

---

# Quantenchemische Untersuchung metastabiler Phasen von Übergangsmetalloxiden und -oxidnitriden

---

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

**Christoph Reimann**

aus

Lehrte

Bonn 2014

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachter: Professor Dr. Thomas Bredow
2. Gutachter: Professor Dr. Stefan Grimme

Tag der Promotion: 02.10.2014

Erscheinungsjahr: 2015

# Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden metastabile Oxide und Oxidnitride der Übergangsmetalle Vanadium und Zirkonium mit periodischen quantenchemischen Verfahren unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) untersucht. Dabei kommen neben reinen Dichtefunktionalen auch DFT-Hartree-Fock-Hybridmethoden zum Einsatz, die sich besser für die Beschreibung der komplizierten Elektronenstrukturen von Übergangsmetallverbindungen mit lokalisierten *d*-Orbitalen eignen. Durch den Einsatz von Pseudopotentialen lässt sich einerseits der Rechenaufwand verringern und andererseits eine indirekte Berücksichtigung relativistischer Effekte näherungsweise ermöglichen. Eine Referenzimplementierung zur Berechnung der entsprechenden Integrale ist im Rahmen dieser Arbeit erstellt worden. Für die Strukturoptimierung der periodischen Systeme werden speziell für die Verwendung in Festkörperrechnungen angepasste Basissätze erzeugt. Die Eignung verschiedener Kombinationen aus Dichtefunktional, Pseudopotential und Basissatz wird anhand von umfangreichen Benchmarks sowohl für molekulare Übergangsmetallkomplexe als auch für kristalline Verbindungen der Nebengruppenelemente evaluiert.

Vor wenigen Jahren wurde erstmals die Synthese eines neuen  $V_2O_3$ -Polymorphs mit Bixbyitstruktur berichtet. Die neue Modifikation wird in dieser Arbeit bezüglich ihrer magnetischen und thermodynamischen Eigenschaften untersucht. In Übereinstimmung mit dem Experiment ist die Bixbyit-Phase gemäß den auf DFT-Niveau erhaltenen Relativenergien metastabil. Die ermittelte energetische Abfolge wird mit einem Quanten-Monte-Carlo-Verfahren, welches eine genauere Berücksichtigung der Korrelationsenergie gestattet, anhand von Superezellenmodellen bestätigt. Bei der Darstellung der metastabilen Phase traten einerseits Vanadiumoxidnitride und andererseits nicht-stöchiometrische Vanadiumoxide auf, die ebenfalls in der Bixbyitstruktur kristallisierten. Anhand von Strukturrelaxationen wird gezeigt, dass der Anionen-Überschuss in beiden Fällen auf das Vorliegen von Sauerstoffionen in speziellen Lagen zurückgeht, die in stöchiometrischem  $V_2O_3$  unbesetzt sind. Mittels Frequenzrechnungen wird die Thermodynamik des Sauerstoff-Einbaus untersucht und der Sauerstoff-Partialdruck als Syntheseparameter quantifiziert. Schließlich ergibt die Untersuchung eines weiteren neuartigen Vanadiumoxids,  $V_3O_5$  mit Anosovitstruktur, das Vorliegen einer metastabilen Verbindung mit einem hohen kovalenten Bindungsanteil.

Des Weiteren werden die Eigenschaften von N-dotiertem Zirkoniumdioxid untersucht. Durch die Substitution von Sauerstoff- durch Stickstoffionen werden analog zur Dotierung mit aliovalenten Kationen Fehlstellen im Anionenuntergitter erzeugt. Es wird nachgewiesen, dass auf diese Weise stabilisiertes  $ZrO_2$  mit kubischer Fluoritstruktur eine erhöhte Anionenleitfähigkeit aufweist. Bei der Inkorporation von Stickstoff aus der Gasphase stellt die Adsorption von Molekülen wie  $N_2$  oder  $NH_3$  an der  $ZrO_2$ -Oberfläche einen notwendigen ersten Schritt dar. Daher wird unter Verwendung von Schichtmodellen die thermodynamisch stabile Oberfläche des kubischen Zirkoniumdioxids bestimmt und zur Untersuchung von Adsorptionsvorgängen eingesetzt. Insbesondere mit  $NH_3$  werden dabei stabile Adsorptionsstrukturen erhalten. Der Einbau von Stickstoff in den  $ZrO_2$ -Festkörper erfordert stark reduzierende Bedingungen, was die Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen begünstigt. Es wird gezeigt, dass diese aufgrund der lokal erhöhten Elektronendichte bei der Reduktion gasförmiger Stickstoffverbindungen eine Schlüsselrolle einnehmen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Periodische Randbedingungen . . . . .	5
2.2	Blochtheorem . . . . .	6
2.3	Basisfunktionen . . . . .	7
2.4	Hartree-Fock-Methode für periodische Systeme . . . . .	7
2.5	Monkhorst-Pack-Gitter . . . . .	9
2.6	Dichtefunktionaltheorie . . . . .	11
2.7	Hybridmethoden . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Pseudopotentiale</b>	<b>15</b>
3.1	„Frozen Core“-Näherung . . . . .	15
3.2	Die Pseudopotential-Methode . . . . .	15
3.3	Atomare Systeme mit einem Valenzelektron . . . . .	17
3.4	Verallgemeinerung auf mehrere Valenzelektronen . . . . .	18
3.5	Effektive Rumpfpotentiale . . . . .	19
3.6	Analytische Darstellung der Potentiale . . . . .	21
3.7	Berechnung der ECP-Integrale . . . . .	21
3.7.1	Typ-1-Integral . . . . .	22
3.7.2	Typ-2-Integral . . . . .	24
3.7.3	Berechnung der Radialintegrale . . . . .	26
3.7.4	Gauß-Chebyshev-Quadratur . . . . .	26
3.8	Analytische Ableitungen der ECP-Integrale . . . . .	29
3.9	Implementierung . . . . .	31
3.10	ECP-Parametrisierungen . . . . .	32
3.11	Schlussfolgerungen . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Benchmark: Strukturoptimierungen von Molekülen und Festkörpern</b>	<b>35</b>
4.1	Molekulare Übergangsmetallkomplexe . . . . .	35
4.1.1	ECPs, Basissätze und Methoden . . . . .	35
4.1.2	Statistische Auswertung . . . . .	38
4.1.3	Auswirkungen verschiedener ECPs und Basissätze . . . . .	38
4.1.4	Auswirkungen verschiedener Funktionale . . . . .	40
4.1.5	Schlussfolgerungen . . . . .	41
4.2	Kristalline Verbindungen der 3d-Übergangsmetalle . . . . .	42
4.2.1	Auswahl der Referenzsysteme . . . . .	43
4.2.2	Atomzentrierte Basissätze in periodischen Rechnungen . . . . .	43
4.2.3	ECPs, Basissätze und Methoden . . . . .	46
4.2.4	Statistische Auswertung . . . . .	47
4.2.5	Auswirkungen verschiedener ECPs und Basissätze . . . . .	48
4.2.6	Auswirkungen verschiedener Funktionale . . . . .	51
4.2.7	Schlussfolgerungen . . . . .	52

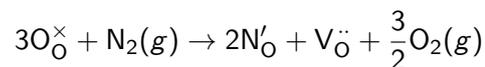
---

<b>5</b>	<b>Metastabile Vanadiumoxide und -oxidnitride</b>	<b>53</b>
5.1	Berechnungsmethoden . . . . .	53
5.2	Kristallstrukturen der Vanadiumsesquioxide . . . . .	54
5.3	Stark korrelierte Systeme . . . . .	57
5.4	Magnetische Eigenschaften . . . . .	60
5.5	Metastabilität von $V_2O_3$ mit Bixbyitstruktur . . . . .	61
5.6	Einfluss der $d$ -Orbitalbesetzung . . . . .	62
5.7	Vanadiumoxidnitrid mit Bixbyitstruktur . . . . .	64
5.8	Nicht-stöchiometrische Vanadiumoxide . . . . .	66
5.8.1	Vanadiumoxide mit Bixbyitstruktur . . . . .	66
5.8.2	Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks . . . . .	69
5.8.3	Magnéli-Phasen . . . . .	71
5.8.4	$V_3O_5$ mit Anosovitstruktur . . . . .	72
5.9	Schlussfolgerungen . . . . .	76
<b>6</b>	<b>Stickstoffdotiertes Zirkoniumdioxid</b>	<b>79</b>
6.1	Berechnungsmethoden . . . . .	80
6.2	Festkörpereigenschaften von Zirkoniumoxid, -oxidnitrid und -nitrid . . . . .	80
6.3	Sauerstoffdefizitäre Zirkoniumoxide . . . . .	84
6.4	Beweglichkeit von Sauerstoff- und Stickstoffionen . . . . .	85
6.5	Eigenschaften von Oberflächen des kubischen Zirkoniumdioxids . . . . .	87
6.5.1	Sauerstoffdefekte . . . . .	89
6.5.2	Adsorption von Stickstoff . . . . .	92
6.5.3	Adsorption von Ammoniak . . . . .	98
6.6	Schlussfolgerungen . . . . .	101
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>103</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>117</b>

# 1 Einleitung

Zu den interessantesten anorganischen Festkörpern gehören die Übergangsmetalloxide aufgrund ihrer großen Vielfalt an Strukturen und Eigenschaften. Diese umfassen neben dielektrischen auch metallische, halbleitende oder sogar supraleitende Verbindungen, so dass sie zu den wichtigsten technisch genutzten Materialien gehören.<sup>[1]</sup> Die ungewöhnliche Diversität innerhalb dieser Substanzklasse ist auf die *d*-Elektronen in der häufig offenschaligen Valenz der Nebengruppenelemente zurückzuführen. Aufgrund der geringen Überlappung zwischen den *d*-Orbitalen des Übergangsmetalls und den *p*-Orbitalen des Sauerstoffs sind für kristalline Übergangsmetalloxide oft schmale Bänder mit geringen Bandbreiten in der Größenordnung von 1–2 eV charakteristisch.

Seit einigen Jahren rücken darüber hinaus Oxidnitride der Übergangsmetalle in den Fokus. Häufig lässt sich, insbesondere bei Verbindungen mit einem geringen Stickstoffanteil, eine enge Verwandtschaft mit den entsprechenden reinen Oxiden beobachten, was eine Folge der partiellen Substitution von  $O^{2-}$ - durch  $N^{3-}$ -Ionen ist. In vielen Systemen kann dieser Vorgang mittels der Kröger-Vink-Notation



beschrieben werden.<sup>[2]</sup> Oftmals weisen die Oxidnitride im Vergleich zu den Übergangsmetalloxiden weniger stark ionische Bindungsanteile und kleinere Bandlücken auf. Dadurch ergeben sich neue potentielle Anwendungsgebiete im Bereich der Photokatalyse, als Farbpigmente oder als schnelle Stickstoffionenleiter.

Um die physikalischen Besonderheiten dieser Systeme sowie ihr chemisches Verhalten zu verstehen, ist die theoretische Beschreibung der experimentell gefundenen Phänomene sowie die Untersuchung neuartiger, bislang unbekannter Phasen von großer Bedeutung. Einen zunehmend höheren Stellenwert nehmen dabei moderne quantenchemische Verfahren ein, die auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) basieren und heutzutage eine voraussetzungsfreie Berechnung der Elektronenstruktur sowohl von molekularen als auch kristallinen Systemen ermöglichen. Vorteilhaft ist hier die Verwendung eines LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)-Ansatzes, wodurch sich die lokalisierten *d*-Orbitale mit geringerem Aufwand darstellen lassen im Vergleich zu den häufig in der Festkörperphysik eingesetzten ebenen Wellen.<sup>[3]</sup> Durch die Verwendung atomzentrierter Basisfunktionen ist es zudem einfacher möglich, auf wellenfunktionsbasierte Verfahren wie die Hartree-Fock (HF)-Methode zurückzugreifen.

Insbesondere DFT-HF-Hybridmethoden, die mit deutlich höheren Ansprüchen bezüglich der benötigten Rechenzeit einhergehen, haben sich für die Beschreibung von Übergangsmetalloxiden etabliert. Der Grund dafür liegt im Selbstwechselwirkungsfehler der Standard-Dichtefunktionale, der häufig zu einer unzureichenden Beschreibung der lokalisierten *d*-Elektronen führt und in der Folge zu erheblichen qualitativen Fehlern in den berechneten Bandstrukturen und Zustandsdichten. Mit DFT-HF-Hybridmethoden, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, kann dieser Fehler allerdings deutlich verringert werden. Eine kurze Zusammenstellung der Grundlagen von HF- und DFT-basierten quantenchemischen Verfahren für periodische Systeme erfolgt im zweiten Kapitel.

Ein wichtiger praktischer Aspekt in quantenchemischen Untersuchungen von Übergangsmetallverbindungen besteht in der Verwendung geeigneter Pseudopotentiale. Ein Pseudopotential ersetzt die Wechselwirkungen zwischen Rumpf- und Valenzelektronen sowie die Orthogonalitätsbedingungen aufgrund des Pauli-Prinzips im Rahmen der Ein-Teilchen-Näherung in Form eines atomzentrierten repulsiven Potentials.<sup>[4]</sup> Durch die Beschränkung auf die chemisch aktiven Valenzelektronen wird eine Reduktion des Rechenaufwands erreicht, was sich insbesondere in periodischen Rechnungen auswirkt aufgrund der höheren Anzahl an Zwei-Elektronen-Integralen zur Beschreibung von Coulomb- und Austauschwechselwirkung. Zudem können durch eine geeignete Parametrisierung der Pseudopotentiale relativistische Effekte indirekt berücksichtigt werden, was vor allem bei schwereren Elementen ab der vierten bzw. fünften Periode von Bedeutung ist.

In LCAO-Verfahren, die auf Basissätzen aus Gaußfunktionen basieren, wird üblicherweise die auf Kahn, Baybutt und Truhlar zurückgehende Methode der *ab initio* effektiven Rumpfpotentiale (Effective Core Potentials, ECPs) verwendet.<sup>[5]</sup> Während die früher eingesetzten Modellpotentiale darauf ausgelegt waren, ausgewählte, häufig aus dem Experiment bekannte Eigenschaften eines konkreten chemischen Systems zu reproduzieren, werden die ECPs direkt aus atomaren All-Elektronen-Rechnungen erhalten. In ihrer gängigsten Form werden sie als Linearkombination aus Gaußfunktionen dargestellt, was zu einer übersichtlichen Parameterdarstellung führt. Im Gegensatz zu Pseudopotentialen, die in Rechnungen mit ebenen Wellen eingesetzt werden, bieten ECPs in Kombination mit atomzentrierten Funktionen den Vorteil, dass auch die Berücksichtigung von Elektronen in *Semi-Core*-Orbitalen ohne einen übermäßigen Anstieg der Rechenzeit möglich ist. Auf die Grundlagen der Pseudopotentiale im Allgemeinen und der ECPs im Besonderen sowie die algorithmischen Details der Berechnung von ECP-Integralen wird im dritten Kapitel eingegangen.

Die Leistungsfähigkeit von DFT-basierten All-Elektronen(AE)- und Pseudopotentialrechnungen ist für Verbindungen der Hauptgruppenelemente bereits gut dokumentiert. Dies ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass deren elektronische Struktur im Vergleich zu Übergangsmetallsystemen oftmals weniger kompliziert ist.<sup>[6,7]</sup> Weiterhin liegt für diese Systeme eine Vielzahl an sehr genauen experimentellen Referenzdaten vor. Um die Qualität quantenchemischer Rechnungen an Übergangsmetallverbindungen auf Dichtefunktionalniveau zu evaluieren, werden im Rahmen dieser Arbeit die Ergebnisse aus Geometrieoptimierungen unter Verwendung zahlreicher Kombinationen aus ECP, Basissatz und Dichte- oder Hybridfunktional für einen Referenzsatz an Übergangsmetallverbindungen präsentiert. Dazu werden die Abweichungen berechneter Bindungslängen von Molekülkomplexen bzw. der Gitterkonstanten kristalliner Systeme von experimentellen Referenzwerten statistisch ausgewertet.

Der erste Testsatz an Strukturdaten geht dabei auf eine Studie zurück, die in Kooperation mit Professor Dr. Michael Bühl entstanden ist.<sup>[8]</sup> Er umfasst insgesamt 76 Komplexverbindungen der Übergangsmetalle (erste bis dritte Reihe) und deckt ein breites Spektrum unterschiedlicher Bindungstypen ab. Die zweite Datensammlung besteht aus 53 kristallinen Nitriden, Oxiden und Fluoriden der 3d-Elemente. Es kommen sowohl magnetisch geordnete als auch diamagnetische Phasen vor mit unterschiedlichen Anteilen an kovalenten und ionischen Bindungen, so dass sich die anfangs bereits erwähnte Vielfalt an Strukturen und Eigenschaften unmittelbar widerspiegelt. Die Ergebnisse für molekulare und periodische Systeme sind getrennt voneinander ausgewertet worden und werden im vierten Kapitel diskutiert.

In den folgenden Kapiteln werden die strukturellen, elektronischen und energetischen Eigenschaften von neuartigen Verbindungen aus dem Bereich der Übergangsmetalloxide und -oxidnitride untersucht. Dazu werden Ergebnisse aus periodischen quantenchemischen Rechnungen herangezogen, die mit dem CRYSTAL-Programmpaket<sup>[9,10]</sup> auf DFT- und HF-DFT-Hybridniveau unter Verwendung von ECPs und atomzentrierten Gauß-Basissätzen durch-

geführt worden sind. Das erste hier untersuchte System, Vanadiumsesquioxid, gehört zur Klasse der magnetisch geordneten Mott-Hubbard-Isolatoren. Es liegt bei Raumtemperatur als paramagnetischer elektrischer Leiter vor, der im rhomboedrischen Korundtyp kristallisiert. Bei  $T \approx 155$  K findet eine Phasenumwandlung in einen antiferromagnetischen Isolator mit monokliner Kristallstruktur (M1-Phase) statt. Die Existenz des Metall-Isolator-Übergangs ist ein deutliches Indiz für das Vorliegen von Korrelationseffekten, welche eine Lokalisierung der  $d$ -Elektronen des Vanadiums in der Tieftemperaturmodifikation bewirken. Die beiden  $V_2O_3$ -Phasen sind aufgrund dieser Besonderheiten seit mehr als 40 Jahren Gegenstand der Forschung.

Umso bemerkenswerter ist die vor wenigen Jahren publizierte Synthese eines stöchiometrischen metastabilen Polymorphs, das in der Bixbyitstruktur kristallisiert.<sup>[11]</sup> Im fünften Kapitel wird diese Phase zunächst hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften sowie ihrer thermodynamischen Stabilität charakterisiert. Unter Verwendung aufwändiger Quanten-Monte-Carlo-Verfahren, die eine Berechnung der Korrelationsenergie auch im Fall von periodischen Systemen ermöglichen und damit einen direkten Zugang zu stark korrelierten Systemen bieten, erfolgt eine Einordnung des neuen Polymorphs bezüglich der M1-Phase.  $V_2O_3$  mit Bixbyitstruktur ist experimentell zunächst mit einem geringen Sauerstoff-Überschuss erhalten worden. Zwischen diesen nicht-stöchiometrischen Verbindungen und den experimentell gut charakterisierten Vanadiumoxidnitriden mit Bixbyitstruktur besteht eine enge strukturelle Verwandtschaft, die sich auf theoretischer Seite zur Verifizierung der untersuchten Strukturmodelle einsetzen lässt. Die Diskussion der nicht-stöchiometrischen Vanadiumoxide wird mit der Untersuchung einer neuen Vanadiumoxid-Magnéli-Phase mit der Summenformel  $V_3O_5$  abgeschlossen.

Das sechste Kapitel beschäftigt sich mit den Eigenschaften von kubisch stabilisiertem Zirkoniumdioxid. Während stöchiometrisches  $ZrO_2$  bei Raumtemperatur als monokline Modifikation mit Baddeleyitstruktur vorliegt, kann eine Stabilisierung der kubischen Fluoritstruktur durch Anionenleerstellen erreicht werden. Die Fehlstellen im Anionenuntergitter können einerseits durch Dotierung mit aliovalenten Kationen wie Y oder Sc und andererseits über die Substitution von  $O^{2-}$ -Ionen durch höher geladene Nitridionen erzeugt werden. Kubisch stabilisiertes Zirkoniumdioxid zeigt eine hohe Sauerstoffionen-Leitfähigkeit, was in technischen Anwendungen wie Sauerstoffsensoren und Brennstoffzellen ausgenutzt wird.<sup>[12]</sup>

Die Präparation von N-dotiertem  $ZrO_2$  erfordert sowohl die Reduktion als auch den Einbau von molekularem Stickstoff aus der Gasphase in den Festkörper, was beispielsweise auf elektrochemischem Weg oder durch Festkörper-Gas-Reaktion in Stickstoff- oder Ammoniakatmosphäre erfolgen kann. Dabei bestehen die initialen Schritte des Stickstoff-Einbaus in der Adsorption von gasförmigem  $N_2$  oder  $NH_3$  an der Oberfläche von Zirkoniumdioxid. Aus diesem Grund werden die Wechselwirkungen dieser Adsorbate mit der thermodynamisch stabilen Oberfläche von kubischem  $ZrO_2$  in dieser Arbeit mit quantenchemischen Methoden untersucht. Im Anschluss kann die Dissoziation in anionische Stickstoffspezies sowie die Diffusion in den  $ZrO_2$ -Festkörper erfolgen.

In auf diese Weise erzeugtem Stickstoff-dotiertem  $ZrO_2$  besteht prinzipiell auch für  $N^{3-}$ -Ionen die Möglichkeit zur Anionenwanderung. Allerdings sind sowohl auf experimenteller als auch theoretischer Seite höhere Aktivierungsbarrieren im Vergleich zur Sauerstoffdiffusion gefunden worden, was auf die unterschiedlichen Formalladungen und Ionenradien zurückgeführt worden ist.<sup>[13, 14]</sup> Während die ursprünglich antizipierte Anwendung als Stickstoffionenleiter damit unwahrscheinlich ist, erweist sich die Nutzung der Zirkoniumoxidnitride als Katalysator für die Ammoniakzersetzung als vielversprechend.<sup>[15, 16]</sup>  $NH_3$  ist als Wasserstofflieferant für die Verwendung in Brennstoffzellen im Gespräch.



## 2 Theoretische Grundlagen

Ein Kristall kann formal durch Translation einer Elementarzelle in Richtung der Basisvektoren  $\mathbf{a}_j$  ( $j = 1,2,3$ ) des zugrundeliegenden Bravaisgitters aufgebaut werden. Für kristalline Festkörper gilt folglich das Prinzip der Translationsinvarianz: Wird eine Verschiebung entlang eines Translationsvektors  $\mathbf{T} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$  ( $n_j$  ganzzahlig) vorgenommen, bleiben neben der Struktur lokale physikalische Größen wie die Elektronendichte unverändert.<sup>[17]</sup> Eine beliebige Funktion  $f(\mathbf{r})$ , die invariant unter der Translation  $\mathbf{T}$  sein soll, muss daher periodisch in Richtung der drei Kristallachsen sein.

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = f(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

Wird  $f(\mathbf{r})$  in eine Fourierreihe

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} n_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad \Rightarrow \quad f(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \sum_{\mathbf{K}} n_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{T}} \quad (2.2)$$

entwickelt, müssen folglich die Vektoren  $\mathbf{K}$  so gewählt werden, dass die Invarianzbedingung der Gl. (2.1) erfüllt ist. Dazu wird  $\mathbf{K} = K_1\mathbf{b}_1 + K_2\mathbf{b}_2 + K_3\mathbf{b}_3$  ( $K_j$  ganzzahlig) als Linearkombination eines Satzes an Basisvektoren  $\mathbf{b}_j$  ausgedrückt, die so gewählt werden, dass sie die Beziehung

$$\mathbf{b}_j \cdot \mathbf{a}_k = 2\pi\delta_{jk} \quad (2.3)$$

erfüllen.<sup>[18]</sup> Die Vektoren  $\mathbf{b}_j$  bilden die Basis des reziproken Gitters und lassen sich gemäß

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{V} \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{V} \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{V} \quad (2.4)$$

konstruieren. Hier ist  $V = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)|$  das Volumen einer Elementarzelle im reellen Raum.

### 2.1 Periodische Randbedingungen

Im Folgenden soll ein periodisches System durch eine Superzelle mit den Kanten  $N_1\mathbf{a}_1$ ,  $N_2\mathbf{a}_2$  und  $N_3\mathbf{a}_3$  beschrieben werden ( $N_i$  ganzzahlig). Dazu werden periodische Randbedingungen angenommen, so dass bei einer Translation um  $\mathbf{N} = n_1N_1\mathbf{a}_1 + n_2N_2\mathbf{a}_2 + n_3N_3\mathbf{a}_3$  Atome, die über eine Grenze hinausgeschoben werden, gedanklich an der gegenüberliegenden Seite wieder eintreten.<sup>[19]</sup> Die in dieser Hauptregion (HR) des Kristalls möglichen  $N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$  unterschiedlichen Translationen  $\mathbf{T}$  bilden eine abelsche Gruppe mit den eindimensionalen irreduziblen Darstellungen

$$D^{(\mathbf{k})}(\mathbf{T}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} \quad (2.5)$$

Da die Translationengruppe zyklisch ist, sind die  $\mathbf{k}$ -Vektoren gemäß

$$\mathbf{k} = \frac{\kappa_1\mathbf{b}_1}{N_1} + \frac{\kappa_2\mathbf{b}_2}{N_2} + \frac{\kappa_3\mathbf{b}_3}{N_3}, \quad \kappa_i \text{ ganzzahlig} \quad (2.6)$$

definiert. Die Anzahl an verschiedenen irreduziblen Darstellungen ist gleich der Menge an Symmetrioperationen in der zugrundeliegenden Translationengruppe, so dass sich Beschrän-

kungen für die Koeffizienten  $\kappa_i$  ergeben. Aus Gl. (2.5) folgt, dass für zwei Vektoren  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k}'$  identische irreduzible Darstellungen erhalten werden, wenn sich  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{k}'$  um das ganzzahlige Vielfache eines Gittervektors  $\mathbf{K}$  unterscheiden. Daher besteht eine geeignete Wahl für  $\mathbf{k}$  in der Beschränkung auf die irreduzible Brillouinzone (IBZ), was der Menge an Vektoren mit dem kürzesten Abstand zum Ursprung entspricht (Wigner-Seitz-Zelle).<sup>[20]</sup> Jedem  $\mathbf{k}$ -Punkt kann ein kleines Parallelepiped mit den Kanten  $\mathbf{b}_j/N_j$  und dem Volumen

$$v_{\mathbf{k}} = (\mathbf{b}_1/N_1) \cdot (\mathbf{b}_2/N_2) \times (\mathbf{b}_3/N_3) = V_{\text{IBZ}}/N \quad (2.7)$$

zugewiesen werden.  $V_{\text{IBZ}} = \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)$  ist dabei das Volumen der IBZ. Für den Grenzfall unendlich großer Superzellen ( $N_1, N_2, N_3 \rightarrow \infty$ ) werden die Abstände zwischen den  $\mathbf{k}$ -Punkten im reziproken Raum infinitesimal klein und  $\mathbf{k}$  als Variable kontinuierlich.

## 2.2 Blochtheorem

Der elektronische Hamiltonoperator  $\hat{H}$  für einen kristallinen Festkörper berücksichtigt Translations- und Punktsymmetrie der Atomkerne,<sup>[3]</sup> so dass  $\hat{H}$  mit den entsprechenden Symmetrieeoperatoren kommutiert. In Methoden wie dem Hartree-Fock(HF)-Verfahren, wo eine Separation in Ein-Elektron-Funktionen (Orbitale) erfolgt, bewirkt dann die Symmetrie des Fockoperators, dass Kristallorbitale  $\psi_n^{\mathbf{k}}$  analog zu irreduziblen Darstellungen der Raumgruppe des Kristalls transformieren. Sie sind einerseits durch den Wellenvektor  $\mathbf{k}$  gekennzeichnet, der auf die zugehörige irreduzible Darstellung verweist, und andererseits durch den Index  $n$ , der die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators nummeriert. Aufgrund der Kommutatorrelation zwischen Hamiltonoperator und einem Translationsoperator  $\hat{T}_{\mathbf{T}}$ , welcher das Argument seines Operanden um  $\mathbf{T}$  verschiebt,

$$\hat{T}_{\mathbf{T}} \hat{H} \psi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \psi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \hat{H}(\mathbf{r}) \psi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \hat{H} \hat{T}_{\mathbf{T}} \psi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

müssen die Kristallorbitale so gewählt werden, dass sie zugleich Eigenfunktionen von  $\hat{H}$  und  $\hat{T}$  sind. In Analogie zum LCAO-Verfahren in molekularen Systemen werden auch die Kristallorbitale  $\psi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  in einen endlichen Satz an Basisfunktionen  $\phi_{\mu}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  entwickelt.

$$\psi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu n}^{\mathbf{k}} \phi_{\mu}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

Für die Basisfunktionen wird ein Produktansatz aus einer ebenen Welle mit Wellenvektor  $\mathbf{k}$  und einer gitterperiodischen Funktion  $u_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  gewählt.

$$\phi_{\mu}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mu}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

Durch Anwendung des Translationsoperators auf  $\phi_{\mu}^{\mathbf{k}}$  ergibt sich das Blochtheorem

$$\hat{T} \phi_{\mu}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \phi_{\mu}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} \phi_{\mu}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) . \quad (2.11)$$

Die Basisfunktionen  $\phi_{\mu}^{\mathbf{k}}$  werden auch als Blochfunktionen bezeichnet und erfüllen die Bedingung der Gl. (2.5). Da die Translationen auf die HR beschränkt worden sind, müssen die  $\phi_{\mu}^{\mathbf{k}}$  periodischen Randbedingungen genügen, so dass an den Grenzen der Superzelle die Beziehungen

$$\phi_{\mu}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \phi_{\mu}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_j \mathbf{a}_j) , \quad j = 1, 2, 3 \quad (2.12)$$

eingehalten werden müssen (Born-von-Kármán-Bedingung).<sup>[18]</sup> Durch Anwenden des Blochtheorems auf Gl. (2.12) unter Berücksichtigung der Gl. (2.3) und (2.6)

$$\phi_{\mu}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_j \mathbf{a}_j) = e^{iN_j \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_j} \phi_{\mu}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i \kappa_j \mathbf{a}_j \cdot \mathbf{b}_j} \phi_{\mu}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \phi_{\mu}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

kann gezeigt werden, dass Blochfunktionen diese Randbedingungen erfüllen.

## 2.3 Basisfunktionen

In der Entwicklung der Kristallorbitale können einerseits ebene Wellen

$$\phi_{\mu}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv \phi_{\mathbf{K}_{\mu}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i \mathbf{r} \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{K}_{\mu})} \quad (2.14)$$

oder andererseits atomzentrierte Basisfunktionen

$$\phi_{\mu}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{T}} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} \varphi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{A}_{\mu} - \mathbf{T}) \quad (2.15)$$

verwendet werden. In Gl. (2.15) bezeichnet  $\varphi_{\mu}$  ein Atomorbital (AO) in der Referenzzelle (Elementarzelle mit  $\mathbf{T} = \mathbf{0}$ ) und  $\mathbf{A}_{\mu}$  ist die Position des Atoms, an dem  $\varphi_{\mu}$  lokalisiert ist. Durch die Summe über alle Translationsvektoren der Superzelle erhalten alle translationsäquivalenten Atome den gleichen Satz an Orbitalen. Daher fallen atomzentrierte Blochfunktionen auch in sehr großer Entfernung vom Kern  $\mathbf{A}_{\mu}$  nicht gegen Null ab, so dass eine Normierung nur bezüglich der Hauptregion des Kristalls erfolgen kann.

Atomzentrierte Basisfunktionen und ebene Wellen haben deutlich unterschiedliche Eigenschaften. So werden Atomorbitale elementspezifisch eingesetzt, während ebene Wellen universell sind. Zudem hängt die Anzahl an ebenen Wellen (unterhalb eines vorgegebenen Grenzwerts der kinetischen Energie) nur von der Form und Größe der Elementarzelle ab, während sich die Anzahl an unterschiedlichen lokalisierten Basisfunktionen aus der Zahl und Art der sich darin befindenden Atome ergibt.<sup>[20]</sup> Schließlich sind zwei ebene Wellen  $\phi_{\mathbf{K}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  und  $\phi_{\mathbf{K}'}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  mit  $\mathbf{K} \neq \mathbf{K}'$  automatisch orthogonal zueinander im Gegensatz zu atomzentrierten Funktionen.

## 2.4 Hartree-Fock-Methode für periodische Systeme

Da das Blochtheorem für Kristallorbitale erfüllt ist, kann im realen Raum eine Beschränkung auf die Elementarzelle ( $N_A$  Atome,  $N_e$  Elektronen) vorgenommen werden. In diesem Fall müssen allerdings die Hartree-Fock-Gleichungen für jeden  $\mathbf{k}$ -Vektor in der IBZ separat gelöst werden, so dass die Matrixgleichung für den periodischen geschlossenschaligen Fall

$$\mathbf{F}^{\mathbf{k}} \mathbf{C}^{\mathbf{k}} = \mathbf{S}^{\mathbf{k}} \mathbf{C}^{\mathbf{k}} \mathbf{E}^{\mathbf{k}} \quad (2.16)$$

lautet. Die Eigenfunktionen des Fockoperators  $\hat{F}$  sind wie im molekularen Fall in der Matrix der Orbitalexpansionskoeffizienten  $\mathbf{C}^{\mathbf{k}}$  und die Eigenwerte  $\epsilon$  in der Diagonalmatrix  $\mathbf{E}^{\mathbf{k}}$  enthalten. Fock- ( $\mathbf{F}^{\mathbf{k}}$ ) und Überlappmatrix ( $\mathbf{S}^{\mathbf{k}}$ ) liegen jeweils in einer Basis aus Blochfunktionen vor. Es wird im Folgenden die Abkürzung  $\mu^{\mathbf{T}} \equiv \varphi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{A}_{\mu} - \mathbf{T})$  verwendet ( $\mu^0$  kennzeichnet explizit

Basisfunktionen in der Referenzzelle).

$$F_{\mu\nu}^{\mathbf{k}} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{T}} \sum_{\mathbf{T}'} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{T}+\mathbf{T}')} \langle \mu^{\mathbf{T}} | \hat{F} | \nu^{\mathbf{T}'} \rangle \quad (2.17)$$

$$= \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{T}} \langle \mu^0 | \hat{F} | \nu^{\mathbf{T}} \rangle = \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{T}} F_{\mu\nu}^{\mathbf{T}} \quad (2.18)$$

$$S_{\mu\nu}^{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{T}} \langle \mu^0 | \nu^{\mathbf{T}} \rangle \quad (2.19)$$

Aufgrund der Verwendung einer symmetrieadaptierten Basis nehmen die Matrizen im reziproken Raum eine Blockdiagonalform an, da die Matrixelemente nur dann von Null verschieden sind, wenn die zugehörigen Blochfunktionen zur gleichen irreduziblen Darstellung der Translationengruppe gehören.<sup>[21]</sup> Die Dimension der einzelnen Blöcke ist dabei durch die Anzahl  $M$  an Basisfunktionen in der Referenzzelle festgelegt.<sup>[3]</sup>

Die Fockmatrix im reziproken Raum  $\mathbf{F}^{\mathbf{k}}$  wird während des SCF(*Self Consistent Field*)-Verfahrens mittels Fouriertransformation aus der entsprechenden Matrix des direkten Raums  $\mathbf{F}^{\mathbf{T}}$  erhalten.<sup>[20]</sup> Deren Elemente  $F_{\mu\nu}^{\mathbf{T}}$  ergeben sich als Summe aus Ein-Elektron- (Beiträge der kinetischen Energie der Elektronen  $T_{\mu\nu}^{\mathbf{T}}$  sowie der Kernanziehung  $Z_{\mu\nu}^{\mathbf{T}}$ ) und Zwei-Elektronen-Termen (Coulomb- und Austauschbeiträge  $J_{\mu\nu}^{\mathbf{T}}$  und  $K_{\mu\nu}^{\mathbf{T}}$ ). Im Unterschied zu molekularen HF-Rechnungen müssen auch Beiträge von Orbitalen an translationsäquivalenten Atomen berücksichtigt werden, was zum Auftreten von Gittersummen führt.

$$T_{\mu\nu}^{\mathbf{T}} = \left\langle \mu^0 \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \nu^{\mathbf{T}} \right\rangle \quad (2.20)$$

$$Z_{\mu\nu}^{\mathbf{T}} = \sum_{A=1}^{N_A} \sum_{\mathbf{T}'} \left\langle \mu^0 \left| \frac{-Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{A} - \mathbf{T}'|} \right| \nu^{\mathbf{T}} \right\rangle \quad Z_A : \text{Kernladung} \quad (2.21)$$

$$J_{\mu\nu}^{\mathbf{T}} = \sum_{\lambda\sigma} \sum_{\mathbf{T}''} P_{\lambda\sigma}^{\mathbf{T}''} \sum_{\mathbf{T}'} \left( \mu^0 \nu^{\mathbf{T}} \left| \lambda^{\mathbf{T}'} \sigma^{\mathbf{T}'+\mathbf{T}''} \right. \right) \quad (2.22)$$

$$K_{\mu\nu}^{\mathbf{T}} = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda\sigma} \sum_{\mathbf{T}''} P_{\lambda\sigma}^{\mathbf{T}''} \sum_{\mathbf{T}'} \left( \mu^0 \lambda^{\mathbf{T}'} \left| \nu^{\mathbf{T}} \sigma^{\mathbf{T}'+\mathbf{T}''} \right. \right) \quad (2.23)$$

Die Elemente der Dichtematrix  $P_{\lambda\sigma}$  werden durch Integration über den Bereich der ersten Brillouinzone erhalten. Für den Fall geschlossener Schalen werden sie gemäß

$$P_{\lambda\sigma}(\mathbf{T}) = 2 \int_{\text{IBZ}} d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\mathbf{T}} \sum_{i=1}^M C_{\lambda i}^{\mathbf{k}*} C_{\sigma i}^{\mathbf{k}} \theta(\epsilon_F - \epsilon_i^{\mathbf{k}}) \quad (2.24)$$

berechnet und hängen über die Stufenfunktion  $\theta$  von der Fermi-Energie  $\epsilon_F$  ab.<sup>[20]</sup> Die elektronische Energie eines kristallinen Festkörpers bezogen auf die Elementarzelle lautet dann

$$E^{el} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \sum_{\mathbf{T}} P_{\mu\nu}^{\mathbf{T}} \left[ F_{\mu\nu}^{\mathbf{T}} + T_{\mu\nu}^{\mathbf{T}} + Z_{\mu\nu}^{\mathbf{T}} \right]. \quad (2.25)$$

Für  $N \rightarrow \infty$  werden unendlich viele Kristallorbitale erhalten, deren Orbitalenergien so dicht beieinander liegen, dass sie zu  $M$  kontinuierlichen Bändern verschmelzen.<sup>[3]</sup> Allerdings divergieren in diesem Fall die unendlichen Gittersummen in der Berechnung der Kernanziehungs- und Coulombterme. Dieses Problem kann gelöst werden, indem die langreichweitigen Wechselwirkungen vom Coulombtyp zusammengefasst und nach Multipolentwicklung mittels Ewaldsummation

ausgewertet werden.<sup>[20]</sup> Eine weitere Schwierigkeit stellt das reziproke Volumenintegral in der Beziehung (2.24) für die Dichtematrix dar, welches sich nur durch Approximation als gewichtete Summe über einen endlichen Satz an  $\mathbf{k}$ -Punkten lösen lässt.<sup>[3]</sup> Ein Verfahren zur Auswahl geeigneter Punkte in der IBZ wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

## 2.5 Monkhorst-Pack-Gitter

Bei der Berechnung von Festkörpereigenschaften wie beispielsweise der Gesamtenergie wird die Integrationen über die IBZ im einfachsten Fall durch eine Summation über wenige diskrete  $\mathbf{k}$ -Punkte ersetzt. Die benötigte Rechenzeit ist dann proportional zu deren Anzahl, so dass die Selektion der Punkte im reziproken Raum entscheidend für die Anzahl an Rechenschritten ist, die zum Erreichen einer vorgegebenen Genauigkeit durchgeführt werden müssen. Der Integrand  $f(\mathbf{k})$  ist diesen Fällen stets eine im reziproken Raum periodische Funktion und kann daher in eine Fourierreihe entwickelt werden.

$$f(\mathbf{k}) = \sum_{\mu} f(\mathbf{T}_{\mu}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}_{\mu}} = \sum_{n=0}^{\infty} f_n \sum_{\mathbf{T} \in C_n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} . \quad (2.26)$$

Im letzten Schritt der Gl. (2.26) sind die Translationsvektoren des Ortsraums gemäß ihrer Symmetrie sortiert worden, so dass Vektoren gleicher Länge, die durch eine Symmetrieeoperation  $S^m$  des Kristalls ineinander überführt werden können, in einer Schale  $C_n$  zusammengefasst sind.

$$C_n = \{ \mathbf{T}_m = S^m \mathbf{T}_0 \mid m = 1, \dots, N_S \} \quad (2.27)$$

Mit ansteigendem Index  $n$  soll dabei auch die Länge der Vektoren in den Schalen zunehmen. Der erste Fourierkoeffizient  $f_0$  entspricht gerade dem Mittelwert  $\bar{f}$  von  $f(\mathbf{k})$  über die IBZ<sup>[22]</sup> und damit dem gesuchten Integral

$$\bar{f} = \frac{1}{V_{\text{IBZ}}} \int d\mathbf{k} f(\mathbf{k}) = f_0 . \quad (2.28)$$

Um zu einem einfachen Ausdruck für die Berechnung von  $f_0$  zu gelangen, wird zunächst für  $N_p$  Fourierkomponenten der Gl. (2.26)

$$A_n(\mathbf{k}) \equiv \sum_{\mathbf{T} \in C_n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} \quad (2.29)$$

die Existenz von  $N_k$  Wichtungsfaktoren und  $\mathbf{k}$ -Punkten angenommen, so dass die folgenden Bedingungen erfüllt sind:

$$\sum_{j=1}^{N_k} \omega_j A_n(\mathbf{k}_j) = 0 \quad \text{und} \quad \sum_{j=1}^{N_k} \omega_j = 1 , \quad n = 1, 2, \dots, N_p . \quad (2.30)$$

Auf beiden Seiten von Gl. (2.26) wird nun eine Summation mit diesen Wichtungsfaktoren durchgeführt.

$$\sum_{j=1}^{N_k} \omega_j f(\mathbf{k}_j) = f_0 + \sum_{n=N_p+1}^{\infty} f_n \sum_{j=1}^{N_k} \omega_j A_n(\mathbf{k}_j) \quad (2.31)$$

Für große Werte von  $n$  gehen die Werte der Fourierkoeffizienten  $f_n$  im Allgemeinen schnell gegen Null,<sup>[22]</sup> so dass sich für  $f_0$  und damit für das Integral über die IBZ die Näherung

$$f_0 \approx \sum_{j=1}^{N_k} \omega_j f(\mathbf{k}_j) \quad (2.32)$$

ergibt. Prinzipiell können die Koordinaten der  $N_k$  der Punkte im reziproken Raum bereits aus den Bedingungen der Gl. (2.30) erhalten werden. Eine systematische Vorschrift, die auf äquidistant angeordneten Punkten im reziproken Raum basiert, wurde von Monkhorst und Pack durch Berücksichtigung der Periodizität sowie der Symmetrie der Fourierkomponenten  $A_n(\mathbf{k})$  abgeleitet.<sup>[23]</sup> In ihrem Verfahren werden insgesamt  $d^3$  Punkte im reziproken Raum gemäß

$$\mathbf{k}_{qrs} = u_q \mathbf{b}_1 + u_r \mathbf{b}_2 + u_s \mathbf{b}_3 \quad (2.33)$$

$$u_j = \frac{2j - d - 1}{2d} \quad \text{mit } j = 1, 2, \dots, d \quad (2.34)$$

berechnet. Liegt ein Punkt  $\mathbf{k}_{qrs}$  innerhalb der IBZ, so wird er als spezieller Punkt klassifiziert und sein Wichtungsfaktor gleich eins gesetzt. Falls er außerhalb dieses Bereichs liegt, wird der Wichtungsfaktor des entsprechenden äquivalenten Punkts innerhalb der IBZ um eins erhöht. Zuletzt werden die Wichtungsfaktoren normiert, indem durch  $d^3$  geteilt wird. Abschließend bleibt zu zeigen, dass der auf die Weise generierte Satz an  $\mathbf{k}$ -Punkten tatsächlich die Bedingungen der Gl. (2.30) erfüllt. Zu diesem Zweck wird die Gültigkeit der allgemeineren Beziehung

$$S_{mn}(d) = \frac{1}{d^3} \sum_{q,r,s=1}^d \omega_{qrs} A_m^*(\mathbf{k}_{qrs}) A_n(\mathbf{k}_{qrs}) = \delta_{mn} \sqrt{N_m N_n} \quad (2.35)$$

nachgewiesen, die besagt, dass die Funktionen  $A_n(\mathbf{k})$  auch auf einem Gitter aus diskreten  $\mathbf{k}$ -Punkten orthogonal zueinander sind.<sup>[23]</sup> ( $N_m, N_n$  ist die Anzahl an unterschiedlichen Vektoren in der jeweiligen Schale, so dass sich Gl. (2.30) als Spezialfall für  $m = 0$  und  $n \neq 0$  ergibt.) Einsetzen der Definitionen von  $A_n(\mathbf{k})$  sowie  $\mathbf{k}_{qrs}$  ergibt

$$S_{mn}(d) = \sum_{a=1}^{N_m} \sum_{b=1}^{N_n} \prod_{t=1}^3 W_t^{ab}(d) \quad (2.36)$$

$$W_t^{ab}(d) = \frac{1}{d} \sum_{j=1}^d \exp \left( i\pi \frac{2j - d - 1}{d} [(\mathbf{T}_a)_t - (\mathbf{T}_b)_t] \right) . \quad (2.37)$$

Da sowohl  $d$  als auch die Komponenten der Bravaisgittervektoren  $\mathbf{T}_{a,b}$  ganzzahlig sind, ergeben sich für  $W_t^{ab}$  folgende Möglichkeiten:<sup>[23]</sup>

$$W_t^{ab}(d) = \begin{cases} 1, & |(\mathbf{T}_b)_j - (\mathbf{T}_a)_j| = 0, 2d, 4d, \dots \\ (-1)^{d+1}, & |(\mathbf{T}_b)_j - (\mathbf{T}_a)_j| = d, 3d, 5d, \dots \\ 0, & \text{in allen anderen Fällen.} \end{cases} \quad (2.38)$$

Die maximale Länge der Translationsvektoren kann durch entsprechende Wahl von  $N_p$  gesteuert werden. Insbesondere kann  $N_p$  so gewählt werden, dass für die Komponenten der Vektoren  $|(\mathbf{T}_{a,b})_t| < d/2$  und damit  $|(\mathbf{T}_b)_t - (\mathbf{T}_a)_t| < d$  gilt. In diesem Fall kann  $S_{mn}$  aber nur für  $(\mathbf{T}_a)_t = (\mathbf{T}_b)_t$  von Null verschiedene Werte annehmen, die Vektoren  $\mathbf{T}_a$  und  $\mathbf{T}_b$  müssen also die gleiche Länge haben. Dies ist nur möglich, wenn  $m = n$  gilt, so dass die

Orthogonalitätsbedingung der Gl. (2.35) gezeigt ist.

## 2.6 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) wird seit mehr als 40 Jahren in der Festkörperphysik verwendet. Studien auf Dichtefunktionalniveau wurden bereits früher im Rahmen des Thomas-Fermi-Modells<sup>[24,25]</sup> sowie der  $X\alpha$ -Methode<sup>[26]</sup> durchgeführt, eine exakte theoretische Begründung jedoch erst durch zwei Theoreme von Hohenberg und Kohn etabliert.<sup>[27]</sup> Nach dem ersten Theorem ist das externe Potential  $V_{\text{ext}}$  (bis auf eine additive Konstante) durch die Elektronendichte  $\rho$  (und umgekehrt) festgelegt ( $V$ -Repräsentierbarkeit). Da der Hamilton-Operator im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung durch Spezifikation von Elektronenzahl  $N_{\text{el}}$  und externem Potential vollständig definiert ist, sind damit auch Wellenfunktion und alle abgeleiteten Observablen des Grundzustands eindeutig definiert. Die Gesamtenergie kann daher als Funktional der Elektronendichte formuliert werden.

$$\begin{aligned} E[\rho(\mathbf{r})] &= T[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ee}}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{MN}}[\rho(\mathbf{r})] \\ &\equiv F_{\text{HK}}[\rho] + E_{\text{ext}}[\rho] + E_{\text{NN}}[\rho] \end{aligned} \quad (2.39)$$

In dieser Gleichung ist  $T[\rho]$  der Beitrag der kinetischen Energie,  $E_{\text{ext}}[\rho]$  die Wechselwirkung mit dem externen Potential und  $E_{\text{MN}}[\rho]$  die Kern-Kern-Abstoßung.  $V_{\text{ee}} = E_J[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$  enthält die Coulombwechselwirkung  $E_J[\rho]$  sowie gesammelt die Beiträge von Austausch- und Korrelationsenergie  $E_{\text{xc}}[\rho]$ . Üblicherweise werden kinetische Energie sowie Elektron-Elektron-Wechselwirkungen im universellen Hohenberg-Kohn-Funktional  $F_{\text{HK}}$  zusammengefasst, dessen explizite Form nicht bekannt ist.<sup>[28]</sup> Nach dem zweiten Hohenberg-Kohn-Theorem nimmt das Energiefunktional für die exakte Elektronendichte einen minimalen Wert an.<sup>[3]</sup> Das eröffnet prinzipiell die Möglichkeit, eine Näherung für  $\rho$  zu verwenden und diese variationell durch Minimierung des Energieausdrucks der Gl. (2.39) zu verbessern. Allerdings muss der Ansatz für die Elektronendichte in diesem Fall entweder  $V$ -repräsentierbar sein oder sich alternativ zumindest von einer bestimmten  $N$ -Elektronen-Wellenfunktion ableiten lassen ( $N$ -Repräsentierbarkeit).<sup>[28]</sup>

Das übliche Näherungsverfahren zur Berechnung der Grundzustandseigenschaften besteht in der Methode von Kohn und Sham.<sup>[29]</sup> Hier wird ein fiktives Referenzsystem aus untereinander nicht wechselwirkenden Elektronen angenommen, welches die gleiche Elektronendichte wie das entsprechende reale System haben soll. Die Wellenfunktion ist in diesem Fall eine Slaterdeterminante aus Kohn-Sham(KS)-Orbitalen  $\psi_i^{\mathbf{k}}$  und die Elektronendichte wird gemäß

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V_{\text{IBZ}}} \sum_i \int_{\text{IBZ}} d\mathbf{k} \left| \psi_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right|^2. \quad (2.40)$$

berechnet. Der entscheidende Vorteil dieser Vorgehensweise besteht darin, dass die kinetische Energie des Referenzsystems  $T_{\text{KS}}^{\mathbf{k}}$  exakt berechnet werden kann.<sup>[28]</sup>

$$T_{\text{KS}}^{\mathbf{k}}[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \psi_i^{\mathbf{k}} | \nabla^2 | \psi_i^{\mathbf{k}} \rangle \quad (2.41)$$

Die Energiedifferenz zwischen realem und wechselwirkungsfreiem System wird gesammelt als Austausch-Korrelationsenergie  $E_{\text{xc}}^{\mathbf{k}}$  bezeichnet.

$$E_{\text{xc}}^{\mathbf{k}}[\rho] = (T^{\mathbf{k}}[\rho] - T_{\text{KS}}^{\mathbf{k}}[\rho]) + (V_{\text{ee}}^{\mathbf{k}}[\rho] - E_J^{\mathbf{k}}[\rho]) \quad (2.42)$$

Die zur Berechnung der Elektronendichte benötigten KS-Orbitale werden in einem iterativen Verfahren als Eigenfunktionen der Kohn-Sham-Gleichungen erhalten.<sup>[3]</sup>

$$\hat{F}^{\mathbf{k}}\psi_i^{\mathbf{k}} = \epsilon_i^{\mathbf{k}}\psi_i^{\mathbf{k}} \quad (2.43)$$

$$\hat{F}^{\mathbf{k}} = \hat{T}^{\mathbf{k}} + \hat{V}_{\text{ext}}^{\mathbf{k}} + \hat{J}^{\mathbf{k}} + \frac{\delta E_{\text{xc}}^{\mathbf{k}}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.44)$$

Im Rahmen der exakten Kohn-Sham-Theorie stellen die molekularen Orbitalenergien der besetzten Valenzorbitale eine sehr gute Näherung an experimentelle Ionisierungsenergien dar, während der Abstand zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Orbital eine gute Approximation für die erste optische Anregungsenergie bildet.<sup>[30]</sup>

Da die genaue Form des Korrelations-Austauschpotentials  $V_{\text{xc}}^{\mathbf{k}}$  in der Regel unbekannt ist, wurde es in Gl. (2.44) lediglich als erste Variation von  $E_{\text{xc}}^{\mathbf{k}}$  nach der Dichte angegeben. Die Qualität der Ergebnisse in Dichtefunktionalmethoden hängt in erster Linie von der gewählten Näherung für dieses Funktional ab. Im einfachsten Fall wird die lokale Dichteanäherung (LDA) verwendet, welche  $E_{\text{xc}}^{\mathbf{k}}$  als Summe aus Austausch- und Korrelationsbeiträgen des homogenen Elektronengases berechnet.<sup>[7]</sup> An jedem Punkt im Raum hängt dann der Wert des Korrelations-Austauschfunktionals nur vom lokalen Betrag der Elektronendichte ab. Dies ist für chemische Systeme unrealistisch, so dass eine naheliegende Erweiterung des Modells darin besteht, zusätzlich Beiträge des Dichtegradienten zu berücksichtigen (*generalized gradient approximation*, GGA).

## 2.7 Hybridmethoden

Eine weitere Verbesserung der mittels Dichtefunktionaltheorie erzielbaren Ergebnisse kann durch Verwendung orbitalabhängiger Funktionale erreicht werden. Bei systematischer Fortführung der Gradientenerweiterung werden dazu zweite Ableitungen der Elektronendichte hinzugezogen (Meta-GGA), welche analog zur kinetischen Energie nicht nur explizit von  $\rho$ , sondern auch von den Kohn-Sham-Orbitalen abhängen.<sup>[3]</sup> Ein anderer Ansatz, der sich in der Praxis besser bewährt hat, besteht in der Verwendung von HF-DFT-Hybrid-Funktionalen, in denen das Austauschfunktional mit einem meist geringen Anteil  $a$  an HF-Austausch vermischt wird. Eine Begründung für dieses Vorgehen liefert der Begriff der adiabatischen Verbindung, wonach der Anteil der Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Hamiltonoperator

$$\hat{H}_\lambda = \hat{T} + V_{\text{ext}}^\lambda + \lambda \sum_{i < j} \sum \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.45)$$

über einen Parameter  $\lambda$  eingestellt werden kann.<sup>[31]</sup> Während sich die Eigenfunktionen dieses Hamiltonoperators im Allgemeinen mit  $\lambda$  ändern, bleibt die Elektronendichte konstant. Unter Verwendung des Hellmann-Feynman-Theorems kann gezeigt werden,<sup>[32]</sup> dass sich die Austausch-Korrelationsenergie im Kohn-Sham-Ansatz gemäß

$$E_{\text{xc}} = \int_0^1 d\lambda E_{\text{xc}}^\lambda \equiv \int_0^1 d\lambda (V_{\text{ee}}^\lambda - E_J) \quad (2.46)$$

berechnen lässt. Für den Grenzfall  $\lambda = 0$  gibt es keine Elektronenkorrelation und  $E_x^0 \equiv E_{\text{xc}}^0$  kann exakt berechnet werden, während für  $\lambda = 1$  (reales System)  $E_{\text{xc}}^1$  gerade der um den kinetischen Anteil verringerte Beitrag zur Austausch-Korrelationsenergie ist.<sup>[33]</sup> Unter Verwendung eines möglichst genauen Dichtefunktional sowie der exakten, über Kohn-Sham-Orbitale berechneten Austauschenergie  $E_x^{\text{HF}} \equiv E_x^{\lambda=0}$  kann die Hybrid-Austausch-Korrelationsenergie in erster

Näherung durch lineare Interpolation berechnet werden.<sup>[32]</sup>

$$E_{xc}^{\text{hyb}} = aE_x^{\text{HF}} + (1 - a)E_{xc}^{\lambda=1} \quad (2.47)$$

Weite Verbreitung gefunden haben semiempirische Varianten, in denen zum einen häufig Austausch- und Korrelationsenergie unterschiedlich gewichtet und zum anderen Beiträge mehrerer Dichtefunktionale vermischt werden. Beispielsweise ist das B3LYP-Funktional<sup>[34]</sup> mit drei empirisch bestimmten Parametern (B88 Austauschfunktional,<sup>[35]</sup> LYP Korrelationsfunktional,<sup>[36]</sup>  $a = 0,2$ ,  $b = 0,72$ ,  $c = 0,81$ )

$$E_{xc} = E_{xc}^{\text{LDA}} + a(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{LDA}}) + b(E_x^{\text{B88}} - E_x^{\text{LDA}}) + c(E_c^{\text{LYP}} - E_c^{\text{LDA}}) \quad (2.48)$$

eines der meist verwendeten Hybridfunktionale in der molekularen Quantenchemie.<sup>[7]</sup> In neueren Entwicklungen wird zunehmend versucht, die Anzahl an empirischen Parametern zu minimieren. Im PBE0-Funktional<sup>[37]</sup> (PBE Austausch- und Korrelationsfunktional,<sup>[38]</sup>  $a=0,25$ )

$$E_{xc}^{\text{PBE0}} = a(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{PBE}}) + E_{xc}^{\text{PBE}} \quad (2.49)$$

wurde der einzige freie Parameter anhand theoretischer Überlegungen bestimmt.



## 3 Pseudopotentiale

Eine Verringerung des Rechenaufwands in quantenchemischen Rechnungen kann dadurch erreicht werden, dass bei der Lösung der Schrödingergleichung nur die Valenzelektronen explizit berücksichtigt werden („Frozen Core“-Näherung).<sup>[39]</sup> Eine solche Vorgehensweise entspricht der chemischen Anschauung, wonach die Chemie eines Elements in erster Linie durch dessen Valenzelektronen bestimmt wird. Die Rumpfschalen des Systems müssen dabei aus einem anderen Referenzsystem übernommen werden, beispielsweise aus einer All-Elektronen(AE)-Rechnung am freien Atom. Aus quantenmechanischer Sicht ist die Unterteilung eines Systems in Rumpf und Valenz aufgrund der Ununterscheidbarkeit der Elektronen zwar nicht gerechtfertigt. Im Rahmen effektiver Ein-Teilchen-Näherungen wie der Hartree-Fock(HF)-Methode kann aber eine Trennung in Rumpf- und Valenzorbitale erfolgen, wobei als Kriterien beispielsweise die Orbitalenergien, die räumliche Form der Orbitale oder deren radialen Maxima verwendet werden können.

### 3.1 „Frozen Core“-Näherung

In einem System aus  $n$  Elektronen und  $N$  Atomkernen hängt die Anzahl an Rumpfelektronen  $n_c$  und Valenzelektronen  $n_v$  über die Beziehung

$$n_v = n - n_c = n - \sum_A^N (Z_A - Z_A^{\text{eff}}) \quad (3.1)$$

mit den Kernladungen  $Z_A$  und den Valenzladungen  $Z_A^{\text{eff}}$  zusammen. Die Rumpfelektronen sollen nun im Rahmen der „Frozen Core“-Näherung durch einen geschlossenschaligen Ein-Determinantenansatz beschrieben werden. Der Hamilton-Operator für die Valenzelektronen lautet dann

$$\hat{H}_v = \sum_i^{n_v} -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^{n_v} \sum_A^N \frac{Z_A}{R_{Ai}} + U_c + \sum_{i < j}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (3.2)$$

Durch das Auftreten des Rumpfpotentials  $U_c$  in Gl. (3.2) müssen auch im Rahmen der „Frozen Core“-Näherung weiterhin alle Basisfunktionen in der Integralberechnung berücksichtigt werden. Um eine deutliche Verringerung des Rechenaufwands zu erreichen, ist aber eine Reduktion auf einen kleineren Valenzbasissatz erforderlich. Eine Möglichkeit, auf die im nächsten Abschnitt eingegangen wird, besteht in der Definition eines Pseudoorbitals, aus dem die Rumpfkomponten durch spezielle Projektionsoperatoren entfernt worden sind.

### 3.2 Die Pseudopotential-Methode

Die Pseudopotential-Methode geht zurück auf die Arbeiten von Hellmann und Schwarz.<sup>[43–46]</sup> Hellmanns Abstoßungspotential diente näherungsweise als Ersatz für das Ausschlussprinzip nach Pauli im Thomas-Fermi-Modell, was äquivalent mit der Forderung nach Orthogonalität zwischen Valenz- und Rumpforbitalen ist.<sup>[43,47]</sup> Die erste exakte Pseudopotentialtheorie wurde

später von Szépfalusy (S) im Rahmen der HF-Methode entwickelt.<sup>[48]</sup> Bekannt wurde das Verfahren allerdings erst durch eine Veröffentlichung von Phillips und Kleinman (PK).<sup>[49]</sup> Für den Fall eines einzelnen Elektrons außerhalb eines geschlossenschalenigen Atomrumpfes wird im Folgenden gezeigt, wie die Orthogonalitätsbedingung für das Valenzorbital in eine Pseudopotential-Theorie umgewandelt werden kann.

Dazu wird eine Slaterdeterminante  $\Phi$  aus  $(n_c + 1)$  Orbitalen  $\phi_i$  gebildet, wobei formal eine Unterteilung in  $n_c$  Rumpforbitale  $\phi_c$  und ein einfach besetztes Valenzorbital  $\phi_v$  vorgenommen wird. Die  $(n_c + 1)$  Orbitale seien als Lösungen der HF-Gleichungen  $\hat{F}\phi_i = \epsilon_i\phi_i$  gewählt, so dass sie orthogonal zueinander sind. Aus der Orthogonalitätsbedingung für das Valenzorbital folgt dann

$$\phi_v = \psi - \sum_{i=1}^{n_c} c_i \phi_i ; \quad c_i = \langle \phi_i | \psi \rangle . \quad (3.3)$$

In Gl. (3.3) ist das Pseudoorbital (PO)  $\psi$  der nicht-orthogonale Anteil des Valenzorbitals, so dass die Fockgleichung für das Valenzorbital auch in die Form

$$\hat{F}(\psi - \sum_{i=1}^{n_c} c_i \phi_i) = \epsilon_v (\psi - \sum_{i=1}^{n_c} c_i \phi_i) \quad (3.4)$$

$$\Leftrightarrow \hat{F}\psi + \sum_{i=1}^{n_c} c_i (\epsilon_v - \epsilon_i) \phi_i = \epsilon_v \psi \quad (3.5)$$

umgeschrieben werden kann. Um eine Eigenwertgleichung für  $\psi$  zu erhalten, wird ein Pseudopotential (PP)  $\hat{V}_{PP}$  eingeführt

$$(\hat{F} + \hat{V}_{PP})\psi = \epsilon_v \psi . \quad (3.6)$$

In der Formulierung von Phillips und Kleinman hat  $\hat{V}_{PP}$  die Form eines lokalen Potentials

$$\hat{V}_{PP}^{PK} = \sum_{i=1}^{n_c} c_i (\epsilon_v - \epsilon_i) \frac{\phi_i}{\psi} , \quad (3.7)$$

während Szépfalusy  $\hat{V}_{PP}$  als linearen nicht-lokalen Operator definiert hat.

$$\hat{V}_{PP}^S = \sum_{i=1}^{n_c} (\epsilon_v - \epsilon_i) |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \quad (3.8)$$

Die auf diese Weise festgelegten Pseudopotentiale sind äquivalent zueinander. Die Bedeutung des lokalen PK-Pseudopotentials liegt insbesondere in der leichten Visualisierbarkeit, während der nicht-lokale Operator für die formale Ableitung der Eigenschaften von  $\hat{V}_{PP}$  geeigneter ist.

Durch Anwenden des Pseudopotential-Fockoperators aus Gl. (3.6) auf ein Rumpforbital  $\phi_c$  wird sofort ersichtlich, dass alle Rumpforbitale Eigenfunktionen dieses Operators sind.

$$\left( \hat{F} + \sum_{i=1}^{n_c} (\epsilon_v - \epsilon_i) |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \right) \phi_c = \epsilon_c \phi_c + \sum_{i=1}^{n_c} (\epsilon_v - \epsilon_i) |\phi_i\rangle \langle \phi_i | \phi_c \rangle = \epsilon_v \phi_c \quad (3.9)$$

Zudem haben sie den gleichen Eigenwert wie das Pseudoorbital, so dass der Energieeigenwert  $\epsilon_v$   $(n_c + 1)$ -fach entartet ist. Dieses Ergebnis bedeutet im Umkehrschluss, dass die Eigenwertgleichung (3.6) auch nach Beimischung von beliebigen Rumpforbitalanteilen zu  $\psi$  noch erfüllt wird. Die so gewonnene Flexibilität in der Wahl des Pseudoorbitals kann genutzt werden, um beispielsweise die kinetische Energie von  $\psi$  zu minimieren, so dass Oszillationen im Rumpfbereich reduziert werden.

### 3.3 Atomare Systeme mit einem Valenzelektron

Durch Lösen der HF-Gleichungen für z.B. das Natrium-Atom mit einem 3s-Valenzelektron und den Rumpforbitalen 1s, 2s, 2p kann ein konkretes Pseudopotential gemäß Gl. (3.7) bestimmt werden. Allerdings enthielte dieses Pseudopotential lediglich den Beitrag der Rumpfelektronen, der auf das Pauli-Prinzip zurückgeht. Um alle Wechselwirkungen des Rumpfes mit der Valenz zu beschreiben, müssen auch Kernanziehungs-, Coulomb- und Austauschpotentiale berücksichtigt werden. Dazu wird das modifizierte Potential  $\hat{V}^M$  gemäß

$$\hat{V}^M = -\frac{Z}{r} + \hat{U}_c + \hat{V}_{PP} \quad (3.10)$$

definiert, wobei  $\hat{U}_c$  die Summe aus Coulomb- und Austauschbeiträgen ist, die auf die Rumpforbitale zurückgehen.

$$\hat{U}_c = \sum_{i=1}^{n_c} \left( \int d\mathbf{r}_2 \frac{\phi_i(2)\phi_i^*(2)}{r_{12}} - \frac{1}{\psi(1)} \int d\mathbf{r}_2 \frac{\phi_i^*(2)\psi(2)\phi_i(1)}{r_{12}} \right) \quad (3.11)$$

Da der Austauschoperator  $\hat{K}_c$  nicht-lokal ist, muss sein Beitrag analog zu Gl. (3.7) über die lokalisierte Variante  $(\hat{K}_c\psi)/\psi$  berechnet werden, damit  $\hat{V}^M$  insgesamt als lokales Potential betrachtet werden kann.<sup>[4,39]</sup>

Für die Raumorbitale  $\phi_i$  bzw.  $\psi$  kann für den hier betrachteten Fall eines Valenzelektrons außerhalb eines geschlossenschaligen Rumpfes eine Separation in Radialanteil  $R_{n,l}$  und Kugelflächenfunktion  $Y_l^m$  vorgenommen werden.<sup>[39]</sup>

$$\phi_i(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_l^{m_i}(\vartheta, \varphi) \quad (3.12)$$

Wird dieser Ansatz für Valenz- und Rumpforbitale in der Definition von  $\hat{V}^M$  berücksichtigt, so zeigt sich, dass das in  $\hat{U}_c$  enthaltene kugelsymmetrische Coulombpotential unabhängig von den Quantenzahlen  $n, l, m$  ist, während das Austauschpotential eine Abhängigkeit von  $n$  und  $l$  aufweist. Da die Austauschwechselwirkung im Vergleich zu den Kern-Elektron- und Coulombbeiträgen klein ist, ist die Auswirkung von  $n$  und  $l$  auf  $\hat{V}^M$  von dieser Seite her gering.<sup>[4]</sup> Das Pseudopotential  $\hat{V}_{PP}$  in Gl. (3.8) ist aufgrund der Orbitalenergie des Valenzelektrons  $\epsilon_v \equiv \epsilon_{n_v, l_v}$  explizit von  $n$  und  $l$  abhängig.

$$\hat{V}_{PP} |\psi\rangle = \sum_{i=1}^{n_c} (\epsilon_{n_v, l_v} - \epsilon_{n_i, l_i}) |R_{n_i, l_i} Y_{l_i}^{m_i}\rangle \langle R_{n_i, l_i} Y_{l_i}^{m_i} | R_{n_l} Y_l^m \rangle \quad (3.13)$$

In der Summe sind aufgrund der Orthogonalitätsrelationen der Kugelflächenfunktionen<sup>[50]</sup> nur jene Terme von Null verschieden, in denen Rumpf- und Pseudoorbital den gleichen Wert von  $l$  annehmen. Die  $n$ -Abhängigkeit ist demgegenüber nur schwach ausgeprägt, da die Rumpforbitalenergien  $\epsilon_{n_i, l_i}$  betragsmäßig dominieren. Wird die lokale Variante des Pseudopotentials gemäß Gl. (3.7) verwendet, so wurde von PK gezeigt, dass der Beitrag des Pseudoorbitals im Nenner die Form des Pseudopotentials nicht nachhaltig beeinflusst.<sup>[4,49,51]</sup>

Es bietet sich daher an, für  $\hat{V}^M$  einen semilokalen Ansatz vorzunehmen, in dem für jeden Wert von  $l$  das zugehörige modifizierte Potential  $\hat{V}_l$  gezielt durch einen nicht-lokalen Projektor selektiert wird.

$$\hat{V}^M = \sum_{l=0}^{\infty} \hat{V}_l(r) \sum_{m=-l}^l |Y_l^m(\vartheta, \varphi)\rangle \langle Y_l^m(\vartheta, \varphi)| \quad (3.14)$$

Ist  $(L - 1)$  der höchste in den Rumpforbitalen vorkommende Wert von  $l$ , so enthält  $\hat{V}_l$  nur für  $l < L$  einen Beitrag des Pseudopotentials  $\hat{V}_{PP}$ . Gemäß Gl. (3.10) besteht  $\hat{V}_l$  für alle Werte  $l \geq L$  nur noch aus den Termen für Kernanziehung, Coulomb- und Austauschwechselwirkung und weist entsprechend eine schwache Abhängigkeit von  $n$  und  $l$  auf.

Eine gängige Vereinfachung besteht in atomaren Modellpotentialen darin, die wenig ausgeprägte  $n, l$ -Abhängigkeit für  $l \geq L$  komplett zu vernachlässigen. In diesem Fall lässt sich der Ausdruck für das approximierte Modellpotential  $\tilde{V}^M$  unter Berücksichtigung der Orthogonalität der Rumpforbitale umschreiben zu

$$\tilde{V}^M = \hat{V}_L + \sum_{l=0}^{L-1} \sum_{m=-l}^l (\hat{V}_l - \hat{V}_L) |Y_l^m\rangle \langle Y_l^m|. \quad (3.15)$$

Für  $\hat{V}_l$  bzw.  $\hat{V}_L$  kann ein Ansatz in Form analytischer Funktionen vorgenommen und über freie Parameter so eingestellt werden, dass in Rechnungen mit den konstruierten Modellpotentialen die Energieeigenwerte den Ergebnissen von exakten HF-Pseudopotentialrechnungen entsprechen und die Eigenfunktionen die Form der exakten Pseudoorbitale möglichst gut annähern. In der Literatur sind verschiedene derartige Ansätze verzeichnet, u.a. von Abarenkov und Heine,<sup>[52]</sup> Bingel, Koch und Kutzelnigg<sup>[53]</sup> oder Schwerdtfeger, Stoll und Preuss.<sup>[54]</sup>

### 3.4 Verallgemeinerung auf mehrere Valenzelektronen

Für ein Atom mit  $n_c$  Rumpf- und  $n_v$  Valenzelektronen lauten die Fockgleichungen für die (untereinander nicht orthogonalisierten) Valenzorbitale

$$\hat{F}_v \phi_v = \epsilon_v \phi_v + \sum_{i=1}^{n_c} \epsilon_{iv} \phi_i. \quad (3.16)$$

Die  $\epsilon_{iv}$  sind Lagrange-Multiplikatoren, welche die Orthogonalität zwischen Rumpf- und Valenzorbitalen herstellen.<sup>[5, 55]</sup> Im Vergleich zum Fockoperator des Atoms mit einem Valenzelektron enthält  $\hat{F}_v$  auch Beiträge  $\hat{U}_v$  aufgrund der Wechselwirkung zwischen Valenzelektronen. Unter Verwendung des Projektionsoperators  $\hat{P}$

$$\hat{P} = \sum_{i=1}^{n_c} |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \quad (3.17)$$

kann Gl. (3.16) in eine Pseudo-Eigenwertgleichung umgeschrieben werden.

$$\hat{F}_v \phi_v = \epsilon_v \phi_v + \hat{P} \hat{F}_v \phi_v \quad \Leftrightarrow \quad (1 - \hat{P}) \hat{F}_v \phi_v = \epsilon_v \phi_v \quad (3.18)$$

Analog zu Gl. (3.3) werden nun Pseudoorbitale  $\psi_v$  über die Beziehung  $\phi_v = (1 - \hat{P}) \psi_v$  definiert.

$$(1 - \hat{P}) \hat{F}_v (1 - \hat{P}) \psi_v = \epsilon_v (1 - \hat{P}) \psi_v \quad (3.19)$$

Durch Umordnen der Terme wird der Ausdruck

$$(\hat{F}_v - \hat{F}_v \hat{P} - \hat{P} \hat{F}_v + \hat{P} \hat{F}_v \hat{P} + \epsilon_v \hat{P}) \psi_v = \epsilon_v \psi_v \quad (3.20)$$

erhalten, was unter Berücksichtigung der allgemeinen Definition des Pseudopotentials nach Weeks und Rice<sup>[56]</sup>

$$\hat{V}_{PP} = -\hat{F}_v \hat{P} - \hat{P} \hat{F}_v + \hat{P} \hat{F}_v \hat{P} + \epsilon_v \hat{P} \quad (3.21)$$

die vereinfachte Schreibweise

$$(\hat{F}_v + \hat{V}_{PP})\psi_v = \epsilon_v \psi_v \quad (3.22)$$

gestattet. Ebenfalls in Analogie zum Atom mit einem Valenzelektron kann gezeigt werden, dass sowohl Valenz- als auch Rumpforbitale wieder Eigenfunktionen der Operatoren  $\hat{F}_v + \hat{V}_{PP}$  sind mit den Eigenwerten  $\epsilon_v$ . Auch hier werden daher die Pseudoorbitale  $\psi_v$  als Linearkombinationen mit einer beliebigen Beimischung an Rumpforbitalen erhalten.<sup>[4]</sup>

$$\psi_v = c_v \phi_v + \sum_{i=1}^{n_c} c_i \phi_i \quad (v = 1, 2, \dots, n_v) \quad (3.23)$$

Analog zu Gl. (3.10) wird ein modifiziertes Rumpfpotential  $\hat{V}_v^M$  in lokalisierter Form gemäß

$$\hat{V}_v^M = \frac{1}{\psi_v} \left( -\frac{Z}{r} + \hat{U}_c + \hat{V}_{PP} \right) \psi_v \quad (3.24)$$

definiert, welches ausschließlich die Wechselwirkungen eines Valenzelektrons mit dem Rumpf beschreibt. Für eine numerische Bestimmung von  $\hat{V}_v^M$  bietet es sich an, Gl. (3.22) mit Gl. (3.24) zu kombinieren.<sup>[4]</sup>

$$\hat{V}_v^M = \frac{1}{\psi_v} \left( \epsilon_v + \frac{1}{2} \nabla^2 - \hat{U}_v \right) \psi_v \quad (3.25)$$

Die einzelnen Terme der Gl. (3.25) können beispielsweise aus atomaren HF-Rechnungen in Verbindung mit einer konkreten Pseudoorbital-Transformation erhalten werden.

### 3.5 Effektive Rumpfpotentiale

Kahn, Baybutt und Truhlar (KBT) haben auch für das effektive Rumpfpotential  $\hat{V}_v^M$  im Fall mehrerer Valenzelektronen eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Drehimpulsquantenzahl  $l$  festgestellt,<sup>[5]</sup> so dass ein Ansatz analog zu Gl. (3.15) verwendet werden kann. Unter Berücksichtigung von Gl. (3.25) wird für  $\hat{V}_l$  ( $l < L$ ) der Ausdruck

$$\hat{V}_l(r) = \frac{1}{R_{nl}(r)} \left[ \epsilon_{nl} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \hat{U}_v(r) \right] R_{nl}(r) \quad (3.26)$$

erhalten, wobei  $R_{nl}$  wieder der Radialteil des Pseudoorbitals ist. Da  $\hat{U}_v$  per Definition von den HF-Valenzorbitalen  $\phi_v$  abhängt, aufgrund der Austauschsterme aber zugleich von den Pseudoorbitalen  $\psi_v$ , ergeben sich komplizierte Integralausdrücke.<sup>[5]</sup> Ähnliche Probleme treten auch im generalisierten Phillips-Kleinman-Pseudopotential der Gl. (3.21) auf. Eine einfache Näherung besteht darin, die Berechnung der Valenzelektronenpotentiale für den Fall  $l < L$  über die Pseudoorbitale und für den Fall  $l \geq L$  über die entsprechenden HF-Valenzorbitale durchzuführen.<sup>[57]</sup>

Es kann schnell gezeigt werden, dass sich die Ergebnisse auch auf beliebige variationelle Valenzwellenfunktionen  $\Psi_v$  erweitern lassen, so lange der Rumpf weiterhin durch eine oder mehrere Determinanten aus Spinorbitalen  $\chi_i(\mathbf{x})$  beschrieben wird. Der Vektor  $\mathbf{x}$  fasst Orts- und Spinkoordinaten zusammen. Durch Verwendung des Projektionsoperators

$$\hat{\Omega} = \prod_{j=1}^{n_v} (1 - \hat{P}_j) ; \quad \hat{P}_j \Psi_v = \sum_{i=1}^{n_c} \phi_i(\mathbf{x}_j) \int d\mathbf{x}_j \phi_i^*(\mathbf{x}_j) \Psi_v \quad (3.27)$$

kann die Valenzwellenfunktion zu den Rumpforbitalen orthogonalisiert werden, wobei hier das Kriterium der strengen Orthogonalität zur Anwendung kommt.<sup>[4,39]</sup>

$$\int d\mathbf{x}_j \phi_i^*(\mathbf{x}_j) \Phi_v(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{n_v}) = 0 ; \quad \Phi_v = \hat{\Omega} \Psi_v \quad (3.28)$$

Unter Ausnutzung der Hermitizität sowie der Idempotenz der Projektionsoperatoren kann nun analog zu Gl. (3.19) die Orthogonalitätsbedingung von der Valenzwellenfunktion auf den Hamiltonoperator für die Valenz  $\hat{H}_v$  übertragen werden.<sup>[4,5]</sup>

$$\langle \Phi_v | \hat{H}_v | \Phi_v \rangle = \langle \Psi_v | \hat{\Omega} \hat{H}_v \hat{\Omega} | \Psi_v \rangle = E_v \langle \Psi_v | \hat{\Omega} | \Psi_v \rangle \quad (3.29)$$

Im Rayleigh-Ritz-Variationsverfahren tritt dadurch ein komplizierter Ausdruck für den Hamiltonoperator auf.<sup>[5]</sup>

$$E_v = \left\langle \Psi_v \left| \hat{\Omega} \hat{H}_v \hat{\Omega} + E_v \left( \sum_{i=1}^{n_v} \hat{P}_i - \sum_{i=1}^{n_v} \sum_{j>i}^{n_v} \hat{P}_i \hat{P}_j + \dots \right) \right| \Psi_v \right\rangle / \langle \Psi_v | \Psi_v \rangle \quad (3.30)$$

Werden die Projektionen explizit durchgeführt, so enthält der Ausdruck für den Hamiltonoperator viele komplizierte Vielteilchenoperatoren und ist nicht länger wie gewöhnlich in Summen aus Ein- und Zweielektronenoperatoren unterteilbar. Eine sinnvolle Näherung besteht daher in der Vernachlässigung von Produkten aus mehreren Projektionsoperatoren sowie der Beschränkung auf Ein- und Zweielektronoperatoren.<sup>[5,40]</sup>

$$\hat{H}'_v = \sum_{i=1}^{n_v} \left( (1 - \hat{P}_i) \left[ \hat{h}_v(i) + \hat{U}_c(i) \right] (1 - \hat{P}_i) + E_v \hat{P}_i \right) + \sum_{i=1}^{n_v} \sum_{j>i}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.31)$$

$$\equiv \sum_{i=1}^{n_v} \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{V}_{\text{eff}}(i) \right] + \sum_{i=1}^{n_v} \sum_{j>i}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.32)$$

Im letzten Schritt ist  $\hat{V}_{\text{eff}}$  ein effektives Rumpfpotential (*Effective Core Potential, ECP*) und beinhaltet, analog den modifizierten Potentialen, Coulomb- und Austauschwechselwirkungen mit den Rumpfelektronen sowie Beiträge aufgrund der Rumpf-Valenz-Orthogonalität und der Kern-Elektron-Anziehung. Das ECP ist für den Fall der Eindeterminantennäherung identisch mit dem oben vorgestellten modifizierten Potential nach KBT.

Die *ab initio* ECPs nach KBT unterscheiden sich von den in Abschnitt 3.3 kurz erwähnten Modellpotentialen dadurch, dass keine Anpassung an theoretische oder experimentelle Daten über freie Parameter erfolgt. Vielmehr werden die modifizierten Potentiale der Gl. (3.24) in numerischer Form direkt aus Termen erhalten, die durch das Lösen der HF-Gleichungen zugänglich sind. An dieser Stelle stellt sich allerdings die Frage, ob Rumpfpotentiale, die aus HF-Rechnungen des freien Atoms gewonnen worden sind, von großem Nutzen sind. Zwar bieten diese den Vorteil, dass sie eine Näherung zu einem exakt definierten Referenzfall darstellen, so dass sich im Zweifelsfall die Qualität von Pseudopotentialrechnungen schnell durch Vergleich mit einer All-Elektronen-Rechnung sichern lässt. Allerdings lassen sich folgende praktische Gründe gegen diesen Ansatz anführen:<sup>[39]</sup> Zum einen gibt es gerade für Elemente mit hoher Hauptquantenzahl nur wenige AE-Basissätze, gerade hier ist aber der Rechenzeitgewinn durch die Verwendung von Rumpfpotentialen besonders hoch. Zum anderen ist die Auswirkung von relativistischen Effekten im Rumpf auf die elektronische Struktur der Valenz bei diesen Elementen von besonderer Bedeutung, so dass deren implizite Berücksichtigung über eine geeignete Parametrisierung des ECPs wünschenswert ist. Daher werden in der Praxis vor allem solche Modellpotentialen eingesetzt, die relativistische Beiträge der Rumpfelektronen

beinhalten und gleichzeitig eine nicht-relativistische Betrachtung der Valenz ermöglichen.

### 3.6 Analytische Darstellung der Potentiale

Um einen analytischen Ausdruck für die Rumpfpotentiale zu erhalten, wird für die radialen Terme  $\hat{V}_I$  eine Linearkombination aus Gaußfunktionen angesetzt.<sup>[5]</sup>

$$\hat{V}_I(r) = \sum_{k=1}^{K_I} d_{kl} r^{n_{kl}} e^{-\zeta_{kl} r^2} \quad (3.33)$$

Die Anpassung an die numerische Form des Pseudopotentials erfolgt über die Kontraktionslänge  $K_I$  sowie die Werte für  $d_{kl}$ ,  $n_{kl}$  und  $\zeta_{kl}$ . KBT haben darüberhinaus festgestellt, dass numerisch stabilere Ergebnisse erzielt werden, wenn die Entwicklung in Gaußfunktionen für die Potentiale

$$r^2 \left[ \hat{V}_L(r) - \frac{n_c}{r} \right] = \sum_{k=1}^{K_L} d_{kL} r^{n_{kL}} e^{-\zeta_{kL} r^2} \quad (3.34)$$

$$r^2 \left[ \hat{V}_I(r) - \hat{V}_L(r) \right] = \sum_{k=1}^{K_I} d_{kl} r^{n_{kl}} e^{-\zeta_{kl} r^2} \quad (3.35)$$

vorgenommen wird, da diese über den gesamten Definitionsbereich endlich sind und für große Werte von  $r$  exponentiell abfallen.<sup>[5]</sup> Die Verwendung von Gaußfunktionen bietet sich an, da die Berechnung der ECP-Integrale im Allgemeinen mit Basissätzen erfolgt, die ebenfalls aus kontrahierten (kartesischen) Gaußfunktionen (KGF)  $\phi_a$  bestehen.

$$\phi_a(\mathbf{r}) = (x - A_x)^{a_x} (y - A_y)^{a_y} (z - A_z)^{a_z} \sum_{i=1}^{K_a} d_{ia} e^{-\zeta_{ia}(\mathbf{r}-\mathbf{A})^2} \quad (3.36)$$

Hier kennzeichnet der Index  $a$  die Zugehörigkeit der Gaußfunktion zum Atomrumpf  $\mathbf{A} = (A_x, A_y, A_z)$  mit Drehimpulsvektor  $\mathbf{a} = (a_x, a_y, a_z)$ .  $K_a$  ist der Kontraktionsgrad,  $d_{ia}$  der Kontraktionskoeffizient und  $\zeta_{ia}$  der Orbitalexponent der primitiven Gaußfunktion mit Index  $i$ . Die Basisfunktionen sind hier in nicht normierter Form gegeben, so dass Integrale, die über diese Funktionen berechnet werden, im Anschluss noch normiert werden müssen.

### 3.7 Berechnung der ECP-Integrale

In der Notation von McMurchie und Davidson<sup>[58]</sup> wird die Projektion der Gl. (3.15) über reelle Kugelflächenfunktionen  $S_l^m$  durchgeführt.

$$\hat{V}_{\text{eff}}(r) = \left( \hat{V}_L(r) - \frac{n_c}{r} \right) + \sum_{l=0}^{L-1} \sum_{m=-l}^l |S_l^m| \left[ \hat{V}_I(r) - \hat{V}_L(r) \right] \langle S_l^m | \quad (3.37)$$

Wie zuvor ist  $L - 1$  der größte im Atomrumpf vorkommende Drehimpuls. Die orthonormierten reellen Kugelflächenfunktionen  $S_l^m$  sind über die assoziierten Legendre-Polynome

$P_l^{|m|}$  definiert.

$$S_l^m(\vartheta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{2\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos(\vartheta)) \begin{cases} \cos(|m|\phi), & m > 0 \\ 2^{-\frac{1}{2}}, & m = 0 \\ \sin(|m|\phi), & m < 0 \end{cases} \quad (3.38)$$

Für die Berechnung der Matrixelemente des ECP-Operators  $\hat{V}_{\text{eff}}$  in einer Basis aus Gaußfunktionen müssen zwei verschiedene Typen von Integralen (Typ-1 und Typ-2) ausgewertet werden. Das lokale Typ-1-Integral resultiert aus dem  $\hat{V}_L$ -Potentialterm und wird im Folgenden mit  $\chi_{ab}$  bezeichnet.

$$\chi_{ab} \equiv \langle \phi_a(\mathbf{r}) | \hat{V}_L(r) - n_c/r | \phi_b(\mathbf{r}) \rangle \quad (3.39)$$

Das Typ-2-Integral  $\gamma_{ab}$  wird als semilokal klassifiziert, da bei der Integration des Radialanteils die lokalen Pseudopotentiale  $\hat{V}_I$  und  $\hat{V}_L$  auftreten, während für die azimutale Integration die nicht-lokalen Projektoren angewandt werden müssen.

$$\gamma_{ab} \equiv \int_0^\infty dr r^2 \langle \phi_a(\mathbf{r}) | S_l^m \rangle [\hat{V}_I(r) - \hat{V}_L(r)] \langle S_l^m | \phi_b(\mathbf{r}) \rangle \quad (3.40)$$

Die analytische Berechnung dieser Integrale beginnt mit der Transformation der Exponentialterme von  $\phi_a$  und  $\phi_b$  in ein lokales Koordinatensystem mit dem Potentialzentrum  $\mathbf{C}$  als Ursprung.<sup>[58]</sup>

$$\mathbf{r}_A^2 = (\mathbf{r} - \mathbf{A})^2 = (\mathbf{r}_C + \mathbf{CA})^2 = r_C^2 + 2r_C \mathbf{CA} + |\mathbf{CA}|^2, \quad \mathbf{CA} = \mathbf{C} - \mathbf{A} \quad (3.41)$$

Diese Umformung ermöglicht im Folgenden eine Separation in angulare und radiale Terme.

### 3.7.1 Typ-1-Integral

Für die Auswertung des Typ-1-Integrals werden zunächst die Gaußexpansionen für  $\phi_a$ ,  $\phi_b$  und  $(\hat{V}_L(r) - n_c/r)$  in Gl. (3.39) eingesetzt, wobei die Transformationsvorschrift (3.41) angewandt wird. Das Sortieren der Terme nach Argumenten der Exponentialfunktionen liefert für das lokale Integral  $\chi_{ab}$  den Ausdruck

$$\begin{aligned} \chi_{ab} &= \int_0^\infty dr_C r_C^2 \int_0^\pi d\vartheta_C \sin(\vartheta_C) \int_0^{2\pi} d\varphi_C \sum_{k=1}^{K_L} d_{kL} r_C^{n_{kL}-2} e^{-(\zeta_{kL})r_C^2} \\ &\quad x_A^{a_x} y_A^{a_y} z_A^{a_z} \sum_{i=1}^{K_a} d_{ia} e^{-\zeta_{ia}(r_C^2 + 2r_C \mathbf{CA} + |\mathbf{CA}|^2)} \\ &\quad x_B^{b_x} y_B^{b_y} z_B^{b_z} \sum_{j=1}^{K_b} d_{jb} e^{-\zeta_{jb}(r_C^2 + 2r_C \mathbf{CB} + |\mathbf{CB}|^2)} \\ &= \int_0^\infty dr_C \int_0^\pi d\vartheta_C \sin(\vartheta_C) \int_0^{2\pi} d\varphi_C x_A^{a_x} y_A^{a_y} z_A^{a_z} x_B^{b_x} y_B^{b_y} z_B^{b_z} \\ &\quad \sum_{i=1}^{K_a} \sum_{j=1}^{K_b} d_{ia} d_{jb} e^{-\zeta_{ia} |\mathbf{CA}|^2 - \zeta_{jb} |\mathbf{CB}|^2} \sum_{k=1}^{K_L} d_{kL} r_C^{n_{kL}} e^{-\eta r_C^2} e^{\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_C}, \end{aligned} \quad (3.42)$$

wobei die Abkürzungen

$$\begin{aligned}\eta &= \zeta_{ia} + \zeta_{jb} + \zeta_{kL} \\ \mathbf{s} &= -2(\zeta_{ia}\mathbf{CA} + \zeta_{jb}\mathbf{CB})\end{aligned}$$

verwendet worden sind. Als nächstes werden die Terme  $x_A, y_A, z_A, x_B, y_B, z_B$  in das lokale Koordinatensystem transformiert.

$$\begin{aligned}x_A^{a_x} &= (x_C + CA_x)^{a_x} = \sum_{\alpha_x=0}^{a_x} \binom{a_x}{\alpha_x} x_C^{\alpha_x} CA_x^{a_x-\alpha_x} \\ &\equiv \sum_{\alpha_x=0}^{a_x} \binom{a_x}{\alpha_x} r_C^{\alpha_x} \tilde{x}_C^{\alpha_x} CA_x^{a_x-\alpha_x}; \quad \tilde{x}_C = \frac{x_C}{r_C}\end{aligned}\quad (3.43)$$

Es verbleibt noch, den letzten Exponentialterm der Gl. (3.42),  $\exp(\mathbf{s}r_C)$ , in Radial- und Angularterme zu separieren, was sich über eine Entwicklung in Bessel-Funktionen erreichen lässt.<sup>[5, 58]</sup>

$$e^{\mathbf{s}r_C} = 4\pi \sum_{\lambda=0}^{\infty} M_{\lambda}(s r_C) \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} S_{\lambda}^{\mu}(\vartheta_s, \varphi_s) S_{\lambda}^{\mu}(\vartheta_C, \varphi_C) \quad (3.44)$$

Hier ist  $M_{\lambda}$  eine modifizierte Bessel-Funktion erster Gattung, die über die Beziehung

$$M_{\lambda}(z) = z^{\lambda} \left( \frac{1}{z} \frac{d}{dz} \right)^{\lambda} \frac{\sinh(z)}{z} \quad (3.45)$$

zugänglich ist.

Durch Verwenden der Beziehungen (3.43) und (3.44) können nun Radialbeiträge in  $Q_{\lambda}^N$

$$Q_{\lambda}^N(s, \eta) = \int_0^{\infty} dr r^N e^{-\eta r^2} M_{\lambda}(sr) \quad (3.46)$$

und Angularintegrale in  $\Omega_{\lambda}^{ijk}$

$$\Omega_{\lambda}^{ijk} = \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} S_{\lambda}^{\mu}(\vartheta_s, \varphi_s) \int_0^{\pi} d\vartheta \sin(\vartheta) \int_0^{2\pi} d\varphi S_{\lambda}^{\mu}(\vartheta, \varphi) \tilde{x}^i \tilde{y}^j \tilde{z}^k \quad (3.47)$$

zusammengefasst werden. Der finale Ausdruck für das Typ-1-Integral lautet dann

$$\begin{aligned}\chi_{ab} &= 4\pi \sum_{\alpha_x=0}^{a_x} \sum_{\alpha_y=0}^{a_y} \sum_{\alpha_z=0}^{a_z} \binom{a_x}{\alpha_x} \binom{a_y}{\alpha_y} \binom{a_z}{\alpha_z} CA_x^{a_x-\alpha_x} CA_y^{a_y-\alpha_y} CA_z^{a_z-\alpha_z} \\ &\quad \sum_{\beta_x=0}^{b_x} \sum_{\beta_y=0}^{b_y} \sum_{\beta_z=0}^{b_z} \binom{b_x}{\beta_x} \binom{b_y}{\beta_y} \binom{b_z}{\beta_z} CB_x^{b_x-\beta_x} CB_y^{b_y-\beta_y} CB_z^{b_z-\beta_z} \\ &\quad \sum_{i=1}^{K_a} \sum_{j=1}^{K_b} d_{ia} d_{jb} e^{-\zeta_{ia}|\mathbf{CA}|^2 - \zeta_{jb}|\mathbf{CB}|^2} \\ &\quad \sum_{\lambda=0}^{\alpha+\beta} \Omega_{\lambda}^{\alpha_x+\beta_x, \alpha_y+\beta_y, \alpha_z+\beta_z} \sum_{k=1}^{K_L} d_{kL} Q_{\lambda}^{\alpha+\beta+n_{kL}}(s, \eta).\end{aligned}\quad (3.48)$$

Für die Summe über  $\lambda$  in Gl. (3.48) ergibt sich eine obere Grenze, da für  $\lambda > \alpha + \beta$  der

Ausdruck für  $\Omega_\lambda^{ijk}$  gleich Null wird.<sup>[58]</sup> Die Angularintegrale sind analytisch lösbar, indem zunächst die Kugelflächenfunktionen in Polynome von  $\tilde{x}$ ,  $\tilde{y}$  und  $\tilde{z}$  entwickelt werden

$$S_l^m = \sum_{l_x+l_y+l_z=l} u_{l_x l_y l_z}^{lm} \tilde{x}^{l_x} \tilde{y}^{l_y} \tilde{z}^{l_z} \quad (3.49)$$

und anschließend die Winkelintegration gemäß der Beziehung

$$\int_{\Omega} d\Omega \tilde{x}^i \tilde{y}^j \tilde{z}^k = \begin{cases} 0 & i, j \text{ oder } k \text{ ungerade} \\ 4\pi \frac{(i-1)!(j-1)!(k-1)!!}{(i+j+k+1)!!} & i, j \text{ und } k \text{ gerade} \end{cases} \quad (3.50)$$

durchgeführt wird, wobei für das Angularintegral die Notation  $\int_{\Omega} d\Omega \equiv \int_0^\pi d\vartheta \sin(\vartheta) \int_0^{2\pi} d\varphi$  verwendet worden ist. Die Koeffizienten  $u_{l_x l_y l_z}^{lm}$  lassen sich gemäß

$$u_{l_x l_y l_z}^{lm} = \sqrt{\frac{2l+1}{2\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \frac{1}{2^l l!}} \sum_{i=j}^{(l-|m|)/2} \binom{l}{i} \binom{i}{j} \frac{(-1)^i (2l-2i)!}{(l-|m|-2i)!} \\ \times \sum_{k=0}^j \binom{j}{k} \binom{|m|}{l_x-2k} (-1)^{(|m|-l_x+2k)/2} \quad (3.51)$$

$$\times \begin{cases} 1 & m > 0, |m| - l_x \text{ gerade} \\ 1/\sqrt{2} & m = 0, l_x \text{ gerade} \\ 1 & m < 0, |m| - l_x \text{ ungerade} \end{cases} \\ j = (l_x + l_y - |m|)/2 \quad (3.52)$$

berechnen.<sup>[59,60]</sup> Für nicht-ganzzahlige Werte von  $j$  ergibt sich  $u_{l_x l_y l_z}^{lm} = 0$ .

### 3.7.2 Typ-2-Integral

Das semilokale Typ-2-Integral wird analog zum vorigen Abschnitt umgeformt, d.h. es wird zunächst eine Transformation in ein lokales Koordinatensystem vorgenommen und anschließend in radiale und angulare Terme separiert.

$$\gamma_{ab} = \int_0^\infty dr_C r_C^2 \left[ \int_0^\pi d\vartheta_C \sin(\vartheta_C) \int_0^{2\pi} d\varphi_C \phi_a(\mathbf{r}_C) S_l^m(\vartheta_C, \varphi_C) \right] \\ \left( \sum_{k=1}^{K_l} r_C^{n_{kl}-2} e^{-\zeta_{kl} r_C^2} \right) \left[ \int_0^\pi d\vartheta_C \sin(\vartheta_C) \int_0^{2\pi} d\varphi_C S_l^m(\vartheta_C, \varphi_C) \phi_b(\mathbf{r}_C) \right] \\ = \int_0^\infty dr_C \sum_{i=1}^{K_a} \sum_{j=1}^{K_b} d_{ia} d_{jb} e^{-\zeta_{ia} |\mathbf{CA}|^2 - \zeta_{jb} |\mathbf{CB}|^2} \left( \sum_{k=1}^{K_l} r_C^{n_{kl}} e^{-\eta r_C^2} \right) \\ \left[ \int_0^\pi d\vartheta_C \sin(\vartheta_C) \int_0^{2\pi} d\varphi_C x_A^{\alpha_x} y_A^{\alpha_y} z_A^{\alpha_z} e^{\mathbf{s}^1 \mathbf{r}_C} S_l^m(\vartheta_C, \varphi_C) \right] \\ \left[ \int_0^\pi d\vartheta_C \sin(\vartheta_C) \int_0^{2\pi} d\varphi_C x_B^{\beta_x} y_B^{\beta_y} z_B^{\beta_z} e^{\mathbf{s}^2 \mathbf{r}_C} S_l^m(\vartheta_C, \varphi_C) \right] \quad (3.53)$$

Dabei sind die Abkürzungen

$$\mathbf{s}_1 = -2\zeta_{ia}\mathbf{CA}, \quad \mathbf{s}_2 = -2\zeta_{jb}\mathbf{CB} \quad (3.54)$$

verwendet worden. Aufgrund der angularen Projektionsoperatoren sind zwei separate Winkelintegrationen notwendig, so dass diesmal zwei Exponentialterme,  $e^{\mathbf{s}_1\mathbf{r}c}$  und  $e^{\mathbf{s}_2\mathbf{r}c}$ , in Bessel-Funktionen entwickelt werden müssen. Anschließende Sortierung in reine Radialbeiträge  $Q_{\lambda_1\lambda_2}^{\alpha+\beta+n_{kl}}$  sowie Angularintegrale  $\Omega_{\lambda_1 lm}^{\alpha_x\alpha_y\alpha_z}$  und  $\Omega_{\lambda_2 lm}^{\beta_x\beta_y\beta_z}$  ergibt

$$\begin{aligned} \gamma_{ab} = & 16\pi^2 \sum_{\alpha_x=1}^{a_x} \sum_{\alpha_y=1}^{a_y} \sum_{\alpha_z=1}^{a_z} \begin{pmatrix} a_x \\ \alpha_x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_y \\ \alpha_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_z \\ \alpha_z \end{pmatrix} \mathbf{CA}_x^{a_x-\alpha_x} \mathbf{CA}_y^{a_y-\alpha_y} \mathbf{CA}_z^{a_z-\alpha_z} \\ & \sum_{\beta_x=1}^{b_x} \sum_{\beta_y=1}^{b_y} \sum_{\beta_z=1}^{b_z} \begin{pmatrix} b_x \\ \beta_x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_y \\ \beta_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_z \\ \beta_z \end{pmatrix} \mathbf{CB}_x^{b_x-\beta_x} \mathbf{CB}_y^{b_y-\beta_y} \mathbf{CB}_z^{b_z-\beta_z} \\ & \sum_{i=1}^{K_a} \sum_{j=1}^{K_b} d_{ia} d_{jb} e^{-\zeta_{ia}|\mathbf{CA}|^2 - \zeta_{jb}|\mathbf{CB}|^2} \\ & \sum_{\lambda_1=0}^{l+\alpha} \sum_{\lambda_2=0}^{l+\beta} \Omega_{\lambda_1 lm}^{\alpha_x\alpha_y\alpha_z}(\vartheta_{s_1}, \varphi_{s_1}) \Omega_{\lambda_2 lm}^{\beta_x\beta_y\beta_z}(\vartheta_{s_2}, \varphi_{s_2}) \\ & \sum_{k=1}^{K_l} d_{kl} Q_{\lambda_1\lambda_2}^{\alpha+\beta+n_{kl}}(s_1, s_2, \eta) . \end{aligned} \quad (3.55)$$

Wieder sind die Radialbeiträge in  $Q_{\lambda_1\lambda_2}^{\alpha+\beta+n_{kl}}$  zusammengefasst worden

$$Q_{\lambda_1\lambda_2}^N(s_1, s_2, \eta) = \int_0^\infty dr r^N e^{-\eta r^2} M_{\lambda_1}(s_1 r) M_{\lambda_2}(s_2 r) \quad (3.56)$$

und die Angularbeiträge in  $\Omega_{\lambda_1 lm}^{\alpha_x\alpha_y\alpha_z}$  und  $\Omega_{\lambda_2 lm}^{\beta_x\beta_y\beta_z}$ .

$$\Omega_{\lambda lm}^{ijk}(\vartheta_s, \varphi_s) = \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} S_{\lambda}^{\mu}(\vartheta_s, \varphi_s) \int_0^{\pi} d\vartheta \sin(\vartheta) \int_0^{2\pi} d\varphi \tilde{x}^i \tilde{y}^j \tilde{z}^k S_{\lambda}^{\mu}(\vartheta, \varphi) S_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (3.57)$$

Die obere Grenze für die Summen über  $\lambda_{1,2}$  in Gl. (3.55) ergeben sich aus der Bedingung, dass die Angularintegrale gleich Null werden für  $\lambda > l + i + j + k$ .<sup>[60]</sup> Die analytische Auswertung der winkelabhängigen Terme beginnt wieder mit der Anwendung von Gl. (3.49).

$$\begin{aligned} \Omega_{\lambda lm}^{ijk}(\vartheta_s, \varphi_s) = & \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} S_{\lambda}^{\mu}(\vartheta_s, \varphi_s) \sum_{l_x+l_y+l_z=l} u_{l_x l_y l_z}^{lm} \\ & \int_0^{\pi} d\vartheta \sin(\vartheta) \int_0^{2\pi} d\varphi \tilde{x}^{i+l_x} \tilde{y}^{j+l_y} \tilde{z}^{k+l_z} S_{\lambda}^{\mu}(\vartheta, \varphi) \end{aligned} \quad (3.58)$$

Als nächstes werden die Polynome in Kugelflächenfunktionen entwickelt,

$$\tilde{x}^i \tilde{y}^j \tilde{z}^k = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \langle S_l^m | \tilde{x}^i \tilde{y}^j \tilde{z}^k \rangle S_l^m = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l v_{ijk}^{lm} S_l^m \quad (3.59)$$

wodurch sich der Integralausdruck aufgrund der Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen vereinfacht.

$$\Omega_{\lambda lm}^{ijk}(\vartheta_s, \varphi_s) = \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} S_{\lambda}^{\mu}(\vartheta_s, \varphi_s) \sum_{l_x+l_y+l_z=l} u_{l_x l_y l_z}^{lm} v_{i+l_x, j+l_y, k+l_z}^{\lambda\mu} \quad (3.60)$$

Die Koeffizienten  $v_{i+l_x, j+l_y, k+l_z}^{\lambda\mu}$  können über die Beziehung

$$v_{ijk}^{lm} = \sum_{l_x=0}^l \sum_{l_y=0}^{l-l_x} u_{l_x, l_y, l-l_x-l_y}^{lm} \int_{\Omega} d\Omega \tilde{x}^{i+l_x} \tilde{y}^{j+l_y} \tilde{z}^{k+l-l_x-l_y} \quad (3.61)$$

berechnet werden.<sup>[60]</sup>

### 3.7.3 Berechnung der Radialintegrale

Die Radialintegration ist der aufwendigste Teil der ECP-Integralberechnung. Es sind verschiedene Ansätze vorgeschlagen worden, in denen entweder eine Potenzreihenentwicklung für die Bessel-Funktionen vorgenommen oder die Integration numerisch durchgeführt wird.<sup>[58]</sup> Im Folgenden wird auf die numerische Auswertung eingegangen, da sie abgesehen von der verhältnismäßig einfachen Computerimplementierung sowohl eine hohe numerische Stabilität als auch Effizienz bietet.<sup>[60]</sup>

Die numerische Integration der Typ-1-Radialintegrale stellt aufgrund ihrer geringen Anzahl kein größeres Problem dar. Im Fall der semilokalen Radialintegrale aber ist es sinnvoll, die Anzahl an Schritten in der Berechnung so gering wie möglich zu halten. Dazu werden zunächst die erweiterten Radialterme  $T_{\lambda_1 \lambda_2}^{\alpha+\beta}$  eingeführt.

$$T_{\lambda_1 \lambda_2}^{\alpha+\beta} = \sum_{i=1}^{K_a} \sum_{j=1}^{K_b} \sum_{k=1}^{K_l} d_{ia} d_{jb} d_{kl} e^{-\zeta_{ia} |\mathbf{CA}|^2 - \zeta_{jb} |\mathbf{CB}|^2} Q_{\lambda_1 \lambda_2}^{\alpha+\beta+n_{kl}}(s_1, s_2, \eta) \quad (3.62)$$

Der Ausdruck der Gl. (3.62) muss nur einmal für jede Kombination von Basisfunktionen, die zur gleichen Schale gehören, ausgewertet werden. Eine weitere Effizienzsteigerung kann erreicht werden, indem die vom Basissatz abhängenden Terme  $F_a^{\lambda}$

$$F_a^{\lambda}(r) = \sum_{i=1}^{K_a} d_{ia} M_{\lambda}(2\zeta_{ia} |\mathbf{CA}| r) e^{-\zeta_{ia}(r^2 + |\mathbf{CA}|^2)} \quad (3.63)$$

zusammengefasst und zu Beginn der Integralberechnung einmalig ausgewertet und abgespeichert werden.

$$T_{\lambda_1 \lambda_2}^{\alpha+\beta} = \int_0^{\infty} dr F_a^{\lambda_1}(r) F_b^{\lambda_2}(r) \sum_{k=1}^{K_l} d_{kl} r^{\alpha+\beta+n_{kl}} e^{-\zeta_{kl} r^2} \quad (3.64)$$

Durch die Vermeidung von Doppelberechnungen reduziert sich die Anzahl an notwendigen Berechnungen von  $F_a^{\lambda}$  auf  $N_F = N_{\text{Schalen}} \times (L_{\text{Basis}}^{\max} + L)$ .<sup>[60]</sup>

### 3.7.4 Gauß-Chebyshev-Quadratur

Für die numerische Integration der Radialteile wird die Gauß-Chebyshev-Quadratur verwendet, welche eine Approximation für das Integral einer Funktion der Form  $f(x)\sqrt{1-x^2}$  auf dem

Intervall  $[-1,1]$  liefert.

$$\int_{-1}^1 dx f(x) \sqrt{1-x^2} \approx \sum_{i=1}^n \omega_i^n f(x_i^n) \quad (3.65)$$

Die Wichtungsfaktoren  $\omega_i^n$  und die Abszissen  $x_i^n$  sind gegeben über

$$\omega_i^n = \frac{\pi}{n+1} \sin^2 \left( \frac{i\pi}{n+1} \right) \quad (3.66)$$

$$x_i^n = \cos \left( \frac{i\pi}{n+1} \right) . \quad (3.67)$$

Durch Übergang zur Variablen  $z$  gemäß der Vorschrift

$$x(z) = 1 + \frac{2}{\pi} \left( \left[ 1 + \frac{2}{3}(1-z^2) \right] z \sqrt{1-z^2} - \arccos(z) \right) \quad (3.68)$$

kann das Integral  $I$  einer beliebigen Funktion  $f(x)$  auf die benötigte Form gebracht werden.

$$I = \int_{-1}^1 dx f(x) = \frac{16}{3\pi} \int_{-1}^1 dz f(z) (1-z^2) \sqrt{1-z^2} \approx \sum_{i=1}^n \omega_i^n f(x_i^n) \equiv I_n \quad (3.69)$$

Die Abszissen und Wichtungsfaktoren werden jetzt über die Beziehungen

$$x_i^n = 1 + \frac{2}{\pi} \left( 1 + \frac{2}{3} \sin^2 \left( \frac{i\pi}{n+1} \right) \right) \cos \left( \frac{i\pi}{n+1} \right) \sin \left( \frac{i\pi}{n+1} \right) - \frac{2i}{n+1} \quad (3.70)$$

$$\omega_i^n = \frac{16}{3(n+1)} \sin^4 \left( \frac{i\pi}{n+1} \right) \quad (3.71)$$

erhalten.

Bevor die numerische Integration des semilokalen Radialintegrals der Gl. (3.62) unter Verwendung der tabellierten Werte  $F_a^\lambda(r)$  erfolgen kann, muss eine Transformation der Abszissen der Gl. (3.70) vom Intervall  $[-1,1]$  in den Bereich  $[0,\infty[$  erfolgen. Dies gelingt mit der logarithmischen Transformation

$$r_i = \frac{1}{\ln 2} \ln \left( \frac{2}{1-x_i} \right) \quad \Leftrightarrow \quad x_i = 1 - 2^{1-r_i} , \quad (3.72)$$

einer parameterfreien Version des ursprünglich von Treutler und Ahlrichs vorgeschlagenen Verfahrens.<sup>[60,61]</sup> Die numerische Integration erfolgt dann mit einer Variante der Gauß-Chebyshev-Quadratur, die auf Pérez-Jordá, San-Fabian und Moscardó zurückgeht.<sup>[62,63]</sup> Die Summe für die Integralapproximation über  $(2n+1)$  Abszissenwerte wird hierzu in gerade und ungerade Terme unterteilt.

$$I_{2n+1} = \sum_{i=1}^n \omega_{2i}^{2n+1} f(x_{2i}^{2n+1}) + \sum_{i=0}^n \omega_{2i+1}^{2n+1} f(x_{2i+1}^{2n+1}) \quad (3.73)$$

Aufgrund der Relationen

$$x_{2i}^{2n+1} = x_i^n \quad \omega_{2i}^{2n+1} = \frac{1}{2} \omega_i^n \quad (3.74)$$

kann der Ausdruck für  $I_{2n+1}$  umgestellt werden zu

$$I_{2n+1} = \frac{1}{2} I_n + \sum_{i=0}^n \omega_{2i+1}^{2n+1} f(x_{2i+1}^{2n+1}). \quad (3.75)$$

Diese Beziehung wird genutzt, um die Integralapproximation  $I_n$  sukzessive zu verbessern: Ist nach  $n$  Schritten keine Konvergenz erreicht, so müssen nur  $(n+1)$  weitere Terme  $\omega_{2i+1}^{2n+1} f(x_{2i+1}^{2n+1})$  ausgewertet werden, um  $I_{2n+1}$  zu erhalten. Auf diese Weise wird im Verlauf der Integration die Folge  $I_1, I_3, I_7, \dots, I_{2n+1}$  gebildet. Zur Beurteilung der Konvergenz kann näherungsweise die Beziehung

$$(I_{2n+1} - I_n)^2 \leq \left| I_{2n+1} - I_{(n-1)/2} \right| \epsilon \quad (3.76)$$

verwendet werden, wobei  $\epsilon$  die gewünschte Toleranz angibt.<sup>[62]</sup>

In seltenen Fällen kann es dazu kommen, dass der Integrand von  $T_{\lambda_1 \lambda_2}^{\alpha+\beta}$  nur auf einem sehr schmalen Intervall  $[r_{\min}, r_{\max}]$  von Null nennenswert verschiedene Werte hat.<sup>[60]</sup> Dann liefert die Mehrzahl an Abszissen keinen Beitrag zur Integralapproximation, so dass die numerische Integration über die Terme  $F_a^\lambda$  nicht konvergiert. Es ist in diesem Fall erforderlich, die Integrationsgrenzen auf den wesentlichen Bereich des Integranden anzupassen.

$$2r_i = (r_{\max} - r_{\min})x_i + r_{\max} + r_{\min} \quad (3.77)$$

Im Anschluss wird die numerische Integration direkt über die primitiven Gaußfunktionen durchgeführt, da für die neuen Abszissen  $r_i$  keine abgespeicherten Werte für  $F_a^\lambda$  vorliegen. Die Quadratur erfolgt diesmal nach einem etwas abgewandelten Schema, welches eine konservativere Fehlerabschätzung ermöglicht.<sup>[63]</sup> Zusätzlich zu der Folge an Integralnäherungen  $I_1, I_3, I_7, \dots, I_{2n+1}$  wird die Folge  $I_2, I_5, I_{11}, \dots, I_{2m+1}$  berechnet, wobei die Abszissen

$$x_i^n = \cos\left(\frac{i\pi}{n+1}\right) = \cos\left(\frac{3i\pi}{2m+2}\right) = x_{3i}^{2m+1} \quad (3.78)$$

sowohl für die Berechnung von  $I_n$  als auch von  $I_{2m+1}$  benötigt werden. Für die Wichtungsfaktoren ergibt sich entsprechend die Beziehung

$$\omega_i^n = \frac{2}{3} \omega_{3i}^{2m+1}. \quad (3.79)$$

Da alle Abszissen von  $I_n$  auch Abszissen von  $I_{2m+1}$  sind, kann für die Berechnung der  $(2m+1)$ -Quadratur die Folge  $I_2, I_5, I_3, \dots, I_{(n-1)/2}, I_m, I_n, I_{2m+1}$  herangezogen werden, was eine sukzessive Verbesserung der Integralapproximation erlaubt. Dazu wird unter Berücksichtigung von Gl. (3.75) zunächst der Ausdruck für  $I_{2m+1}$  folgendermaßen umgeschrieben.

$$\begin{aligned} I_{2m+1} &= \frac{1}{2} I_m + \sum_{i=0}^{(m-2)/3} \omega_{6i+3}^{2m+1} f(x_{6i+3}^{2m+1}) \\ &+ \sum_{i=0}^{(m-2)/3} \omega_{6i+1}^{2m+1} f(x_{6i+1}^{2m+1}) + \sum_{i=0}^{(m-2)/3} \omega_{6i+5}^{2m+1} f(x_{6i+5}^{2m+1}) \end{aligned} \quad (3.80)$$

Der zweite Summand ergibt sich unter Verwendung der Gl. (3.78), (3.79) und (3.75) als

Summe aus bereits zuvor berechneten Integralnaherungen.

$$\sum_{i=0}^{(m-2)/3} \omega_{6i+3}^{2m+1} f(x_{6i+3}^{2m+1}) = \frac{2}{3} \sum_{i=0}^{(n-1)/2} \omega_{2i+1}^n f(x_{2i+1}^n) = \frac{1}{3} (2I_n - I_{(n-1)/2}) \quad (3.81)$$

Damit müssen für die Ermittlung von  $I_{2m+1}$  lediglich  $\frac{2}{3}(m-2)$  weitere Funktionswerte berechnet werden.

$$I_{2m+1} = \frac{1}{2} I_m + \frac{1}{3} (2I_n - I_{(n-1)/2}) + \sum_{i=0}^{(m-2)/3} (\omega_{6i+1}^{2m+1} f(x_{6i+1}^{2m+1}) + \omega_{6i+5}^{2m+1} f(x_{6i+5}^{2m+1})) \quad (3.82)$$

Abweichend vom ersten Verfahren wird die Fehlerabschätzung jetzt über die konservativeren Bedingungen

$$\epsilon > |I_{2m+1} - I_m| \quad \text{oder} \quad \epsilon > |I_m - I_n| \quad (3.83)$$

vorgenommen, je nachdem, welche Integralapproximation ( $I_{2m+1}$  oder  $I_n$ ) zuletzt berechnet worden ist. Hier zeigt sich der Vorteil gegenüber dem zuerst aufgeführten Ansatz, der ausschließlich auf der Folge  $I_1, I_3, I_7, \dots, I_{2n+1}$  basiert: Angenommen, die Quadratur  $I_{2n+1}$  sei mit Blick auf die weniger strikte Fehlerabschätzung der Gl. (3.76) bereits eine hinreichende Näherung für das Integral  $I$ . Dann ist es trotzdem möglich, dass die konservativeren Bedingungen der Gl. (3.83) noch nicht erfüllt sind, was zwangsläufig die Berechnung weiterer Glieder  $I_{4n+3}, \dots$  bedeutet. Da sich mit jeder nächsten Integralnaherung die Anzahl an Abszissen ungefähr verdoppelt, kann sich die benötigte Rechenzeit durch die genauere Fehlerbestimmung deutlich erhöhen. Bei der Verwendung zweier Folgen  $I_1, I_3, \dots, I_n$  und  $I_2, I_5, \dots, I_m, I_{2m+1}$  hingegen steigt die Anzahl an Punkten für den Schritt  $I_m \rightarrow I_n$  ungefähr um den Faktor  $4/3$  an und für den Schritt  $I_n \rightarrow I_{2m+1}$  um den Faktor  $3/2$ . Folglich müssen bei Verwendung des auf zwei Folgen basierenden Verfahrens weniger Funktionswerte ausgewertet werden, bis eine erneute Überprüfung der Konvergenz erfolgt. Da zum einen die Ermittlung der Funktionswerte im Allgemeinen rechenzeitbestimmend ist und zum anderen die Anzahl an Gitterpunkten mit zunehmenden Werten von  $n$  und  $m$  schnell ansteigt, ist dieses Verfahren bei anspruchsvollen Integranden vorteilhaft.

### 3.8 Analytische Ableitungen der ECP-Integrale

Für die Berechnung des Gradienten werden die ersten Ableitungen der ECP-Integrale nach den Kernkoordinaten  $R_i$  ( $i = x, y, z$ ) benötigt, so dass in einem System aus  $N$  Atomkernen  $3N$  verschiedene Ableitungen ermittelt werden müssen.

$$\frac{\partial V_{ab}^{\text{eff}}}{\partial R_i} = \left\langle \frac{\partial \phi_a}{\partial R_i} \left| \hat{V}^{\text{eff}} \right| \phi_b \right\rangle + \left\langle \phi_a \left| \frac{\partial \hat{V}^{\text{eff}}}{\partial R_i} \right| \phi_b \right\rangle + \left\langle \phi_a \left| \hat{V}^{\text{eff}} \right| \frac{\partial \phi_b}{\partial R_i} \right\rangle \quad (3.84)$$

Um die komplizierte Auswertung der Ableitung des Potentials zu vermeiden, kann das Prinzip der Translationsinvarianz ausgenutzt werden, wonach ein  $M$ -Zentren-Integral  $I$  bei einer Verschiebung der Kerne entlang des Vektors  $\mathbf{T}$  unverändert bleiben muss.<sup>[64, 65]</sup>

$$I(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) = I(\mathbf{R}_1 - \mathbf{T}, \mathbf{R}_2 - \mathbf{T}, \dots, \mathbf{R}_M - \mathbf{T}) \quad (3.85)$$

Im Fall einer infinitesimalen Translation kann die rechte Seite der Gl. (3.85) in eine Taylorreihe entwickelt werden.

$$I(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) = I(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) - \sum_{i=x,y,z} T_i \sum_{A=1}^M \frac{\partial I}{\partial R_{A,i}} + \dots \quad (3.86)$$

Damit diese Gleichung erfüllt sein kann, müssen die linear unabhängigen partiellen Ableitungen von  $I$  die Beziehung

$$\sum_{A=1}^M \frac{\partial I}{\partial R_{A,i}} = 0 \quad (3.87)$$

erfüllen. Für die hier nicht berücksichtigten Terme höherer Ordnung ergeben sich analoge Ausdrücke.<sup>[65]</sup> Die ECP-Integrale umfassen bis zu  $M = 3$  unterschiedliche atomare Zentren, wobei wie zuvor die Basisfunktionen an den Atompositionen  $\mathbf{A}$  und  $\mathbf{B}$  und das Pseudopotential an Atom  $\mathbf{C}$  lokalisiert sein sollen. Durch Kombination von Gl. (3.87) mit dem Gradienten in Gl. (3.84) ist ersichtlich, dass die Ableitung des Potentials durch Terme, die nur die Ableitungen der Basisfunktionen enthalten, ersetzt werden kann.

$$\left\langle \phi_a \left| \frac{\partial \hat{V}^{\text{eff}}}{\partial C_i} \right| \phi_b \right\rangle = - \left\langle \frac{\partial \phi_a}{\partial A_i} \left| \hat{V}^{\text{eff}} \right| \phi_b \right\rangle - \left\langle \phi_a \left| \hat{V}^{\text{eff}} \right| \frac{\partial \phi_b}{\partial B_i} \right\rangle \quad (3.88)$$

Damit verbleibt die Bestimmung der Ausdrücke für die Ableitung einer KGF bezüglich ihrer Kernkoordinaten. Der Gradient hat die Form

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_a}{\partial A_x} = & -a_x(x - A_x)^{a_x-1}(y - A_y)^{a_y}(z - A_z)^{a_z} \sum_{i=1}^{K_a} d_{ia} e^{-\zeta_{ia}(\mathbf{r}-\mathbf{A})^2} \\ & + 2(x - A_x)^{a_x+1}(y - A_y)^{a_y}(z - A_z)^{a_z} \sum_{i=1}^{K_a} d_{ia} \zeta_{ia} e^{-\zeta_{ia}(\mathbf{r}-\mathbf{A})^2} \end{aligned} \quad (3.89)$$

mit analogen Beziehungen für die übrigen kartesischen Variablen. Aus Gl. (3.89) geht unmittelbar hervor, dass für die Berücksichtigung von Ableitungen beliebiger Ordnung nur geringe Änderungen in den ECP-Integralalgorithmen vorgenommen werden müssen. Die Ableitung einer KGF ergibt stets eine Linearkombination aus Gaußfunktionen mit veränderten Exponenten bezüglich der kartesischen Polynome (in Gl. (3.89) sind dies die Komponenten  $a_x - 1$  und  $a_x + 1$ ). Während bei der Berechnung des Gradienten nur Verschiebungen um  $+1$  oder  $-1$  vorkommen, treten bei höheren Ableitungen weitere Unterschiede bezüglich der Exponenten auf.

In der Radialintegration besteht die einzige notwendige Änderung in der Bereitstellung eines zusätzlichen Faktors  $\zeta_{ia}^n$ , der im Fall einer positiven Verschiebung  $+n$  benötigt wird. Daher sind in allen Fällen, in denen Ableitungen berechnet werden, für jede Schalenkombination mehrere Durchläufe des ECP-Integrators notwendig (z.B. im Fall der Gradientenberechnung die um  $+1/-1$  modifizierte Exponenten an jedem Zentrum  $\mathbf{A}, \mathbf{B}$ ).

Explizite Ausdrücke für die ersten und zweiten Ableitungen sind bereits publiziert worden<sup>[66,67]</sup> und sollen daher an dieser Stelle nicht erneut aufgeführt werden.

### 3.9 Implementierung

Die in den vorigen Abschnitten dargestellten Gleichungen zur Berechnung der ECP-Integrale  $\chi_{ab}$  und  $\gamma_{ab}$  wurden einerseits im Quantenchemieprogramm ORCA<sup>[68]</sup> sowie andererseits in der frei verfügbaren Programmbibliothek libECP<sup>[69]</sup> implementiert.

Die beiden Varianten basieren bis auf technische Details auf den gleichen Algorithmen. Eine Ausnahme bildet die numerische Integration der Radialintegrale: Während in der ORCA-Implementierung noch die zuerst vorgestellte Gauß-Chebyshev-Quadratur der Gln. (3.75) und (3.76) sowohl für die Berechnung über die  $F_a^\lambda$ -Terme gemäß Gl. (3.63) als auch für die Integration über primitive Gaußfunktionen angewandt wird, erfolgt in libECP die Integration über die Primitiven nach dem zweiten Integrationsverfahren.

Die analytische Typ-2-Winkelintegration wird in zwei Schritten durchgeführt. Zunächst wird das Angularintegral der Gl. (3.57)

$$\omega_{\lambda\mu lm}^{ijk} = \int_0^\pi d\vartheta \sin(\vartheta) \int_0^{2\pi} d\varphi \tilde{x}^i \tilde{y}^j \tilde{z}^k S_\lambda^\mu(\vartheta, \varphi) S_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (3.90)$$

für alle Kombinationen  $i + j + k \in [0, L_{\max}^{\text{Basis}}]$  und alle Werte  $0 \leq \lambda \leq L + L_{\max}^{\text{Basis}}$ ,  $-\lambda \leq \mu \leq \lambda$ ,  $0 \leq l \leq L$  und  $-l \leq m \leq l$  berechnet und abgespeichert. Die insgesamt zu berechnende Anzahl an Angulartermen wird dabei aufgrund der Beziehung

$$\omega_{\lambda\mu lm}^{ijk} = \omega_{lm\lambda\mu}^{ijk} \quad (3.91)$$

noch reduziert. Da zudem die Koeffizienten  $v_{i+l_x, j+l_y, k+l_z}^{\lambda\mu}$  der Gl. (3.60) gleich Null sind für den Fall, dass  $i + j + k + l - \lambda$  ungerade ist, verringert sich die Anzahl tatsächlich auszuwertender Terme weiter.<sup>[60]</sup> Als zweiter Schritt wird dann der vollständige Winkelbeitrag gemäß Gl. (3.57) für jede Schale ausgewertet.

Bei der Berechnung der Radialintegrale ist die numerisch exakte Bestimmung der Bessel-Funktionswerte  $M_\lambda$  von großer Bedeutung. Da der Funktionswert von  $M_\lambda$  exponentiell ansteigt, können insbesondere bei großen Argumenten numerische Probleme auftreten.<sup>[60]</sup> Dies kann durch Multiplikation mit einem exponentiellen Faktor

$$K_\lambda(z) = e^{-z} M_\lambda(z) \quad (z \geq 0) \quad (3.92)$$

vermieden werden, da so der Wertebereich auf das Intervall  $[0, 1]$  beschränkt wird. Die  $F_a^\lambda$ -Terme müssen in diesem Fall über die Funktion  $K_\lambda$  berechnet werden.

$$F_a^\lambda = \sum_{i=1}^{K_a} d_{ia} K_\lambda(2\zeta_{ia} |\mathbf{CA}| r) e^{-\zeta_{ia}(r^2 - |\mathbf{CA}|^2)} \quad (3.93)$$

Bei der numerischen Berechnung der Funktionswerte von  $K_\lambda$  werden drei Fälle unterschieden. Für große Argumente ( $z > 16$ ) wird  $K_\lambda(z)$  gemäß der Formel

$$K_\lambda(z) \approx \frac{1}{2z} \sum_{k=0}^{\lambda} \frac{(\lambda + k)!}{k!(\lambda - k)!(-2z)^k} \quad (3.94)$$

genähert. Für sehr kleine Argumente ( $z < 10^{-7}$ ) wird die Beziehung

$$K_\lambda(z) \approx \frac{(1 - z)z^\lambda}{(2\lambda + 1)!!} \quad (3.95)$$

verwendet. Im verbleibenden Bereich wird  $K_\lambda$  in eine Taylorreihe entwickelt, die nach wenigen Gliedern abgebrochen werden kann. Die dabei benötigten Ableitungen  $K_\lambda^{(n)}$  sind über die Rekursionsformel

$$K_\lambda^{(n+1)}(z) = \frac{\lambda}{2\lambda+1} K_{\lambda-1}^{(n)}(z) + \frac{\lambda+1}{2\lambda+1} K_{\lambda+1}^{(n)}(z) \quad (3.96)$$

zugänglich.

### 3.10 ECP-Parametrisierungen

Durch Linearkombination von Rumpf- und Valenzorbitalen analog Gl. (3.3) kann das Auftreten radialer Knoten im Rumpfbereich unterbunden werden. Es zeigte sich allerdings in frühen ECP-Entwicklungen, dass die erhaltenen Pseudoorbitale nach Renormierung zu stark kontrahiert waren im Vergleich zu den ursprünglichen Valenzorbitalen.<sup>[57,70]</sup> Dies hatte eine verringerte Coulomb-Abstoßung in der Valenzregion zur Folge und führte zu Fehlern in molekularen Rechnungen, die sich beispielweise in Form deutlich verkürzter Bindungslängen bemerkbar machten.<sup>[71]</sup>

Zur Lösung dieses Problems wurde die Verwendung Form-angepasster Pseudoorbitale vorgeschlagen, die im Bereich der Valenz ( $r \geq r_c$ ,  $r_c$ : Rumpfradius) die gleiche Form wie die ursprünglichen Valenzorbitale haben, während der Rumpffanteil ( $r < r_c$ ) durch eine gleichförmige, knotenlose Polynomentwicklung ersetzt wird.<sup>[70]</sup> Das Polynom wird über freie Parameter so eingestellt, dass das Pseudoorbital Normierungs- und Kontinuitätsbedingungen am Punkt  $r_c$  erfüllt. Unter Verwendung der generierten Pseudoorbitale und der zugehörigen Orbitalenergien kann das bislang unbekannte Pseudopotential analog Gl. (3.26) für jeden Wert von  $l$  bestimmt werden. Die auf diese Weise erhaltenen Potentiale liegen zunächst in tabellierter Form vor und werden anschließend als Linearkombinationen aus Gaußfunktionen gemäß der Gln. (3.34) und (3.35) dargestellt. Bekannte Parametrisierungen, die auf diese Weise generiert worden sind, gehen beispielsweise auf Hay und Wadt (LANL-ECP<sup>[72-74]</sup>) und Christiansen, Ermler et al.<sup>[42,75-82]</sup> zurück. Durch die Inversion der Fockgleichungen, die bei dieser Technik zur Erzeugung Drehimpuls-abhängiger Pseudopotentiale durchgeführt werden muss, wird meistens eine große Zahl an Gaußfunktionen benötigt. Eine Ausnahme bilden hier die kompakten ECPs der Toulouse-Gruppe.<sup>[83-85]</sup>

Sofern eine skalar- oder quasi-relativistische HF- oder eine Dirac-HF-Rechnung zur Erzeugung der Referenzdaten durchgeführt worden ist, treten die relativistischen Effekte in späteren Pseudopotentialrechnungen indirekt durch die Form des Pseudoorbitals sowie die Orbitalenergien wieder auf.<sup>[40]</sup> In molekularen Rechnungen werden die entsprechenden AE-Valenzorbitale zu verschiedenen  $l$ -Quantenzahlen für  $r \geq r_c$  sowie die zugehörigen Orbitalenergien in der Regel mit hoher Genauigkeit reproduziert.

In Energie-konsistenten Pseudopotentialen hingegen werden die adjustierbaren Parameter so gewählt, dass bestimmte quantenmechanische Observablen reproduziert werden. Die Anpassung der Gauß-Entwicklung erfolgt nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und liefert verglichen mit dem oben beschriebenen Verfahren in der Regel kleinere Kontraktionslängen  $K_l$ .<sup>[86]</sup> Die Referenzwerte werden üblicherweise aus Multi- und Einzel-Referenz-Rechnungen auf HF- und Dirac-HF-Niveau erhalten, in denen Valenzenergien für eine große Anzahl an elektronischen Konfigurationen und Zuständen des neutralen Atoms sowie niedrig geladener Ionen berechnet werden.<sup>[40]</sup> Die bekannteste und vollständigste Parametrisierung Energie-konsistenter ECPs geht auf Arbeitsgruppen an den Universitäten in Stuttgart, Dresden und Köln zurück (SD<sup>[87-107]</sup>). Eine aktuelle Entwicklung stellen die *ab initio*-ECPs dar, die von Dolg und Mitarbeitern speziell zur Verwendung in Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen generiert worden sind (Cai<sup>[108,109]</sup>).

### 3.11 Schlussfolgerungen

In diesem Kapitel wurde ein Algorithmus zur Berechnung von ECP-Integralen vorgestellt und im Rahmen der libECP-Implementierung realisiert. Da das Verfahren keine Einschränkungen bezüglich des Drehimpulses oder der Radialexponenten aufweist, können vielgenutzte Parametersammlungen wie beispielsweise die LANL- oder die SD-ECPs direkt genutzt werden.

Eine Besonderheit von ECPs im Vergleich zu Pseudopotentialen, wie sie beispielsweise in Verbindung mit ebenen Wellen eingesetzt werden, besteht in der einfachen Erweiterbarkeit der Valenzregion auf die sogenannten „*Semi-Core*“-Orbitale. Dies ist insbesondere für Systeme mit Übergangsmetallen von Bedeutung, während für Hauptgruppenelemente häufig eine einfache und intuitive Trennung in Rumpf- und Valenzschalen genügt. Beispielsweise können bei Kohlenstoff gute Ergebnisse durch Berücksichtigung der  $2s$ - und  $2p$ -Valenzorbitale erzielt werden, wenn die  $1s$ -Schale durch ein Pseudopotential ersetzt wird.<sup>[40]</sup>

Bei Nebengruppenelementen hingegen reicht es häufig nicht aus, nur eine minimale Valenzschale explizit in die Rechnung miteinzubeziehen. So führt die Betrachtung von Titan als System mit vier Valenzelektronen ( $3d^2, 4s^2$ ) im Allgemeinen nicht zu quantitativ verwertbaren Ergebnissen.<sup>[41]</sup> Der Grund dafür ist die Anwesenheit der nicht vollständig besetzten  $3d$ -Valenzschalen, deren Hauptquantenzahl bereits in den Rumpforbitalen ( $3s, 3p$ ) vorkommt: Das Maximum der radialen Dichte der Ti  $3d$ -Schale liegt in der Nähe der Maxima der  $3s$ - und  $3p$ -Schale. Daher kann eine Veränderung in der Valenzelektronenkonfiguration, beispielsweise durch einen angeregten Zustand oder die Ausbildung einer chemischen Bindung hervorgerufen, zu einer deutlich unterschiedlichen Kernabschirmung für die  $3s$ - und  $3p$ -Orbitale führen.<sup>[42]</sup> Eine verlässlichere Trennung in Rumpf- und Valenzschalen erfolgt daher auf der Basis der Hauptquantenzahl, d.h. bei Ti müssen die „*Semi-Core*“-Orbitale  $3s$  und  $3p$  in die Valenz einbezogen werden. Solche Pseudopotentiale werden als *Small-Core*(SC)-ECPs bezeichnet und in den folgenden Kapiteln bevorzugt bei der Berechnung von Übergangsmetallverbindungen eingesetzt.



## 4 Benchmark: Strukturoptimierungen von Molekülen und Festkörpern

Zur Beurteilung der Qualität von Ergebnissen, die in quantenchemischen Rechnungen auf Dichtefunktionalniveau erreichbar sind, werden im Folgenden Resultate aus Strukturoptimierungen von einerseits molekularen und andererseits kristallinen Systemen diskutiert. Dazu werden für eine Reihe von Übergangsmetallverbindungen mittlere und absolute Abweichungen der aus DFT-Rechnungen erhaltenen Strukturdaten von den jeweiligen experimentellen Werten herangezogen. Der molekulare Referenzsatz umfasst Komplexverbindungen der Übergangsmetalle (erste bis dritte Reihe) und geht auf eine Studie zurück, die in Kooperation mit Professor Dr. Michael Bühl entstanden ist.<sup>[8]</sup> Für die Festkörperphasen wurde eine Auswahl an binären kristallinen Nitriden, Oxiden und Fluoriden der 3d-Elemente berücksichtigt.

Alle Rechnungen wurden mit ausgewählten Dichtefunktionalen bzw. Hybridmethoden durchgeführt. Eine Abschätzung des Fehlers in Rechnungen mit ECPs, der auf die *Frozen-Core*-Näherung zurückzuführen ist, erfolgt durch Vergleich mit All-Elektronen(AE)-Rechnungen. Im Fall der molekularen Systeme ermöglicht der Vergleich mit den Resultaten aus skalarrelativistischen AE-Rechnungen eine direkte Beurteilung, inwiefern relativistische Effekte durch entsprechend parametrisierte ECPs korrekt wiedergegeben werden.

### 4.1 Molekulare Übergangsmetallkomplexe

Für einen Referenzsatz, bestehend aus 76 Komplexverbindungen der Übergangsmetalle (3d: 32, 4d: 19, 5d: 25), wurden Geometrieoptimierungen auf Dichtefunktionalniveau durchgeführt.<sup>[8]</sup> Analog zu früheren Arbeiten von Helgaker et al.<sup>[110,111]</sup> wurde die Auswirkung verschiedener Kombinationen von Dichtefunktionalen und Pseudopotentialen bzw. AE-Basissätzen untersucht, indem mittlere und absolute Fehler sowie Standardabweichungen der berechneten Bindungslängen von den experimentellen Referenzwerten ermittelt wurden.

Für die gewählten Komplexverbindungen liegen ausnahmslos hochwertige experimentelle Strukturdaten vor, die entweder über Elektronenbeugung in der Gasphase, Mikrowellen- oder hochauflösende Ramanspektroskopie erhalten worden sind (vgl. Tab. 4.1).<sup>[8,112,113]</sup> Zudem wurden lediglich Komplexverbindungen berücksichtigt, bei denen zumindest eine Metall-Ligand-Bindungslänge mit einer Genauigkeit von mindestens 1 pm experimentell bestimmt worden ist. Die Anzahl an unterschiedlichen Bindungstypen umfasst neben hochgeladenen Metallionen mit entsprechend elektronegativen Liganden auch organometallische Verbindungen, Komplexe mit Hydrid- oder Phosphin-Liganden und Metall-Metall-Bindungen. Bei einigen Komplexen konnten formal nicht-äquivalente Bindungslängen experimentell nicht separat aufgelöst werden, so dass lediglich Mittelwerte berücksichtigt werden konnten. In diesen Fällen sind die zugehörigen Einträge in Tab. 4.1 mit dem Superskript „*mean*“ gekennzeichnet.

#### 4.1.1 ECPs, Basissätze und Methoden

Die Geometrieoptimierungen mit SD-ECP und LANL/LANLDZ (nur 4d- und 5d-Komplexe) sowie ein Teil der nicht-relativistischen AE-Rechnungen (nur 3d-Komplexe) wurden von

**Tabelle 4.1:** Experimentell ermittelte Bindungslängen  $r$  (pm) von Komplexverbindungen der Übergangsmetalle in der Gasphase. Für jede Verbindung ist die Multiplizität (Mult.) angegeben.

Verbindung (Mult.)	Parameter	$r$ (pm)	Ref.	(Fortsetzung)			
Sc(acac) <sub>3</sub> (1)	$r(\text{Sc-O})$	207,6(4)	[115]	MoF <sub>6</sub> (1)	$r(\text{Mo-F})$	182,0(3)	[152]
TiCl <sub>4</sub> (1)	$r(\text{Ti-Cl})$	216,9	[116]	MoOF <sub>4</sub> (1)	$r(\text{Mo=O})$	165,0(7)	[153]
TiMeCl <sub>3</sub> (1)	$r(\text{Ti-C})$	204,7(6)	[117]		$r(\text{Mo-F})$	183,6(3)	
				MoOCl <sub>4</sub> (1)	$r(\text{Mo=O})$	165,8(5)	[154]
TiMe <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1)	$r(\text{Ti-C})$	205,8(4)	[118]		$r(\text{Mo-Cl})$	227,9(3)	
	$r(\text{Ti-Cl})$	219,6(3)		MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1)	$r(\text{Mo=O})$	168,6(4)	[155]
Ti(BD <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (2)	$r(\text{Ti-B})$	217,5(4)	[119]		$r(\text{Mo-Cl})$	225,8(3)	
	$r(\text{Ti-D}^{br})$	198,4(5)		Mo <sub>2</sub> (OAc) <sub>4</sub> (1)	$r(\text{Mo}^{\text{IV}}\text{-Mo})$	207,9(3)	[156]
VOF <sub>3</sub> (1)	$r(\text{V=O})$	157,0(5)	[120]		$r(\text{Mo-O})$	210,8(3)	
	$r(\text{V-F})$	172,9(2)		Mo(CO) <sub>6</sub> (1)	$r(\text{Mo-C})$	206,3(3)	[157]
VF <sub>5</sub> (1)	$r(\text{V-F}^{ax})$	173,4(7)	[121]	RuO <sub>4</sub> (1)	$r(\text{Ru=O})$	170,6(3)	[158]
	$r(\text{V-F}^{eq})$	170,8(5)		Ru(CO) <sub>5</sub> (1)	$r(\text{Ru-C}^{ax})$	195,0(9)	[159]
VOCl <sub>3</sub> (1)	$r(\text{V=O})$	157,3(8)	[122]		$r(\text{Ru-C}^{eq})$	196,9(3)	
	$r(\text{V-Cl})$	213,8(2)		RuCp <sub>2</sub> (1)	$r(\text{Ru-C})$	219,6(3)	[135]
V(NMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (2)	$r(\text{V-N})$	187,9(4)	[123]	Rh(NO)(PF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1)	$r(\text{Rh-P})$	224,5(5)	[160]
V(Cp)(CO) <sub>4</sub> (1)	$r(\text{V-C}^{\text{CO}})$	196,3(7)	[124]	RhCp(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (1)	$r(\text{Rh-C}^{\text{Cp}})$	226,3(2)	[161]
CrO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (1)	$r(\text{Cr=O})$	157,4(2)	[125]		$r(\text{Rh-C}^{\text{C}_2\text{H}_4})$	210,9(2)	
	$r(\text{Cr-F})$	171,9(2)		CdMe (2)	$r(\text{Cd-C})$	222,1(7)	[162]
CrO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1)	$r(\text{Cr=O})$	157,7(2)	[126]	CdMe <sub>2</sub> (1)	$r(\text{Cd-C})$	211,2(4)	[163]
	$r(\text{Cr-Cl})$	212,2(2)		HfCl <sub>4</sub> (1)	$r(\text{Hf-Cl})$	231,6(5)	[164]
CrO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1)	$r(\text{Cr=O})$	158,4(2)	[127]	Hf(BH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (1)	$r(\text{Hf-B})$	231,4(2)	[165]
	$r(\text{Cr-O})$	195,4(5)			$r(\text{Hf-H}^{br})$	221,5(7)	
Cr(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (1)	$r(\text{Cr-C})$	215,0(2)	[128]	TaCl <sub>5</sub> (1)	$r(\text{Ta-Cl})^{mean}$	228,5(2)	[166]
Cr(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )(CO) <sub>3</sub> (1)	$r(\text{Cr-C}^{Ar})$	220,8(6)	[129]	TaMe <sub>3</sub> F <sub>2</sub> (1)	$r(\text{Ta-C})$	212,5(5)	[167]
	$r(\text{Cr-C}^{\text{CO}})$	186,3(5)			$r(\text{Ta-F})$	186,3(4)	
Cr(NO) <sub>4</sub> (1)	$r(\text{Cr-N})$	175,0(2)	[130]	WF <sub>6</sub> (1)	$r(\text{W-F})$	182,9(2)	[168]
MnO <sub>3</sub> F (1)	$r(\text{Mn=O})$	158,6(5)	[131]	WOF <sub>4</sub> (1)	$r(\text{W=O})$	166,6(7)	[169]
	$r(\text{Mn-F})$	172,4(5)			$r(\text{W-F})$	184,7(2)	
MnCp(CO) <sub>3</sub> (1)	$r(\text{Mn-C}^{\text{Cp}})$	214,7(3)	[132]	WScI <sub>4</sub> (1)	$r(\text{W=S})$	208,6(6)	[170]
	$r(\text{Mn-C}^{\text{CO}})$	180,6(3)			$r(\text{W-Cl})$	227,7(3)	
Fe(CO) <sub>5</sub> (1)	$r(\text{Fe-C})^{mean}$	182,9(2)	[133]	WMe <sub>6</sub> (1)	$r(\text{W-C})^{mean}$	214,6(3)	[171]
Fe(CO) <sub>3</sub> (tmm) (1)	$r(\text{Fe-C}^{\text{CO}})$	181,0(3)	[134]	W(CO) <sub>6</sub> (1)	$r(\text{W-C})$	205,9(3)	[172]
	$r(\text{Fe-C}^{cent})$	193,8(5)		W(Cp) <sub>2</sub> (H) <sub>2</sub> (1)	$r(\text{W-H})$	170,3(2)	[173]
	$r(\text{Fe-C}^{\text{CH}_2})$	212,3(5)		Re <sub>2</sub> F <sub>8</sub> (1)	$r(\text{Re-Re})$	226,9(5)	[174]
Fe(CO) <sub>2</sub> (NO) <sub>2</sub> (1)	$r(\text{Fe-C})$	187,2	[130]		$r(\text{Re-F})$	183,0(4)	
	$r(\text{Fe-N})$	167,4		ReOCl <sub>4</sub> (2)	$r(\text{Re=O})$	166,3(9)	[175]
FeCp <sub>2</sub> (1)	$r(\text{Fe-C})$	206,4(3)	[135]		$r(\text{Re-Cl})$	227,0(5)	
Fe(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )(CO) <sub>4</sub> (1)	$r(\text{Fe-C}^{\text{Et}})$	211,7(4)	[136]	ReO <sub>3</sub> Me (1)	$r(\text{Re=O})$	170,9(3)	[176]
	$r(\text{Fe-C}^{ax})$	181,5(2)			$r(\text{Re-C})$	206,0(9)	
	$r(\text{Fe-C}^{eq})$	180,6(9)		ReO <sub>2</sub> Me(C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) (1)	$r(\text{Re=O})$	171,0(1)	[177]
Fe(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )( $\eta^5$ -P <sub>5</sub> ) (1)	$r(\text{Fe-P})$	237,7(5)	[137]		$r(\text{Re-C}^{\text{Me}})$	211,6(2)	
CoH(CO) <sub>4</sub> (1)	$r(\text{Co-C}^{eq})$	179,8(2)	[138]		$r(\text{Re-C}^1)$	204,3(2)	
Co(CO) <sub>3</sub> (NO) (1)	$r(\text{Co-N})$	165,8(6)	[139]		$r(\text{Re-C}^2)$	206,7(2)	
	$r(\text{Co-C})$	183,0(3)		OsO <sub>4</sub> (1)	$r(\text{Os=O})$	171,2(2)	[178]
Ni(CO) <sub>4</sub> (1)	$r(\text{Ni-C})$	182,5(2)	[140]	OsOCl <sub>4</sub> (1)	$r(\text{Os=O})$	166,3(9)	[179]
Ni(acac) <sub>2</sub> (1)	$r(\text{Ni-O})$	187,6(5)	[141]		$r(\text{Os-Cl})$	225,8(5)	
Ni(PF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (1)	$r(\text{Ni-P})$	209,9(3)	[142]	Os(CO) <sub>5</sub> (1)	$r(\text{Os-C})^{mean}$	196,2(4)	[180]
CuCH <sub>3</sub> (1)	$r(\text{Cu-C})$	188,41(2)	[143]	Os(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )(CO) <sub>4</sub> (1)	$r(\text{Os-C}^{\text{Et}})$	220,9(5)	[181]
CuCN (1)	$r(\text{Cu-C})$	183,231(7)	[144]		$r(\text{Os-C}^{ax})$	195,4(2)	
Cu(acac) <sub>2</sub> (2)	$r(\text{Cu-O})$	191,4(2)	[145]		$r(\text{Os-C}^{eq})$	194,6(5)	
ZrCl <sub>4</sub> (1)	$r(\text{Zr-Cl})$	232,8(5)	[146]	IrF <sub>6</sub> (4)	$r(\text{Ir-F})$	183,9(2)	[168]
Zr(BH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (1)	$r(\text{Zr-B})$	232,4(5)	[147]	Pt(PF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (1)	$r(\text{Pt-P})$	222,9(5)	[182]
	$r(\text{Zr-H}^{br})$	214,4(6)		Au(CO)Cl (1)	$r(\text{Au-Cl})$	221,72(6)	[183]
ZrCp <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1)	$r(\text{Zr-C})^{mean}$	249,2(9)	[148]		$r(\text{Au-C})$	188,4(2)	
NbCl <sub>5</sub> (1)	$r(\text{Nb-Cl}^{ax})$	230,6(5)	[149]	Au(Me)(PMe <sub>3</sub> ) (1)	$r(\text{Au-P})$	228,0(5)	[184]
	$r(\text{Nb-Cl}^{eq})$	227,5(4)		Hg(Me)Cl (1)	$r(\text{Hg-Cl})$	228,5(3)	[185]
NbCl <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> (1)	$r(\text{Nb-Cl}^{ax})$	230,4(5)	[150]		$r(\text{Hg-C})$	205,2(5)	
	$r(\text{Nb-Cl}^{eq})$	228,8(4)		Hg(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1)	$r(\text{Hg-C})$	210,6(5)	[186]
	$r(\text{Nb-C})$	213,5(9)		Hg(Me)(CN) (1)	$r(\text{Hg-C}^{\text{CN}})$	203,69(2)	[187]
Nb(Cp)(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ) (2)	$r(\text{Nb-C})^{mean}$	235,8(2)	[151]		$r(\text{Hg-C}^{\text{Me}})$	205,63(1)	

acac: Acetylacetonat, Me: Methyl, Cp: Cyclopentadienyl, Et: Ethylen, tmm: Trimethylenmethan, br: verbrückend, ax: axial, eq: äquatorial, cent: zentral, mean: gemittelt, OAc: Acetat

**Tabelle 4.2:** Übersicht der eingesetzten Kombinationen von effektive Rumpfpotentiale (ECPs) und Basissätzen für die Übergangsmetalle

ÜM	ECP	Basissatz	Beschreibung
3d,4d,5d	SD <sup>a</sup>	SDD	[6s5p3d] Valenzbasissatz <sup>[87,90]</sup>
	LANL <sup>b</sup>	LANLDZ	[3s3p2d] Doppel-Zeta-Valenzbasissatz (Cd+Hg: [2s2p2d]) <sup>[72-74]</sup>
		LANLTZ	[5s5p3d] Rekontraktion von LANLDZ (Cd+Hg: [3s3p3d]) <sup>[214]</sup>
		LANL08	dekontrahierter LANLDZ-Valenzbasissatz <sup>[214]</sup>
4d,5d	SD <sup>a</sup>	SVP	[5s3p2d1f]-Valenzbasissatz mit Polarisationsfunktion <sup>[215]</sup>
		TZVP	[6s4p3d1f]-Valenzbasissatz mit Polarisationsfunktion <sup>[215]</sup>
		QZVP	[7s5p4d3f1g]-Valenzbasissatz mit Polarisationsfunktionen <sup>[210]</sup>

<sup>a</sup> SD: Stuttgart-Dresden ECP<sup>[87,90]</sup>

<sup>b</sup> LANL: Los Alamos National Laboratory ECP<sup>[72-74]</sup>

Michael Bühl mit dem Gaussian03-Programmpaket<sup>[114]</sup> durchgeführt. Für alle übrigen LANL-ECP- (mit den Basissätzen LANLDZ für die Komplexe der 3d-Elemente, LANL08 und LANLTZ für alle Verbindungen) und AE-Rechnungen (skalar- und nicht-relativistisch) wurde die Quantenchemiesoftware ORCA<sup>[68]</sup> verwendet. Die jeweils berechneten Bindungslängen der untersuchten Komplexverbindungen werden im Folgenden nicht explizit wiedergegeben, sind aber für einige Methoden in den entsprechenden Veröffentlichungen aufgeführt.<sup>[8,112,113]</sup>

In den Originalstudien wurde eine Vielzahl an Kombinationen aus Standard-Dichtefunktionalen, ECPs und Basissätzen getestet, von denen in dieser Arbeit nur eine Auswahl verwendet wird. Die in der folgenden Analyse genutzten Dichtefunktionale sind LSDA,<sup>[27,29,188,189]</sup> die GGA-Funktionale BLYP,<sup>[35,36,190]</sup> BP86,<sup>[35,191]</sup> BPW91<sup>[35,192-196]</sup> und PBE,<sup>[38,197]</sup> das meta-GGA-Funktional TPSS<sup>[198]</sup> sowie die Hybridfunktionale B3P86,<sup>[189,191,199]</sup> B3LYP,<sup>[36,189,199]</sup> B3PW91,<sup>[189,192-196,199]</sup> TPSSH<sup>[198]</sup> und PBE0.<sup>[37]</sup> Des Weiteren werden hier, ergänzend zu den bereits veröffentlichten Ergebnissen, auch das PW91-GGA-Funktional<sup>[192-194]</sup> sowie die PW1PW-Hybridmethode<sup>[200]</sup> herangezogen.

Nicht-relativistische AE-Rechnungen wurden nur für Komplexverbindungen mit Metallen der ersten und zweiten Übergangsreihe durchgeführt. Hier sind verschiedene segmentierte Basissätze zum Einsatz gekommen, einerseits ein augmentierter Wachters-Basissatz ([8s7p4d])<sup>[201]</sup> für die Übergangsmetalle (ÜM) in Kombination mit 6-31G\* bzw. 6-31G\*\* für die Ligandenatome (diese Kombination wird im Folgenden analog zu Ref. [112] als AE1 bezeichnet) und andererseits die Ahlrichs-AE-Basis TZVP.<sup>[202]</sup> Die skalarrelativistischen AE-Rechnungen basieren auf dem ZORA(*Zeroth Order Regular Approximation*)-Ansatz<sup>[203-206]</sup> und sind im Rahmen der Ein-Zentren-Näherung durchgeführt worden.<sup>[207]</sup> Für die 5d-Elemente wurden die SARC(*Segmented All-electron Relativistically Contracted*)-TZVP-Basissätze<sup>[208]</sup> (Valenz-Tripel-Zeta mit Polarisation) verwendet und für alle übrigen Elemente SARC-Rekontraktionen der TZVP-Basen.

Für die Pseudopotentialrechnungen ist eine Übersicht der hier berücksichtigten Varianten an ECPs und Basissätzen für die Übergangsmetalle in Tab. 4.2 gegeben. Für die Liganden wurden ausschließlich AE-Basissätze verwendet, entweder die entsprechende Ahlrichs-AE-Basis (SVP, TZVP oder QZVP<sup>[202,209,210]</sup>) oder die Valenz-Doppel-Zeta(VDZ)-Basis 6-31G\* (6-31G\*\* bei Hf(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, WCp<sub>2</sub>H<sub>2</sub>).<sup>[211-213]</sup>

### 4.1.2 Statistische Auswertung

Die Abweichungen der berechneten Bindungslängen von den experimentell bestimmten Referenzdaten  $\Delta_i = r_i^{\text{calc}} - r_i^{\text{exp}}$  wurden für die  $n=120$  Parameter der Tab. 4.1 und ausgewählte Kombinationen von ECPs/Basissätzen/Dichtefunktionalen ermittelt. Die statistische Auswertung der erhobenen Daten umfasst die mittleren Fehler  $\bar{\Delta}$

$$\bar{\Delta} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta_i, \quad (4.1)$$

die Standardabweichungen der Fehler  $\Delta_{\text{std}}$

$$\Delta_{\text{std}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\Delta_i - \bar{\Delta})^2}, \quad (4.2)$$

die mittleren absoluten Fehler  $\bar{\Delta}_{\text{abs}}$

$$\bar{\Delta}_{\text{abs}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\Delta_i| \quad (4.3)$$

sowie die maximalen Fehler  $\Delta_{\text{max}}$

$$\Delta_{\text{max}} = \max |\Delta_i|. \quad (4.4)$$

Durch die mittleren Fehler sowie deren Standardabweichungen ist die Verteilung um den Mittelwert gekennzeichnet. Die Angabe der mittleren absoluten Fehler sowie der maximalen Fehler gibt ergänzend die tatsächliche Größenordnung der Abweichungen von den experimentellen Referenzwerten wieder.

### 4.1.3 Auswirkungen verschiedener ECPs und Basissätze

Um einen ersten Eindruck von der Leistungsfähigkeit verschiedener AE- bzw. ECP-Basissätze zu bekommen, wurde eine Reihe von Strukturoptimierungen für den kompletten Satz an 3d-, 4d- und 5d-Komplexverbindungen mit dem BP86-Funktional durchgeführt. Die Ergebnisse der statistischen Auswertung sind in Tab. 4.3 gegeben.

Die größten Fehler werden bei Verwendung der LANL-ECP für die 3d-, 4d- und 5d-Übergangsmetalle erhalten ( $\bar{\Delta} > 1,8$  pm,  $\bar{\Delta}_{\text{abs}} > 2,9$  pm,  $\Delta_{\text{std}} > 3,7$  pm). Auffällig sind die sehr großen maximalen Fehler, die vor allem auf eine sehr schlechte Beschreibung aller Hg-Komplexverbindungen zurückgehen. Zwar lassen sich die Werte für  $\bar{\Delta}$ ,  $\bar{\Delta}_{\text{abs}}$  sowie  $\Delta_{\text{max}}$  durch den Übergang von den LANLDZ-Basissätzen zu den dekontrahierten Varianten LANLTZ und LANL08 verbessern, gleichzeitig nimmt allerdings die Standardabweichung in beiden Fällen um fast 0,5 pm zu. Die Valenzbasissätze LANLTZ und LANL08 geben praktisch identische Ergebnisse, erreichen aber nicht die Qualität der SD/SDD-Variante in Geometrieoptimierungen. Dies steht im Gegensatz zu den vergleichsweise guten Ergebnissen, die Roy et al. mit LANL08 bzw. LANLTZ bei der Berechnung von Dissoziationsenergien ausgewählter Übergangsmetallkomplexe erzielt haben.<sup>[214]</sup>

Die Verwendung von SD-ECP in Verbindung mit den SDD-Basissätzen ergibt etwas höhere Werte für  $\bar{\Delta}_{\text{abs}}$  und  $\Delta_{\text{std}}$  als die Kombination AE1(3d)+SD/ SDD(4d+5d), allerdings einen um 0,4 pm geringeren mittleren Fehler. Eine systematische Verbesserung der absoluten mittleren Fehler sowie der Standardabweichungen lässt sich mit den Karlsruher Basissätzen

**Tabelle 4.3:** Statistische Auswertung der Geometrieoptimierungen mit dem BP86-Funktional zum direkten Vergleich des Einflusses verschiedener ECPs (SD, LANL), nicht-relativistischer (nur 3d-Komplexe) oder skalarrelativistischer AE-Rechnungen (ZORA/TZVP). In den ersten beiden Spalten sind jeweils die eingesetzten ECPs (sofern keine AE-Basis verwendet wurde) und Basissätze für die Übergangsmetalle (ÜM) aufgeführt. Angegeben sind mittlere Fehler  $\bar{\Delta}$ , Standardabweichungen  $\Delta_{\text{std}}$ , mittlere absolute Fehler  $\bar{\Delta}_{\text{abs}}$  sowie maximale Fehler  $\Delta_{\text{max}}$  (jeweils in der Einheit pm) der Abweichungen berechneter Gleichgewichtsbindungslängen von den Referenzwerten der Tab. 4.1.

3d-ÜM	(4d,5d)-ÜM	$\bar{\Delta}$	$\Delta_{\text{std}}$	$\bar{\Delta}_{\text{abs}}$	$\Delta_{\text{max}}$
LANL/LANLDZ	LANL/LANLDZ	2,65	3,71	4,59	21,0 <sup>a</sup>
LANL/LANLTZ	LANL/LANLTZ	1,85	4,20	2,92	18,5 <sup>a</sup>
LANL/LANL08	LANL/LANL08	1,84	4,20	2,92	18,5 <sup>a</sup>
SD/SDD	SD/SDD	1,40	2,63	2,41	7,5 <sup>b</sup>
AE1	SD/SDD	1,80	2,32	2,37	7,5 <sup>b</sup>
SVP	SD/SVP	1,16	2,40	2,13	8,0 <sup>b</sup>
TZVP	SD/TZVP	1,39	2,19	2,04	6,7 <sup>c</sup>
QZVP	SD/QZVP	0,93	1,99	1,72	6,8 <sup>c</sup>
TZVP	ZORA/TZVP	1,24	2,29	2,05	8,6 <sup>c</sup>
ZORA/TZVP	ZORA/TZVP	0,98	2,47	2,11	8,6 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:  $r(\text{Hg-C})$

<sup>b</sup> Au(Me)(PMe<sub>3</sub>):  $r(\text{Au-P})$

<sup>c</sup> Hf(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>:  $r(\text{Hf-H}^{\text{br}})$

SVP, TZVP und QZVP (3d: AE-BS, 4d+5d: SD-ECP) erreichen: Während die SVP-Basis noch verhältnismäßig hohe Fehler liefert ( $\bar{\Delta}_{\text{abs}} = 2,13$  pm und  $\Delta_{\text{std}} = 2,40$  pm), nehmen diese kontinuierlich ab und erreichen bei der QZVP-Basis ein Minimum ( $\bar{\Delta}_{\text{abs}} = 1,72$  pm und  $\Delta_{\text{std}} = 1,99$  pm). Die mittleren Abweichungen bewegen sich ebenfalls auf niedrigerem Niveau als in den übrigen ECP-Rechnungen, wobei der maximale mittlere Fehler bei Verwendung der TZVP-Basis erhalten wird ( $\bar{\Delta} = 1,39$  pm).

Bemerkenswerterweise erzielen die aufwendigeren skalarrelativistischen ZORA-Rechnungen zwar eine niedrigere mittlere Abweichung als die Variante TZVP(3d)+ SD/TZVP(4d+5d), allerdings fällt der absolute mittlere Fehler etwas höher aus. Die ebenfalls geringfügig größere Standardabweichung weist zudem auf eine breitere Streuung der Fehler hin. Eine leichte Verbesserung der Werte für  $\Delta_{\text{std}}$  und  $\bar{\Delta}_{\text{abs}}$  lässt sich durch eine nicht-relativistische Betrachtung der 3d-Komplexe in Verbindung mit den AE-TZVP-Basissätzen erreichen, was jedoch mit einem um 0,26 pm höheren mittleren Fehler einhergeht.

In Tab. 4.4 werden diese Befunde für die Rechnungen mit SD-ECPs und SDD- bzw. TZVP-Basissätzen aufgeschlüsselt, indem explizit zwischen 3d-, 4d- und 5d-Komplexverbindungen unterschieden wird. Hieraus wird deutlich, dass die Fehler für die Variante SD/SDD mit zunehmender Hauptquantenzahl (3 → 4 → 5) kontinuierlich ansteigen. Insbesondere die Strukturen der 5d-Komplexe werden deutlich schlechter beschrieben, was sich anhand der verhältnismäßig großen Werte für  $\bar{\Delta}$  und  $\bar{\Delta}_{\text{abs}}$  bemerkbar macht. Eine signifikante Verbesserung bringt in diesem Fall der Übergang zur TZVP-Basis in Verbindung mit den SD-ECPs, die allerdings nur für die 4d- und 5d-ÜM verfügbar sind. Dies verdeutlicht, dass mit ausreichend flexiblen Basissätzen sehr gute Ergebnisse auch auf ECP-Niveau erhalten werden können.

Die Auswirkung relativistischer Korrekturen auf die Strukturoptimierungen lässt sich aus den Ergebnissen der Rechnungen mit AE-TZVP-Basissätzen ablesen. Im Vergleich zu den

Tabelle 4.4:

	ÜM	Methode	$\bar{\Delta}$	$\Delta_{\text{std}}$	$\bar{\Delta}_{\text{abs}}$	$\Delta_{\text{max}}$
Statistische Auswertung der Geometrieoptimierungen mit dem BP86-Funktional, aufgeschlüsselt nach den Übergangsmetallreihen.	3d	SD/SDD <sup>[112]</sup>	-0,63	1,88	1,55	5,8 <sup>a</sup>
		TZVP	0,34	1,91	1,55	5,1 <sup>a</sup>
		ZORA/TZVP	-0,30	2,10	1,69	6,2 <sup>a</sup>
<sup>a</sup> Fe(CO) <sub>2</sub> (NO) <sub>2</sub> : $r(\text{Fe}-\text{C})$	4d	SD/SDD <sup>[113]</sup>	2,41	2,03	2,57	6,5 <sup>b</sup>
		SD/TZVP <sup>[113]</sup>	1,64	2,10	2,03	6,8 <sup>c</sup>
		TZVP	3,67	2,18	3,78	7,2 <sup>c</sup>
<sup>b</sup> ZrCp <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : $r(\text{Zr}-\text{C})^{\text{mean}}$		ZORA/TZVP	2,44	2,15	2,70	6,4 <sup>b</sup>
<sup>c</sup> CdMe: $r(\text{Cd}-\text{C})$	5d	SD/SDD <sup>[8]</sup>	3,10	2,21	3,39	7,5 <sup>d</sup>
		SD/TZVP <sup>[8]</sup>	2,33	2,21	2,67	6,7 <sup>e</sup>
<sup>d</sup> Au(Me)(PMe <sub>3</sub> ): $r(\text{Au}-\text{P})$		ZORA/TZVP	1,50	2,39	2,20	8,6 <sup>e</sup>
<sup>e</sup> Hf(BH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> : $r(\text{Hf}-\text{H}^{\text{br}})$						

nicht-relativistischen TZVP-Ergebnissen sind die Werte für  $\bar{\Delta}$  der ZORA/TZVP-Resultate kleiner, was im Mittel einer Abnahme der Bindungslängen entspricht. Während bei den 3d-Komplexen nur geringe Unterschiede zwischen den nicht-relativistischen Ergebnissen und der ZORA-Variante auftreten, ist bereits bei den Verbindungen der 4d-ÜM eine relativistische Korrektur unerlässlich.

Die Kombination aus ZORA-Korrektur und SARC-TZVP-Basis liefert hier das einheitlichste Bild. Während die mittleren Fehler eine Schwankung zwischen -0,30 pm (3d) und 2,44 pm (4d) aufweisen, verändern sich die Standardabweichungen ( $2,10 \text{ pm} \leq \Delta_{\text{std}} \leq 2,39 \text{ pm}$ ) sowie die mittleren absoluten Fehler ( $1,69 \text{ pm} \leq \bar{\Delta}_{\text{abs}} \leq 2,70 \text{ pm}$ ) weitaus weniger. Zudem bietet die ZORA/TZVP-Variante den Vorteil, dass sie für alle hier betrachteten Elemente verfügbar ist. Aus diesen Gründen werden im Folgenden ausschließlich Resultate diskutiert, die mit der ZORA-Korrektur sowie den zugehörigen SARC-TZVP-Basissätzen erhalten worden sind.

#### 4.1.4 Auswirkungen verschiedener Funktionale

Unter Verwendung der SARC-TZVP-Basissätze sowie der ZORA-Korrektur wurden die Geometrieoptimierungen für den vollständigen Referenzsatz aus 76 Komplexverbindungen mit einer Reihe von Dichtefunktionalen und Hybridmethoden durchgeführt. Die Ergebnisse der statistischen Auswertung sind in Tab. 4.5 aufgeführt.

Alle GGA-Funktionale überschätzen im Mittel die Bindungslängen ( $\bar{\Delta} > 0 \text{ pm}$ ), während die meisten Hybridmethoden negative mittlere Abweichungen aufweisen. Lediglich B3LYP ( $\bar{\Delta} = 1,17 \text{ pm}$ ) weicht klar von dieser Regel ab. Die zweite Ausnahme, TPSSh ( $\bar{\Delta} = 0,04 \text{ pm}$ ), weist hingegen den niedrigsten mittleren Fehler aller untersuchten Funktionale auf.

Die größten Fehler in allen Kategorien werden mit LSDA und BLYP erzielt ( $\bar{\Delta}_{\text{abs}} > 2,6 \text{ pm}$ ,  $\Delta_{\text{std}} > 2,9 \text{ pm}$ ). Dabei profitieren die LSDA-Werte von dem unerwartet guten Abschneiden bei den Strukturoptimierungen der 5d-Komplexe, was allerdings durch die Mängel bei den 3d- und 4d-Komplexen klar kompensiert wird.<sup>[8]</sup> LSDA neigt im Mittel dazu, Bindungslängen zu unterschätzen ( $\bar{\Delta} = -2,63 \text{ pm}$ ), während die Verwendung von BLYP gerade das Gegenteil bewirkt ( $\bar{\Delta} = 3,11 \text{ pm}$ ).

Generell werden die niedrigsten Fehler bei Verwendung von Hybridmethoden erzielt. Eine Ausnahme bildet allerdings B3LYP, welches als einziges Hybridfunktional signifikant größere Fehler aufweist und sogar hinter die GGA-Funktionale (bis auf BLYP) zurückfällt. Innerhalb der verbleibenden Gruppe, bestehend aus TPSSh, PW1PW, PBE0, B3PW91 und B3P86, treten

Funktional	$\bar{\Delta}$	$\Delta_{\text{std}}$	$\bar{\Delta}_{\text{abs}}$	$\Delta_{\text{max}}$
LSDA	-2,63	2,65	2,96	11,9 <sup>a</sup>
BLYP	3,11	2,86	3,44	9,1 <sup>b</sup>
BPW91	1,00	2,46	2,11	8,4 <sup>a</sup>
BP86	0,98	2,47	2,11	8,6 <sup>a</sup>
PW91	0,70	2,41	1,97	8,8 <sup>a</sup>
PBE	0,73	2,43	2,00	8,5 <sup>a</sup>
TPSS	0,77	2,38	1,91	10,4 <sup>a</sup>
B3LYP	1,17	2,50	2,15	8,3 <sup>a</sup>
TPSSh	0,04	2,23	1,69	10,7 <sup>a</sup>
PW1PW	-0,72	2,11	1,70	9,7 <sup>a</sup>
PBE0	-1,05	2,11	1,81	9,7 <sup>a</sup>
B3PW91	-0,46	2,18	1,71	9,4 <sup>a</sup>
B3P86	-0,48	2,19	1,71	9,6 <sup>a</sup>

Tabelle 4.5:

Statistische Auswertung der Abweichungen berechneter Gleichgewichtsbindungsängen von den Referenzwerten der Tab. 4.1. Angegeben sind mittlere Fehler  $\bar{\Delta}$ , Standardabweichungen  $\Delta_{\text{std}}$ , mittlere absolute Fehler  $\bar{\Delta}_{\text{abs}}$  sowie maximale Fehler  $\Delta_{\text{max}}$  (jeweils in der Einheit pm).

Alle Rechnungen wurden mit den SARC-TZVP-Basissätzen unter Verwendung der ZORA-Korrektur durchgeführt.

<sup>a</sup> Hf(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>:  $r(\text{Hf-H}^{\text{br}})$

<sup>b</sup> Au(Me)(PMe<sub>3</sub>):  $r(\text{Au-P})$

nur geringe Unterschiede bezüglich der absoluten mittleren Fehler, der Standardabweichungen sowie der maximalen Fehler auf.

Das Meta-GGA-Funktional TPSS lässt sich nicht klar von den GGA-Funktionalen abgrenzen. Zwar werden geringfügig niedrigere Werte für den mittleren absoluten Fehler ( $\bar{\Delta}_{\text{abs}} = 1,91$  pm) sowie die Standardabweichung ( $\Delta_{\text{std}} = 2,38$  pm) erhalten, diese werden aber von einem höheren maximalen Fehler ( $\Delta_{\text{max}} = 10,4$  pm) begleitet. Der mittlere Fehler ( $\bar{\Delta} = 0,77$  pm) liegt im Bereich der GGA-Resultate ( $0,7 \text{ pm} \leq \bar{\Delta}^{\text{GGA}} \leq 1,0 \text{ pm}$ , ausgenommen BLYP).

Unter den GGA-Funktionalen ergeben die „parameterfreien“ Varianten PW91 und PBE stets geringfügig kleinere Abweichungen als die semi-empirischen Funktionale BPW91 und BP86. Allerdings sind die Unterschiede von geringer Ausprägung, lediglich BLYP stellt diesbezüglich eine Ausnahme dar. Alle übrigen GGAs weisen relativ niedrige mittlere Fehler ( $\bar{\Delta} \leq 1,0$  pm) mit sehr ähnlichen Standardabweichungen ( $2,4 \text{ pm} < \Delta_{\text{std}} < 2,5 \text{ pm}$ ) und maximalen Fehlern ( $8,4 \text{ pm} < \Delta_{\text{max}} < 8,8 \text{ pm}$ ) auf.

Auffällig sind die bei allen untersuchten Funktionalen auftretenden hohen maximalen Fehler ( $\Delta_{\text{max}} > 8$  pm). Es zeigt sich bei näherer Analyse, dass die maximalen Abweichungen stets entweder auf die verbrückende Hf–H-Bindung in Hf(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> oder die Au–P-Bindung in Au(Me)(PMe<sub>3</sub>) zurückzuführen sind. Insbesondere die schlechte Beschreibung der Hf–H-Bindung, die auf DFT-Niveau deutlich unterschätzt wird, war zuvor bereits bei einer auf die 5d-Komplexe beschränkten statistischen Auswertung aufgefallen. Wurde diese Bindungslänge explizit nicht einbezogen, so wurden signifikant niedrigere Standardabweichungen für die Komplexverbindungen der dritten Reihe erhalten.<sup>[8]</sup> Gleichwohl sind die maximalen Abweichungen auch bei Vernachlässigung der Hf–H<sup>br</sup>-Bindung immer noch hoch und signalisieren, dass nach wie vor ein Bedarf an besseren Austausch-Korrelationsfunktionalen für die Beschreibung von Übergangsmetallkomplexen besteht.

#### 4.1.5 Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse des letzten Abschnitts zeigen, dass die Mehrzahl an Methoden akzeptable Ergebnisse bei Strukturoptimierungen von Komplexverbindungen der Übergangsmetalle auf Dichtefunktionalniveau liefert. Im Mittel wurden mit Hybridfunktionalen geringere Fehler erhalten als mit GGA-Funktionalen. Eine Ausnahme bildete das B3LYP-Funktional, welches Fehler im Bereich der reinen GGA-Funktionale lieferte und daher bei Geometrieoptimierungen

keine Vorzüge bietet. Die maximalen Fehler aller untersuchten Funktionale lagen in der gleichen Größenordnung, so dass im Einzelfall entschieden werden muss, ob sich der höhere Rechenaufwand einer Hybridmethode lohnt. Zwei Dichtefunktionale, LSDA und BLYP, führten durchgängig zu signifikant höheren Abweichungen von den Referenzstrukturen, so dass ihr Einsatz in Geometrieoptimierungen an Übergangsmetallkomplexen nicht empfohlen werden kann.

Im Vergleich zu den Resultaten, die mit wesentlich anspruchsvolleren *ab initio* Methoden bei Strukturoptimierung von Verbindungen aus leichten Hauptgruppenelementen erzielbar sind (vgl. Ref. [110], z.B. CCSD(T)/cc-pVQZ:  $\bar{\Delta} = -0,19$  pm,  $\Delta_{\text{std}} = 0,30$  pm), weisen die hier gezeigten auf DFT-Niveau optimierten Bindungslängen eine wesentlich höhere Streuung ( $\Delta_{\text{std}} \geq 2$  pm) um die Referenzwerte auf. Die Ursache für die hohen Standardabweichungen muss allerdings nicht ausschließlich in den verwendeten Dichtefunktionalen liegen, sondern kann im Einzelfall auch auf Fehler in den experimentellen Verfahren beruhen, beispielsweise bei unentdeckten Zersetzungsreaktionen während des Verdampfens der Probe.<sup>[8]</sup>

Die detailliertere Analyse am Beispiel des BP86-Funktional belegt die Notwendigkeit, Basissätze von ausreichender Flexibilität zu verwenden. Gute Ergebnisse ließen sich mit den TZVP-Basen erzielen, unabhängig davon, ob die Rechnungen mit SD-ECPs oder der ZORA-Korrektur durchgeführt worden waren. Hingegen wurden bei Rechnungen mit kleineren Basissätzen insbesondere für die 5d-Komplexverbindungen signifikant schlechtere Resultate erzielt.

Wurden die Ergebnisse aufgeschlüsselt nach den einzelnen Übergangsmetallreihen ausgewertet, so wurden etwas niedrigere mittlere absolute Fehler und Standardabweichungen erhalten, wenn die 3d-Komplexverbindungen in nicht-relativistischen AE-Rechnungen optimiert worden waren. Die Berücksichtigung skalarrelativistischer Beiträge für die 3d-Übergangsmetallverbindungen bewirkte im Mittel eine Abnahme der Bindungslängen ( $\bar{\Delta}$  verringert sich um 0,64 pm im Vergleich zur nicht-relativistischen Optimierung der 3d-Komplexe) in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Studien.<sup>[216,217]</sup> Zugleich vergrößerten sich aber die Werte für die Standardabweichung sowie den absoluten mittleren Fehler, so dass zumindest für die betrachteten 3d-Komplexe die relativistischen Beiträge nur im Einzelfall zu Verbesserungen führten. Die Vernachlässigung relativistischer Effekte bei den 4d-Komplexverbindungen führte hingegen erwartungsgemäß zu großen Fehlern.

Die Ergebnisse erlauben keine klare Empfehlung hinsichtlich der Verwendung von SD-ECP oder skalarrelativistischer Korrekturen für die betrachteten Übergangsmetallverbindungen. Nennenswerte Vorteile bezüglich der benötigten Rechenzeit treten für gewöhnlich erst bei Systemen mit vielen ECP-Zentren auf und ließen sich hier entsprechend nicht beobachten. Die Verwendung der LANL-Parametersätze kann auf der Basis der ECP-Rechnungen mit dem BP86-Funktional nicht empfohlen werden. Diese lieferten auch mit flexiblen Valenz-Tripel-Zeta-Basissätzen erhebliche Abweichungen in allen Kategorien und sollten daher in Strukturoptimierungen von Übergangsmetallkomplexen nicht eingesetzt werden.

## 4.2 Kristalline Verbindungen der 3d-Übergangsmetalle

Analog zur Vorgehensweise im vorigen Abschnitt wurden für insgesamt 53 binäre, kristalline Verbindungen der 3d-Übergangsmetalle Strukturoptimierungen auf Dichtefunktionalniveau durchgeführt. Viele der untersuchten Systeme stellen wichtige technisch genutzte Materialien dar und decken dabei ein breites Anwendungsspektrum ab. Beispielsweise wird TiO<sub>2</sub> als Weißpigment und Photokatalysator eingesetzt, TiN aufgrund seiner hohen Härte und Korrosionsbeständigkeit bei der Beschichtung von Werkzeugen, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als Katalysator bei der Schwe-

felsäureherstellung nach dem Kontaktverfahren,  $\text{CrO}_2$  als Bestandteil von Magnetbändern,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  als Schleifmittel,  $\text{Cu}_2\text{O}$  aufgrund seiner Giftigkeit für Algen in Schiffsanstrichen,  $\text{ZnO}$  als Halbleitermaterial in LEDs und TFTs sowie  $\text{ZnF}_2$  als Holzschutzmittel.

Die große Zahl an unterschiedlichen Eigenschaften ist eine Folge der häufig ungepaart vorliegenden  $d$ -Elektronen, welche die Valenzschale der Übergangsmetalle konstituieren. Aufgrund der geringen Überlappung zwischen den  $d$ -Orbitalen des ÜMs und den  $p$ -Orbitalen der Liganden kommt es in vielen Fällen zur Ausbildung von sehr schmalen Bändern, in denen die  $d$ -Elektronen quasi lokalisiert vorliegen. Diese Besonderheiten stellen selbst für moderne periodische Methoden der Quantenchemie eine Herausforderung dar. In diesem Kapitel wird gezeigt, dass sich auch solche Systeme zumindest näherungsweise durch Einsatz von EPCs in Verbindung mit angepassten Basissätzen beschreiben lassen.

### 4.2.1 Auswahl der Referenzsysteme

Auch in diesem Abschnitt werden ausschließlich die Ergebnisse aus Strukturrelaxationen zur Beurteilung unterschiedlicher Basissätze und Dichtefunktionale herangezogen. Als Bezugssysteme dienen 53 kristalline Übergangsmetallverbindungen, deren Gitterparameter experimentell mit einer Messungengenauigkeit von weniger als 1 pm behaftet sind (Tab. 4.6). Im Idealfall stammen die Referenzdaten aus Messungen, die bei möglichst tiefen Temperaturen und an Einkristallen durchgeführt worden sind. Allerdings erfüllt nur eine Minderheit der Parameter in Tab. 4.6 diese strengen Kriterien, während die Mehrzahl aus Pulverdaten stammt, die bei Raumtemperatur erhalten worden sind. Um einen realistischen Eindruck von der Leistungsfähigkeit gegenwärtiger Dichtefunktional-Methoden zu erhalten, die ohnehin wesentlich stärker fehlerbehaftet sind als rechenaufwändige *ab initio*-Verfahren, ist aber die Verwendung einer breiter angelegten Datenbank sinnvoller als die Beschränkung auf wenige qualitativ sehr hochwertige Werte.

Die hier untersuchten Nitride, Oxide und Fluoride der  $3d$ -Übergangsmetalle weisen eine Vielzahl unterschiedlicher Strukturen sowie eine große Varietät an magnetischen Ordnungen auf. Darunter befinden sich in Hinblick auf ihre physikalischen Eigenschaften bemerkenswerte Systeme wie der Ladungstransfer-Isolator  $\text{NiO}$ , die Mott-Hubbard-Verbindung  $\text{V}_2\text{O}_3$ , der metallische Ferromagnet  $\text{CrO}_2$  und der ladungsgeordnete Ferrimagnet  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Während im allgemeinen nur die Tieftemperaturphase berücksichtigt worden ist, wurden jeweils zwei Polymorphe für  $\text{TiO}_2$  (Rutil, RG  $P4_2/mnm$  und Anatas, RG  $I4_1/amd$ ) und  $\text{MnO}_2$  (Pyrolusit, RG  $P4_2/mnm$  und Ramsdellit, RG  $Pnma$ ) einbezogen. Im Fall der Titandioxide ist dies darauf zurückzuführen, dass sowohl für Rutil als auch Anatas qualitativ hochwertige Daten aus Neutronenbeugungs-Experimenten vorliegen, die bei sehr niedrigen Temperaturen ( $T = 15$  K) erhalten worden sind.<sup>[218]</sup> Hingegen wurde die Brookit-Phase nicht einbezogen, da die bislang in der Literatur verzeichneten Strukturparameter von geringerer Qualität sind<sup>[219]</sup> und es sich fernerhin nicht um die stabilste  $\text{TiO}_2$ -Modifikation bei  $T = 0$  K handelt.<sup>[220]</sup> Bei den Mangan(IV)-oxiden ist nicht geklärt, welche der experimentell aufgefundenen Strukturen bei niedrigen Temperaturen thermodynamisch stabil ist.

### 4.2.2 Atomzentrierte Basissätze in periodischen Rechnungen

Im Gegensatz zu molekularen Rechnungen, für die eine große Anzahl an Standard-Basissätzen definierter Qualität aus kontrahierten Gauß-Funktionen zur Verfügung steht,<sup>[221,222]</sup> ist bei periodischen Festkörperrechnungen die Auswahl deutlich geringer.<sup>[10]</sup> Erfahrungsgemäß können molekulare Basissätze häufig nicht unverändert für kristalline Systeme genutzt werden.<sup>[10,223]</sup>

**Tabelle 4.6:** Experimentell ermittelte Gitterparameter (Å, Standardabweichung in Klammern) von kristallinen, binären Übergangsmetallverbindungen. Zu jeder Phase ist die Raumgruppe (RG) angegeben.

Phase (RG)	Nr.	Exp.	Ref.	(Fortsetzung)					
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <i>Ia</i> $\bar{3}$ )	<i>a</i>	1	9,8446(4)	[225] MnO ( <i>R</i> $\bar{3}m$ )	<i>a</i>	58	3,1536(1)	[249]	
ScF <sub>3</sub> ( <i>Pm</i> $\bar{3}m$ )	<i>a</i>	2	4,023 98(150)*	[226]	<i>c</i>	59	7,6028(4)		
ScN ( <i>Fm</i> $\bar{3}m$ )	<i>a</i>	3	4,5092(2)	[227]	MnO <sub>2</sub> ( <i>P4</i> <sub>2</sub> / <i>mnm</i> )	<i>a</i>	60	4,4041(1)	[250]
TiO <sub>2</sub> ( <i>P4</i> <sub>2</sub> / <i>mnm</i> )	<i>a</i>	4	4,586 66(4)	[218]	<i>c</i>	61	2,8765(1)		
	<i>c</i>	5	2,954 07(3)		MnO <sub>2</sub> ( <i>Pnma</i> )	<i>a</i>	62	9,2734(7)	[251]
TiO <sub>2</sub> ( <i>I4</i> <sub>1</sub> / <i>amd</i> )	<i>a</i>	6	3,782 16(3)	[218]	<i>b</i>	63	2,8638(2)		
	<i>c</i>	7	9,502 26(12)		<i>c</i>	64	4,5219(3)		
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <i>R</i> $\bar{3}c$ )	<i>a<sub>rh</sub></i>	8	5,433(1)	[228]	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <i>Pbca</i> )	<i>a</i>	65	9,4157(3)	[252]
$\beta$ -Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> ( <i>C2/m</i> )	<i>a</i>	9	9,7568(2)	[229]	<i>b</i>	66	9,4233(3)		
	<i>b</i>	10	3,800 77(9)		<i>c</i>	67	9,4047(3)		
	<i>c</i>	11	9,4389(1)		Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ( <i>I4</i> <sub>1</sub> / <i>amd</i> )	<i>a</i>	68	5,765(1)	[253]
TiF <sub>2</sub> ( <i>Fm</i> $\bar{3}m$ )	<i>a</i>	12	5,1555(2)	[230]	<i>c</i>	69	9,442(3)		
TiF <sub>3</sub> ( <i>R</i> $\bar{3}c$ )	<i>a</i>	13	5,4338(7)	[231]	MnF <sub>2</sub> ( <i>P4</i> <sub>2</sub> / <i>mnm</i> )	<i>a</i>	70	4,8736(2)	[254]
	<i>c</i>	14	13,6421(24)		<i>c</i>	71	3,3000(2)		
TiF <sub>4</sub> ( <i>Pnma</i> )	<i>a</i>	15	22,8110(30)	[232]	MnF <sub>3</sub> ( <i>C2/c</i> )	<i>a</i>	72	8,904(3)	[255]
	<i>b</i>	16	3,848(1)		<i>b</i>	73	5,037(2)		
	<i>c</i>	17	9,568(1)		<i>c</i>	74	13,448(5)		
TiN ( <i>Fm</i> $\bar{3}m$ )	<i>a</i>	18	4,241 29(3)	[233]	MnF <sub>4</sub> ( <i>I4</i> <sub>1</sub> / <i>a</i> )	<i>c</i>	75	6,049(5)	[256]
VO <sub>2</sub> ( <i>P2/c</i> )	<i>a</i>	19	5,7529(3)	[234]	Mn <sub>3</sub> N <sub>2</sub> ( <i>I4/mmm</i> )	<i>a</i>	76	4,189(1)	[257]
	<i>b</i>	20	4,5263(3)		<i>c</i>	77	12,104(4)		
	<i>c</i>	21	5,3825(3)		FeO ( <i>R</i> $\bar{3}$ )	<i>a<sub>rh</sub></i>	78	6,132(3)	[258]
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <i>I2/a</i> )	<i>a</i>	22	7,2660(4)	[235]	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <i>R</i> $\bar{3}c$ )	<i>a</i>	79	5,034 171(4)	[259]
	<i>b</i>	23	5,0024(3)		<i>c</i>	80	13,732 10(11)		
	<i>c</i>	24	5,5479(3)		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ( <i>P2/c</i> )	<i>a</i>	81	5,944 407(14)	[260]
V <sub>3</sub> O <sub>5</sub> ( <i>P2/c</i> )	<i>a</i>	25	9,859(1)	[236]	<i>b</i>	82	5,924 701(17)		
	<i>b</i>	26	5,0416(5)		<i>c</i>	83	16,775 15(14)		
	<i>c</i>	27	6,991(1)		FeF <sub>2</sub> ( <i>P4</i> <sub>2</sub> / <i>mnm</i> )	<i>a</i>	84	4,7000(4)	[261]
V <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ( <i>P</i> $\bar{1}$ )	<i>a</i>	28	5,503(1)	[237]	<i>c</i>	85	3,3100(3)		
	<i>b</i>	29	6,997(2)		FeF <sub>3</sub> ( <i>R</i> $\bar{3}c$ )	<i>a</i>	86	5,1980(5)	[262]
	<i>c</i>	30	12,256(2)		<i>c</i>	87	13,338(2)		
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ( <i>Pmmn</i> )	<i>a</i>	31	11,512(3)	[238]	CoO ( <i>C2/m</i> )	<i>a</i>	88	5,1738(9)	[249]
	<i>b</i>	32	3,564(1)		<i>b</i>	89	3,0119(1)		
	<i>c</i>	33	4,368(1)		<i>c</i>	90	6,0258(14)		
VF <sub>2</sub> ( <i>P4</i> <sub>2</sub> / <i>mnm</i> )	<i>a</i>	34	4,7977(8)	[239]	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ( <i>F3</i> $\bar{3}m$ )	<i>a</i>	91	8,0850(9)	[263]
	<i>c</i>	35	3,2469(10)		CoF <sub>2</sub> ( <i>P4</i> <sub>2</sub> / <i>mnm</i> )	<i>a</i>	92	4,6941(1)	[264]
VF <sub>3</sub> ( <i>R</i> $\bar{3}c$ )	<i>a</i>	36	5,168(2)	[240]	<i>c</i>	93	3,1698(1)		
	<i>c</i>	37	13,438(5)		CoF <sub>3</sub> ( <i>R</i> $\bar{3}c$ )	<i>a</i>	94	5,0423(6)	[265]
VF <sub>4</sub> ( <i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>n</i> )	<i>a</i>	38	5,381(3)	[241]	<i>c</i>	95	13,218(2)		
	<i>b</i>	39	5,170(2)		NiO ( <i>R</i> $\bar{3}m$ )	<i>a</i>	96	2,9517(2)	[266]
	<i>c</i>	40	5,340(3)		<i>c</i>	97	7,2170(4)		
$\alpha$ -CrO <sub>2</sub> ( <i>P4</i> <sub>2</sub> / <i>mnm</i> )	<i>a</i>	41	4,416 32(4)	[242]	NiF <sub>2</sub> ( <i>Pnmm</i> )	<i>a</i>	98	4,648 44(4)	[267]
	<i>c</i>	42	2,917 36(4)		<i>b</i>	99	4,647 19(4)		
CrO <sub>3</sub> ( <i>C2cm</i> )	<i>a</i>	43	4,789(5)	[243]	NiF <sub>3</sub> ( <i>R</i> $\bar{3}$ )	<i>a<sub>rh</sub></i>	100	5,1481(1)	[268]
	<i>b</i>	44	8,557(4)		CuO ( <i>C2/c</i> )	<i>a</i>	101	4,6833(2)	[269]
	<i>c</i>	45	5,743(4)		<i>b</i>	102	3,4208(1)		
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <i>R</i> $\bar{3}c$ )	<i>a</i>	46	4,9570(3)	[244]	<i>c</i>	103	5,1294(2)		
	<i>c</i>	47	13,5923(2)		Cu <sub>2</sub> O ( <i>Pn</i> $\bar{3}m$ )	<i>a</i>	104	4,2685(5)	[270]
CrF <sub>3</sub> ( <i>R</i> $\bar{3}c$ )	<i>a</i>	48	4,9863(2)	[245]	CuF <sub>2</sub> ( <i>P2/c</i> )	<i>a</i>	105	3,294(3)	[271]
	<i>c</i>	49	13,2142(7)		<i>b</i>	106	4,568(4)		
CrF <sub>4</sub> ( <i>P4</i> <sub>2</sub> / <i>mnm</i> )	<i>a</i>	50	8,296(1)	[246]	<i>c</i>	107	5,358(5)		
	<i>c</i>	51	3,737(1)		ZnO ( <i>P6</i> <sub>3</sub> / <i>mc</i> )	<i>a</i>	108	3,2417(8)	[272]
CrF <sub>5</sub> ( <i>Pbcm</i> )	<i>a</i>	52	7,8299(19)	[247]	<i>c</i>	109	5,1876(8)		
	<i>b</i>	53	7,534(2)		Zn <sub>3</sub> N <sub>2</sub> ( <i>Ia</i> $\bar{3}$ )	<i>a</i>	110	9,7691(1)	[273]
	<i>c</i>	54	5,5181(14)		ZnF <sub>2</sub> ( <i>P4</i> <sub>2</sub> / <i>mnm</i> )	<i>a</i>	111	4,7038(15)	[274]
Cr <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ( <i>C2/c</i> )	<i>a</i>	55	7,7526(1)	[248]	<i>c</i>	112	3,1336(7)		
	<i>b</i>	56	7,5228(1)						
	<i>c</i>	57	7,4477(1)						

\* Standardabweichung approximiert gemäß den Angaben in Ref. [226]

Probleme können insbesondere bei der Verwendung von Gaußfunktionen mit kleinen Exponenten ( $\zeta \lesssim 0,2$ ) auftreten, die in molekularen Systemen benötigt werden, um die Ausläufer der Wellenfunktion im Vakuum zu beschreiben.<sup>[20]</sup> In perfekten kristallinen Verbindungen kommen solche Vakuumzustände hingegen nicht vor, da im Festkörper jedes Atom in der Elementarzelle eine Vielzahl an Nachbaratomen bei kurzen und mittleren interatomaren Abständen hat. Daher ist das Risiko, Probleme mit linear abhängigen Basissätzen aufgrund von Gaußfunktionen mit kleinen Exponenten zu bekommen, in periodischen Systemen wesentlich größer.<sup>[224]</sup>

Im Prinzip lassen sich derartige Probleme durch Erhöhung der numerischen Genauigkeit vermeiden, da lediglich dafür gesorgt werden muss, dass die Überlappung diffuser Funktionen an verschiedenen Zentren mit höherer Präzision ausgewertet wird.<sup>[10]</sup> Allerdings führt das Erhöhen der numerischen Genauigkeit zu einem deutlichen Anstieg der benötigten Rechenzeit, da Screeningverfahren in der Integralberechnung weniger effektiv genutzt werden können. Am Beispiel des Quantenchemie-Programms CRYSTAL<sup>[9,10]</sup> lässt sich dieser Sachverhalt besonders gut nachvollziehen (andere Programme wie Gaussian<sup>[114]</sup> oder MondoSCF/FreeON<sup>[275]</sup> sind allerdings gleichermaßen von der Problematik betroffen<sup>[276]</sup>). In CRYSTAL basiert das Screening auf einer Integralapproximation

$$(ab|cd) = S_{ab}S_{cd}T_{abcd} , \quad (4.5)$$

wonach ein Zweielektronenintegral als Produkt aus Überlappungsintegralen  $S_{ab}$  und  $S_{cd}$  sowie einem angularen Faktor  $T_{abcd}$  geschrieben werden kann.<sup>[3]</sup> Um eine schnelle Abschätzung für die Überlappungsterme zu erhalten, werden diese über  $s$ -Funktionen berechnet mit einem Orbitalexponenten, der dem kleinsten Exponenten der jeweiligen Schale entspricht. Der absolute Wert des entsprechenden Integrals wird durch diese Konstruktion bei mittleren und langen Reichweiten approximativ wiedergegeben.<sup>[223]</sup> Auf der Basis der berechneten Werte für  $S_{ab}$  und  $S_{cd}$  wird entschieden, ob das zugehörige Zweielektronenintegral exakt berechnet, genähert oder vernachlässigt wird.<sup>[3]</sup> Aus diesem Grund führen sowohl diffuse Basisfunktionen als auch eine Erhöhung der numerischen Genauigkeit automatisch zu einem höheren Rechenaufwand bei der Integralauswertung. Des Weiteren führt die Berücksichtigung periodischer Randbedingungen dazu, dass durch die Verwendung von Blochfunktionen eine atomare Gauß-Basis an jedem translationsäquivalenten Atom repliziert wird, was die Anzahl an auszuwertenden Integralen vergrößert. Daher erfordern periodische Festkörperrechnungen im Allgemeinen eine sorgfältige Abwägung, ob atomzentrierte Basisfunktionen mit sehr kleinen Exponenten tatsächlich für die Beschreibung eines konkreten Systems von Bedeutung sind.

Ein weiterer Grund für die begrenzte Anwendbarkeit von molekularen Basissätzen in periodischen Rechnungen besteht in der größeren Vielfalt an unterschiedlichen Bindungsarten in Festkörpern. Beispielsweise erfordern ionische Kristalle einerseits und Metalle andererseits gänzlich unterschiedliche Valenzschalen und lassen sich daher im Allgemeinen nicht optimal durch einen einheitlichen Basissatz beschreiben. In ionischen Verbindungen ist meistens eine Anpassung der Basissätze an den jeweiligen Kristall erforderlich, da speziell hochgeladene Anionen erst durch das Kristallfeld stabilisiert werden und im Vergleich zum neutralen Atom etwas kleinere Exponenten zur Stabilisierung der Überschussladung benötigt werden. In Metallen hingegen ist die vollständige Delokalisation der Valenzelektronen charakteristisch, was sich nur durch diffuse Basissätze in Verbindung mit einer sehr exakten Integralauswertung erreichen lässt.

Gleichwohl bieten die zahlreichen und systematischen Sammlungen an molekularen Basissätzen eine gute Ausgangslage für die Optimierung von Exponenten  $\zeta_i$  und Expansionskoeffizienten  $d_i$  in Festkörperanwendungen. Dazu ist es im Allgemeinen erforderlich, die diffusen Funktionen mit  $\zeta_i < 0,2$  (Ausnahme: metallische Systeme) zu entfernen und zumindest die Exponenten der Valenzschalen anzupassen. Die Optimierung der Basissatz-Parameter  $\{\zeta_i, d_i\}$  erfolgt

vorzugsweise unter Ausnutzung des Variationsprinzips, wobei in einer Reihe von Einzelpunktrechnungen an ausgewählten Referenzsystemen die elektronische Energie minimiert wird. In der Praxis hat sich zudem die Faustregel bewährt, dass sich die Exponenten aufeinanderfolgender primitiver Gaußfunktionen um den Faktor zwei bis drei voneinander unterscheiden sollen, um ausgeglichene (*well-tempered*) Basissätze zu approximieren. Für die Durchführung der Parameteroptimierung mit CRYSTAL existieren zwei Skripte, die einerseits auf einer Liniensuche (ohne Berücksichtigung des Gradienten, erstellt von M. D. Towler, 1991<sup>[277]</sup>) und andererseits auf einer mehrdimensionalen Variante des Verfahrens der konjugierten Gradienten nach Polak-Ribière (erstellt von C. Zicovich-Wilson, 1996<sup>[278]</sup>) basieren. Beide Verfahren haben allerdings den Nachteil, dass sie keine automatische Beschränkung der Exponenten auf ein bestimmtes Intervall vornehmen können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher ein neues Optimierungsskript erstellt, welches durch Verwendung des MINUIT-Programmpakets<sup>[279–281]</sup> eine effiziente Optimierung von Exponenten und Expansionskoeffizienten gleichzeitig mit oder ohne Nebenbedingungen ermöglicht. Mit der Methode wurde ein Valenz-Basissatz für die 3d-Elemente generiert, der auf den SD-ECPs basiert, sowie passende AE-Basissätze für die Nichtmetalle N, O und F. Das Skript wurde des Weiteren von Peintinger et al. zur Erzeugung eines AE-TZVP-Basissatzes<sup>[282]</sup> eingesetzt, der auf den Ahlrichs-TZVP-Basen basiert, sowie von Ferro Diaz et al. zur Nachjustierung der AE-VDZ(P)-Basen aus der CRYSTAL-Basissatz-Bibliothek.<sup>[283]</sup>

### 4.2.3 ECPs, Basissätze und Methoden

#### Einzelpunktrechnungen und Geometrieoptimierungen

Strukturrelaxationen für 53 binäre Übergangsmetallverbindungen (Tab. 4.6) wurden mit dem CRYSTAL09-Programmpaket<sup>[9, 10]</sup> auf DFT- und HF/DFT-Hybridniveau durchgeführt. In den periodischen Elektronenstruktur-Rechnungen wurden verschiedene Dichtefunktionale verwendet, die auf der lokalen Dichtenäherung (LSDA<sup>[27, 29, 188, 189]</sup>), der generalisierten Gradientenapproximation (PBE,<sup>[38, 197]</sup> PBESOL,<sup>[284, 285]</sup> BLYP,<sup>[35, 36, 190]</sup> BP86,<sup>[35, 191]</sup> BPW91,<sup>[35, 192–196]</sup> PW91,<sup>[192–194]</sup> SOGGA<sup>[286]</sup>) oder dem HF/DFT-Hybrid-Ansatz (PBE0,<sup>[37]</sup> B3LYP,<sup>[36, 189, 199]</sup> B3P86,<sup>[189, 191, 199]</sup> B3PW91,<sup>[189, 192–196, 199]</sup> PW1PW<sup>[200]</sup>) basieren.

In allen Rechnungen wurden sehr große Monkhorst-Pack-Gitter verwendet. In CRYSTAL09 werden diese durch die Angabe von sogenannten Schrumpfungsfaktoren generiert, welche mindestens zu (6,12) in hexagonalen Systemen und (8,16) in allen anderen Fällen gesetzt wurden. In den meisten Systemen musste die Spinpolarisation berücksichtigt werden. Dazu wurde die Differenz zwischen der Anzahl an  $\alpha$ - und  $\beta$ -Elektronen während des SCF-Verfahrens konstant gehalten. Für alle Phasen, die in dieser Studie berücksichtigt worden sind, wurde zunächst die aus energetischen Gründen bevorzugte magnetische Kopplung ermittelt, indem Einzelpunktrechnungen auf PBE- und PBE0-Niveau durchgeführt wurden. Dabei musste eine Reduktion der Symmetrie lediglich für einige Polymorphe vorgenommen werden, in denen eine antiferromagnetische Spinanordnung begünstigt wurde.

Alle Rechnungen wurden mit einem neu generierten ECP-Basissatz durchgeführt, der auf den SD-ECPs basiert (SD-VDZP). Um dessen Leistungsfähigkeit beurteilen zu können, wurden für die Funktionale PBE und PBE0 die Geometrieoptimierungen mit zwei unterschiedlichen AE-Basissätzen wiederholt. Dabei handelt es sich zum einen um einen vor kurzem veröffentlichten AE-TZVP-Basissatz<sup>[282]</sup> sowie zum anderen um eine AE-VDZ(P)-Basis, die ausgehend von Parametern aus der CRYSTAL-Basissatz-Bibliothek<sup>[283]</sup> durch Optimierung der Valenzschalen erzeugt worden ist.<sup>[287]</sup> Die Kontraktionsschemata sind in Tab. 4.7 aufgeführt. Die

Basissatz	Elemente	Kontraktionsschema
AE-TZVP <sup>[282]</sup>	N-F	6211/411/1
	Sc-Zn	842111/6311/411/1
AE-VDZ(P)	O, N	8411/411/1
	F	7311/311/1
	Sc-V	86411/6411/31
	Cr-Zn	86411/41
SD-VDZP	N-F	831/41/1 (AE)
	Sc-Zn	[Ne]311/221/41/1

**Tabelle 4.7:**

Kontraktionsschemata der AE-TZVP-, AE-VDZ(P) und SD-VDZP-Basissätze.

Für den ECP-Basissatz ist die Anzahl an vernachlässigten Rumpfelektronen durch Verweis auf die entsprechende Edelgaskonfiguration in eckigen Klammern angegeben.

Optimierungsmethode, mit der alle hier eingesetzten Basissätze erzeugt worden sind, wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

### Basissatz-Optimierung

Die Optimierung der Basissatz-Parameter erfolgt unter Verwendung des MIGRAD-Algorithmus, der Bestandteil des MINUIT-Optimierers<sup>[279–281]</sup> ist und auf dem Variable-Metrik-Verfahren nach Davidson, Fletcher und Powell<sup>[288]</sup> basiert. Die Exponenten  $\zeta$  der Gaußfunktionen können optional auf einen bestimmten Wertebereich  $[a, b]$  eingeschränkt werden. Dabei verwendet MINUIT intern die Transformationen

$$\zeta' = \arcsin \left( 2 \frac{\zeta - a}{b - a} - 1 \right) \quad (4.6)$$

$$\zeta = a + \frac{b - a}{2} (\sin \zeta' + 1) \quad , \quad (4.7)$$

so dass der interne Parameter  $\zeta'$  während der Optimierung einen beliebigen Wert annehmen kann, während der Exponent  $\zeta$  stets auf das Intervall  $[a, b]$  beschränkt ist.<sup>[280]</sup>

In Abhängigkeit von der Güte des zugrundeliegenden molekularen Basissatzes gelingt auf diese Weise die gleichzeitige Optimierung aller Valenzexponenten und Kontraktionskoeffizienten für beliebige (vorzugsweise ionische) Systeme häufig im ersten Durchgang. Das Optimierungsskript, welches diese Prozedur in Kombination mit CRYSTAL09 implementiert, ist frei verfügbar<sup>[289]</sup> und kann zudem leicht für die Verwendung mit anderen Quantenchemie-Programmen angepasst werden.

Mittels der beschriebenen Methode wurden Valenz-Doppel-Zeta-Basissätze für N, O, F sowie die 3d-Übergangsmetalle generiert. In allen Fällen wurde eine Beschränkung der Exponenten vorgenommen ( $a = 0,2$ ). Die Basissätze für die Elemente der 1. Nebengruppe basieren auf den SD-ECPs (SD10MDF<sup>[87,101]</sup>), während für die Nichtmetalle AE-Basen erzeugt worden sind.

#### 4.2.4 Statistische Auswertung

Erneut wird der Ansatz von Helgaker et al.<sup>[110,290]</sup> herangezogen, der bereits im letzten Abschnitt für die statistische Auswertung der Geometrieoptimierungen der Übergangsmetallkomplexe verwendet worden ist. Da jedoch die in diesem Kapitel betrachteten Gitterparameter einen größeren Wertebereich abdecken als die zuvor betrachteten molekularen interatomaren

Abstände, werden hier die prozentualen Abweichungen ( $\Delta^{\%}$ ) der theoretischen Ergebnisse von den experimentell gefundenen Gitterparametern gemäß  $\Delta_i^{\%} = \frac{p_i^{\text{calc}}}{p_i^{\text{exp}}} - 1$  berechnet.

Unter Verwendung aller  $n = 112$  Parameter (Tab. 4.6) wurden verschiedene Kombinationen aus ECPs bzw. AE-Basissätzen und Dichtefunktionalen getestet. Für die erhobenen Daten wurden die mittleren prozentualen Fehler ( $\bar{\Delta}^{\%}$ ) von den Referenzdaten gemäß

$$\bar{\Delta}^{\%} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta_i^{\%}, \quad (4.8)$$

ermittelt, außerdem die Standardabweichungen der Fehler  $\Delta_{\text{std}}^{\%}$

$$\Delta_{\text{std}}^{\%} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\Delta_i^{\%} - \bar{\Delta}^{\%})^2}, \quad (4.9)$$

die mittleren absoluten prozentualen Fehler  $\bar{\Delta}_{\text{abs}}^{\%}$

$$\bar{\Delta}_{\text{abs}}^{\%} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\Delta_i^{\%}| \quad (4.10)$$

sowie die maximalen prozentualen Fehler  $\Delta_{\text{max}}^{\%}$

$$\Delta_{\text{max}}^{\%} = \max_i |\Delta_i^{\%}|. \quad (4.11)$$

Wie zuvor ist die Verteilung der Fehler um den jeweiligen Mittelwert  $\bar{\Delta}^{\%}$  durch  $\Delta_{\text{std}}^{\%}$  gegeben, während die tatsächliche Größenordnung der Abweichungen durch die Kombination von  $\bar{\Delta}_{\text{abs}}^{\%}$  und  $\Delta_{\text{max}}^{\%}$  wiedergespiegelt wird.

#### 4.2.5 Auswirkungen verschiedener ECPs und Basissätze

Unter den kristallinen Übergangsmetallverbindungen der Tab. 4.6 befinden sich viele offensichtliche Systeme mit einer Vielzahl unterschiedlicher magnetischer Strukturen. Die magnetischen Kopplungen wurden im Rahmen der spinpolarisierten Kohn-Sham-Theorie näherungsweise berücksichtigt. In CRYSTAL09, wo lediglich kolineare Spinanordnungen unterstützt werden, können neben diamagnetischen Phasen auch ferro- und antiferromagnetische Ordnungen sowie Ferrimagnete untersucht werden. Aus diesem Grund lassen sich nicht alle experimentell aufgeklärten magnetischen Strukturen reproduzieren (vgl. Tab. 4.8). Insbesondere bei  $\text{VF}_2$  (helikale bzw. spirale Spinstruktur),  $\text{VO}_2$  und  $\text{MnF}_3$  (paramagnetisch) sowie  $\text{VF}_4$ ,  $\text{NiF}_2$  und  $\text{CuF}_2$  (verkanteter Antiferromagnetismus) können nur Näherungslösungen angegeben werden.

Die nach Geometrieoptimierung mit dem PBE0- sowie dem PBE-Funktional energetisch günstigsten magnetischen Strukturen sind in Tab. 4.8 aufgeschlüsselt nach den verwendeten Basissätzen aufgeführt. Obwohl zu einigen Verbindungen keine experimentellen Angaben bezüglich der magnetischen Eigenschaften vorliegen ( $\text{TiF}_2$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{VF}_3$ ,  $\text{CrF}_4$ ,  $\text{CrF}_5$ ,  $\text{MnF}_4$ ) bzw. diese nicht gesichert sind ( $\text{TiF}_3$ ,  $\text{NiF}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrF}_3$ ), sind die Resultate der theoretischen Rechnungen dennoch zu Referenzzwecken in der Tabelle angegeben. Ebenso sind Systeme aufgelistet, die im Experiment ein komplizierteres magnetisches Verhalten zeigten, dass sich in Rechnungen mit kolinearem Spin nicht reproduzieren lässt. In manchen Fällen können die verwendeten Funktionale, PBE0 und PBE, unterschiedliche Spinanordnungen energetisch nicht

**Tabelle 4.8:**

Spinanordnungen bei den magnetischen Übergangsmetallverbindungen der Tab. 4.1

dm: diamagnetisch  
 fm: ferromagnetisch  
 afm: antiferromagnetisch  
 fim: ferrimagnetisch  
 pm: paramagnetisch

Die energetisch günstigste magnetische Kopplung wurde für verschiedene Basissätze jeweils mit den Funktionalen PBE und PBE0 ermittelt.

Ein Energieunterschied von weniger als 1 kJ/mol nach Geometrieoptimierung ist durch die Relation ~ gekennzeichnet. Experimentell nicht eindeutig aufgeklärte magnetische Wechselwirkungen sind in Klammern angegeben.

Phase	<i>Experiment</i>	PBE0			PBE		
		SD-VDZP	AE-VDZ(P)	AE-TZVP	SD-VDZP	AE-VDZ(P)	AE-TZVP
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	dm, <sup>[228]</sup> afm <sup>[291]</sup>	afm	afm	afm	dm	dm	dm
Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	afm <sup>[292]</sup>	afm	afm	afm	dm	dm	dm
TiF <sub>2</sub>	–	afm~fm	afm	afm	afm~fm	afm	afm
TiF <sub>3</sub>	(fm) <sup>[231]</sup>	fm	afm	fm	fm	fm	fm
TiN	–	afm	afm	afm	dm	dm	dm
VO <sub>2</sub>	pm <sup>[293]</sup>	fm~afm	fm~afm	fm~afm	fm	fm	fm
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	afm <sup>[294]</sup>	afm	afm	afm	afm	afm	afm
V <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	afm <sup>[295]</sup>	fm	fm	afm~fm	fm	fm	fm
V <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	afm <sup>[293]</sup>	afm	afm	afm	fm	fm	fm
VF <sub>2</sub>	helikale/spirale Spinstruktur <sup>[296]</sup>	afm	afm~fm	afm~fm	afm	fm~afm	fm~afm
VF <sub>3</sub>	–	afm~fm	afm~fm	afm~fm	fm	fm	fm
VF <sub>4</sub>	afm (verkantet) <sup>[297]</sup>	afm	afm~fm	afm~fm	afm	afm~fm	afm
CrO <sub>2</sub>	fm <sup>[298, 299]</sup>	fm	fm	fm	fm	fm	fm
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	afm <sup>[300]</sup>	afm	afm	afm	afm	afm	afm
CrF <sub>3</sub>	fim; <sup>[301]</sup> fm <sup>[302]</sup>	afm~fim	afm~fim	afm~fim~fm	afm~fim~fm	afm~fim~fm	fm~fim~afm
CrF <sub>4</sub>	–	afm~fm	afm~fm	afm	afm~fm	afm~fm	afm~fm
CrF <sub>5</sub>	–	afm~fm	afm~fm	afm~fm	afm~fm	afm~fm	fm
Cr <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	afm <sup>[303]</sup>	afm	afm	afm	afm	fm~afm	fm
MnO	afm <sup>[304]</sup>	afm	afm	afm	afm	afm	afm
MnO <sub>2</sub>	afm <sup>[305]</sup>	afm	afm	afm	afm	afm	afm
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	afm <sup>[252]</sup>	afm	afm~fm	afm~fm	fm	fm~afm	afm~fm
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	fim <sup>[306]</sup>	fim	fim	fim	fim	fim	fim
MnF <sub>2</sub>	afm <sup>[305]</sup>	afm	afm	afm	afm	afm	afm
MnF <sub>3</sub>	pm <sup>[307]</sup>	fm~afm	fm~afm	fm~afm	fm	fm	fm
MnF <sub>4</sub>	–	afm	fm~afm	fm~afm	afm	fm~afm	fm~afm
Mn <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	afm <sup>[308]</sup>	afm	afm	afm	afm	afm	afm
FeO	afm <sup>[309]</sup>	afm	afm	afm	fm	fm~afm	fm~afm
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	afm <sup>[310]</sup>	afm	afm	afm	afm	afm	afm
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	fim <sup>[311]</sup>	fim	fim	fim	fim	fim	fim
FeF <sub>2</sub>	afm <sup>[312]</sup>	afm	fm	afm	afm	afm	afm
FeF <sub>3</sub>	afm <sup>[313]</sup>	afm	afm	afm	afm	afm	afm
CoO	afm <sup>[249]</sup>	afm	afm	afm	fm	afm	afm
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	afm <sup>[314]</sup>	afm~fm	afm	afm	afm	afm	afm
CoF <sub>2</sub>	afm <sup>[315]</sup>	afm	afm	afm	fm	afm	afm
CoF <sub>3</sub>	afm <sup>[316]</sup>	afm	fm	fm	afm	afm	dm
NiO	afm <sup>[317]</sup>	afm	afm	afm	afm	afm	afm
NiF <sub>2</sub>	afm (leicht verkantet) <sup>[318]</sup>	afm	afm	afm	afm	afm	afm
NiF <sub>3</sub>	(fm) <sup>[319]</sup>	fm	fm	fm	fm	fm	fm~afm
CuO	afm <sup>[320]</sup>	afm	afm	afm	dm~afm	dm~afm	dm~afm
CuF <sub>2</sub>	afm (leicht verkantet) <sup>[321]</sup>	afm	afm	afm	fm~afm	fm	fm~afm

**Tabelle 4.9:** Statistische Auswertung der Strukturrelaxationen zum Vergleich der Auswirkungen verschiedener Basissätze. Angegeben sind jeweils die mittleren prozentualen Fehler sowie die zugehörigen Standardabweichungen, die mittleren absoluten prozentualen Fehler und die maximalen prozentualen Abweichungen der berechneten Gitterparameter von den experimentellen Referenzwerten der Tab. 4.6 (alle Angaben in %).

Funktional	Basissatz	$\bar{\Delta}^{\%}$	$\Delta_{\text{std}}^{\%}$	$\bar{\Delta}_{\text{abs}}^{\%}$	$\Delta_{\text{max}}^{\%}$
PBE	SD-VDZP	-0,45	1,92	1,28	9,97 (102)
	AE-VDZ(P)	0,74	2,28	1,68	8,83 (102)
	AE-TZVP	0,91	2,69	1,70	15,04 (53)
PBE0	SD-VDZP	-0,81	1,15	1,10	4,72 (75)
	AE-VDZ(P)	0,39	1,95	1,25	7,79 (33)
	AE-TZVP	0,40	3,14	1,48	19,84 (43)

unterscheiden ( $\Delta E < 1$  kJ/mol). Dies ist insbesondere bei den Chromfluoriden  $\text{CrF}_3$ ,  $\text{CrF}_4$  und  $\text{CrF}_5$  der Fall.

Um die Auswirkungen der verschiedenen Basissätze zu analysieren, werden im Folgenden die Systeme mit unklarem experimentellem Befund bezüglich des Magnetismus nicht herangezogen. Erwartungsgemäß wird mit dem Hybridfunktional eine qualitativ recht gute Übereinstimmung gefunden. Mit dem ECP-Basissatz wird lediglich ein fehlerhaftes Resultat erzielt, indem  $\text{V}_3\text{O}_5$  als Ferromagnet beschrieben wird, während im Experiment antiferromagnetisches Verhalten beobachtet worden ist.<sup>[295,322,323]</sup> Die AE-TZVP-Basis ergibt ebenfalls eine Abweichung ( $\text{CoF}_3$ ). Allerdings sind bei  $\text{V}_3\text{O}_5$  antiferromagnetische und ferromagnetische Spinanordnung gleichermaßen stabil ( $\Delta E = 0,01$  kJ/mol), so dass dieses Resultat strenggenommen gleichsam nicht den experimentellen Befund wiedergibt. Der kleine AE-VDZ(P)-Basissatz liefert mit drei Fehlern ein etwas schlechteres Ergebnis ( $\text{V}_3\text{O}_5$ ,  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{CoF}_3$ ).

Mit dem PBE-Funktional wird hingegen eine größere Zahl an Abweichungen erhalten. Bei Verwendung der SD-VDZP-Valenzbasis werden sechs Phasen falsch beschrieben, während die AE-TZVP-Basis in fünf Fällen fehlerhafte magnetische Wechselwirkungen ergibt. Auf den ersten Blick wird das beste Ergebnis für das GGA-Funktional mit dem AE-VDZ(P)-Basissatz erhalten (Fehler bei  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ,  $\text{V}_3\text{O}_5$  und  $\text{V}_4\text{O}_7$ ). Bei genauerer Betrachtung allerdings sind die Angaben für  $\text{Cr}_2\text{F}_5$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und  $\text{FeO}$  ebenfalls nicht korrekt, da praktisch keine Unterschiede zwischen ferro- und antiferromagnetisch geordneten Phasen gefunden werden.

Des Weiteren wurde die Auswirkung der verschiedenen Basissätze auf die in den Strukturrelaxationen erhaltenen Gitterparameter untersucht (Tab. 4.9). Die Unterschiede zwischen den Basissätzen sind nicht übermäßig stark ausgeprägt, insbesondere die mittleren absoluten prozentualen Fehler liegen in einem engen Bereich zwischen 1,09 % und 1,70 %. Generell liefert der TZVP-Basissatz, der die kleinsten Exponenten enthält und damit auch die längsten Rechenzeiten beansprucht, in den meisten Kategorien etwas schlechtere Ergebnisse als die Doppel-Zeta-Basen. Auch die maximalen Fehler fallen bei der Verwendung der TZVP-Basis durchweg hoch aus. Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich in den weniger gut auf Übergangsmetallverbindungen angepassten Basissätzen für die Nichtmetalle.

Die ECP-Basis liefert bei Verwendung des PBE-Funktionals die niedrigsten mittleren Abweichungen, lediglich der maximal auftretende Fehler ist mit fast 10 % etwas größer als bei AE-VDZ(P). In Kombination mit PBE0 wird ein etwas schlechterer Wert für die mittlere prozentuale Abweichung erhalten als mit den AE-Basen, gleichzeitig werden jedoch in den übrigen Fehlerkategorien die besten Resultate erzielt. Die Verwendung von SD-VDZP ergibt

**Tabelle 4.10:** Statistische Auswertung der Strukturrelaxationen zum Vergleich der Auswirkungen verschiedener Dichtefunktionale und Hybridmethoden. Alle Rechnungen wurden mit den SD-VDZP-Basissätzen durchgeführt. Angegeben sind die statistisch ausgewerteten Abweichungen der berechneten Gitterparameter von den experimentellen Referenzwerten der Tab. 4.6 (alle Angaben in %). Da die Strukturrelaxation von CuO insbesondere bei den GGAs zu hohen Fehlern führte, sind in runden Klammern die Werte angegeben, die unter Ausschluss von Kupfer(II)-oxid erhalten worden sind.

Funktional	$\bar{\Delta}^{\%}$	$\Delta_{\text{std}}^{\%}$	$\bar{\Delta}_{\text{abs}}^{\%}$	$\Delta_{\text{max}}^{\%}$
LDA	-3,81 (-3,85)	3,11 (3,08)	3,94 (3,94)	15,25 <sup>a</sup> (15,25 <sup>a</sup> )
PBE	-0,45 (-0,49)	1,92 (1,54)	1,28 (1,15)	9,97 <sup>b</sup> (5,91 <sup>c</sup> )
BLYP	0,44 (0,37)	2,70 (1,53)	1,41 (1,14)	20,30 <sup>b</sup> (7,15 <sup>g</sup> )
BP86	-0,43 (-0,48)	2,43 (1,55)	1,35 (1,13)	16,25 <sup>b</sup> (6,33 <sup>g</sup> )
BPW91	0,25 (0,22)	2,78 (2,27)	1,64 (1,46)	14,38 <sup>b</sup> (11,75 <sup>e</sup> )
PW91	-0,62 (-0,68)	2,70 (1,77)	1,56 (1,32)	17,80 <sup>b</sup> (6,60 <sup>f</sup> )
PBESOL	-2,06 (-2,09)	1,84 (1,78)	2,18 (2,16)	9,02 <sup>c</sup> (9,02 <sup>c</sup> )
SOGGA	-2,21 (-2,22)	1,84 (1,86)	2,27 (2,28)	10,56 <sup>c</sup> (10,56 <sup>c</sup> )
PBE0	-0,81 (-0,80)	1,15 (1,17)	1,10 (1,10)	4,72 <sup>d</sup> (4,72 <sup>d</sup> )
B3LYP	-0,04 (-0,11)	2,54 (1,29)	1,18 (0,92)	19,19 <sup>b</sup> (4,44 <sup>h</sup> )
B3P86	-1,27 (-1,28)	1,23 (1,15)	1,40 (1,37)	5,95 <sup>d</sup> (5,95 <sup>d</sup> )
B3PW91	-0,23 (-0,24)	1,64 (1,54)	1,13 (1,07)	7,52 <sup>e</sup> (7,52 <sup>e</sup> )
PW1PW	-0,87 (-0,87)	1,40 (1,39)	1,21 (1,19)	6,85 <sup>f</sup> (6,85 <sup>f</sup> )

<sup>a</sup> FeF<sub>2</sub> c (Nr. 85)

<sup>b</sup> CuO, b (Nr. 102)

<sup>c</sup> Mn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, a (Nr. 76)

<sup>d</sup> MnF<sub>4</sub>, c (Nr. 75)

<sup>e</sup> CrO<sub>3</sub>, b (Nr. 44)

<sup>f</sup> CoF<sub>3</sub>, a (Nr. 94)

<sup>g</sup> MnF<sub>3</sub>, b (Nr. 73)

<sup>h</sup> VO<sub>2</sub>, a (Nr. 19)

im Mittel geringfügig zu kurze Gitterparameter, während die AE-Basissätze diese tendenziell leicht überschätzen. Zugleich sind die absoluten Abweichungen der ECP-Resultate geringer als die der All-Elektronen-Rechnungen, was sich in geringeren Streuungen um den Mittelwert und kleineren Werten für  $\bar{\Delta}_{\text{abs}}^{\%}$  bemerkbar macht. Da die ECP-Methode zudem kurze Rechenzeiten garantiert, werden im Folgenden die Strukturrelaxationen mit weiteren Dichtefunktionalen und Hybridmethoden ausschließlicly mit dieser Basis durchgeführt.

#### 4.2.6 Auswirkungen verschiedener Funktionale

Die Strukturrelaxationen wurden mit den verbleibenden Methoden und der SD-VDZP-Basis für alle 53 kristallinen Übergangsmetallverbindungen durchgeführt. Dabei wurde in den Rechnungen mit reinen Dichtefunktionalen für offenschalige Systeme die zuvor mit PBE bestimmte magnetische Ordnung angesetzt, während bei Optimierungen mit Hybridmethoden die mit PBE0 ermittelte Spinanordnung verwendet wurde. Die Ergebnisse der statistischen Auswertung sind in Tab. 4.10 dargestellt.

Mit dem LDA-Funktional werden die größten Fehler erhalten. Zwar liegt auf den ersten Blick der maximale Fehler mit 15,25 % noch unter den GGA-Werten für  $\Delta_{\text{max}}^{\%}$ . Allerdings beruhen die meisten maximalen Abweichungen bei den GGAs auf einer einzigen Verbindung (CuO), während mit LDA mehrere Gitterparameter verschiedener Systeme mit Fehlern > 10 % erhalten werden.

Unter den GGAs fällt zunächst das gute Abschneiden von PBE auf. Während die mittleren prozentualen Fehler fast aller GGAs niedrig sind (lediglich PBESOL und SOGGA fallen hier mit im Mittel deutlich zu kurzen Werten für die Gitterparameter aus dem Rahmen), werden mit PBE auch gute Werte für die Standardabweichung (1,92 %) sowie die mittlere absolute prozentuale Abweichung (1,28 %) erhalten. Zudem fällt der maximale Fehler bei PBE mit knapp 10 % ( $< 6$  % ohne CuO) vergleichsweise niedrig aus. Eine Sonderstellung nehmen PBESOL und SOGGA ein, die neben hohen Werten für  $\bar{\Delta}^{\%}$  und  $\bar{\Delta}_{\text{abs}}^{\%}$  im Vergleich mit den übrigen Dichtefunktionalen gute Werte für  $\Delta_{\text{std}}^{\%}$  zeigen. Allerdings lassen sich die Ergebnisse für die übrigen GGAs deutlich verbessern, indem CuO als Sonderfall aus der statistischen Analyse ausgeschlossen wird (Angaben in runden Klammern in Tab. 4.10). In diesem Fall liegen PBE, BLYP und BP86 in allen Fehlerkategorien sehr dicht beieinander, während PW91 geringfügig schlechtere Mittelwerte liefert. BPW91 weist auch ohne die Berücksichtigung der CuO-Gitterparameter eine hohe Standardabweichung ( $\Delta_{\text{std}}^{\%} = 2,27$  %) und einen hohen maximalen Fehler ( $\Delta_{\text{max}}^{\%} = 11,75$  %) auf. Die Werte von PBESOL und SOGGA bleiben fast unverändert.

Mit Hybridfunktionalen lassen sich die niedrigsten Fehler in allen Kategorien erzielen. Lediglich B3LYP bildet hier eine Ausnahme aufgrund der sehr schlechten Beschreibung der Gitterparameter von CuO, was praktisch allein verantwortlich für die große Standardabweichung sowie den hohen maximalen Fehler ist. Die übrigen Hybridmethoden zeigen in dieser Hinsicht keine Probleme. Hervorzuheben ist die Leistung von PBE0, welches die niedrigsten Werte für  $\Delta_{\text{std}}^{\%}$ ,  $\bar{\Delta}_{\text{abs}}^{\%}$  und  $\Delta_{\text{max}}^{\%}$  von allen betrachteten Funktionalen liefert. Werden die unter Ausschluss von Kupfer(II)-oxid erhaltenen Resultate mit denen der GGAs verglichen, so zeigt sich, dass die Unterschiede zwischen den Hybridmethoden und den besten Dichtefunktionalen (PBE, BLYP, BP86) nicht sehr groß sind, so dass in den meisten Fällen die Verwendung der weniger rechenintensiven GGA-Funktionale gerechtfertigt werden kann. Es sei betont, dass sich diese Schlussfolgerung ausschließlich auf die Güte der hier betrachteten Gitterparameter bezieht und im Allgemeinen nicht ohne weiteres auf andere berechenbare Größen übertragbar ist.

#### 4.2.7 Schlussfolgerungen

Wie bereits für die Übergangsmetallkomplexe konstatiert lassen sich auch die Strukturen kristalliner Verbindungen der 3d-Elemente mit den meisten Methoden zufriedenstellend beschreiben. Auch hier werden im Mittel mit Hybridfunktionalen geringere Fehler erhalten als mit reinen GGAs. Insbesondere liefern nur die Hybridmethoden mit der Ausnahme von B3LYP ein universell gutes Resultat für den gesamten Testsatz, während einige Dichtefunktionale große Fehler speziell bei der Geometrieoptimierung von CuO ergeben. LDA weist die höchsten Fehler auf und sollte daher für die untersuchten Phasen nicht in periodischen Rechnungen verwendet werden. Auf der Basis des letzten Abschnitts kann eine grobe Empfehlung ausgesprochen werden, welche Funktionale bzw. Hybridmethoden zur Durchführung periodischer Rechnungen besonders geeignet erscheinen. Nach absteigender Qualität geordnet wird die Reihe  $\text{PBE0} > \text{B3P86} \approx \text{B3PW91} \approx \text{PW1PW} \gtrsim \text{B3LYP} \approx \text{PBE} \gtrsim \text{BP8} \gtrsim \text{BLYP} \gtrsim \text{PW91} > \text{BPW91} > \text{PBESOL} \gtrsim \text{SOGGA} > \text{LDA}$  erhalten.

Der Vergleich der Basissätze hat gezeigt, dass zumindest in Strukturrelaxationen bereits die Verwendung von Doppel-Zeta-Basen ausreichend ist, sofern diese für die Beschreibung von periodischen Systemen angepasst worden sind. Der AE-TZVP-Basissatz, welcher für wesentlich mehr Elemente verfügbar ist, liefert bei diesen speziellen Systemen deutlich schlechtere Ergebnisse und kann für die untersuchten Übergangsmetallverbindungen nicht empfohlen werden. Wie schon zuvor bei den Komplexverbindungen sind auch hier die ECP-Ergebnisse qualitativ den AE-Rechnungen zumindest als gleichwertig anzusehen.

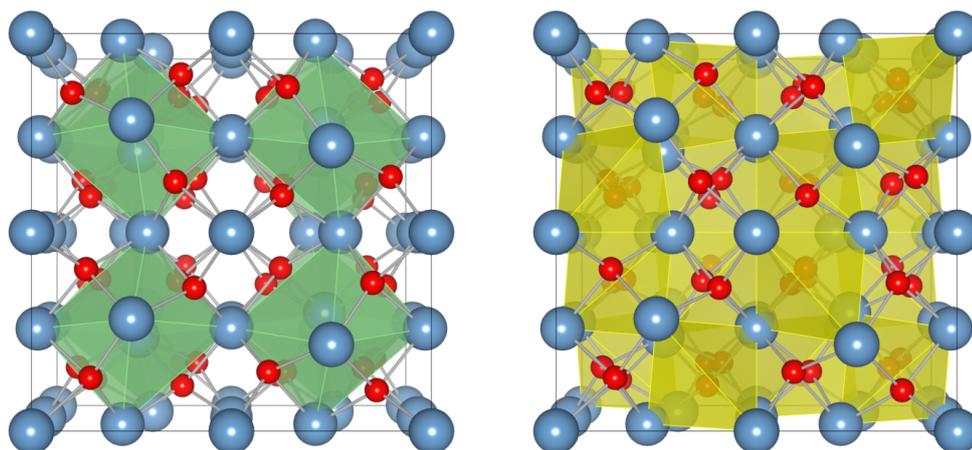
## 5 Metastabile Vanadiumoxide und -oxidnitride

Eine große Anzahl an experimentellen und theoretischen Studien hat sich seit mehr als 40 Jahren mit den zahlreichen ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften von Vanadiumsesquioxid auseinandergesetzt.<sup>[294, 324–328]</sup> Bei niedrigen Temperaturen liegt  $V_2O_3$  als antiferromagnetischer Isolator (AFI) mit einer monoklinen Kristallstruktur vor (M1), während es sich bei  $T \approx 155$  K in einen paramagnetischen elektrischen Leiter (PMM) mit einer rhomboedrischen Struktur vom Korundtyp umwandelt.<sup>[329–331]</sup> Die Existenz des Metall-Isolator-Übergangs (*metal-insulator transition*, MIT) ist eine Konsequenz der starken Kopplung zwischen Elektronen in lokalisierten *d*-Orbitalen.<sup>[332]</sup>  $V_2O_3$  wird daher häufig als stark korreliertes Material bezeichnet.

Vor wenigen Jahren wurde erstmals die Darstellung von Vanadiumoxidnitriden mit einer Zusammensetzung im Bereich  $V_2O_{3,08}N_{0,02}$  bis  $V_2O_{3,07}N_{0,13}$  beschrieben, die im Bixbyitstrukturtyp kristallisieren.<sup>[333]</sup> Kurze Zeit später erfolgte auch die erfolgreiche Synthese des binären Bixbyit-Polymorphs von Vanadiumsesquioxid.<sup>[11]</sup> Diese neuartige Phase wurde als metastabil klassifiziert, da bei hohen Temperaturen eine Umwandlung in das Polymorph mit Korundstruktur erfolgt. In diesem Kapitel wird gezeigt, dass sich diese Einstufung unter Verwendung quantenchemischer Methoden bestätigen lässt. Dazu werden strukturelle, elektronische und magnetische Eigenschaften der Bixbyitphase theoretisch auf Dichtefunktionalniveau bestimmt. Von Interesse sind weiterhin nicht-stöchiometrische Oxide und Oxidnitride, die bei der Synthese in Abhängigkeit von den eingestellten Reaktionsbedingungen auftreten können. Für eine Reihe solcher Systeme wird die Verteilung der Überschussanionen auf unbesetzte Gitterplätze der Bixbyit-Raumgruppe  $Ia\bar{3}$  untersucht. Zudem wird gezeigt, wie aus der thermodynamischen Stabilität gegenüber Oxidation in Sauerstoffatmosphäre der Sauerstoffpartialdruck als Syntheseparameter bestimmt und quantifiziert werden kann. Schließlich wird nach einer kurzen Diskussion der Vanadiumoxid-Magnéli-Phasen eine neuartige, metastabile Verbindung mit Summenformel  $V_3O_5$ , welche im Anosovitstrukturtyp kristallisiert,<sup>[334]</sup> vorgestellt und bezüglich ihrer elektronischen Eigenschaften charakterisiert.

### 5.1 Berechnungsmethoden

Periodische spinpolarisierte DFT-Rechnungen mit atomzentrierten Gauß-Basissätzen wurden mit dem CRYSTAL09-Programmpaket durchgeführt.<sup>[9, 10]</sup> In Strukturrelaxationen und Frequenzrechnungen wurden neben dem Perdew-Wang Austausch-Korrelationsfunktional (PW91)<sup>[193]</sup> auch zwei darauf basierende Hybridfunktionale (PWXPW: 12 %, <sup>[335]</sup> PW1PW: 20 % Hartree-Fock-Austausch<sup>[200]</sup>) verwendet. In Abhängigkeit von der konkreten Fragestellung spielten verschiedene Parameter wie Genauigkeit der Ergebnisse, Effizienz bezüglich der Rechenzeit oder Vergleichbarkeit mit Resultaten aus Rechnungen mit ebenen Wellen eine Rolle. Daher kam neben den AE-TZVP-<sup>[336]</sup> und SD-VDZP-Basissätzen,<sup>[87, 101]</sup> die bereits im letzten Kapitel vorgestellt worden sind, ein weiterer ECP-Basissatz zum Einsatz, der auf der Basis der *Cologne ab initio* ECPs<sup>[108, 109]</sup> erzeugt worden ist (Cai-VDZP). Für die Berechnung



**Abbildung 5.1:** Konventionelle Elementarzelle von  $V_2O_3$  mit Bixbyitstruktur (größere blaue Kugeln: V, kleine rote Kugeln: O). Die grünen Oktaeder kennzeichnen die  $8b$ -Wyckoff-Position (links), während die gelben Tetraeder die  $16c$ -Punktlage markieren (rechts). Wird die  $16c$ -Lage vollständig mit Sauerstoff-Ionen besetzt, wird ein  $VO_2$ -Polymorph mit verzerrter Fluoritstruktur erhalten.

der Gibbs-Energie  $G$  wurden Nullpunktsenergie und thermische Beiträge im Rahmen der quasi-harmonischen Näherung mittels Frequenzrechnungen am  $\Gamma$ -Punkt ermittelt.<sup>[337, 338]</sup>

## 5.2 Kristallstrukturen der Vanadiumsesquioxide

Die bei Raumtemperatur vorliegende PMM-Phase kristallisiert in der Korundstruktur (RG  $R\bar{3}c$ ), bei der die Anionen eine verzerrte hexagonal dichteste Kugelpackung ausbilden. Vanadiumionen besetzen  $2/3$  der Oktaederlücken des Anionengitters in geordneter Weise, so dass jeweils auf zwei einander benachbarte, gefüllte Oktaeder ein unbesetztes folgt. Auf diese Weise liegen in hexagonaler  $c$ -Richtung flächenverknüpfte Oktaeder mit einem verhältnismäßig kurzen V–V-Abstand vor ( $d(V-V) = 2,712 \text{ \AA}$ <sup>[331]</sup>), während mit drei weiteren Kationen Kantenverknüpfung mit deutlich längerem V–V'-Abstand auftritt ( $d(V-V') = 2,878 \text{ \AA}$ ).

Diese Form der Oktaederanordnung bleibt auch in der monoklinen AFI-Phase (M1, RG  $I2/a$ ) erhalten, in welche sich stöchiometrisches  $V_2O_3$  bei  $T \approx 155 \text{ K}$  umwandelt. Verglichen mit der Hochtemperaturphase verlängert sich der V–V-Abstand bezüglich der flächenverknüpften Oktaeder geringfügig ( $d(V-V) = 2,761 \text{ \AA}$ ). Die im rhomboedrischen Polymorph aus Symmetriegründen gleichlangen V–V'-Abstände betragen nun  $2,985 \text{ \AA}$ ,  $2,908 \text{ \AA}$  und  $2,847 \text{ \AA}$ ,<sup>[331]</sup> so dass auch hier im Mittel ( $\bar{d}(V-V') = 2,913 \text{ \AA}$ ) die Entfernungen zwischen den Kationen leicht zugenommen haben. Die Sauerstoff-Oktaeder sind stark verzerrt mit V–O-Abständen im Bereich  $1,924 \text{ \AA}$  bis  $2,101 \text{ \AA}$ .<sup>[331]</sup> In beiden Phasen liegt jedes Vanadium-Ion von sechs Sauerstoff-Ionen koordiniert vor und hat vier weitere Kationen als übernächste Nachbarn. Durch die Flächenverknüpfung der Oktaeder treten in beiden Fällen charakteristische V–V-Paare auf, was in der Literatur mitunter als Dimerisierung bezeichnet wird.<sup>[339]</sup> Beim Phasenübergang PMM→AFI liegt keine Peierls-Verzerrung vor, die zwangsläufig eine Verdopplung der Elementarzelle implizieren würde.

Die Kristallstruktur des neuen Bixbyitpolymorphs (RG  $Ia\bar{3}$ ) lässt sich am einfachsten über ihre Verwandtschaft zur Fluoritstruktur beschreiben. In dieser bilden die Anionen eine einfache kubische Anordnung aus mit einem Kation im Zentrum alternierender Würfel. Eine idealisierte Beschreibung des Bixbyittyps wird durch Entfernen eines Viertels der Anionen erhalten, so dass die Leerstellen auf sich nicht überkreuzenden dreizähligen Achsen liegen.<sup>[340]</sup> Hyde

und Eyring haben darauf hingewiesen, dass diese Achsen entlang  $\langle 111 \rangle$  orientiert sind.<sup>[341]</sup> Eine alternative Beschreibung, welche die Anionenvakanzen in Form kubisch-raumzentriert gepackter Röhren visualisiert, wurde von O’Keeffe und Andersson gegeben.<sup>[342]</sup> Tatsächlich liegt die Bixbyitstruktur aufgrund der Anion-Anion-Abstoßung verzerrt von der idealisierten Anordnung vor,<sup>[341]</sup> wie sich in Abb. 5.1 erkennen lässt. Hier sind die Kationen über zwei kristallographisch verschiedene Wyckoff-Positionen (V1: 8a, V2: 24d) verteilt, während die Anionen die allgemeine 48e-Punktlage besetzen. Auch hier ist Vanadium verzerrt-oktaedrisch von Sauerstoff-Ionen koordiniert, im Gegensatz zu den anderen beiden Strukturen folgen in der nächsten Koordinationssphäre aber sechs Kationen. Dabei hat V1 ausschließlich V2-Atome als übernächste Nachbarn ( $d(V1-V2) = 3,115 \text{ \AA}$ ), während V2 sowohl von V1 ( $d(V2-V1) = 3,115 \text{ \AA}$ ) als auch V2 ( $d(V2-V2) = 3,130 \text{ \AA}$ ) im Verhältnis 1:2 koordiniert wird. Alle V-V-Abstände sind deutlich länger verglichen mit den entsprechenden Werten in M1- und Korundphase, während sich die Entfernungen zwischen nächsten Nachbar-Atomen ( $d(V-O) = 2,025, 1,962, 2,021$  bzw.  $2,104 \text{ \AA}$ ) im Mittel nicht deutlich unterscheiden.

Für alle drei  $V_2O_3$ -Polymorphe wurde eine Reihe von Strukturrelaxationen durchgeführt, wobei sowohl Basissatz und Pseudopotential als auch das Dichtefunktional variiert worden sind. Die optimierten Gitterparameter, eine Auswahl an interatomaren Abständen sowie die zugehörigen experimentellen Referenzwerte sind in Tab. 5.1 aufgeführt. Insgesamt werden die Strukturen mit guter Genauigkeit wiedergegeben, wobei die Hybridmethoden durchgängig mittlere absolute prozentuale Fehler (MAPF) unter 1 % liefern, während das GGA-Funktional stets Abweichungen über 1 % produziert. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Basissätzen sind sehr gering. Die Anforderungen an die Rechenzeit sind für die VDZP-Basissätze vergleichbar, wobei insbesondere bei der Bixbyitphase, welche 40 Atome in der primitiven Elementarzelle enthält, durch Verwendung von Pseudopotentialen noch eine Beschleunigung der Geometrieoptimierungen erreicht werden kann. Die AE-TZVP-Basissätze stellen hingegen wesentlich höhere Anforderungen an den Rechenaufwand, was sich in der Genauigkeit der Strukturparameter nur begrenzt niederschlägt: Während bei Verwendung des PW91-Funktional der niedrigste Fehler in der Gruppe der GGA-Methoden erhalten wird, sind die Abweichungen bei den Hybridmethoden etwas höher als bei den Doppel-Zeta-Basen.

Bei genauerer Betrachtung der interatomaren Abstände fällt auf, dass die beschriebenen Trends bezüglich der V-V-Distanzen nicht korrekt reproduziert werden. So ist beispielsweise keine Kombination aus Funktional und Basissatz in der Lage, die Längenzunahmen von  $d(V-V)$  und  $\bar{d}(V-V')$  beim Übergang von der Korund- in die M1-Phase wiederzugeben. Zudem schafft es keine Variante, Strukturparameter für die monokline sowie die rhomboedrische Phase mit der gleichen Genauigkeit zu berechnen. Stattdessen gelingt erwartungsgemäß mit dem GGA-Funktional eine sehr gute Beschreibung der metallischen Korundphase, während die Hybridfunktionale die nicht-leitende M1-Phase mit kleineren Fehlern reproduzieren. Hier bietet sich die neue Hybridmethode PWXPW als Mittelweg an, die aufgrund ihres gegenüber PW1PW verringerten Hartree-Fock-Anteils in der Lage ist, auch das leitende System mit relativ geringen Abweichungen zu beschreiben. Aus diesem Grund liefert das PWXPW-Funktional für die untersuchten  $V_2O_3$ -Phasen auch insgesamt die niedrigsten Fehler. Die Ursachen für die Abweichungen bezüglich der Strukturparameter liegen in der starken Kopplung zwischen den  $d$ -Elektronen des Vanadiums, worauf im nächsten Abschnitt eingegangen wird.

Für die Bixbyitphase werden die besten Ergebnisse unter Verwendung des PW1PW-Funktional in Verbindung mit den AE-TZVP-Basen erhalten. Die Unterschiede zu den übrigen Methoden sind aber gering, so dass die Bixbyitstruktur generell von allen eingesetzten Methoden mit guter Genauigkeit ( $MAPF(\text{Bixbyit}) < 1 \%$ ) wiedergegeben wird. Aufgrund der hohen Anzahl an Atomen in der Bixbyit-Elementarzelle wird daher im Folgenden verstärkt die ressourcenschonende Cai-VDZP-Basis zum Einsatz kommen.

**Tabelle 5.1:** Experimentelle und berechnete Strukturparameter der V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phasen mit M1-, Korund- und Bixbyitstruktur (alle Angaben in Å).

Polymorph	Parameter	<i>Experiment</i>	AE-TZVP			SD-VDZP			Cai-VDZP		
			PW91	PWXPW	PW1PW	PW91	PWXPW	PW1PW	PW91	PWXPW	PW1PW
M1	<i>a</i>	7,2660(4)	7,325	7,246	7,262	7,298	7,243	7,261	7,306	7,242	7,258
	<i>b</i>	5,0024(3)	4,908	5,032	5,056	4,936	5,026	5,038	4,919	5,013	5,033
	<i>c</i>	5,5479(3)	5,556	5,563	5,520	5,504	5,517	5,487	5,519	5,545	5,513
	$\beta$	96,760(2)	98,1	96,6	96,2	98,1	96,8	96,4	98,3	97,0	96,6
	d(V–O1)	1,924(4)	1,969	1,966	1,964	1,960	1,959	1,958	1,963	1,964	1,962
	d(V–O1')	2,021(4)	1,997	2,022	2,023	1,995	2,016	2,011	1,994	2,014	2,019
	d(V–O1'')	2,063(4)	2,032	2,027	2,029	2,028	2,021	2,028	2,028	2,023	2,022
	d(V–O1''')	2,101(4)	2,060	2,080	2,074	2,046	2,067	2,063	2,046	2,069	2,065
	d(V–O2)	1,931(4)	1,955	1,938	1,942	1,951	1,932	1,937	1,953	1,933	1,937
	d(V–O2')	2,091(4)	2,053	2,104	2,103	2,052	2,098	2,095	2,049	2,098	2,098
	d(V–V)	2,761(2)	2,645	2,767	2,779	2,632	2,749	2,762	2,628	2,746	2,761
	$\bar{d}$ (V–V')	2,913	2,856	2,922	2,937	2,857	2,912	2,923	2,851	2,906	2,921
Korund	<i>a</i>	4,9424(2)	4,951	5,022	5,040	4,968	5,008	5,016	4,967	5,004	5,016
	<i>c</i>	14,0161(6)	14,076	13,903	13,823	14,013	13,867	13,792	14,059	13,928	13,841
	d(V–O)	1,953(4)	1,976	1,980	1,979	1,970	1,972	1,971	1,971	1,975	1,975
	d(V–O')	2,082(4)	2,052	2,067	2,073	2,064	2,067	2,064	2,067	2,067	2,065
	d(V–V)	2,712(1)	2,679	2,796	2,797	2,696	2,771	2,776	2,703	2,777	2,779
	d(V–V')	2,878(1)	2,878	2,939	2,951	2,891	2,928	2,935	2,890	2,920	2,934
Bixbyit	<i>a</i>	9,3947(1)	9,397	9,422	9,408	9,333	9,364	9,353	9,350	9,381	9,371
	d(V1–O)	2,025	2,022	2,029	2,024	2,018	2,021	2,017	2,020	2,024	2,020
	d(V2–O)	1,962	1,968	1,982	1,981	1,960	1,970	1,969	1,961	1,973	1,973
	d(V2–O')	2,021	2,038	2,027	2,024	2,021	2,013	2,011	2,028	2,019	2,016
	d(V2–O'')	2,104	2,082	2,087	2,083	2,058	2,073	2,070	2,062	2,075	2,072
	d(V1–V2)	(3,115) <sup>†</sup>	3,103	3,119	3,114	3,064	3,093	3,091	3,073	3,101	3,098
	d(V1–V2)	(3,130) <sup>†</sup>	3,119	3,135	3,130	3,085	3,110	3,107	3,092	3,117	3,114
MAPF			1,12	0,82	0,93	1,22	0,80	0,92	1,24	0,74	0,85

<sup>†</sup> berechnet ausgehend von experimentellen Strukturdaten

### 5.3 Stark korrelierte Systeme

Vanadiumsesquioxid gehört zu den prominentesten Beispielen magnetisch geordneter Isolatoren. Diese Verbindungen, zu denen viele Übergangsmetalloxide wie etwa NiO und auch VO<sub>2</sub> gehören, weisen insbesondere bei tiefen Temperaturen eine Bandlücke auf, obwohl das einfache Bändermodell aufgrund der nur teilweise besetzten *d*-Bänder metallisches Verhalten erwarten lässt. Die theoretische Untersuchung dieser Systeme ist schwierig, da neben Elektron-Elektron-Wechselwirkungen auch kleine strukturelle Änderungen des Kristallgitters für die Beschreibung der unterschiedlichen Phasen sowie des Phasenübergangs von Bedeutung sein können.

Das einfachste System, das in der Theorie einen Metall-Isolator-Übergang zeigt, besteht aus einem kubischen Gitter aus Wasserstoffatomen. In einer Betrachtung, die auf Mott zurückgeht,<sup>[343,344]</sup> wird angenommen, dass die Gitterkonstante variabel einstellbar sein soll. Bei sehr großen Abständen liegen dann praktisch isolierte, neutrale Wasserstoffatome vor und das System ist insgesamt ein Isolator. Damit ein Strom fließen kann, muss ein Elektron von einem Gitterplatz zu einem anderen transportiert werden. Dazu ist aber eine Aktivierungsenergie erforderlich, die gerade der Differenz zwischen Ionisierungsenergie und Elektronaffinität entspricht.<sup>[345]</sup> Der Elektronentransport erfolgt dann gewissermaßen über einen angeregten Zustand, und die Anregungsenergie entspricht der Bandlücke im Bändermodell. In der Folge werden formal ein Proton sowie ein negativ geladenes Hydridion erzeugt. Dabei muss die Abstoßungsenergie zwischen zwei 1s-Elektronen überwunden werden, die näherungsweise (unter Vernachlässigung von Elektronenkorrelation und Orbitalrelaxationen) dem Zweielektronenintegral  $\langle \phi_{1s}\phi_{1s} | \frac{1}{r_{12}} | \phi_{1s}\phi_{1s} \rangle$  entspricht.<sup>[346]</sup> Dieses Einzentren-Coulombintegral wird für gewöhnlich mit  $U$  bezeichnet und kann gleichfalls als Maß für die Bandlücke herangezogen werden. Für 3*d*-Elektronen in Mott-Hubbard-Systemen liegt  $U$  typischerweise in einer Größenordnung von 10 eV vor.<sup>[345]</sup>

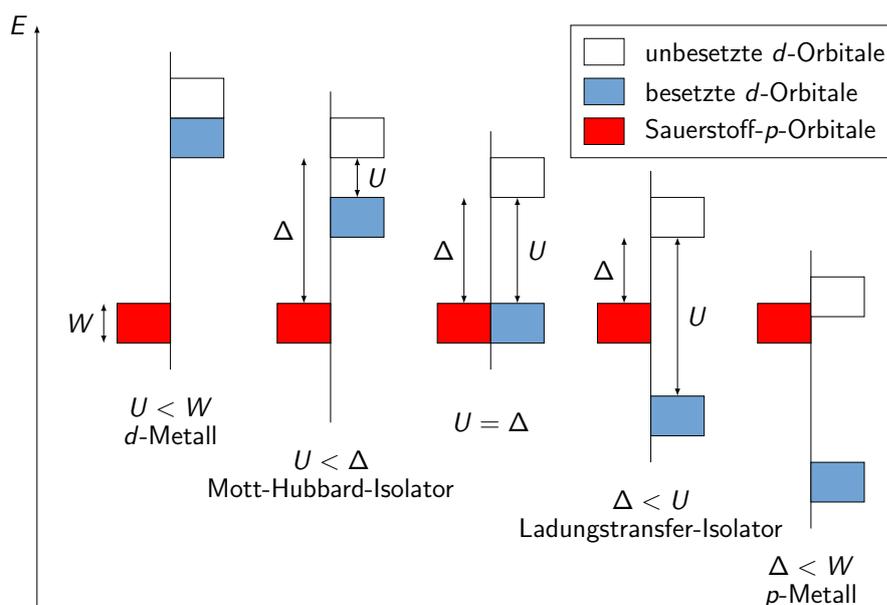
Bei Verringerung der Gitterkonstante des Wasserstoffsystems können die einzelnen Atomorbitale miteinander überlappen, so dass ein 1s-Band mit der Bandbreite  $W$  entsteht. Dies führt zwangsläufig zu einer Verringerung der Bandlücke  $g = U - W/2$ . Während also bei großer Gitterkonstante und entsprechend kleinen Werten für  $W$  die Coulombabstoßung  $U$  für eine Lokalisierung der Elektronen sorgt, nimmt  $W$  bei kleinen Abständen große Werte an und überführt das System schließlich in einen metallischen Zustand.<sup>[345]</sup>

Für eine semi-quantitative Beschreibung des Systems aus korrelierten *s*-Elektronen kann der Hubbard-Operator

$$\hat{H} = -t \sum_{ij} \sum_{\sigma} (\hat{c}_{i,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{j,\sigma} + \hat{c}_{j,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{i,\sigma}) + U \sum_i \hat{c}_{i,\uparrow}^{\dagger} \hat{c}_{i,\uparrow} \hat{c}_{i,\downarrow}^{\dagger} \hat{c}_{i,\downarrow} \quad (5.1)$$

herangezogen werden.<sup>[347]</sup> Hier beschreibt der erste Term auf der rechten Seite den Beitrag der kinetischen Energie von Elektronen, die sich von Gitterplatz  $j$  zu einem benachbarten Atom  $i$  bewegen können. Der Parameter  $t$  entspricht dem aus dem Tight-Binding-Modell bekannten *Hopping*-Parameter und entspricht der Rate, mit der ein Elektron die Position wechselt.  $\hat{c}_{i,\sigma}^{\dagger}$  und  $\hat{c}_{i,\sigma}$  sind Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren eines Elektrons am Gitterplatz  $i$  mit Spin  $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$ . Die Bandbreite hängt für einfache kubische Gitter über die Beziehung  $W = 2zt$  mit dem *Hopping*-Parameter zusammen, wobei  $z$  die Anzahl an nächsten Nachbarn ist.<sup>[345]</sup> Der zweite Term beschreibt die Coulombwechselwirkung  $U$  zwischen zwei Elektronen, die sich am gleichen Atom  $i$  befinden. In Abhängigkeit vom Verhältnis von  $U$  zu  $t$  wird von schwacher ( $U \ll zt$ ) oder starker Kopplung ( $U \geq zt$ ) gesprochen.<sup>[332]</sup>

Analytische Lösungen des Hubbard-Modells sind trotz der vorgenommenen Näherungen nur für wenige Grenzfälle bekannt.<sup>[348]</sup> Auch numerisch exakte Berechnungen sind nur für relativ kleine Systeme bis zu einer Größe von  $\approx 20$  Gitterplätzen möglich.<sup>[349]</sup> Zudem ist die Übertragung von Elektronen zwischen verschiedenen Bändern (z.B. aus dem *p*-Band

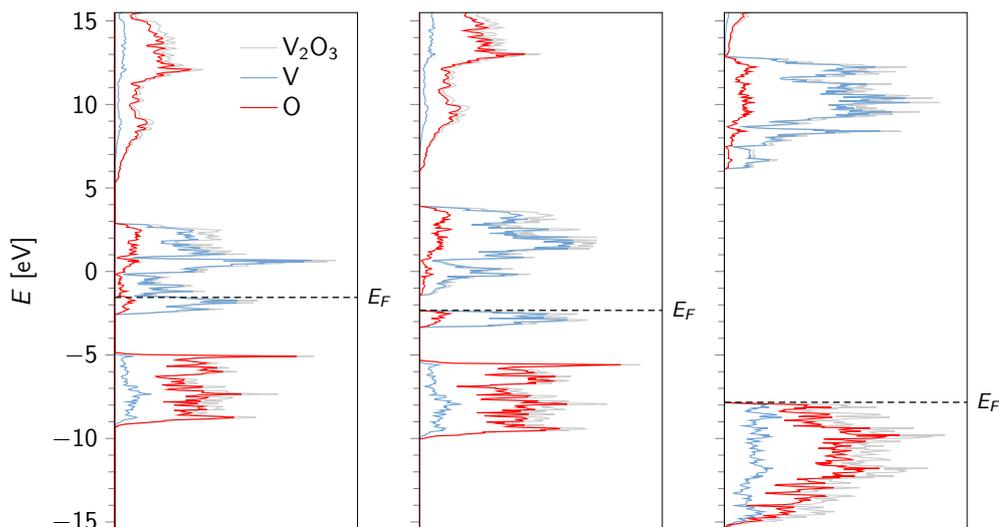


**Abbildung 5.2:** Schema der Relativenergien von  $d$ -Bändern des Übergangsmetalls (besetzt: blau, unbesetzt: weiß) und  $p$ -Bändern der Sauerstoffionen (rot) in Übergangsmetalloxiden in Abhängigkeit der Parameter  $U$  und  $\Delta$  (reproduziert nach [352])

des Liganden in unbesetzte  $d$ -Bänder des Metalls) nicht vorgesehen, wie sie bei vielen Übergangsmetalloxiden auftreten.<sup>[350]</sup> Eine moderne Methode, welche diese Beschränkungen überwindet, ist die Dynamische *Mean-Field*-Theorie (DMFT), welche das Hubbard-Modell als lokales Vielteilchenproblem beschreibt, das in ein dynamisches Feld eingebettet ist.<sup>[351]</sup> In Abhängigkeit eines Wechselwirkungsparameters  $U$  ist mit diesem Verfahren eine exakte Beschreibung der elektronischen Korrelationen und damit des Mott-Hubbard-Übergangs möglich.

Für einen direkteren Zugang zu stark korrelierten Systemen bietet es sich an, auf phänomenologische Parameter zur Beschreibung der essentiellen Wechselwirkungen zurückzugreifen.<sup>[353, 354]</sup> Eine stark vereinfachte, qualitative Beschreibung der Verhältnisse, wie sie in vielen Übergangsmetalloxiden vorliegen, gelingt bereits durch die Berücksichtigung der Energiedifferenz zwischen besetzten und unbesetzten  $3d$ -Bändern ( $U$ ) sowie der Ladungsübertragung ( $\Delta$ ) aus dem  $p$ -Band der Sauerstoffionen in die unbesetzten  $d$ -Bänder des Übergangsmetalls (Abb. 5.2). In der schematischen Auftragung wurde die Position des Sauerstoff- $2p$ -Bandes mit Bandbreite  $W$  festgehalten. Bei Variation der Parameter  $U$  und  $\Delta$  ergeben sich verschiedene Grenzfälle.<sup>[354]</sup> Liegen die Sauerstofforbitale bei niedrigeren Energien als die  $d$ -Bänder, so ist die Bandlücke ausschließlich durch den Parameter  $U$  bestimmt. Ist die Wechselwirkung zwischen den  $d$ -Elektronen schwach, so ist  $U$  vernachlässigbar und es wird ein metallischer Zustand ( $d$ -Metall) erhalten. Dies trifft beispielsweise für die Hochtemperaturphasen von  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  und  $\text{V}_2\text{O}_3$  zu. Größere Werte von  $U$  bedeuten eine zunehmende Lokalisierung der  $d$ -Elektronen und das Auftreten der Bandlücke in Mott-Hubbard-Isolatoren wie  $\text{TiO}$  oder  $\text{YTiO}_3$ .<sup>[355]</sup>

Werden die besetzten  $d$ -Orbitale bis auf das Niveau der  $p$ -Orbitale abgesenkt ( $U \approx \Delta$ ), so liegt ein Übergangsbereich vor, in dem sowohl die Wechselwirkungen der  $d$ -Elektronen untereinander als auch die Anregung aus dem  $p$ -Band eine Rolle spielen. In diesen Bereich fallen viele Systeme wie z.B. die Tieftemperaturphase von  $\text{V}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , die bis vor einigen Jahren als reine Mott-Hubbard-Isolatoren klassifiziert wurden.<sup>[355]</sup> Wird der Prozess fortgesetzt, so liegen die besetzten  $d$ -Bänder schließlich energetisch unter den  $p$ -Orbitalen und



**Abbildung 5.3:** Zustandsdichten aus Einzelpunktrechnungen für die antiferromagnetische M1-Phase mit dem PW91-Funktional (links), der PWXPW-Hybridmethode (Mitte) sowie dem Hartree-Fock-Verfahren (rechts). Es ist lediglich der Anteil der  $\alpha$ -Elektronen aufgetragen. Das Fermi-Level  $E_F$  ist als gestrichelte Linie markiert.

der Parameter für die  $p$ - $d$ -Ladungsübertragung  $\Delta$  bestimmt allein die Größe der Bandlücke. Dieser Fall liegt bei Ladungstransferisolatoren wie NiO vor.<sup>[356, 357]</sup> Sind schließlich die unbesetzten  $d$ -Bänder bis auf die Höhe der  $p$ -Bänder abgesenkt worden, so liegt erneut ein leitendes System vor, wobei die beweglichen Ladungsträger in diesem Fall ihren Ursprung in Valenzorbitalen der Anionen haben (Beispiele für solche  $p$ -Metalle sind CuS oder NiSe).

Ein weiterer wichtiger Aspekt stark korrelierter Systeme ist das Auftreten magnetischer Ordnung. Tatsächlich können die meisten Übergangsmetallverbindungen mit lokalisierten  $d$ -Elektronen auch den magnetischen Isolatoren zugeordnet werden.<sup>[345]</sup> Allerdings ist der Zusammenhang zwischen magnetischem Verhalten und anderen elektronischen Eigenschaften in vielen Fällen nicht offensichtlich. Beispielsweise weist Vanadiumdioxid eine Peierls-Verzerrung beim Übergang von elektrisch leitender Rutil- zu monokliner Halbleiterphase auf und ist bei allen Temperaturen paramagnetisch.<sup>[358]</sup> NiO ist auch oberhalb der Néel-Temperatur ( $T_N = 523$  K) weiterhin ein Isolator, so dass die Abwesenheit langreichweitiger magnetischer Ordnung hier keinen Einfluss auf die Bandlücke hat.<sup>[359]</sup> Seltener anzutreffen sind stark korrelierte ferromagnetische Systeme wie EuO oder CrBr<sub>3</sub>.<sup>[346]</sup>

Einen Spezialfall unter den magnetischen Isolatoren bildet Vanadiumsesquioxid, da MIT, struktureller Phasenübergang und magnetische Umwandlung konzertiert stattfinden (PMM  $\rightarrow$  AFI bei  $T_N = 155$  K). Die im letzten Abschnitt beschriebene Verlängerung der V–V-Abstände beim Übergang von der leitfähigen Korund- in die AFI-Phase scheint eine Übereinstimmung mit dem Mott-Hubbard-Modell zu signalisieren. Da aber die langreichweitige magnetische Ordnung verloren geht, wird die mit dem Metall-Isolator-Übergang verbundene Strukturänderung lediglich als eine Art von Magnetostriktion betrachtet<sup>[346]</sup> und nicht als Gitteraufweitung im Sinn des Mott-Hubbard-Bildes.

Die elektronischen Eigenschaften der M1-Phase sind sowohl experimentell als auch theoretisch detailliert untersucht worden. Daher lassen sich die in dieser Arbeit eingesetzten, quantenchemischen Methoden (PW91-GGA-Funktional, PWXPW-Hybridfunktional, Hartree-Fock-Verfahren) bezüglich der elektronischen Eigenschaften dieses magnetischen Isolators hervorragend evaluieren. Die zu diesem Zweck aus Einzelpunktrechnungen unter Verwendung der Cai-VDZP-Basissätze erhaltenen Zustandsdichten sind in Abb. 5.3 dargestellt. Für die

optische Bandlücke  $E_g$  ist experimentell ein Wert von  $\approx 0,5$  eV ermittelt worden.<sup>[328]</sup> Diese Größenordnung wird lediglich vom Hybridfunktional näherungsweise reproduziert ( $E_g = 0,9$  eV), während mit der Hartree-Fock-Methode ein wesentlich höherer Wert ( $E_g = 14,0$  eV) und mit PW91 ein elektrischer Leiter erhalten wird. Die Ursache für die großen Abweichungen bei der Berechnung der Bandlücke lassen sich anhand des Hubbard-Parameters  $U$  erklären. Dieser wird vom reinen GGA-Funktional aufgrund des Selbstwechselwirkungsfehlers unterschätzt,<sup>[332]</sup> so dass das System fälschlich als  $d$ -Metall erhalten wird (Abb. 5.3, links). Das Hartree-Fock-Verfahren hingegen liefert aufgrund der Vernachlässigung von Korrelationseffekten viel zu große Werte für  $U$  und beschreibt die M1-Phase als Ladungstransfer-Isolator (Abb. 5.3, rechts). Lediglich die Hybridmethode (Abb. 5.3, Mitte) ist in der Lage, sowohl Polarisations- als auch Abschirmungseffekte zu berücksichtigen und ergibt in Übereinstimmung mit dem Experiment eine Dominanz der  $d$ -Orbitale am Fermi-Niveau.<sup>[328]</sup> Auch die Lage der Sauerstoff-Bänder wird vom PWPW-Funktional qualitativ korrekt wiedergegeben.

## 5.4 Magnetische Eigenschaften

Es wird zunächst ein kurzer Überblick der aus dem Experiment bekannten magnetischen Eigenschaften gegeben und im Anschluss anhand von Einzelpunktrechnungen überprüft, inwieweit die gewählten theoretischen Methoden diese reproduzieren können. Dazu werden im Folgenden Relativenergien der einzelnen Systeme mit unterschiedlichen Spinanordnungen verglichen.

Die magnetischen Eigenschaften der antiferromagnetischen M1-Phase wurden bereits 1970 von Moon aufgeklärt.<sup>[324]</sup> Die Spins der V–V-Paare sind parallel zueinander ausgerichtet<sup>[360]</sup> und die Vanadium-Dimere untereinander wiederum antiferromagnetisch gekoppelt. Die Korund-Phase ist paramagnetisch, was mit den hier eingesetzten, auf kolinearen Spins beruhenden theoretischen Verfahren nicht umsetzbar ist. Stattdessen werden auch für dieses Polymorph langreichweitig geordnete Spins angenommen und die daraus resultierenden Energieunterschiede betrachtet. Für die metastabile Bixbyitphase ist bei  $T < 50$  K ein verkanteter Antiferromagnetismus oder ein Spin-Glas-ähnliches Verhalten detektiert worden.<sup>[11]</sup>

Anhand von Einzelpunktrechnungen mit verschiedenen Spinanordnungen unter Verwendung des Cai-VDZP-Basissatzes wurden Energieunterschiede  $\Delta E = E^{\text{FM}} - E^{\text{AF}}$  zwischen ferromagnetischen (FM) und antiferromagnetischen (AF)  $\text{V}_2\text{O}_3$ -Phasen berechnet (Tab. 5.2). Die Energieunterschiede beziehen sich jeweils auf eine Formeleinheit. Negative Werte bedeuten, dass Ferromagnetismus energetisch begünstigt ist, während positive Werte entsprechend eine Präferenz der antiferromagnetischen Phase implizieren. Die untersuchten antiferromagnetischen Spinstrukturen entsprechen entweder den vorhandenen experimentellen Ergebnissen (M1-Phase) oder wurden so konstruiert, dass möglichst viele Symmetrioperationen der zugrundeliegenden Raumgruppe beibehalten worden sind (Korund- und Bixbyitphase). In den berechneten Ferromagneten wurde von der maximal möglichen Zahl an ungepaarten  $\alpha$ -Spins ausgegangen.

**Tabelle 5.2:**

Energieunterschiede  $\Delta E = E^{\text{FM}} - E^{\text{AF}}$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) zwischen ferromagnetischen (FM) und antiferromagnetischen (AF)  $\text{V}_2\text{O}_3$ -Phasen. Alle Werte basieren auf Einzelpunktrechnungen unter Verwendung der Cai-VDZP-Basissätze und beziehen sich auf eine Formeleinheit.

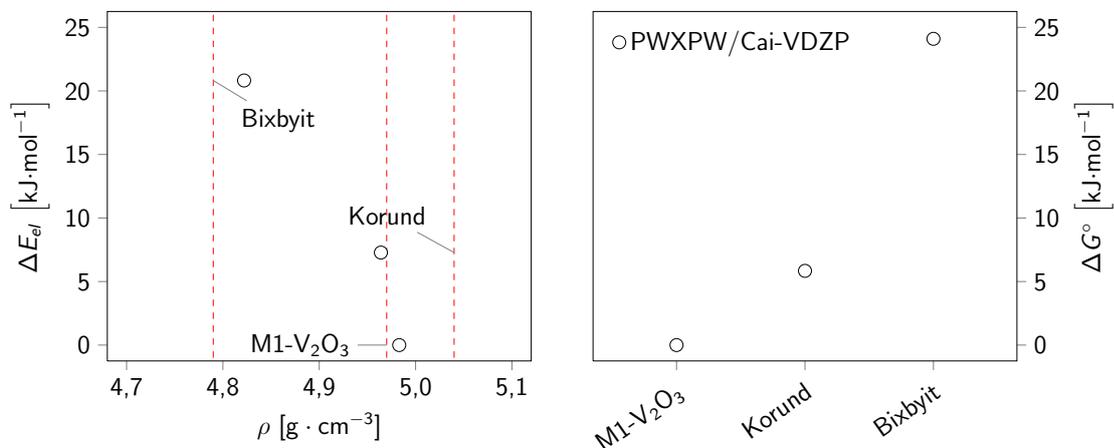
Phase	$\Delta E$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )		
	PW91	PWPW	PW1PW
M1	10,4	5,6	4,5
Korund	-1,8	-2,5	-2,1
Bixbyit	-10,8	0,6	3,5

In Übereinstimmung mit dem Experiment liegt die M1-Phase Methoden-unabhängig als Antiferromagnet vor. Bemerkenswerterweise erfährt die antiferromagnetische Phase bei Verwendung des PW91-Funktionalis die größte Stabilisierung. Bei der Korundphase ist das Ergebnis weniger eindeutig, da die Energieunterschiede nur noch  $\approx 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  betragen. Hier ergeben alle Methoden eine leichte Bevorzugung der ferromagnetischen Phase. Dieses Ergebnis ist insofern stimmig, dass eine schwache Wechselwirkung beobachtet wird, was mit dem beobachteten paramagnetischen Verhalten vereinbar ist. Eine ähnliche Situation liegt bei  $\text{V}_2\text{O}_3$  mit Bixbyitstruktur vor, wo PW1PW eine leichte Präferenz für eine antiferromagnetische Spinanordnung liefert und PWXPW praktisch keine Unterschiede ergibt. Mit dem GGA-Funktional hingegen ergibt sich eine klare Bevorzugung des Ferromagnetismus, was eine Abweichung von den experimentellen Befunden darstellt, wo eine magnetische Fernordnung nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte. Die PW91-Resultate für die Bixbyitphase stimmen mit einer parallel durchgeführten Studie unter Verwendung ebener Wellen qualitativ überein.<sup>[335]</sup>

## 5.5 Metastabilität von $\text{V}_2\text{O}_3$ mit Bixbyitstruktur

Experimentell wurde die neue  $\text{V}_2\text{O}_3$ -Phase durch Erhitzen von Vanadiumtrifluorid für 2,5 h auf  $T = 873 \text{ K}$  in Reaktionsgasatmosphäre (10 vol-%  $\text{H}_2$  in Ar, wassergesättigt) hergestellt.<sup>[11]</sup> Dabei wurden stets geringe Mengen der Korundphase als Nebenprodukt erhalten. Im Vergleich zu M1- und Korundphase ist die Dichte ( $\rho = 4,79 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) verringert (M1:  $\rho = 4,98 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , Korund:  $\rho = 5,04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), so dass eine Umwandlung in die Bixbyit-Modifikation nicht durch Erhöhung des Drucks hervorgerufen werden kann.<sup>[11]</sup> Diese Befunde deuten auf das Vorliegen eines metastabilen Polymorphs hin, was im Folgenden mittels quantenchemischer Rechnungen unter Verwendung des PWXPW-Funktionalis sowie der Cai-VDZP-Basisätze weitergehend untersucht werden soll. Dazu wurden zum einen die Relativenergien  $\Delta E$  der drei  $\text{V}_2\text{O}_3$ -Polymorphe nach Geometrieoptimierung bestimmt und zum anderen die Unterschiede in den Gibbs-Energien  $\Delta G$  (Abb. 5.4), die ausgehend von Frequenzrechnungen am  $\Gamma$ -Punkt erhalten worden sind.

Bei  $T = 0 \text{ K}$  unter Vernachlässigung der Nullpunktsschwingung ist die monokline Phase in Übereinstimmung mit dem Experiment energetisch bevorzugt gegenüber der Korund- ( $\Delta E = 7,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) sowie der Bixbyitphase ( $\Delta E = 20,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , Abb. 5.4 links). Auf GGA-



**Abbildung 5.4:** Links: Relativenergien der  $\text{V}_2\text{O}_3$ -Polymorphe als Funktion der Dichte im Vergleich zu experimentellen Werten (rote gestrichelte Linien). Rechts: Relative Gibbs-Energien bei  $T = 298 \text{ K}$ .

Niveau sind M1- und Korundphase energetisch fast nicht unterscheidbar<sup>[11]</sup> im Unterschied zu den hier gezeigten Ergebnissen, die auf der Hybridmethode PWXPW basieren. Die Dichten von  $V_2O_3$  mit M1- und Bixbyitstruktur werden erwartungsgemäß nur leicht überschätzt, während der Wert für die Korundphase aufgrund der größeren Fehler bezüglich der strukturellen Parameter um 1,5 % zu niedrig ist.

Die für alle Phasen mit dem PWXPW-Funktional durchgeführten Schwingungsrechnungen ergaben ausschließlich reelle Frequenzen, so dass alle betrachteten Polymorphe auch tatsächlich Minima auf der Potentialfläche darstellen. Auf diese Weise wurden zudem Schwingungs- und Entropiebeiträge im Temperaturbereich 0–1098 K erhalten. Die daraus berechneten relativen Gibbs-Energien  $\Delta G$  unter Standardbedingungen ( $T=298$  K) sind in Abb. 5.4, rechts aufgetragen. Im Vergleich zu den elektronischen Energien bei  $T=0$  K wird das Bixbyitpolymorph gegenüber den anderen beiden  $V_2O_3$ -Phasen weiter destabilisiert, so dass bei Raumtemperatur der Unterschied in der Gibbs-Energie bezogen auf die M1-Phase  $24,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  beträgt. Damit bestätigen die thermodynamischen Daten die Metastabilität der Bixbyitphase.

Gleichzeitig erhöhen die thermodynamischen Beiträge die Stabilität der rhomboedrischen Hochtemperaturphase, allerdings ist entgegen dem experimentellen Befund bei  $T=298$  K nach wie vor die M1-Phase am stabilsten. Erst bei  $T > 1000$  K liegt auf der Grundlage der durchgeführten Frequenzrechnungen die Korundphase als stabilstes Polymorph vor. Die Ursache für diesen Fehler liegt in der ungenauen Beschreibung der stark korrelierten Elektronen im Rahmen von DFT sowie Hartree-Fock, so dass die Verwendung eines *Ab-initio*-Verfahrens zur Berechnung der Elektronenkorrelation erforderlich ist. Für Festkörper stehen allerdings nur wenige Post-HF-Methoden zur Verfügung, die zudem auf Systeme mit kleinen Elementarzellen beschränkt sind. Stattdessen wird im Folgenden ein Quanten-Monte-Carlo-Verfahren genutzt.<sup>[361]</sup> Diese Methode erfordert leider einen sehr hohen Rechenaufwand, so dass sie gegenwärtig für die Beschreibung von größeren Systemen nur dann anwendbar ist, wenn die erreichbare statistische Genauigkeit eine untergeordnete Rolle spielt.

## 5.6 Einfluss der *d*-Orbitalbesetzung

Bei der Durchführung von Einzelpunktrechnungen mit der HF-Methode hat sich gezeigt, dass die initiale Besetzung der *d*-Orbitale einen großen Einfluss auf die UHF-Wellenfunktion von  $V_2O_3$  mit Bixbyitstruktur hat. Am einfachsten lässt sich der Effekt durch Vergleich der SCF-Gesamtenergien zeigen, die mit verschiedenen atomaren Startdichten erhalten worden sind. In allen Fällen wurde eine atomare  $d^2$ -Konfiguration für Vanadium angenommen, so dass die ungepaarten Spins an einem V-Atom parallel zueinander ausgerichtet sind. Die Verteilung der Spins auf unterschiedliche *d*-Orbitale führte zu großen Energieunterschieden bei  $V_2O_3$  mit Bixbyitstruktur (Tab. 5.3). Bemerkenswerterweise tritt kein vergleichbarer Effekt bei der M1- oder der Korundphase auf.

Von besonderer Bedeutung sind die Relativenergien der Konfigurationen ( $d_{z^2}$ ,  $d_{yz}$ ) und ( $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ), da in diesen Fällen die Bixbyitphase um mehr als  $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  gegenüber der M1-Phase stabilisiert wird. Da das HF-Verfahren variationell ist, liegen die berechneten Energien stets oberhalb der exakten Gesamtenergie, so dass nur die niedrigsten Werte dem HF-Grundzustand entsprechen. Folglich wird das Bixbyit-Polymorph auf HF-Niveau fälschlich als stabilste Modifikation wiedergegeben, was nicht dem experimentellen Befund entspricht. Der gleiche Trend tritt unabhängig vom verwendeten Basissatz sowie der magnetischen Ordnung auf, auch die Nullpunktenergie hat praktisch keinen Einfluss. Zudem lässt sich der Fehler nicht auf die Spinkontamination der UHF-Wellenfunktion zurückführen, da die gleichen Effekte auch bei periodischen ROHF-Rechnungen mit CRYSTAL98 auftraten.

Bei Verwendung von reinen GGA-Funktionalen ist keine Abhängigkeit der SCF-Energie von der initialen  $d$ -Besetzung zu beobachten. Werden Standard-Hybridfunktionale wie PBE0 oder B3LYP eingesetzt, so treten die Unterschiede wieder auf, allerdings mit einer wesentlich geringeren Streuung der Werte. Folglich muss für eine bestimmte Menge an HF-Austausch ein Punkt erreicht werden, an dem sich die Stabilität von M1- und Bixbyitphase gerade umkehrt. Während PW1PW qualitativ noch die gleiche Stabilitätsabfolge wie die HF-Methode zeigt, weist das PWXPW-Hybridfunktional bereits die experimentelle Reihenfolge auf, so dass bei 12 % exaktem Austausch in Verbindung mit dem PW91-Funktional dieser Punkt bereits überschritten worden ist. Für eine korrekte Beschreibung der Relativenergien verschiedener  $V_2O_3$ -Phasen ist folglich die Berücksichtigung der Korrelationsenergie notwendig.

Korrelationseffekte, die in HF-Rechnungen nicht hinreichend berücksichtigt werden, lassen sich in kristallinen Festkörpern systematisch weniger leicht erfassen als in Molekülen. Eine Möglichkeit zur Berechnung der Korrelationsenergie besteht in der Verwendung von aufwändigen Quanten-Monte-Carlo(QMC)-Verfahren, welche prinzipiell in der Lage sind, auch in periodischen Systemen den exakten Grundzustand zu ermitteln. Die am häufigsten für chemische Systeme verwendeten QMC-Verfahren sind die Variationelle-Monte-Carlo(VMC)-sowie die Diffusions-Monte-Carlo(DMC)-Methode. Im Rahmen der VMC-Methode wird der Korrelationsbeitrag durch Hinzunahme eines sogenannten Jastrow-Faktors berücksichtigt, der unter anderem die Abstände zwischen zwei Elektronen explizit enthält. Auf diese Weise können üblicherweise 70–90 % der Korrelationsenergie erhalten werden.<sup>[362]</sup> Die DMC-Methode ist prinzipiell in der Lage, eine numerisch exakte Lösung der Schrödingergleichung zu liefern, benötigt dazu allerdings erheblich mehr Rechenzeit als das vergleichsweise schnelle VMC-Verfahren. Sowohl die VMC- als auch die DMC-Methode sind im CASINO-Code<sup>[363]</sup> implementiert, der im Folgenden zur Abschätzung der Korrelationsenergien der beiden  $V_2O_3$ -Phasen verwendet wird.

Da in QMC-Rechnungen an Festkörpern die Verwendung ausreichend großer Zellen eine wichtige Voraussetzung für die erzielbare Genauigkeit darstellt, wurden sowohl für die M1- als auch für die Bixbyitphase  $V_{32}O_{48}$ -Superzellen konstruiert. Für die Superzellen wurden zunächst HF-Einzelpunktrechnungen mit CRYSTAL durchgeführt, wobei die Konvergenz bezüglich des Monkhorst-Pack-Gitters getestet wurde. Bei Verwendung von acht (M1) bzw. vier (Bixbyit)  $k$ -Punkten sind die SCF-Energien auf weniger als  $1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  konvergiert. Damit wird für den Gammapunkt-Ansatz, wo lediglich ein  $k$ -Punkt berücksichtigt wird, ein maximaler Fehler von weniger als  $18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  erhalten. Aufgrund der endlichen Größe der Superzelle sind alle QMC-Ergebnisse mit diesem Fehler behaftet.

Für jede der beiden Strukturen wurde in einem mehrstufigen Verfahren unter Verwendung

$d_{z^2}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$\Delta E$
1	1				-8,7
1		1			-52,5
1			1		-52,5
1				1	199,5
	1	1			199,5
	1		1		10,9
	1			1	-
		1	1		155,6
		1		1	199,5
			1	1	217,8

**Tabelle 5.3:**

Einfluss der initialen  $d$ -Orbitalbesetzung auf die Gesamtenergie in Einzelpunktrechnungen mit der UHF-Methode.

Die Energieunterschiede zwischen M1- und Bixbyitphase  $\Delta E = E^{\text{Bixbyit}} - E^{\text{M1}}$  beziehen sich auf eine Formeleinheit  $V_2O_3$  und sind in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  angegeben.  $E^{\text{M1}}$  zeigt keine Abhängigkeit von der Anfangskonfiguration der  $3d$ -Elektronen.

der VMC-Methode ein eigener Jastrow-Faktor optimiert. Abschließend wurden über DMC-Simulationen die Gesamtenergien für beide  $V_2O_3$ -Polymorphe ermittelt. Nach jeweils 30000 Schritten wurde für die  $V_{32}O_{48}$ -Superzellen ein Energieunterschied  $\Delta E = E^{\text{Bixbyit}} - E^{\text{M1}} = 146 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  erhalten bei einem verbleibenden Standardfehler von weniger als  $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Dies entspricht einer Stabilisierung der M1-Phase um  $9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pro Formeleinheit  $V_2O_3$  gegenüber der metastabilen Bixbyitphase. Unter Berücksichtigung der immanenten Fehler aufgrund der verwendeten Pseudopotentiale, des Superzellenansatzes sowie der statistischen Ungenauigkeit bestätigt dieses Ergebnis die zuvor auf PWXPW/Cai-VDZP-Niveau berechneten Relativenergien.

## 5.7 Vanadiumoxidnitrid mit Bixbyitstruktur

Auf experimenteller Seite ist vor wenigen Jahren Vanadiumoxidnitrid mit Bixbyitstruktur ( $V_2O_{3,07}N_{0,13}$ ) untersucht worden.<sup>[333]</sup> Die Verbindung weist gegenüber dem stöchiometrischen  $V_2O_3$  einen Anionenüberschuss auf, der im Experiment nicht eindeutig strukturell zugeordnet werden konnte. Dieser kann einerseits in Form von Vanadium-Fehlstellen (durch Entfernen von Vanadiumatomen aus den vollständig besetzten Kationenlagen  $8a$  und  $24d$  der Raumgruppe  $Ia\bar{3}$ ) und andererseits in Form zusätzlicher Anionen auf unbesetzten Gitterplätze vorliegen. Dazu wurden verschiedene Strukturmodelle, zunächst ausgehend von der primitiven Bixbyit-Elementarzelle ( $V_{16}O_{24}$ ), mit den Zusammensetzungen  $V_{16}O_{24}N$  ( $V_2O_3N_{0,125}$ ),  $V_{16}O_{25}N$  ( $V_2O_{3,125}N_{0,125}$ ) und  $V_{15}O_{23}N$  ( $V_2O_{3,067}N_{0,133}$ ) konstruiert. Für diese Strukturen wurden Geometrieoptimierungen unter Verwendung des PW91-Funktionalis sowie der Cai-VDZP-Basisätze durchgeführt, wobei das kubische Gitter durch Beschränkungen in den erlaubten Zelldeformationen festgehalten wurde. Bei allen untersuchten Phasen wurde eine ferromagnetische Kopplung der ungepaarten  $d$ -Elektronen des Vanadiums angesetzt. Eine Übersicht der berechneten Gitterparameter, mittleren V–O-Abstände und Dichten der einzelnen Phasen ist in Tab. 5.4 gegeben.

Das in diesem Kontext einfachste Modellsystem stellt  $V_{16}O_{24}N$  dar, in dem alle  $48e$ -Lagen durch Anionen besetzt sind. Ein weiteres Anion nimmt eine  $16c$ -Position ein, so dass alle Sauerstoff- und Stickstoffionen tetraedrisch koordiniert vorliegen. Demgegenüber ist die Besetzung anderer Punktlagen wie der  $8b$ -Position energetisch wesentlich ungünstiger. Bezüglich der Anionenverteilung lässt sich feststellen, dass N-Atome die  $48e$ - gegenüber der  $16c$ -Wyckoff-Position bevorzugen, wobei der Energieunterschied der Anordnungen zwischen 2,9 und  $6,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  variiert. In einer parallel durchgeführten Studie unter Verwendung ebener

**Tabelle 5.4:** Vergleich von kubischem Gitterparameter  $a$  (Å), mittleren V–N/O-Abständen  $\bar{d}$  (Å) und Dichte  $\rho$  ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) für verschiedene Vanadiumoxidnitride. Die Angaben für  $V_2O_{3,07}N_{0,13}$  (linke Spalte) stammen aus dem Experiment, die übrigen Werte wurden durch Strukturrelaxationen auf theoretischem Weg gewonnen.

Parameter	$V_2O_{3,07}N_{0,13}$ ( <i>Experiment</i> )	$V_2O_3N_{0,125}$ ( $V_{16}O_{24}N$ )	$V_2O_{3,125}N_{0,125}$ ( $V_{16}O_{25}N$ )	$V_2O_{3,067}N_{0,133}$ ( $V_{15}O_{23}N$ )
$a$	9,397(1)	9,367	9,388	9,313
$\bar{d}(\text{V–N/O})$	1,902(25)	1,966	1,951	1,933
$\bar{d}(\text{V–N/O}')$	1,998(3)	2,013	2,012	2,005
$\bar{d}(\text{V–N/O}''')$	2,026(1)	2,071	2,077	2,063
$\rho$	4,89(2)	4,90	4,93	4,71

Wellen und des PBE-Funktional wurde für das System  $V_2O_3N_{0,125}$  ebenfalls eine Bevorzugung der 48e-Lage durch Stickstoff gefunden, allerdings mit einem geringeren Energieunterschied von weniger als  $1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .<sup>[364]</sup> Die Strukturparameter der energetisch günstigsten N/O-Verteilung sind in Tab. 5.4 aufgeführt und weisen insgesamt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Referenzdaten auf. Während der Gitterparameter leicht unterschätzt wird, sind die erhaltenen V–O-Abstände durchweg etwas zu groß. Die Abweichungen von den experimentellen Daten sind den unterschiedlichen Zusammensetzungen der Phasen, den Vereinfachungen bezüglich der magnetischen Wechselwirkungen sowie der Vernachlässigung des Temperatureinflusses in den Rechnungen geschuldet.

Da in der primitiven Bixbyit-Elementarzelle lediglich acht verschiedene 16c-Positionen vorliegen, wurden alle  $V_{16}O_{24}N$ -Konfigurationen ausgewertet, in denen ein N-Atom eine 48e-Lage besetzt und ein O-Atom eine der 16c-Lagen einnimmt. Die optimierten Varianten liegen energetisch dicht beieinander, der Energieunterschied zwischen stabilster und instabiler Struktur beträgt lediglich  $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Das N-Atom auf der 48e-Lage ist stets tetraedrisch von vier V-Atomen als nächsten Nachbarn umgeben, wobei die interatomaren Abstände im Bereich  $1,894\text{--}1,977 \text{ \AA}$  liegen und damit kürzer sind als die mittleren V–N/O-Distanzen (vgl. Tab. 5.4). Dieses Ergebnis passt zu der Annahme, dass Stickstoff als  $N^{3-}$ -Anion eingebaut worden ist, so dass die verkürzten Abstände eine Folge der im Vergleich zu  $O^{2-}$  höheren Formalladung sind. Das  $O^{2-}$ -Ion auf der 16c Wyckoff-Position nimmt aufgrund der elektrostatischen Abstoßung einen vom  $N^{3-}$ -Ion möglichst weit entfernten Gitterplatz ein. In den energetisch ungünstigsten Strukturen hingegen befindet sich Stickstoff in unmittelbarer Nachbarschaft des 16c-Sauerstoffions.

Bei der anderen Phase mit Anionenüberschuss,  $V_{16}O_{25}N$ , wurden aufgrund der bisher aufgeführten Ergebnisse ausschließlich Strukturen untersucht, bei denen das Stickstoff-Atom eine 48e-Lage besetzte und entsprechend zwei Sauerstoff-Atome über die 16c-Positionen verteilt waren. Trotz des im Vergleich zum Experiment leicht erhöhten Sauerstoffanteils weisen auch in diesem Fall die Strukturparameter sowie die Dichte eine gute Übereinstimmung mit den Referenzwerten auf. Dies ist ein deutliches Indiz, dass tatsächlich eine Besetzung der 16c-Lage mit Sauerstoffionen erfolgt, wie es auch bei anderen Oxidnitriden mit Bixbyitstruktur wie  $Zr_2ON_2$  und  $Hf_2ON_2$  gefunden worden ist.<sup>[333]</sup> In diesem Fall lässt sich bereits ein Energieunterschied in Höhe von  $12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  zwischen stabilster und instabiler Variante feststellen, wobei aufgrund der großen Zahl an denkbaren Varianten nur eine Auswahl an O/N-Konfigurationen ausgewertet wurde. Auch hier sind Strukturen mit großen N–O16c- sowie O16c–O16c-Abständen energetisch günstiger.

Bei der Vanadium-defizitären Phase  $V_{15}O_{23}N$  sind Gitterkonstante und insbesondere die Dichte deutlich gegenüber den experimentellen Referenzwerten erniedrigt. Die mittleren V–N/O-Abstände weisen hingegen etwas geringere Abweichungen auf als die Werte der Phasen mit Anionenüberschuss. Da in diesem Modell insgesamt 24 Anionen pro primitiver Elementarzelle vorliegen, sind alle 48e-Lagen besetzt, so dass alle Varianten mit unterschiedlicher Lage der Vanadium-Fehlstellen  $V_V$  bezüglich des Stickstoff-Ions  $N_{48e}$  ausgewertet worden sind. Auch hier ist der Energieunterschied zwischen stabilster und instabiler Konfiguration mit  $4,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  klein.

Insgesamt zeigen die Strukturen mit Anionenüberschuss eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Vergleichswerten als die Variante mit Vanadiumdefizit. Mit zunehmendem Anionenüberschuss ist demnach ein Ansteigen von Gitterparameter und Dichte zu erwarten. Die untersuchten Verteilungen von Sauerstoff- und Stickstoff-Ionen über die Wyckoff-Positionen 48e und 16c unterscheiden sich nur um wenige  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , so dass anzunehmen ist, dass sich bei höheren Temperaturen aufgrund von Entropieeffekten experimentell keine geordnete Anionenstruktur nachweisen lässt.

## 5.8 Nicht-stöchiometrische Vanadiumoxide

### 5.8.1 Vanadiumoxide mit Bixbyitstruktur

$V_2O_3$  mit Bixbyitstruktur nimmt bereitwillig kleine Mengen an Sauerstoff auf, so dass für die Darstellung des stöchiometrischen Sesquioxids eine sorgfältige Regulierung der Syntheseparameter erforderlich ist.<sup>[11]</sup> Um diesen experimentellen Befund zu quantifizieren und eine Prognose des Sauerstoffpartialdrucks zu erhalten, der zur Stabilisierung von stöchiometrischem Vanadiumsesquioxid benötigt wird, werden im Folgenden die Ergebnisse periodischer quantenchemischer Rechnungen zur Thermodynamik des Sauerstoffeinbaus herangezogen. Dazu wurden zunächst Strukturrelaxationen sowie Frequenzrechnungen mit dem PW91-Funktional unter Verwendung der Cai-VDZP-Basissätze durchgeführt. Wie in den letzten Abschnitten wurden aufgrund des damit verbundenen geringeren Rechenaufwands ausschließlich ferromagnetische Spinanordnungen berücksichtigt. Die in diesem Kontext diskutierten thermodynamischen Größen beziehen sich auf die formale Reaktionsgleichung



Die aus Strukturrelaxation verschiedener nicht-stöchiometrischer Vanadiumoxide mit Bixbyitstruktur erhaltenen Gesamtenergien werden gemäß Gl. (5.2) als Funktion von  $x$  betrachtet und zur Bestimmung des unter experimentellen Bedingungen relevanten Intervalls von  $x$  verwendet. Zur Reduktion der benötigten Rechenzeit wurde zunächst die maximal mögliche Anzahl an Symmetrioperationen beibehalten.

Die einfachsten nicht-stöchiometrischen Strukturen  $V_2O_{3+x}$  sind solche, in denen entweder ein Atom von seiner kristallographischen Lage entfernt oder ein zusätzliches Atom auf einer unbesetzten Gitterposition eingesetzt worden ist. Gemäß dieser Prozedur wurden zunächst einige Sauerstoff-defizitäre Phasen untersucht, die entweder durch Entfernen eines O-Atoms von der allgemeinen Punktlage (48e) oder durch Hinzufügen zusätzlicher V-Atome in die 8b und 16c Positionen der Raumgruppe  $Im\bar{3}$  erzeugt worden sind. Phasen mit Sauerstoffüberschuss wurden konstruiert, indem entweder Vanadium-Fehlstellen erzeugt (Entfernung von V-Atomen aus der 8a oder 24d Position) oder indem zusätzliche O-Atome auf unbesetzten speziellen Lagen (8b and 16c) eingefügt wurden. Um kleine Werte für  $x$  zu erhalten, wie sie unter experimentellen Bedingungen auftreten, wurde stets nur ein Atom zur gleichen Zeit in die primitive Bixbyit-Elementarzelle ( $V_{16}O_{24}$ ) eingebaut bzw. aus dieser entfernt, was zu einer Erniedrigung der Symmetrie des Systems führte. Auf diese Weise wurden Defektstrukturen mit den Zusammensetzungen  $V_{17}O_{24}$  ( $x = -0,176$ ),  $V_{16}O_{23}$  ( $x = -0,125$ ),  $V_{16}O_{25}$  ( $x = 0,125$ ),  $V_{15}O_{24}$  ( $x = 0,200$ ) und  $V_{16}O_{26}$  ( $x = 0,250$ ) erhalten.

Die Reaktionsenergien in Bezug auf die perfekte, stöchiometrische Phase sind in Tab. 5.5 gegeben. Es lässt sich direkt ablesen, dass Phasen mit Sauerstoffdefizit ( $x < 0$ ) in  $O_2$ -Atmosphäre energetisch instabil bezüglich stöchiometrischem  $V_2O_3$  sind und daher wahrscheinlich keine Rolle spielen. Andererseits ist stöchiometrisches  $V_2O_3$  mit Bixbyitstruktur weniger stabil als die entsprechenden Vanadiumoxide mit  $x > 0$ , was darauf hindeutet, dass  $V^{3+}$  verhältnismäßig leicht oxidiert wird.

Die Reaktionsenergien für  $x > 0$  erlauben aufgrund der unterschiedlichen Werte für den Sauerstoffüberschuss  $x$  keine unmittelbare Schlussfolgerung, ob die Hinzunahme von Sauerstoff oder die Entfernung von Vanadium bevorzugt ist. Die Verwendung passender Superzellen, um identische V:O-Verhältnisse für die unterschiedlichen Defekte ( $V_V$  und  $O_i$ ) einzustellen, ist aufgrund des damit verbundenen Anstiegs der Rechenzeit nicht möglich. Stattdessen kann wie zuvor bei den Vanadiumoxidnitriden ein Vergleich der Dichten erfolgen, die direkt aus den Strukturrelaxation erhalten werden können. Die berechnete Dichte der stöchiometrischen

	$x$	$\Delta_R E$	$\rho$
+V(8b)	-0,176	94	4,97
+V(16c)	-0,176	91	4,98
-O(48e)	-0,125	89	4,75
+O(8b)	+0,125	-11	4,91
+O(16c)	+0,125	-32	4,90
-V(8a)	+0,200	-63	4,70
-V(24d)	+0,200	-63	4,71
+2 O(16c)	+0,250	-68	4,93

**Tabelle 5.5:**

Reaktionsenergien ( $T=0$  K, Nullpunktsenergie sowie thermische Beiträge nicht berücksichtigt)  $\Delta_R E$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und Dichten  $\rho$  ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) der nicht-stöchiometrischen Vanadiumsesquioxide  $\text{V}_2\text{O}_{3+x}$ , berechnet gemäß Gl. (5.2).

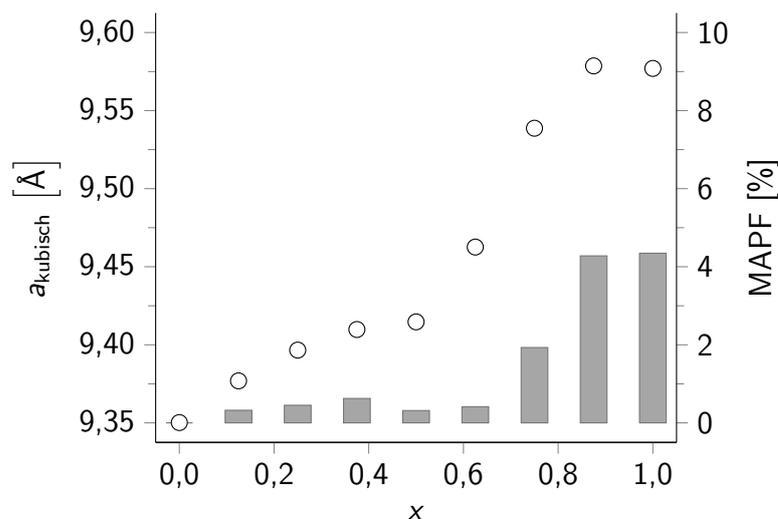
Die linke Spalte beschreibt die Hinzunahme (+) oder Entfernung (-) von Atomen in/aus die/den angegebenen Punktlagen der primitiven Bixbyit-Elementarzelle.

Bixbyitphase beträgt  $\rho = 4,87 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , was eine gute Näherung zum experimentellen Vergleichswert ( $\rho = 4,79 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) darstellt. Für die nicht-stöchiometrischen Phasen liegen keine Referenzwerte vor, allerdings kann der bei der Untersuchung der Oxidnitride beobachtete Trend herangezogen werden, wonach eine Steigerung des Anionenüberschusses eine Zunahme der Dichte bewirkt. Trotz der Unterschiede bezüglich der Ionenradien sowie der Massen von Stickstoff und Sauerstoff, die einen direkten Vergleich beeinträchtigen, ist daher für  $x > 0$  ein Anstieg von  $\rho$  im Vergleich zu stöchiometrischem  $\text{V}_2\text{O}_3$  zu erwarten. In der Tat lässt sich Tab. 5.5 entnehmen, dass auch hier die Dichte des Vanadium-defizitären Systems mit  $x = 0,200$  abnimmt, während sie für Systeme mit Sauerstoffüberschuss ( $x = 0,125$  und  $x = 0,250$ ) zunimmt. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Strukturen vernachlässigt, bei denen Vanadiumatome entfernt worden sind.

Gemäß Gl. (5.2) werden die 16c-Punktlagen nach und nach mit Sauerstoff besetzt und für die generierten Strukturen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{V}_2\text{O}_{3+x}$  mit  $x$  im Intervall  $[0,1]$  strukturelle und thermodynamische Eigenschaften ermittelt. Unter der Annahme, dass jedes zusätzlich eingefügte Sauerstoff-Atom als  $\text{O}^{2-}$ -Ion vorliegt, wird die Anzahl an ungepaarten Elektronen schrittweise reduziert, so dass mit Zunahme von  $x$  ein größer werdender Anteil an  $\text{V}^{3+}$ -Ionen ( $s^0d^2$ ) oxidiert wird und sich formal in  $\text{V}^{4+}$ -Ionen ( $s^0d^1$ ) umwandelt. Für  $x = 1$  wird Vanadiumdioxid auf der Produktseite erhalten mit einer verzerrten Kristallstruktur vom Fluorittp. Da diese  $\text{VO}_2$ -Phase ein unrealistisches, energiereiches Polymorph darstellt, ist zu erwarten, dass es während der Geometrieoptimierung zu großen Auslenkungen der Atomkoordinaten kommt.

Für jedes Modell sind zwei Strukturrelaxationen durchgeführt worden, wobei die atomaren Positionen ohne Symmetriebeschränkungen optimiert worden sind und gleichzeitig entweder kubische Zelldeformationen erzwungen wurden (nur ein Gitterparameter  $a_{\text{kubisch}}$  variabel) oder alle Gitterparameter ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ) unabhängig voneinander variiert werden konnten. Auf diese Weise wurde die Abhängigkeit des kubischen Gitterparameters vom Sauerstoffüberschuss  $x$  ermittelt. Diese Ergebnisse sind in Abb. 5.5 (Ordinate links, Punktauftragung) dargestellt.

Für kleine Werte von  $x$  erfährt der kubische Gitterparameter eine beinahe lineare Zunahme, die von relativ geringen Abweichungen zwischen den Strukturparametern aus beschränkten und beschränkungsfreien Geometrieoptimierungen begleitet wird (Abb. 5.5, Ordinate rechts, Balkendiagramm). Relaxationen, die stärkere Auslenkungen vom kubischen Startpunkt mit sich bringen, tauchen erst für Werte  $x > 0,7$  auf. Das Abflachen der Kurve bei  $x = 0,5$  hängt mit dem Auftreten einer Vanadiumoxidphase vom Bixbyittp mit der Summenformel  $\text{V}_4\text{O}_7$  zusammen. Allerdings ist dieses spezielle Vanadiumoxid nicht mit der bekannten Magnéli-Phase gleicher Zusammensetzung zu verwechseln, welche bei Strukturrelaxation mit dem PW91-Funktional und den Cai-VDZP-Basissätzen ungefähr  $124 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  stabiler ist. Es



**Abbildung 5.5:** Abhängigkeit der berechneten Gitterparameter vom Parameter für den Sauerstoffüberschuss  $x$ . Der Gitterparameter  $a_{\text{kubisch}}$  (Ordinate links, Kreise) wurde aus Strukturrelaxationen erhalten, in denen lediglich kubische Zelldeformationen erlaubt waren. Der mittlere absolute prozentuale Fehler (MAPF) der Gitterparameter  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , die aus den entsprechenden beschränkungsfreien Geometrieoptimierungen stammen, in Bezug auf  $a_{\text{kubisch}}$  nimmt mit  $x \rightarrow 1$  zu (Ordinate rechts, graue Balken).

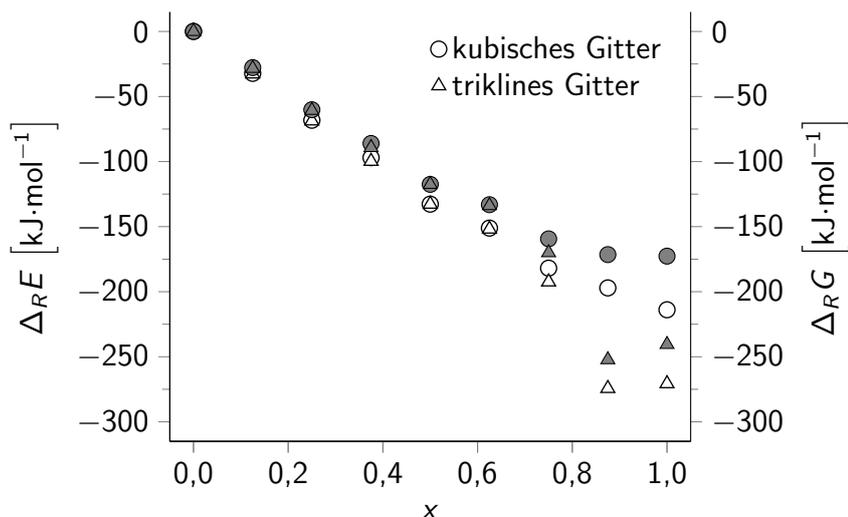
ist anzunehmen, dass eine Aktivierungsbarriere von nicht geringer Höhe vorliegt, welche die Umwandlung von  $\text{V}_4\text{O}_7$  mit vom Bixbyittyp abgeleiteter Struktur in die Magnéli-Phase behindert.

Unter Verwendung der vollständig relaxierten Strukturen wurden Frequenzrechnungen am  $\Gamma$ -Punkt durchgeführt, um Schwingungs- und Entropiebeiträge zur Gibbs-Energie  $G$  pro Formeleinheit unter Standardbedingungen ( $T=298$  K) zu erhalten.

$$\Delta_R G(x) = G_{\text{V}_2\text{O}_{3+x}} - G_{\text{V}_2\text{O}_3} - \frac{x}{2} G_{\text{O}_2} \quad (5.3)$$

Dabei wurden Nullpunktsenergie und thermische Beiträge zur elektronischen Energie über die quasiharmonische Näherung berechnet.<sup>[337,338]</sup> Frequenzrechnungen wurden sowohl für Phasen mit erzwungenem kubischem Gitter als auch für unbeschränkt optimierte Strukturen durchgeführt. Sowohl die Reaktionsenergie  $\Delta_R E$  ( $T=0$  K) als auch die Gibbs-Energie  $\Delta_R G$  ( $T=298$  K) sind in Abb. 5.6 als Funktion des Sauerstoffüberschusses  $x$  dargestellt.

Verglichen mit den elektronischen Reaktionsenergien verringert die Berücksichtigung von Nullpunktsenergie, Schwingungsbeiträgen und Entropie die Stabilisierung von Phasen mit  $x > 0$  nur geringfügig. Erkennbare Unterschiede zwischen  $\Delta_R E$  und  $\Delta_R G$  zeigen sich erst bei größeren Werten von  $x$ , die aber im Experiment keine Rolle spielen. Für  $x > 0,8$  treten zudem deutliche Abweichungen zwischen den Gibbs-Energien der kubisch beschränkten sowie der unbeschränkten Strukturen auf, was eine Folge der zuvor diskutierten stärkeren Strukturrelaxationen in dieser Region ist. Bemerkenswert ist die Abnahme der Gibbs-Energie um einen nahezu konstanten Betrag ( $\approx 30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) für jedes Sauerstoffatom, das zur primitiven Elementarzelle hinzugefügt wird ( $\Delta x = 0,125$ , für  $x$ -Werte im Intervall  $[0,0; 0,5]$ ). Die kleinen Änderungen der Relativenergien, die durch die Berücksichtigung von Temperatureffekten hervorgerufen werden, sind nicht ausreichend, um  $\text{V}_2\text{O}_3$  mit Bixbyitstruktur gegenüber den entsprechenden nicht-stöchiometrischen, sauerstoffreichen Vanadiumoxiden bei Standardbedingungen zu stabilisieren.



**Abbildung 5.6:** Abhängigkeit der berechneten Reaktionsenergien  $\Delta_R E$  (weiße Symbole) und Gibbs-Energien  $\Delta_R G$  (graue Symbole) vom Sauerstoffüberschuss  $x$ . In den zugrundeliegenden Geometrieoptimierungen wurde entweder ein kubisches Gitter erzwungen (Kreise) oder aber es waren alle Zelldeformationen erlaubt (Dreiecke).

## 5.8.2 Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks

Bisher entsprechen die ermittelten Werte für die Gibbs-Energien einem Gleichgewicht von  $V_2O_{3+x}$  mit einer Sauerstoffatmosphäre, welche einen unrealistisch hohen Partialdruck in Höhe von 1 bar aufweist. Um zu einem Ausdruck auf der Basis der DFT-Ergebnisse zu gelangen, der den  $O_2$ -Partialdruck beinhaltet, ist es erforderlich, das chemische Potential für Sauerstoff explizit in der Berechnung der Gibbs-Energie zu berücksichtigen.<sup>[365]</sup>

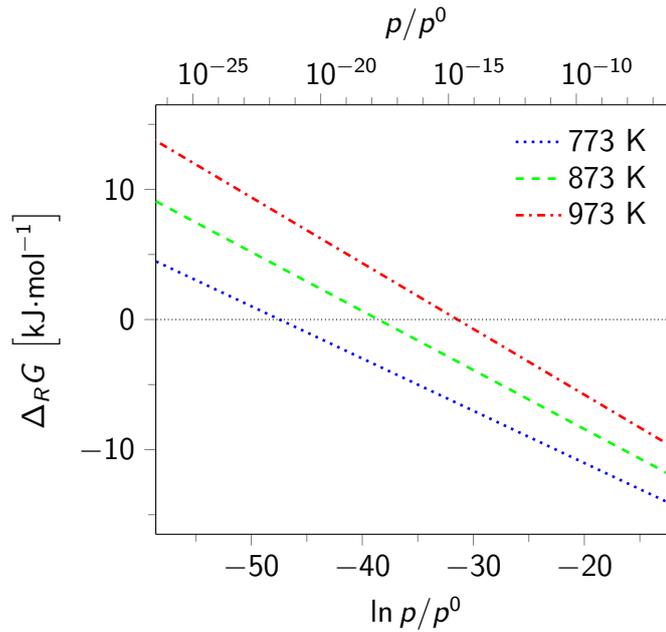
$V_2O_3$  mit Bixbyitstruktur ist potentiell ein Mitglied der Familie stark korrelierter Materialien, so dass eine bessere Beschreibung der elektronischen Struktur mit Hybridmethoden erreicht werden kann.<sup>[366, 367]</sup> Daher wurde für die folgenden Ergebnisse das PWXPW-Hybridfunktional anstelle des PW91-Funktionals in Frequenzrechnungen mit  $x = 0$  und  $x = 0,125$  verwendet. Es stellte sich jedoch heraus, dass der Verlauf von  $G(x)$  bei niedrigen Temperaturen bei Verwendung von PW91 oder PWXPW sehr ähnlich ist. Aufgrund des quasi-linearen Verhaltens von  $G(x)$  (Abb. 5.6) für kleine Werte von  $x$  wurde darauf verzichtet, größere Superzellen zu konstruieren, um den Grenzwert für  $x \rightarrow 0$  zu approximieren.

Unter der Annahme, dass für den gasförmigen Sauerstoff das ideale Gasgesetz gilt, lautet der Ausdruck für die Abhängigkeit der Gibbs-Energie von Temperatur und Sauerstoff-Partialdruck

$$G_{O_2}(T, p) = G_{O_2}(T, p^0) + RT \ln \frac{p}{p^0}. \quad (5.4)$$

Die numerischen Werte für  $G_{O_2}(T, p^0)$  bei einer gegebenen Temperatur wurden direkt aus Frequenzrechnungen für das  $O_2$ -Molekül erhalten. Sie können aber auch aus Thermochemie-Datenbanken<sup>[368, 369]</sup> entnommen werden, wie es beispielsweise von Reuter und Scheffler praktiziert worden ist.<sup>[370]</sup>

Die Auswirkungen des Sauerstoffpartialdrucks auf die Gibbs-Energie ist in Abb. 5.7 gezeigt, wo  $\Delta_R G$  als Funktion von  $\ln p/p^0$  für  $x = 0,125$  aufgetragen worden ist. Die stöchiometrische  $V_2O_3$ -Phase wird für  $\Delta_R G > 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  stabilisiert, was nur bei hohen Temperaturen und niedrigem Sauerstoff-Partialdruck möglich ist. Gemäß den PWXPW-Ergebnissen wird  $V_2O_3$  mit Bixbyitstruktur unter Synthese-Bedingungen ( $T = 873 \text{ K}$ )<sup>[11]</sup> daher bei  $O_2$ -Partialdrücken



**Abbildung 5.7:** Abhängigkeit der Gibbs-Energie  $\Delta_R G$  vom Logarithmus des Sauerstoff-Partialdrucks  $\ln p/p^0$  für den Temperaturbereich 773–973 K ( $x=0,125$ ). Positive Werte für  $\Delta_R G$  entsprechen einer Stabilisierung von stöchiometrischem  $V_2O_3$  mit Bixbyitstruktur.

$p_{O_2} < 10^{-17}$  bar stabilisiert. Bei noch höheren Temperaturen ist zu erwarten, dass das Druck-Limit zu höheren Werten verschoben wird (z.B. ist  $p_{O_2} < 10^{-13}$  bar ausreichend für  $T=973$  K).

Im Experiment werden diese Bedingungen durch das  $H_2/H_2O$ -Gleichgewicht bestimmt, wobei Titan als Reduktionsmittel eingesetzt wird. Während der Synthese wird Sauerstoff *in-situ* erzeugt durch die Dissoziation von Wasser gemäß



so dass sich der  $O_2$ -Partialdruck  $p_{O_2}$  unter Synthesebedingungen im Gleichgewicht mit den Partialdrücken von Wasser und Wasserstoff befindet.<sup>[348]</sup>

$$K_p = p_{H_2O}^2 (p_{H_2}^2 \cdot p_{O_2})^{-1} \quad (5.6)$$

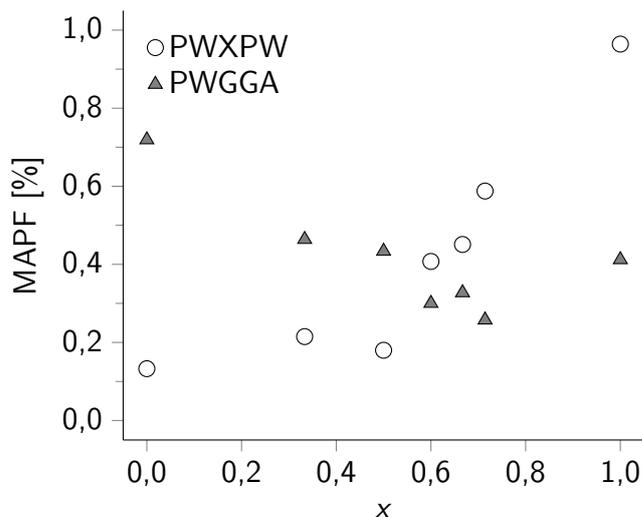
Numerische Werte für die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  sind beispielsweise in Ref. [368] verfügbar, so dass prinzipiell  $p_{O_2}$  als Funktion von  $p_{H_2O} \cdot p_{H_2}^{-1}$  bestimmt werden kann.

Leider lässt die konkrete Durchführung der Synthese, bei der ein Gasgemisch aus  $H_2$  in Ar durch eine wassergefüllte Waschflasche geleitet wird, aufgrund der großen Zahl an externen Parametern wie beispielsweise dem Gasdurchfluss keine exakte Ermittlung des Partialdruckverhältnisses  $H_2/H_2O$  zu.<sup>[371]</sup> Unter Verwendung bekannter Metall/Metalloxid-Gleichgewichte kann allerdings eine Abschätzung des Sauerstoff-Partialdrucks unter den gleichen Versuchsbedingungen erlangt werden. Aus entsprechenden Versuchen mit  $Co_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$  und  $NiO$  wurde auf diese Weise eine untere Grenze  $p_{O_2} = 10^{-19}$  bar erhalten,<sup>[371]</sup> so dass der auf theoretischem Weg ermittelte Wert eine gute Näherung an den tatsächlich zu erwartenden Wert für  $p_{O_2}$  darstellt.

### 5.8.3 Magnéli-Phasen

Die Leistungsfähigkeit der verwendeten quantenchemischen Methoden in Bezug auf das stark korrelierte System  $V_2O_3$  wurde bereits in vorigen Abschnitten eruiert. An dieser Stelle soll die Qualität der Funktionale PW91 sowie PWPW in Verbindung mit den Cai-VDZP-Basissätzen in Strukturrelaxationen für eine weitere Gruppe an Vanadiumoxiden  $V_2O_{3+x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) überprüft werden, in denen Vanadium in zwei Wertigkeitsstufen vorliegt und die zur homologen Reihe der Magnéli-Phasen gehören.<sup>[372]</sup> Da die Strukturrelaxationen der Magnéli-Phasen sehr rechenintensiv sind, werden im Folgenden nur die Phasen  $V_3O_5$ ,  $V_4O_7$ ,  $V_5O_9$ ,  $V_6O_{11}$  und  $V_7O_{13}$  sowie die stöchiometrischen Oxide  $M1-V_2O_3$  und  $M1-VO_2$  ohne Berücksichtigung von Temperatureffekten untersucht. Verglichen mit den experimentellen Werten für die Gitterkonstanten<sup>[234–237,373,374]</sup> zeigen die berechneten Werte in allen Fällen einen mittleren absoluten prozentualen Fehler (MAPF) von weniger als 1 % (Abb. 5.8). Folglich reproduzieren sowohl das GGA-Funktional als auch die Hybridmethode die strukturellen Daten dieser stark korrelierten Vanadiumoxide mit guter Genauigkeit. Insbesondere liefert das PWPW-Hybridfunktional für  $x \leq 0,5$  etwas bessere Ergebnisse und zeigt bei den verbleibenden Phasen etwas größere Fehler, während PW91 für  $x > 0,5$  geringfügig bessere Resultate liefert.

Weiterhin wurden, ausgehend von tabellierten Werten für die Standardbildungsenthalpien der untersuchten Vanadiumoxide,<sup>[375]</sup> Atomisierungsenthalpien  $\Delta_a H$  bestimmt. Anschließend wurden unter Verwendung der berechneten DFT-Gesamtenergien theoretische Werte für  $\Delta_a H$  mit beiden Funktionalen ermittelt, wobei Nullpunktsschwingung und Entropiebeiträge unberücksichtigt blieben (Tab. 5.6). Dabei wurden die Basissätze in den atomaren Einzelpunktrechnungen bis zur Energiekonvergenz um diffuse Schalen erweitert. Die Atomisierungsenthalpien wurden bezüglich der Summenformel  $VO_{(3+x)/2}$  berechnet und zeigen einen beinahe linearen Anstieg mit  $x$ . Insbesondere die mit PW91 erzielten Resultate liegen sehr nahe an den Referenzwerten. Allerdings werden mit dem GGA-Funktional die Werte für  $\Delta_a H$  für  $x < 0,5$  etwas unterschätzt, während sie für  $x > 0,6$  überschätzt werden, so dass sich die Stabilität der Oxide mit der formalen Oxidationsstufe von Vanadium beständig erhöht. PWPW andererseits unterschätzt die Referenzwerte der Atomisierungsenthalpien um einen beinahe konstanten Betrag von im Mittel 82 kJ/mol. Daher ist zu erwarten, dass Energieunterschiede zwischen zwei verschiedenen Magnéli-Phasen mit der Hybridmethode aufgrund



**Abbildung 5.8:** Mittlerer absoluter prozentualer Fehler (MAPF) der berechneten Gitterparameter in Bezug auf die experimentellen Referenzwerte für Vanadiumoxide  $V_2O_{3+x}$  (Magnéli-Phasen von links nach rechts:  $M1-V_2O_3$ ,  $V_3O_5$ ,  $V_4O_7$ ,  $V_5O_9$ ,  $V_6O_{11}$ ,  $V_7O_{13}$ ,  $M1-VO_2$ )

**Tabelle 5.6:**

Vergleich von berechneten Atomisierungsenthalpien  $\Delta_a H$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) für mehrere Magnéli-Phasen  $\text{VO}_{(3+x)/2}$  mit experimentellen Referenzwerten.<sup>[375]</sup>

x	Phase	$\Delta_a H$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )		
		Exp.	PWXPW	PW91
0,000	$\text{VO}_{3/2}$	1499	1419	1476
0,333	$\text{VO}_{5/3}$	1591	1502	1571
0,500	$\text{VO}_{7/4}$	1625	1534	1611
0,600	$\text{VO}_{9/5}$	1643	1561	1645
0,667	$\text{VO}_{11/6}$	1655	1568	1662
0,714	$\text{VO}_{13/7}$	1663 <sup>†</sup>	1586	1674
1,000	$\text{VO}_{2/1}$	1723	1649	1742

<sup>†</sup> Berechnung aus Giauque-Funktion<sup>[375]</sup>

von Fehlerkompensation mit höherer Genauigkeit erhalten werden. Zusammenfassend werden strukturelle sowie energetische Eigenschaften der Vanadiumoxid-Magnéli-Phasen sowohl mit dem reinen PW91-Dichtefunktional als auch mit der PWXPW-Hybridmethode in guter Genauigkeit erhalten. Es ist allerdings zu erwarten, dass ausschließlich die Hybridmethode aussagekräftige Ergebnisse in Bezug auf elektronische Eigenschaften wie die Zustandsdichte oder den zugrundeliegenden Magnetismus liefert.

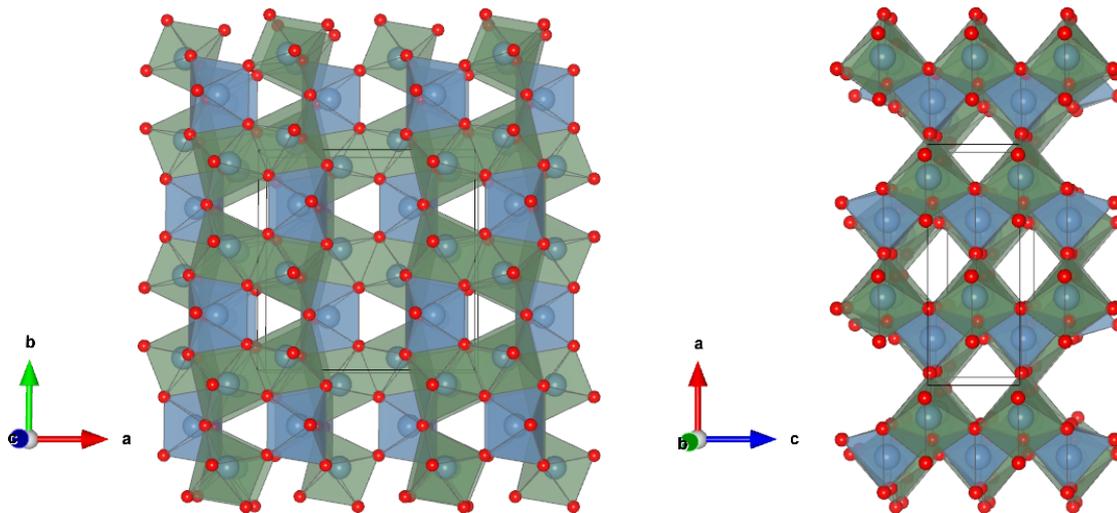
#### 5.8.4 $\text{V}_3\text{O}_5$ mit Anosovitstruktur

Das Vanadiumoxid mit der Summenformel  $\text{V}_3\text{O}_5$  liegt wie alle bisher vorgestellten Vanadiumoxide in einer Tief- und einer Hochtemperaturform vor. Auch diese Verbindung weist einen MIT auf mit einer Umwandlungstemperatur von  $T = 428$  K, wobei die Niedrigtemperaturphase ( $lt\text{-V}_3\text{O}_5$ ) ein Halbleiter ist und die Hochtemperaturphase ( $ht\text{-V}_3\text{O}_5$ ) als schlechter metallischer Leiter beschrieben wird.<sup>[376]</sup> Die Phasenumwandlung ist allerdings nicht wie bei Vanadiumsesquioxid mit der Ausbildung einer magnetischen Ordnung verbunden. Vielmehr liegt  $\text{V}_3\text{O}_5$  erst unterhalb der Néel-Temperatur  $T_N = 75$  K als Antiferromagnet vor<sup>[322, 323]</sup> und zeigt oberhalb von  $T_N$  paramagnetisches Verhalten.

Beide  $\text{V}_3\text{O}_5$ -Phasen weisen eine monokline Kristallstruktur auf, wobei  $lt\text{-V}_3\text{O}_5$  in der Raumgruppe  $P2/c$  vorliegt<sup>[236]</sup> und  $ht\text{-V}_3\text{O}_5$  in der Raumgruppe  $I2/c$ .<sup>[377]</sup> Das Anionenuntergitter besteht aus einer raumfüllenden, regelmäßigen Anordnung von Sauerstoffoktaedern,<sup>[339]</sup> wobei die Sauerstoffionen eine verzerrte, hexagonal dichteste Kugelpackung ausbilden. 3/5 der auf diese Weise gebildeten Oktaederlücken sind mit Vanadiumionen besetzt. Dabei lassen sich einerseits Oktaederblöcke beobachten, in denen Ecken- und Kantenverknüpfung der Koordinationspolyeder vorliegt analog der Rutilstruktur von  $\text{VO}_2$ . Andererseits sind diese Rutilabschnitte an ihren Grenzen über gemeinsame Oktaederflächen verknüpft, was der Anordnung in der  $\text{V}_2\text{O}_3$ -Korundphase entspricht.<sup>[348]</sup>

Vor kurzem konnte ein weiteres  $\text{V}_3\text{O}_5$ -Polymorph synthetisiert werden, das im orthorhombischen Anosovittyp (RG  $Bbmm$ ) kristallisiert.<sup>[334]</sup> In dieser Kristallstruktur liegen zwei unterschiedliche, stark verzerrte  $\text{VO}_6$ -Oktaeder mit vierfacher (V1, Wyckoff-Position 4c) bzw. achtfacher (V2, Wyckoff-Position 8f) Multiplizität vor, die über Ecken und Kanten in einer komplizierten Weise miteinander verbunden sind: Einerseits führt Kantenverknüpfung zur Ausbildung von Bändern entlang der kristallographischen  $b$ -Achse (Abb. 5.9 links), andererseits werden durch Eckenverknüpfungen Schichten parallel zur  $\langle 010 \rangle$ -Richtung gebildet, die wiederum durch gemeinsame Kanten in  $b$ -Richtung verbunden werden (Abb. 5.9 rechts).<sup>[378]</sup>

Ausgehend von den experimentell bekannten  $\text{V}_3\text{O}_5$ -Phasen wurden Strukturrelaxationen und Frequenzrechnungen mit dem PW91-Funktional sowie den Hybridfunktionalen PWXPW und



**Abbildung 5.9:**  $V_3O_5$ -Elementarzelle im Anosovit-Strukturtyp. Die verzerrte oktaedrische Koordination der nicht-äquivalenten Vanadiumatome (hellblau: V1, dunkelgrün: V2) sind aus zwei Perspektiven gezeigt. Aus der linken Abbildung wird die Kantenverknüpfung von V1- mit V2-Oktaedern in  $b$ -Richtung deutlich, während die rechte Abbildung die Eckenverknüpfung der V2-Oktaederecken untereinander zeigt.

PW1PW unter Verwendung der Cai-VDZP-Basisätze durchgeführt. Die optimierten Gitterparameter sowie eine Auswahl an interatomaren Abständen sind in Tab. 5.7 aufgelistet. Die größten prozentualen Abweichungen von den experimentellen Referenzwerten ergeben sich bei Verwendung von PW91 (MAPF = 1,06 %). Insbesondere ist das GGA-Funktional nicht in der Lage, die strukturellen Details der Tieftemperaturphase zu reproduzieren. Stattdessen wird nach der Geometrieoptimierung für beide monoklinen Phasen praktisch die gleiche Struktur erhalten, die insbesondere aufgrund der berechneten Bindungslängen eine etwas größere Ähnlichkeit mit der Hochtemperaturmodifikation aufweist. Hierbei muss allerdings berücksichtigt werden, dass alle experimentellen Werte aus Messungen bei  $T = 298$  K oder höheren Temperaturen stammen, während weder Temperatureffekte noch Nullpunktsschwingungen ohne Weiteres in die Geometrieoptimierungen einbezogen werden können.

Demgegenüber werden die Strukturparameter von den Hybridmethoden wie auch in den vorigen Abschnitten mit guter Genauigkeit wiedergegeben. Der mittlere absolute prozentuale Fehler der PWXPW-Ergebnisse (MAPF = 0,52 %) ist nur geringfügig niedriger als der Wert der PW1PW-Rechnungen (MAPF = 0,60 %), so dass sich die Hybride erwartungsgemäß kaum voneinander unterscheiden. Die mit PWXPW erhaltenen mittleren V–O-Abstände im Anosovitpolymorph ( $\bar{d}(V1-O) = 2,017$  Å,  $\bar{d}(V2-O) = 1,973$  Å) unterscheiden sich nur sehr wenig von denen der monoklinen  $V_3O_5$ -Phasen. Hingegen sind die kürzesten V–V-Abstände in  $V_3O_5$  mit Anosovitstruktur ( $d(V1-V1) = 3,120$  Å,  $d(V2-V2) = 2,877$  Å) etwas länger als die entsprechenden interatomaren Distanzen in  $lt-V_3O_5$  ( $d(V1-V1) = 2,820$  Å bzw.  $d(V2-V2) = 2,762$  Å) und  $ht-V_3O_5$  ( $d(V1-V1) = 2,784$  Å).

Zur Untersuchung der elektronischen Struktur der  $V_3O_5$ -Phase mit Anosovitstruktur wird die berechnete Zustandsdichte (PWXPW/Cai-VDZP) in Abb. 5.10 herangezogen, die auf einem System aus ferromagnetisch gekoppelten Spins basiert. In Abwesenheit ungepaarter Elektronen mit  $\beta$ -Spin ergibt sich dabei ein ferromagnetisches Halbmetall. Antiferromagnetische Anordnungen erfordern eine Reduktion der Punktsymmetrie des Systems. Rechnungen mit verschiedenen Spinanordnungen ergaben nur geringe Unterschiede in der elektronischen Energie von weniger als  $3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Dies deutet auf die Abwesenheit regulär geordneter kollektiver Spins hin, was gut zu Messungen der magnetischen Suszeptibilität passt, die auch

**Tabelle 5.7:** Vergleich experimenteller und berechneter Strukturparameter der  $V_3O_5$ -Phasen (alle Angaben in Å). In der letzten Zeile ist der mittlere absolute prozentuale Fehler (MAPF) als Maß für die Abweichung der berechneten Werte von den Referenzangaben aufgeführt.

Polymorph	Parameter	Experiment	PW91	PWXPW	PW1PW	
<i>lt</i> - $V_3O_5$ <sup>[236]</sup>	<i>a</i>	9,859(1)	9,849	9,836	9,830	
	<i>b</i>	5,0416(5)	4,966	5,057	5,065	
	<i>c</i>	6,991(1)	7,066	6,961	6,944	
	$\beta$	109,478(6)	109,4	109,1	109,2	
	$\bar{d}(V1-O)$	1,9640	1,989	1,966	1,958	
	$\bar{d}(V2-O)$	2,0162	1,989	2,012	2,014	
	$\bar{d}(V3-O)$	2,0083	1,994	2,007	2,009	
	$\bar{d}(V4-O)$	2,0061	1,995	2,005	2,005	
	$\bar{d}(V1-V1)$	2,8171(4)	2,769	2,820	2,816	
	$\bar{d}(V2-V2)$	2,7632(4)	2,769	2,762	2,756	
	$\bar{d}(V1-V3)$	2,9708(3)	2,926	3,001	3,003	
	$\bar{d}(V2-V4)$	2,9730(3)	2,926	2,974	2,976	
	$\bar{d}(V1-V3')$	3,0239(3)	2,981	3,024	3,030	
	$\bar{d}(V2-V4')$	3,0020(3)	2,981	3,014	3,019	
<i>ht</i> - $V_3O_5$ <sup>[377]</sup>	<i>a</i>	9,846(2)	9,845	9,772	9,771	
	<i>b</i>	5,0268(4)	4,965	5,056	5,054	
	<i>c</i>	7,009(1)	7,071	6,952	6,949	
	$\beta$	109,536(15)	109,4	108,4	108,8	
	$\bar{d}(V1-O)$	1,9899	1,989	1,984	1,978	
	$\bar{d}(V2-O)$	2,0003	1,994	2,006	2,004	
	<i>d</i> (V1-V1)	2,7794(7)	2,767	2,784	2,790	
	<i>d</i> (V1-V2)	2,9734(2)	2,924	2,979	2,979	
	<i>d</i> (V1-V2')	2,9869(2)	2,980	3,008	2,999	
	Anosovit <sup>[334]</sup>	<i>a</i>	9,7187(4)	9,639	9,708	9,697
		<i>b</i>	9,9376(5)	9,802	9,951	9,930
<i>c</i>		3,7002(2)	3,747	3,680	3,675	
<i>d</i> (V1-O1)		1,980(4)	2,002	1,981	1,978	
<i>d</i> (V1-O2)		1,911(8)	1,882	1,918	1,928	
<i>d</i> (V1-O3)		2,173(8)	2,125	2,153	2,144	
<i>d</i> (V2-O1)		2,132(6)	2,083	2,132	2,126	
<i>d</i> (V2-O2)		1,853(8)	1,862	1,885	1,877	
<i>d</i> (V2-O2')		1,955(7)	1,971	1,901	1,891	
<i>d</i> (V2-O3)		1,912(2)	1,938	1,912	1,910	
<i>d</i> (V2-O3')		2,208(8)	2,121	2,143	2,138	
MAPF (%)			1,06	0,52	0,60	

Punktlagen

*lt*- $V_3O_5$ : V1+V2 (4g), V3 (2c), V4 (2d)

*ht*- $V_3O_5$ : V1 (8f), V2 (4b)

Anosovit: V1+O1 (4c), V2+O2+O3 (8f)

bei sehr niedrigen Temperaturen bis  $T = 3$  K nicht auf magnetische Ordnung hinweisen.<sup>[334]</sup>

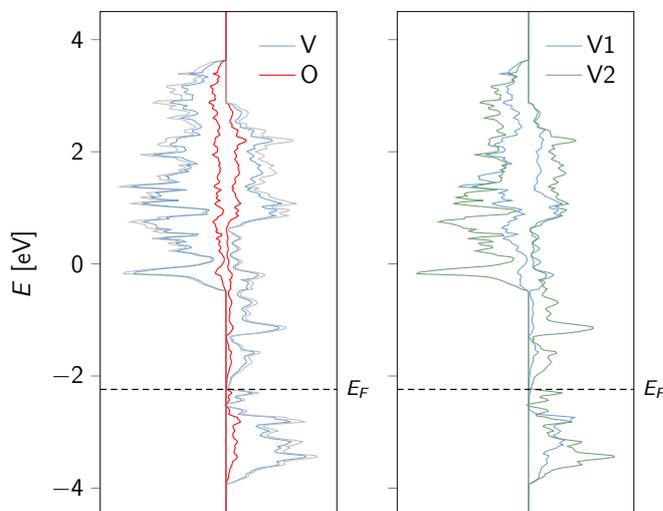
Auf PWXPW-Niveau ist die Verbindung ein elektrischer Leiter mit geringer Zustandsdichte an der Fermikante (Abb. 5.10). Bei Erhöhung des Anteils an Hartree-Fock-Austausch stellt sich eine kleine Bandlücke  $g$  ein (PW1PW:  $g < 0,4$  eV), indem besetzte Orbitale unterhalb des Fermi-Niveaus energetisch abgesenkt werden. Allerdings liegen keine experimentellen Befunde bezüglich der Leitfähigkeit des Anosovitpolymorphs vor, so dass die verwendeten Hybridfunktionale diesbezüglich nicht weitergehend evaluiert werden können. Die besetzten Kristallorbitale am Fermi-Niveau gehen auf die Vanadiumatome zurück, die die Wyckoff-Position  $8f$  (V2) einnehmen (Abb. 5.10, rechts). Die Beiträge der übrigen Vanadium- (V1) und Sauerstoffatome sind demgegenüber vernachlässigbar.

Ein weiterer interessanter Aspekt der Anosovit-Struktur besteht in der Frage, ob sich Vanadiumatome mit den formalen Wertigkeiten +4 und +3 gezielt jeweils einer der beiden Oktaederlagen zuweisen lassen. Die Multiplizität der Punktlagen erfordert, dass in diesem Fall V1 als vierfach geladenes und V2 als dreifach geladenes Kation vorläge, wobei zugrundegelegt worden ist, dass die Sauerstoffatome  $O^{2-}$ -Ionen ausbilden. Eine Mulliken-Analyse des mit PWXPW optimierten Anosovitpolymorphs ergibt allerdings nur kleine Unterschiede zwischen den Spinpopulationen an V1 (1,89) und V2 (1,61). Demnach ist das klassische ionische Bild eines geordneten Vorliegens von  $V^{3+}$ - und  $V^{4+}$ -Ionen nicht anwendbar. Dieser Befund passt zu der experimentellen Beobachtung, wonach die beiden kristallographisch unterscheidbaren Vanadium-Lagen nur verhältnismäßig geringe Unterschiede bezüglich der oktaedrischen Koordination durch Anionen zeigen.<sup>[334]</sup>

Um zu überprüfen, ob es sich bei dem Polymorph mit Anosovitstruktur um eine (meta)stabile Phase handelt, wurden zunächst Frequenzrechnungen am  $\Gamma$ -Punkt durchgeführt. Dabei wurden jedoch, unabhängig vom verwendeten Dichtefunktional, imaginäre Frequenzen gefunden, was eine Folge der bislang vernachlässigten Phononendispersion sein kann. Für weitere Frequenzrechnungen wurde daher ein Superezellenansatz unter Verwendung der Transformationsmatrix

$$\mathbf{L}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (5.7)$$

herangezogen. Aufgrund des vergleichsweise hohen Rechenaufwands wurden diese Rechnungen ausschließlich mit dem PW91-Funktional durchgeführt. In der Folge wurden ausschließlich

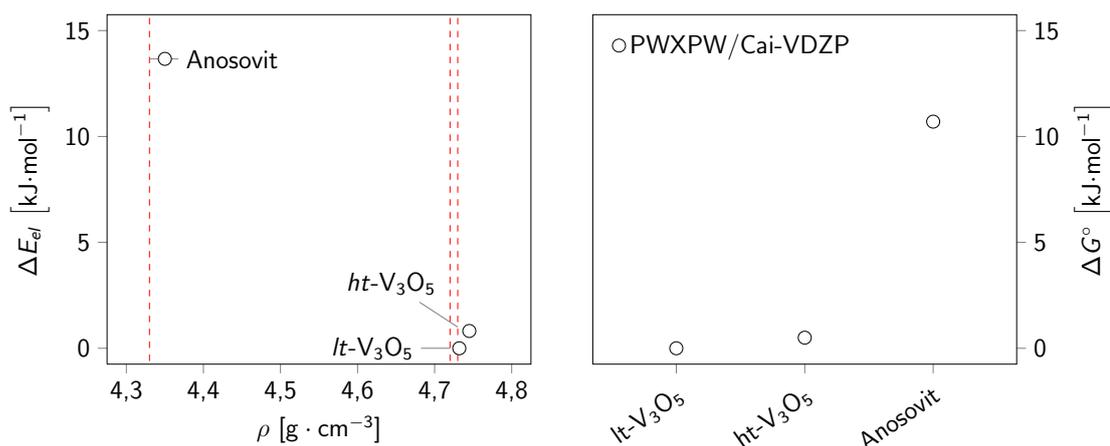


**Abbildung 5.10:**

Zustandsdichte für  $V_3O_5$  mit Anosovitstruktur (PWXPW/ Cai-VDZP).

Links: Gesamtzustandsdichte (grau) sowie separate Beiträge von Vanadium- (blau) und Sauerstoffatomen (rot).

Rechts: Auftrennung der Vanadiumbeiträge gemäß den kristallographisch unterschiedlichen Positionen V1 (blau) und V2 (grün).



**Abbildung 5.11:** Links: Relativenergien der  $\text{V}_3\text{O}_5$ -Polymorphe als Funktion der Dichte im Vergleich zu experimentellen Werten (rote gestrichelte Linien). Rechts: Relative Gibbs-Energien bei  $T = 298 \text{ K}$ .

reelle Frequenzen erhalten, so dass die Anosovitphase ein lokales Minimum der Potentialhyperfläche darstellt. Die Unterschiede bezüglich der Nullpunktsenergie zwischen einfachem und Superzellenansatz sind gering ( $\Delta E^0 = 2,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), so dass im Folgenden die Phonondispersion nicht weiter berücksichtigt wird.

Ein Vergleich der relativen Stabilitäten der drei  $\text{V}_3\text{O}_5$ -Polymorphe bei Verwendung des PWXPW-Funktionalis ist in Abb. 5.11 gegeben. In der linken Hälfte sind die berechneten Energien bei 0 K ohne Berücksichtigung der Nullpunktsenergie gegen die Dichte aufgetragen. In Übereinstimmung mit dem Experiment sind die monoklinen  $\text{V}_3\text{O}_5$ -Phasen am stabilsten. Tief- und Hochtemperaturphase liegen energetisch sehr dicht beieinander ( $\Delta E < 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), was eine Folge der geringen strukturellen Unterschiede zwischen beiden Polymorphen ist. Der Energieunterschied zwischen der thermodynamisch stabilsten Form und der Anosovitphase beträgt  $14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Eine Besonderheit von  $\text{V}_3\text{O}_5$  mit Anosovitstruktur besteht in der niedrigeren Dichte im Vergleich zu den monoklinen Phasen, was die Synthese dieses neuen Polymorphs über eine Hochdruckroute ausschließt.<sup>[334]</sup> Die berechneten Dichten überschätzen die experimentellen Referenzwerte (markiert durch gestrichelte rote Linien in Abb. 5.11) geringfügig um maximal  $0,02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , reproduzieren den Trend bezüglich der einzelnen Phasen aber korrekt. In der rechten Hälfte von Abb. 5.11 sind die berechneten Unterschiede in den Gibbs-Energien bei Standardbedingungen ( $T = 298 \text{ K}$ ) von  $lt\text{-V}_3\text{O}_5$ ,  $ht\text{-V}_3\text{O}_5$  und  $\text{V}_3\text{O}_5$  mit Anosovitstruktur aufgetragen. Temperatureffekte und Nullpunktsschwingung haben einen geringen Einfluss und erniedrigen den Energieunterschied zwischen der thermodynamisch stabilsten Phase und dem Anosovitpolymorph um  $3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  im Vergleich zu den Ergebnissen der reinen Strukturoptimierung ( $\Delta G = 11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , PWXPW/Cai-VDZP). Dieses Resultat unterstützt die experimentellen Ergebnisse, wonach  $\text{V}_3\text{O}_5$  mit Anosovit-Struktur ein metastabiles Polymorph ist.

## 5.9 Schlussfolgerungen

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass sich durch die Verwendung des speziell angepassten Hybridfunktionalis PWXPW sowie eines optimierten VDZP-Valenzbasissatzes in Kombination mit den Cai-ECPs die Merkmale der stark korrelierten Vanadiumoxide reproduzieren lassen. Neben strukturellen Parametern wurden thermodynamische Eigenschaften mit guter Genauig-

keit berechnet. Auf diese Weise ließ sich die Metastabilität von zwei neuen Phasen,  $V_2O_3$  mit Bixbyitstruktur und  $V_3O_5$  mit Anosovitstruktur, auf theoretischem Weg nachweisen.

Beim Vergleich der relativen Stabilitäten der drei aus dem Experiment bekannten Phasen von Vanadiumsesquioxid wurde mit dem PWXPW- sowie dem PW91-Funktional die gleiche energetische Abfolge gefunden ( $E^{M1} < E^{Korund} < E^{Bixbyit}$ ). Bei Verwendung der Hartree-Fock-Methode wurde jedoch im Fall des Bixbyitpolymorphs eine Abhängigkeit der Gesamtenergie von der initialen  $d$ -Orbitalbesetzung gefunden, was bei dieser Phase zu einer deutlichen Erniedrigung der Gesamtenergie führte. Der Effekt ließ sich nicht bei M1- und Korundphase nachweisen und ist eine Folge der auf HF-Niveau vernachlässigten Elektronenkorrelation, wie sich unter Verwendung eines Quanten-Monte-Carlo-Verfahrens nachweisen ließ. Die explizite Berücksichtigung der Korrelationsenergie im Rahmen der DMC-Methode führte zu einer deutlichen Absenkung der Gesamtenergie der M1- im Vergleich zur Bixbyit-Phase. Dies belegt einerseits die hohe Bedeutung von Korrelationseffekten insbesondere für die Beschreibung der monoklinen Tieftemperaturphase und bestätigt andererseits die zuvor auf DFT-Niveau ermittelten Relativenergien.

In weiteren Rechnungen wurde die Auswirkung des  $O_2$ -Partialdrucks auf die Stabilität von Vanadiumoxiden mit Sauerstoff-Überschuss untersucht, die sich strukturell vom Bixbyittyp ableiten. Die Aufnahme von bis zu 0,7 Äquivalenten an Sauerstoff ist ohne ausgeprägte strukturelle Änderungen möglich. Verbindungen mit einem hohen Sauerstoffüberschuss treten auch bei  $V_2O_3$ -Nanopartikeln mit Bixbyitstruktur auf,<sup>[379]</sup> wo die hier untersuchten nicht-stöchiometrischen Vanadiumoxide als Strukturvorschläge bei der Untersuchung der Phasenstabilität in Luft dienen können.

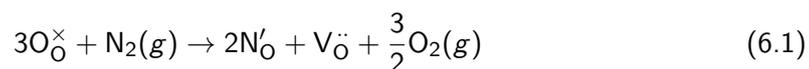


## 6 Stickstoffdotiertes Zirkoniumdioxid

Zirkoniumdioxid ist ein wichtiges Material aufgrund seines technologischen Nutzens, beispielsweise in Keramiken, Katalysatoren, Sauerstoffsensoren und Brennstoffzellen.<sup>[12]</sup> Bei Raumtemperatur hat reines  $\text{ZrO}_2$  eine monokline Struktur (Baddeleyit, Raumgruppe  $P2_1/c$ ), die bei  $T = 1170 \text{ }^\circ\text{C}$  zunächst in eine tetragonale Phase ( $t\text{-ZrO}_2$ , Raumgruppe  $P4_2/nmc$ ) übergeht und sich schließlich bei Temperaturen  $>2300 \text{ }^\circ\text{C}$  in die kubische Fluoritstruktur ( $c\text{-ZrO}_2$ , Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ ) umwandelt. Die kubische Phase lässt sich allerdings bei niedrigeren Temperaturen durch Anionenleerstellen stabilisieren, die z.B. durch Dotierung mit aliovalenten Kationen wie Y, Ca oder Sc erzeugt werden können.<sup>[380]</sup> Kubisch stabilisiertes Zirkoniumdioxid zeigt eine hohe Sauerstoffionen-Leitfähigkeit, die von der Konzentration an Anionenvakanzen abhängt.<sup>[381]</sup>

Zahlreiche theoretische Studien haben sich bereits mit den chemischen Eigenschaften von Zirkoniumdioxid auseinandergesetzt. In Arbeiten auf DFT- und HF/DFT-Hybrid-Niveau wurde gezeigt, dass sich Geometrien und Energien für die Festkörperphasen präzise berechnen lassen.<sup>[382–384]</sup> Stöchiometrische und fehlerhaltige Oberflächen wurden auf HF- und DFT-Niveau für alle  $\text{ZrO}_2$ -Phasen (monoklin, tetragonal und kubisch) eruiert.<sup>[385–390]</sup> Die Adsorption von Metallatomen an  $c\text{-ZrO}_2$  wurde von Sanz et al.<sup>[391]</sup> sowie Alfredsson und Catlow<sup>[392]</sup> erforscht. Für Kationen-dotiertes  $c\text{-ZrO}_2$  wurde neben den Verteilungen von Dotanden und Defekten auch die Auswirkung von Verunreinigungen auf die elektronische Struktur untersucht.<sup>[383, 393]</sup> Kationen- und Anionendiffusion wurde unter Verwendung klassischer Potentiale untersucht.<sup>[394]</sup>

Eine Alternative zur Stabilisierung von  $c\text{-ZrO}_2$  durch Kationendotierung besteht in der Substitution von  $\text{O}^{2-}$ -Ionen mit aliovalenten Anionen wie  $\text{N}^{3-}$ . In diesem Fall werden Sauerstoff-Fehlstellen  $\text{V}_\text{O}$  gemäß der Kröger-Vink-Notation<sup>[395]</sup>



im Anionenuntergitter erzeugt. Experimentell kann die Nitridierung durch Festkörper-Gas-Reaktion in Stickstoff-Atmosphäre bei Temperaturen zwischen  $1400$  und  $2200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,<sup>[396]</sup> elektrochemisch bei Temperaturen um  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ,<sup>[397]</sup> durch Tempern im  $\text{NH}_3$ -Strom<sup>[398]</sup> oder durch PLD (pulsed laser deposition) in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre<sup>[399]</sup> durchgeführt werden.

Modellsysteme mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt wurden bereits mit Blick auf die lokale Defektstruktur studiert.<sup>[400]</sup> Auch die Anionendiffusion in stickstoffdotiertem  $c\text{-ZrO}_2$  ist sowohl experimentell<sup>[381]</sup> als auch theoretisch<sup>[13]</sup> untersucht worden. Es zeigte sich übereinstimmend, dass die Diffusionsbarrieren für Sauerstoffionen niedriger sind als für Stickstoffionen, was in erster Linie auf die unterschiedlichen Ionenladungen und -radien zurückgeführt wurde.<sup>[13, 14]</sup> Gleichwohl stellt N-dotiertes Zirkoniumdioxid ein vielversprechendes Material im Bereich der Stickstoffionenleiter dar und gilt als möglicher Bestandteil zukünftiger Brennstoffzellen sowie Katalysatoren zur Ammoniakzersetzung.<sup>[16]</sup>

In dieser Arbeit wird der Einbau von Stickstoff in  $c\text{-ZrO}_2$  mit periodischen quantenchemischen Rechnungen auf DFT-Niveau untersucht. Dazu wird zunächst ein neuer Valenzbasissatz für Zirkonium auf der Basis eines Stuttgart/Dresden-SCECP vorgestellt, der sehr gute Ergebnisse für die stöchiometrischen  $\text{ZrO}_2$ -Phasen liefert. Auf der Basis einer früheren

Publikation zum Thema Stickstoffsubstitution in kubischem Zirkoniumdioxid<sup>[400]</sup> werden für ausgewählte stickstoffhaltige *c*-ZrO<sub>2</sub>-Phasen Aktivierungsbarrieren für O- und N-Diffusion ermittelt. Abschließend wird anhand von Oberflächenmodellen die Adsorption von molekularem Stickstoff sowie Ammoniak untersucht.

## 6.1 Berechnungsmethoden

Periodische Rechnungen an Festkörper- und Schichtmodellen wurden mit dem Programmpaket CRYSTAL<sup>[9, 10, 401]</sup> durchgeführt. In Strukturoptimierungen wurde einerseits das PW91-Funktional<sup>[193, 194]</sup> sowie andererseits das PW1PW-Hybridfunktional<sup>[200]</sup> verwendet. Für die Durchführung der numerischen Integration im Rahmen des Dichtefunktionalteils wurden 75 radiale und 434 angulare Punkte angesetzt. Die numerische Genauigkeit bei der Berechnung der Zweielektronenintegrale wurde um den Faktor 10 gegenüber der Standardeinstellung erhöht.

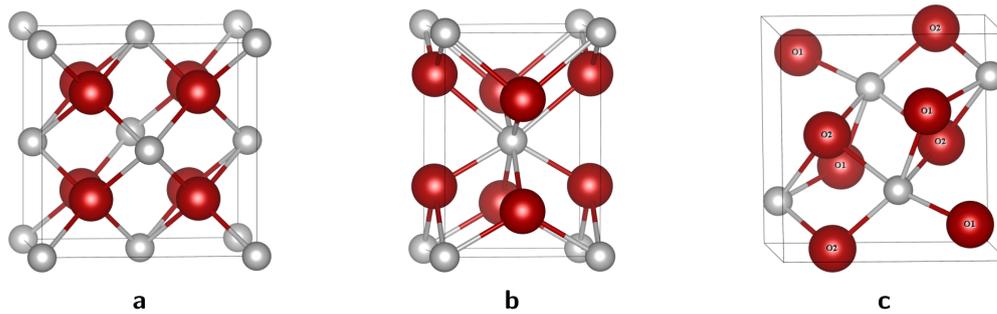
Es wurden insgesamt drei verschiedene Basissätze verwendet. BS-I wurde aus einer früheren Publikation zur Stickstoffsubstitution im *c*-ZrO<sub>2</sub>-Festkörper übernommen<sup>[400]</sup> und umfasst ein Hay-Wadt-SCECP für Zirkonium in Kombination mit einer Doppel-Zeta-Valenzbasis ([Kr]311/311/31) und All-Elektronen(AE)-Basissätzen für die leichteren Atome (O: 8411/411, N: 7311/311, H: 31/1). In einigen Rechnungen wurden versuchsweise Polarisationsfunktionen hinzugefügt (BS-II, Zr: [Kr]311/311/31/1, O: 8411/411/1, N: 7311/311/1). BS-III kam vor allem in DFT-Rechnungen mit dem PW91-Funktional zum Einsatz und besteht aus einem Stuttgart/Dresden-SCECP (SD28MWB<sup>[90]</sup>) mit einem Doppel-Zeta-Valenzbasissatz ([Kr]311/221/41/1) für Zirkonium sowie den in Abschnitt 4.2.2 vorgestellten AE-Doppel-Zeta-Basen für Sauerstoff und Stickstoff (O: 841/41/1, N: 841/41/1).

Die Berechnung von Migrationsbarrieren für die Sauerstoff- bzw. Stickstoff-Diffusion wurde mittels der in CRYSTAL09 implementierten Übergangszustandssuche durchgeführt.<sup>[402]</sup> Zum Auffinden des Übergangszustands wurde das „*eigenvector-following*“-Verfahren verwendet, wobei der zum kleinsten Eigenwert der Hesse-Matrix gehörende Eigenvektor herangezogen wurde. Da die Berechnung der Hesse-Matrix numerisch erfolgte, wurde für diese Rechnungen ausschließlich das PW91-Funktional eingesetzt und nicht die rechenintensivere Hybridmethode.

## 6.2 Festkörpereigenschaften von Zirkoniumoxid, -oxidnitrid und -nitrid

In diesem Abschnitt werden die beschriebenen Methoden auf ihre Qualität bezüglich der Reproduktion von Festkörpereigenschaften von Zirkoniumoxid, -oxidnitrid und -nitrid überprüft. Nach einer kurzen Beschreibung der Kristallstrukturen werden zunächst die im Rahmen von Strukturrelaxationen optimierten Gitterparameter sowie die zugehörigen Kompressionsmodule mit experimentellen Referenzwerten verglichen. Für die stöchiometrischen Zirkoniumdioxidphasen, auf welchen alle folgenden Rechnungen in diesem Kapitel basieren, wird zudem analog zu Ref. [400] die Eignung der Methoden für die Berechnung der Bandlücken sowie der Atomisierungsenthalpie getestet.

Kubisches Zirkoniumdioxid (*c*-ZrO<sub>2</sub>) liegt in der Fluoritstruktur (CaF<sub>2</sub>) vor, in welcher die Anionen ein primitives und die Kationen ein flächenzentriertes kubisches Untergitter ausbilden (Abb. 6.1a). Die Sauerstoffionen sind daher vierfach tetraedrisch (4*t*) von Zirkoniumionen koordiniert und die Metallkationen würfelförmig (8*c*) von Anionen umgeben. In Strukturoptimierungen ist die kubische Gitterkonstante *a* der einzige freie Parameter.



**Abbildung 6.1:** Konventionelle Elementarzellen für (a)  $c$ -ZrO<sub>2</sub>, (b)  $t$ -ZrO<sub>2</sub> und (c)  $m$ -ZrO<sub>2</sub> (Blickrichtung jeweils entlang des Gittervektors  $a$ , kleine graue Kugeln: Zr, große rote Kugeln: O)

Die tetragonale Struktur lässt sich ausgehend von der kubischen konstruieren, indem Reihen von Sauerstoffatomen in  $c$ -ZrO<sub>2</sub> entlang der  $\langle 001 \rangle$ -Richtung alternierend auf oder ab bewegt werden.<sup>[12]</sup> Die dadurch auftretende tetragonale Verzerrung führt zu einer 4+4-Koordination von Zr durch O<sup>2-</sup>-Ionen (Abb. 6.1b). Die tetragonale Form lässt sich bei Raumtemperatur stabilisieren, indem beispielsweise wenige Prozent Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugesetzt werden.<sup>[403]</sup>

Die unter Normalbedingungen stabile ZrO<sub>2</sub>-Modifikation ist das Mineral Baddeleyit. In dieser monoklinen Form sind die Zr<sup>4+</sup>-Ionen siebenfach von O<sup>2-</sup>-Ionen und die Sauerstoffionen entweder dreifach (O1) oder vierfach (O2) von Zr koordiniert (Abb. 6.1c).<sup>[404]</sup> Im Fall von O1 liegt eine praktisch koplanare Anordnung der drei Zr-Atome vor (im Mittel ist  $\bar{d}(\text{Zr-O1}) = 2,1 \text{ \AA}$ ), während O2 quasi-tetraedrisch von Zr umgeben ist mit einem mittleren Zr-O2-Abstand von 2,2 Å.

Das Zirkoniumoxidnitrid mit der Zusammensetzung Zr<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> liegt in der Bixbyitstruktur (Raumgruppe  $Ia\bar{3}$ ) vor, in welcher alle Kationen oktaedrisch von Nichtmetallen umgeben und die Sauerstoff- bzw. Stickstoffionen tetraedrisch von Zr koordiniert sind. Diese Kristallstruktur ist, wie im letzten Kapitel beschrieben, eine verzerrte Defektvariante des Fluoritstyps, bei der insgesamt 1/4 aller Anionen entfernt worden sind. Sauerstoff- und Stickstoffatome besetzen statistisch verteilt die 48e-Wyckofflage.<sup>[405, 406]</sup>

Die Kristallstruktur des orthorhombischen Zirkoniumnitrids Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Raumgruppe  $Pnam$ )<sup>[407]</sup> ist kompliziert und soll hier nicht im Detail beschrieben werden. Es liegen drei kristallographisch unterschiedliche Zr-Atome vor, die einerseits oktaedrisch (Zr1 und Zr3) und andererseits trigonal-prismatisch (Zr2) jeweils von sechs N-Atomen umgeben sind. Die oktaedrische Umgebung von Zr3 ist stark verzerrt. Die Zr-N-Bindungslängen variieren zwischen 2,07 und 2,43 Å.

Das kubische Zirkoniumnitrid  $c$ -Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Raumgruppe  $I\bar{4}3d$ ) liegt in der Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>-Struktur vor und weist eine ungewöhnliche achtfache Koordination der Zr-Kationen durch Stickstoff auf.<sup>[408]</sup> Die Stickstoffionen sind sechsfach von Zr-Atomen umgeben. Die Zr-N-Abstände betragen in dieser Anordnung 2,19 und 2,49 Å. Die hohe Koordinationszahl der Metallkationen führt zu einer höheren Dichte im Vergleich zum orthorhombischen Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Die Ergebnisse aus Strukturoptimierungen mit der PW1PW-Methode und BS-II für die monokline ( $m$ ), tetragonale ( $t$ ) und kubische ( $c$ ) Phase wurden bereits in Ref. [400] diskutiert. Da BS-II eine Erweiterung von BS-I darstellt, werden an dieser Stelle lediglich die Resultate aus Geometrieoptimierungen mit BS-I und BS-III unter Verwendung des PW91-GGA- sowie des PW1PW-Hybridfunktionalis aufgeführt (Tab. 6.1). Die Spannbreiten in den experimentellen Referenzwerten der Zirkoniumoxide in Tab. 6.1 sind eine Folge verschiedener Syntheseverfahren und der daraus resultierenden unterschiedlichen Fehlstellen- und Dotandenkonzentrationen sowie der verwendeten Messmethoden. Insbesondere für die tetragonale Phase liegen Werte vor,

**Tabelle 6.1:** Berechnete Gitterparameter (Å) verschiedener Zirkoniumoxide, -oxidnitride und -nitride im Vergleich zu experimentellen Werten. Die prozentuale Abweichung der berechneten Werte vom Mittelwert der experimentellen Gitterparameter ist in der letzten Zeile aufgeführt (MAPF).

Parameter	Experiment	PW91		PW1PW	
		BS-I	BS-III	BS-I	BS-III
<i>m</i> -ZrO <sub>2</sub>	Ref. [409–411]				
<i>a</i>	5,144–5,151	5,232	5,146	5,202	5,125
<i>b</i>	5,205–5,212	5,270	5,270	5,232	5,238
<i>c</i>	5,311–5,317	5,403	5,306	5,361	5,273
$\beta$	99,10–99,23	99,3	99,0	99,2	99,0
<i>t</i> -ZrO <sub>2</sub>	Ref. [411–415]				
<i>a</i>	3,596–3,612	3,643	3,616	3,617	3,593
<i>c</i>	5,129–5,212	5,258	5,236	5,196	5,180
<i>c</i> -ZrO <sub>2</sub>	Ref. [414, 415]				
<i>a</i>	5,104–5,115	5,152	5,107	5,115	5,076
Zr <sub>2</sub> ON <sub>2</sub>	Ref. [405]				
<i>a</i>	10,125	10,252	10,141	10,193	10,103
Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Ref. [416]				
<i>a</i>	9,729	9,859	9,763	9,771	9,704
<i>b</i>	10,818	10,924	10,835	10,865	10,792
<i>c</i>	3,281	3,317	3,279	3,304	3,270
<i>c</i> -Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Ref. [408]				
<i>a</i>	6,740	6,807	6,767	6,766	6,739
	MAPF	1,16	0,36	0,50	0,35

die aus Messungen einerseits an metastabilem ZrO<sub>2</sub>-Pulver<sup>[412, 413]</sup> und andererseits an mittels Dotierung stabilisierten Phasen (z.B. mit der Zusammensetzung (ZrO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub> und idealerweise mit Extrapolation  $x \rightarrow 0$ <sup>[415]</sup>) stammen. Ein Referenzwert für den Gitterparameter *a* der kubischen Phase kann ausschließlich auf letzterem Weg erhalten werden.<sup>[414, 415]</sup>

Generell werden alle Strukturparameter mit guter Genauigkeit von den einzelnen Basissatz/Funktional-Kombinationen wiedergegeben. Die größten prozentualen Abweichungen werden mit der Variante PW91/BS-I für den *a*-Parameter der monoklinen Phase erhalten und liegen hier bei 1,6 %. Es fällt auf, dass bei gleichem Basissatz mit der Hybridmethode durchgängig etwas kleinere Werte für die Gitterparameter *a*, *b*, *c* erhalten werden als mit dem GGA-Funktional. Gleichmaßen liefert der etwas flexiblere Basissatz BS-III im Schnitt kleinere Beträge für die Längen der Gittervektoren als BS-I. Im Fall der Zirkoniumoxide führen beide Effekte in Kombination dazu, dass bei Verwendung von BS-I das Hybridfunktional eine etwas bessere Beschreibung der Struktur liefert, während bei Verwendung von BS-III das GGA-Funktional im Mittel kleinere Abweichungen von den experimentellen Referenzwerten aufweist. Die Strukturen von Zr<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> sowie der Zirkoniumnitride werden generell mit der Hybridmethode geringfügig besser beschrieben. In Tab. 6.1 ist zusätzlich der mittlere absolute prozentuale Fehler (MAPF) für alle untersuchten Gitterparameter angegeben, wobei in einigen Fällen der Mittelwert der experimentellen Angaben als Referenz verwendet wurde. Bezogen auf diese Gesamtstatistik werden mit BS-III stets geringere Abweichungen erhalten als mit

**Tabelle 6.2:** Weitere berechnete  $ZrO_2$ -Festkörpereigenschaften: Kompressionsmodule  $B$  (GPa), Bandlücke  $E_g$  (eV), Atomisierungsenthalpie  $\Delta_a H$  (eV) bzw. Energieunterschied bezüglich  $m-ZrO_2$   $\Delta E^m$  (eV).

Eigenschaft	<i>Experiment</i>	PW91		PW1PW		
		BS-I	BS-III	BS-I	BS-III	
<i>m-ZrO<sub>2</sub></i>						
$B$	192–201; <sup>[417, 418]</sup> 212 <sup>[419]</sup>	172	168	187	178	
$E_g$	5,8 <sup>a</sup> ; 4,2 <sup>b</sup>	3,4	3,7	5,3	5,6	
$\Delta_a H$	22,86 <sup>[420, 421]</sup>	22,28	23,06	21,57	22,42	
<i>t-ZrO<sub>2</sub></i>						
$B$	148 <sup>c</sup> ; 172 <sup>d</sup> ; 198 <sup>d</sup>	186	177	206	194	
$E_g$	5,8 <sup>a</sup> ; 4,2 <sup>b</sup>	3,8	4,0	5,6	5,9	
$\Delta E^m$	-0,056 <sup>[422]</sup>	-0,032	-0,117	-0,004	-0,094	
<i>c-ZrO<sub>2</sub></i>						
$B$	201–203 <sup>e</sup> , 242 <sup>f</sup>	237	251	258	269	
$E_g$	6,1 <sup>a</sup> ; 4,6 <sup>b</sup>	3,2	3,4	5,0	4,5	
$\Delta E^m$	-0,091 <sup>[423]</sup>	-0,099	-0,190	-0,049	-0,149	

<sup>a</sup> UV-Spektroskopie von Y-dotiertem  $ZrO_2$ <sup>[424]</sup>

<sup>b</sup> EEL(Electron Energy Loss)-Spektroskopie von Y-dotiertem  $ZrO_2$ <sup>[425]</sup>

<sup>c</sup>  $ZrO_2$  mit 12 Mol-% Ce-Dotierung<sup>[426]</sup>

<sup>d</sup> undotiertes nanokristallines  $ZrO_2$ <sup>[427]</sup>

<sup>e</sup>  $ZrO_2$  mit 8, 10, 15 bzw. 20 Gewichts-% Y-Dotierung<sup>[428, 429]</sup>

<sup>f</sup>  $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ , Extrapolation  $x \rightarrow 0$ <sup>[430, 431]</sup>

BS-I, wobei der Unterschied für das PW91-Funktional deutlicher ist.

Analog zu Ref. [400] wurden weitere Eigenschaften berechnet, zu denen experimentelle Referenzdaten vorlagen (Tab. 6.2). Relativ große Abweichungen von den Vergleichswerten zeigen die ermittelten Kompressionsmodule (bis zu 13 %,  $B(m-ZrO_2)$ , PW91/BS-III). Allerdings weisen die experimentellen Angaben untereinander mit Schwankungsbreiten von 10–30 % bereits große Unterschiede auf. Für  $m-ZrO_2$  liegt die Hybridmethode etwas näher am Bereich der Vergleichsdaten, während für die tetragonale und kubische Phase die GGA-Resultate eine bessere Übereinstimmung aufweisen.

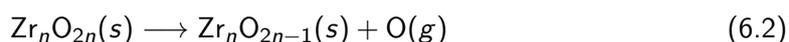
Für eine approximative Berechnung der Bandlücken wurde jeweils der Energieunterschied zwischen dem höchsten besetzten sowie dem niedrigsten unbesetzten Band herangezogen. Auf diese Weise wird eine gute Übereinstimmung mit den Referenzdaten erreicht, was allerdings in erster Linie darauf zurückzuführen ist, dass zu jeder Phase zwei verschiedene Datensätze vorliegen (Indizes *a* und *b* in Tab. 6.2). Während die mit PW1PW ermittelten Werte sehr gut zu den mittels UV-Spektroskopie erhaltenen Werten passen, liegen die GGA-Resultate näher an den mit EELS gemessenen optischen Bandlücken. In allen Fällen wird für  $t-ZrO_2$  die größte Bandlücke mit 5,6–5,9 eV (PW1PW) bzw. 3,8–4,0 eV (PW91) erhalten, was im Unterschied zum experimentellen Befund steht, wonach die kubische Phase den höchsten Wert aufweisen sollte. Allerdings sind die Messungen an dotierten Zirkoniumoxiden durchgeführt worden, was die Vergleichbarkeit der Ergebnisse beeinträchtigt. Zudem weisen die Referenzwerte je nach Messmethode einen Unterschied von bis zu 1,6 eV auf, so dass von einer weitergehenden Beurteilung der theoretischen Bandlücken abgesehen wird.

Die für die monokline Phase berechneten Atomisierungsenthalpien  $\Delta_a H$  passen gut zu dem aus Literaturdaten ermittelten Referenzwert bei einer maximalen Abweichung von 5,6 % (BS-I, PW1PW). Die Vergleichswerte für die relativen Stabilitäten von  $t\text{-ZrO}_2$  und  $c\text{-ZrO}_2$  Phase bezüglich der monoklinen Phase sind unter Verwendung von experimentell bestimmten Phasenumwandlungsenthalpien ermittelt worden.<sup>[422, 423]</sup> Es fällt auf, dass große prozentuale Abweichungen von den Referenzwerten (bis zu 109 % mit PW91/BS-III) für die beiden Hochtemperaturphasen erhalten werden. Die beste Übereinstimmung mit den Vergleichsdaten wird mit der Kombination PW91/BS-I erreicht, aber auch hier beträgt der maximale prozentuale Fehler fast 43 %. Andererseits sind die betrachteten Energieunterschiede so klein, dass im Rahmen der angewandten Dichtefunktional- bzw. Hybridmethode keine höhere Genauigkeit erwartet werden kann. Qualitativ mit dem Experiment übereinstimmend ist die Stabilitätsabfolge, da  $m\text{-ZrO}_2$  die stabilste Phase darstellt, gefolgt von  $t\text{-ZrO}_2$  und  $c\text{-ZrO}_2$ .

Die verschiedenen Kombinationen aus ECP/Basissatz/Dichte- bzw. Hybridfunktional weisen insgesamt nur geringe Unterschiede voneinander auf. Das PW91-Funktional liefert in Verbindung mit BS-III gute Strukturdaten bei moderatem Rechenaufwand und wird daher im Folgenden u.a. für die Berechnung von Wanderungspfaden eingesetzt. Die Hybridmethode zeigt eine etwas geringere Abhängigkeit vom verwendeten ECP und Basissatz, so dass sie bevorzugt mit dem kleinsten Basissatz (BS-I) zur Verringerung der Rechenzeiten angewandt wird. Da erfahrungsgemäß die elektronische Struktur mit PW1PW besser beschrieben wird als mit reinen GGA-Funktionalen,<sup>[200]</sup> wird die Variante PW1PW/BS-I bevorzugt bei der Untersuchung von Adsorptionsvorgängen eingesetzt, wo die Auswirkung der Oberfläche auf die Zustandsdichte von Interesse ist.

### 6.3 Sauerstoffdefizitäre Zirkoniumoxide

Im Folgenden wird der Einfluss von neutralen Anionenvakanzen untersucht, indem Defektbildungsenergien  $E_d$  gemäß der Reaktionsgleichung



berechnet werden. Im Unterschied zu Ref. [400] wird zur Berechnung von  $E_d$  hier das PW91-Funktional und BS-III verwendet. Analog zu den früheren Ergebnissen mit der PW1PW-Hybridmethode ist ein geschlossenschaliger Singulett-Zustand für die Superzellenmodelle mit Sauerstoff-Fehlstelle energetisch günstiger als ein Triplett-Zustand.<sup>[400]</sup> Die Defektbildungsenergie wird von Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffdefekten beeinflusst, so dass der Einfluss der Fehlstellenkonzentration durch Verwendung von Superzellenmodellen untersucht werden muss. Für die Defektkonzentrationen 6,3 % ( $\text{Zr}_8\text{O}_{15}$ ), 3,1 % ( $\text{Zr}_{16}\text{O}_{31}$ ) und 1,6 % ( $\text{Zr}_{32}\text{O}_{63}$ ) sind die Defektbildungsenergien der drei  $\text{ZrO}_2$ -Modifikationen in Tab. 6.3 aufgelistet. Während die Werte für die monokline und die tetragonale Phase nur eine geringe Abhängigkeit von der Defektkonzentration  $c$  aufweisen, wird bei der kubischen Phase eine

**Tabelle 6.3:**

Defektbildungsenergien  $E_d$  (eV) für die Bildung von Sauerstoffdefekten in verschiedenen  $\text{ZrO}_2$ -Modifikationen (PW91/BS-III).

$c$ (%)	$E_d$ (eV)		
	$m\text{-ZrO}_2$	$t\text{-ZrO}_2$	$c\text{-ZrO}_2$
6,3	10,4	10,3	10,3
3,1	10,6	10,3	9,5
1,6	10,5	10,1	8,9

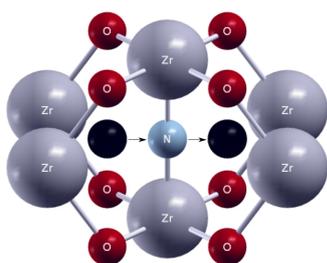
Sauerstoff-Fehlstelle leichter bei kleineren Werten von  $c$  erzeugt. Insbesondere ist die Defektbildungsenergie bei  $c$ -ZrO<sub>2</sub> für die Defektkonzentrationen 3,1 % und 1,6 % niedriger als bei den übrigen Polymorphen, so dass die kubische Phase durch das Vorliegen von Sauerstoff-Fehlstellen stabilisiert wird. Dieses Ergebnis stimmt qualitativ mit den Resultaten früherer theoretischer Arbeiten überein.<sup>[400, 432]</sup> Allerdings wurde in Ref. [400] bei den Rechnungen auf PW1PW-Niveau eine Stabilisierung von  $c$ -ZrO<sub>2</sub> vor allem bei hohen Werten von  $c$  gefunden. Der Effekt war aber nicht sonderlich ausgeprägt ( $E_d(c = 1,6 \%) - E_d(c = 6,3 \%) = 0,1 \text{ eV}$ ) und lässt sich zudem anhand von Testrechnungen (PW91 und PW1PW, BS-I und BS-III) darauf zurückführen, dass in Ref. [400] die Gittervektoren in den Strukturrelaxationen der Defekt-Superzellen festgehalten wurden.

## 6.4 Beweglichkeit von Sauerstoff- und Stickstoffionen

Das Vorliegen von Sauerstoff-Fehlstellen begünstigt den Transport von Sauerstoffionen durch den Festkörper, worauf die hohe Ionenleitfähigkeit dotierter Zirkoniumoxide zurückzuführen ist.<sup>[433]</sup> Dieser Prozess ist bereits in mehreren Publikationen theoretisch untersucht worden, wobei eine Aktivierungsenergie in Höhe von 1,0–1,5 eV für die O<sup>2-</sup>-Wanderung ermittelt wurde.<sup>[433–436]</sup>

Um eine Abschätzung für die Aktivierungsbarrieren bei der Ionenwanderung in den hier betrachteten Modellsystemen zu erhalten, wurden Übergangszustände für die verschiedenen linearen Diffusionspfade in den Systemen Zr<sub>8</sub>O<sub>15</sub> und Zr<sub>8</sub>O<sub>13</sub>N<sub>2</sub> berechnet (Defektkonzentration jeweils 6,3 %). Für diese Form der Ionenwanderung ist es nötig, dass die zu transportierende Spezies eine Gitterstelle besetzt, die einer Fehlstelle unmittelbar benachbart ist. Das einfachste Modell für den gesuchten Übergangszustand besteht dann in der Platzierung des wandernden Anions auf der von zwei Zirkonium-Kationen koordinierten Position, so dass es sich gerade auf der Mitte der zurückzulegenden Wegstrecke befindet (vgl. Abb. 6.2). Unter Verwendung von CRYSTAL09 wurde von dieser Struktur ausgehend mittels Übergangszustandssuche die Aktivierungsbarriere für die Wanderung von O<sup>2-</sup> zwischen zwei Gitterpositionen in Zr<sub>8</sub>O<sub>15</sub> zu 1,3 eV bestimmt (PW91/BS-III). Experimentell bestimmte Aktivierungsenthalpien liegen in Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumdioxid (YSZ) zwischen 0,8 und 1,1 eV.<sup>[381, 434]</sup> Im System ZrO<sub>2</sub>-MgO liegt der Wert für die Migrationsenergie von Sauerstoff bei 1,0 eV (MgO-Konzentration 3,125 %).<sup>[433]</sup> Darüber hinaus führen höhere Dotandenkonzentrationen zu niedrigeren Aktivierungsbarrieren in Magnesium-stabilisiertem Zirkoniumdioxid, so dass der hier für das undotierte System berechnete Wert plausibel ist.

Für die Bestimmung der Aktivierungsbarrieren für die Stickstoff-Wanderung in Zr<sub>8</sub>O<sub>13</sub>N<sub>2</sub> ist es erforderlich, die Relativenergien der zahlreichen unterschiedlichen Systeme zu kennen, die sich voneinander in der Anordnung von N<sup>3-</sup>-Ionen und Anionenvakanzen unterscheiden. Eine systematische Studie wurde bereits 2007 von Thomas Bredow durchgeführt,<sup>[400]</sup> auf deren Resultate hier Bezug genommen wird. Insbesondere wurde eine Nomenklatur zur Benennung

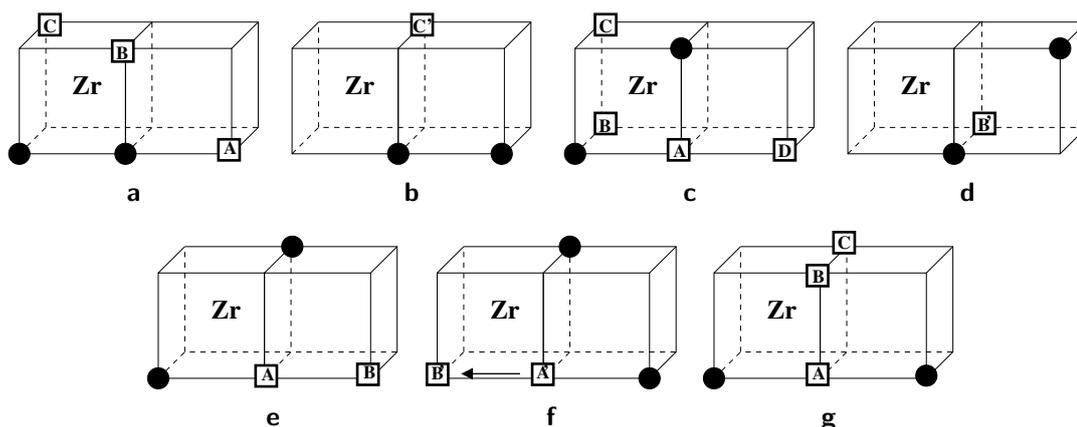


**Abbildung 6.2:**

Modell eines linearen Diffusionspfads unter Verwendung von Fehlstellen in stickstoffdotiertem, kubischem ZrO<sub>2</sub>.

Zr-Atome sind grau eingefärbt, O-Atome rot, das N-Atom blau.

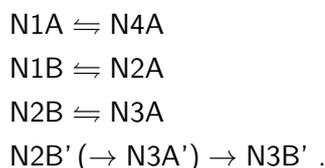
Die während der Migration unbesetzten Lagen sind schwarz markiert.



**Abbildung 6.3:** Denkbare Anordnungen zweier Stickstoffatome (●) sowie einer Sauerstoff-Fehlstelle (□) in der  $Zr_8O_{13}N_2$ -Elementarzelle. Die Konfigurationen werden dem Abstand zwischen den N-Atomen entsprechend als N1 (a+b), N2 (c+d), N3 (e+f) bzw. N4 (g) klassifiziert. Die unterschiedlichen Positionen der Sauerstoff-Fehlstelle werden jeweils durch Angabe der Buchstaben A, B, C, D gekennzeichnet. Ein Apostroph markiert Konfigurationen, in denen sich die Punktdefekte in einer Anordnung ohne zentrales Zr-Atom befinden (b+d+f). Abbildungen und Nomenklatur stammen aus Ref. [400].

der  $Zr_8O_{13}N_2$ -Konfigurationen eingeführt, die im Folgenden aufgegriffen wird (Abb. 6.3).

Ausgehend von den Daten in Ref. [400] gibt es im System  $Zr_8O_{13}N_2$  nur wenige unterschiedliche Möglichkeiten, Stickstoffionen entlang eines linearen Diffusionspfads in Richtung einer benachbarten Fehlstelle wandern zu lassen (vgl. Abb. 6.3):

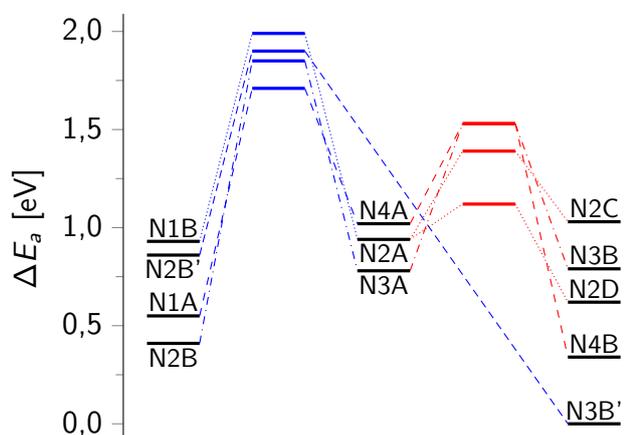


Im letzten Fall, der von der N2B'-Struktur (Abb. 6.3d) ausgeht, endet der aus geometrischen Gründen plausible Wanderungspfad zunächst mit der N3A'-Konfiguration (Abb. 6.3f), welche allerdings instabil ist und sich direkt in die N3B'-Anordnung (Abb. 6.3f) umwandelt. Die N3B'-Konfiguration stellt die energetisch stabilste Struktur dar (PW91/BS-III), was mit den PW1PW-Resultaten aus Ref. [400] übereinstimmt.

**Abbildung 6.4:**

Aktivierungsbarrieren  $\Delta E_a$  (eV) für die Anionen-Wanderung in  $Zr_8O_{13}N_2$ -Konfigurationen. Nur ausgewählte Sauerstoff-Migrationspfade sind gezeigt.

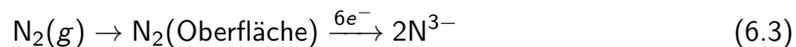
blau: Stickstoff-Migration  
rot: Sauerstoff-Migration



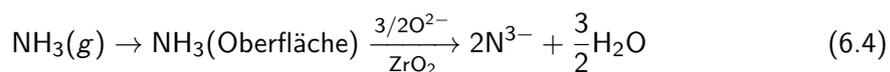
Als Ansatz für den Übergangszustand wurde in allen Fällen das gleiche Prinzip wie bei der  $O^{2-}$ -Ionenbewegung angewandt. Die berechneten Aktivierungsbarrieren sind in Abb. 6.4 in blau dargestellt. Zusätzlich zu den genannten Ionenbewegungen für Stickstoff wurde zu Vergleichszwecken eine Auswahl an Wanderungspfaden für Sauerstoff in  $Zr_8O_{13}N_2$  untersucht (rote Barrieren in Abb. 6.4). Es fällt auf, dass die hier berechneten Aktivierungsbarrieren für Sauerstoff stets niedriger sind als für Stickstoff. Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen aus Neutronenbeugungs- und Isotopendiffusionsexperimenten überein,<sup>[381,437]</sup> wo für die Wanderung von Sauerstoff ( $E_m(O) \approx 1,1$  eV) eine deutlich niedrigere Aktivierungsenthalpie erhalten wurde als für Stickstoff ( $E_m(N) \approx 2,0-2,5$  eV). Eine besondere Bedeutung hat die stabilste Anordnung N3B': Da sich die benachbarte N3A'-Konfigurationen barriereelos in diese Struktur umwandelt, kann sie als Endpunkt bei der Wanderung von Stickstoff auftreten und eine weitere Diffusion effektiv unterbinden. In Kombination mit den höheren Aktivierungsenergien für die Bewegung von  $N^{3-}$ -Ionen ergibt sich damit eine plausible Erklärung für die im Experiment beobachtete geringe Geschwindigkeit der Stickstoffdiffusion, die bis zu vier Größenordnungen langsamer verläuft als die Sauerstoffdiffusion in YSZ.<sup>[437]</sup>

## 6.5 Eigenschaften von Oberflächen des kubischen Zirkoniumdioxids

Die Präparation von N-dotiertem  $c$ - $ZrO_2$  involviert sowohl die Reduktion als auch den Einbau von molekularem Stickstoff aus der Gasphase in den Festkörper. In elektrochemischen Untersuchungen zum Stickstoff-Einbau<sup>[397,438,439]</sup> wurde gezeigt, dass dieser in mehreren wohldefinierten Schritten erfolgt, wobei jeder einzelne mit einem Elektronentransfer von der (Yttrium-dotierten)  $ZrO_2$ -Elektrode zu der Stickstoffspezies verbunden ist. Es ist jedoch gegenwärtig noch unklar, in welchem Abschnitt des Prozesses



die N–N-Bindung gebrochen wird. Gleichermaßen ist der Mechanismus des Stickstoff-Einbaus mittels Ammoniak-Dissoziation



bisher nicht aufgeklärt worden.

Um die initialen Schritte des Stickstoff-Einbaus in  $ZrO_2$  aufzuklären, wird in den folgenden Abschnitten die Adsorption von  $N_2$  und  $NH_3$  an der thermodynamisch stabilsten Oberfläche von  $c$ - $ZrO_2$  untersucht. In CRYSTAL werden Oberflächen anhand von Schichtmodellen (engl. *slab models*) untersucht, welche in zwei Dimensionen periodisch fortgesetzt werden, in der dritten Dimension jedoch endlich sind. Dies ist ein entscheidender Unterschied zu Ansätzen, die mit ebenen Wellen arbeiten, welche grundsätzlich in drei Dimensionen periodisch sind und daher zur Modellierung von Oberflächen große Vakuumzonen benötigen. Die hier verwendeten unrelaxierten Schichtmodelle sind konstruktionsbedingt symmetrisch bezüglich eines Inversionszentrums und haben daher zwei identische Oberflächen.

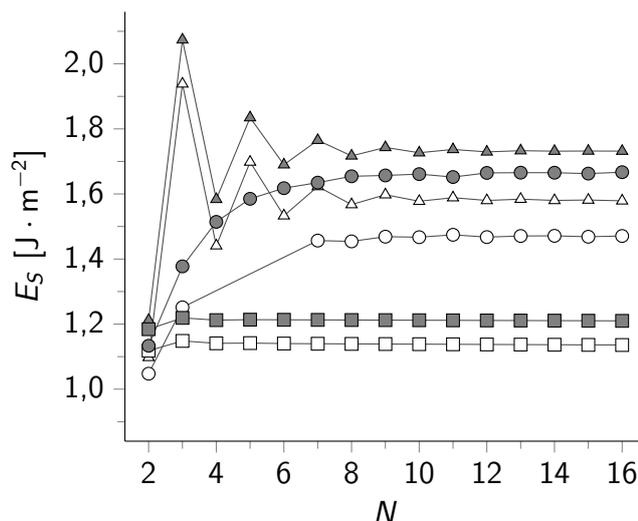
Für  $c$ - $ZrO_2$  können mehrere Oberflächen mit niedrigen (hkl)-Indizes konstruiert werden, wobei früheren theoretischen Arbeiten zufolge die (111)-Oberfläche stabiler als die (100)- und (110)-Variante ist.<sup>[387]</sup> Die (111)-Oberfläche zeichnet sich dadurch aus, dass jede Schicht der primitiven Elementarzelle aus einem einzelnen Atom besteht. In  $z$ -Richtung ergibt sich die Sequenz O–Zr–O–...–O–Zr–O, so dass eine stöchiometrische Lage aus drei Schichten

**Abbildung 6.5:**

Oberflächenenergien ( $\text{J}/\text{m}^2$ )  
für  $c\text{-ZrO}_2$ -Oberflächen als  
Funktion der Anzahl an Formel-  
einheiten  $N$  (BS-III)

○ (100)  
△ (110)  
□ (111)

weiße Symbole: PW91  
graue Symbole: PW1PW



besteht. Die (100)-Oberfläche besteht aus alternierenden Schichten, die sich jeweils aus einem Zr-Atom und zwei O-Atomen zusammensetzen, so dass das Schichtmodell sowohl Zr- als auch O-terminiert vorliegen kann. In letzterem Fall muss die Hälfte der Sauerstoffatome der äußeren Schicht an beiden Seiten entfernt werden, um die passende Stöchiometrie zu erzeugen. In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich Sauerstoff-terminierte Oberflächen in Betracht gezogen. Die (110)-Oberfläche schließlich besteht aus einer  $\text{ZrO}_2$ -Einheit pro Schicht, so dass die Grenzflächen sowohl Zr- als auch O-Atome enthalten.

Die Qualität der Oberflächenmodelle wird in erster Linie durch die Anzahl an atomaren Schichten bestimmt. Dieser Parameter muss daher über Konvergenztests von Eigenschaften wie der Oberflächenenergie oder der Bildungsenergie von Sauerstoffdefekten sorgfältig eingestellt werden. Die Oberflächenenergien  $E_s$  werden als Funktion der Schichtanzahl  $N$  gemäß

$$E_s = \frac{1}{2A} (E_{\text{slab}}(N) - NE_{\text{ZrO}_2}) \quad (6.5)$$

berechnet. In Gl. (6.5) ist  $A$  die Fläche des doppelseitigen Schichtmodells,  $E_{\text{slab}}$  die elektronische Energie des Schichtmodells mit  $N$  Schichten und  $E_{\text{ZrO}_2}$  die Energie des Festkörpers (normiert auf eine Formeleinheit). In seltenen Fällen kann es aufgrund numerischer Ungenauigkeiten dazu kommen, dass die nach Gl. (6.5) berechnete Oberflächenenergie nicht konvergiert. In diesem Fall wird eine numerisch stabilere Variante herangezogen, die aber im Allgemeinen ein langsames Konvergenzverhalten aufweist.<sup>[440]</sup>

$$E_s = \frac{1}{2A} \left( E_{\text{slab}}(N) - N \left[ E_{\text{slab}}(N) - E_{\text{slab}}(N-1) \right] \right) \quad (6.6)$$

In Gl. (6.6) wurde der Term für die Energie des Festkörpers durch den Ausdruck  $E_{\text{slab}}(N) - E_{\text{slab}}(N-1)$  ersetzt, der für genügend große Werte von  $N$  gegen  $E_{\text{ZrO}_2}$  konvergiert. Wenn die Berechnung von  $E_{\text{slab}}(N)$  und  $E_{\text{slab}}(N-1)$  mit der gleichen numerischen Genauigkeit erfolgt, kann in vielen Fällen eine Fehlerkompensation und damit eine verbesserte Konvergenz bei der Berechnung von  $E_s$  erreicht werden.

Zur Berechnung von  $E_{\text{slab}}$  ist für jeden Wert von  $N$  ein entsprechendes Schichtmodell zu konstruieren und eine vollständige Relaxation aller Atompositionen vorzunehmen. Für die bereits vorgestellten Oberflächen des kubischen Zirkoniumdioxids ist der Zusammenhang zwischen der Anzahl an Formeleinheiten und der Oberflächenenergie in Abb. 6.5 dargestellt (BS-III). Sowohl mit PW1PW als auch mit PW91 wird die gleiche Stabilitätsabfolge der

$N$	$m$ relaxierte Schichten				$N$
	0	6	7	8	
12	1,26	1,23	1,23	1,22	1,23
15	1,26	1,23	1,23	1,23	1,23
18	1,26	1,22	1,23	1,23	1,23

**Tabelle 6.4:**

Oberflächenenergien ( $\text{J}/\text{m}^2$ ) von einseitigen Schichtmodellen für  $c\text{-ZrO}_2$  (111)-Oberflächen als Funktion der Schichtzahl  $N$  sowie der Anzahl an relaxierten Schichten  $m$  (BS-I, PW1PW). Der Fall  $m=0$  entspricht dem unrelaxierten Referenzmodell.

Oberflächen erhalten,  $E_s(111) < E_s(100) < E_s(110)$ . Mit dem Hybridfunktional werden etwas niedrigere Werte erhalten ( $E_s^{\text{PW1PW}} = 1,21, 1,67, 1,73 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ ) als mit dem GGA-Funktional ( $E_s^{\text{PW91}} = 1,14, 1,47, 1,58 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ ). Unter Verwendung von BS-I werden für die Oberflächenenergien auf PW1PW-Level näherungsweise die Grenzwerte 1,23 eV (111), 1,5–1,7 eV (100) sowie  $1,88 \text{ J}/\text{m}^2$  (110) erhalten.<sup>[441]</sup>

In Übereinstimmung mit allen früheren theoretischen Arbeiten ist die (111)-Oberfläche am stabilsten. Die Stabilitätsabfolge wird von Ballabio et al. nach Rechnungen auf LDA-Niveau als  $(111) < (110) < (100)$  angegeben.<sup>[387]</sup> Der mit PW1PW berechnete Wert für die (111)-Oberfläche liegt zwischen den HF-Ergebnissen von Gennard et al.<sup>[386]</sup> ( $1,49 \text{ J}/\text{m}^2$ ) und den LDA-Werten von Ballabio et al.<sup>[387]</sup> ( $1,19 \text{ J}/\text{m}^2$ ). Der Wert für die (110)-Oberfläche fällt mit allen Methoden kleiner aus als in früheren theoretischen Studien (Ref. [386]:  $E_s(110) = 2,41 \text{ J}/\text{m}^2$ , Ref. [387]:  $E_s(110) = 2,29 \text{ J}/\text{m}^2$ ). Unter Verwendung von ebenen Wellen beobachteten Christensen und Carter bei mehreren  $c\text{-ZrO}_2$ -Oberflächen eine Rekonstruktion der Schichtmodelle, die einem Übergang von der kubischen zur tetragonalen Phase entsprach.<sup>[388]</sup> Diese Rekonstruktionen konnten aber weder im Rahmen dieser Arbeit noch in der Hartree-Fock-Studie von Catlow et al.<sup>[386]</sup> nachgewiesen werden.

Zur Reduktion des Rechenaufwands wurden Beschränkungen in die Strukturoptimierung einbezogen. Im einseitigen Oberflächenmodell werden die Atomkoordinaten auf der einen Seite des Schichtmodells auf den Gitterpositionen des Festkörpers festgehalten, während alle übrigen Atome ohne jegliche Symmetriebeschränkungen relaxieren können. Die Oberflächenenergie muss in diesem Fall über eine Näherungsformel ermittelt werden, welche auf der Beobachtung basiert, dass im Innern eines genügend großen Schichtmodells nur sehr kleine Verschiebungen gegenüber den Positionen im perfekten Kristall auftreten. Dazu muss zunächst die Oberflächen-Relaxationsenergie des doppelseitigen Modells  $E_{\text{rlx}}$  bestimmt werden, welche die Differenz zwischen vollständig relaxiertem und unrelaxiertem Modell ist. Die Oberflächenenergie des einseitigen Modells  $E_s^1$  wird dann gemäß

$$E_s^1 = \frac{1}{2A} \left( E_{\text{slab}}^1 - NE_{\text{ZrO}_2} + \frac{1}{2} E_{\text{rlx}} \right) \quad (6.7)$$

berechnet, so dass formal zur Oberflächenenergie des einseitigen Schichtmodells die Hälfte der Relaxationenergie des doppelseitigen Systems als Korrektur addiert wird. Die auf diese Weise ermittelten Werte für  $E_s^1$  konvergieren schnell mit der Zahl an relaxierten Schichten (Tab. 6.4). Für die (111)-Oberfläche wird mit  $E_s^1 = 1,23 \text{ J}/\text{m}^2$  der Grenzwert des doppelseitigen Modells erreicht, was die Validität der Näherung demonstriert.

### 6.5.1 Sauerstoffdefekte

Während in den inneren Schichten der vorgestellten Oberflächenmodelle alle Sauerstoffatome vierfach koordiniert (4c) sind, liegt an der äußeren Schicht auch eine dreifach koordinierte (3c) Spezies vor. Daher werden im Folgenden zwei verschiedene Arten von Sauerstoff-Fehlstellen

**Abbildung 6.6:**

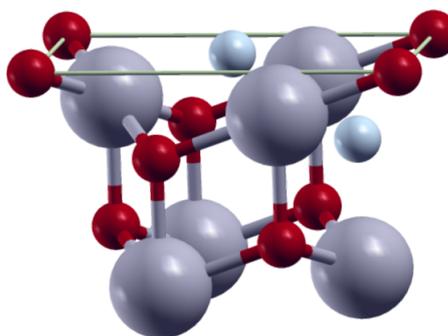
Sauerstoffdefekte (hellblau) an der (111)-Oberfläche von  $c\text{-ZrO}_2$

Zr: graue Kugeln

O: rote Kugeln

obere Schicht:  $\text{O}_{3c}$

untere Schicht:  $\text{O}_{4c}$



konstruiert, wobei einerseits ein  $\text{O}_{3c}$ - bzw. ein  $\text{O}_{4c}$ -Atom aus einer oberflächennahen Schicht entfernt wird (Abb. 6.6). In beiden Fällen lässt sich die Defektbildungsenergie  $E_d$  gemäß

$$E_d = E_{\text{slab}}^{-\text{O}} + E_{\text{O}} - E_{\text{slab}}^1 \quad (6.8)$$

berechnen. In Gl. (6.8) bezeichnet  $E_{\text{slab}}^{-\text{O}}$  die elektronische Energie eines Schichtmodells mit Sauerstoff-Fehlstelle,  $E_{\text{slab}}^1$  ist die Energie des zugehörigen stöchiometrischen, einseitigen Schichtmodells und  $E_{\text{O}}$  die Energie eines Sauerstoffatoms ( ${}^3\text{O}$ ).

Um die Defektkonzentration  $\theta_d$  an der Oberfläche zu reduzieren, wurden Superzellen unter Verwendung der Transformationsmatrix

$$\mathbf{L}_1 = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (6.9)$$

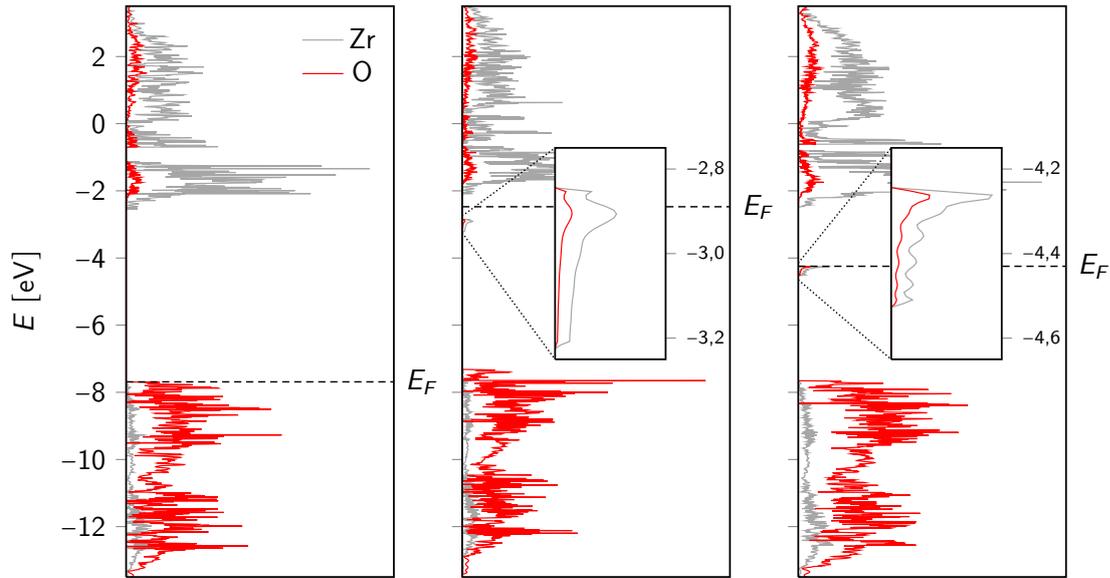
erzeugt. Hieraus resultiert eine Oberflächenzelle mit doppelter Größe im Vergleich zur primitiven Elementarzelle und folglich  $\theta_d(\mathbf{L}_1) = 1/2$ . Für einseitige Schichtmodelle mit  $N = 12, 15$  und  $18$  atomaren Schichten sind die Defektbildungsenergien in Tab. 6.5 aufgeführt (BS-I, PW1PW). In allen untersuchten Fällen war  $E_d$  bereits für  $m = 7$  relaxierte Schichten konvergiert.

Die  $\text{O}_{3c}$ -Fehlstelle in der oberen Schicht ist energetisch betrachtet  $1,6$  eV weniger stabil als eine tiefergelegene  $\text{O}_{4c}$ -Fehlstelle, deren Defektbildungsenergie  $E_d^{\text{O}_{4c}} = 8,81$  eV bereits nahe am entsprechenden Wert des Festkörpers ( $9,14$  eV)<sup>[400]</sup> liegt. In der  $c\text{-ZrO}_2$ -Festkörperphase bewirken  $\text{O}_{4c}$ -Fehlstellen eine Änderung in der Koordinationssphäre der benachbarten Zirkoniumatome, indem die Zahl an Sauerstoff-Nachbarn von acht auf sieben erniedrigt wird. Es wurde vorgeschlagen, dass dieser strukturelle Effekt für die Stabilisierung der kubischen Phase bei niedrigeren Temperaturen verantwortlich ist,<sup>[432]</sup> da eine weniger symmetrische Umgebung von Zr dessen siebenfacher Koordination in der bei Raumtemperatur thermodynamisch stabilen monoklinen Modifikation ähnelt. An der stöchiometrischen (111)-Oberfläche

**Tabelle 6.5:**

Defektbildungsenergien  $E_d$  (eV) für Schichtmodelle der (111)-Oberfläche mit  $N = 12, 15$  und  $18$  atomaren Schichten als Funktion der Anzahl an relaxierten Schichten  $m$  (BS-I, PW1PW)

Defekt	$N$	$m$ relaxierte Schichten			
		0	6	7	8
$\text{O}_{3c}$	12	10,90	10,46	10,43	10,43
	15	10,53	10,47	10,44	10,44
	18	10,34	10,47	10,44	10,44
$\text{O}_{4c}$	12	9,39	8,80	8,80	8,80
	15	9,39	8,81	8,81	8,81
	18	9,04	8,82	8,81	8,81



**Abbildung 6.7:** Zustandsdichte der perfekten Oberfläche (links), mit  $O_{3c}$ - (Mitte) und mit  $O_{4c}$ -Defekt (rechts). Die gestrichelte horizontale Linie markiert die Fermi-Energie  $E_F$ .

von  $c\text{-ZrO}_2$  sind die Zr-Atome ebenfalls siebenfach von Sauerstoffatomen koordiniert, so dass das Entfernen eines  $O_{3c}$ -Atoms zu sechsfacher Koordination führt, was energetisch weniger günstig ist. Die bei der Bildung von  $O_{4c}$ -Fehlstellen beobachtete leichte Verringerung von  $E_d$  im Vergleich zur (ansonsten äquivalenten) Defektbildung im Festkörper lässt sich auf den unterschiedlichen Einfluss des Madelungfelds in der Nähe der Oberfläche zurückführen.

Um sicherzustellen, dass die Relaxationen von Atomen in tiefen Schichten in der Nähe der unrelaxierten Schichten auch in Gegenwart von Oberflächendefekten gering sind, wurde für die im nächsten Abschnitt diskutierten Adsorptionsrechnungen ein Schichtmodell ( $N = 15$ ) mit  $m = 7$  relaxierten Schichten als Grundlage gewählt (diese Kombination wird im Folgenden abkürzend mit 15(7) bezeichnet). Für das 15(7)-Modell wurden auch mit BS-II/PW1PW Defektbildungsenergien ( $E_d^{O_{3c}} = 10,32$  eV,  $E_d^{O_{4c}} = 8,73$  eV) berechnet, die nur geringe Unterschiede zu den mit BS-I erzielten Ergebnissen aufweisen und damit nur einen geringen Einfluss von Polarisationsfunktionen implizieren. Um die ohnehin langen Rechenzeiten nicht unnötig auszuweiten, wurden daher die übrigen Rechnungen nur noch mit BS-I durchgeführt.

Der Effekt lateraler Defekt-Defekt-Wechselwirkungen wurde unter Verwendung größerer Oberflächenelementarzellen (Superzellen  $\mathbf{L}_2$  und  $\mathbf{L}_3$ ) untersucht.

$$\mathbf{L}_2 = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix} \quad \mathbf{L}_3 = \begin{pmatrix} 2 & -2 \\ 2 & 2 \end{pmatrix} \quad (6.10)$$

Mit diesen Transformationsmatrizen lassen sich die Fehlstellenkonzentrationen an der Oberfläche  $\theta_d(\mathbf{L}_2) = 1/4$  und  $\theta_d(\mathbf{L}_3) = 1/8$  realisieren. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Modellen sind verhältnismäßig klein, was darauf hindeutet, dass die Defekte bereits bei  $\theta_d = 1/2$  fast vollständig voneinander abgeschirmt vorliegen. Im Fall des  $O_{3c}$ -Defekts verringert sich die Defektbildungsenergie um lediglich 0,2 eV, wenn  $\theta_d$  von 1/2 auf 1/8 reduziert wird ( $O_{4c}$ -Defekt:  $\Delta E_d = 0,1$  eV). Dies ist eine Folge kleiner abstoßender Defekt-Defekt-Wechselwirkungen, die auf Relaxationseffekten beruhen und nicht elektrostatischen Ursprungs sind.

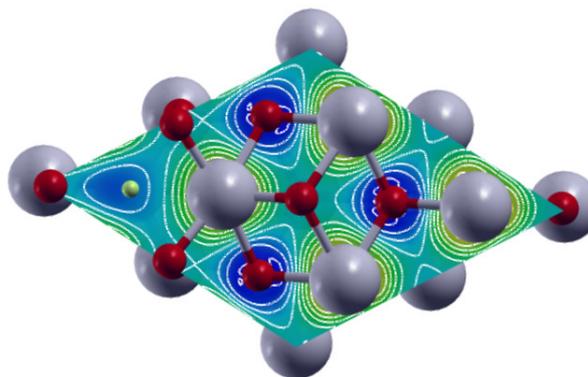
Es ist anzunehmen, dass sich die reduzierenden Eigenschaften der Zirkoniumdioxid-Oberflächen

**Abbildung 6.8:**

Differenzdichte (Iso-Oberfläche) eines  $c$ -ZrO<sub>2</sub>-Schichtmodells mit O<sub>4c</sub>-Defekt.

Die O<sub>4c</sub>-Fehlstelle ist optisch hervorgehoben worden (kleine grüne Kugel).

Eine blaue Färbung kennzeichnet Gegenden erhöhter Elektronendichte im Vergleich zum neutralen Atom.



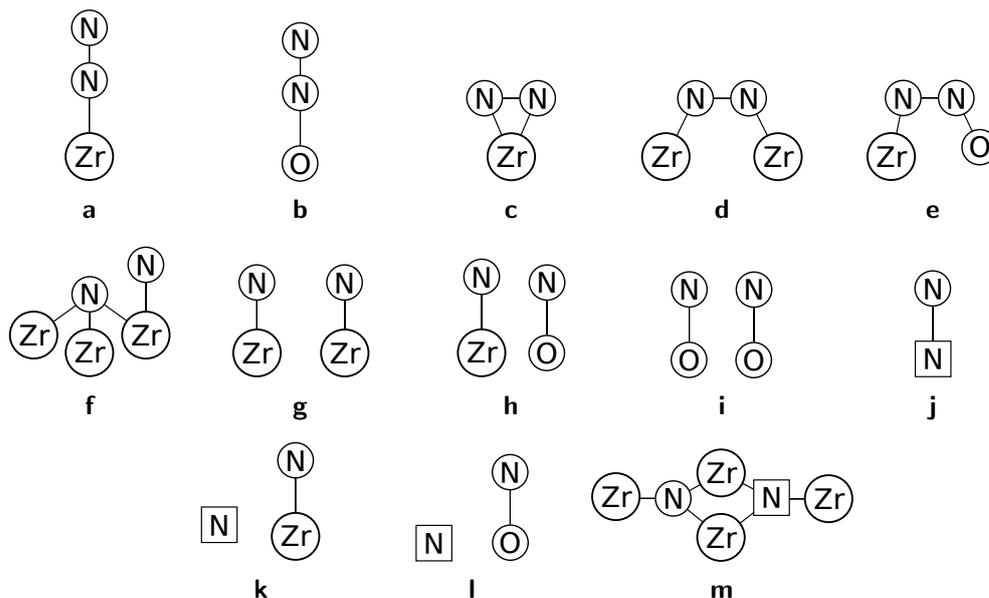
auf Sauerstoffdefekte zurückführen lassen. Bei der Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen im  $c$ -ZrO<sub>2</sub>-Festkörper verbleiben zwei Elektronen im Gitter, die an den Leerstellen ein neutrales Farbzentrum (F-Zentrum) bilden können.<sup>[400]</sup> An der Oberfläche treten F-Zentren zwar weniger deutlich hervor, sie lassen sich dennoch in der Zustandsdichte nachweisen (Abb. 6.7). Bei der perfekten Oberfläche liegt das Leitungsband, welches hauptsächlich von Zr-Orbitalen gebildet wird, 5,5 eV über dem Valenzband, das in erster Linie aus Sauerstofforbitalen besteht (BS-I, PW1PW, Abb. 6.7a). Dieser Wert korreliert gut mit der nur geringfügig größeren Bandlücke des Festkörpers ( $E_g = 5,8$  eV). Im Fall des O<sub>3c</sub>- (Abb. 6.7b) und insbesondere des O<sub>4c</sub>-Defekts (Abb. 6.7c) erscheinen besetzte Zustände unterhalb des Leitungsbands, die hauptsächlich auf Beiträge von Zr-Orbitalen zurückzuführen sind. Um nachzuweisen, dass keine Reduktion von Zr<sup>4+</sup> zu Zr<sup>3+</sup> stattgefunden hat, wurden in Testrechnungen die atomaren Basisfunktionen der entfernten Sauerstoffatome an den Defektstellen belassen. Es zeigte sich, dass diese Defektzustände mit ungefähr 0,6 Elektronen besetzt wurden, während die Besetzung der Zr-Orbitale verschwand, so dass Elektronen, die aus der Entfernung der neutralen Sauerstoffatome stammen, tatsächlich an der Defektstelle lokalisiert sind. Um das O<sub>4c</sub>-F-Zentrum zu visualisieren, wurde die Differenzdichte (Elektronendichte des Schichtmodells abzüglich der entsprechenden atomaren Elektronendichten) in Abb. 6.8 aufgetragen, wo die erhöhte Elektronendichte an der Defektstelle deutlich sichtbar ist.

Leider können die an der Defektstelle lokalisierten, zusätzlichen Funktionen zu einem linear abhängigen Basissatz führen, wenn sich bei Adsorptionsvorgängen das Adsorbat der Vakanz nähert. Daher wird dieser Ansatz im Folgenden nicht weiter verfolgt.

### 6.5.2 Adsorption von Stickstoff

In dieser Arbeit werden die initialen Schritte des Stickstoff-Einbaus, d.h. die Adsorption von N<sub>2</sub> bzw. NH<sub>3</sub>, theoretisch untersucht. Dazu wird eine Reihe von Adsorptionsgeometrien des Stickstoff- bzw. Ammoniakmoleküls an der thermodynamisch stabilen (111)-Oberfläche von  $c$ -ZrO<sub>2</sub> betrachtet, welche mögliche Intermediate bei der Stickstoffaufnahme darstellen.

Zunächst wurden mehrere Strukturen, in denen N<sub>2</sub> auf unterschiedliche Weise zu Atomen an der Oberfläche koordiniert war, als Startpunkte für Geometrieoptimierungen verwendet, um in einem ersten Schritt stabile Adsorptionsgeometrien zu ermitteln. Eine Übersicht der Initialstrukturen liefert Abb. 6.9. Die Konfigurationen a–i wurden für die N<sub>2</sub>-Adsorption sowohl an der perfekten als auch an der defekten (O<sub>3c</sub> und O<sub>4c</sub>) Oberfläche verwendet. In den übrigen Adsorbatstrukturen j–m befindet sich ein Stickstoffatom direkt an der Fehlstelle, so dass diese Fälle nur für den O<sub>3c</sub>-Defekt untersucht werden konnten. Alle Adsorptionsmodelle sind für die Superelemente **L**<sub>1</sub> und **L**<sub>2</sub> realisiert worden. Die meisten Optimierungen sind für einen geschlossenschaligen Singulett-Grundzustand durchgeführt worden. Für ausgewählte



**Abbildung 6.9:** Schematische Initialstrukturen für die Adsorption von molekularem Stickstoff an  $c\text{-ZrO}_2(111)$ .

Strukturen wurde ein Triplett-Zustand berechnet, der sich allerdings stets als energetisch weniger günstig herausstellte.

Unter Verwendung der berechneten Gesamtenergien  $E$  (relaxiertes Schichtmodell bestehend aus Oberfläche und Adsorbat),  $E_{\text{slab}}^1$  (relaxiertes Schichtmodell ohne Stickstoff) und  $E_{\text{N}_2}$  (freies N<sub>2</sub>-Molekül) wird die Adsorptionsenergie gemäß

$$E_{\text{ads}}(\text{N}_2) = E - E_{\text{slab}}^1 - E_{\text{N}_2} \quad (6.11)$$

berechnet. Negative Werte für  $E_{\text{ads}}$  bedeuten, dass das Adsorbat bezüglich der getrennten Referenzsysteme stabilisiert wird. Bei Adsorption an Oberflächen mit Sauerstoffdefekten ist die Defektbildungsenergie bereits implizit in  $E_{\text{slab}}^1$  enthalten, was der Annahme entspricht, dass sich O<sub>3c</sub>- und O<sub>4c</sub>-Defekte intrinsisch an der (111)-Oberfläche gebildet haben, unabhängig vom Vorliegen eines Adsorbatmoleküls.

Für alle relaxierten Adsorbatstrukturen wurde die Auswirkung des Basissatz-Superpositionsfehlers (*basis set superposition error*, BSSE) auf die Adsorptionsenergien explizit berechnet. Zur Berechnung der BSSE-Korrektur  $E^{\text{BSSE}}$  wird die Adsorbatstruktur zunächst formal in die zwei Untersysteme Schichtmodell (slab) und adsorbiertes Molekül (N<sub>2</sub>) unterteilt. Eine Näherung für  $E^{\text{BSSE}}$  ist dann durch die Counterpoise-Methode gegeben.<sup>[442]</sup>

$$E^{\text{BSSE}} = -E_{\text{slab}}^* + E_{\text{slab}}^{\sim} - E_{\text{N}_2}^* + E_{\text{N}_2}^{\sim} \quad (6.12)$$

In Gl. (6.12) beziehen sich alle Energien auf die Geometrie der zugrundeliegenden optimierten Adsorbatstrukturen. Für die Berechnung der BSSE-Korrektur werden die Energieunterschiede benötigt, die auftreten, wenn in Einzelpunktrechnungen ein Untersystem in Anwesenheit der Basisfunktionen (aber ohne Atomkerne und Elektronen) des anderen Subsystems (Superskript '\*') bzw. in vollständiger Abwesenheit des letzteren (Superskript '~') betrachtet wird. Konkret bezeichnet damit  $E_{\text{slab}}^*$  die Gesamtenergie des Schichtmodells mit den Basisfunktionen des N<sub>2</sub>-Moleküls (ohne dessen Atomkerne und Elektronen),  $E_{\text{slab}}^{\sim}$  die Energie des Schichtmodells ohne Stickstoff,  $E_{\text{N}_2}^*$  die Energie des N<sub>2</sub>-Moleküls in Anwesenheit der Basisfunktionen des Schichtmodells und  $E_{\text{N}_2}^{\sim}$  die Energie des N<sub>2</sub>-Moleküls in Abwesenheit der Oberfläche.

In einigen optimierten Adsorbatgeometrien ist der N–N-Abstand wesentlich größer als die Bindungslänge von N<sub>2</sub> in der Gasphase, so dass die Berechnung von  $E_{N_2}^*$  und  $E_{N_2}^{\sim}$  für den Singulett-Zustand dieser Distickstoff-Spezies aufgrund von SCF-Problemen nicht möglich war. Um dennoch eine aussagekräftige Referenz zu erhalten, wurden die Terme  $E_{N_2}^*$  und  $E_{N_2}^{\sim}$  durch die Energien zweier separater <sup>4</sup>N Atome,  $2E_N^*$  und  $2E_N^{\sim}$ , ersetzt. Bei der Berechnung von  $E_N^*$  wurden wie oben beschrieben alle Basisfunktionen des Schichtmodells beibehalten, während  $E_N^{\sim}$  keine Beiträge der Oberfläche enthält. Der bei diesem Vorgehen auftretende immanente Fehler aufgrund der Vernachlässigung einer weiteren BSSE-Korrektur, die auf das andere Stickstoffatom zurückgeht, ist sehr klein (0,01 eV) und tritt ohnehin nur bei kleinen N–N-Bindungslängen auf. In den ermittelten Adsorbatstrukturen ist der N–N-Abstand aber gegenüber dem freien N<sub>2</sub>-Molekül stets vergrößert.

Schließlich wird bei der Berechnung der BSSE-korrigierten Adsorptionsenergie mit Bezug auf das freie Stickstoffatom angenommen, dass der BSSE für Stickstoff nicht von der Struktur der jeweiligen Oberfläche abhängt. Daher wurde die BSSE-Korrektur für das <sup>4</sup>N-Atom mit einem bezüglich der SCF-Energie  $E_N'$  konvergierten atomaren 7-311111G Basissatz ermittelt, der analog zu früheren Arbeiten<sup>[400]</sup> mit diffusen Funktionen erweitert worden ist.

$$E_N^* \approx E_N' \quad (6.13)$$

Die Gültigkeit dieser Näherung wurde für eine kleine Anzahl an Testsystemen überprüft, bei denen sich stets eine sehr geringe Abweichung (< 0,01 eV) ergab.

Der finale Ausdruck für die BSSE-korrigierte Adsorptionsenergie, bezogen auf die Adsorption von atomarem Stickstoff an die einseitige (111)-Oberfläche, lautet

$$E_{\text{ads}}^{\text{BSSE}}(2N) = E - E_{\text{slab}}^1 - E_{\text{slab}}^* + E_{\text{slab}}^{\sim} - 2E_N' . \quad (6.14)$$

Wird als Referenzsystem nun wieder gasförmiges, molekulares N<sub>2</sub> gewählt, so lautet der entsprechend umgeschriebene Ausdruck für  $E_{\text{ads}}^{\text{BSSE}}$

$$E_{\text{ads}}^{\text{BSSE}}(N_2) = E_{\text{ads}} - E_{\text{slab}}^* + E_{\text{slab}}^{\sim} \quad (6.15)$$

unter der Annahme, dass die BSSE-Korrektur für das N<sub>2</sub>-Molekül ähnlich zu der für <sup>4</sup>N-Atome in Anwesenheit der Basisfunktionen der Oberfläche ist. Eine Abschätzung für den absoluten Fehler, der durch die letzte Näherung verursacht wird, lässt sich über die Differenz der N<sub>2</sub>-Gesamtenergien erhalten, einerseits mit BS-I und andererseits mit dem zuvor erwähnten, erweiterten 7-311111G Basissatz berechnet. Dieser Unterschied beträgt lediglich ungefähr 0,05 eV, so dass der maximale Gesamtfehler aufgrund sämtlicher vorgenommener Näherungen in Bezug auf die BSSE-Korrektur bis zu ±0,07 eV betragen kann.

### Defektfreie Oberfläche

Für die defektfreie Oberfläche konnte unabhängig vom Bedeckungsgrad keine N<sub>2</sub>-Adsorption nachgewiesen werden. Das N<sub>2</sub>-Molekül entfernte sich während der Geometrieoptimierung von der Oberfläche in allen Fällen, sogar bei Verwendung der Anfangskonfigurationen f–i, in denen N<sub>2</sub> dissoziiert vorlag. Ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen Stickstoff und der Oberfläche ist der N–N-Abstand, der im freien N<sub>2</sub>-Molekül 1,12 Å beträgt (BS-I, PW1PW). Es ist zu erwarten, dass sich dieser Wert mit abnehmender Stärke der N–N-Bindung vergrößert, wie es bei Adsorption an eine Oberfläche generell zu erwarten ist. In allen Adsorptionsrechnungen an der perfekten Oberfläche ließ sich allerdings in den finalen Strukturen in guter Näherung wieder molekulares N<sub>2</sub> nachweisen mit einer nur sehr geringfügig vom freien Stickstoffmolekül abweichenden Bindungslänge.

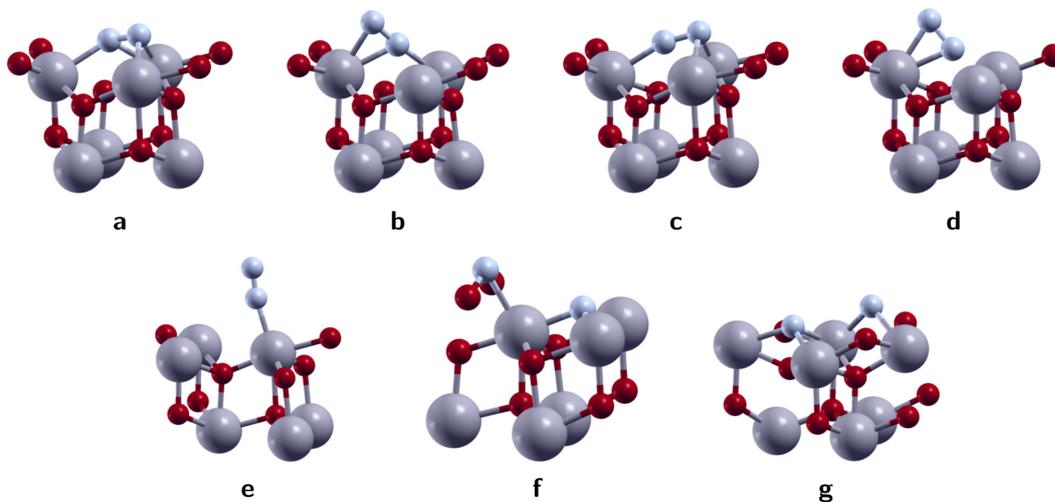
**Tabelle 6.6:** BSSE-korrigierte Adsorptionsenergien  $E_{\text{ads}}^{\text{BSSE}}$  (eV) sowie ausgewählte interatomare Abstände  $d$  (Å) für die Stickstoffadsorption an der  $c\text{-ZrO}_2$  (111)-Oberfläche mit  $\text{O}_{3c}$ - und  $\text{O}_{4c}$ -Defekt. Die Verweise auf eine bestimmte Endstruktur (S1) beziehen sich auf Abb. 6.10 und die Angaben zu den Startstrukturen (S0) auf Abb. 6.9.

S1	S0	$E_{\text{ads}}^{\text{BSSE}}$	$d(\text{N-N})$	$d(\text{Zr-N})$	$d(\text{O}_{3c}\text{-N})$	$d(\text{O}_{4c}\text{-N})$
$\theta = 1/2$						
a	$\text{O}_{3c}$ : d, m	-1,34	1,27	2,23; 2,29; 2,25; 2,34		
b	$\text{O}_{3c}$ : c, g, j-l	-1,28	1,27	2,22; 2,23; 2,24		
d	$\text{O}_{3c}$ : f	-1,07	1,28	2,24; 2,44; 2,48; 2,25		
e	$\text{O}_{3c}$ : a, b, e, h	-0,46	1,16	2,18		
f	$\text{O}_{3c}$ : i	1,37		2,08; 2,09; 2,15; 2,31	1,31	
$\theta = 1/4$						
a	$\text{O}_{3c}$ : c, f, l	-1,74	1,27	2,26; 2,34; 2,26; 2,35		
b	$\text{O}_{3c}$ : d, e, k	-1,54	1,27	2,24; 2,27; 2,26		
	$\text{O}_{4c}$ : f, h	-0,28	1,23	2,29; 2,29; 2,31		
c	$\text{O}_{3c}$ : g, m	-1,39	1,26	2,08; 2,37; 2,37		
e	$\text{O}_{3c}$ : a, h	-0,31	1,18	2,13		
	$\text{O}_{4c}$ : a	-0,37	1,16	2,15		
f	$\text{O}_{3c}$ : j	1,03		2,06; 2,14; 2,16; 2,33	1,29	
g	$\text{O}_{3c}$ : i	3,11		2,15; 2,21; 2,18; 2,31; 2,32	1,58	1,59

### $\text{O}_{3c}$ -Defekt

Die BSSE-korrigierten Adsorptionsenergien für die Adsorption von  $\text{N}_2$  an der  $c\text{-ZrO}_2$  (111)-Oberfläche mit Sauerstoffdefekt ( $\text{O}_{3c}$  und  $\text{O}_{4c}$ ) sind in Tab. 6.6 aufgeführt. Die Werte für  $E_{\text{ads}}^{\text{BSSE}}$  beziehen sich auf die finalen Strukturen in Abb. 6.10, in denen Stickstoff nach der Geometrieoptimierung an die Oberfläche gebunden war. Für die Oberfläche mit  $\text{O}_{3c}$ -Defekt wurden fünf unterschiedliche, stabile Adsorptionsstrukturen gefunden (Abb. 6.10a–e). Zudem ließen sich zwei lokale Minima identifizieren, welche interessante strukturelle Details aufweisen, aber instabil bezüglich der separaten Referenzsysteme sind (Abb. 6.10f und g).

Für den Bedeckungsgrad  $\theta = 1/2$  sind die Konfigurationen in Abb. 6.10a und b am stabilsten. In Struktur 6.10b ( $E_{\text{ads}}^{\text{BSSE}} = -1,28$  eV) bilden die beiden N-Atome drei Zr–N-Bindungen ähnlicher Länge aus ( $d(\text{Zr-N}) \approx 2,23$  Å). Dabei ist ein N-Atom verbrückend in Bezug auf zwei Zr-Atome in der Nähe der  $\text{O}_{3c}$ -Fehlstelle angeordnet, während das andere lediglich zu einem der beiden Zr-Atome koordiniert ist und von der Oberfläche fortweist. Einer Mulliken-

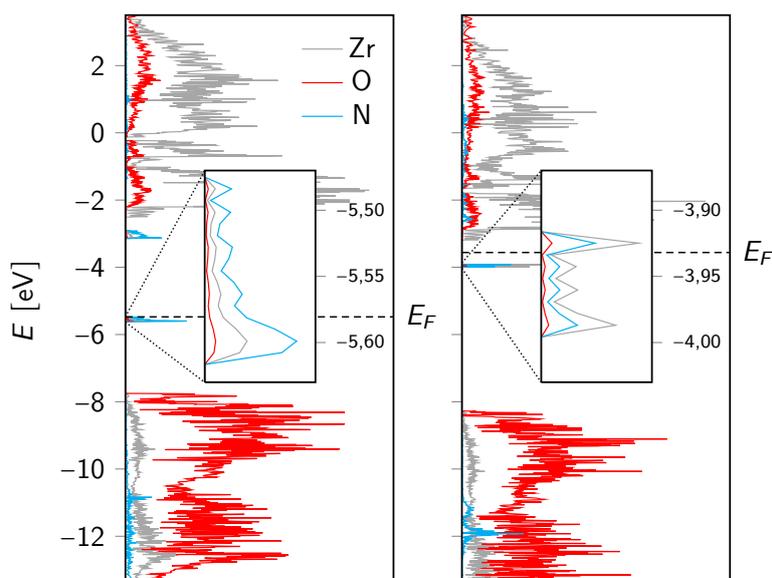


**Abbildung 6.10:** Optimierte Strukturen für die  $\text{N}_2$ -Adsorption an  $c\text{-ZrO}_2$  (111).

**Abbildung 6.11:**

Zustandsdichte für  $N_2$ -Adsorption an der  $c$ - $ZrO_2$  (111)-Oberfläche mit Sauerstoffdefekt ( $\theta = 1/4$ ).

Die Auftrugungen beziehen sich einerseits auf die Adsorptionsstruktur 6.10a (links,  $O_{3c}$ -Fehlstelle) und andererseits auf 6.10b (rechts,  $O_{4c}$ -Fehlstelle).



Populationsanalyse zufolge tragen die Stickstoffatome eine Nettoladung von  $-0,38$  bzw.  $-0,46$  Elektronen, so dass das  $N_2$ -Molekül insgesamt negativ geladen ist. Dieser Befund wird durch eine Analyse der N–N-Bindungslänge gestützt: Der N–N-Abstand des adsorbierten  $N_2$ -Moleküls beträgt  $1,27 \text{ \AA}$ , während die interatomaren Abstände der freien Anionen  ${}^2N_2^-$  und  ${}^1N_2^{2-}$   $1,23$  und  $1,36 \text{ \AA}$  betragen (optimierte Strukturen, BS-I, PW1PW). Die Struktur in Abb. 6.10a ist sehr ähnlich zu 6.10b und kann aus letzterer näherungsweise durch eine Rotation der N–N-Bindung um eine der Zr–N-Achsen erhalten werden, wodurch das zuvor von der Oberfläche fortweisende N-Atom nach unten gedreht wird und schließlich zwei Bindungen mit benachbarten Zr-Atomen ausbildet. Das Stickstoffmolekül überbrückt in dieser Position die  $O_{3c}$ -Fehlstelle auf eine unsymmetrische Weise mit unterschiedlichen Zr–N-Abständen. Der N–N-Abstand beträgt auch in dieser Anordnung  $1,27 \text{ \AA}$ . Für die Geometrie in Abb. 6.10a wird eine Adsorptionsenergie von  $-1,34 \text{ eV}$  erhalten, so dass im Rahmen der Genauigkeit der angewandten Methode keine klare Präferenz der Struktur 6.10a gegenüber 6.10b konstatiert werden kann. Die Mehrheit der Startstrukturen mit  $O_{3c}$ -Defekt (Abb. 6.9c, d, g, j–m) relaxiert während der Geometrieoptimierung zu einer dieser beiden finalen Anordnungen, was ihre Bedeutung für die  $N_2$ -Adsorption an  $c$ - $ZrO_2$  mit Sauerstoffdefekt untermauert.

Da die Mulliken-Analyse keine quantitativ überprüfbareren Größen liefert, sind diese nur von begrenzter Aussagekraft betreffend die elektronische Struktur des anionischen Adsorbats. In der Zustandsdichte (Abb. 6.11 links) ist der Elektronentransfer vom F-Zentrum zum  $N_2$ -Molekül klar ersichtlich, da neue besetzte Zustände bei  $E = -5,5 \text{ eV}$  in der Bandlücke auftreten, die von Stickstofforbitalen dominiert werden. Zusätzlich können die berechneten N  $1s$ -Rumpfflevelenergien des Adsorbats mit denen von gasförmigem  $N_2^-$  und  $N_2^{2-}$  verglichen werden, um einen Hinweis auf die Oxidationsstufe der adsorbierten  $N_2$ -Spezies zu erhalten. Die Rumpfflevelenergien des Adsorbats sind um  $+2 \text{ eV}$  verschoben, was ähnlich zu dem Wert ist, der für das  $N_2^-$ -Molekül erhalten wird.<sup>[441]</sup> Auch in einer aktuellen experimentellen Arbeit wurde ein Wert von  $+2,3 \text{ eV}$  für die Verschiebung der  $1s$ -Orbitalenergie gefunden.<sup>[438]</sup> Der entsprechende Wert für gasförmiges  $N_2^{2-}$  ( $+3,6 \text{ eV}$ ) ist signifikant größer. Während  $N_2^-$ - und  $N_2^{2-}$ -Ionen in der Gasphase instabil sind, werden sie an der Oberfläche teilweise durch das Madelungfeld des Substrats stabilisiert.

In einer früheren Arbeit haben Giamello et al. die Bildung des  $N_2$ -Radikalanions an MgO- und CaO-Oberflächen mit  $F^+$ -Zentren untersucht.<sup>[443]</sup> In der vorliegenden Arbeit hingegen wurden ausschließlich neutrale F-Zentren betrachtet. Allerdings kann die Existenz einer radikalischen

N<sub>2</sub>-Spezies an der *c*-ZrO<sub>2</sub>-Oberfläche auf der Basis der hier vorgestellten Ergebnisse nicht ausgeschlossen werden.

Abgesehen von den vorgestellten, stabilen Adsorbatstrukturen wurde eine Reihe weniger stabiler Konfigurationen gefunden. Ausgehend von 6.9f wird nach Geometrieoptimierung die Anordnung 6.10d erhalten ( $E_{\text{ads}}^{\text{BSSE}} = -1,07$  eV). Diese Struktur ist ebenfalls eng mit der in Abb. 6.10b dargestellten verwandt, das N-Atom ist aber in dieser Konfiguration dreifach koordiniert und näher an der Position der O<sub>3c</sub> Fehlstelle. Die N–N-Bindungslänge beträgt 1,28 Å, was auch hier die Bildung einer anionischen N<sub>2</sub>-Spezies nahelegt.

Eine andere Struktur (Abb. 6.10e) wird ausgehend von den Modellen 6.9a, b, e und h erhalten. Das Adsorbat weist nach Geometrieoptimierung einen kurzen N–N-Abstand (1,16 Å) auf, der bereits nahe an der Bindungslänge des N<sub>2</sub>-Moleküls auf PW1PW/BS-I-Niveau liegt. Die Zr–N-Abstände betragen im Mittel 2,18 Å. In Übereinstimmung mit den strukturellen Parametern deutet auch die niedrige Adsorptionsenergie in Höhe von -0,46 eV auf Physisorption von N<sub>2</sub> hin.

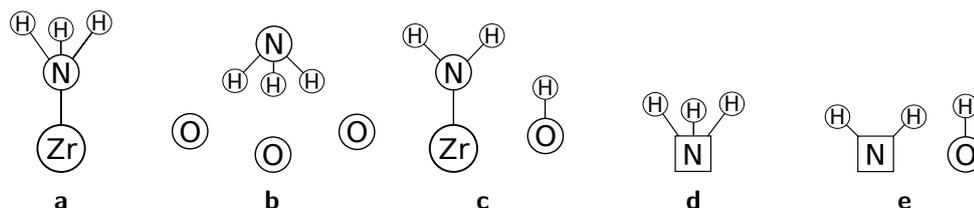
Eine Struktur mit positiver Adsorptionsenergie, die dennoch ein lokales Minimum auf der Potentialhyperfläche darstellt, ist in Abb. 6.10f dargestellt. Sie wurde ausgehend von Abb. 6.9i erhalten. Charakteristisch für die finale Struktur ist die Ausbildung einer N–O-Bindung mit einer Bindungslänge von 1,31 Å, welche dem interatomaren Abstand im freien NO<sup>-</sup>-Anion ( $d(\text{N–O}) = 1,32$  Å, PW1PW/BS-I) sehr ähnlich ist. Das andere N-Atom besetzt die O<sub>3c</sub>-Position und ist von drei Zr-Atomen koordiniert.

Für den niedrigeren Bedeckungsgrad  $\theta = 1/4$  sind erneut die Strukturen 6.10a und b am stabilsten. Sie werden ausgehend von den Konfigurationen 6.9c, f und l bzw. 6.9d, e und k erhalten. Die Adsorptionsenergien,  $E_{\text{ads}}^{\text{BSSE}} = -1,74$  eV bzw.  $-1,54$  eV, sind betragsmäßig niedriger als die entsprechenden Werte für  $\theta = 1/2$ . In der Struktur 6.10a ( $\theta = 1/4$ ) weist das adsorbierte Stickstoffmolekül nur zwei unterschiedliche Zr–N-Bindungslängen auf, wodurch das N<sub>2</sub>-Molekül in unmittelbarer Nähe der O<sub>3c</sub>-Fehlstelle platziert ist.

Physisorbiertes N<sub>2</sub> (Abb. 6.10e) wird für  $\theta = 1/4$  ausgehend von 6.9a und h erhalten mit einer Adsorptionsenergie von -0,31 eV. Die Konfiguration 6.10f, die ausgehend von 6.9j erhalten wird, weist auch in diesem Fall eine positive Adsorptionsenergie auf ( $E_{\text{ads}}^{\text{BSSE}} = 1,03$  eV). Schließlich wurden für  $\theta = 1/4$  zwei weitere Strukturen gefunden (6.10c und g), die bei höherer N<sub>2</sub>-Bedeckung nicht aufgetreten sind. In der Anordnung 6.10c, die ausgehend von 6.9g und m erhalten wird, ist N<sub>2</sub> fast exakt über der O<sub>3c</sub>-Fehlstelle platziert und bindet daher an insgesamt drei benachbarte Zr-Atome. Eines der N-Atome bildet eine Einfachbindung mit einem Zr-Atom aus ( $d(\text{Zr–N}) = 2,08$  Å), während das andere N-Atom zwei gleichlange Bindungen mit Zr eingeht ( $d(\text{Zr–N}) = 2,37$  Å). Die Adsorptionsenergie beträgt in diesem Fall  $-1,39$  eV, so dass eine schwächere Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Oberfläche vorliegt als bei 6.10a und b. In der letzten O<sub>3c</sub>-Struktur 6.10g ( $\theta = 1/4$ ) liegt Stickstoff dissoziiert vor und besetzt daher verschiedene Stellen an der Oberfläche. Während ein N-Atom direkt oberhalb eines O<sub>4c</sub>-Atoms liegt ( $d(\text{N–O}_{4c}) = 1,59$  Å), verbrückt das andere zwei Zirkoniumatome und nimmt dabei eine Nachbarposition zu einem Sauerstoffatom an der Oberfläche ein ( $d(\text{N–O}_{3c}) = 1,58$  Å). Die O<sub>3c</sub>-Fehlstelle ist unbesetzt. Wie bei der zuvor diskutierten Ausbildung von NO-Gruppen ist auch diesmal die Adsorptionsenergie positiv ( $E_{\text{ads}}^{\text{BSSE}} = 3,11$  eV).

### O<sub>4c</sub>-Defekt

Für  $\theta = 1/2$  ließ sich keine N<sub>2</sub>-Adsorption beobachten. In allen Fällen kam es während der Geometrieoptimierung entweder zur Abspaltung von molekularem Stickstoff, oder es wurde



**Abbildung 6.12:** Schematische Initialstrukturen für die Adsorption von molekularem  $\text{NH}_3$  an  $c\text{-ZrO}_2$  (111).

ein hoher positiver Wert für die Adsorptionsenergie erhalten. Auch bei der größeren Superzelle ( $\theta = 1/4$ ) erfolgte keine Chemisorption von  $\text{N}_2$ . Lediglich ausgehend von Startstruktur 6.9a erfolgte Physisorption von molekularem Stickstoff (Endstruktur 6.10e). Die zugehörige Adsorptionsenergie beträgt  $-0,37$  eV und ist damit von der gleichen Größenordnung wie im Fall der  $\text{O}_{3c}$ -Fehlstelle.

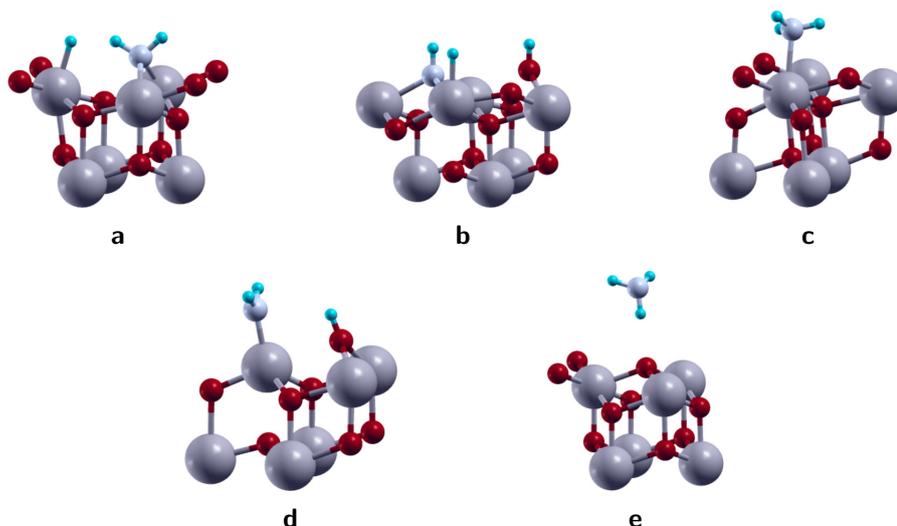
Zwei der initialen Adsorptionsstrukturen, 6.9f und h, transformierten unter starken Relaxationen zu Struktur 6.10b. Diese waren besonders eindrucksvoll bei der Anordnung 6.9f zu beobachten, welche sich im Verlauf der Optimierung barrierelos in die stabilere  $\text{O}_{3c}$ -Variante umwandelte. Dennoch ist die Adsorption ( $E_{\text{ads}}^{\text{BSSE}} = -0,28$  eV) in beiden Fällen viel schwächer als bei den entsprechenden  $\text{O}_{3c}$ -Strukturen des letzten Abschnitts, was auf energetisch weniger günstige Details der Oberflächengeometrien zurückzuführen ist. Die Zustandsdichte für Struktur 6.10b ( $\text{O}_{4c}$ -Fehlstelle,  $\theta = 1/4$ ) ist in Abb. 6.11 (rechts) dargestellt und zeigt deutlich, dass die Oberflächenzustände zwischen Valenz- und Leitungsband von Zr-Orbitalen dominiert werden. Demzufolge ist die Ladungsübertragung vom F-Zentrum auf die Stickstoff-Spezies unvollständig, was zu der sehr kleinen Adsorptionsenergie passt.

### 6.5.3 Adsorption von Ammoniak

Die Untersuchung der Ammoniak-Adsorption an der  $c\text{-ZrO}_2$  (111)-Oberfläche ist analog zu der im letzten Abschnitt beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt worden. Zusätzlich zu den in Abb. 6.12 aufgeführten Startstrukturen wurden zwei weitere Konfigurationen konstruiert, die sich von den in Abb. 6.12a und d dargestellten Anordnungen ableiten, in denen die Protonen eine gestaffelte Position in Bezug auf die benachbarten  $\text{O}_{3c}$ -Atome einnehmen. Die entsprechenden ekliptischen Konformationen (nicht explizit aufgeführt) werden im Folgenden als 6.12a' und d' bezeichnet. Graphische Darstellungen der finalen Strukturen nach Geometrieoptimierung befinden sich in Abb. 6.13. Die BSSE-korrigierten Adsorptionsenergien sowie ausgewählte interatomare Abstände sind in Tab. 6.7 aufgelistet.

#### Defektfreie Oberfläche

Unabhängig vom Bedeckungsgrad dominiert die in Abb. 6.13c gezeigte Endstruktur, die ausgehend von den Startgeometrien 6.12a, a', c ( $\theta = 1/2$ ) bzw. 6.12a, a' und b ( $\theta = 1/4$ ) erhalten wird. Das  $\text{NH}_3$ -Molekül ist leicht gekippt, so dass eine O–H-Brücke auf Kosten der übrigen zwei O–H-Abstände verkürzt wird. Dieser Effekt ist für  $\theta = 1/2$  stärker ausgeprägt, so dass die drei O–H-Distanzen klar voneinander abzugrenzen sind ( $d(\text{O–H}) = 1,80, 2,30$  und  $2,62$  Å). Für  $\theta = 1/4$  steht die Zr–N-Bindung beinahe senkrecht auf der Oberfläche und die Unterschiede in den O–H-Abständen sind wesentlich kleiner ( $d(\text{O–H}) = 2,22, 2,26$  und  $2,29$  Å). Der Betrag der entsprechenden BSSE-korrigierten Adsorptionsenergie ist für  $\theta = 1/4$  ungefähr 12 % größer verglichen mit dem Wert für die höhere  $\text{NH}_3$ -Bedeckung ( $\theta = 1/2$ ):



**Abbildung 6.13:** Optimierte Strukturen für die  $\text{NH}_3$ -Adsorption an  $c\text{-ZrO}_2$  (111).

$E_{\text{ads}}^{\text{BSSE}} = -0,81$  eV,  $\theta = 1/4$ ;  $E_{\text{ads}}^{\text{BSSE}} = -0,92$  eV). Die Zustandsdichte ( $\theta = 1/4$ , Abb. 6.14a) weist breite Bänder mit Beiträgen von N und H auf, welche die starke Adsorption an der defektfreien Oberfläche bestätigen.

Für  $\theta = 1/2$  führte die Relaxation ausgehend von Struktur 6.12b zu einer energetisch wesentlich weniger günstigen Geometrie im Vergleich zur niedrigeren  $\text{NH}_3$ -Bedeckung, die in Abb. 6.13e dargestellt ist. Diese Adsorptionsstruktur wurde für  $\theta = 1/4$  nicht realisiert. Die vom Betrag her niedrige Adsorptionsenergie ( $E_{\text{ads}}^{\text{BSSE}} = -0,13$  eV) passt zu der erhaltenen Struktur, in der nur eine einzelne O–H-Brücke ausgebildet wird, während der Rest des Ammoniak-Moleküls von der Oberfläche fortweist.

**Tabelle 6.7:** BSSE-korrigierte Adsorptionsenergien  $E_{\text{ads}}^{\text{BSSE}}$  (eV) und Strukturparameter (Å) für die Adsorption von molekularem  $\text{NH}_3$  auf der  $c\text{-ZrO}_2$  (111)-Oberfläche. Ein Verweis auf die jeweilige optimierte Struktur (S1, vgl. Abb. 6.13) ist in der ersten Spalte gegeben, während die zugehörigen Startstrukturen (S0, vgl. Abb. 6.12) in der zweiten Spalte referenziert werden.

S1	S0	$E_{\text{ads}}^{\text{BSSE}}$	d(Zr-N)	d(N-H)	d(O <sub>3c</sub> -H)	d(Zr-H)
$\theta = 1/2$						
a	O <sub>3c</sub> : d; d'	-2,25	2,32; 2,32	1,02; 1,03; 2,53		1,87
b	O <sub>3c</sub> : e	-2,20	2,14; 2,26; 2,26	1,02	1,01; 2,30	1,95; 2,46
c	a; a'; c	-0,81	2,40	1,01; 1,01; 1,03	1,80; 2,30	
	O <sub>3c</sub> : a; a'; b	-0,59	2,36	1,01; 1,02; 1,10		
d	O <sub>4c</sub> : a; a'; b; c	-0,90	2,42	1,01; 1,01; 1,04	1,77; 2,28;	
	O <sub>3c</sub> : c	-0,67	2,11	1,01; 1,02; 2,14	0,97	
e	b	-0,13		1,01; 1,01; 1,01	2,11	
$\theta = 1/4$						
a	O <sub>3c</sub> : d; d'	-2,62	2,34; 2,35	1,02; 1,03		1,87
b	O <sub>3c</sub> : e	-1,91	2,28; 2,28; 2,30	1,02	0,96	1,84
c	a; a'; b	-0,92	2,33	1,01; 1,01; 1,02	2,22; 2,26; 2,29	
	O <sub>3c</sub> : a; a'; b	-0,59	2,36	1,01; 1,01; 1,02		
d	O <sub>4c</sub> : a; a'; b	-1,35	2,35	1,01; 1,01; 1,04	1,74	
	c	-0,56	2,13	1,01; 1,01; 1,74	1,00	
	O <sub>3c</sub> : c	-0,49	2,09	1,01; 1,02; 2,56	0,97	
	O <sub>4c</sub> : c	-0,12	2,17	1,01; 1,01; 1,61	1,03	

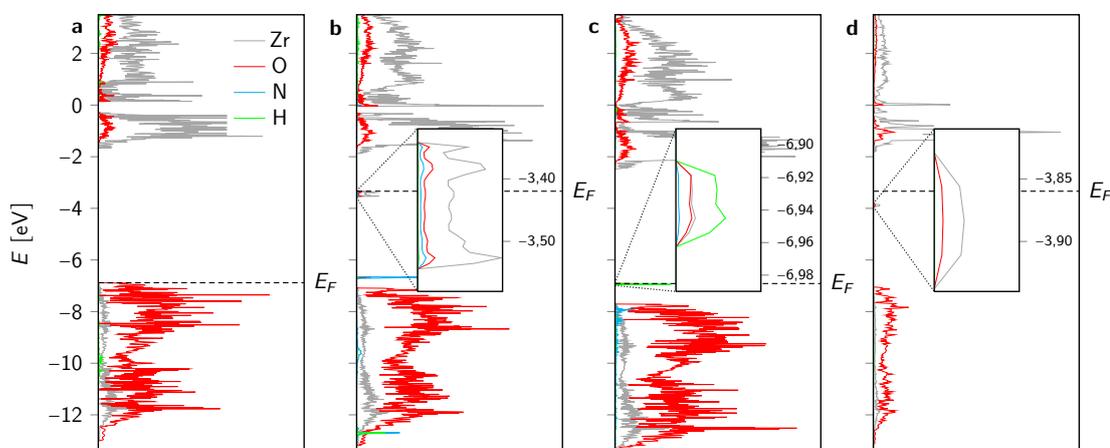
Eine Dissoziation von  $\text{NH}_3$  ließ sich ausgehend von Struktur 6.12c für  $\theta = 1/4$  beobachten. In der finalen Geometrie (Abb. 6.13d) ist ein Proton zu einem Sauerstoffatom der Oberfläche transferiert worden. Die resultierende Adsorptionsenergie ( $E_{\text{ads}}^{\text{BSSE}} = -0,56$  eV) ist vom Betrag her niedrig, was darauf hindeutet, dass an der perfekten Oberfläche die Existenz von anionischen Spezies wie  $\text{NH}_2^-$  energetisch weniger günstig ist als die Bildung von drei Wasserstoffbrückenbindungen.

### $\text{O}_{3c}$ -Defekt

Wie bereits bei der  $\text{N}_2$ -Adsorption beobachtet, steigt die Anzahl an unterschiedlichen Adsorptionsstrukturen für die Oberfläche mit  $\text{O}_{3c}$ -Defekt. Auch hier hat der Bedeckungsgrad nur einen geringen Einfluss auf die Adsorptionsenergien.

Die stabilste Adsorptionsstruktur ist in Abb. 6.13a abgebildet. Sie wird ausgehend von den Modellen 6.12d und d' unabhängig von  $\theta$  erhalten. Das  $\text{NH}_3$ -Molekül, welches anfänglich die  $\text{O}_{3c}$ -Fehlstelle eingenommen hat, ist während der Geometrieoptimierung spontan dissoziiert. Die Adsorption von Ammoniak ( $E_{\text{ads}}^{\text{BSSE}} = -2,25$  eV,  $\theta = 1/2$ ) ist um etwa 0,4 eV stärker exotherm, wenn der Bedeckungsgrad auf  $\theta = 1/4$  verringert wird. Die finalen Strukturen sind allerdings beinahe identisch: Eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe verbrückt zwei Zr-Atome, wobei zwei Zr-N-Bindungen mit einer mittleren Bindungslänge von 2,3 Å ausgebildet werden. Die N-H-Abstände betragen 1,02 und 1,03 Å. Das verbleibende Wasserstoffatom ist an ein benachbartes Zr-Atom koordiniert ( $d(\text{Zr-H}) = 1,87$  Å). Dieses H-Atom trägt eine negative Partialladung, wie aus der berechneten Zustandsdichte hervorgeht (Abb. 6.14c), welche besetzte Zustände oberhalb des Valenzbands aufweist, die von Zr- und H-Orbitalen dominiert werden.

Eine Struktur mit einer betragsmäßig niedrigeren Adsorptionsenergie wird ausgehend von Modell 6.12e erhalten ( $\theta = 1/2$ :  $E_{\text{ads}}^{\text{BSSE}} = -2,20$  eV,  $\theta = 1/4$ :  $E_{\text{ads}}^{\text{BSSE}} = -1,91$  eV). In der resultierenden Adsorbatstruktur (Abb. 6.13b ( $\theta = 1/4$ ), für  $\theta = 1/2$  tragen alle N- und O-Atome der Oberfläche ein Proton sowie jedes zweite Zr-Atom) ist das  $\text{NH}_3$ -Molekül in eine Zr-gebundene N-H-Gruppe, ein Proton (gebunden als Oberflächen-O-H-Gruppe) sowie ein Zr-gebundenes Hydridion dissoziiert. Für  $\theta = 1/2$  ist das sauerstoffgebundene Proton auf ein benachbartes Zr-Atom ausgerichtet, während für  $\theta = 1/4$  alle Wasserstoffatome Positionen senkrecht zur Oberfläche einnehmen. Die Ursache für diese Unterschiede, welche in erster Linie für die um etwa 0,3 eV stabilere  $\text{NH}_3$ -Adsorption für  $\theta = 1/4$  verantwortlich sind, liegt in den größeren mittleren Abständen zwischen benachbarten Wasserstoffatomen.



**Abbildung 6.14:** Zustandsdichten für  $\text{NH}_3$ -Adsorption an der  $c\text{-ZrO}_2$  (111)-Oberfläche ( $\theta = 1/4$ ).

Bemerkenswerterweise werden die zwei Strukturen (6.13a und b) mit den vom Betrag her höchsten Adsorptionsenergien nur ausgehend von solchen Startstrukturen erhalten, bei denen das N-Atom direkt an die Position der  $O_{3c}$ -Fehlstelle gesetzt wurde. In den verbleibenden Fällen werden die weniger stabilen Adsorbate 6.13c und d gefunden. Unabhängig von  $\theta$  wird 6.13c ausgehend von den Modellen 6.12a, a' und b sowie 6.13d ausgehend von 6.12c erhalten. Die ermittelten Geometrien und Adsorptionsenergien sind praktisch identisch für  $\theta = 1/2$  und  $\theta = 1/4$ . Für Struktur 6.13c, in welcher der Zr–N-Abstand 2,36 Å beträgt, wird eine positive Adsorptionsenergie von 0,59 eV berechnet. Die drei N–H-Bindungen sind weitestgehend erhalten mit Bindungslängen zwischen 1,0 und 1,1 Å. In Struktur 6.13d liegt das  $NH_3$ -Molekül dissoziiert vor, so dass eine  $NH_2$ -Gruppe eine Bindung mit einem Zr-Atom eingeht und das verbleibende Proton eine Oberflächen-Hydroxylgruppe bildet. Für diese Konfiguration werden in Abhängigkeit von der  $NH_3$ -Konzentration zwei geringfügig verschiedene Adsorptionsenergien erhalten ( $\theta = 1/2$ :  $E_{ads}^{BSSE} = -0,67$  eV,  $\theta = 1/4$ :  $E_{ads}^{BSSE} = -0,49$  eV). Der Unterschied beruht darauf, dass bei  $\theta = 1/2$  eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen Stickstoff und dem Proton der Hydroxylgruppe ausgebildet wird, was sich bei niedrigerem  $NH_3$ -Bedeckungsgrad nicht beobachten lässt. Zwar liegt das  $NH_3$ -Molekül dissoziiert in die formal geladenen Bestandteile  $NH_2^-$  und  $H^+$  vor, aber insgesamt ist das Adsorbat neutral, was sich in der Zustandsdichte dadurch zeigt, dass das F-Zentrum nach wie vor bei ca. -3,5 eV existiert (Abb. 6.14b).

### $O_{4c}$ -Defekt

Wie bereits bei der perfekten Oberfläche beobachtet, ist die molekulare Form des Adsorbats vorherrschend (Abb. 6.13c) mit ähnlichen Strukturparametern. Die entsprechende Zustandsdichte ist in Abb. 6.14d gezeigt. Das F-Zentrum ist noch vorhanden (-3,8 eV), was zu der Adsorption von neutralem  $NH_3$  passt. Die Valenzorbitale des Ammoniak-Moleküls (-14,1 eV) liegen an der unteren Kante des  $ZrO_2$ -Valenzbands. Auch hier liegt das  $NH_3$ -Molekül für  $\theta = 1/2$  stärker gekippt vor als für  $\theta = 1/4$ . Die Adsorptionsenergien sind entsprechend für die höhere Ammoniakkonzentration vom Betrag her etwa 30 % niedriger ( $\theta = 1/2$ :  $E_{ads}^{BSSE} = -0,90$  eV,  $\theta = 1/4$ :  $E_{ads}^{BSSE} = -1,35$  eV). Im Vergleich mit den Werten, die für die perfekte Oberfläche erhalten wurden, ist die Adsorption an der Oberfläche mit  $O_{4c}$ -Defekt stärker.

Für  $\theta = 1/4$  ergab die Relaxation der Startstruktur 6.12c, in der sich eine  $NH_2$ -Gruppe über einem Zr-Atom und ein H-Atom über einem O-Atom der Oberfläche befand, die dissoziierte Struktur der Abb. 6.13d. Die Adsorptionsenergie ( $E_{ads}^{BSSE} = -0,12$  eV) ist jedoch vom Betrag her wesentlich niedriger an der Oberfläche mit  $O_{4c}$ -Defekt. Der Grund dafür liegt in der ausgeprägteren Neigung der  $NH_2$ -Gruppe in Bezug auf die Oberfläche, was zugleich zu einer Verlängerung der Zr–N-Bindung führt.

## 6.6 Schlussfolgerungen

In diesem Kapitel ist gezeigt worden, dass über die N-Dotierung von  $c$ - $ZrO_2$  Fehlstellen im Anionenuntergitter erzeugt werden können, was eine Voraussetzung für die Beweglichkeit von Sauerstoff- und Stickstoffionen in diesem Material ist. Unter der Annahme, dass die Anionenwanderung über lineare Migrationspfade verläuft, wurden Aktivierungsenergien für die Anionendiffusion berechnet. In Übereinstimmung mit dem Experiment sind die Energiebarrieren für den Transport von  $O^{2-}$ - im Vergleich zu  $N^{3-}$ -Ionen niedriger.

Als initialer Schritt für den Einbau von Stickstoff in kubisches Zirkoniumdioxid wurde die Adsorption von  $N_2$  und  $NH_3$  an der thermodynamisch stabilen (111)-Oberfläche untersucht. Dabei zeigt sich, dass Sauerstoff-Fehlstellen eine zentrale Rolle einnehmen, indem sie

entweder die Bildung stabiler N<sub>2</sub>-Adsorbatstrukturen oder die dissoziative Adsorption von NH<sub>3</sub> ermöglichen. Die Aktivität der O<sub>3c</sub>-Defekte in den neutralen Oberflächenmodellen liegt in der Ausbildung von F-Zentren begründet.

Die Reduktion von Stickstoff kann nur bei sehr niedrigen Sauerstoffaktivitäten erfolgen und beginnt gemäß der in den vorangehenden Abschnitten beschriebenen Ergebnisse mit einem Elektronentransfer von der Oberfläche zu N<sub>2</sub> und Adsorption von anionischen Spezies wie N<sub>2</sub><sup>-</sup> in der Nähe von O<sub>3c</sub>-Fehlstellen. Im Anschluss kann nach weiteren Reduktionsschritten bis zum N<sup>3-</sup>-Ion die Diffusion in den ZrO<sub>2</sub>-Festkörper erfolgen.



Eine Steigerung des Stickstoff-Einbaus kann gemäß Gl. (6.16) durch eine Erhöhung der Fehlstellen- oder der Elektronenkonzentration erreicht werden. Während sich im Experiment selbst bei hohen Temperaturen nur geringe Abweichungen von der perfekten Stöchiometrie ergeben,<sup>[444, 445]</sup> ist die Bereitstellung von Elektronen unter stark reduzierenden Bedingungen beispielsweise auf elektrochemischem Weg möglich.<sup>[2]</sup>

Für ein tiefergehendes Verständnis des Stickstoff-Einbaus in den ZrO<sub>2</sub>-Festkörper ist eine detailliertere Betrachtung der Dissoziationsvorgänge an der Oberfläche erforderlich. Von großer Bedeutung ist zudem die Berücksichtigung von thermischen Beiträgen, um zu einer realistischeren Beschreibung von Reaktionswegen und den damit verbundenen Übergangszuständen zu gelangen. Daher bieten sich für weitere Untersuchungen in erster Linie Molekulardynamik-basierte Verfahren an, die einen direkten Zugang zu thermodynamischen Zustandsgrößen ermöglichen.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit stellen die Untersuchungen der Oxide und Oxidnitride von Vanadium und Zirkonium mit periodischen quantenchemischen Methoden unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) dar. Insbesondere die Magnéli-Phasen des Vanadiums erfordern moderne theoretische Verfahren, die in der Lage sind, die komplizierten Elektronenstrukturen in stark korrelierten Materialien korrekt zu beschreiben. Zwar ist es gegenwärtig nur in Ausnahmefällen möglich, die Elektronenkorrelation in Festkörpern explizit zu berechnen, jedoch bieten DFT-Hartree-Fock(HF)-Hybridmethoden in vielen Fällen einen guten Kompromiss zwischen der Genauigkeit der Resultate und der benötigten Rechenzeit. Die Berechnung des nicht-lokalen HF-Austausches, die in diesen Verfahren geschwindigkeitsbestimmend ist, wird insbesondere durch Verwendung atomzentrierter Basisfunktionen vereinfacht. Daher wurde dieser Ansatz in der vorliegenden Arbeit unter Verwendung des periodischen Quantenchemie-Programms CRYSTAL genutzt. Eine weitere Effizienzsteigerung wurde durch den Einsatz von ECPs in Verbindung mit speziell an die Gegebenheiten des Festkörpers angepassten Basissätzen erreicht.

Im Bereich der Methodenentwicklung wurde im zweiten Kapitel ein Algorithmus zur Berechnung von ECP-Integralen vorgestellt. Das im Rahmen dieser Arbeit realisierte Verfahren ist unbeschränkt bezüglich des Drehimpulses sowie der Radialexponenten, so dass etablierte Parametrisierungen wie beispielsweise die Stuttgart-Dresden-ECPs unverändert eingesetzt werden können. Trotz der Verwendung eines semianalytischen Ansatzes kann die Qualität der Radialintegration zur Laufzeit durch lediglich zwei Parameter eingestellt werden, wodurch sich zugleich das Verhältnis von Rechengeschwindigkeit zu numerischer Genauigkeit variieren lässt. Die ECP-Integralroutinen wurden zum einen in das frei verfügbare Quantenchemie-Programm ORCA<sup>[68]</sup> und zum anderen in der quelloffenen Integralbibliothek libECP<sup>[69]</sup> implementiert.

Die Auswirkungen von ECPs im Vergleich zu skalar- und nicht-relativistischen All-Elektronen(AE)-Rechnungen wurden anhand eines Benchmarks aus Übergangsmetallkomplexen untersucht. Dazu wurden Geometrieoptimierungen für 76 Komplexverbindungen unter Verwendung von AE-Basissätzen auf der einen Seite und ECPs auf der anderen Seite durchgeführt. In den AE-Rechnungen kam im Allgemeinen die skalarrelativistische ZORA-Korrektur zum Einsatz, lediglich im Fall der  $3d$ - sowie teilweise der  $4d$ -Komplexverbindungen wurden auch nicht-relativistische Resultate berücksichtigt. Im Rahmen einer statistischen Auswertung wurden die Unterschiede ausgewählter berechneter Bindungslängen von experimentellen Referenzwerten ermittelt. Die Resultate zeigen eine klare Verbesserung der Ergebnisse bei Verwendung von Hybridfunktionalen mit Ausnahme des B3LYP-Funktionals. Hingegen brachte die Verwendung der skalarrelativistischen Korrekturen praktisch keine Vorteile gegenüber den etwas effizienteren ECP-Rechnungen, sofern flexible Basissätze wie beispielsweise die Ahlrichs-Basen eingesetzt wurden.

Für einen zweiten Testsatz, der sich aus 53 kristallinen  $3d$ -Übergangsmetalloxiden, -nitriden und -fluoriden zusammensetzte, wurden Strukturrelaxationen mit CRYSTAL09 durchgeführt. Da für die Durchführung der periodischen Rechnungen nur eine geringe Anzahl an Basissätzen zur Verfügung stand, wurden mittels einer im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Optimierungsroutine neue Valenzbasissätze für die  $3d$ -Elemente auf der Basis der Stuttgart/Dresden-ECPs erzeugt. Zur statistischen Auswertung der Resultate wurden ausgewählte Gitterparameter

herangezogen, für die experimentelle Referenzwerte in hoher Qualität vorlagen. Da sich unter den betrachteten Systemen viele magnetisch geordnete Verbindungen befanden, wurde zudem die Auswirkung von ECP, Basissatz und eingesetztem Funktional (PBE oder PBE0) auf die energetisch günstigste Spinanordnung untersucht. Sowohl die Gitterparameter als auch die magnetischen Strukturen wurden im Mittel von den Hybridmethoden mit höherer Genauigkeit wiedergegeben als mit reinen Dichtefunktionalen. Auch hier war die ECP-Basis in allen Fällen den AE-Resultaten zumindest gleichwertig.

Im Folgenden wurde unter Verwendung optimierter Basissätze für Vanadium und Sauerstoff gezeigt, dass sich auch stark korrelierte Systeme wie die Vanadiumoxide mit ausgewählten Hybridfunktionalen sehr gut beschreiben lassen. Insbesondere strukturelle Parameter werden mit hoher Genauigkeit im Vergleich zu experimentellen Referenzwerten reproduziert, aber auch magnetische Eigenschaften und qualitative Aspekte der Zustandsdichte sind zugänglich. Die besonderen Eigenschaften von  $V_2O_3$  traten insbesondere bei der Untersuchung der neuartigen metastabilen Phase mit Bixbyitstruktur hervor. Bei Einzelpunktrechnungen mit der HF-Methode wurde eine starke Abhängigkeit der SCF-Energie von der  $d$ -Orbitalbesetzung gefunden. Insbesondere traten Elektronenkonfigurationen auf, die mit einer unrealistischen Stabilisierung des Bixbyit-Polymorphs im Vergleich zur thermodynamisch stabilen M1-Phase einhergingen. Mit Hilfe von aufwändigen Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen ließ sich dieser Effekt praktisch ausschließlich auf die Vernachlässigung der Elektronenkorrelation in den HF-Rechnungen zurückführen.

Zur Ermittlung der thermodynamischen Stabilität der verschiedenen  $V_2O_3$ -Polymorphe wurden darüber hinaus Frequenzrechnungen am  $\Gamma$ -Punkt durchgeführt und die Beiträge von Nullpunktsenergie und Entropie im Temperaturbereich von 0–1098 K bestimmt. Durch die Abwesenheit negativer Eigenwerte in der Hessematrix wurde die experimentell postulierte Metastabilität der Bixbyitphase bestätigt. Diese Rechnungen dienten als Ausgangspunkt für die Untersuchung von Vanadiumoxiden mit Sauerstoff-Überschuss, die sich strukturell vom Bixbyittyp ableiteten. Dabei stellte sich heraus, dass die Bildung von nicht-stöchiometrischen Verbindungen  $V_2O_{3+x}$  bei Standardbedingungen in Sauerstoff-Atmosphäre thermodynamisch begünstigt war. Während mit zunehmendem Anionen-Überschuss Phasen erhalten wurden, die verglichen mit den Magnéli-Phasen gleicher Zusammensetzung instabil waren, ging der Einbau von kleinen Mengen Sauerstoff sogar ohne ausgeprägte strukturelle Änderungen vonstatten. Eine Stabilisierung der stöchiometrischen Bixbyit-Modifikation wurde unter Reaktionsbedingungen durch eine drastische Erniedrigung des Sauerstoff-Partialdrucks ermöglicht. Anhand der berechneten Gibbs-Energien ließ sich dieser Effekt nachweisen und quantifizieren. Experimentell können solche niedrigen Partialdrücke durch *in-situ*-Erzeugung der reaktiven Sauerstoffspezies aufgrund der Dissoziation von Wasser erreicht werden.

Ein weiteres metastabiles Vanadiumoxid stellt  $V_3O_5$  mit Anosovitstruktur dar. Wird für diese Verbindung eine rein ionische Wechselwirkung angenommen, so sind für die Kationen die formalen Wertigkeiten  $V^{3+}$  und  $V^{4+}$  im Verhältnis 2:1 zu erwarten. Aus den berechneten Spinpopulationen ließen sich allerdings nur geringe Unterschiede zwischen den kristallographisch unterscheidbaren Vanadium-Atomen ablesen, was auf einen hohen kovalenten Bindungsanteil hinweist. Des Weiteren konnte in Übereinstimmung mit dem Experiment keine Präferenz für eine bestimmte magnetische Ordnung festgestellt werden.

Auch bei der Berechnung der Eigenschaften der Zirkoniumoxide und -oxidnitride wurden speziell angepasste Basissätze in Verbindung mit ECPs für das Übergangsmetall verwendet. Neben der guten Beschreibung der kristallinen Verbindungen ließ sich die Auswirkung von Sauerstoff-Fehlstellen auf die Stabilisierung der kubischen Form  $c$ - $ZrO_2$  mittels eines Superzellenansatzes nachweisen. Anhand von Schichtmodellen wurden im Anschluss verschiedene Oberflächenmodelle des kubischen Zirkoniumdioxids untersucht. In Übereinstimmung mit

anderen theoretischen Arbeiten wies die (111)-Oberfläche die geringste Oberflächenenergie auf und wurde daher für weitergehende Untersuchungen herangezogen.

Bei der Untersuchung der Adsorption von molekularem Stickstoff zeigte sich, dass das Vorliegen von  $O_{3c}$ -Fehlstellen an der  $c$ - $ZrO_2$  (111)-Oberfläche eine notwendige Voraussetzung darstellte. Allerdings waren diese Sauerstoffdefekte in der oberen Lage energetisch deutlich weniger stabil als  $O_{4c}$ -Vakanzen, so dass sich  $O_{3c}$ -Fehlstellen im YSZ-Festkörperelektrolyten nur unter Einfluss reduzierender Bedingungen bilden. In den neutralen Oberflächenmodellen mit  $O_{3c}$ -Defekt ließen sich schwache F-Zentren nachweisen, die aufgrund der lokal erhöhten Elektronendichte ein vergrößertes Reduktionspotential aufwiesen und entsprechend als Elektronenquelle bei der Reduktion der Adsorbate hervortraten.  $O_{4c}$ -Sauerstoffdefekte in innenliegenden Schichten hatten hingegen keinen ausgeprägten Effekt auf die Adsorption von  $N_2$ . Allerdings wandelten sie sich in Anwesenheit von Stickstoff barriereelos in die reaktiveren  $O_{3c}$ -Konfigurationen um.

Der Einbau von Stickstoff gelang wesentlich leichter durch Verwendung von Ammoniak. Sogar an der defektfreien Oberfläche ließ sich eine Adsorption von molekularem  $NH_3$  beobachten. In Anwesenheit von Sauerstoffdefekten erfolgte die Dissoziation in anionische Adsorbate wie  $NH_2^-$  oder  $NH^{2-}$ . Dieser Vorgang wurde vor allem durch Anwesenheit von  $O_{3c}$ -Leerstellen, bis zu einem gewissen Grad aber auch durch  $O_{4c}$ -Vakanzen, gefördert. Daher waren starke reduzierende Bedingungen keine Voraussetzung für die Adsorption von  $NH_3$  im Gegensatz zu den Ergebnissen für die  $N_2$ -Adsorption. Allerdings war die Anwesenheit von Sauerstoffdefekten an der Oberfläche notwendig, um die Dissoziation von Ammoniak zu erreichen. In diesem Fall stellte der Einbau von  $NH^{2-}$  anstelle von  $N^{3-}$  einen essentiellen Schritt im Mechanismus der Stickstoffinkorporation dar.

Neben den in dieser Arbeit vorgestellten Übergangsmetalloxiden und -oxidnitriden werden gegenwärtig eine Reihe weiterer Systeme untersucht, bei denen in der Vergangenheit trotz ihrer verhältnismäßig einfachen chemischen Zusammensetzung keine weiteren metastabilen Phasen gefunden worden sind. Als Beispiel ist die neue Phase  $\delta$ -TaON zu nennen, die eine vom Anatastyp abgeleitete Struktur aufweist und erst vor kurzem phasenrein hergestellt werden konnte. Des Weiteren wurden die ersten Oxidnitride des fünfwertigen Molybdäns synthetisiert,<sup>[446]</sup> die Vorläufer der bisher unbekanntten Verbindung  $Mo_2O_5$  darstellen könnten. Tatsächlich deuten erste theoretische Arbeiten darauf hin, dass diese Verbindung in der Tat energetisch stabil ist. Des Weiteren versprechen erste Tests bisher unbekannter Strukturen für  $Mo_2O_3$  sowie  $MoO_2$  eine große Zahl an potentiellen Kandidaten für neue metastabile Polymorphe.



# Anhang



# A Basissätze für periodische Festkörperrechnungen

Die im Rahmen dieser Arbeit optimierten Basissätze sind im Folgenden im CRYSTAL09-Format aufgeführt. Sofern ein ECP verwendet worden ist, sind die zugehörigen Pseudopotential-Parameter ebenfalls angegeben.

Element	Basissatz	Kontraktion	Verwendung in Kapitel
N, O, F	AE-VDZP	831/41/1	4, 5, 6
Sc–Zn	SD-VDZP	[Ne]311/221/41/1	4, 5
Zr	SD-VDZP	[Kr]311/221/41/1	6
N, O	Cai-VDZP	[He]41/41/1	4
V	Cai-VDZP	[Ne]311/321/31/1	4

## 1. Stickstoff, AE-VDZP

7 6		
0 0 8 2.0 1		
19610.14142999	0.00067103	
2918.28119664	0.00524937	
662.82669961	0.02721870	
188.48972830	0.10851369	
61.86476194	0.33759047	
22.40189484	0.75710716	
8.70806179	1.04888702	
3.43054032	0.59027045	
0 0 3 2.0 1		
19.83643370	0.75107092	
5.74154083	3.14684949	
0.85051883	-14.22933913	
0 0 1 0.0 1		
0.26704755	1.0	
0 2 4 3.0 1		
40.95912588	0.01123324	
9.12783302	0.08265355	
2.53467765	0.31399797	
0.78249957	0.62944112	
0 2 1 0.0 1		
0.20016341	1.0	
0 3 1 0.0 1		
0.51431751	1.0	

## 2. Sauerstoff, AE-VDZP

8 6		
0 0 8 2.0 1		
17236.81829238	0.00074182	
2751.75465497	0.00535982	
644.13976274	0.02693106	
186.54606980	0.10368114	
62.05370174	0.30631113	
22.40522705	0.63919506	
8.63211071	0.69861249	
3.43665812	0.23444923	
0 0 3 2.0 1		
31.23086387	-0.03031382	
8.75022651	-0.16427606	
0.99708039	0.97908082	
0 0 1 0.0 1		
0.29679220	1.0	
0 2 4 4.0 1		
37.97017643	0.01498951	
8.81023497	0.09235816	
2.57513767	0.29875716	
0.80224337	0.49916591	
0 2 1 0.0 1		
0.23077580	1.0	
0 3 1 0.0 1		
0.28447631	1.0	

3. Fluor, AE-VDZP

9 6		
0 0 7 2.0 1		
18641.21790655	0.00077789	
2886.93214709	0.00573268	
678.96213652	0.02854607	
193.77146374	0.11271013	
62.21185083	0.33534271	
21.81480664	0.64339125	
7.99382923	0.56221366	
0 0 3 2.0 1		
38.15928093	-0.51614910	
10.99391403	-2.66471053	
1.37710993	14.95490073	
0 0 1 0.0 1		
0.42287958	1.0	
0 2 3 5.0 1		
21.84828603	0.31621245	
4.76627539	1.59043071	
1.27748277	3.23721003	
0 2 1 0.0 1		
0.31492705	1.0	
0 3 1 0.0 1		
0.20001156	1.0	

4. Scandium, SD-VDZP

221 9		
INPUT		
11. 0 2 2 2 0 0		
11.500000	138.538152	0
5.184000	14.834042	0
10.930000	82.458614	0
4.581000	8.565206	0
13.470000	-16.129862	0
4.375000	-0.534690	0
0 0 3 2.0 1		
14.57761754	-0.54468861	
12.81139269	1.42053586	
5.57990960	-3.52307084	
0 0 1 2.0 1		
0.83990843	1.0	
0 0 1 0.0 1		
0.23694524	1.0	
0 2 2 6.0 1		
23.78468680	1.89534335	
7.57805195	-22.56518534	
0 2 2 0.0 1		
1.65820969	0.57403127	
0.67066125	0.73498388	
0 2 1 0.0 1		
0.23598840	1.0	
0 3 4 1.0 1		
29.54852035	0.08457845	
9.56961540	0.53746327	
3.46498602	1.74564563	
1.29917266	3.53144582	
0 3 1 0.0 1		
0.41364730	1.0	
0 4 1 0.0 1		
0.3846	1.0	

5. Titan, SD-VDZP

222 9		
INPUT		
12. 0 2 2 2 0 0		
13.010000	158.241593	0
5.862000	17.511824	0
12.460000	95.235127	0
5.217000	10.047856	0
15.350000	-17.568861	0
4.980000	-0.587256	0
0 0 3 2.0 1		
11.28365986	1.83880134	
9.66647307	-1.95097050	
5.37835132	-1.56798779	
0 0 1 2.0 1		
1.09524333	1.0	
0 0 1 0.0 1		
0.43376218	1.0	
0 2 2 6.0 1		
26.07456991	1.40108807	
8.65795658	-15.60649978	
0 2 2 0.0 1		
1.97539008	0.33890391	
0.84721709	0.45467758	
0 2 1 0.0 1		
0.33114390	1.0	
0 3 4 2.0 1		
27.88674228	0.03116867	
8.86530066	0.17966818	
3.18958538	0.51836487	
1.19404386	0.84151234	
0 3 1 0.0 1		
0.40245891	1.0	
0 4 1 0.0 1		
0.4864	1.0	

## 6. Vanadium, SD-VDZP

223	9			
INPUT				
13.	0 2 2 2 0 0			
	14.490000	178.447971	0	
	6.524000	19.831375	0	
	14.300000	109.529763	0	
	6.021000	12.570310	0	
	17.480000	-19.219657	0	
	5.709000	-0.642775	0	
0 0 3	2.0 1			
	12.81990163	1.17418463		
	11.00682450	-1.17969573		
	6.13395586	-1.17194429		
0 0 1	2.0 1			
	1.24297047	1.0		
0 0 1	0.0 1			
	0.50944662	1.0		
0 2 2	6.0 1			
	28.98935021	0.22999495		
	9.96472722	-2.41837137		
0 2 2	0.0 1			
	2.19676952	0.32659979		
	0.91160556	0.42252649		
0 2 1	0.0 1			
	0.32659495	1.0		
0 3 4	3.0 1			
	26.83689776	0.03656802		
	8.37736699	0.19283431		
	2.98525234	0.48599834		
	1.10945917	0.66895765		
0 3 1	0.0 1			
	0.38239980	1.0		
0 4 1	0.0 1			
	0.4951	1.0		

## 7. Chrom, SD-VDZP

224	9			
INPUT				
14.	0 2 2 2 0 0			
	16.390000	201.578887	0	
	7.402000	24.205741	0	
	16.450000	125.022774	0	
	6.962000	16.479066	0	
	19.930000	-20.827421	0	
	6.598000	-0.834368	0	
0 0 3	2.0 1			
	14.61790571	0.91327513		
	11.57293243	-0.99781086		
	6.76920813	-1.16363430		
0 0 1	2.0 1			
	1.37519157	1.0		
0 0 1	0.0 1			
	0.54269148	1.0		
0 2 2	6.0 1			
	35.51124725	0.40415767		
	10.85766140	-5.38370878		
0 2 2	0.0 1			
	2.54233870	0.38133965		
	1.06958797	0.52710186		
0 2 1	0.0 1			
	0.39411471	1.0		
0 3 4	4.0 1			
	32.74000852	0.02998972		
	10.32038186	0.16597022		
	3.70311156	0.43733788		
	1.35579272	0.63581684		
0 3 1	0.0 1			
	0.44798085	1.0		
0 4 1	0.0 1			
	0.5280	1.0		

## 8. Mangan, SD-VDZP

225	9			
INPUT				
15.	0 2 2 2 0 0			
	18.520000	226.430902	0	
	8.373000	30.359072	0	
	18.920000	142.154705	0	
	8.017000	21.536509	0	
	22.720000	-22.568119	0	
	7.640000	-1.205810	0	
0 0 3	2.0 1			
	16.47128933	1.12546077		
	12.94714949	-1.27098953		
	7.33397237	-1.44886933		
0 0 1	2.0 1			
	1.53720582	1.0		
0 0 1	0.0 1			
	0.61280430	1.0		
0 2 2	6.0 1			
	49.94343800	0.10681577		
	11.62836457	-2.42365508		
0 2 2	0.0 1			
	2.81504094	0.33656742		
	1.15267033	0.45359752		
0 2 1	0.0 1			
	0.41545706	1.0		
0 3 4	5.0 1			
	34.61888740	0.03513454		
	10.91218492	0.18634715		
	3.92374771	0.46542650		
	1.42824356	0.63870462		
0 3 1	0.0 1			
	0.46914468	1.0		
0 4 1	0.0 1			
	0.7950	1.0		

## 9. Eisen, SD-VDZP

226 9

INPUT

16. 0 2 2 2 0 0

20.930000	253.749588	0
9.445000	37.922845	0
21.760000	161.036812	0
9.178000	27.651298	0
25.900000	-24.431276	0
8.835000	-1.434251	0

0 0 3 2.0 1

19.81632970	0.22036148
9.57788061	-1.01108453
9.48126900	0.14734262

0 0 1 2.0 1

1.52675036	1.0
------------	-----

0 0 1 0.0 1

0.50346155	1.0
------------	-----

0 2 2 6.0 1

43.52860480	0.40286464
13.85888660	-5.24134156

0 2 2 0.0 1

2.97709406	0.33637828
1.18065257	0.41532390

0 2 1 0.0 1

0.40292397	1.0
------------	-----

0 3 4 6.0 1

37.68722378	0.03516406
11.75678308	0.18630956
4.18148019	0.45728906
1.48633274	0.60922943

0 3 1 0.0 1

0.47619329	1.0
------------	-----

0 4 1 0.0 1

0.8710	1.0
--------	-----

## 10. Cobalt, SD-VDZP

227 9

INPUT

17. 0 2 2 2 0 0

23.660000	283.960566	0
10.610000	47.156846	0
25.040000	182.212236	0
10.440000	35.233352	0
29.540000	-26.475333	0
10.180000	-1.825787	0

0 0 3 2.0 1

19.06942284	0.40469591
11.62898681	-0.62564361
11.30024855	-0.44404549

0 0 1 2.0 1

1.58826378	1.0
------------	-----

0 0 1 0.0 1

0.44085777	1.0
------------	-----

0 2 2 6.0 1

45.47137765	0.18914170
15.84390589	-2.14168562

0 2 2 0.0 1

3.16302428	0.31411106
1.19867661	0.35944804

0 2 1 0.0 1

0.36036891	1.0
------------	-----

0 3 4 7.0 1

38.30832978	0.03850820
11.73343878	0.19515512
4.10766794	0.45003924
1.40880845	0.56125371

0 3 1 0.0 1

0.42359389	1.0
------------	-----

0 4 1 0.0 1

1.019	1.0
-------	-----

## 11. Nickel, SD-VDZP

228 9

INPUT

18. 0 2 2 2 0 0

26.740000	317.682272	0
11.860000	58.255391	0
28.800000	252.474366	0
11.790000	36.081503	0
33.700000	-18.522955	0
11.660000	-4.557668	0

0 0 3 2.0 1

23.96998416	0.32908428
12.58057572	-0.49652581
10.98347838	-0.79305803

0 0 1 2.0 1

1.80240725	1.0
------------	-----

0 0 1 0.0 1

0.57773597	1.0
------------	-----

0 2 2 6.0 1

47.71271258	0.98884907
17.86621573	-10.91296641

0 2 2 0.0 1

3.58649529	0.30704227
1.37982666	0.35819661

0 2 1 0.0 1

0.45337580	1.0
------------	-----

0 3 4 8.0 1

42.26805006	0.03651654
12.92705898	0.20177034
4.57456750	0.45768282
1.57184657	0.56380082

0 3 1 0.0 1

0.47359486	1.0
------------	-----

0 4 1 0.0 1

1.182	1.0
-------	-----

12. Kupfer, SD-VDZP

229 9			
INPUT			
19.	0 2 4 4 2 0		
	30.110543	355.750512	0
	13.076310	70.930906	0
	32.692614	77.969931	0
	32.770339	155.927448	0
	13.751067	18.021132	0
	13.322166	36.094372	0
	38.996511	-12.343410	0
	39.539788	-18.273362	0
	12.287511	-0.984705	0
	11.459300	-1.318747	0
	6.190102	-0.227264	0
	8.118780	-0.468773	0
0 0 3	2.0 1		
	28.49568301	0.23723578	
	12.00148883	-0.78799287	
	11.32551860	-0.46739229	
0 0 1	0.0 1		
	2.12625734	1.0	
0 0 1	0.0 1		
	0.81450770	1.0	
0 2 2	6.0 1		
	42.91917019	0.16940824	
	21.33366840	-1.00417123	
0 2 2	0.0 1		
	3.51850090	0.27825334	
	1.20208081	0.25898216	
0 2 1	0.0 1		
	0.20000016	1.0	
0 3 4	10.0 1		
	39.72246408	0.04892130	
	11.69474006	0.23620682	
	3.95809354	0.48294478	
	1.26354163	0.53290456	
0 3 1	0.0 1		
	0.32293934	1.0	
0 4 1	0.0 1		
	1.315	1.0	

13. Zink, SD-VDZP

230 9			
INPUT			
20.	0 2 4 4 2 0		
	34.174001	399.986399	0
	14.456371	85.489750	0
	39.888683	92.381077	0
	39.655017	184.771176	0
	15.290546	23.002541	0
	14.903524	46.057427	0
	43.708296	-13.690734	0
	43.698536	-20.543980	0
	15.150718	-1.316154	0
	15.282441	-1.838715	0
	8.160014	-0.370360	0
	12.228422	-1.062943	0
0 0 3	2.0 1		
	28.96818081	0.26604870	
	13.62272736	-0.53331771	
	13.46716613	-0.59246268	
0 0 1	2.0 1		
	2.06648670	1.0	
0 0 1	0.0 1		
	0.61022558	1.0	
0 2 2	6.0 1		
	50.90621607	0.38365836	
	23.09301035	-3.15754849	
0 2 2	0.0 1		
	3.82020880	0.46302280	
	1.30728720	0.42777394	
0 2 1	0.0 1		
	0.20018470	1.0	
0 3 4	10.0 1		
	52.65663180	0.04141906	
	16.01545578	0.21361261	
	5.63145811	0.49464132	
	1.94172446	0.60974730	
0 3 1	0.0 1		
	0.59447549	1.0	
0 4 1	0.0 1		
	0.47	1.0	

14. Zr, SD-VDZP

240 9			
INPUT			
12.	0 2 2 2 2 0		
	8.200000	150.267591	0
	4.089728	18.976216	0
	7.110000	99.622124	0
	3.596798	14.168733	0
	5.350000	35.045124	0
	2.491821	6.111259	0
	7.540000	-21.093776	0
	3.770000	-3.080694	0
0 0 3	2.0 1		
	5.68384274	-0.97020962	
	4.17031780	1.71622542	
	0.99966030	-0.45853984	
0 0 1	2.0 1		
	0.60182119	1.0	
0 0 1	0.0 1		
	0.20377161	1.0	
0 2 2	6.0 1		
	2.48903403	-4.14239961	
	2.39782207	4.14146901	
0 2 2	0.0 1		
	0.77056600	0.79429803	
	0.32616217	0.41744080	
0 2 1	0.0 1		
	0.20000010	1.0	
0 3 4	2.0 1		
	3.24430341	-0.07314405	
	1.79955575	0.26811485	
	0.73084084	0.68830321	
	0.31741055	0.83056361	
0 3 1	0.0 1		
	0.20000016	1.0	
0 4 1	0.0 1		
	0.49026789	1.0	

## 15. Stickstoff, Cai-VDZP

207 5

INPUT

5. 3 1 0 0 0 0

9.23501007 5.00000000 -1

7.66830008 46.17505034 1

7.34486070 -30.18893534 0

6.99536540 31.69720409 0

0 0 4 2.0 1

6.61038252 0.03562150

4.94829616 -0.09052386

1.33658175 0.04201875

0.59404619 0.23341319

0 0 1 0.0 1

0.20000801 1.0

0 2 4 3.0 1

10.16750834 0.02234114

4.02138294 0.07530486

1.60030124 0.16959079

0.62723001 0.26271310

0 2 1 0.0 1

0.20000035 1.0

0 3 1 0.0 1

0.20439566 1.0

## 16. Sauerstoff, Cai-VDZP

208 5

INPUT

6. 3 1 0 0 0 0

9.29793903 6.00000000 -1

8.86492204 55.78763416 1

8.62925665 -38.81978498 0

8.71924452 38.41914135 0

0 0 4 2.0 1

8.27821743 0.03668329

6.42991302 -0.08768120

1.27478127 0.13839129

0.52579102 0.25650579

0 0 1 0.0 1

0.20000003 1.0

0 2 4 4.0 1

11.70112918 0.02451209

4.30525479 0.08319587

1.60188388 0.16965933

0.58317764 0.22510215

0 2 1 0.0 1

0.20000023 1.0

0 3 1 0.0 1

0.31102332 1.0

## 17. Vanadium, Cai-VDZP

223 9

INPUT

13. 3 1 1 0 0 0

2.16361754 13.00000000 -1

4.07901780 28.12702797 1

3.21436396 -48.27656329 0

8.44326050 96.23226580 0

6.53136059 41.58043539 0

0 0 3 2.0 1

15.99907927 -0.02162422

10.50771595 0.23814045

6.76650332 -0.50656895

0 0 1 2.0 1

0.58647580 1.0

0 0 1 0.0 1

1.38192700 1.0

0 2 3 6.0 1

17.72367329 0.00550187

6.03839552 -0.55092474

4.89161308 0.53657090

0 2 2 0.0 1

1.94526309 0.42814125

0.82597664 0.45258223

0 2 1 0.0 1

0.30680204 1.0

0 3 3 3.0 1

6.33705253 0.10590121

2.68957843 0.28857752

1.03867893 0.35760858

0 3 1 0.0 1

0.36709948 1.0

0 4 1 0.0 1

0.46808711 1.0

## B Eingesetzte Computerprogramme

- CRYSTAL in den Versionen 06<sup>[401]</sup> und 09<sup>[9,10]</sup> zur Durchführung periodischer quantenchemischer Rechnungen
- CASINO in der Version 2.12.1<sup>[363]</sup> zur Durchführung der Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen
- ORCA in der Version 2.6<sup>[68]</sup> für die Geometrieoptimierungen der Übergangsmetallkomplexe
- MINUIT<sup>[279,280]</sup> sowie die darauf aufbauende Python-Schnittstelle<sup>[281]</sup> bei der Optimierung von Basissätzen
- deMon2k in der Version 2.3.1<sup>[447]</sup> zum Testen der ECP-Integralroutinen
- Information zu Raumgruppen und Wyckoff-Positionen wurden mit dem Bilbao Crystallographic Server<sup>[448–450]</sup> erhalten.
- Die *Inorganic Materials Database*<sup>[451]</sup> diene als Datenquelle für Kristallstrukturen.
- VESTA in der Version 3.1.0<sup>[452]</sup> zur Visualisierung von Kristallstrukturen
- XCrySDen in der Version 1.5.21<sup>[453]</sup> zur Visualisierung von Strukturen und Elektronendichten
- Als Textsatzsystem wurde  $\text{\LaTeX} 2_{\epsilon}$  verwendet.
- TikZ/PGF in der Version 2.10 sowie PGFPlots in der Version 1.5.1 zur Erstellung von Abbildungen



# Literaturverzeichnis

- [1] Rao, C. N. R.; Raveau, B. *Transition metal oxides*, VCH New York, 1995.
- [2] Lerch, M.; Janek, J.; Becker, K. D.; Berendts, S.; Boysen, H.; Bredow, T.; Dronskowski, R.; Ebbinghaus, S. G.; Kilo, M.; Lumey, M. W.; Martin, M.; Reimann, C.; Schweda, E.; Valov, I.; Wiemhöfer, H. D. *Prog. Solid State Chem.*, **2009**, *37*, 81–131.
- [3] Evarestov, R. A. *Quantum Chemistry of Solids: The LCAO First Principles Treatment of Crystals*, Springer, 2007.
- [4] Szasz, L. *Pseudopotential Theory of Atoms and Molecules*, John Wiley & Sons, Inc., 1985.
- [5] Kahn, L. R.; Baybutt, P.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.*, **1976**, *65*, 3826–3853.
- [6] Harvey, J. N. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.*, **2006**, *102*, 203–226.
- [7] Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Aufl., 2002.
- [8] Bühl, M.; Reimann, C.; Pantazis, D. A.; Bredow, T.; Neese, F. *J. Chem. Theory Comput.*, **2008**, *4*, 1449–1459.
- [9] Dovesi, R.; Orlando, R.; Civalleri, B.; Roetti, C.; Saunders, V. R.; Zicovich-Wilson, C. M. *Z. Kristallogr.*, **2005**, *220*, 571–573.
- [10] Dovesi, R.; Saunders, V. R.; Roetti, C.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M.; Pascale, F.; Civalleri, B.; Doll, K.; Harrison, N. M.; Bush, I. J.; D'Arco, P.; Llunell, M. *CRYSTAL09 User's Manual*. University of Torino, 2009.
- [11] Weber, D.; Stork, A.; Nakhal, S.; Wessel, C.; Reimann, C.; Hermes, W.; Müller, A.; Ressler, T.; Pöttgen, R.; Bredow, T.; Dronskowski, R.; Lerch, M. *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 6762–6766.
- [12] Kisi, E., Ed. *Zirconia Engineering Ceramics Key Engineering Materials*, Band 153–154, Trans Tech Publications Ltd, 1998.
- [13] Kilo, M.; Homann, T.; Bredow, T. *Phil. Mag.*, **2007**, *87*, 843–852.
- [14] Kilo, M.; Bredow, T. *Diffus. Fund.*, **2005**, *2*, 22.1–22.2.
- [15] Otremba, T.; Frenzel, N.; Lerch, M.; Ressler, T.; Schomäcker, R. *Appl. Catal. A*, **2011**, *392*, 103–110.
- [16] Soerijanto, H.; Rödel, C.; Wild, U.; Lerch, M.; Schomäcker, R.; Schlögl, R.; Ressler, T. *J. Catal.*, **2007**, *250*, 19–24.
- [17] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, 8. Aufl., 2005.
- [18] Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid State Physics*, Cengage Learning, 1976.
- [19] Harrison, W. A. *Solid State Theory*, Dover Publications, 1979.
- [20] Pisani, C., Ed. *Quantum-Mechanical Ab-Initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*, Lecture notes in chemistry, Springer, 1996.
- [21] Cotton, F. A. *Chemical Applications of Group Theory*, John Wiley & Sons, 2008.

- [22] Chadi, D. J.; Cohen, M. L. *Phys. Rev. B*, **1973**, *8*, 5747–5753.
- [23] Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Phys. Rev. B*, **1976**, *13*, 5188–5192.
- [24] Thomas, L. H. *Proc. Camb. Philos. Soc.*, **1927**, *23*, 542–548.
- [25] Fermi, E. *Z. Phys.*, **1928**, *48*, 73–79.
- [26] Slater, J. C. *Phys. Rev.*, **1953**, *91*, 528–530.
- [27] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.*, **1964**, *136*, B864–B871.
- [28] Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1. Aufl., 1989.
- [29] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.*, **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [30] Baerends, E. J.; Gritsenko, O. V.; van Meer, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 16408–16425.
- [31] Harris, J. *Phys. Rev. A*, **1984**, *29*, 1648–1659.
- [32] Burke, K.; Ernzerhof, M.; Perdew, J. P. *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, *265*, 115–120.
- [33] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 1372–1377.
- [34] Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 11623–11627.
- [35] Becke, A. D. *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098–3100.
- [36] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785–789.
- [37] Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 6158–6170.
- [38] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *77*, 3865–3868.
- [39] Cook, D. B. *Handbook of Computational Quantum Chemistry*, Dover Publications, Mineola, N.Y., 2005.
- [40] Dolg, M. Effective Core Potentials. in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, Grotendorst, J., Ed. *NIC Series*, Band 3, 479–508, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, 2000.
- [41] Reis, C. L.; Pacheco, J. M.; Martins, J. L. *Phys. Rev. B*, **2003**, *68*, 155111.
- [42] Hurley, M. M.; Pacios, L. F.; Christiansen, P. A.; Ross, R. B.; Ermler, W. C. *J. Chem. Phys.*, **1986**, *84*, 6840–6853.
- [43] Hellmann, H. *J. Chem. Phys.*, **1935**, *3*, 61.
- [44] Schwarz, W. H. E. *Theor. Chim. Acta*, **1968**, *11*, 307–324.
- [45] Schwarz, W. H. E. *Theor. Chim. Acta*, **1968**, *11*, 377–384.
- [46] Schwarz, W. H. E. *Theor. Chim. Acta*, **1969**, *15*, 235–243.
- [47] Gombás, P. *Pseudopotentiale*, Springer-Verlag, Wien, 1967.
- [48] Szépfalusy, P. *Acta Phys. Hung.*, **1955**, *5*, 325–338.
- [49] Phillips, J. C.; Kleinman, L. *Phys. Rev.*, **1959**, *116*, 287–294.
- [50] Glaeske, H.-J.; Reinhold, J.; Volkmer, P. *Quantenchemie: Ein Lehrgang, Band 5, Ausgewählte mathematische Methoden der Chemie*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1987.
- [51] Phillips, J. C.; Kleinman, L. *Phys. Rev.*, **1960**, *118*, 1153–1167.
- [52] Abarenkov, I. V.; Heine, V. *Phil. Mag.*, **1965**, *12*, 529–537.

- [53] Bingel, W. A.; Koch, R. J.; Kutzelnigg, W. *Acta phys. Hung.*, **1969**, *27*, 323–344.
- [54] Schwerdtfeger, P.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Phys. B*, **1982**, *15*, 1061–1072.
- [55] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, New York, 1989.
- [56] Weeks, J. D.; Rice, S. A. *J. Chem. Phys.*, **1968**, *49*, 2741.
- [57] Hay, P. J.; Wadt, W. R.; Kahn, L. R. *J. Chem. Phys.*, **1978**, *68*, 3059–3066.
- [58] McMurchie, L. E.; Davidson, E. R. *J. Comp. Phys.*, **1981**, *44*, 289–301.
- [59] Schlegel, H. B.; Frisch, M. J. *Int. J. Quantum Chem.*, **1995**, *54*, 83–87.
- [60] Flores-Moreno, R.; Alvarez-Mendez, R. J.; Vela, A.; Köster, A. M. *J. Comput. Chem.*, **2006**, *27*, 1009–1019.
- [61] Ahlrichs, R.; Treutler, O. *J. Chem. Phys.*, **1994**, *102*, 346–354.
- [62] Pérez-Jordá, J. M.; San-Fabian, E.; Moscardo, F. *Comp. Phys. Comm.*, **1992**, *70*, 271–284.
- [63] Pérez-Jordá, J. M.; San-Fabián, E. *Comp. Phys. Comm.*, **1993**, *77*, 46–56.
- [64] Kitaura, K.; Obara, S.; Morokuma, K. *Chem. Phys. Lett.*, **1981**, *77*, 452–454.
- [65] Kahn, L. R. *J. Chem. Phys.*, **1981**, *75*, 3962–3966.
- [66] Breidung, J.; Thiel, W.; Komornicki, A. *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, *153*, 76–81.
- [67] Cui, Q.; Musaev, D. G.; Svensson, M.; Morokuma, K. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *100*, 10936–10944.
- [68] Neese, F. ORCA – An ab initio, Density Functional and Semiempirical Program Package, V. 2.6–35, Universität Bonn, 2008.
- [69] Reimann, C. libECP, 2012.  
<http://github.com/chrr/libECP>
- [70] Christiansen, P. A.; Lee, Y. S.; Pitzer, K. S. *J. Chem. Phys.*, **1979**, *71*, 4445–4450.
- [71] Dylla, K. G. *J. Chem. Inform. Comput. Sci.*, **2001**, *41*, 30–37.
- [72] Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 270–283.
- [73] Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 284–298.
- [74] Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 299–310.
- [75] Pacios, L. F.; Christiansen, P. A. *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 2664–2671.
- [76] LaJohn, L. A.; Christiansen, P. A.; Ross, R. B.; Atashroo, T.; Ermler, W. C. *J. Chem. Phys.*, **1987**, *87*, 2812–2824.
- [77] Ross, R. B.; Powers, J. M.; Atashroo, T.; Ermler, W. C.; LaJohn, L. A.; Christiansen, P. A. *J. Chem. Phys.*, **1990**, *93*, 6654–6670.
- [78] Wallace, N. M.; Blaudeau, J. P.; Pitzer, R. M. *Int. J. Quantum Chem.*, **1991**, *40*, 789–796.
- [79] Ermler, W. C.; Ross, R. B.; Christiansen, P. A. *Int. J. Quantum Chem.*, **1991**, *40*, 829–846.
- [80] Ross, R. B.; Gayen, S.; Ermler, W. C. *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 8145–8155.
- [81] Nash, C. S.; Bursten, B. E.; Ermler, W. C. *J. Chem. Phys.*, **1997**, *106*, 5133–5142.
- [82] Wildman, S. A.; DiLabio, G. A.; Christiansen, P. A. *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*, 9975–9979.

- [83] Stevens, W. J.; Basch, H.; Krauss, M. *J. Chem. Phys.*, **1984**, *81*, 6026–6033.
- [84] Stevens, W. J.; Krauss, M.; Basch, H.; Jasien, P. G. *Can. J. Chem.*, **1992**, *70*, 612–630.
- [85] Cundari, T. R.; Stevens, W. J. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5555–5565.
- [86] Schwerdtfeger, P. *Chem. Phys. Chem.*, **2011**, *12*, 3143–3155.
- [87] Dolg, M.; Wedig, U.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.*, **1987**, *86*, 866–872.
- [88] Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 1730–1734.
- [89] Dolg, M.; Stoll, H.; Savin, A.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta*, **1989**, *75*, 173–194.
- [90] Andrae, D.; Häußermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuß, H. *Theor. Chem. Acc.*, **1990**, *77*, 123–141.
- [91] Küchle, W.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys.*, **1991**, *74*, 1245–1263.
- [92] Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta*, **1993**, *85*, 441–450.
- [93] Häussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H.; Schwerdtfeger, P.; Pitzer, R. M. *Mol. Phys.*, **1993**, *78*, 1211–1224.
- [94] Bergner, A.; Dolg, M.; Küchle, W.; Stoll, H.; Preuß, H. *Mol. Phys.*, **1993**, *80*, 1431–1441.
- [95] Küchle, W.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 7535–7542.
- [96] Metz, B.; Schweizer, M.; Stoll, H.; Dolg, M.; Liu, W. *Theor. Chem. Acc.*, **2000**, *104*, 22–28.
- [97] Metz, B.; Stoll, H.; Dolg, M. *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, 2563–2569.
- [98] Stoll, H.; Metz, B.; Dolg, M. *J. Comput. Chem.*, **2002**, *23*, 767–778.
- [99] Peterson, K. A.; Figgen, D.; Goll, E.; Stoll, H.; Dolg, M. *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*, 11113–11123.
- [100] Lim, I. S.; Schwerdtfeger, P.; Metz, B.; Stoll, H. *J. Chem. Phys.*, **2005**, *122*, 104103.
- [101] Figgen, D.; Rauhut, G.; Dolg, M.; Stoll, H. *Chem. Phys.*, **2005**, *311*, 227–244.
- [102] Lim, I. S.; Stoll, H.; Schwerdtfeger, P. *J. Chem. Phys.*, **2006**, *124*, 034107.
- [103] Peterson, K. A.; Shepler, B. C.; Figgen, D.; Stoll, H. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 13877–13883.
- [104] Peterson, K. A.; Figgen, D.; Dolg, M.; Stoll, H. *J. Chem. Phys.*, **2007**, *126*, 124101.
- [105] Moritz, A.; Cao, X.; Dolg, M. *Theor. Chem. Acc.*, **2007**, *117*, 473–481.
- [106] Moritz, A.; Cao, X.; Dolg, M. *Theor. Chem. Acc.*, **2007**, *118*, 845–854.
- [107] Figgen, D.; Peterson, K. A.; Dolg, M.; Stoll, H. *J. Chem. Phys.*, **2009**, *130*, 164108.
- [108] Burkatzki, M.; Filippi, C.; Dolg, M. *J. Chem. Phys.*, **2007**, *126*, 234105.
- [109] Burkatzki, M.; Filippi, C.; Dolg, M. *J. Chem. Phys.*, **2008**, *129*, 164115.
- [110] Helgaker, T.; Gauss, J.; Jørgensen, P.; Olsen, J. *J. Chem. Phys.*, **1997**, *106*, 6430–6440.
- [111] Bak, K. L.; Gauss, J.; Jørgensen, P.; Olsen, J.; Helgaker, T.; Stanton, J. F. *J. Chem. Phys.*, **2001**, *114*, 6548–6556.
- [112] Bühl, M.; Kabrede, H. *J. Chem. Theory Comput.*, **2006**, *2*, 1282–1290.
- [113] Waller, M. P.; Braun, H.; Hojdis, N.; Bühl, M. *J. Chem. Theory Comput.*, **2007**, *3*, 2234–2242.

- [114] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, R.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian 03, Revision D.01, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [115] Belova, N.; Giricheva, N.; Girichev, G.; Shlykov, S.; Tverdova, N.; Kuz'mina, N.; Zaitseva, I. *J. Struct. Chem.*, **2002**, *43*, 56–63.
- [116] Morino, Y.; Uehara, H. *J. Chem. Phys.*, **1966**, *45*, 4543–4550.
- [117] Briant, P.; Green, J.; Haaland, A.; Moellendal, H.; Rypdal, K.; Tremmel, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 3434–3436.
- [118] McGrady, G. S.; Downs, A. J.; McKean, D. C.; Haaland, A.; Scherer, W.; Verne, H.-P.; Volden, H. V. *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 4713–4718.
- [119] Dain, C. J.; Downs, A. J.; Goode, M. J.; Evans, D. G.; Nicholls, K. T.; Rankin, D. W. H.; Robertson, H. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 967–977.
- [120] Almenningen, A.; Samdal, S.; Christen, D. *J. Mol. Struct.*, **1978**, *48*, 69–78.
- [121] Hagen, K.; Gilbert, M. M.; Hedberg, L.; Hedberg, K. *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 2690–2693.
- [122] Karakida, K.-I.; Kuchitsu, K. *Inorg. Chim. Acta*, **1975**, *13*, 113–119.
- [123] Haaland, A.; Rypdal, K.; Volden, H. V.; Andersen, R. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 891–895.
- [124] Almond, M. J.; Page, E. M.; Rice, D. A.; Hagen, K. *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *511*, 303–307.
- [125] French, R. J.; Hedberg, L.; Hedberg, K.; Gard, G. L.; Johnson, B. M. *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 892–895.
- [126] Marsden, C. J.; Hedberg, L.; Hedberg, K. *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 1115–1118.
- [127] Marsden, C. J.; Hedberg, K.; Ludwig, M. M.; Gard, G. L. *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 4761–4766.
- [128] Haaland, A. *Acta Chem. Scand.*, **1965**, *19*, 41–46.
- [129] Chiu, N.-S.; Schäfer, L.; Seip, R. *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *101*, 331–346.
- [130] Hedberg, L.; Hedberg, K.; Satija, S. K.; Swanson, B. I. *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 2766–2771.
- [131] Javan, A.; Engelbrecht, A. *Phys. Rev.*, **1954**, *96*, 649–658.
- [132] Almond, M. J.; Page, E. M.; Rice, D. A.; Hagen, K.; Volden, H. V. *J. Mol. Struct.*, **1994**, *319*, 223–230.

- [133] McClelland, B. W.; Robiette, A. G.; Hedberg, L.; Hedberg, K. *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 1358–1362.
- [134] Almenningen, A.; Haaland, A.; Wahl, K. *Acta Chem. Scand.*, **1969**, *23*, 1145–1150.
- [135] Haaland, A.; Nilsson, J. E. *Acta Chem. Scand.*, **1968**, *22*, 2653–2670.
- [136] Drouin, B. J.; Kukolich, S. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 4023–4030.
- [137] Blom, R.; Brück, T.; Scherer, O. J. *Acta Chem. Scand.*, **1989**, *43*, 458–462.
- [138] Kukolich, S. G.; Sickafoose, S. M. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, 3466–3471.
- [139] Hedberg, K.; Hedberg, L.; Hagen, K.; Ryan, R. R.; Jones, L. H. *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 2771–2774.
- [140] Hedberg, L.; Iijima, T.; Hedberg, K. *J. Chem. Phys.*, **1979**, *70*, 3224–3229.
- [141] Shibata, S.; Ohta, M.; Tani, R. *J. Mol. Struct.*, **1981**, *73*, 119–124.
- [142] Almenningen, A.; Andersen, B.; Astrup, E. E. *Acta Chem. Scand.*, **1970**, *24*, 1579–1584.
- [143] Grotjahn, D. B.; Halfen, D. T.; Ziurys, L. M.; Cooksy, A. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 12621–12627.
- [144] Grotjahn, D. B.; Brewster, M. A.; Ziurys, L. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 5895–5901.
- [145] Shibata, S.; Sasase, T.; Ohta, M. *J. Mol. Struct.*, **1983**, *96*, 347–352.
- [146] Utkin, A.; Petrova, V.; Girichev, G.; Petrov, V. *J. Struct. Chem.*, **1987**, *27*, 660–661.
- [147] Haaland, A.; Shorokhov, D. J.; Tutukin, A. V.; Volden, H. V.; Swang, O.; McGrady, G. S.; Kaltsoyannis, N.; Downs, A. J.; Tang, C. Y.; Turner, J. F. C. *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 6646–6655.
- [148] Ronova, I.; Alekseev, N. *J. Struct. Chem.*, **1977**, *18*, 180–182.
- [149] Gove, S.; Gropen, O.; Fægri, K.; Haaland, A.; Martinsen, K.-G.; Strand, T.; Volden, H.; Swang, O. *J. Mol. Struct.*, **1999**, *485–486*, 115–119.
- [150] McGrady, G. S.; Haaland, A.; Verne, H. P.; Volden, H. V.; Downs, A. J.; Shorokhov, D.; Eickerling, G.; Scherer, W. *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 4921–4934.
- [151] Mawhorter, R. J.; Rankin, D. W. H.; Robertson, H. E.; Green, M. L. H.; Scott, P. *Organometallics*, **1994**, *13*, 2401–2404.
- [152] Seip, H. M.; Seip, R. *Acta Chem. Scand.*, **1966**, *20*, 2698–2710.
- [153] Iijima, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1977**, *50*, 373–375.
- [154] Iijima, K.; Shibata, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1975**, *48*, 666–668.
- [155] Thomassen, H.; Hedberg, K. *J. Mol. Struct.*, **1992**, *273*, 197–206.
- [156] Kelley, M. H.; Fink, M. *J. Chem. Phys.*, **1982**, *76*, 1407–1416.
- [157] Arnesen, S. P.; Seip, H. M. *Acta Chem. Scand.*, **1966**, *20*, 2711–2727.
- [158] Schäfer, L.; Seip, H. M. *Acta Chem. Scand.*, **1967**, *21*, 737–744.
- [159] Huang, J.; Hedberg, K.; Davis, H. B.; Pomeroy, R. K. *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 3923–3925.
- [160] Bridges, D. M.; Rankin, D. W. H.; Clement, D. A.; Nixon, J. F. *Acta Cryst.*, **1972**, *B28*, 1130–1136.

- [161] Blom, R.; Rankin, D. W. H.; Robertson, H. E.; Perutz, R. N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 1983–1986.
- [162] Cerny, T. M.; Tan, X. Q.; Williamson, J. M.; Robles, E. S. J.; Ellis, A. M.; Miller, T. A. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *99*, 9376–9388.
- [163] Suryanarayana Rao, K.; Stoicheff, B. P.; Turner, R. *Can. J. Phys.*, **1960**, *38*, 1516–1525.
- [164] Girichev, G.; Petrov, V.; Giricheva, N.; Utkin, A.; Petrova, V. *J. Struct. Chem.*, **1982**, *22*, 694–697.
- [165] Borisenko, K. B.; Downs, A. J.; Robertson, H. E.; Rankin, D. W. H.; Tang, C. Y. *Dalton Trans.*, **2004**, 967–970.
- [166] Faegri Jr., K.; Haaland, A.; Martinsen, K.-G.; Strand, T. G.; Volden, H. V.; Swang, O.; Anderson, C.; Persson, C.; Bogdanovic, S.; Herrmann, W. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 1013–1018.
- [167] Kadel, J.; Oberhammer, H. *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 3197–3198.
- [168] Richardson, A. D.; Hedberg, K.; Lucier, G. M. *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 2787–2793.
- [169] Robiette, A. G.; Hedberg, K.; Hedberg, L. *J. Mol. Struct.*, **1977**, *37*, 105–112.
- [170] Page, E. M.; Rice, D. A.; Hagen, K.; Hedberg, L.; Hedberg, K. *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 3280–3283.
- [171] Haaland, A.; Hammel, A.; Rypdal, K.; Volden, H. V. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 4547–4549.
- [172] Arnesen, S. P.; Seip, H. M. *Acta Chem. Scand.*, **1966**, *20*, 2711–2727.
- [173] Tackett, B. S.; Karunatilaka, C.; Daly, A. M.; Kukulich, S. G. *Organometallics*, **2007**, *26*, 2070–2076.
- [174] Giricheva, N.; Girichev, G.; Lapshina, S.; Shl'ykov, S.; Politov, Y.; Butskii, V.; Pervov, V. *J. Struct. Chem.*, **1993**, *34*, 214–224.
- [175] Hagen, K.; Hobson, R. J.; Rice, D. A.; Turp, N. *J. Mol. Struct.*, **1985**, *128*, 33–40.
- [176] Herrmann, W. A.; Kiprof, P.; Rypdal, K.; Tremmel, J.; Blom, R.; Alberto, R.; Behm, J.; Albach, R. W.; Bock, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 6527–6537.
- [177] Kukulich, S. G.; Drouin, B. J.; Indris, O.; Dannemiller, J. J.; Zoller, J. P.; Herrmann, W. A. *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, 7891–7900.
- [178] Seip, H. M.; Stølevik, R. *Acta Chem. Scand.*, **1966**, *20*, 385–394.
- [179] Hagen, K.; Hobson, R. J.; Holwill, C. J.; Rice, D. A. *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 3659–3661.
- [180] Huang, J.; Hedberg, K.; Pomeroy, R. K. *Organometallics*, **1988**, *7*, 2049–2053.
- [181] Karunatilaka, C.; Tackett, B. S.; Washington, J.; Kukulich, S. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 10522–10530.
- [182] Ritz, C.; Bartell, L. *J. Mol. Struct.*, **1976**, *31*, 73–76.
- [183] Evans, C. J.; Reynard, L. M.; Gerry, M. C. L. *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 6123–6131.
- [184] Haaland, A.; Hougen, J.; Volden, H. V.; Puddephatt, R. *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *325*, 311–315.
- [185] Walls, C.; Lister, D. G.; Sheridan, J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1975**, *71*, 1091–1099.
- [186] Oberhammer, H. *J. Mol. Struct.*, **1978**, *48*, 389–394.
- [187] Rego, C. A.; Cox, A. P. *J. Chem. Phys.*, **1988**, *89*, 124–128.

- [188] Slater, J. C. *The Self-Consistent Field for Molecules and Solids. Quantum Theory of Molecules and Solids*, Band 4, McGraw-Hill, New York, 1. Aufl., 1974.
- [189] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.*, **1980**, *58*, 1200–1211.
- [190] Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, *157*, 200–206.
- [191] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B*, **1986**, *33*, 8822–8824.
- [192] Perdew, J. P. in *Electronic Structure of Solids '91*, Ziesche, P.; Eschrig, H., Ed. Akademie Verlag, Berlin, 1991.
- [193] Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B*, **1992**, *46*, 6671–6687.
- [194] Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B*, **1993**, *48*, 4978.
- [195] Perdew, J. P.; Burke, K.; Wang, Y. *Phys. Rev. B*, **1996**, *54*, 16533–16539.
- [196] Burke, K.; Perdew, J. P.; Wang, Y. in *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, Dobson, J. F.; Vignale, G.; Das, M. P., Ed. Plenum Press, New York, 1998.
- [197] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, *78*, 1396.
- [198] Tao, J. M.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, *91*, 146401–146404.
- [199] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648–5652.
- [200] Bredow, T.; Gerson, A. R. *Phys. Rev. B*, **2000**, *61*, 5194–5201.
- [201] Wachters, A. J. H. *J. Chem. Phys.*, **1970**, *52*, 1033–1036.
- [202] Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 5829–5835.
- [203] van Lenthe, E.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, 6505–6516.
- [204] Heully, J.-L.; Lindgren, I.; Lindroth, E.; Mårtensson-Pendrill, A.-M. *Phys. Rev. A*, **1986**, *33*, 4426–4429.
- [205] van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *99*, 4597–4610.
- [206] van Wüllen, C. *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109*, 392–399.
- [207] van Lenthe, J. H.; Faas, S.; Snijders, J. G. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *328*, 107–112.
- [208] Pantazis, D. A.; Chen, X.-Y.; Landis, C. R.; Neese, F. *J. Chem. Theory Comput.*, **2008**, *4*, 908–919.
- [209] Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.*, **1992**, *97*, 2571–2577.
- [210] Weigend, F.; Furche, F.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*, 12753–12762.
- [211] Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **1972**, *56*, 2257–2261.
- [212] Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chem. Acc.*, **1973**, *28*, 213–222.
- [213] Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **1982**, *77*, 3654–3665.
- [214] Roy, L. E.; Hay, P. J.; Martin, R. L. *J. Chem. Theory Comput.*, **2008**, *4*, 1029–1031.
- [215] Eichkorn, K.; Weigend, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. *Theor. Chem. Acc.*, **1997**, *97*, 119–124.
- [216] Li, J.; Schreckenbach, G.; Ziegler, T. *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 3245–3252.
- [217] van Wüllen, C. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, 5485–5493.

- [218] Burdett, J. K.; Hughbanks, T.; Miller, G. J.; Richardson, J. W.; Smith, J. V. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 3639–3646.
- [219] Akimoto, J.; Gotoh, Y.; Oosawa, Y.; Nonose, N.; Kumagai, T.; Aoki, K.; Takei, H. *J. Solid State Chem.*, **1994**, *113*, 27–36.
- [220] Navrotsky, A. *Chem. Phys. Chem.*, **2011**, *12*, 2207–2215.
- [221] Feller, D. *J. Comput. Chem.*, **1996**, *17*, 1571–1586.
- [222] Schuchardt, K. L.; Didier, B. T.; Elsethagen, T.; Sun, L.; Gurumoorthi, V.; Chase, J.; Li, J.; Windus, T. L. *J. Chem. Inf. Model.*, **2007**, *47*, 1045–1052.
- [223] Towler, M. D. An introductory guide to Gaussian basis sets in solid-state electronic structure calculations, European Summer School „Ab initio modelling in solid-state chemistry“, Torino, September 2000.  
[http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/basis\\_sets/basis\\_sets\\_2000.ps](http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/basis_sets/basis_sets_2000.ps)
- [224] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, West Sussex, 2. Aufl., 2007.
- [225] Schleid, T.; Meyer, G. *J. Less-Common Met.*, **1989**, *149*, 73–80.
- [226] Greve, B. K.; Martin, K. L.; Lee, P. L.; Chupas, P. J.; Chapman, K. W.; Wilkinson, A. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 15496–15498.
- [227] Lengauer, W. *J. Solid State Chem.*, **1988**, *76*, 412–415.
- [228] Abrahams, S. C. *Phys. Rev.*, **1963**, *130*, 2230–2237.
- [229] Onoda, M. *J. Solid State Chem.*, **1998**, *136*, 67–73.
- [230] Morita, N.; Endo, T.; Sato, T.; Shimada, M. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1987**, *6*, 859–861.
- [231] Hoppe, R.; Becker, S. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1989**, *568*, 126–135.
- [232] Bialowons, H.; Müller, M.; Müller, B. G. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1995**, *621*, 1227–1231.
- [233] Dunand, A.; Flack, H. D.; Yvon, K. *Phys. Rev. B*, **1985**, *31*, 2299–2315.
- [234] Rogers, K. D. *Powder Diffr.*, **1993**, *8*, 240–244.
- [235] Rozier, P.; Ratuszna, A.; Galy, J. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, *628*, 1236–1242.
- [236] Åsbrink, S. *Acta Cryst. B*, **1980**, *36*, 1332–1339.
- [237] Hodeau, J.-L.; Marezio, M. *J. Solid State Chem.*, **1978**, *23*, 253–263.
- [238] Enjalbert, R.; Galy, J. *Acta Cryst. C*, **1986**, *42*, 1467–1469.
- [239] Baur, W. H.; Guggenheim, S.; Lin, J.-C. *Acta Cryst. B*, **1982**, *38*, 351–355.
- [240] Daniel, P.; Bulou, A.; Leblanc, M.; Rousseau, M.; Nouet, J. *Mater. Res. Bull.*, **1990**, *25*, 413–420.
- [241] Becker, S.; Müller, B. G. *Angew. Chem.*, **1990**, *102*, 426–427.
- [242] Burdett, J. K.; Miller, G. J.; Richardson, J. W.; Smith, J. V. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 8064–8071.
- [243] Stephens, J. S.; Cruickshank, D. W. J. *Acta Cryst. B*, **1970**, *26*, 222–226.
- [244] Sawada, H. *Mater. Res. Bull.*, **1994**, *29*, 239–245.
- [245] Jørgensen, J.-E.; Marshall, W. G.; Smith, R. I. *Acta Cryst. B*, **2004**, *60*, 669–673.
- [246] Krämer, O.; Müller, B. G. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1995**, *621*, 1969–1972.
- [247] Shorafa, H.; Seppelt, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2009**, *635*, 112–114.

- [248] Lacorre, P.; Ferey, G.; Pannetier, J. *J. Solid State Chem.*, **1992**, *96*, 227–236.
- [249] Hope, D.; Cheetham, A. *J. Solid State Chem.*, **1988**, *72*, 42–51.
- [250] Bolzan, A.; Fong, C.; Kennedy, B.; Howard, C. *Aust. J. Chem.*, **1993**, *46*, 939–944.
- [251] Post, J. E.; Heaney, P. J. *Am. Mineral.*, **2004**, *89*, 969–975.
- [252] Geller, S. *Acta Cryst. B*, **1971**, *27*, 821–828.
- [253] Jarosch, D. *Miner. Petrol.*, **1987**, *37*, 15–23.
- [254] Jauch, W.; McIntyre, G. J.; Schultz, A. J. *Acta Cryst. B*, **1990**, *46*, 739–742.
- [255] Hepworth, M. A.; Jack, K. H. *Acta Cryst.*, **1957**, *10*, 345–351.
- [256] Müller, B. G.; Serafin, M. *Z. Naturforsch. B*, **1987**, *42*, 1102–1106.
- [257] Kreiner, G.; Jacobs, H. *J. Alloys Compd.*, **1992**, *183*, 345–362.
- [258] Fjellvåg, H.; Grønvold, F.; Stølen, S.; Hauback, B. *J. Solid State Chem.*, **1996**, *124*, 52–57.
- [259] Hill, A. H.; Jiao, F.; Bruce, P. G.; Harrison, A.; Kockelmann, W.; Ritter, C. *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 4891–4899.
- [260] Wright, J. P.; Attfield, J. P.; Radaelli, P. G. *Phys. Rev. B*, **2002**, *66*, 214422.
- [261] de Almeida, M. J. M.; Costa, M. M. R.; Paixão, J. A. *Acta Cryst. B*, **1989**, *45*, 549–555.
- [262] Jørgensen, J.-E.; Smith, R. I. *Acta Cryst. B*, **2006**, *62*, 987–992.
- [263] Will, G.; Masciocchi, N.; Parrish, W.; Hart, M. *J. Appl. Cryst.*, **1987**, *20*, 394–401.
- [264] Jauch, W.; Reehuis, M.; Schultz, A. J. *Acta Cryst. A*, **2004**, *60*, 51–57.
- [265] Hector, A. L.; Hope, E. G.; Levason, W.; Weller, M. T. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, *624*, 1982–1988.
- [266] Rodic, D.; Spasojevic, V.; Kusigerski, V.; Tellgren, R.; Rundlof, H. *phys. status solidi b*, **2000**, *218*, 527–536.
- [267] Jauch, W.; Palmer, A.; Schultz, A. J. *Acta Cryst. B*, **1993**, *49*, 984–987.
- [268] Shen, C.; Chacón, L. C.; Rosov, N.; Elder, S. H.; Allman, J. C.; Bartlett, N. *C.R. Acad. Sci. II C*, **1999**, *2*, 557–563.
- [269] Brese, N.; O’Keeffe, M.; Ramakrishna, B.; Dreele, R. V. *J. Solid State Chem.*, **1990**, *89*, 184–190.
- [270] Kirfel, A.; Eichhorn, K. *Acta Cryst. A*, **1990**, *46*, 271–284.
- [271] Fischer, P.; Hälgl, W.; Schwarzenbach, D.; Gamsjäger, H. *J. Phys. Chem. Solids*, **1974**, *35*, 1683–1689.
- [272] Albertsson, J.; Abrahams, S. C.; Kvick, Å. *Acta Cryst. B*, **1989**, *45*, 34–40.
- [273] Partin, D.; Williams, D.; O’Keeffe, M. *J. Solid State Chem.*, **1997**, *132*, 56–59.
- [274] O’Toole, N. J.; Streltsov, V. A. *Acta Cryst. B*, **2001**, *57*, 128–135.
- [275] Bock, N.; Challacombe, M.; Gan, C. K.; Henkelman, G.; Nemeth, K.; Niklasson, A. M. N.; Odell, A.; Schwegler, E.; Tymczak, C. J.; Weber, V. FREEON, 2013.  
<http://www.freeon.org/>
- [276] Tymczak, C. J.; Challacombe, M. *J. Chem. Phys.*, **2005**, *122*, 134102.
- [277] Towler, M. D. „atomicbilly“ – Atomic Basis Set Optimizer Script, Mai 1992.  
<http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/crystal.html>

- [278] Zicovich-Wilson, C. M. LoptCG – Script for numerical gradient optimization.  
<http://www.crystal.unito.it/LoptCG/LoptCG.html>
- [279] James, F. *Function minimization*, Proceedings of the CERN School of Computing, European Organization for Nuclear Research (CERN), Pertisau, Austria, 10.–24. September 1972.
- [280] James, F.; Winkler, M. *Minuit User's Guide*. CERN, Geneva, Juni 2004.
- [281] Pivarski, J. PyMinuit – Minuit numerical function minimization in Python, Version 1.2.1, August 2011.  
<http://code.google.com/p/pyminuit/>
- [282] Peintinger, M. F.; Oliveira, D. V.; Bredow, T. *J. Comput. Chem.*, **2013**, *34*, 451–459.
- [283] CRYSTAL Basis Sets Library.  
[http://www.crystal.unito.it/Basis\\_Sets/Ptable.html](http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/Ptable.html)
- [284] Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Csonka, G. I.; Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E.; Constantin, L. A.; Zhou, X.; Burke, K. *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, *100*, 136406.
- [285] Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Csonka, G. I.; Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E.; Constantin, L. A.; Zhou, X.; Burke, K. *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, *102*, 039902.
- [286] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.*, **2008**, *128*, 184109.
- [287] Ferro, N. Unveröffentlichte Ergebnisse, 2012.
- [288] Fletcher, R.; Powell, M. J. D. *Comput. J.*, **1963**, *6*, 163–168.
- [289] Reimann, C. Script for Basis Set Optimization with CRYSTAL09, 2012.  
[http://github.com/chrr/Pcrystal09\\_bsopt](http://github.com/chrr/Pcrystal09_bsopt)
- [290] Bak, K. L.; Gauss, J.; Jorgensen, P.; Olsen, J.; Helgaker, T.; Stanton, J. F. *J. Chem. Phys.*, **2001**, *114*, 6548–6556.
- [291] Kendrick, H.; Arrott, A.; Werner, S. A. *J. Appl. Phys.*, **1968**, *39*, 585–587.
- [292] Mulay, L. N.; Danley, W. J. *J. Appl. Phys.*, **1970**, *41*, 877–879.
- [293] Kachi, S.; Kosuge, K.; Okinaka, H. *J. Solid State Chem.*, **1973**, *6*, 258–270.
- [294] Morin, F. J. *Phys. Rev. Lett.*, **1959**, *3*, 34–36.
- [295] Okinaka, H.; Kosuge, K.; Kachi, S.; Takano, M.; Takada, T. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1972**, *32*, 1148.
- [296] Lau, H. Y.; Stout, J. W.; Koehler, W. C.; Child, H. R. *J. Appl. Phys.*, **1969**, *40*, 1136.
- [297] Gossard, A.; Salvo, F. D.; Falconer, W.; Rice, T.; Voorhoeve, J.; Yasuoka, H. *Solid State Commun.*, **1974**, *14*, 1207–1211.
- [298] Swoboda, T. J.; Paul Arthur, J.; Cox, N. L.; Ingraham, J. N.; Oppegard, A. L.; Sadler, M. S. *J. Appl. Phys.*, **1961**, *32*, S374–S375.
- [299] Goodenough, J. B. *Magnetism and the Chemical Bond*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.
- [300] Shaked, H.; Shtrikman, S. *Solid State Commun.*, **1968**, *6*, 425–426.
- [301] Hansen, W. N. *J. Appl. Phys.*, **1959**, *30*, S304–S305.
- [302] Knox, K. *Acta Cryst.*, **1960**, *13*, 507–508.
- [303] Lacorre, P.; Ferey, G.; Pannetier, J. *J. Solid State Chem.*, **1992**, *96*, 227–236.
- [304] Bloch, D.; Feron, J. L.; Georges, R.; Jacobs, I. S. *J. Appl. Phys.*, **1967**, *38*, 1474–1475.

- [305] Strong, S. *J. Phys. Chem. Solids*, **1961**, *19*, 51–53.
- [306] Srinivasan, G.; Seehra, M. S. *Phys. Rev. B*, **1983**, *28*, 1–7.
- [307] Shulman, R. G.; Jaccarino, V. *Phys. Rev.*, **1958**, *109*, 1084–1085.
- [308] Kreiner, G.; Jacobs, H. *J. Alloys Compd.*, **1992**, *183*, 345–362.
- [309] Berger, J.; Thomas, F.; Berthon, J.; Revcolevschi, A. *Solid State Commun.*, **1983**, *48*, 231–233.
- [310] Krén, E.; Molnár, B.; Sváb, E.; Zsoldos, E. *Solid State Commun.*, **1974**, *15*, 1707–1710.
- [311] Miyamoto, Y.; Chikazumi, S. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1988**, *57*, 2040–2050.
- [312] Rao, L. M.; Natera, M.; Murthy, N. S.; Dasannacharya, B.; Iyengar, P. *Solid State Commun.*, **1968**, *6*, 593–595.
- [313] Leblanc, M.; Pape, R. D.; Ferey, G.; Pannetier, J. *Solid State Commun.*, **1986**, *58*, 171–176.
- [314] Roth, W. *J. Phys. Chem. Solids*, **1964**, *25*, 1–10.
- [315] Akutsu, N.; Ikeda, H. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1981**, *50*, 2865–2871.
- [316] Wollan, E. O.; Child, H. R.; Koehler, W. C.; Wilkinson, M. K. *Phys. Rev.*, **1958**, *112*, 1132–1136.
- [317] McGuire, T. R.; Crapo, W. A. *J. Appl. Phys.*, **1962**, *33*, 1291–1292.
- [318] Palmer, A.; Jauch, W. *Solid State Commun.*, **1991**, *77*, 95–97.
- [319] Žemva, B.; Chacon, L.; Lutar, K.; Shen, C.; Allman, J.; Bartlett, N. *J. Fluorine Chem.*, **1995**, *71*, 195–196.
- [320] Junod, A.; Eckert, D.; Triscone, G.; Müller, J.; Reichardt, W. *J. Phys. Condens. Mat.*, **1989**, *1*, 8021–8034.
- [321] Bastow, T.; Whitfield, H.; Cockman, R. *Solid State Commun.*, **1981**, *39*, 325–328.
- [322] Kachi, S.; Kosuge, K.; Okinaka, H. *J. Solid State Chem.*, **1973**, *6*, 258–270.
- [323] Ueda, Y.; Kosuge, K.; Kachi, S. *Mater. Res. Bull.*, **1977**, *12*, 763–768.
- [324] Moon, R. M. *Phys. Rev. Lett.*, **1970**, *25*, 527.
- [325] Langenbuch, S.; Pieper, M. W.; Metcalf, P.; Honig, J. M. *Phys. Rev. B*, **1996**, *53*, R472–R475.
- [326] Ezhov, S. Y.; Anisimov, V. I.; Khomskii, D. I.; Sawatzky, G. A. *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, *83*, 4136–4139.
- [327] Held, K.; Keller, G.; Eyert, V.; Vollhardt, D.; Anisimov, V. I. *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, *86*, 5345–5348.
- [328] Qazilbash, M. M.; Schafgans, A. A.; Burch, K. S.; Yun, S. J.; Chae, B. G.; Kim, B. J.; Kim, H. T.; Basov, D. N. *Phys. Rev. B*, **2008**, *77*, 115121.
- [329] Dernier, P. D.; Marezio, M. *Phys. Rev. B*, **1970**, *2*, 3771–3776.
- [330] Warekois, E. P. *J. Appl. Phys.*, **1960**, *31*, 346S–347S.
- [331] Rozier, P.; Ratuszna, A.; Galy, J. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, *628*, 1236–1242.
- [332] Anisimov, V.; Izyumov, Y. *Electronic Structure of Strongly Correlated Materials, Springer Series in Solid-State Sciences*, Band 163, 2010.
- [333] Nakhal, S.; Hermes, W.; Ressler, T.; Pöttgen, R.; Lerch, M. *Z. Naturforsch.*, **2009**, *64b*, 281–286.

- [334] Weber, D.; Wessel, C.; Reimann, C.; Schwickert, C.; Müller, A.; Ressler, T.; Pöttgen, R.; Bredow, T.; Dronskowski, R.; Lerch, M. *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 8524–8529.
- [335] Wessel, C.; Reimann, C.; Müller, A.; Weber, D.; Lerch, M.; Ressler, T.; Bredow, T.; Dronskowski, R. *J. Comput. Chem.*, **2012**, *33*, 2102–2107.
- [336] Peintinger, M. F.; Oliveira, D. V.; Bredow, T. *J. Comput. Chem.*, **2013**, *34*, 451–459.
- [337] Pascale, F.; Zicovich-Wilson, C. M.; Lopez, F.; Civalleri, B.; Orlando, R.; Dovesi, R. *J. Comput. Chem.*, **2004**, *25*, 888–897.
- [338] Zicovich-Wilson, C. M.; Pascale, F.; Roetti, C.; Saunders, V. R.; Orlando, R.; Dovesi, R. *J. Comput. Chem.*, **2004**, *25*, 1873–1881.
- [339] Schwingenschlögl, U.; Eyert, V. *Ann. Phys.*, **2004**, *13*, 475–510.
- [340] O’Keeffe, M.; Hyde, B. in *Cation Ordering and Electron Transfer*, Gleitzer, C.; Goodenough, J.; Hyde, B.; O’Keeffe, M.; Weser, U., Ed. *Structure & Bonding*, Band 61, 77–144. Springer Berlin/Heidelberg, 1985.
- [341] Hyde, B. G.; Eyring, L. in *Rare Earth Research III*, Eyring, L., Ed. Gordon and Breach, New York, 1965.
- [342] O’Keeffe, M.; Andersson, S. *Acta Cryst. A*, **1977**, *33*, 914–923.
- [343] Mott, N. F. *Can. J. Phys.*, **1956**, *34*, 1356–1368.
- [344] Mott, N. F. *Phil. Mag.*, **1961**, *6*, 287–309.
- [345] Brandow, B. H. *Int. J. Quantum Chem.*, **1976**, *10*, 417–434.
- [346] Brandow, B. H. *Adv. Phys.*, **1977**, *26*, 651–808.
- [347] Hubbard, J. *Proc. R. Soc. Lon. Ser.-A*, **1963**, *276*, 238–257.
- [348] Brückner, W.; Oppermann, H.; Reichelt, W.; Terukow, J. I.; Tschudnowski, F. A.; Wolf, E. *Vanadiumoxide*, Akademie-Verlag, Berlin, 1983.
- [349] Vollhardt, D. *Ann. Phys.*, **2012**, *524*, 1–19.
- [350] Perucchi, A.; Baldassarre, L.; Postorino, P.; Lupi, S. *J. Phys. Condens. Mat.*, **2009**, *21*, 323202.
- [351] Vollhardt, D. *Physik Journal*, **2010**, *9*, 31–37.
- [352] Towler, M. D. Strongly Correlated Materials In Electronic Structure Theory, Theory of Condensed Matter Group, Cavendish Laboratory, Februar 1998.  
[http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/tmo/scm\\_talk.html](http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/tmo/scm_talk.html)
- [353] Kanamori, J. *Prog. Theor. Phys.*, **1963**, *30*, 275–289.
- [354] Zaanen, J.; Sawatzky, G. A.; Allen, J. W. *Phys. Rev. Lett.*, **1985**, *55*, 418–421.
- [355] Bocquet, A. E.; Mizokawa, T.; Morikawa, K.; Fujimori, A.; Barman, S. R.; Maiti, K.; Sarma, D. D.; Tokura, Y.; Onoda, M. *Phys. Rev. B*, **1996**, *53*, 1161–1170.
- [356] Svane, A.; Gunnarsson, O. *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, *65*, 1148–1151.
- [357] Towler, M. D.; Allan, N. L.; Harrison, N. M.; Saunders, V. R.; Mackrodt, W. C.; Aprà, E. *Phys. Rev. B*, **1994**, *50*, 5041–5054.
- [358] Eyert, V. *Ann. Phys.*, **2002**, *11*, 650–704.
- [359] Brandow, B. *J. Alloys Compd.*, **1992**, *181*, 377–396.
- [360] Mott, N. F.; Zinamon, Z. *Rep. Prog. Phys.*, **1970**, *33*, 881–940.
- [361] Towler, M. D. in *Computational Methods for Large Systems*, 117–166. John Wiley & Sons, Inc., 2011.

- [362] Towler, M. D. *phys. status solidi b*, **2006**, *243*, 2573–2598.
- [363] Needs, R. J.; Towler, M. D.; Drummond, N. D.; Ríos, P. L. *J. Phys. Condens. Mat.*, **2010**, *22*, 023201.
- [364] Wessel, C. *Quantenchemische Untersuchung metastabiler Oxide und Oxidnitride der Vanadium- und Chromgruppe*. Dissertation, RWTH Aachen, 2012.
- [365] Henzler, M.; Göpel, W. *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner, Stuttgart, 1991.
- [366] Tran, F.; Blaha, P.; Schwarz, K.; Novák, P. *Phys. Rev. B*, **2006**, *74*, 155108.
- [367] Prodan, I. D.; Scuseria, G. E.; Sordo, J. A.; Kudin, K. N.; Martin, R. L. *J. Chem. Phys.*, **2005**, *123*, 014703.
- [368] Barin, I.; Knacke, O. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, 1973.
- [369] Stull, D. R.; Prophet, H. *JANAF Thermochemical Tables*, Nat. Bur. Stand. (U.S.), Washington, D.C., 2. Aufl., 1971.
- [370] Reuter, K.; Scheffler, M. *Phys. Rev. B*, **2001**, *65*, 035406.
- [371] Reimann, C.; Weber, D.; Lerch, M.; Bredow, T. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 20164–20170.
- [372] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2. Aufl., 1997.
- [373] Page, Y. L.; Bordet, P.; Marezio, M. *J. Solid State Chem.*, **1991**, *92*, 380–385.
- [374] Horiuchi, H.; Morimoto, N.; Tokonami, M. *J. Solid State Chem.*, **1976**, *17*, 407–424.
- [375] Brewer, L.; Ebbinghaus, B. B. *Thermochim. Acta*, **1988**, *129*, 49–55.
- [376] Chudnovskii, F. A.; Terukov, E. I.; Khomskii, D. I. *Solid State Commun.*, **1978**, *25*, 573–577.
- [377] Hong, S.-H.; Åsbrink, S. *Acta Cryst. B*, **1982**, *38*, 713–719.
- [378] Yang, H.; Hazen, R. M. *J. Solid State Chem.*, **1998**, *138*, 238–244.
- [379] Bergerud, A.; Buonsanti, R.; Jordan-Sweet, J. L.; Milliron, D. J. *Chem. Mater.*, **2013**, *25*, 3172–3179.
- [380] Stefanovich, E. V.; Shluger, A. L.; Catlow, C. R. A. *Phys. Rev. B*, **1994**, *49*, 11560–11571.
- [381] Kaiser-Bischoff, I.; Boysen, H.; Scherf, C.; Hansen, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *7*, 2061–2067.
- [382] Orlando, R.; Pisani, C.; Roetti, C.; Stefanovich, E. *Phys. Rev. B*, **1992**, *45*, 592–601.
- [383] Stapper, G.; Bernasconi, M.; Nicoloso, N.; Parrinello, M. *Phys. Rev. B*, **1999**, *59*, 797–810.
- [384] Králik, B.; Chang, E. K.; Louie, S. G. *Phys. Rev. B*, **1998**, *57*, 7027–7036.
- [385] Eichler, A.; Kresse, G. *Phys. Rev. B*, **2004**, *69*, 045402.
- [386] Gennard, S.; Corà, F.; Catlow, C. R. A. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 10158–10170.
- [387] Ballabio, G.; Bernasconi, M.; Pietrucci, F.; Serra, S. *Phys. Rev. B*, **2004**, *70*, 075417.
- [388] Christensen, A.; Carter, E. A. *Phys. Rev. B*, **1998**, *58*, 8050–8064.
- [389] Ignatchenko, A.; Nealon, D. G.; Dushane, R.; Humphries, K. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, *256*, 57–74.

- [390] Orlando, R.; Pisani, C.; Ruiz, E.; Sautet, P. *Surf. Sci.*, **1992**, *275*, 482–492.
- [391] Grau-Crespo, R.; Hernández, N. C.; Sanz, J. F.; de Leeuw, N. H. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 10448–10454.
- [392] Alfredsson, M.; Catlow, C. R. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*, 6100–6108.
- [393] Bogicevic, A.; Wolverton, C.; Crosbie, G. M.; Stechel, E. B. *Phys. Rev. B*, **2001**, *64*, 014106.
- [394] Sakib Khan, M.; Saiful Islam, M.; Bates, D. R. *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 2299–2307.
- [395] Kröger, F. A.; Vink, H. J. *Solid State Physics*. Band 3, 307–435. Academic Press, 1956.
- [396] Lerch, M. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1996**, *79*, 2641–2644.
- [397] Valov, I.; Korte, C.; De Souza, R. A.; Martin, M.; Janek, J. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2006**, *9*, F23–F26.
- [398] Jeon, S.; Choi, C.-J.; Seong, T.-Y.; Hwang, H. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *79*, 245–247.
- [399] Valov, I.; De Souza, R. A.; Wang, C. Z.; Börger, A.; Korte, C.; Martin, M.; Becker, K.-D.; Janek, J. *J. Mater. Sci.*, **2007**, *42*, 1931–1941.
- [400] Bredow, T. *Phys. Rev. B*, **2007**, *75*, 144102.
- [401] Dovesi, R.; Saunders, V. R.; Roetti, C.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M.; Pascale, F.; Civalleri, B.; Doll, K.; Harrison, N. M.; Bush, I. J.; D'Arco, P.; Llunell, M. *CRYSTAL06 User's Manual*. University of Torino, 2006.
- [402] Zicovich-Wilson, C. M.; San Román, M. L.; Ramírez-Solís, A. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 2989–2995.
- [403] Müller, U. *Anorganische Strukturchemie*, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 6. Aufl., 2008.
- [404] Wells, A. F. *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 5. Aufl., 1984.
- [405] Clarke, S. J.; Michie, C. W.; Rosseinsky, M. J. *J. Solid State Chem.*, **1999**, *146*, 399–405.
- [406] Bredow, T.; Lerch, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, *630*, 2262–2266.
- [407] Baur, W. H.; Lerch, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1996**, *622*, 1729–1730.
- [408] Zerr, A.; Miehe, G.; Riedel, R. *Nat. Mater.*, **2003**, *2*, 185–189.
- [409] Hill, R. J.; Cranswick, L. M. D. *J. Appl. Cryst.*, **1994**, *27*, 802–844.
- [410] Gualtieri, A.; Norby, P.; Hanson, J.; Hriljac, J. *J. Appl. Cryst.*, **1996**, *29*, 707–713.
- [411] Bondars, B.; Heidemane, G.; Grabis, J.; Laschke, K.; Boysen, H.; Schneider, J.; Frey, F. *J. Mater. Sci.*, **1995**, *30*, 1621–1625.
- [412] Igawa, N.; Ishii, Y. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2001**, *84*, 1169–1171.
- [413] Málek, J.; Beneš, L.; Mitsuhashi, T. *Powder Diffr.*, **1997**, *12*, 96–98.
- [414] Martin, U.; Boysen, H.; Frey, F. *Acta Cryst. B*, **1993**, *49*, 403–413.
- [415] Ingel, R. P.; Lewis, D. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1986**, *69*, 325–332.
- [416] Lerch, M.; Füglein, E.; Wrba, J. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1996**, *622*, 367–372.
- [417] Chan, S.-K.; Fang, Y.; Grimsditch, M.; Li, Z.; Nevitt, M. V.; Robertson, W. M.; Zouboulis, E. S. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1991**, *74*, 1742–1744.

- [418] Nevitt, M. V.; Chan, S.-K.; Liu, J. Z.; Grimsditch, M. H.; Fang, Y. *Physica B*, **1988**, *150*, 230–233.
- [419] Desgreniers, S.; Lagarec, K. *Phys. Rev. B*, **1999**, *59*, 8467–8472.
- [420] Chase, M. W. Jr. *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, 4. Aufl., 1998.
- [421] Cox, J. D.; Wagman, D. D.; Medvedev, V. A. *CODATA Key Values for Thermodynamics*, Hemisphere Publishing Corp., New York, 1989.
- [422] Moriya, Y.; Navrotsky, A. *J. Chem. Thermodyn.*, **2006**, *38*, 211–223.
- [423] Navrotsky, A.; Benoist, L.; Lefebvre, H. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2005**, *88*, 2942–2944.
- [424] French, R. H.; Glass, S. J.; Ohuchi, F. S.; Xu, Y. N.; Ching, W. Y. *Phys. Rev. B*, **1994**, *49*, 5133–5142.
- [425] McComb, D. W. *Phys. Rev. B*, **1996**, *54*, 7094–7102.
- [426] Kisi, E. H.; Howard, C. J. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1998**, *81*, 1682–1684.
- [427] Bouvier, P.; Djurado, E.; Lucazeau, G.; Le Bihan, T. *Phys. Rev. B*, **2000**, *62*, 8731–8737.
- [428] Kandil, H. M.; Greiner, J. D.; Smith, J. F. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1984**, *67*, 341–346.
- [429] Cai, J.; Raptis, C.; Raptis, Y. S.; Anastassakis, E. *Phys. Rev. B*, **1995**, *51*, 201–209.
- [430] Mackrodt, W. C.; Woodrow, P. M. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1986**, *69*, 277–280.
- [431] Aleksandrov, V. I.; Osiko, V. V.; Prokhorov, A. M.; Tatarintsev, V. M. in *Current Topics in Materials Science*, Kaldis, E., Ed., Band 1, 421–480. North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1978.
- [432] Fabris, S.; Paxton, A. T.; Finnis, M. W. *Acta Mater.*, **2002**, *50*, 5171–5178.
- [433] Zavodinsky, V. G. *Phys. Solid State*, **2004**, *46*, 453–457.
- [434] Kilo, M.; Argirusis, C.; Borchardt, G.; Jackson, R. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, *5*, 2219–2224.
- [435] Kilo, M.; Jackson, R. A.; Borchardt, G. *Phil. Mag.*, **2003**, *83*, 3309–3325.
- [436] Krishnamurthy, R.; Yoon, Y.-G.; Srolovitz, D. J.; Car, R. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2004**, *87*, 1821–1830.
- [437] Kilo, M.; Taylor, M. A.; Argirusis, C.; Borchardt, G.; Lerch, M.; Kaitasov, O.; Lesage, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, *6*, 3645–3649.
- [438] Valov, I.; Luerssen, B.; Mutoro, E.; Gregoratti, L.; De Souza, R. A.; Bredow, T.; Günther, S.; Barinov, A.; Dudin, P.; Martin, M.; Janek, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 3394–3410.
- [439] Valov, I.; Janek, J. *Solid State Ionics*, **2006**, *177*, 1619–1624.
- [440] Harrison, N. M. Modeling the surface – The slab model, Tutorial for MSSC2000.
- [441] Reimann, C.; Bredow, T. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, **2009**, *903*, 89–99.
- [442] Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.*, **1970**, *19*, 553–566.
- [443] Giamello, E.; Paganini, M. C.; Chiesa, M.; Murphy, D. M.; Pacchioni, G.; Soave, R.; Rockenbauer, A. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 1887–1890.
- [444] Levy, M.; Fouletier, J.; Kleitz, M. *J. Electrochem. Soc.*, **1988**, *135*, 1584–1589.
- [445] Janek, J.; Korte, C. *Solid State Ionics*, **1999**, *116*, 181–195.

- [446] Weber, D. A. *Synthese und Charakterisierung neuer Oxide und Oxidnitride der Elemente der 5. und 6. Gruppe des Periodensystems*. Dissertation, Technische Universität Berlin, 2014.
- [447] Köster, A. M.; Calaminici, P.; Casida, M. E.; Flores-Moreno, R.; Geudtner, G.; Goursot, A.; Heine, T.; Ipatov, A.; Janetzko, F.; del Campo, J. M.; Patchkovskii, S.; Reveles, J. U.; Vela, A.; Salahub, D. R. deMon2k, Version 2.3.1, Cinvestav, Mexico-City, 2006.
- [448] Aroyo, M. I.; Perez-Mato, J. M.; Orobengoa, D.; Tasci, E.; de la Flor, G.; Kirov, A. *Bulg. Chem. Commun.*, **2011**, *43*, 183–197.
- [449] Aroyo, M. I.; Perez-Mato, J. M.; Capillas, C.; Kroumova, E.; Ivantchev, S.; Madariaga, G.; Kirov, A.; Wondratschek, H. *Z. Kristallogr.*, **2009**, *221*, 15–27.
- [450] Aroyo, M. I.; Kirov, A.; Capillas, C.; Perez-Mato, J. M.; Wondratschek, H. *Acta Cryst. A*, **2006**, *62*, 115–128.
- [451] Xu, Y.; Yamazaki, M.; Villars, P. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2011**, *50*, 11RH02.
- [452] Momma, K.; Izumi, F. *J. Appl. Cryst.*, **2011**, *44*, 1272–1276.
- [453] Kokalj, A. *Comp. Mater. Sci.*, **2003**, *28*, 155–168.



# Danksagungen

Mein größter Dank gilt Herrn Professor Dr. Thomas Bredow, der mir über viele Jahre mit unerschöpflicher Geduld zur Seite stand, sich auf jede Diskussion einließ und eigentlich auf jede Frage eine Antwort parat hatte, die mich weiterbrachte.

Meinen besonderen Dank möchte ich zudem Herrn Professor Dr. Frank Neese aussprechen für die Möglichkeit, am ORCA-Code mitzuarbeiten. Während der ECP-Implementierung und auch danach fanden meine Fragen zur Theoretischen Chemie hier stets Gehör. Für die Hilfe bei technischen Problemen in ORCA und anderswo danke ich zudem Frank Wennmohs.

Herrn Professor Dr. Stefan Grimme danke ich für die Übernahme des Zweitgutachens sowie für die kurzen, aber zielführenden Gespräche während der Kaffeepause.

Des Weiteren gilt mein Dank den übrigen Mitgliedern meiner Promotionskommission, Herrn Professor Dr. Christian Schön und Herrn Professor Dr. Ulrich Köpke.

Für die exzellente Zusammenarbeit im SPP 1415 danke ich

- Herrn Professor Dr. Martin Lerch
- Herrn Professor Dr. Richard Dronskowski
- Herrn Professor Dr. Thorsten Ressler

und ihren Arbeitsgruppen, insbesondere Claudia, Dominik und Alexander.

Für die schönen Jahre danke ich der Arbeitsgruppe Bredow und vor allem:

- Noel für die schöne Zeit in altem und neuem Gebäude und natürlich außerhalb davon
- Rana für unzählige Ratschläge, Diskussionen und Korrekturen
- Werner fürs Korrekturlesen, staubtrockene Kommentare, Kaffeepausen, und vieles mehr
- Michael ebenfalls für Korrekturen – die Zeit im R. 2.003 war kurz, aber großartig
- Immanuel, Katharina & Mirko, Marie, Kim, Thorsten, Eike, Cecilia & David
- nicht zu vergessen Florian, insbesondere für die Einführung in deMon2k

Ich danke außerdem Claudia Kronz für die organisatorische und kollegiale Unterstützung und Jens Mekelburger für den technischen Support. Desweiteren danke ich Herrn Dr. Stefan Borowski vom Regionalen Rechenzentrum der Universität zu Köln.

*In memoriam* an die spaßigen Zeiten in der Wegelerstr. 12 danke ich Christoph, Barbara, Simone und Kanthen.

Außerdem möchte ich noch den zahlreichen Personen, die mich außerhalb der Uni unterstützt und motiviert haben, meinen Dank aussprechen: Ute, Thomas, Stefan, Thalke, Julia, Frank, Christian, Anette, Nicole, Alex, Susi – vielen Dank!

Schließlich richtet sich mein Dank an meine Familie und vor allem an meine Eltern, die mich all die Jahre unterstützt haben.