
Elektronenstruktur von Molekülkristallen

Anwendung quantenchemischer Methoden und Entwicklung neuer
Modelle

DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Michael F. Peintinger

aus

Bruck an der Mur (Österreich)

Bonn 2013

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

1. Gutachter:

Prof. Dr. Thomas BREDOW

2. Gutachter:

Prof. Dr. Stefan GRIMME

Tag der Promotion: 25.10.2013

Erscheinungsjahr: 2013

IN DER DISSERTATION EINGEBUNDEN:

Zusammenfassung

Man braucht nichts im Leben zu fürchten,
man muss nur alles verstehen.

Marie Curie

Danksagungen

Es ist mir eine große Freude allen, die mich bei dieser Dissertation in den letzten vier Jahren unterstützt haben, meinen Dank auszusprechen.

Immerwährende Dankbarkeit gilt meinem Doktorvater Professor Thomas Bredow. Von ihm habe ich alles über Festkörperchemie gelernt. Er hat mir die Möglichkeit gegeben, mich an vielen unterschiedlichen Projekten auszutoben. Seine Tür war stets offen und ohne seine Geduld und Unterstützung wären die nachfolgenden Seiten leer.

Mein Dank gilt der gesamten Arbeitsgruppe Bredow. Besonders hervorheben möchte ich die fantastische Zusammenarbeit bei der Erstellung der Festkörperbasen mit Daniel Vilela Oliveira und der Entwicklung des AICCM-Programms mit Thorsten Claff und Katharina Krause.

Bei Mirko Bauer und Christoph Reimann möchte ich mich für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken.

Herrn Professor Beck und seiner Arbeitsgruppe gilt mein Dank für die spannenden Diskussionen und den regen Austausch im gemeinsamen Projekt im Sonderforschungsbereich 813.

Vielen Dank an Professor Stefan Grimme und Jan Gerit Brandenburg für die tolle Zusammenarbeit.

Besonderer Dank gilt Professor Roberto Dovesi, meinem guten Freund Roberto Orlando und Bartolomeo Civalleri. Der Aufenthalt in Turin und die Arbeit am CRYSTAL-Programm waren und sind besonders spannend.

Für den prägenden Forschungsaufenthalt in Mexiko und zahllose Diskussionen möchte ich mich bei Professor Andreas Köster und Gerald Geudtner bedanken.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Frau bedanken. Es ist nicht möglich, das Verständnis, die Geduld und Unterstützung, welche sie mir während der langen Nächte am Computer entgegengebracht hat auch nur in erster Näherung zu würdigen. Danke.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden bewährte periodische und moderne Multireferenz-Methoden zur Beschreibung der Elektronenstruktur von Molekülkristallen angewendet sowie ein alternativer Ansatz, das *ab initio* zyklische Clustermodell, entwickelt.

Da quantenchemische Rechnungen mit dem Superezellenmodell mit Gaußschen Basissätzen es bisher erforderten, einen Basissatz für das zu untersuchende System anzupassen, wurde zunächst der erste konsistente und allgemein anwendbare Gaußsche Basissatz für periodische Rechnungen für die ersten drei Reihen des Periodensystems vorgestellt. Diese Basissätze wurden für einen Referenzsatz an Verbindungen mit Elementen in verschiedenen Bindungssituationen, inklusive Metalle, variational optimiert. Dadurch wird eine stabile SCF-Konvergenz und eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten für eine große Vielfalt an Elementen sichergestellt. Die optimierten Basissätze wurden in die aktuelle Entwickler-Version des CRYSTAL-Programms implementiert und vereinfachen dadurch die Anwendung des Programms deutlich. Rechnungen mit Hybridfunktionalen in der vorgestellten Basis zusammen mit dem „gCP“-Schema zur Korrektur des Basissatz-Superpositionsfehlers und der DFT-D3-Dispersionskorrektur stellen somit ein gutes Arbeitsverfahren für periodische Rechnungen mit dem Superezellenmodell dar.

Im zweiten Teil wurde die Elektronenstruktur der Molekülkristalle mit periodischen quantenchemischen Methoden untersucht. Thianthren-Hexafluorphosphat sowie Selenanthren-Tetrachloridoaluminat, die Dimere von Radikalkationen des Thianthrens bzw. Selenanthrens enthalten, wurden als Halbleiter mit kleinen Bandlücken klassifiziert. Auf geladene Cluster wurden Multireferenz-Methoden, die statische und dynamische Elektronenkorrelation beschreiben, angewendet und der elektronische Grundzustand bestimmt. Durch die Kopplung der einfach besetzten Molekülorbitale des Thianthren- bzw. Selenanthren-Radikalkations werden 2-Elektronen-4-Zentren-Bindungen ausgebildet. Obwohl die Ringsysteme über Dispersionswechselwirkungen zusätzlich stabilisieren, sind die Dimere aufgrund der elektrostatischen Abstoßung der Radikalkationen in der Gasphase metastabil. Die Bildung der Dimere in Festkörperreaktionen wird auf Kristallfeldeffekte zurückgeführt.

Die Bindungen der geladenen Thianthren-Trimere in $(\text{TA})_3[\text{Al}_2\text{Cl}_7]_2$ werden im Wesentlichen durch langreichweitige Wechselwirkungen der Orbitale an den Schwefel- bzw. Selenatomen der äußeren Moleküle bestimmt. Die Thianthren-Trimer-Dikationen, die auch in Molekülkristallen experimentell bei der Reaktion von Thianthren mit Aluminiumchlorid gebildet werden, erweisen sich als stabil in der Gasphase. Die experimentell

in der analogen Reaktion nicht beobachteten Selenanthren-Trimer-Dikationen erweisen sich dagegen nur als metastabil. Die höhere Stabilität der geladenen Trimere im Vergleich zu den geladenen Dimeren folgt aus der abgeschwächten elektrostatischen Abstoßung der Radikalkationen.

Kürzlich synthetisierte Systeme, die aus Radikalkationen des Tetrathiafulvalens bestehen, wurden daraufhin untersucht, ob bei der Festkörperreaktion die Spinzentren erhalten bleiben und diese somit multifunktionale Materialien darstellen. Periodische Bandstruktur-Rechnungen zeigen, dass es sich aufgrund senkrecht zum Kationenstapel orientierter Tetrathiafulvalen-Radikale bei $(\text{TTF})_3(\text{C}_2\text{N}_5)_2$ um einen magnetischer Halbleiter mit kleiner Bandlücke handelt. Ein Vergleich von Tetrathiafulvalen mit seinem Isomer Tetrathiatetrahydronaphthalin zeigt, dass letzteres sich nicht für die Synthese magnetischer Halbleiter eignet. Analoge Vergleiche können zukünftigen Arbeiten dabei helfen, geeignete Moleküle für multifunktionale Materialien zu finden.

Um den Grundstein für zukünftige Untersuchungen von Molekülkristallen mit modernen periodisch-quantenchemischen Methoden zu legen, wurde im letzten Abschnitt dieser Arbeit die Entwicklung und Implementierung des zyklischen Clustermodells (CCM) auf *ab initio*-Niveau vorgestellt.

Im CCM werden die zyklischen Born-von-Kármán-Randbedingungen direkt auf einen freien Cluster angewendet. Die lokale Umgebung jedes einzelnen Atoms wird durch eine fiktive zyklische Anordnung der Atome des Clusters ersetzt. So werden Wechselwirkungen von Atomen in der Referenzzelle mit virtuellen Atomen immer wieder auf Wechselwirkungen zwischen Atomen des fiktiv zu einem Ring geschlossenen Clusters zurückgeführt. Im Vergleich zu vorherigen Implementierungen des CCM ist im *ab initio*-Fall eine Vergrößerung des Wechselwirkungsradius notwendig. Wechselwirkungen des Referenzatoms mit Atomen, die sich auf der Grenze des lokalen Wechselwirkungsbereichs befinden, treten mehrfach auf und sind im allgemeinen Fall gerichtet. Diese Wechselwirkungen werden entsprechend der Anzahl an translationsäquivalenten Atomen in der Wigner-Seitz-Superzelle gewichtet. Das Wichtungsschema stellt Ladungsneutralität sicher und erhält die Punktsymmetrie. Für Drei- und Vierzentrenwechselwirkungen wurde ein Wichtungsschema, welches auf die Zweizentrenwechselwirkungen zurückgeführt werden kann, abgeleitet. Die Ableitung ist allgemein gültig und nicht auf den eindimensionalen Fall beschränkt und daher auch auf den zwei- und dreidimensionalen Fall anwendbar.

Das Modell wurde in dem eigens dafür entwickelten Programm „AICCM“ implementiert. Testrechnungen an Modellsystemen zeigen, dass das *ab initio*-CCM die Ergebnisse des Superzellenmodells exakt reproduziert. Somit stellt sie eine Realraum-Alternative zu blochfunktionsbasierten Ansätzen dar.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-------------|
| Abbildungsverzeichnis | V |
| Tabellenverzeichnis | VIII |
| Publikationsliste | XI |
| Posterpräsentationen | XII |
| 1. Einleitung | 1 |
| 1.1. Auf dem Weg zur organischen Elektronik | 1 |
| 1.2. Von organischer Elektronik zur Spintronik | 2 |
| 1.3. Quantenchemische Festkörper-Methoden | 2 |
| 2. Kristallgitter und Kristallsymmetrie | 4 |
| 2.1. Kristallsysteme | 4 |
| 2.2. Bravais-Gitter | 4 |
| 2.3. Das reziproke Gitter | 5 |
| 2.4. Zusammenhang zwischen direktem und reziprokem Raum | 5 |
| 2.5. Wigner-Seitz-Zellen und Brillouin-Zonen | 5 |
| 2.6. Eigenschaften des reziproken Gitters | 6 |
| 3. Die LCAO-Methode für periodische Systeme | 8 |
| 3.1. Blochtheorem | 8 |
| 3.2. Zyklische Randbedingungen | 9 |
| 3.3. LCAO-Ansatz für Blochfunktionen | 12 |
| 3.4. Normierung der Blochfunktionen | 13 |
| 3.5. Von Atomorbitalen zur periodischen Wellenfunktion | 13 |
| 3.6. Ladungsdichteverteilung periodischer Systeme | 13 |
| 3.7. Periodische Hartree-Fock-Gleichungen | 15 |
| 3.7.1. Gittersummen | 15 |
| 3.7.2. Die elektronische Gesamtenergie pro Einheitszelle | 18 |

| | |
|--|-----------|
| 3.7.3. Spezielle Punkte in der Brillouin-Zone | 18 |
| 3.8. Dichtefunktionaltheorie | 19 |
| 4. Konsistente Gaußsche Basissätze für Festkörperrechnungen | 21 |
| 4.1. Basissätze in der Quantenchemie | 21 |
| 4.2. Molekulare Gaußsche Basissätze im Festkörper | 22 |
| 4.3. Optimierung von Basissätzen für periodische Rechnungen | 23 |
| 4.4. Qualitätsbestimmung | 26 |
| 4.4.1. Ionische Systeme | 27 |
| 4.4.2. Halbleiter | 31 |
| 4.4.3. Übergangsmetalloxide | 34 |
| 4.4.4. Metalle | 34 |
| 4.4.5. Thermochemie | 37 |
| 4.4.6. Hartree-Fock-Rechnungen | 38 |
| 4.5. Zusammenfassung und Ausblick | 39 |
| 5. Elektronenkorrelation | 41 |
| 5.1. Møller–Plesset-Störungstheorie | 41 |
| 5.2. Statische und dynamische Elektronenkorrelation | 43 |
| 5.2.1. Konfigurationswechselwirkungs-Methoden | 43 |
| 5.2.2. Natürliche Orbitale | 44 |
| 5.2.3. Multikonfigurations-Ansatz | 45 |
| 5.2.4. Vollständige Konfigurationswechselwirkung im aktiven Raum | 45 |
| 5.2.5. Störungstheorie mit der CAS-Wellenfunktion | 46 |
| 6. Molekülkristalle aus Thianthren- und Selenanthren-Radikalen | 50 |
| 6.1. Einführung | 50 |
| 6.2. Elektronenstruktur von DT, TA, DSe und SeA | 51 |
| 6.3. Radikalsalze | 52 |
| 6.3.1. Thiantren-Hexafluorphosphat | 53 |
| 6.3.2. Selenanthren-Tetrachloridoaluminat | 53 |
| 6.3.3. Tris(thianthren)–Bis(heptachloridodialuminat) | 54 |
| 6.4. Geladene Stapelstrukturen in der Gasphase | 56 |
| 6.4.1. Radikal-Dimere | 56 |
| 6.4.2. Radikal-Trimere | 60 |
| 6.4.3. Einfluss des Madelung-Potentials auf die Singulett-Triplett-Aufspaltung | 63 |
| 6.5. Zusammenfassung | 64 |

| | |
|---|-----------|
| 7. Elektronenstruktur geladener TTF-Stapel in Molekülkristallen | 65 |
| 7.1. Einführung | 65 |
| 7.2. Elektronenstruktur von TTF, TTTHN und DT-TTF | 66 |
| 7.2.1. Radikalkationen von TTF, TTTHN und DT-TTF | 66 |
| 7.2.2. Dikationen von TTF, TTTHN und DT-TTF | 67 |
| 7.3. Molekülkristalle | 68 |
| 7.3.1. Radikalkationensalze des TTF mit dem Cyanotetrazolat-Anion . . | 68 |
| 7.3.2. Tetrathiafulvalen-Hexachloro-Zirconiumat | 71 |
| 7.4. Geladene Dimere von TTF und TTTHN | 71 |
| 7.4.1. Abhängigkeit der Singulett-Triplett-Aufspaltung vom Rotations- winkel | 74 |
| 7.5. Geladene Trimere von TTF | 74 |
| 7.6. Zusammenfassung | 75 |
| 8. Das Zyklische Clustermodell | 77 |
| 8.1. Festkörperrechnungen mit molekularer Referenz | 77 |
| 8.2. Implementierungen des zyklischen Clustermodells | 77 |
| 8.3. Vom freien Cluster zum periodischen Modell | 78 |
| 8.3.1. Cluster als Einheitszellen | 78 |
| 8.3.2. Zyklische Randbedingungen | 79 |
| 8.3.3. Wechselwirkungsbereich der Atome im CCM | 79 |
| 8.3.4. Anzahl der \mathbf{k} -Punkte im Cluster | 80 |
| 8.3.5. Zusammenhang von SCM und CCM | 81 |
| 8.4. Das CCM auf <i>ab initio</i> -Niveau | 82 |
| 8.4.1. Zweizentren-Wechselwirkungen | 82 |
| 8.4.2. Dreizentren-Wechselwirkungen | 84 |
| 8.4.3. Vierzentren-Wechselwirkungen | 86 |
| 8.4.4. Hartree-Fock-CCM-Gesamtenergie | 88 |
| 8.5. Implementierung der zyklischen Hartree-Fock-Methode | 88 |
| 8.5.1. Die „Atomic Simulation Environment“ | 88 |
| 8.5.2. Das AICCM-Programmpaket | 89 |
| 8.5.3. Implementierung der zyklischen Randbedingungen | 89 |
| 8.5.4. Verwendung externer Bibliotheken | 90 |
| 8.6. Rechnungen an Modellsystemen | 91 |
| 8.6.1. Die periodische Wasserstoffmolekül-Kette | 91 |
| 8.6.2. Kritische Eigenwerte der Überlappungsmatrix | 92 |
| 8.6.3. Basissätze | 92 |

| | |
|--|------------|
| 8.6.4. Die äquidistante Wasserstoffkette | 93 |
| 8.7. Zusammenfassung und Ausblick | 93 |
| 9. Zusammenfassung und Ausblick | 96 |
| A. Gaußsche Basisfunktionen | 98 |
| A.1. Kartesische Gauß-Funktionen | 98 |
| A.2. Spährische Gauß-Funktionen | 98 |
| A.3. Das Gaußsche Produkttheorem | 98 |
| B. Informationen zu Kapitel 4 | 99 |
| B.1. Vergleich der Gesamtenergien von CRYSTAL- und pob-Basissätzen | 99 |
| C. Informationen zu Kapitel 6 | 102 |
| C.1. Bandstrukturen | 102 |
| D. Informationen zu Kapitel 7 | 103 |
| Literaturverzeichnis | 103 |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|--|----|
| 2.1. Wigner-Seitz Zelle | 6 |
| 3.1. Eindimensionales periodisches Potential | 8 |
| 3.2. Reduktion auf die IBZ | 11 |
| 4.1. Relativer Fehler der berechneten Gitterkonstanten kubischer, ionischer Systeme in Bezug auf das Experiment. | 29 |
| 4.2. Relativer Fehler der berechneten Gitterkonstanten hexagonaler, ionischer Systeme in Bezug auf das Experiment. | 29 |
| 4.3. Relativer Fehler der berechneten Gitterkonstanten orthorhombischer, ionischer Systeme in Bezug auf das Experiment. | 30 |
| 4.4. Relativer Fehler der berechneten Gitterkonstanten kubischer Halbleiter in Bezug auf das Experiment. | 32 |
| 4.5. Relativer Fehler der berechneten Gitterkonstanten hexagonaler Halbleiter in Bezug auf das Experiment. | 32 |
| 4.6. Relativer Fehler der berechneten Gitterkonstanten kubischer Übergangsmetalloxide in Bezug auf das Experiment. | 35 |
| 4.7. Relativer Fehler der berechneten Gitterkonstanten hexagonaler und tetragonaler Übergangsmetalloxide in Bezug auf das Experiment. | 35 |
| 5.1. Singulett- und Triplett-Konfigurations-Zustandsfunktionen | 44 |
| 5.2. CASSCF(2,3) | 45 |
| 6.1. Nummerierung der Atome der Monomere | 50 |
| 6.2. Berechnete (CASSCF(5,6)-SC-NEVPT2, def2-TZVP) natürliche Orbitale von DT^{+} und TA^{+} mit einer Besetzungszahl (BZ) von 1.0. Die entsprechenden Orbitale von DS^{+} und SeA^{+} besitzen eine fast identische Form. | 53 |
| 6.3. $(TA)_2[PF_6]_2$ | 54 |
| 6.4. Einheitszelle von $(TA)_3[Al_2Cl_7]_2$ | 55 |
| 6.5. NO-Diagramme von $DT_{2,p}^{2+}$ und $DT_{2,c}^{2+}$ | 59 |
| 6.6. NO-Diagramme von $TA_{2,p}^{2+}$ und $TA_{2,c}^{2+}$ | 59 |

| | |
|---|----|
| 6.7. Abhängigkeit der Singulett-Triplett-Aufspaltung vom Rotationswinkel in TA_2^{2+} | 60 |
| 6.8. Strukturen von $\text{TA}_{3,p/c}^{2+}$ $\text{SeA}_{3,p/c}^{2+}$ in der Gasphase | 61 |
| 6.9. Natürliche Orbitale von $\text{TA}_{3,p/c}^{2+}$ | 63 |
| 7.1. Nummerierung der Atome | 66 |
| 7.2. Strukturen von TTTHN in der Gasphase | 66 |
| 7.3. Die Abbildung zeigt die den höchsten besetzten Molekülorbitalen entsprechenden natürlichen Orbitale von TTF und TTTHN, sowie deren Radikalkationen und Dikationen (SCS-MP2/TZVP). | 67 |
| 7.4. Radikalkationensalze von TTF^{+} mit C_2N_5^- | 69 |
| 7.5. Spindichte in $(\text{TTF})_3(\text{C}_2\text{N}_5)_2$ | 70 |
| 7.6. 2x2x2 Superzelle von $(\text{TTF})_3[\text{ZrCl}_6]$ | 71 |
| 7.7. Berechnete Dissoziationsenergien (LPNO-CCSD/TZVP) verschiedener optimierter (SCS-MP2/TZVP) TTTHN_2^{2+} -Geometrien im Singulett-Zustand. Null entspricht der Gesamtenergie zweier isolierter Radikalkationen im Dublett-Zustand (TTTHN^+). Energien sind in eV angegeben. | 72 |
| 7.8. Berechneten Dissoziationsenergien (LPNO-CCSD/TZVP) verschiedener optimierter (SCS-MP2/TZVP) TTF_2^{2+} -Geometrien im Singulett-Zustand. Null entspricht der Gesamtenergie zweier isolierter Radikalkationen im Dublett-Zustand (TTF^+). Energien sind in eV angegeben. | 73 |
| 7.9. Optimierte Strukturen von TTF_3^{2+} | 73 |
| 7.10. Abhängigkeit der Singulett-Triplett-Aufspaltung vom Rotationswinkel in TTF_2^{2+} | 75 |
| 7.11. Optimierte Strukturen von TTF_3^{2+} | 76 |
| 7.12. Höchste besetzte Orbitale von TTF_3^{2+} | 76 |
| 8.1. Implementierungen des zyklischen Clustermodells | 78 |
| 8.2. Von der Wigner-Seitz-Zelle zum zyklischen Cluster | 80 |
| 8.3. Zweizentren-Wechselwirkungen im CCM | 83 |
| 8.4. Dreizentren-Wechselwirkungen im <i>ab initio</i> CCM | 85 |
| 8.5. Vierzentren-Wechselwirkungen im <i>ab initio</i> CCM | 86 |
| 8.6. AICCM [257] | 89 |
| 8.7. Eindimensionaler H_4 -Cluster | 91 |
| 8.8. Höchstes besetztes Kristallorbital des H_8 -Clusters, berechnet mit AICCM in der STO3G Basis | 92 |
| 8.9. CCM: Kritische Eigenwerte der Überlappungsmatrix | 93 |

| | |
|---|-----|
| 8.10. H_6 Kristallorbital-Diagramm des zyklischen H_6 Clusters berechnet mit AICCM. | 94 |
| C.1. Bandstruktur von $(TA)_3[Al_2Cl_7]_2$ | 102 |
| D.1. Die Abbildung zeigt das dem SOMO entsprechende NO von DT-TTF ⁺ | 103 |
| D.2. Die Abbildung zeigt das dem LUMO entsprechende NO von TTF ²⁺ | 103 |
| D.3. Cyanotetrazolat-Anion ($C_2N_5^-$) | 103 |
| D.4. Spindichte in $(TTF)_3(C_2N_5)_2$. Die Einheitszelle befindet sich im Quintett-Zustand. | 104 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|--|----|
| 4.1. Vergleich der Anzahl an Basisfunktionen (Gruppen 1 und 2) in pob-TZVP-, def2-TZVP- und einem ausgewählten CRYSTAL-Basissatz | 24 |
| 4.2. Vergleich der Anzahl an Basisfunktionen (Gruppen 13 und 17) in pob-TZVP-, def2-TZVP- und einem ausgewählten CRYSTAL-Basissatz | 25 |
| 4.3. Vergleich der Anzahl an Basisfunktionen (Gruppen 3 und 12) in pob-TZVP-, def2-TZVP- und einem ausgewählten CRYSTAL-Basissatz | 26 |
| 4.4. Experimentell bestimmte und berechnete Gitterkonstanten für ionische Systeme aus dem Testsatz, berechnet mit CRYSTAL- und pob-TZVP-Basissätzen. Die Gitterparameter sind in Å angegeben. | 27 |
| 4.5. Experimentell bestimmte und berechnete Gitterkonstanten ausgewählter ionischer, hexagonaler Systeme, berechnet mit CRYSTAL- und pob-TZVP-Basissätzen. Ein Bindestrich zeigt an, dass der SCF nicht konvergiert ist. Ein Stern zeigt an, dass kein Allelektronen-Basissatz verfügbar ist. Die Gitterparameter sind in Å angegeben. | 28 |
| 4.6. Experimentell bestimmte und berechnete Gitterkonstanten ausgewählter ionischer, orthorhombischer Systeme, berechnet mit CRYSTAL- und pob-TZVP-Basissätzen. Ein Stern zeigt an, dass kein Allelektronen-Basissatz verfügbar ist. Die Gitterparameter sind in Å angegeben. | 28 |
| 4.7. Experimentell bestimmte und berechnete Gitterkonstanten für ionische Systeme aus dem Testsatz, berechnet mit CRYSTAL-, pob-TZVP- und pob-TZVPP-Basissätzen. Die Gitterparameter sind in Å angegeben. . . . | 31 |
| 4.8. Experimentell bestimmte und berechnete Gitterkonstanten ausgewählter kubischer Halbleiter und kovalenter Systeme, berechnet mit CRYSTAL- und pob-TZVP-Basissätzen. Ein Stern zeigt an, dass kein Allelektronen-Basissatz verfügbar ist. Die Gitterparameter sind in Å angegeben. | 33 |

| | |
|--|----|
| 4.9. Experimentell bestimmte und berechnete Gitterkonstanten ausgewählter kubischer Halbleiter und kovalenter Systeme, berechnet mit CRYSTAL- und pob-TZVP-Basissätzen. Ein Bindestrich zeigt an, dass die Strukturoptimierung fehlgeschlagen ist. Ein Stern zeigt an, dass kein Allelektronen-Basissatz verfügbar ist. Die Gitterparameter sind in Å angegeben. | 34 |
| 4.10. Experimentell bestimmte und berechnete Gitterkonstanten ausgewählter kubischer Übergangsmetalloxide, berechnet mit CRYSTAL- und pob-TZVP-Basissätzen. Die Gitterparameter sind in Å angegeben. | 36 |
| 4.11. Experimentell bestimmte und berechnete Gitterkonstanten ausgewählter hexagonaler Übergangsmetalloxide, berechnet mit CRYSTAL- und pob-TZVP-Basissätzen. Die Gitterparameter sind in Å angegeben. | 36 |
| 4.12. Experimentell bestimmte und berechnete Gitterkonstanten ausgewählter kubischer Metalle, berechnet mit CRYSTAL- und pob-TZVP-Basissätzen. Ein Bindestrich zeigt an, dass die Optimierung der Gitterkonstanten fehlgeschlagen ist. Die Zahl in Klammern gibt den Orbitalexponenten der eingefügten Funktion an. Die Gitterparameter sind in Å angegeben. | 38 |
| 4.13. Experimentelle und mit CRYSTAL- und pob-TZVP-Basissätzen berechnete Atomisierungsenthalpien ausgewählter ionischer kubischer Verbindungen. Die Energien sind in $\frac{kJ}{mol}$ angegeben. | 39 |
| 4.14. Vergleich experimenteller und mit der Hartree-Fock-Methode berechneter Gitterkonstanten, mit einem ausgewählten CRYSTAL-Standardbasissatz und dem pob-TZVP-Basissatz. Gitterkonstanten sind in Å angegeben. | 40 |
| 6.1. Experimentelle und berechnete (SCS-MP2/TZVP) Winkel der Biegung von DT, TA, DSe und SeA. | 51 |
| 6.2. Ionisierungsenergien von DT, TA, DSe und SeA | 52 |
| 6.3. Ausgewählte experimentelle und berechnete Strukturparameter von $(TA)_2[AlCl_4]_2$. Längen sind in Å angegeben. | 54 |
| 6.4. Ausgewählte experimentelle und berechnete Strukturparameter von $(TA)_3[Al_2Cl_7]_2$. Längen sind in Å angegeben. | 55 |
| 6.5. Bindungslängen und Dissoziations-Energien in DT_2^{2+} , TA_2^{2+} , DSe_2^{2+} und SeA_2^{2+} | 57 |
| 6.6. Berechnete Schichtabstände (ILD, $(X-X-X)/2$, $X = S, Se$) und Dissoziationsenergien der parallelen und „crossed“ Trimere DT_3^{2+} , TA_3^{2+} , DSe_3^{2+} und SeA_3^{2+} . Längen sind in Å und Energien in eV angegeben. | 62 |
| 6.7. Abhängigkeit der Singulett-Triplett-Aufspaltung in $TA_{3,p}^{2+}$ vom Madelung-Potential in $TA_3Al_2Cl_7$ | 64 |

| | |
|---|-----|
| 7.1. Experimentelle und berechnete erste (zweite) adiabatische IP_a Ionisierungsenergie (eV) von TTF, TTTHN und DT-TTF in der Gasphase. . . . | 67 |
| 8.1. Wichtungsschema für das Dreizentren-Integral $I_{\mu\nu C}$ | 85 |
| 8.2. Wichtungsschema für Vierzentren-Elektronenintegrale $(\mu\nu \rho\sigma)$ | 87 |
| 8.3. Konvergenz der Gesamtenergie mit Bezug auf die CCM-Clustergröße. Berechnet mit AICCM (HF/STO-3G). Energien sind in Hartree angegeben. | 91 |
| 8.4. Konvergenz der Hartree-Fock Energie in Bezug auf Integral-Abbruchschranken (ITOL) und \mathbf{k} -Punkten (SHRINK), berechnet mit CRYSTAL09(HF/STO-3G). Energien sind in Hartree angegeben. | 92 |
| 8.5. Konvergenz der Gesamtenergie mit Bezug auf die Clustergröße. Energien sind in Hartree angegeben. Berechnet mit AICCM (HF/DZVP). | 93 |
| 8.6. Orbitalenergien für den zyklischen H_6 Cluster | 94 |
| 8.7. Koeffizienten der Kristallorbitale des zyklischen H_6 Clusters, berechnet mit AICCM (HF/STO-3G). | 94 |
| B.1. Gesamtenergie pro Einheitszelle für ausgewählte kubische Verbindungen, berechnet mit dem Hybridfunktional PW1PW mit CRYSTAL- und pob-TZVP-Basissätzen. ΔE gibt den Energieunterschied für CRYSTAL- und pob-TZVP-Basis, $\Delta E'$ den für CRYSTAL- und pob-TZVPP-Basis an. Ein Stern zeigt an, dass kein Allelektronen-Basissatz verfügbar ist. Die Energien sind in Hartree angegeben. | 99 |
| B.2. Gesamtenergie pro Einheitszelle für ausgewählte kubische Verbindungen, berechnet mit CRYSTAL- und pob-TZVP-Basen mit der HF-Methode. Ein Bindestrich zeigt an, dass die Strukturoptimierung fehlgeschlagen ist. Die Energien sind in Hartree angegeben. | 101 |

Publikationsliste

PUBLIKATIONEN IN ZUSAMMENHANG MIT DIESER ARBEIT

- [1] Peintinger, M. F.; Oliveira, D. V.; Bredow, T. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 451–459.
 - [2] Tjahjanto, R. T.; Peintinger, M. F.; Bredow, T.; Beck, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 3625–3635.
 - [3] Peintinger, M. F.; Beck, J.; Bredow, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 18702–18709.
-

Posterpräsentationen

- [1] Peintinger, M. F.; Bredow, T. The Cyclic Cluster Model at Hartree-Fock Level., Poster, 48th Symposium on Theoretical Chemistry, 2012.
- [2] Peintinger, M. F.; Bredow, T. Progress in the Development of the Cyclic Cluster Model at Ab Initio Level., Poster, CMD-24, ECOSS-29, CMMP-12 and ECSCD-11, 2012.
- [3] Peintinger, M. F.; Bredow, T. Structure Prediction of Organic Magnetic Semiconductors from *First Principles*., Posterbook, SFB 813 „Chemistry at Spin Centers“ Workshop 2011, 2011.
- [4] Thorsten Claff, M. F. P.; Bredow, T. Cyclic Cluster Implementation of DFTB/SCC-DFTB., Poster, WE-Heraeus Summer School for Physics 2011, 2011.
- [5] Peintinger, M. F.; Bredow, T. Ab Initio Cyclic Cluster Model., Poster, WE-Heraeus Summer School for Physics 2011, 2011.
- [6] Peintinger, M. F.; Bredow, T. Towards a Design of Magnetic Organic Semiconductors., Posterbook, International Symposium 2010 „Chemistry at Spin Centers“, 2010.
- [7] Peintinger, M. F.; Bredow, T. Ab initio Study of $\text{TA}[\text{PF}_6]$ and $\text{TA}_3[\text{Al}_2\text{Cl}_7]_2$: DFT and Beyond., Poster, CAMd Summer school 2010, 2010.
- [8] Peintinger, M. F.; Bredow, T. Electronic structure of molecular solids., Poster, SFB 813 „Chemistry at Spin Centers“ Workshop 2009, 2009.

1. Einleitung

1.1. Auf dem Weg zur organischen Elektronik

Die durch die Erfindung des Transistors^a eingeleitete „Digitale Revolution“ gegen Ende des 20. Jahrhunderts hat einen Wandel in fast allen Lebensbereichen bewirkt. Seit der Jahrtausendwende beginnen organische Halbleiter eine erneute Revolution in der Mikroelektronik einzuläuten [1]. Streng genommen sind diese Materialien nicht neu. Die ersten Untersuchungen an Molekülkristallen zur Photoleitfähigkeit von Anthracen wurden bereits zu Beginn des letzten Jahrhunderts durchgeführt [2, 3]. Angespornt von der Entdeckung der Elektrolumineszenz in organischen Kristallen [4, 5] in den 1960er Jahren begann die intensive Erforschung solcher Verbindungen. In den 1970er Jahren gelangen durch die Synthese von Ladungstransfersalzen mit supraleitenden Eigenschaften sowie der kontrollierten Dotierung konjugierter Polymere^b wichtige Durchbrüche [6]. Ein Jahrzehnt später wurde Elektrolumineszenz auch in konjugierten Polymeren nachgewiesen und kurz danach der erste organische Feldeffekt-Transistor (OFET) entwickelt [7]. Die Anwendungen reichen von organischen Solarzellen (OPVCs, engl. organic photovoltaic cells) [8, 9], über organische Leuchtdioden (OLEDs, engl. organic light emitting diodes) [10] bis zu Funkchips (RFIDs, engl. radio frequency identification), die für Nahfeldkommunikation (engl. Near Field Communication, NFC) in kontaktlosen Bezahlssystemen oder Mobiltelefonen genutzt werden.

Man unterscheidet grob zwischen zwei Verbindungsklassen, Polymeren mit konjugiertem π -Elektronensystem und organischen Molekülkristallen. Bei den konjugierten Polymeren handelt es sich um linear oder zweidimensional kondensierte Ringsysteme, Metallkomplexe, heterozyklische Polymere oder Kohlenwasserstoffketten.

^aWilliam Bradford Shockley, John Bardeen und Walter Houser erhielten 1956 für „ihre Forschung an Halbleitern und ihre Entdeckung des Transistor-Effekts“ gemeinsam den Nobelpreis für Physik.

^bAlan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid, Hideki Shirakawa erhielten für „die Entdeckung und Entwicklung von leitenden Polymeren“ im Jahre 2000 den Nobelpreis in Chemie.

1.2. Von organischer Elektronik zur Spintronik

Die Idee, nicht nur die Ladung, sondern auch den Elektronenspin in Molekülkristallen zu verändern, eröffnete ganz neue Möglichkeiten in der Elektronik („Spintronik“). Besonders die schwache Spin-Bahn-Kopplung und Hyperfeinkopplung in organischen Molekülen erlaubt es, die Spin-Kohärenz viel länger aufrecht zu erhalten als in konventionellen Metallen oder anorganischen Halbleitern [11]. Durch Ausnutzung des Riesenmagnetowiderstand-Effekts (GMR, engl. giant magnetoresistance) oder des magnetischen Tunnelwiderstand-Effekts (TMR, engl. tunnel magnetoresistance) kann die Informationsdichte in Festplatten erhöht werden^c. So sind gerade die Spin-Wechselwirkungen in Molekülkristallen bestehend aus organischen Radikalen interessant. Handelt es sich hierbei um planare Moleküle, kann es zu Stapelbildung und somit zu einer niedrigdimensionalen Leitfähigkeit kommen [12, 13]. Bleiben bei der Bildung des Festkörpers die Spinzentren erhalten, führt dies zu multifunktionalen Materialien, die neben ihrer Leitfähigkeit ebenfalls magnetische Eigenschaften aufweisen [14].

1.3. Quantenchemische Festkörper-Methoden

Die Eigenschaften aller Materialien werden durch die Quantenmechanik beschrieben. Die N -Elektronen-Schrödinger-Gleichung, die das physikalische Verhalten der Elektronen unter dem Einfluss des elektrischen Feldes der Atomkerne beschreibt, ist analytisch nicht lösbar. Zu den am häufigsten angewendeten Näherungen zur Beschreibung der Elektronenstruktur zählen die Dichtefunktionaltheorie (DFT)^d und auf den Hartree-Fock (HF)-Gleichungen basierende Wellenfunktions-Methoden. Die meisten dieser Verfahren wurden ursprünglich für Moleküle entwickelt. Ihre Erweiterung auf Festkörper-Rechnungen basierend auf dem Superzellenmodell (SCM, engl. supercell model) erfolgte zum Teil in den letzten Jahren [15–17].

Die Anwendung quantenchemischer Festkörper-Methoden zur Berechnung elektronischer Eigenschaften einfacher Festkörper wie LiH, die explizit auf dem Ansatz der N -Elektronen-Wellenfunktion aufbauen, wie CCSD(T) (engl. Coupled-Cluster with Single and Double and Perturbative Triple excitations) und FCIQMC (engl. Full Configuration Interaction Quantum Monte Carlo) [18], stellen derzeit die Spitze der Entwicklung dar [19]. Die Implementierung in der Basis ebener Wellen erfolgte in das Programm [20–23] und ist somit auf Pseudopotentiale beschränkt. Aufgrund ihres immens hohen Re-

^cDen Physikern Abert Fert und Peter Grünberg wurde für die Entdeckung des GMR-Effektes 2007 der Nobelpreis für Physik verliehen.

^dDer US-amerikanische Physiker österreichischer Herkunft Walter Kohn wurde 1998 zusammen mit John A. Pople mit dem Chemie-Nobelpreis ausgezeichnet.

chenaufwands werden für diese Methoden selbst für kleine Systeme noch Supercomputer benötigt. Daher werden in dieser Arbeit stattdessen periodische DFT- und DFT-HF-Hybridmethoden zur Berechnung der Eigenschaften organischer Molekülkristalle eingesetzt.

Unabhängig von der eingesetzten quantenchemischen Methode ist die Qualität der Basis, in der die Wellenfunktion entwickelt wird, entscheidend für die Genauigkeit der Ergebnisse. Während es für molekulare Rechnungen viele Basen gibt, die sich als Quasi-Standard etabliert haben, werden Basissätze für periodische Rechnungen im Allgemeinen für das zu untersuchende System optimiert. Die Konstruktion eines Basissatzes für periodische Rechnungen unterscheidet sich von der molekularer Rechnungen. Diffuse Funktionen, welche in molekularen Rechnungen keine Probleme bereiten und für eine hohe Genauigkeit sogar erforderlich sind, führen in periodischen Rechnungen zu Problemen durch lineare Abhängigkeit. Mit dieser Arbeit wird der erste konsistente und für quantenchemische Festkörperrechnungen optimierte Satz Gaußscher Basissätze für die ersten drei Perioden des Periodensystems der Elemente (PSE) (mit Ausnahme der Edelgase) vorgestellt [24].

Alternativ zum Superzellenmodell gibt es weitere Ansätze zur Beschreibung der Elektronenstruktur von Festkörpern. Freie und eingebettete Cluster erlauben die Anwendung molekularer Methoden auf geeignete Ausschnitte aus dem Kristall. In dieser Arbeit werden molekulare Multireferenz-Methoden zur Beschreibung statischer und dynamischer Elektronenkorrelation auf freie und eingebettete Ausschnitte von Molekülkristallen angewendet.

Das zyklische Clustermodell (CCM, engl. Cyclic Cluster Model) vereint die molekulare Referenz mit periodischen Randbedingungen [25, 26]. Auf semiempirischem Niveau wurde das Modell erfolgreich angewendet [27]. Erste Versuche einer Implementierung auf DFT-Niveau wurden bereits unternommen [28, 29]. Das einzig bis jetzt verfügbare Programm ist jedoch das semiempirische Programm MSINDO [25].

In dieser Arbeit wird die Entwicklung und Implementierung des CCM auf HF-Niveau vorgestellt. In Zukunft soll hierauf basierend die Entwicklung und Anwendung recheneffizienter post-HF-Methoden auf Festkörper möglich werden. Dem liegt zugrunde, dass das CCM weitgehend einem molekularen System entspricht und somit die bahnbrechenden Entwicklungen der Molekülquantenchemie ausgenutzt werden können.

2. Kristallgitter und Kristallsymmetrie

2.1. Kristallsysteme

Die theoretische Beschreibung physikalischer und chemischer Eigenschaften von Festkörpern basiert darauf, dass deren stabilste Modifikationen meist geordnete Kristallgitter sind [30]. Durch die Translationssymmetrie eines Kristalls kann das Mehrkörperproblem auf eine überschaubare Komplexität zurückgeführt werden [31]. Die atomare Struktur bleibt unter Translation durch beliebige ganzzahlige Vielfache der Basisvektoren $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$

$$\mathbf{t} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2 + t_3 \mathbf{a}_3 \quad \text{mit} \quad t_j \in \mathbb{Z} \quad (2.1)$$

invariant. Der Translationsoperator $\hat{\mathbf{t}}$ verknüpft äquivalente Gitterpunkte \mathbf{r} und $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{t}$ über

$$\hat{\mathbf{t}}\mathbf{r} = \mathbf{r}'. \quad (2.2)$$

Das Kristallgitter besitzt neben Translations- auch Punktsymmetrie. Die Punktgruppe des Gitters kann nur eine der sieben Punktgruppen $C_i, C_{2h}, D_{2h}, D_{3h}, D_{4h}, D_{6h}$ oder O_h entsprechen. Daher existieren genau sieben Kristallsysteme [32].

2.2. Bravais-Gitter

Die Endpunkte der Translationsvektoren, die Gitterpunkte, bilden das Bravais-Gitter. Die drei primitiven Translationsvektoren $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ definieren die primitive Einheitszelle (PUC, engl. primitive unit cell), die kleinste Untereinheit des Gitters. In Abhängigkeit von der Symmetrie des Kristallsystems sind bis zu vier Gittertypen möglich. Diese werden mit P (primitiv), F (flächenzentriert), I (innenzentriert) oder A, B, C (basiszentriert) bezeichnet, wobei die letzten drei genannten Zentrierungen nicht primitive Einheitszellen darstellen. Die Kombination von Kristallsystem und Gittertyp ergibt insgesamt 14 Bravais-Gitter.

2.3. Das reziproke Gitter

Die Basisvektoren im reziproken Raum werden direkt von den Basisvektoren im Realraum abgeleitet

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad (2.3)$$

und analog zu den Translationsvektoren im Realraum als

$$\mathbf{g} = g_1 \mathbf{b}_1 + g_2 \mathbf{b}_2 + g_3 \mathbf{b}_3 \quad \text{mit} \quad g_j \in \mathbb{Z} \quad (2.4)$$

geschrieben.

2.4. Zusammenhang zwischen direktem und reziprokem Raum

Die reziproken Gittervektoren \mathbf{g} sind mit den Translationsvektoren \mathbf{t} über die Bedingung

$$\mathbf{b}_j \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.5)$$

verknüpft. Das Skalarprodukt der beiden Vektoren ergibt

$$\mathbf{g} \cdot \mathbf{t} = 2\pi \sum_{j=1}^3 g_j t_j = 2\pi N \quad \text{mit} \quad N \in \mathbb{Z}. \quad (2.6)$$

2.5. Wigner-Seitz-Zellen und Brillouin-Zonen

Eine spezielle primitive Einheitszelle stellt die nach Eugene Wigner^a und Frederick Seitz^b benannte Wigner-Seitz-Zelle (WSC, engl. Wigner-Seitz cell) dar. Sie wird durch die Bildung der Normalebenen auf den Verbindungslinienmitten zwischen einem Referenz-Gitterpunkt und den nächstliegenden äquivalenten Gitterpunkten konstruiert (Abbildung 2.1). Die Wahl der WSC ist eindeutig. Sie bildet die Symmetrie des Kristallgitters ab, ist immer primitiv, d.h. sie enthält genau einen Gitterpunkt, und hat das gleiche Volumen wie die PUC. Analog zur WSC im Realraum lässt sich eine primitive Einheitszelle im reziproken Raum konstruieren. Diese wird hierbei als irreduzible Brillouin-Zone (IBZ) bezeichnet. Die Mitte der Brillouinzone ist der sogenannte Γ -Punkt. Das Volumen

^aEugene Paul Wigner (* 17. November 1902 in Budapest; † 1. Januar 1995 in Princeton) war ein ungarisch-amerikanischer Physiker und Nobelpreisträger.

^bFrederick Seitz (* 4. Juli 1911 in San Francisco; † 2. März 2008 in New York City) war ein US-amerikanischer Physiker.

der WSC ist invers proportional zum Volumen der IBZ. Erfolgt die Konstruktion der

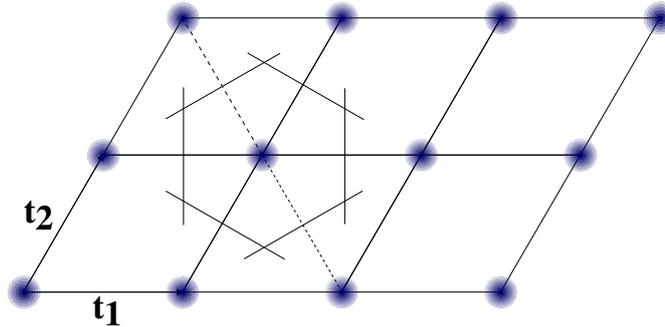


Abbildung 2.1.: Wigner-Seitz Zelle

WSC durch die Bildung der Normalebenen auf den Verbindungslinien zwischen einem Gitterpunkt und einem mehr als eine Translation entfernten äquivalenten Gitterpunkten so entsteht eine nicht primitive Zelle, die Wigner-Seitz-Supercelle (WSSC, engl. Wigner-Seitz supercell). Nicht-primitive Zellen im reziproken Raum werden als Brillouin-Zone (BZ) bezeichnet.

2.6. Eigenschaften des reziproken Gitters

Für die Gitterpunkte des Kristalls soll eine ebene Welle $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ die Periodizität des Bravais-Gitters besitzen.

$$\hat{\mathbf{t}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{t})} \quad (2.7)$$

$$= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}} \quad (2.8)$$

Die Wellenvektoren $\mathbf{k} = k_1\mathbf{b}_1 + k_2\mathbf{b}_2 + k_3\mathbf{b}_3$ mit $k_j \in \mathbb{R}$ spannen aber nur dann ein reziprokes Gitter auf, wenn der Phasenfaktor $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}}$ der Bedingung

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}} = e^{i2\pi(n_1+n_2+n_3)} \stackrel{!}{=} 1 \quad \text{mit} \quad n_j \in \mathbb{Z}. \quad (2.9)$$

genügt. Das bedeutet, dass das Produkt der Koeffizienten t_j und k_j eine ganze Zahl sein muss. Somit wird das reziproke Gitter durch genau die Wellenvektoren mit ganzzahligen Koeffizienten

$$\mathbf{k}' = k_1'\mathbf{b}_1 + k_2'\mathbf{b}_2 + k_3'\mathbf{b}_3 \quad \text{mit} \quad k_j' \in \mathbb{Z} \quad (2.10)$$

aufgespannt. Der Satz an Wellenvektoren \mathbf{k}' , für welche die ebenen Wellen die Periodizität des Bravais-Gitters besitzen wird als *reziprokes Gitter* bezeichnet und ist selbst ebenfalls ein Bravais-Gitter. Jeder Vektor des reziproken Gitters ist ein Normalenvektor zu einem Satz aus Gitterebenen des direkten Gitters und das direkte Gitter ist selbst das reziproke Gitter seines eigenen reziproken Gitters. Durch die Periodizität der Phasenfaktoren $e^{i\mathbf{k}\mathbf{t}}$ kann der Wellenvektor \mathbf{k} immer auf die IBZ beschränkt werden, da jeder Vektor \mathbf{k}' außerhalb der IBZ durch einen Vektor des reziproken Gitters \mathbf{g} über

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g} \tag{2.11}$$

auf die IBZ zurückgeführt werden kann.

3. Die LCAO-Methode für periodische Systeme

3.1. Blochtheorem

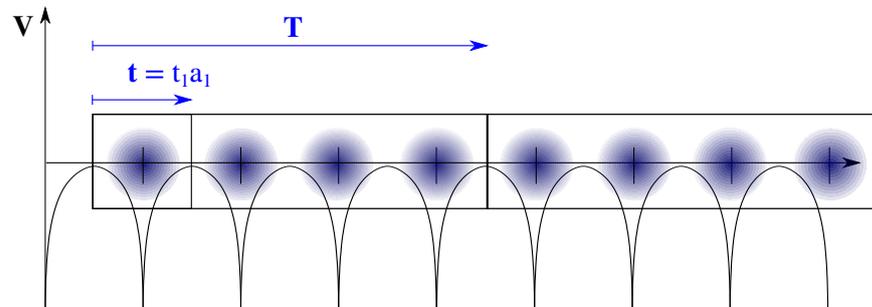


Abbildung 3.1.: Eindimensionales periodisches Potential

Nach dem Blochschen Satz^a [33] lassen sich die Eigenzustände ψ des Ein-Elektron-Hamiltonoperators $\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}(\mathbf{r})$ für ein unendliches Potential $\hat{\mathbf{V}}(\mathbf{r})$ (Abbildung 3.1), welches der Periodizitätsbedingung

$$\hat{\mathbf{V}}(\mathbf{r} + \mathbf{t}) = \hat{\mathbf{V}}(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

genügt, als Produkt aus einer ebenen Welle $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ und einer gitterperiodischen Funktion $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ schreiben.

$$\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.2)$$

Durch Anwendung des Translationsoperators $\hat{\mathbf{t}}$ auf eine solche Blochfunktion $\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ er-

^aFelix Bloch (* 23. Oktober 1905 in Zürich; † 10. September 1983 in Zürich) war ein schweizerisch-US-amerikanischer Physiker und Nobelpreisträger.

gibt sich

$$\hat{\mathbf{t}}\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{t}) \quad (3.3)$$

$$= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}}\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

$$= \chi_{\mathbf{t}}\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (3.5)$$

Somit hat diese Zustandsfunktion $\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ die Translationssymmetrie des Gitters. Der Phasenfaktor $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}}$ ist ein Charakter $\chi_{\mathbf{t}}$ einer irreduziblen Darstellung der unendlichen Translationsgruppe C_{∞} .

Die Kristallorbitale (COs, engl. crystalline orbitals) $\psi_{n,\mathbf{k}}$ sind Linearkombinationen von Blochfunktionen $\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Das bedeutet, dass die periodische Schrödingergleichung^b nur für die PUC oder die WSC unter Berücksichtigung von Randbedingungen, welche die Periodizität gewährleisten, gelöst werden muss. Es existiert für jeden Eigenzustand $\psi_{n,\mathbf{k}}$ mindestens ein Wellenvektor \mathbf{k} , der die Bedingung $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{t}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}}\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ erfüllt. Und für einen gegebenen Wellenvektor \mathbf{k} gibt es unendlich viele Lösungen der Schrödingergleichung

$$\hat{\mathbf{H}}\psi = (\hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}})\psi = \varepsilon\psi \quad (3.6)$$

in der Form von Gleichung 3.2. Betrachtet man \mathbf{k} nicht als auf die IBZ beschränkt sondern als über den gesamten reziproken Raum variabel, lassen sich die Energieniveaus so indizieren, dass für ein gegebenes n die Eigenzustände und Eigenwerte periodische Funktionen von \mathbf{k} im gesamten reziproken Kristallgitter sind. Die Funktionenschar $\varepsilon_{n,\mathbf{k}}$, welche die Energieniveaus eines Elektrons im Festkörper beschreibt wird als Bandstruktur bezeichnet.

3.2. Zyklische Randbedingungen

Ein realer, endlicher Kristall besteht aus $N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$ Einheitszellen. Für makroskopische Kristalle bewegt sich die Zahl N in der Größenordnung der Avogadro-Zahl. Daher sind Festkörpereigenschaften wie Ladungsverteilung, Gesamtenergie pro Atom oder Schwingungsfrequenzen unabhängig von Oberflächeneffekten [34]. Dies rechtfertigt die Annahme, dass der endliche Kristall einen Ausschnitt eines unendlich ausgedehnten Kristalls darstellt. Durch Wahl spezieller \mathbf{k} -Vektoren, sodass $\psi_{n,\mathbf{k}}$ zu einer Superzelle mit Transformationsmatrix \mathbf{N} gitterperiodisch ist, wird die Zahl der Blochfunktionen ϕ end-

^bErwin Schrödinger (* 12. August 1887 in Wien-Erdberg; † 4. Januar 1961 in Wien) war ein österreichischer Physiker und Wissenschaftstheoretiker. Er erhielt 1933 gemeinsam mit Paul Dirac den Nobelpreis für Physik.

lich. Die hier gewählte Superzelle wird als Hauptregion (HR) des Kristalls bezeichnet.

Die Ein-Teilchen-Wellenfunktion ψ erfüllt dann die zyklischen Born^c-von-Kármán^d-Randbedingungen

$$\psi\left(\mathbf{r} + \sum_{j=1}^3 N_j \mathbf{a}_j\right) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{t}^N) = \psi(\mathbf{r}). \quad (3.7)$$

Durch Wahl dieser zyklischen Randbedingungen werden Komplikationen durch Oberflächen realer Kristalle vermieden [35]. Da die gitterperiodische Funktion durch die Periodizität als Randbedingung festgelegt ist, ist die periodische Schrödingergleichung

$$\hat{\mathbf{H}}_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = (\hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.8)$$

ein hermitesches Eigenwertproblem, welches auf die PUC des Kristalls beschränkt ist. Für dieses existieren unendlich viele Lösungen mit diskreten Eigenwerten, welche mit dem Bandindex \mathbf{k} bezeichnet werden.

Die Anwendung dieser periodischen Randbedingung auf die Blochfunktionen $\phi_{\mathbf{k}}$ führt zu

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \sum_{j=1}^3 N_j \mathbf{a}_j) = e^{i \sum_{j=1}^3 \mathbf{k}_j \cdot N_j \mathbf{a}_j} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.9)$$

und somit ergibt sich für den Phasenfaktor die Bedingung

$$e^{i \sum_{j=1}^3 \mathbf{k}_j \cdot N_j \mathbf{a}_j} = 1. \quad (3.10)$$

Unter Verwendung der Definition der reziproken Gittervektoren (Gleichung 2.4) und des Zusammenhangs der Translationsvektoren im realen und reziproken Raum (Gleichung 2.5) ergibt sich

$$e^{i \sum_{j=1}^3 k_j N_j \frac{\mathbf{b}_j \cdot \mathbf{a}_j}{2\pi}} = e^{i 2\pi \sum_{j=1}^3 k_j N_j} = 1. \quad (3.11)$$

^cMax Born (* 11. Dezember 1882 in Breslau; + 5. Januar 1970 in Göttingen) war ein deutscher Mathematiker und Physiker. Er wurde 1954 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet.

^dTheodore von Kármán (* 11. Mai 1881 in Budapest als Kármán Tódor; + 7. Mai 1963 in Aachen) war ein ungarisch-deutsch-amerikanischer Physiker und Luftfahrttechniker.

Damit kann der spezielle reziproke Gittervektor $\boldsymbol{\kappa}$ innerhalb der IBZ

$$\boldsymbol{\kappa} = \sum_j \frac{n_j \mathbf{b}_j}{N_j} \quad \text{mit } n_j \in \mathbb{Z} \quad (3.12)$$

definiert werden. Mit $\boldsymbol{\kappa}$ werden diskrete \mathbf{k} -Punkte innerhalb der IBZ mit den reziproken Gitterkonstanten \mathbf{b}_j bezeichnet. Diese sind die dem Ursprung am nächsten liegenden aller äquivalenten \mathbf{k} -Punkte. Es ist daher naheliegend, diese $\boldsymbol{\kappa}$ -Punkte repräsentativ für alle translationsäquivalenten \mathbf{k} -Punkte zu nehmen und Wellenvektoren $\boldsymbol{\kappa}_j$ innerhalb der Intervalle

$$-\frac{\pi}{k_j} \leq \boldsymbol{\kappa}_j < \frac{\pi}{k_j}. \quad (3.13)$$

zu wählen (Abbildung 3.2). Jedem $\boldsymbol{\kappa}$ -Punkt kann ein Parallelepiped mit den Kanten $\frac{\mathbf{b}_j}{N_j}$ und dem Volumen $V_{\boldsymbol{\kappa}}$ zugeordnet werden

$$V_{\boldsymbol{\kappa}} = \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \cdot \frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \times \frac{\mathbf{b}_3}{N_3} = \frac{V_{\text{BZ}}}{N}. \quad (3.14)$$

Das Volumen der IBZ $V^{\text{IBZ}} = \mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3$ kann unter Verwendung von Gleichung 2.5 geschrieben werden als

$$V_{\text{IBZ}} = \frac{(2\pi)^3}{V_{\text{PUC}}}. \quad (3.15)$$

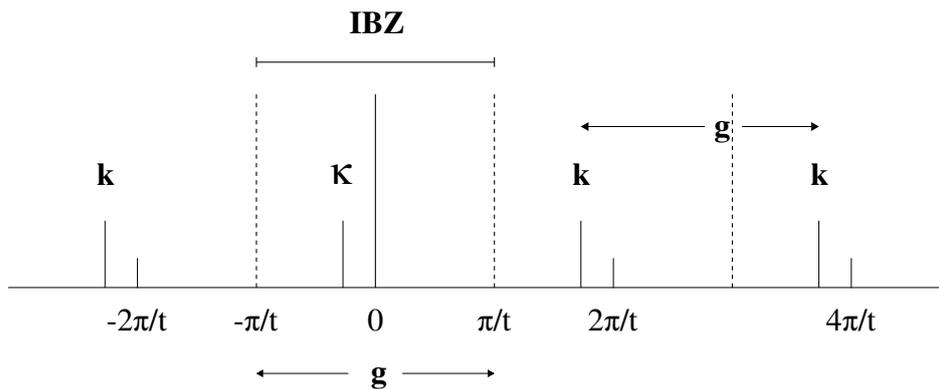


Abbildung 3.2.: Reduktion auf die IBZ

Schreibt man Gleichung 3.14 um in

$$V_{\kappa} = \frac{(2\pi)^3}{V_{\text{PUC}}N} \quad (3.16)$$

wird direkt ersichtlich, dass die Anzahl der κ -Punkte in der IBZ der Zahl der Einheitszellen im endlichen Kristall N entspricht. Die Blochfunktionen ϕ werden deshalb von nun an mit dem Index κ versehen

$$\phi(\mathbf{r}, \kappa) = e^{i\kappa \cdot \mathbf{r}} u(\mathbf{r}). \quad (3.17)$$

Zunächst ist κ noch nicht diskret. Betrachtet man den ganzen Kristall als Hauptregion ($N \approx N_A$), so sind die κ -Punkte quasi-kontinuierlich. Diskret werden die κ -Punkte erst durch die Born-von-Kármán-Bedingungen, für eine nicht unendlich-große Hauptregion. Verkleinert man die Hauptregion, vergrößert sich der Abstand zwischen den κ -Punkten.

3.3. LCAO-Ansatz für Blochfunktionen

Im periodischen LCAO-Ansatz (Linearkombination von Atomorbitalen, engl. linear combination of atomic orbitals) werden die Blochfunktionen $\phi(\mathbf{r}, \kappa)$ als Linearkombinationen von lokalen, atomzentrierten Basisfunktionen μ über alle Gitterpunkte \mathbf{t} im Realraum entwickelt. Die Atomorbitale (AOe) bilden also die gitterperiodische Funktion $u(\mathbf{r})$ aus Gleichung 3.2

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r}, \kappa) = \sum_{\mathbf{t}} e^{i\kappa \cdot \mathbf{t}} \mu(\mathbf{r} + \mathbf{t}). \quad (3.18)$$

Durch Beschränkung auf die Hauptregion wird die Gittersumme endlich

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r}, \kappa) = \sum_{\mathbf{t}}^{\text{HR}} e^{i\kappa \cdot \mathbf{t}} \mu(\mathbf{r} + \mathbf{t}) \quad (3.19)$$

und kann durch ein Integral über die PUC bzw. WSC oder IBZ ersetzt werden.

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r}, \kappa) = \int^{\text{IBZ}} e^{i\kappa \cdot \mathbf{t}} \mu(\mathbf{r}) d\kappa \quad (3.20)$$

Die Basisfunktionen μ werden im Folgenden als Atomorbitale bezeichnet.

3.4. Normierung der Blochfunktionen

Die Normierung der Blochfunktionen erfolgt über das Volumen der IBZ

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{t}) = \frac{1}{\sqrt{V_{\text{IBZ}}}} \int_{\text{IBZ}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}} \mu(\mathbf{r}) d\mathbf{k} \quad (3.21)$$

oder die PUC bzw. WSC

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{V_{\text{WSC}}}} \int_{\text{WSC}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}} \mu(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.22)$$

sodass für die Selbstüberlappung

$$\mathcal{S}_{\phi_{\mu}\phi_{\mu}} = 1 \quad (3.23)$$

gilt.

3.5. Von Atomorbitalen zur periodischen Wellenfunktion

Durch Linearkombination der HR-periodischen Blochfunktionen $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ werden die Kristallorbitale $\psi_a^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ gebildet. Für den selben \mathbf{k} -Punkt gibt es unterschiedliche Eigenfunktionen, die das Blochtheorem (Gleichung 3.2) erfüllen. Die Eigenfunktionen erhalten daher einen zusätzlichen Index n .

$$\psi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu n}^{\mathbf{k}} \phi_{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{t}) \quad (3.24)$$

$$= \sum_{\mu} \sum_{\mathbf{t}} c_{\mu n}^{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}} \mu(\mathbf{r} + \mathbf{t}) \quad (3.25)$$

3.6. Ladungsdichteverteilung periodischer Systeme

Die Ladungsdichte periodischer Systeme besteht aus Beiträgen der nuklearen und elektronischen Ladungsdichten

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^N(\mathbf{r}) + \rho^e(\mathbf{r}) \quad (3.26)$$

und kann in die Beiträge der einzelnen Einheitszellen aufgespalten werden[36]. Die Ladungsdichteverteilung der Atomkerne ist gegeben als die Summe

$$\rho^N(\mathbf{r}) = \sum_I^A q_I \delta_{\mathbf{r}_I, \mathbf{r}}, \quad (3.27)$$

über alle Atomkerne A in der Referenzzelle mit Kernladungszahl q_I und Ortsvektor \mathbf{r}_I . Im Kristallorbitalansatz ist die elektronische Ladungsdichte gegeben als

$$\rho^e(\mathbf{r}) = \sum_{\kappa} \sum_n \psi_n^*(\mathbf{r}, \kappa) \psi_n(\mathbf{r}, \kappa) \quad (3.28)$$

$$= \sum_{\kappa} \sum_a \sum_{\mu} c_{\mu n}^{\kappa} \phi_{\mu}(\mathbf{r}, \kappa) \sum_v c_{v n}^{\kappa*} \phi_v^*(\mathbf{r}, \kappa) \quad (3.29)$$

$$= \sum_{\kappa} \sum_{\mu\nu} \underbrace{\sum_a c_{\mu n}^{\kappa} c_{v n}^{\kappa*}}_{\mathbf{P}_{\mu\nu}^{\kappa}} \phi_{\mu}(\mathbf{r}, \kappa) \phi_v^*(\mathbf{r}, \kappa) \quad (3.30)$$

$$= \sum_{\kappa} \sum_{\mu\nu} \mathbf{P}_{\mu\nu}^{\kappa} \phi_{\mu}(\mathbf{r}, \kappa) \phi_v^*(\mathbf{r}, \kappa). \quad (3.31)$$

Setzt man hier nun die Entwicklung der Blochfunktionen in Atomorbitale μ und ν ein ergibt sich

$$\rho^e(\mathbf{r}) = \sum_{\kappa} \sum_{\mathbf{t}_1 \mathbf{t}_2} \sum_{\mu\nu} \mathbf{P}_{\mu\nu}^{\mathbf{t}_1 \mathbf{t}_2} e^{i\kappa \cdot \mathbf{t}_1} \mu(\mathbf{r} + \mathbf{t}_1) e^{i\kappa \cdot \mathbf{t}_2} v^*(\mathbf{r} + \mathbf{t}_2) \quad (3.32)$$

$$= \sum_{\kappa} \sum_{\mathbf{t}_1 \mathbf{t}_2} \sum_{\mu\nu} \mathbf{P}_{\mu\nu}^{\mathbf{t}_1 \mathbf{t}_2} \mu(\mathbf{r} + \mathbf{t}_1) v^*(\mathbf{r} + \mathbf{t}_2) e^{i\kappa(\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2)}. \quad (3.33)$$

Nutzt man die Translationssymmetrie des gitterperiodischen Teils der Blochfunktionen aus und wendet man nun den Translationsoperator $\hat{\mathbf{t}}_1$ auf $v^*(\mathbf{r} + \mathbf{t}_2)$ an

$$\hat{\mathbf{t}}_1 [v^*(\mathbf{r} + \mathbf{t}_2)] = v^*(\mathbf{r} + \mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_1) = v^*(\mathbf{r} + \mathbf{t}_2) \quad (3.34)$$

und setzt ein, erhält man

$$\rho^e(\mathbf{r}) = \sum_{\kappa} \sum_{\mathbf{t}_1 \mathbf{t}_2} \sum_{\mu\nu} \mathbf{P}_{\mu\nu}^{\mathbf{t}_1 \mathbf{t}_2} \mu(\mathbf{r} + \mathbf{t}_1) v^*(\mathbf{r} + \mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_1) e^{i\kappa(\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2)}. \quad (3.35)$$

Die Translationssymmetrie der Dichtematrix \mathbf{P} bezüglich der Referenzzelle $\mathbf{0}$

$$\mathbf{P}_{\mu\nu}^{\mathbf{t}_1 \mathbf{t}_2} = \mathbf{P}_{\mu\nu}^{\mathbf{0}(\mathbf{t}_2 - \mathbf{t}_1)} \quad (3.36)$$

erlaubt eine Ursprungsverschiebung um \mathbf{t}_1

$$\rho^e(\mathbf{r}) = \sum_{\kappa} \sum_{\mathbf{t}_2} \sum_{\mu\nu} \mathbf{P}_{\mu\nu}^{0\mathbf{t}_2} \mu(\mathbf{r}) \nu^*(\mathbf{r} + \mathbf{t}_2) e^{i\kappa \cdot \mathbf{t}_2}. \quad (3.37)$$

Bedenkt man, dass Wechselwirkungen lokaler, atomzentrierter Basisfunktion mit zunehmendem Abstand exponentiell abnehmen, fällt der lokale Charakter der elektronischen Dichte auf. Die Ursprungsverschiebung ist nur exakt, wenn die Summation über alle Gittervektoren durchgeführt wird. In der Praxis werden solche Summationen jedoch abgeschnitten, sobald eine zuvor festgelegte Toleranzgrenze unterschritten wird.

3.7. Periodische Hartree-Fock-Gleichungen

Da die Blochfunktionen unterschiedlicher κ -Punkte zu unterschiedlichen irreduziblen Darstellungen der zyklischen Translationsgruppe gehören, gilt für alle Erwartungswerte der totalsymmetrischen Operatoren $\hat{\mathbf{A}}$

$$\langle \phi_{\mu}^{\kappa_i} | \hat{\mathbf{A}} | \phi_{\nu}^{\kappa_j} \rangle = A_{\mu\nu} \delta_{ij}. \quad (3.38)$$

Somit ist die periodische Fock-Matrix \mathbf{F}^{κ} eine Blockmatrix und die Entwicklungskoeffizienten $c_{\mu n}^{\kappa}$ werden durch Lösen der Matrix-Gleichungen

$$\mathbf{F}^{\kappa} \mathbf{C}^{\kappa} = \mathbf{S}^{\kappa} \mathbf{C}^{\kappa} \mathbf{E}^{\kappa} \quad (3.39)$$

für jeden reziproken Gittervektor κ in der IBZ berechnet. Die Blöcke der Fock-Matrix werden als Fourierreihe berechnet und sind im reziproken Raum durch

$$\mathbf{F}^{\kappa} = \sum_{\mathbf{t}} \mathbf{F}^{\mathbf{t}} e^{i\kappa \cdot \mathbf{t}} \quad (3.40)$$

gegeben. Dergleichen gilt auch für \mathbf{H} und \mathbf{G} .

3.7.1. Gittersummen

Der Unterschied zwischen molekularer und periodischer HF-Methode ist das Auftreten von Gittersummen.

Überlappungsmatrix

Die Überlappungsmatrix $\mathbf{S}_{\mu\nu}^{\mathbf{k}}$ in der Basis der Blochfunktionen wird zu

$$\mathbf{S}_{\mu\nu}^{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{t}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}} \mathbf{S}_{\mu\nu}^{\mathbf{t}}. \quad (3.41)$$

Die Elemente der Überlappungsmatrix $S_{\mu\nu}$ in der Basis der AOe sind Gittersummen von Überlappungsintegralen zwischen AOen in der Referenzzelle und denen in über die Translationsvektoren definierten Zellen.

$$S_{\mu\nu}^{\mathbf{t}} = \int_{\text{HR}} \mu^*(\mathbf{r}) \nu(\mathbf{r} + \mathbf{t}) d\mathbf{r} \quad (3.42)$$

Fockmatrix

Die Blöcke der Fock-Matrix im reziproken Raum lassen sich als Summe von Ein-Elektronen- und Zwei-Elektronen-Beiträgen im Realraum schreiben.

$$\mathbf{F}^{\mathbf{t}} = \mathbf{H}^{\mathbf{t}} + \mathbf{G}^{\mathbf{t}} \quad (3.43)$$

Die Ein-Elektronen-Beiträge \mathbf{H} bestehen aus kinetischer Energie \mathbf{T} mit den Matrixeinträgen

$$T_{\mu\nu}^{\mathbf{t}} = -\frac{1}{2} \langle \mu | \Delta | \nu^{\mathbf{t}} \rangle \quad (3.44)$$

und Kernanziehungsenegie \mathbf{I} mit den Matrixeinträgen

$$I_{\mu\nu}^{\mathbf{t}} = \sum_A \sum_{\mathbf{t}, \mathbf{t}'} \langle \mu | \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{A} - \mathbf{t} + \mathbf{t}'|} | \nu^{\mathbf{t}} \rangle \quad (3.45)$$

mit der Position $\mathbf{A} + \mathbf{t}$ des Kerns A. \mathbf{A} ist die Position des Kerns A in der Referenzzelle. Der Zwei-Elektronen-Term besteht aus Coulomb- und Austausch-Beiträgen und hat im restricted Hartree-Fock (RHF)-Fall die Form

$$\mathbf{G}^{\mathbf{t}} = \mathbf{J}^{\mathbf{t}} - \frac{1}{2} \mathbf{K}^{\mathbf{t}} \quad (3.46)$$

$$= \sum_{\rho\sigma} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{P}_{\rho\sigma}^{\mathbf{0}\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{s}} \left[(\mu^{\mathbf{0}} \nu^{\mathbf{t}} | \rho^{\mathbf{s}} \sigma^{\mathbf{s}+\mathbf{q}}) - \frac{1}{2} (\mu^{\mathbf{0}} \rho^{\mathbf{s}} | \nu^{\mathbf{t}} \sigma^{\mathbf{s}+\mathbf{q}}) \right]. \quad (3.47)$$

Dichtematrix

Die Dichtematrix-Elemente in der AO-Basis werden durch Summation über die κ Punkte berechnet.

$$\mathbf{P}^\kappa = \mathbf{P}_{\rho\sigma}^{0\mathbf{q}} = 2 \sum_{\kappa} \sum_n \mathbf{C}_{n\rho}^\kappa \mathbf{C}_{\sigma n}^\kappa \theta(E_F - E_n^\kappa) e^{i\kappa \cdot \mathbf{t}} \quad (3.48)$$

Hier ist $C_{n\rho}$ die n -te Komponente des t -ten Eigenvektors, θ die Heaviside-Funktion, E_F die Fermi-Energie und E_n der n -te Eigenwert. Die Fermienergie E_F ist die energetische Grenzmitte zwischen besetzten und unbesetzten Kristallorbitalen.

Coulomb-Reihe

Der Coulomb-Beitrag zur elektronischen Gesamtenergie ist durch

$$E_J = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \sum_{\mathbf{t}} \mathbf{P}_{\mu\nu}^{0\mathbf{t}} J_{\mu\nu}^{\mathbf{t}} \quad (3.49)$$

gegeben. Die Coulomb-Matrix hat die Einträge

$$J_{\mu\nu}^{\mathbf{t}} = \sum_{\rho\sigma} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{P}_{\rho\sigma}^{0\mathbf{q}} \sum_s (\mu^0 \nu^{\mathbf{t}} | \rho^s \sigma^{s+\mathbf{q}}). \quad (3.50)$$

Coulomb-Beiträge von Elektron-Kern-Anziehung und Elektron-Elektron-Abstoßung sind einzeln betrachtet aufgrund der unendlichen Größe des Kristalls divergent. Daher ist eine Gruppierung beider Beiträge mit unterschiedlichen Vorzeichen notwendig.

Austausch-Reihe

Der Beitrag des Austausch-Terms zur elektronischen Gesamtenergie kann als

$$E_K = -\frac{1}{4} \sum_{\mu\nu} \sum_{\mathbf{t}} \mathbf{P}_{\mu\nu}^{0\mathbf{t}} K_{\mu\nu}^{\mathbf{t}} \quad (3.51)$$

geschrieben werden. Die Einträge der Austausch-Matrix sind durch

$$K_{\mu\nu}^{\mathbf{t}} = \sum_{\rho\sigma} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{P}_{\rho\sigma}^{0\mathbf{q}} \sum_s (\mu^0 \rho^s | \nu^{\mathbf{t}} \sigma^{\mathbf{t}+\mathbf{q}}) \quad (3.52)$$

gegeben. Die Austausch-Reihe besitzt im Gegensatz zur Coulomb-Reihe keinen Gegenpart mit umgedrehtem Vorzeichen und muss daher für sich konvergent sein. Dafür ist der Austauschterm im Gegensatz zur Coulomb-Wechselwirkung kurzreichweitig.

3.7.2. Die elektronische Gesamtenergie pro Einheitszelle

Die elektronische Gesamtenergie des Kristalls pro Einheitszelle ist gegeben durch

$$E_e = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \sum_t \mathbf{P}_{\mu\nu}^t (\mathbf{H}_{\mu\nu}^t + \mathbf{G}_{\mu\nu}^t). \quad (3.53)$$

3.7.3. Spezielle Punkte in der Brillouin-Zone

Unabhängig von der gewählten Methode erfolgt die Berechnung der Gesamtenergie oder anderer Festkörpereigenschaften in der Praxis nicht durch Integration über die IBZ, sondern durch Summation über wenige diskrete $\boldsymbol{\kappa}$ -Punkte [37], da die benötigte Rechenzeit proportional zu deren Anzahl ist. Eine höhere Anzahl an $\boldsymbol{\kappa}$ -Punkten bedeutet eine höhere Genauigkeit der Ergebnisse und somit sind Eigenschaften hinsichtlich der $\boldsymbol{\kappa}$ -Punkte auf Konvergenz zu prüfen. Die Fouriertransformierte $f(\boldsymbol{\kappa})$ der im Realraum periodischen Funktion $f(\mathbf{r})$ kann in eine Fourierreihe entwickelt werden

$$f(\boldsymbol{\kappa}) = \sum_{\mathbf{m}} f_{\mathbf{m}}(\mathbf{t}) e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{t}_{\mathbf{m}}}. \quad (3.54)$$

Die Translationsvektoren im Realraum lassen sich nach Symmetrioperation \mathbf{S} , die diese ineinander überführen, gruppieren und bilden nach aufsteigender Größe sogenannte Schalen mit s Elementen.

$$C_n = \{\mathbf{t}_s = \mathbf{S}^s \mathbf{t}_0 | s = 1, \dots, N_s\} \quad (3.55)$$

Der erste Fourierkoeffizient f_0 entspricht dem Mittelwert \bar{f} von $f(\boldsymbol{\kappa})$ über die IBZ und somit auch dem Integral über die IBZ [38].

$$\bar{f} = \frac{1}{V_{\text{IBZ}}} \int_{\text{IBZ}} f(\boldsymbol{\kappa}) d\boldsymbol{\kappa} = f_0 \quad (3.56)$$

Dies gilt für $\mathbf{t}_{\mathbf{m}} = 0$ und eine Summe über eine unendliche Reihe. Der Beitrag der großen Schalen ist viel kleiner [39]. Daher werden die $\boldsymbol{\kappa}$ -Punkte so gewählt, dass für möglichst viele kleine Schalen

$$\sum_{\boldsymbol{\kappa}_j} \omega_{\boldsymbol{\kappa}_j} A_n(\boldsymbol{\kappa}_j) = 0 \quad \text{mit} \quad \sum_{\boldsymbol{\kappa}_j} \omega_{\boldsymbol{\kappa}_j} = 1 \quad (3.57)$$

gilt. Durch Summation mit diesen Wichtungsfaktoren ω_j ergibt sich

$$\sum_{\kappa_j} \omega_{\kappa_j} f(\kappa_j) = f_0 + \sum_n f_n \sum_{\omega_{\kappa_j}} \omega_{\kappa_j} A_n(\kappa_j) \quad (3.58)$$

Der verbleibende Fehler kann durch

$$\epsilon \approx \sum_n \frac{\sum_{\omega_{\kappa_j}} \omega_{\kappa_j} A_n(\kappa_j)}{N_s |t|^3} \quad (3.59)$$

mit N_s Vektoren in der n-ten Schale abgeschätzt werden. Allerdings ist dieses Verfahren zur Wahl der κ -Punkte nur dann gerechtfertigt, wenn sich die zu summierende Größe zwischen den Gitterpunkten nur leicht ändert. Handelt es sich bei der betrachteten physikalischen Größe um die Ladungsdichte, ist diese Annahme nur für Isolatoren oder Halbleiter erfüllt, jedoch nicht für Metalle gerechtfertigt. Da es trotzdem gute Anhaltspunkte für die Selektion der κ -Punkte bietet, wird dieses Kriterium oft trotzdem zur Auswahl herangezogen [40] oder ein zweites κ -Punkt-Gitter, das sogenannte Gilat-Netz, aufgebaut [41–43]. Die κ -Punkte werden über den Monkhorst-Pack-Algorithmus [44] durch

$$\kappa_j = \sum_j^3 n_j \mathbf{b}_j \quad (3.60)$$

mit

$$n_j = \frac{2p_i - q_i - 1}{2q_i} \quad \text{wobei} \quad p_i \in \{1, \dots, 2q_i\} \quad (3.61)$$

erzeugt.

Es entsteht ein äquidistantes Gitter, welches gegenüber dem Γ -Punkt verschoben ist. Die Anzahl an κ -Punkten kann durch Ausnutzung der Punktsymmetrien des betrachteten Systems weiter reduziert werden.

3.8. Dichtefunktionaltheorie

Kohn-Sham-DFT (KS-DFT) ist aufgrund ihrer sehr guten Genauigkeit-Kosten-Rate zum „Arbeitstier“ in der modernen Quantenchemie geworden [45]. Nach dem ersten Hohenberg-Kohn-Theorem ist die Gesamtenergie ein universales Funktional der Einzelteilchen-Elektronendichte ρ

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.62)$$

und nach dem zweiten Theorem von Hohenberg und Kohn, lässt sich die Grundzustandselektronendichte und die Grundzustandsenergie nach dem Variationsprinzip

$$E[\rho] \geq E_0^{ex} \quad (3.63)$$

berechnen [46]. Die Einführung von Orbitalen φ_j durch Kohn und Sham [47] führte analog der Schrödingergleichung zu einem Satz von Eigenwertgleichungen. Für das Energiefunktional gilt

$$E[\rho] = \hat{\mathbf{T}}_{KS}[\rho] + J[\rho] + \tilde{E}_{xc}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.64)$$

Der Term $J[\rho]$ beschreibt die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen. Alle nicht klassischen Wechselwirkungen werden in der Austauschkorrelationsenergie \tilde{E}_{xc} zusammengefasst. Durch Variation des Energiefunktionals unter der Randbedingung der Orthogonalität der Orbitale erhält man analog zu den Hartree-Fock-Gleichungen die Kohn-Sham-Gleichungen.

$$\hat{\mathbf{H}}_{KS}\psi_j = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}d\mathbf{r}_2 + V_{xc}[\rho] \right) \psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j\psi_j(\mathbf{r}) \quad (3.65)$$

Die Genauigkeit der KS-DFT hängt von der Näherung des Austauschkorrelationspotentials $V_{xc}[\rho]$ ab. Die einfachste Näherung ist die lokale Dichtenäherung (LDA, local density approximation). Eine Weiterentwicklung stellen die gradientenkorrigierten GGA-Funktionale (engl. generalized gradient approximation) dar. Sie hängen von der elektronischen Dichte und deren Gradienten ab. Hängen diese Funktionale auch noch von höheren Ableitungen der elektronischen Dichte ab, so bezeichnet man sie als meta-GGA Funktionale. Hybridfunktionale verwenden Austauschpotentiale aus den Dichtefunktionalen als Linearkombination mit HF-Austausch. Die Beiträge werden über empirische Parameter festgelegt.

4. Konsistente Gaußsche Basissätze für Festkörperrechnungen

4.1. Basissätze in der Quantenchemie

Unabhängig von der angewendeten Methode hängt die Genauigkeit quantenchemischer Rechnungen stark von der Qualität des Basissatzes, in welchem die Molekül- bzw. Kristallorbitale entwickelt werden, ab. Hier werden entweder nicht-zentrierte Ansätze wie ebene Wellen (PWs, engl. plane waves), ein Realraum-Grid (RSG, engl. real-space grid) oder der chemisch intuitivere, atomzentrierte LCAO-Ansatz verwendet. Die Programme VASP [20–23] und Quantum Espresso [48] verwenden PWs. GPAW [49] verwendet ein RSG. Die Entwicklung der atomzentrierten Orbitale kann entweder durch Gaußfunktionen, Slaterfunktionen oder numerisch erfolgen. Die Programme ORCA [50], TURBO-MOLE [51], GAUSSIAN [52] und CRYSTAL [53, 54] verwenden (hauptsächlich) Gaußfunktionen (GTO, Gaussian type orbital), ADF [55, 56], BAND [57, 58] und MSINDO [59, 60] hingegen Slaterfunktionen (STO, engl. Slater type orbital). FHI-aims [61] und SIESTA [62] verwenden numerische Atomorbitale (NAOs, engl. numeric atomic orbitals).

Die zurzeit am häufigsten verwendeten Ansätze sind PWs und GTOs und beide Ansätze haben Vor- und Nachteile. Ebene Wellen sind an sich periodisch. Dies ist ein Vorteil für periodische Rechnungen. Für molekulare Rechnungen bedeutet dies aber, dass um intermolekulare Wechselwirkungen zu vermeiden, ein großes Volumen der PUC gewählt werden muss. Da die Entwicklungslänge für stark anisotrope Elektronendichten für ebene Wellen sehr groß ist, geht damit eine deutliche Vergrößerung der Basis und Erhöhung der Rechenzeit einher. Dafür tritt im Gegensatz zum LCAO-Ansatz kein Basissatz-Superpositions-Fehler (BSSE, engl. basis set superposition error), ein systematischer Fehler, welcher durch die Unvollständigkeit der Basis entsteht, auf. Nur ein Parameter, die Obergrenze für die kinetische Energie der ebenen Welle (engl. „kinetic energy cutoff“) ist qualitätsbestimmend. Ein systematisches Konvergieren der Basis ist somit möglich. Allerdings müssen bei Verwendung ebener Wellen Pseudopotentiale (PPE) verwendet werden. Allelektronen-Rechnungen können aufgrund der großen Entwicklungslänge für die kernnahen Elektronen nicht durchgeführt werden. Auch treten

bei der Berechnung von Kräften (z.B. bei Optimierungen der Gittervektoren) artifizielle Kräfte, der sogenannte Pulay Stress, auf [63].

Effizient sind beide Ansätze. Obwohl man bei ebenen Wellen eine große Anzahl an Basisfunktionen benötigt, können die Integrale mittels schneller Fouriertransformation (FFT, engl. fast Fourier transform) effizient gelöst werden. Im LCAO-Ansatz mit GTOs werden deutlich weniger Basisfunktionen benötigt. Multizentren-Integrale können durch das Gaußsche Produkttheorem (Appendix A.3) vereinfacht werden. Verwendet man im LCAO-Ansatz STOs oder NAOs, werden aufgrund der Ähnlichkeit zu wasserstoffartigen Atomorbitalen nochmals deutlich weniger Funktionen benötigt. Allerdings erfolgt die Integration numerisch, was im Allgemeinen aufwendiger ist als die analytische Berechnung über GTOs. Somit wird dieser Vorteil wieder aufgehoben.

Im Gegensatz zu ebenen Wellen sind Gaußsche Basisfunktionen nicht universell und es müssen für jedes chemische Element des Periodensystems individuelle Basissätze entwickelt werden. Für Rechnungen an Molekülen sind viele verschiedene Basissätze in unterschiedlichen Qualitätsstufen verfügbar [64, 65]. Einige haben sich als Quasi-Standards für bestimmte Aufgaben etabliert und sind fest in Quantenchemie-Programme implementiert. Für Rechnungen mit korrelierten Methoden, besonders mit dem Coupled Cluster-Ansatz, haben sich die von Dunning *et al.* entwickelten korrelationskonsistenten (cc, engl. correlation consistent) Basen bewährt [66–69]. Für Strukturoptimierungen und Berechnungen von Eigenschaften mit Einzel- und auch Multireferenzmethoden haben sich die in der Ahlrichs-Gruppe entwickelten „def“-Basen als sehr geeignet erwiesen. Diese sind als Split-Valenz-Basissatz (SV) [70, 71], Triple-Zeta-Valenz-Basissatz (TZV) [71–73] und Quadruple-Zeta-Valenz-Basissatz (QZV) [74], entweder mit einfacher (P) oder doppelter (PP) Polarisation verfügbar.

Diese Basen enthalten im Allgemeinen GTOs mit sehr kleinen Orbitalexponenten (< 0.1). Solche diffusen Funktionen führen in molekularen Rechnungen selten zu Problemen, sind für eine hohe Genauigkeit sogar notwendig. In periodischen Rechnungen treten hier jedoch Probleme auf [75].

4.2. Molekulare Gaußsche Basissätze im Festkörper

In CRYSTAL [53, 54] werden die Kristallorbitale in Blochfunktionen entwickelt. Diese werden als Linearkombination kontrahierter Gaußfunktionen, multipliziert mit dem vom Wellenvektor abhängigen Phasenfaktor, dargestellt. Die Überlappungsintegrale $\mathbf{S}_{\phi_\mu\phi_\nu}$ zweier Blochfunktionen ϕ_μ und ϕ_ν sind in absoluten Zahlen größer als deren molekulare Analoga. Enthält die Basis sehr diffuse Funktionen (mit sehr kleinen Orbitalexponenten), so klingt die Überlappung mit zunehmender Entfernung der Atomzentren nur sehr

langsam ab und die Eigenwerte der Überlappungsmatrix werden sehr klein. Dies kann zu numerischen Problemen oder sogar zu einer indefiniten Überlappungsmatrix führen. Die Basis wird linear abhängig. Diese Probleme können prinzipiell, wenn auch wesentlich seltener, in Molekülrechnungen auftreten, besonders bei der Berechnung von Makromolekülen mit sehr diffusen Basisfunktionen [76]. Man kann diese Eigenwerte entfernen, indem man die Beiträge dieser Funktionen streicht, etwa durch kanonische Orthogonalisierung oder Singulärwertzerlegung (SVD, engl. singular value decomposition). Eine solche Prozedur ist jedoch noch nicht in CRYSTAL implementiert. Daher müssen hierbei Basen verwendet werden, die für Festkörperrechnungen optimiert wurden und bei denen das Problem der linearen Abhängigkeit nicht auftritt.

Molekulare Basen können also prinzipiell in periodischen Rechnungen verwendet werden, in der Praxis jedoch nur, wenn die Funktionen mit sehr kleinen Orbitalexponenten entfernt werden. Die nach diesem Kriterium modifizierten „abgeschnittenen“ Basen sind nicht mehr konsistent bezüglich der Qualitätsstufe, da eine unterschiedliche Zahl an Funktionen je Element entfernt wird. Aus diesem Grund werden Basissätze für Festkörperrechnungen oft spezifisch für das System im Fokus der jeweiligen Studie generiert. Doch dies führt zu einem weiteren Problem, der fehlenden Anwendbarkeit auf andere Systeme.

4.3. Optimierung von Basissätzen für periodische Rechnungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der erste konsistente Gaußsche Basissatz für Festkörperrechnungen entwickelt [24] und mit Basissätzen aus der CRYSTAL-Datenbank verglichen. Ein Triple-Zeta-Valenz-Basissatz mit Polarisationsfunktion (TZVP) bietet einen guten Kompromiss zwischen Genauigkeit und Geschwindigkeit für molekulare Rechnungen. Daher wurden die def2-TZVP-Basissätze [71, 73] als Startpunkt für die Entwicklung der Festkörperbasen gewählt. Diese sind aus einer hochkontrahierten Gaußfunktion je Schale für den Kernbereich und drei weniger stark kontrahierten Gaußfunktionen für den Valenzbereich aufgebaut. Pro Valenzschale ist mindestens eine primitive oder sogar kontrahierte Polarisationsfunktion mit höherem Drehimpuls enthalten. Zur Erstellung der Festkörperbasen wurden die stark kontrahierten Kernschalen beibehalten. Valenzschalen mit Orbitalexponenten kleiner 0.2 wurden entfernt. Neue Funktionen wurden eingefügt, sodass drei Funktionen pro Valenzschale enthalten sind. Für die Valenzschale mit dem höchsten Drehimpuls wurde eine Polarisationsfunktion mit nächsthöherem Drehimpuls hinzugefügt. Daher weicht das hier vorgestellte TZVP-Schema von dem der def2-TZVP-Basen ab. Die so entwickelten Basen werden im Folgenden mit „pob-TZVP“ bezeichnet. Eine Übersicht über die Anzahl der enthaltenen Basisfunktionen aufgeschlüsselt

Tabelle 4.1.: Anzahl primitiver und kontrahierter Basisfunktionen (s/p/d/f) für die pob-TZVP-Basissätze, ausgewählte CRYSTAL-Standardbasissätze und def2-TZVP-Basissätze [71, 73] für Elemente der Gruppen 1 und 2. Entnommen und modifiziert aus Referenz [24]

| Element | Anzahl an Funktionen (s/p/d/f) | | |
|---------|--------------------------------|------------------|--------------------|
| | pob-TZVP | def2-TZVP | CRYSTAL |
| H | 311/1 | 311/1 | 511/1 [77] |
| Li | 6211/1 | 62111/111 | 5/11/1 [78] |
| Na | 73211/511/1 | 73211/5111/111 | 85111/5111 [79] |
| K | 842111/6311/1 | 842111/6311/111 | 86511/6511/3 [79] |
| Be | 6211/1 | 62111/121/1 | 5111/11 [80] |
| Mg | 73211/511/1 | 73211/5111/111 | 8511/511/1 [81] |
| Ca | 842111/6311/1 | 842111/63111/211 | 86511/6511/21 [82] |

selt nach Drehimpuls gibt Tabelle 4.1 für s-Block-, Tabelle 4.2 für p-Block- und Tabelle 4.3 für d-Block-Elemente.

Die Startwerte der neu eingeführten Orbitalexponenten wurden so gewählt, dass sie zwischen $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{3}$ des letzten Exponenten liegen. Zunächst wurden die Basissätze in einem ersten Schritt mit dem GGA-Funktional von Wu und Cohen (WC) [103, 104], welches sich für Festkörperrechnungen bewährt hat [105], variational voroptimiert und in einem zweiten Schritt mit dem Hybridfunktional PW1PW [106] weiter optimiert. DFT ist weniger basissatzabhängig als HF. Mit der Wahl einer Hybridmethode für die Optimierung wird sichergestellt, dass die erhaltenen Basen bei der Verwendung beider Methoden eingesetzt werden können. Die optimierten Basen wurden im Anschluss an verschiedenen Systemen getestet und einzelne Exponenten erneut optimiert. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis für alle Testsysteme zufriedenstellende Ergebnisse erzielt wurden. Somit sind die erhaltenen Basen nicht vollständig variational in allen Referenzsystemen und die Werte der Orbitalexponenten und Kontraktionskoeffizienten hängen von den Systemen, für die und der Methode, mit der optimiert wurde, ab. Während der gesamten Optimierung wurde ein Wert von 0.1 als unteres Limit für die Orbitalexponenten beibehalten. Dadurch wird sichergestellt, dass die erhaltenen Basen nicht linear abhängig sind und es noch möglich ist, weitere diffuse Basisfunktionen für Spezialfälle wie z.B. Metalle hinzuzufügen.

Die Minimierung der Gesamtenergie unter Variation von Orbitalexponenten und Kontraktionskoeffizienten stellt ein vieldimensionales Minimierungsproblem dar. Für jeden Basissatz ist eine große Zahl von Einzelpunktrechnungen erforderlich. Diese wurden au-

Tabelle 4.2.: Anzahl primitiver und kontrahierter Basisfunktionen (s/p/d/f) für die pob-TZVP-Basisätze, ausgewählte CRYSTAL Standardbasisätze und def2-TZVP-Basisätze [71, 73] für Elemente der Gruppen 13 bis 17. Entnommen und modifiziert aus Referenz [24]

| Element | Anzahl an Funktionen (s/p/d/f) | | |
|---------|--------------------------------|---------------------|-------------------------------------|
| | pob-TZVP | def2-TZVP | CRYSTAL |
| B | 6211/411/1 | 62111/411/11/1 | 621/21/1 [83] |
| Al | 73211/5111/1 | 73211/51111/21/1 | 8511/511/1 [84] |
| Ga | 842111/63111/5111 | 842111/63111/5111/1 | 864111/64111/41 [85] |
| C | 6211/411/1 | 62111/411/11/1 | 6311/311/11 [82] 621/21/1 [86] |
| Si | 73211/5111/1 | 73211/51111/21/1 | 86311/6311/1 [87] |
| Ge | 842111/63111/5111 | 842111/63111/5111/1 | 97631/7631/63 [88] |
| N | 6211/411/1 | 62111/411/11/1 | 621/21/3 [89] |
| P | 73211/5111/1 | 73211/51111/21/1 | 8521/521/1 [90] |
| As | 842111/64111/5111 | 842111/64111/5111/1 | * |
| O | 6211/411/1 | 62111/411/11/1 | 8411/411/1 [91] 8411/411/11 [82] |
| S | 73211/5111/1 | 73211/51111/21/1 | 863111/63111/11 [92] |
| Se | 842111/64111/5111 | 842111/64111/5111/1 | 97631/7631/51 [93] |
| F | 6211/411/1 | 62111/411/11/1 | 7311/311 [94] |
| Cl | 73211/5111/1 | 73211/51111/21/1 | 86311/6311 [95] |
| Br | 842111/64111/5111 | 842111/64111/5111/1 | * |

Tabelle 4.3.: Anzahl primitiver und kontrahierter Basisfunktionen (s/p/d/f) für die pob-TZVP-Basissätze, ausgewählte CRYSTAL Standardbasissätze und def2-TZVP [71, 73] Basissätze für Elemente der Gruppen 3 und 12. Entnommen und modifiziert aus Referenz [24]

| Element | Anzahl an Funktionen (s/p/d/f) | | |
|---------|--------------------------------|--------------------|-----------------------|
| | pob-TZVP | def2-TZVP | CRYSTAL |
| Sc | 842111/6311/411/1 | 842111/6311/4111/1 | 86411/6411/3 [96] |
| Ti | 842111/6311/411/1 | 842111/6311/4111/1 | 86411/6411/31 [97] |
| V | 842111/6311/411/1 | 842111/6311/4111/1 | 86411/6411/31 [98] |
| Cr | 842111/6311/411/1 | 842111/6311/4111/1 | 86411/6411/41 [99] |
| Mn | 842111/6311/411/1 | 842111/6311/4111/1 | 86411/6411/41 [100] |
| Fe | 842111/6311/411/1 | 842111/6311/4111/1 | 86411/6411/41 [101] |
| Co | 842111/6311/411/1 | 842111/6311/4111/1 | 86411/6411/41 [88] |
| Ni | 842111/6311/411/1 | 842111/6311/4111/1 | 86411/6411/41 [100] |
| Cu | 842111/6311/411/1 | 842111/6311/4111/1 | 632111/33111/311 [88] |
| Zn | 842111/6311/411/1 | 842111/6311/4111/1 | 86411/64111/41 [102] |

tomatisch mithilfe eines Python-Skripts durchgeführt. Das Skript ruft CRYSTAL zur Berechnung der Gesamtenergie auf, variiert Orbitalexponenten und Kontraktionskoeffizienten und minimiert numerisch die Gesamtenergie unter Verwendung der Bibliothek MINUIT2, einem Teil der am CERN entwickelten und zur Analyse von Daten eingesetzten ROOT-Software [107].

4.4. Qualitätsbestimmung

Um die Stabilität, Portabilität und Qualität der pob-TZVP-Basissätze zu testen, wurden Gitterkonstanten und Atomisierungsenergien verschiedener Festkörper berechnet und mit Ergebnissen, die mit Basissätzen aus der CRYSTAL Basissatz-Datenbank [108] erhalten wurden, verglichen. Der Testsatz basiert auf dem von Marsman und Kresse zur Evaluierung der Implementierung von Hybridfunktionalen in VASP [109] verwendeten Testsatz. Dieser besteht aus Metallen, Halbleitern und ionischen Systemen. Verbindungen, die Elemente enthalten, für die kein Basissatz entwickelt wurde, bleiben unberücksichtigt. Außerdem wurde der Testsatz erweitert, sodass alle kubischen Metalle aus den Hauptgruppen (Li, Na, K, Ca, Al) und alle Übergangsmetalle (Sc, V, Cr, Fe, Ni, Cu) sowie eine intermetallische Verbindung (Ni_3Al) enthalten sind. Auch wurden weitere Halbleiter hinzugefügt, sodass alle Elemente der Gruppen 13 bis 17 enthalten sind. Auch Cuprit, einige Übergangsmetallmonoxide und Sesquioxide wurden in den Testsatz mit

Tabelle 4.4.: Experimentell bestimmte und berechnete Gitterkonstanten für ionische Systeme aus dem Testsatz, berechnet mit CRYSTAL- und pob-TZVP-Basissätzen. Die Gitterparameter sind in Å angegeben.

| Verbindung | Experiment | CRYSTAL | pob-TZVP |
|------------------|-------------|----------------|----------|
| | a | a | a |
| LiCl | 5.130 [112] | 5.134 [78, 95] | 5.132 |
| NaCl | 5.640 [113] | 5.609 [79, 95] | 5.609 |
| LiF | 4.027 [114] | 3.971 [78, 94] | 4.027 |
| NaF | 4.632 [115] | 4.636 [79, 94] | 4.627 |
| KF | 5.347 [116] | 5.320 [79, 94] | 5.364 |
| CaF ₂ | 5.463 [117] | 5.477 [82, 94] | 5.476 |
| K ₂ O | 6.436 [118] | 6.289 [79, 91] | 6.434 |
| MgO | 4.217 [116] | 4.207 [82, 91] | 4.204 |
| CaO | 4.811 [119] | 4.752 [82, 91] | 4.770 |
| LiH | 4.083 [120] | 3.965 [77, 78] | 4.037 |
| NaH | 4.890 [121] | 4.758 [77, 79] | 4.800 |
| KH | 5.704 [122] | 5.554 [77, 79] | 5.633 |

aufgenommen. Natürlich muss berücksichtigt werden, dass selbst bei einem vollständigen Basissatz die Genauigkeit der Ergebnisse von der verwendeten Methode abhängt. Jedoch wurde in anderen Arbeiten bereits gezeigt, dass das Hybridfunktional PW1PW [106] sehr gut experimentelle Werte für Gitterkonstanten und Atomisierungsenergien reproduziert [110, 111]. In die Berechnung des mittleren Fehlers gehen zur besseren Vergleichbarkeit nur die Ergebnisse für die Systeme mit ein, für die ein Standardbasissatz verfügbar ist.

4.4.1. Ionische Systeme

Die mit Standardbasen und pob-TZVP-Basen optimierten Gitterkonstanten der ionischen Systeme aus dem Testsatz sind in Tabelle 4.4 für kubische, in Tabelle 4.5 für hexagonale und in Tabelle 4.6 für orthorhombische Systeme aufgelistet und experimentell bestimmten Werten gegenübergestellt. Die relativen Fehler in Bezug auf das Experiment sind in Abbildung 4.1 für kubische, in Abbildung 4.2 für hexagonale und in Abbildung 4.3 für orthorhombische Systeme dargestellt.

Da die meisten Standardbasen für diese Systeme optimiert wurden, sind die Ergebnisse im Allgemeinen in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Für die pob-TZVP-Basen zeigt sich hier nochmal eine Verbesserung. Der maximale Fehler bei der Berechnung der Gitterkonstanten kubischer ionischer Systeme beträgt 2.9% für die Standardbasen und 1.8% für die pob-TZVP-Basissätze. Der mittlere Fehler beträgt 1.3%

Tabelle 4.5.: Experimentell bestimmte und berechnete Gitterkonstanten ausgewählter ionischer, hexagonaler Systeme, berechnet mit CRYSTAL- und pob-TZVP-Basissätzen. Ein Bindestrich zeigt an, dass der SCF nicht konvergiert ist. Ein Stern zeigt an, dass kein Allelektronen-Basissatz verfügbar ist. Die Gitterparameter sind in Å angegeben.

| Verbindung | Experiment | | CRYSTAL | | pob-TZVP | |
|--------------------------------|------------|--------------|---------|----------------------|----------|--------|
| | a | c | a | c | a | c |
| BeF ₂ | 4.688 | 5.185 [116] | 4.892 | 5.397 [80, 94] | 4.748 | 5.165 |
| ScCl ₃ | 6.378 | 17.790 [123] | 6.729 | 16.555 [95, 96] | 6.387 | 17.874 |
| MgBr ₂ | 3.887 | 7.108 [124] | * | * | 3.832 | 6.616 |
| BeO | 2.697 | 4.378 [125] | 2.702 | 4.377 [80, 91] | 2.709 | 4.392 |
| α-SiO ₂ | 4.916 | 5.409 [126] | 4.959 | 5.459 [87, 91] | 5.004 | 5.484 |
| B ₂ O ₃ | 4.336 | 8.340 [127] | – | – [83, 91] | 4.375 | 8.713 |
| Al ₂ O ₃ | 4.754 | 12.990 [116] | 4.778 | 12.991 [84, 91] | 4.783 | 12.994 |
| NaNO ₃ | 5.070 | 16.822 [128] | 5.085 | 17.222 [79, 89, 91] | 5.117 | 16.756 |
| MgCO ₃ | 4.633 | 15.018 [129] | 4.658 | 14.986 [82, 91] | 4.655 | 14.891 |
| FePO ₄ | 5.031 | 11.247 [130] | 4.897 | 11.003 [90, 91, 101] | 4.946 | 10.995 |

für die Standard- und 0.7% für die pob-TZVP-Basissätze. Bei hexagonalen Systemen liegt der maximale Fehler deutlich höher. Die Abweichung bei ScCl₃ beträgt 12.5%. Für die pob-TZVP-Basen liegt der maximale Fehler bei 3.9% (FePO₄). Der mittlere Fehler beträgt 2.0% für die CRYSTAL-Basissätze und 0.8% für die pob-TZVP Basen. Bei orthorhombischen System liegt der maximale Fehler für die Standardbasen bei 15.8% und für die pob-TZVP-Basen bei 6.7%. Der mittlere Fehler beträgt 2.3% für die CRYSTAL- und 1.2% für die pob-TZVP-Basissätze.

Tabelle 4.6.: Experimentell bestimmte und berechnete Gitterkonstanten ausgewählter ionischer, orthorhombischer Systeme, berechnet mit CRYSTAL- und pob-TZVP-Basissätzen. Ein Stern zeigt an, dass kein Allelektronen-Basissatz verfügbar ist. Die Gitterparameter sind in Å angegeben.

| Verbindung | Experiment | | | CRYSTAL | | | pob-TZVP | | |
|-------------------|------------|--------|-------------|---------|-------|--------------------|----------|--------|-------|
| | a | b | c | a | b | c | a | b | c |
| BeBr ₂ | 5.569 | 10.405 | 5.543 [131] | | | * | 5.784 | 11.431 | 5.636 |
| NaNO ₂ | 3.565 | 5.385 | 5.573 [132] | 3.567 | 5.343 | 5.536 [79, 89, 91] | 3.544 | 5.357 | 5.572 |
| CaH ₂ | 5.960 | 3.601 | 6.817 [121] | 5.887 | 3.572 | 6.761 [77, 82] | 5.869 | 3.569 | 6.704 |
| CrCl ₂ | 6.644 | 5.985 | 3.488 [133] | 6.266 | 6.246 | 3.688 [95, 99] | 6.373 | 5.877 | 3.516 |
| GeSe | 10.770 | 3.825 | 4.389 [134] | 10.654 | 3.827 | 4.653 [88, 93] | 10.894 | 3.848 | 4.397 |

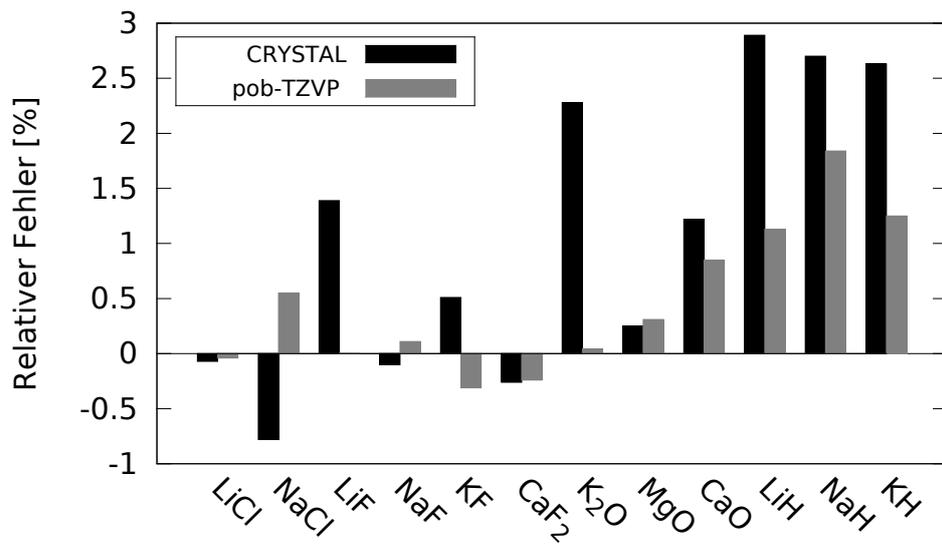


Abbildung 4.1.: Relativer Fehler der berechneten Gitterkonstanten kubischer, ionischer Systeme in Bezug auf das Experiment.

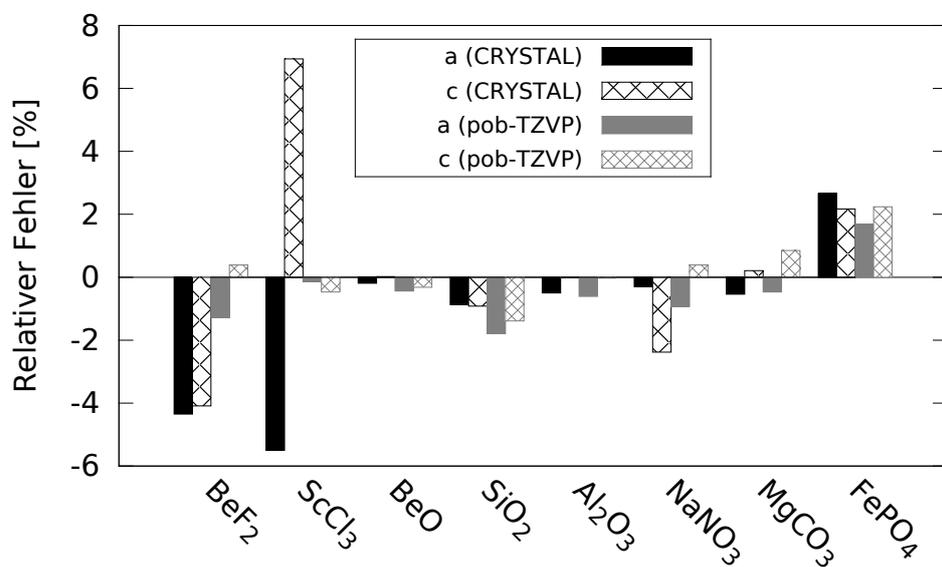


Abbildung 4.2.: Relativer Fehler der berechneten Gitterkonstanten hexagonaler, ionischer Systeme in Bezug auf das Experiment.

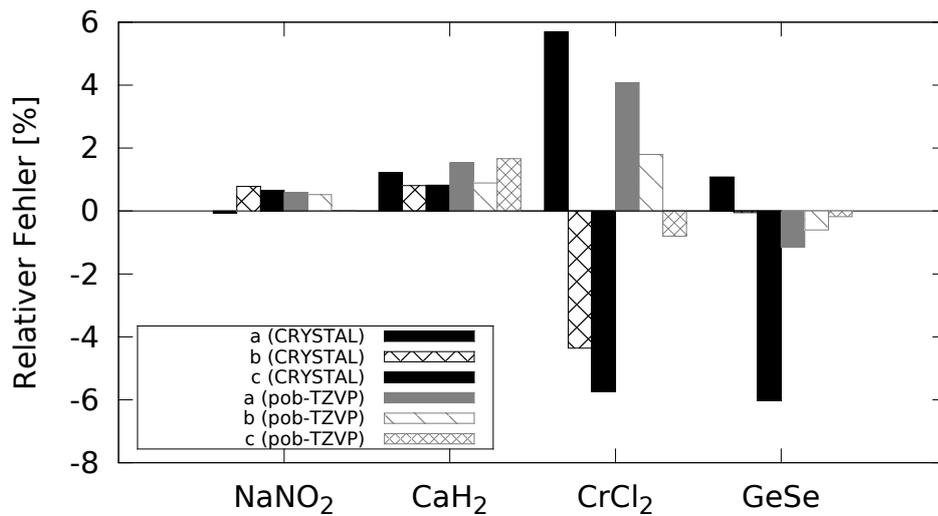


Abbildung 4.3.: Relativer Fehler der berechneten Gitterkonstanten orthorhombischer, ionischer Systeme in Bezug auf das Experiment.

Erweiterung der Polarisierung

Die vorgestellten Basen sind mit Bezug auf die Polarisierung den def-TZVP-Basen [72] ähnlicher als den def2-TZVP-Basen. In Referenz [71] wird gezeigt, dass die def-TZVP-Basen bereits auf HF- und DFT-Level nicht ausreichend Polarisationsfunktionen besitzen. Der Einsatz von Polarisationsfunktionen ist besonders in Festkörperrechnungen sehr teuer. Um den Einfluss von Polarisationsfunktionen und deren Notwendigkeit zu untersuchen, wurde der pob-TZVP Basissatz für ausgewählte Systeme um eine weitere Polarisationsfunktion vergrößert. Beide Polarisationsfunktionen wurden wie in Abschnitt 4.3 beschrieben optimiert. Bei Lithium wurden aus Stabilitätsgründen auch Valenzfunktionen modifiziert. Diese Basissätze werden im Folgenden als „pob-TZVPP“ bezeichnet. Diese Erweiterung um eine Polarisationsfunktion führt zu einer Verbesserung bei den berechneten Gitterkonstanten. Für die ausgewählten Systeme beträgt der maximale Fehler für kubische Verbindungen 2.7% für die CRYSTAL-Standardbasen, 1.4% für die pob-TZVP und 0.6% für die pob-TZVPP-Basissätze. Der mittlere Fehler beträgt 1.6% für die CRYSTAL- und 1.1% für die pob-TZVP- und 0.2% für die pob-TZVPP-Basissätze.

Für die getesteten kubischen Systeme führte die zusätzlich eingeführte Polarisationsfunktion zu einer Verbesserung bei der Berechnung der Gitterkonstanten (Tabelle 4.7). Der maximale Fehler ist mit 0.6% für the pob-TZVPP Basissätze deutlich geringer als

Tabelle 4.7.: Experimentell bestimmte und berechnete Gitterkonstanten für ionische Systeme aus dem Testsatz, berechnet mit CRYSTAL-, pob-TZVP- und pob-TZVPP-Basissätzen. Die Gitterparameter sind in Å angegeben.

| Verbindung | Experiment | CRYSTAL | pob-TZVP | pob-TZVPP |
|------------------|-------------|----------------|----------|-----------|
| | a | a | a | a |
| NaCl | 5.640 [113] | 5.684 [79, 95] | 5.609 | 5.640 |
| CaO | 4.811 [119] | 4.752 [82, 91] | 4.770 | 4.773 |
| NaH | 4.890 [121] | 4.758 [77, 79] | 4.800 | 4.812 |
| KH | 5.704 [122] | 5.554 [77, 79] | 5.633 | 5.642 |
| K ₂ S | 7.407 [135] | 7.407 [79, 92] | 7.350 | 7.370 |

für die pob-TZVP-Basen mit 1.4% (CRYSTAL 2.7%). Auch der mittlere Fehler sinkt von 1.1% auf 0.2% für die pob-TZVPP-Basissätze (CRYSTAL 1.6%).

4.4.2. Halbleiter

Die mit Standard- und pob-TZVP-Basen optimierten Gitterkonstanten aller Halbleiter aus dem Testsatz sind in Tabelle 4.8 für kubische und in Tabelle 4.9 für hexagonale Systeme aufgelistet und experimentell bestimmten Werten gegenübergestellt. Die relativen Fehler in Bezug auf das Experiment sind in Abbildung 4.4 für kubische und in Abbildung 4.5 für hexagonale Systeme dargestellt.

Der maximale Fehler für kubische Halbleiter beträgt 4.4% für CRYSTAL- und 3.1% für pob-TZVP-Basissätze. Der mittlere Fehler ist 1.0% für die CRYSTAL- und 0.8% für die pob-TZVP-Basissätze. Für hexagonale Halbleiter ist der maximale Fehler sehr groß, 30.6% für die CRYSTAL-, und 9.8% für die pob-TZVP-Basissätze. Der mittlere Fehler beträgt 3.1% für CRYSTAL- und 1.0% für die für pob-TZVP-Basissätze.

Die mit den pob-TZVP und CRYSTAL-Basissätzen berechneten Gitterkonstanten verschiedener halbleitender und kovalenter Verbindungen sind in Tabelle 4.8 für kubische und Tabelle 4.9 für hexagonale Systeme angegeben und experimentellen Werten aus der Literatur gegenübergestellt. Die relativen Fehler in Bezug auf das Experiment sind in Abbildung 4.4 für kubische und Abbildung 4.5 für hexagonale Systeme angegeben. Der maximale Fehler für kubische Halbleiter beträgt 4.4% für CRYSTAL- und 3.1% für pob-TZVP-Basissätze.

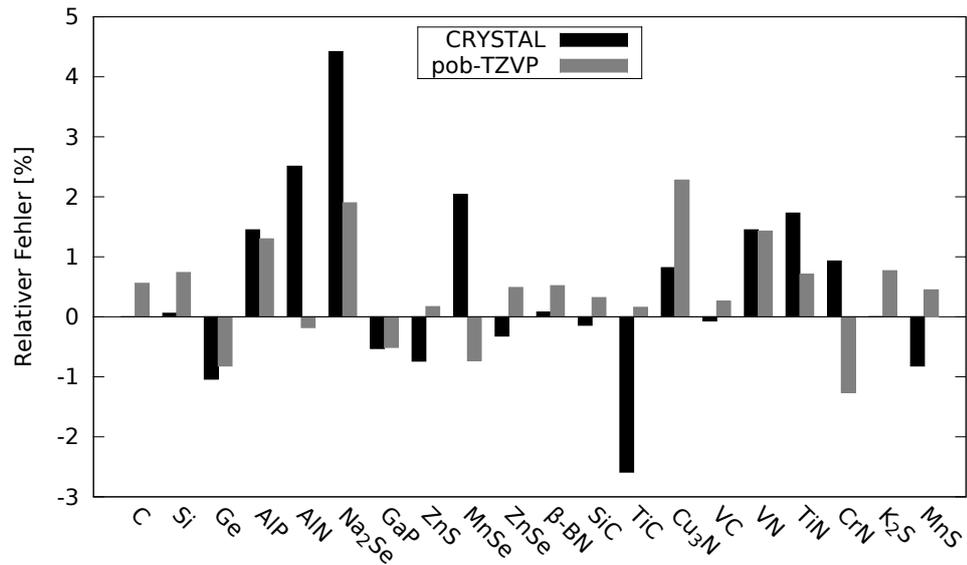


Abbildung 4.4.: Relativer Fehler der berechneten Gitterkonstanten kubischer Halbleiter in Bezug auf das Experiment.

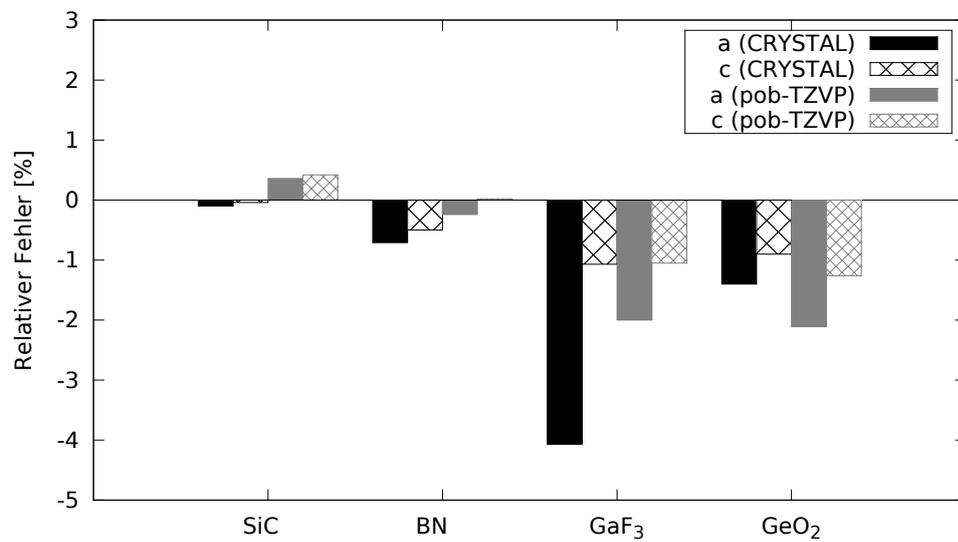


Abbildung 4.5.: Relativer Fehler der berechneten Gitterkonstanten hexagonaler Halbleiter in Bezug auf das Experiment.

Tabelle 4.8.: Experimentell bestimmte und berechnete Gitterkonstanten ausgewählter kubischer Halbleiter und kovalenter Systeme, berechnet mit CRYSTAL- und pob-TZVP-Basissätzen. Ein Stern zeigt an, dass kein Allelektronen-Basissatz verfügbar ist. Die Gitterparameter sind in Å angegeben.

| Verbindung | Experiment | CRYSTAL | pob-TZVP |
|--------------------|-------------|-----------------|----------|
| | a | a | a |
| C(Diamant) | 3.567 [136] | 3.567 [86] | 3.547 |
| Si | 5.431 [137] | 5.428 [87] | 5.391 |
| Ge | 5.621 [138] | 5.680 [88] | 5.667 |
| AlP | 5.421 [139] | 5.385 [84, 90] | 5.392 |
| AlN | 4.365 [139] | 4.258 [84, 89] | 4.373 |
| Na ₂ Se | 6.825 [140] | 6.536 [79, 93] | 6.695 |
| GaAs | 5.653 [141] | * | 5.690 |
| GaP | 5.448 [142] | 5.477 [85, 90] | 5.476 |
| ZnS | 5.400 [143] | 5.440 [92, 102] | 5.391 |
| MnSe | 5.460 [144] | 5.351 [93, 100] | 5.500 |
| ZnSe | 5.674 [142] | 5.692 [93, 102] | 5.646 |
| β -BN | 3.625 [145] | 3.622 [83, 89] | 3.606 |
| β -SiC | 4.358 [146] | 4.364 [82, 87] | 4.344 |
| TiC | 4.328 [116] | 4.443 [82, 97] | 4.321 |
| Cu ₃ N | 3.817 [147] | 3.786 [88, 89] | 3.730 |
| VC | 4.163 [148] | 4.166 [89, 98] | 4.152 |
| VN | 4.137 [149] | 4.008 [89, 98] | 4.078 |
| TiN | 4.235 [150] | 4.163 [89, 97] | 4.205 |
| CrN | 4.135 [150] | 3.970 [89, 99] | 4.187 |
| K ₂ S | 7.407 [135] | 7.407 [79, 92] | 7.350 |
| MnS | 5.220 [151] | 5.263 [92, 100] | 5.196 |

Tabelle 4.9.: Experimentell bestimmte und berechnete Gitterkonstanten ausgewählter kubischer Halbleiter und kovalenter Systeme, berechnet mit CRYSTAL- und pob-TZVP-Basissätzen. Ein Bindestrich zeigt an, dass die Strukturoptimierung fehlgeschlagen ist. Ein Stern zeigt an, dass kein Allelektronen-Basissatz verfügbar ist. Die Gitterparameter sind in Å angegeben.

| Verbindung | Experiment | | CRYSTAL | | pob-TZVP | |
|------------------|------------|--------------|---------|------------------|----------|--------|
| | a | c | a | c | a | c |
| NiAs | 3.618 | 5.034 [152] | * | * | 3.613 | 5.066 |
| α -SiC | 3.081 | 15.125 [153] | 3.084 | 15.131 [87] [82] | 3.070 | 15.061 |
| α -BN | 2.536 | 4.199 [154] | 2.554 | 4.220 [83] [89] | 2.542 | 4.198 |
| B ₄ C | 5.610 | 12.140 [155] | - | - [82, 84] | 5.585 | 11.910 |
| ScB ₂ | 3.148 | 3.515 [156] | - | [83, 96] | 3.128 | 3.493 |
| CoS | 3.440 | 5.790 [157] | 3.524 | 5.966 [88, 92] | 3.510 | 5.787 |
| CuS | 3.788 | 16.333 [158] | - | [88, 92] | 3.802 | 16.077 |
| GaF ₃ | 5.012 | 12.990 [159] | 5.216 | 13.129 [85, 94] | 5.112 | 13.126 |
| GeO ₂ | 4.985 | 5.645 [160] | 5.055 | 5.696 [88, 91] | 5.090 | 5.716 |

4.4.3. Übergangsmetalloxide

Die mit CRYSTAL- und pob-TZVP-Basis berechneten Gitterkonstanten sind in Tabelle 4.10 für kubische und in Tabelle 4.11 für hexagonale Übergangsmetalloxide aufgelistet und experimentellen Werten aus der Literatur gegenübergestellt. Die relativen Fehler in Bezug auf das Experiment sind in Abbildung 4.6 für kubische und in Abbildung 4.7 für hexagonale und tetragonale Systeme angegeben.

Für kubische Übergangsmetalloxide beträgt der maximale Fehler 1.1% für die CRYSTAL- und nur 0.3% für die pob-TZVP-Basissätze. Der mittlere Fehler beträgt 0.6% für die CRYSTAL- und 0.3% für die pob-TZVP-Basissätze.

Die maximalen Fehler in den Gitterkonstanten für hexagonale und tetragonale Systeme beträgt 4.6% für die CRYSTAL- und 4.0% für die pob-TZVP-Basissätze. Die Summe der mittleren Fehler ist 1.3% für die CRYSTAL- und 1.1% für die pob-TZVP-Basissätze. Somit zeigt sich auch für die Übergangsmetalloxide eine Verbesserung gegenüber den Standard-Basissätzen.

4.4.4. Metalle

Die Entwicklung von Basissätzen für metallische Systeme ist heikler als für Isolatoren oder Halbleiter. Diffuse Funktionen und Polarisationsfunktionen sind im Allgemeinen viel wichtiger und die für Metalle optimierten Basissätze sind meist nah an der linea-

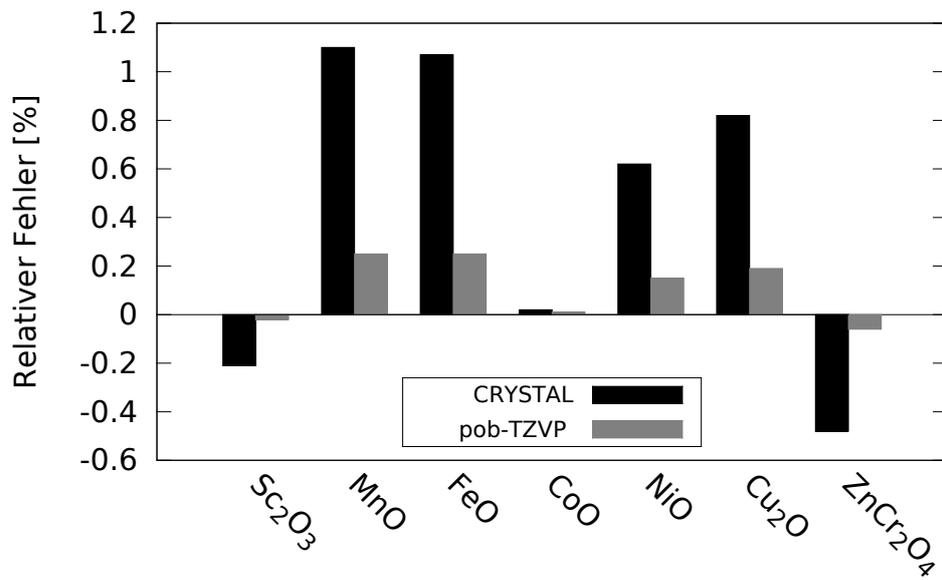


Abbildung 4.6.: Relativer Fehler der berechneten Gitterkonstanten kubischer Übergangsmetalloxide in Bezug auf das Experiment.

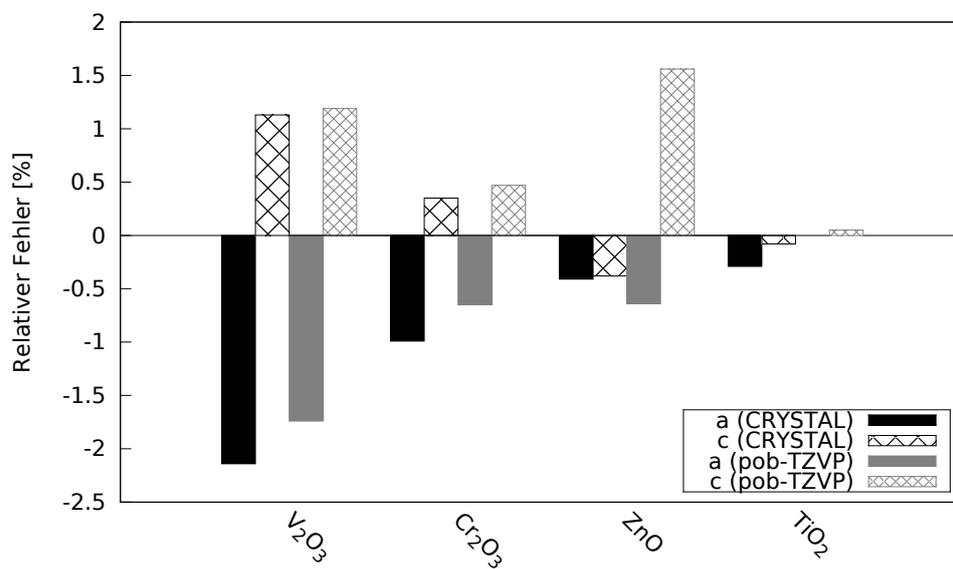


Abbildung 4.7.: Relativer Fehler der berechneten Gitterkonstanten hexagonaler und tetragonaler Übergangsmetalloxide in Bezug auf das Experiment.

Tabelle 4.10.: Experimentell bestimmte und berechnete Gitterkonstanten ausgewählter kubischer Übergangsmetalloxide, berechnet mit CRYSTAL- und pob-TZVP-Basissätzen. Die Gitterparameter sind in Å angegeben.

| Verbindung | Experiment | | CRYSTAL | | pob-TZVP | |
|----------------------------------|------------|-------|---------|-----------------|----------|--|
| | a | | a | | a | |
| Sc ₂ O ₃ | 9.846 | [116] | 9.867 | [96] [91] | 9.832 | |
| MnO | 4.445 | [116] | 4.396 | [100] [91] | 4.400 | |
| FeO | 4.300 | [116] | 4.254 | [101] [91] | 4.242 | |
| CoO | 4.250 | [116] | 4.249 | [88] [91] | 4.256 | |
| NiO | 4.195 | [116] | 4.169 | [100] [91] | 4.177 | |
| Cu ₂ O | 4.269 | [161] | 4.234 | [88] [91] | 4.126 | |
| ZnCr ₂ O ₄ | 8.329 | [162] | 8.369 | [102] [99] [91] | 8.347 | |

Tabelle 4.11.: Experimentell bestimmte und berechnete Gitterkonstanten ausgewählter hexagonaler Übergangsmetalloxide, berechnet mit CRYSTAL- und pob-TZVP-Basissätzen. Die Gitterparameter sind in Å angegeben.

| Verbindung | Experiment | | CRYSTAL | | pob-TZVP | |
|--------------------------------|------------|--------------|---------|------------------|----------|--------|
| | a | c | a | c | a | c |
| V ₂ O ₃ | 4.952 | 14.002 [116] | 5.058 | 13.844 [98] [91] | 5.038 | 13.835 |
| Cr ₂ O ₃ | 4.961 | 13.599 [116] | 5.010 | 13.552 [99] [91] | 4.993 | 13.535 |
| ZnO | 3.249 | 5.204 [116] | 3.263 | 5.224 [102] [91] | 3.270 | 5.123 |
| TiO ₂ (rutile) | 4.587 | 2.954 [163] | 4.600 | 2.956 [97] [91] | 4.587 | 2.952 |

ren Abhängigkeit. Sie können nicht auf Systeme mit anderen Bindungsverhältnissen angewendet werden.

Um zu testen, inwieweit die vorgestellten Basissätze sich auf metallische Systeme anwenden lassen, wurden die Gitterparameter und Atompositionen verschiedener Metalle aus dem s-, p- und d-Block des PSE optimiert (siehe Tabelle 4.12). Ni_3Al wurde als Beispiel für eine intermetallische Legierung zum Testsatz hinzugefügt.

Die meisten Strukturoptimierungen mit den CRYSTAL-Basissätzen schlagen fehl oder liefern sehr schlechte Ergebnisse. Mit den vorgestellten pob-TZVP-Basissätzen sind die meisten erhaltenen Ergebnisse bereits zufriedenstellend. Dies unterstreicht die Übertragbarkeit der vorgestellten Basen. Die Ergebnisse lassen sich jedoch durch das Hinzufügen diffuser s-Funktionen noch weiter verbessern. Da als unteres Limit für die Orbitalexponenten ein Wert von 0.1 festgelegt ist, ist eine Erweiterung für Spezialfälle problemlos möglich. Für die Metalle wurden daher, sofern nötig, eine zusätzliche primitive diffuse s-Funktion oder p-Funktion mit einem Orbitalexponenten von 0.067, 0.050 oder 0.033 eingefügt.

Für Metalle ist das Erweitern mit sehr diffusen Basisfunktionen eine Standardprozedur [54]. Nähme man diese diffusen Funktionen in die pob-TZVP-Standardbasis mit auf, so schränkte dies die Portabilität wieder deutlich ein. Daher werden diese Funktionen nur bei Rechnungen an metallischen Festkörpern oder Oberflächen eingefügt und je nach eingefügtem Funktionstyp als pob-TZVP+s bzw. pob-TZVP+p bezeichnet.

Die Ergebnisse der Strukturoptimierung mit den CRYSTAL-, pob-TZVP- und pob-TZVP+s/+p-Basissätzen sind in Tabelle 4.12 aufgelistet.

Die eingefügten diffusen Funktionen bringen im Allgemeinen eine deutliche Verbesserung bei der Berechnung der Strukturparameter. Besonders für K und Ca wird der absolute Fehler von -0.68 zu -0.10 Å (K) und von -0.45 zu -0.11 Å (Ca) verringert.

4.4.5. Thermochemie

Die experimentell verfügbaren sowie mit CRYSTAL- und pob-TZVP-Basissätzen berechneten Atomisierungsenthalpien für die kubischen ionischen Verbindungen sind in Tabelle 4.13 angegeben. Die Nullpunktenergie wurde durch eine Schwingungsrechnung nach Pascale *et al.* [166–168] berechnet.

Die mit den pob-TZVP-Basen berechneten atomaren Referenzenergien liegen zwischen $3.5 \cdot 10^{-4}$ bis $3.4 \cdot 10^{-2}$ Hartree ($1 - 90 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) und somit tiefer als die mit den CRYSTAL-Basissätzen berechneten. Dies zeigt, dass die hier vorgestellten Basissätze näher am variationalen Limit liegen.

Im Allgemeinen hat die Qualität der Basis jedoch einen kleineren Effekt auf die ther-

Tabelle 4.12.: Experimentell bestimmte und berechnete Gitterkonstanten ausgewählter kubischer Metalle, berechnet mit CRYSTAL- und pob-TZVP-Basissätzen. Ein Bindestrich zeigt an, dass die Optimierung der Gitterkonstanten fehlgeschlagen ist. Die Zahl in Klammern gibt den Orbitalexponenten der eingefügten Funktion an. Die Gitterparameter sind in Å angegeben.

| Metall | Exp. [116] | CRYSTAL | pob-TZVP | +s/+p | Exponent |
|--------------------|-------------|------------------|----------|-------|-----------|
| Li | 4.404 | 3.871 [164] | 4.390 | 4.444 | s (0.050) |
| Na | 4.291 | – [79] | 4.269 | | |
| K | 5.247 | – [79] | 4.570 | 5.141 | s (0.033) |
| Ca | 4.486 | – [82] | 4.035 | 4.324 | s (0.067) |
| Sc | 4.541 | – [96] | 4.428 | | |
| V | 3.024 | 2.637 [88] | 2.946 | | |
| Cr | 3.680 | 3.233 [99] | 3.473 | | |
| Fe | 2.867 | – [101] | 2.746 | | |
| Ni | 3.524 | 3.171 [100] | 3.423 | | |
| Cu | 3.615 | 3.363 [88] | 3.506 | | |
| Al | 4.050 | 3.494 [84] | 3.731 | 4.092 | p (0.05) |
| Ni ₃ Al | 3.550 [165] | 3.105 [100] [84] | 3.434 | | |

mododynamischen Eigenschaften als auf die Gitterparameter. Der Unterschied zwischen pob-TZVP- und CRYSTAL-Basissätzen liegt zwischen 0 und $18 \frac{kJ}{mol}$. Dies lässt vermuten, dass es sich hierbei hauptsächlich um Fehlerkompensation zwischen Festkörperrechnung und den berechneten atomaren Referenzenergien handelt. Daher sind die mittleren Fehler beider Basissätze sehr ähnlich, 6% bzw. 7%.

4.4.6. Hartree-Fock-Rechnungen

Die pob-TZVP-Basen wurden mit einer Hybrid-HF-DFT-Methode optimiert. Um zu prüfen, in welchem Umfang diese in Verbindung mit wellenfunktionsbasierten Methoden, insbesondere HF, verwendet werden können, wurden die Gitterkonstanten einiger ausgewählter Methoden mit der HF-Methode optimiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.14 aufgeführt.

Die relativ kleinen Fehler zeigen, dass obwohl die pob-TZVP-Basen mit einer Hybrid-HF-DFT-Methode optimiert wurden, sie also auch auf die Hartree-Fock-Methode angewendet werden können. Jedoch müssen die Standard-Abbruchkriterien für die Integrale (TOLINTEG-Parameter in CRYSTAL) modifiziert werden. Eine schnelle Konvergenz des SCF für Systeme wie MgO, NaF, LiF, und LiH konnte nur erreicht werden, indem die Standardparameter ITOL5 [54] drastisch vergrößert wurde. In den hier aufgeführten

Tabelle 4.13.: Experimentelle und mit CRYSTAL- und pob-TZVP-Basissätzen berechnete Atomisierungsenthalpien ausgewählter ionischer kubischer Verbindungen. Die Energien sind in $\frac{kJ}{mol}$ angegeben.

| Verbindung | Experiment [169] | CRYSTAL | pob-TZVP |
|------------------|------------------|---------------|----------|
| LiCl | 685 | 663 [78, 95] | 654 |
| NaCl | 640 | 614 [79, 95] | 614 |
| LiF | 849 | 834 [78, 94] | 823 |
| NaF | 762 | 733 [79, 94] | 738 |
| KF | 737 | 705 [79, 94] | 692 |
| CaF ₂ | 1562 | 1531 [82, 94] | 1540 |
| K ₂ O | 790 | 701 [79, 91] | 683 |
| MgO | 994 | 971 [82, 91] | 970 |
| CaO | 1062 | 1030 [82, 91] | 1034 |
| LiH | 518 | 471 [77, 78] | 457 |
| NaH | 382 | 374 [77, 79] | 379 |
| KH | 365 | 349 [77, 79] | 333 |

HF-Rechnungen wurden die Parameter ITOL1-ITOL4 auf 8 und der Parameter ITOL5 auf 27 gesetzt.

Die berechneten Gitterkonstanten sind im Allgemeinen etwas weiter entfernt von der experimentellen Referenz als für PW1PW. Für beide Basissätze ist der Fehler ähnlich. Somit ist eine gewisse Abhängigkeit der Orbitalexponenten und Kontraktionskoeffizienten von der Methode, mit der diese optimiert wurden, erkennbar. Allerdings ist diese Abhängigkeit nicht besonders groß, da sonst weit bessere Ergebnisse für die mit HF optimierten CRYSTAL-Basissätze zu erwarten wären. Dies ist aber nicht der Fall, wie sich aus der Fehlerstatistik ergibt. Der maximale Fehler in den berechneten Gitterkonstanten bezogen auf die experimentellen Daten beträgt 3.0% für die CRYSTAL-Basis und 2.8% für die pob-TZVP-Basis. Der mittlere Fehler beträgt 1.2% für die CRYSTAL-Basis und 1.0% für die pob-TZVP-Basissätze. Die Gesamtenergie pro Einheitszelle ist im Anhang (Tabelle B.2) angegeben.

4.5. Zusammenfassung und Ausblick

Hier wurde der erste konsistente und allgemein anwendbare TZVP-Basissatz für periodische Rechnungen vorgestellt. Die optimierten Basissätze wurden in eine Entwickler-Version des CRYSTAL-Programms implementiert.

Einige CRYSTAL-Basissätze können, da sie nur für die Untersuchung eines speziellen

Tabelle 4.14.: Vergleich experimenteller und mit der Hartree-Fock-Methode berechneter Gitterkonstanten, mit einem ausgewählten CRYSTAL-Standardbasissatz und dem pob-TZVP-Basissatz. Gitterkonstanten sind in Å angegeben.

| Verbindung | Experiment | CRYSTAL | pob-TZVP |
|------------------|-------------|----------------|----------|
| | a | a | a |
| LiCl | 5.130 [112] | 5.284 [78, 95] | 5.271 |
| NaCl | 5.640 [113] | 5.788 [79, 95] | 5.702 |
| LiF | 4.027 [114] | 4.007 [78, 94] | 4.027 |
| NaF | 4.632 [115] | – [79, 94] | 4.606 |
| KF | 5.347 [116] | 5.400 [79, 94] | 5.409 |
| CaF ₂ | 5.463 [117] | 5.533 [82, 94] | 5.512 |
| K ₂ O | 6.436 [118] | 6.407 [79, 91] | 6.469 |
| MgO | 4.217 [116] | 4.191 [82, 91] | 4.189 |
| CaO | 4.811 [119] | 4.860 [82, 91] | 4.859 |
| LiH | 4.083 [120] | 4.105 [77, 78] | 4.155 |
| NaH | 4.890 [121] | 4.884 [77, 79] | 4.880 |
| KH | 5.704 [122] | 5.758 [77, 79] | 5.784 |

Systems entwickelt wurden, nicht in anderen Systemen angewendet werden. So liefert die Kohlenstoff-Basis zufriedenstellende Ergebnisse für ionische kubische Systeme [82], führt jedoch zu Konvergenzproblemen, wenn sie bei der Berechnung von Diamant eingesetzt wird. Dieses Verhalten tritt für mehrere dieser Basissätze auf, jedoch nicht für die vorgestellten pob-TZVP Basissätze.

In folgenden Arbeiten soll die Optimierung von konsistenten Festkörperbasen auf weitere Qualitätsstufen angewendet werden. So befinden sich DZVP- und DZVPP-Basen bereits in der Entwicklung und sind in einer frühen Version ebenfalls bereits in der Entwickler-Version des CRYSTAL-Programms implementiert.

Für schwere Elemente sind Allelektronen-Rechnungen sehr rechenintensiv. Daher wird auch an Valenzbasen, die für die Verwendung in Kombination mit effektiven Kernpotentialen (ECPs, engl. effective core potentials) optimiert sind, gearbeitet.

5. Elektronenkorrelation

Physikalisch kann die Elektronenkorrelation in zwei Klassen unterteilt werden. Dynamische Korrelation resultiert aus der korrelierten Bewegung der Elektronen und tritt somit in allen Mehrelektronensystemen auf. Statische Korrelation spielt in Systemen eine wichtige Rolle, in denen eine Symmetrie- oder Quasientartung der elektronischen Zustände auftritt (z.B. Bruch einer chemischen Bindung) und somit eine Eindeterminanten-Beschreibung nicht mehr ausreicht.

5.1. Møller–Plesset-Störungstheorie

Ist die Hartree-Fock-Methode bereits eine gute Näherung für die Wellenfunktion, so kann die verbleibende Korrelationsenergie

$$E_{\text{korr}} = E_{\text{exakt}} - E_{\text{HF}} \quad (5.1)$$

durch eine Reihe kleiner Störungen der Grundzustandswellenfunktion ψ_0^{HF} genähert werden. Der exakte Hamilton-Operator $\hat{\mathbf{H}}$

$$\hat{\mathbf{H}} = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{\mathbf{F}}_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\hat{\mathbf{h}}_i + \sum_{j=1}^{N_e} (\hat{\mathbf{J}}_j - \hat{\mathbf{K}}_j) \right) = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{\mathbf{h}}_i + 2\langle \hat{\mathbf{V}}_{ee} \rangle \quad (5.2)$$

wird in Beiträge aus einem ungestörten Teil $\hat{\mathbf{H}}_0$ und einem Störoperator $\hat{\mathbf{H}}'$ multipliziert mit dem Störparameter λ aufgespalten.

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}_0 + \lambda \hat{\mathbf{H}}' \quad \text{mit} \quad 0 \leq \lambda \leq 1 \quad (5.3)$$

$$\hat{\mathbf{H}}' = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}} - 2\langle \hat{\mathbf{V}}_{ee} \rangle \quad (5.4)$$

Die gestörten Wellenfunktionen ψ_i werden als orthogonal zur HF-Determinante ψ_0 gewählt

$$\langle \psi_i | \psi_0 \rangle \stackrel{!}{=} 0 \quad \text{mit} \quad i > 0 \quad (5.5)$$

und wechselwirken mit dieser zudem nicht über den ungestörten Operator $\hat{\mathbf{H}}_0$.

$$\langle \psi_i | \hat{\mathbf{H}}_0 | \psi_0 \rangle \stackrel{!}{=} 0 \quad (5.6)$$

Die Energie nullter Ordnung ist dann einfach die Summe der Energien der MOs.

$$E_0 = \langle \psi_0 | \hat{\mathbf{H}}_0 | \psi_0 \rangle \quad (5.7)$$

Die Störungsenergie erster Ordnung ist der Erwartungswert des Störoperators der Wellenfunktion nullter Ordnung

$$E_1 = \langle \psi_0 | \hat{\mathbf{H}}_1 | \psi_0 \rangle \quad (5.8)$$

und die Summe von E_0 und E_1 entspricht der HF-Energie. Elektronenkorrelation wird also ab einer Korrektur zweiter Ordnung beschrieben. Die Störungsenergie zweiter Ordnung ist der Erwartungswert des Störoperators über ψ_0 und ψ_1 .

$$E_2 = \langle \psi_0 | \hat{\mathbf{H}}' | \psi_1 \rangle \quad (5.9)$$

Da ψ_1 nicht bekannt ist, wird die Eigenfunktion als Linearkombination der bekannten Eigenfunktionen von $\hat{\mathbf{H}}_0$, also aller Slater-Determinanten $\psi_i^a, \psi_{ij}^{ab}, \psi_{ijk}^{abc}, \dots$ entwickelt. Im Folgenden werden mit i, j, k, \dots besetzte und mit a, b, c, \dots virtuelle Spinorbitale bezeichnet. Nach dem Brillouin-Theorem tragen einfache Anregungen für kanonische HF-Orbitale nicht zur Grundzustandsenergie bei. Höhere Anregungen als Doppelanregungen ebenfalls nicht, da der Erwartungswert des Zweielektronen-Operators nach den Slater-Condon-Regeln für zwei Determinanten, die sich in mehr als zwei Spinorbitalen unterscheiden, null ergibt.

Die Gesamtenergie besteht daher aus der Summe der HF-Energie und dem Korrekturterm zweiter Ordnung, oder auch Møller-Plesset-Energie zweiter Ordnung (MP2-Energie) [170].

$$E_{\text{MP2}} = E_{\text{HF}} + \sum_{i < j}^{\text{occ}} \sum_{a < b}^{\text{virt}} \frac{|\langle ij | ab \rangle - \langle ij | ba \rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (5.10)$$

Eine von Grimme vorgestellte Spinkomponenten-skalierte Variante der MP2-Methode (SCS-MP2, engl. spin-component-scaled MP2) [171–173] bringt eine deutliche Verbesserung der Ergebnisse für Struktur und Eigenschaften schwach gebundener Systeme sowie für Struktur, Schwingungsspektren und thermodynamischer Eigenschaften von offen-

und geschlossenschaligen Systemen bei gleicher Rechenzeit wie die unmodifizierte MP2-Methode.

Die Methode basiert darauf, dass sich die Energiekorrektur zweiter Ordnung in Paarbeiträge mit anti-parallelem (Singulett) und parallelem Spin (Triplett) aufspalten lässt.

$$E_{\text{SCS-MP2}} = E_{\text{HF}} + p_S E_S + p_T E_T \quad (5.11)$$

Die Skalierungsfaktoren wurden durch einfache theoretische Überlegungen gewählt und empirisch verifiziert. Der Beitrag von E_S wird mit der MP2-Methode um ungefähr 15-20% unterschätzt und daher mit ($p_S = \frac{6}{5}$) skaliert. Der stark überschätzte Beitrag E_T wird mit $p_T = \frac{1}{3}$ skaliert. Neuere Varianten wie die Orbital-optimierte Störungstheorie zweiter Ordnung (OO-MP2) oder deren Spinkomponenten-skalierte Variante (OO-SCS-MP2) bringen nochmal deutlich bessere Ergebnisse, besonders bei komplizierter Elektronenstruktur [174]. Allerdings benötigen diese Ansätze deutlich mehr Rechenzeit.

5.2. Statische und dynamische Elektronenkorrelation

5.2.1. Konfigurationswechselwirkungs-Methoden

Hat die Wellenfunktion einen signifikanten Multideterminanten-Charakter, scheitern Ein-determinanten-Ansätze wie HF und MP2. Konfigurationswechselwirkungs-Methoden (CI, engl. configuration interaction) erweitern die Referenz-Wellenfunktion um weitere Slater-Determinanten Φ_j [175].

$$\Psi_{\text{CI}} = c_0 \Phi_{\text{HF}} + \sum_S c_S \Phi_S + \sum_D c_D \Phi_D + \dots = \sum_j c_j \Phi_j \quad (5.12)$$

Die Molekülorbitale, aus denen die angeregten Slater-Determinanten aufgebaut werden, stammen aus Hartree-Fock-Rechnungen und werden nicht weiter optimiert. Werden alle möglichen Determinanten in die CI-Entwicklung einbezogen, erhält man die vollständige CI-Wellenfunktion (FCI, engl. full-CI).

Die Anzahl an CI-Matrixelementen kann durch Zusammenfassung verschiedener Spin-konfigurationen reduziert werden und die CI-Wellenfunktion kann als Linearkombination sogenannter Konfigurations-Zustandsfunktionen (CSFs, engl. configuration state functions) Φ_j^{CSF} formuliert werden. Jede dieser CSFs ist eine Linearkombination ausgewählter Slater-Determinanten, die sich in der Besetzung der Spinorbitale (SOs, engl. spin orbitals) unterscheiden, jedoch den selben elektronischen Zustand beschreiben (Abbildung 5.1). Die Anzahl der CSFs ergibt sich für n Molekülorbitale (MOs, engl. molecular

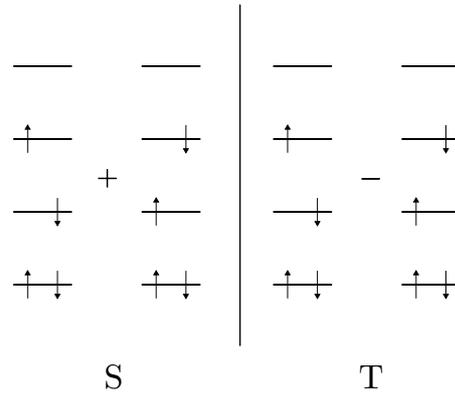


Abbildung 5.1.: Singulett- und Triplet-Konfigurations-Zustandsfunktionen

orbitals) (und somit $2n$ SOs), N Elektronen und der Spinquantenzahl S zu

$$K(n, N, S) = \frac{2S+1}{n+1} \binom{n+1}{\frac{1}{2}N-S} \binom{n+1}{\frac{1}{2}N+S+1}. \quad (5.13)$$

Es gibt mehrere Möglichkeiten, das CI-Problem zu vereinfachen. Werden Anregungen nur bis zu einer bestimmten Ordnung in die CI-Entwicklung mit einbezogen, spricht man von „truncated-CI“. So bedeutet CISD, dass nur Einfach- und Zweifachanregungen berücksichtigt werden. Bei CISD(T) werden Einfach- und Zweifachanregungen einbezogen und Dreifachanregungen störungstheoretisch behandelt.

5.2.2. Natürliche Orbitale

Eine Vereinfachung des CI-Problems kann in der Basis der natürlichen Orbitale (NOs, engl. natural orbitals) erreicht werden [176–178]. Nach der ersten CI-Iteration wird die Einteilchen-Elektronendichte $\rho(1)$ in der Basis der Spinorbitale $\{\chi\}$ konstruiert.

$$\rho(1) = \sum_{ij} P_{ij} \chi_i^* \chi_j \quad (5.14)$$

Durch Diagonalisierung der Dichtematrix \mathbf{P} erhält man die natürlichen Orbitale (NOs, engl. natural orbitals). Die Diagonalelemente P_{ii} werden als Besetzungszahlen bezeichnet. Die Orbitale im Referenzzustand sind im Allgemeinen stark und die virtuellen Orbitale schwach besetzt. Die CI-Entwicklung wird dann durch Anregung der Elektronen in den NOs durchgeführt, meist innerhalb einer festgesetzten Grenze der Besetzungszahlen. NOs, die aus konvergierten MP2-Rechnungen konstruiert werden, werden als MP2-NOs bezeichnet und oft als Startorbitale für die CI-Entwicklung verwendet.

5.2.3. Multikonfigurations-Ansatz

Im Multikonfigurations-Ansatz (MCSCF, engl. multi-configuration self-consistent field) wird die Wellenfunktion als Linearkombination von CSFs Φ^{CSF} angesetzt [179].

$$\Psi_{\text{MCSCF}} = \sum_j d_j \Phi_j^{\text{CSF}} \quad (5.15)$$

Im Gegensatz zur CI-Wellenfunktion werden hier sowohl die Entwicklungskoeffizienten d_j als auch die MO-Koeffizienten, aus welchen die Determinanten der CSFs Φ^{CSF} aufgebaut sind, optimiert. Bricht man die Entwicklung in Gleichung 5.15 ab, so sind die Orbitale nicht invariant unter der während der Orbitaloptimierung angewendeten unitären Transformation.

5.2.4. Vollständige Konfigurationswechselwirkung im aktiven Raum

In der CASSCF-Methode (engl. Complete Active Space Self-Consistent Field) wird der Orbitalraum in einen inaktiven, aktiven und externen Raum unterteilt (Abbildung 5.2). Die CASSCF-Wellenfunktion wird dann aufgebaut, indem die inaktiven Orbitale als doppelt besetzt angenommen werden. Die externen Orbitale sind unbesetzt. Innerhalb des aktiven Raums werden alle möglichen Konfigurationswechselwirkungen in die Entwicklung einbezogen (full-CI). Somit ist der aktive Raum rotationsinvariant. Die Besetzungszahlen der berechneten natürlichen Orbitale weichen von null (unbesetzt) und zwei (doppelt besetzt) ab, sofern die Wellenfunktion keinen Eindeterminanten-Charakter aufweist. Eine CASSCF(\mathbf{n}, \mathbf{m})-Wellenfunktion beschreibt einen aktiven Raum $\{K\}$ von n Elektronen und m NOs. Für 14 NOs und 14 Elektronen ergeben sich bereits

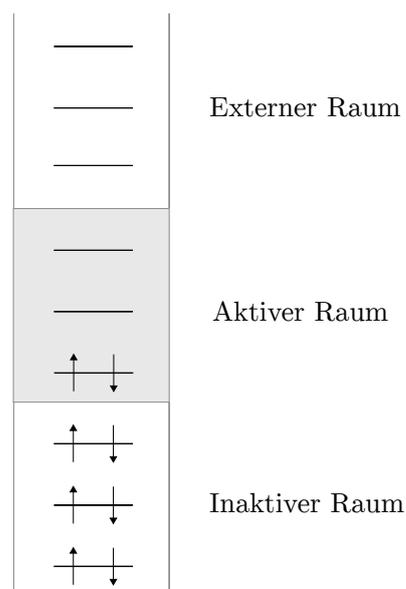


Abbildung 5.2.: CASSCF(2,3)

2760615 CSFs was auch auf leistungsfähigen Computern eine Herausforderung darstellt. Der aktive Raum wird basierend auf dem zu untersuchenden chemischen System gewählt. Prinzipiell können die Startorbitale aus HF- oder DFT-Rechnungen gewonnen werden. Allerdings bieten NOs als Startorbitale die schnellste Konvergenz. Auch erleichtern die mit korrelierten Einzelreferenz-Methoden wie der MP2- oder SCS-MP2-Methode berech-

neten Orbitale die Auswahl, welche Orbitale in den aktiven Raum mit aufgenommen werden müssen. So lässt sich der aktive Raum aus den natürlichen Orbitalen aufbauen, deren Besetzungszahlen sich deutlich von null und zwei unterscheiden.

In der CI-Entwicklung im MCSCF-Ansatz, und somit auch in dem hier vorgestellten CASSCF-Ansatz, werden jedoch nur CSFs verwendet, in denen Elektronen aus einer Determinante angeregt werden. Dies entspricht somit einer HF-Wellenfunktion als Referenz. Verwendet man eine MCSCF-Wellenfunktion als Referenz spricht man von Multireferenz-CI (MRCI, engl. Multi-Reference Configuration Interaction).

Eine der Hauptanwendungen der CASSCF-Methode ist die Berechnung unterschiedlicher elektronischer Zustände eines Systems. Dies kann entweder durch mehrere Rechnungen festgelegter elektronischer Zustände (SS-CASSCF, engl. state-specific-CASSCF) oder durch das Mitteln über unterschiedliche Zustände (SA-CASSCF, engl. state-average-CASSCF) geschehen. Die SA-CASSCF-Wellenfunktion besteht aus meist gleich gewichteten Blöcken bestimmter Multiplizität und Symmetrie. Die optimierten Orbitale sind nicht optimal für beide Zustände. Die Energieunterschiede sind jedoch normalerweise sehr genau, sofern der aktive Raum für alle vorgegebenen Zustände geeignet ist. Im Gegensatz zu den Besetzungszahlen aus SS-CASSCF-Rechnungen haben die aus SA-CASSCF jedoch nur eine begrenzte physikalische Aussagekraft. Der entscheidende Punkt, welcher die Genauigkeit der CASSCF-Methode begrenzt, ist, dass dynamische Korrelation nur innerhalb des aktiven Raums und daher nicht vollständig berücksichtigt wird. So scheitert bereits die qualitative Beschreibung des Chrom-Dimers, welches durch die CASSCF-Methode als nicht bindend beschrieben wird [180].

5.2.5. Störungstheorie mit der CAS-Wellenfunktion

Durch Anwendung von Vielteilchen-Störungstheorie (MBPT, engl. many-body perturbation theory) auf die CASSCF-Wellenfunktion kann der durch die nicht berücksichtigte dynamische Korrelation entstandene Fehler korrigiert werden. Da die CASSCF-Orbitale keinen eindeutigen Satz an Eielektronen-Operatoren diagonalisieren, gibt es mehrere Möglichkeiten, den Hamilton-Operator nullter Ordnung zu wählen. Analog zur MP-Störungstheorie kann der Hamilton-Operator nullter Ordnung $\hat{\mathbf{H}}_0$ als

$$\hat{\mathbf{H}}_0 = \hat{\mathbf{P}}_0 \hat{\mathbf{E}}_0 \hat{\mathbf{P}}_0 + \hat{\mathbf{P}}_K \hat{\mathbf{F}} \hat{\mathbf{P}}_K + \hat{\mathbf{P}}_{SD} \hat{\mathbf{F}} \hat{\mathbf{P}}_{SD} + \hat{\mathbf{P}}_X \hat{\mathbf{F}} \hat{\mathbf{P}}_X \quad (5.16)$$

mit dem Projektionsoperator $\hat{\mathbf{P}}_0 = |\psi_0\rangle\langle\psi_0|$ gewählt werden. Der CI-Raum ist hierbei in vier Unterräume unterteilt, dem Referenzraum 0 , dem CAS-Raum $\{K\}$, dem mit SD bezeichneten Unterraum aller Einfach- und Zweifachanregungen aus dem Referenzraum sowie dem mit X bezeichneten restlichen CI-Raum. Der Operator der Orbitalenergie $\hat{\mathbf{F}}$

wird als

$$\hat{\mathbf{F}} = \sum_{\mu\nu} f_{\mu\nu} \hat{\mathbf{E}}_{\mu\nu} \quad (5.17)$$

mit dem der über den Elektronenspin gemittelten Einelektronen-Anregungsoperator

$$\hat{\mathbf{E}}_{\mu\nu} = \hat{\mathbf{a}}_{\mu\alpha}^\dagger \hat{\mathbf{a}}_{\nu\alpha} + \hat{\mathbf{a}}_{\mu\beta}^\dagger \hat{\mathbf{a}}_{\nu\beta} = 2\delta_{\mu\nu} - E_{\nu\mu} \quad (5.18)$$

gewählt und hat somit die Form eines Einelektronenoperators. Das Matrix-Element $F_{\mu\nu}$ ist gegeben durch

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\rho\sigma} P_{\rho\sigma} \left[(\mu\nu|\rho\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\rho|\nu\sigma) \right]. \quad (5.19)$$

Die Matrix \mathbf{F} ist eine 3x3-Blockmatrix. Die einzelnen Blöcke repräsentieren den inaktiven, aktiven und virtuellen Raum. Die Orbitale werden durch Diagonalisierung der einzelnen Blöcke erhalten. Mit dieser Definition von $\hat{\mathbf{H}}_0$ müssen nur die Konfigurationen in die Wellenfunktion erster Ordnung einbezogen werden, die direkt mit der Referenzwellenfunktion wechselwirken. Alle diese Konfigurationen gehören zum SD -Unterraum. Die mit CASPT1 bezeichnete Korrektur erster Ordnung ψ_1 ist durch

$$\psi_1 = \sum_{\mu\nu\rho\sigma} C_{\mu\nu\rho\sigma} \hat{\mathbf{E}}_{\mu\nu} \hat{\mathbf{E}}_{\rho\sigma} \psi_0 \quad (5.20)$$

gegeben. Alle Einfach- und Zweifachanregungen sind dann in der Wellenfunktion erster Ordnung enthalten, außer solchen, in denen alle Indices μ, ν, ρ, σ zu aktiven Orbitalen gehören. Diese Zustände sind bereits im CAS-Unterraum $\{\mathbf{K}\}$ enthalten. Da höhere Anregungen nicht mit ψ_0 wechselwirken, werden diese in der Referenzfunktion nicht berücksichtigt. Die Koeffizienten $\mathbf{C}_{\mu\nu\rho\sigma}$ werden durch Lösen der Gleichung

$$(\mathbf{F} - E_0\mathbf{S})\mathbf{C} = -\mathbf{V} \quad (5.21)$$

berechnet. Der Vektor \mathbf{V} repräsentiert die Anregungen $V_{\mu\nu\rho\sigma} = \langle \psi_0 | \hat{\mathbf{H}} | \hat{\mathbf{E}}_{\mu\nu} \hat{\mathbf{E}}_{\rho\sigma} \psi_0 \rangle$. Nach der Regel von Wigner [181] ergibt sich die Energiekorrektur erster und zweiter Ordnung analog zur MP2-Methode.

$$E_1 = \langle \psi_0 | \hat{\mathbf{H}}_1 | \psi_0 \rangle \quad (5.22)$$

$$E_2 = \langle \psi_0 | \hat{\mathbf{H}}_1 | \psi_1 \rangle \quad (5.23)$$

Obwohl CASPT2 [182, 183] zurzeit der populärste Ansatz zur Behandlung dynamischer Korrelation mit der CASSCF-Wellenfunktion ist, weist die Methode zwei prinzipielle Probleme auf. Wenn die Anregung aus dem SD -Unterraum nahe bei oder sogar unterhalb der Energie des Referenzzustands liegt, ist die Annahme einer kleinen Störung nicht mehr gültig. Dieses Problem wird in der Literatur als „intruder-state-problem“ bezeichnet. Ist die Wichtung einer solchen Anregung klein, so kann das Problem durch einen Levelshift^a behoben werden. Dieser pragmatische Ansatz hat jedoch eine Auswirkung auf die Korrekturenergie. In allen anderen Fällen ist der einzige Ausweg eine Erweiterung des aktiven Raums. Das zweite Problem ist, dass die Wellenfunktion zweier nicht-wechselwirkender AB-Systeme nicht einfach in die Beiträge von System A und System B aufgespalten werden kann. Beide Probleme der vorgestellten MBPT können durch Verwendung des von Dyall [184] vorgeschlagenen Hamilton-Operators

$$\hat{\mathbf{H}}^D = \hat{\mathbf{H}}_i^D + \hat{\mathbf{H}}_v^D \quad (5.24)$$

bestehend aus einem Teil $\hat{\mathbf{H}}_i^D$, welcher auf die inaktiven (i, j, \dots) und externen (r, s, \dots) Orbitale angewendet wird

$$\hat{\mathbf{H}}_i^D = \sum_i^{\text{inaktiv}} \varepsilon_i a_i^\dagger a_i + \sum_r^{\text{extern}} \varepsilon_r a_r^\dagger a_r + C \quad (5.25)$$

mit $C = \sum_i^{\text{inakt.}} \langle i | h | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{\text{inakt.}} \langle ij | ij \rangle - \sum_i^{\text{inakt.}} \varepsilon_i$ und einem Teil $\hat{\mathbf{H}}_v^D$, welcher auf die aktiven Orbitale (a, b, \dots) angewendet wird

$$\hat{\mathbf{H}}_v^D = \sum_{ab}^{\text{aktiv}} h_{ab}^{\text{eff}} a_a^\dagger a_a + \frac{1}{2} \sum_{abcd}^{\text{aktiv}} \langle ab | cd \rangle a_a^\dagger a_b^\dagger a_d a_c \quad (5.26)$$

mit $h_{ab}^{\text{eff}} = \langle a | h + \sum_i (J_i - K_i) | b \rangle$ vermieden werden. Im NEVPT2-Ansatz (NEVPT2, engl. n-electron valence perturbation theory 2nd order) wird die CAS-CI-Wellenfunktion als anti-symmetrisches Produkt eines inneren („core“) Teils (n_c) für die inneren Elektronen und einem Valenzteil (n_v) für die aktiven Elektronen geschrieben.

$$|\Psi_{\text{CAS-CI}}\rangle = |\Phi_c \Psi_v\rangle \quad (5.27)$$

Somit können die Störfunktionen als $|\phi_l^{-k} \psi_\mu^{v+k}\rangle$ geschrieben werden. ϕ_l^{-k} ist das Orbitalprodukt von $n_c - k$ inneren Elektronen, Ψ_μ^{v+k} die Multireferenz-Valenzfunktion von $n_v + k$ aktiven Elektronen und k die Anzahl der inaktiven Elektronen, die in den aktiven Raum

^aBeim Levelshift werden die virtuellen Orbitale energetisch künstlich angehoben.

angeregt werden. Der inaktive und der externe Raum werden durch $\hat{\mathbf{H}}_i^D$ mit

$$\hat{\mathbf{H}}_i^D = \sum_i^{\text{inaktiv}} \varepsilon_i E_{ii} + \sum_r^{\text{extern}} \varepsilon_r E_{rr} + C \quad (5.28)$$

und der aktive Raum wird davon unabhängig durch $\hat{\mathbf{H}}_v^D$

$$\hat{\mathbf{H}}_v^D = \sum_{ab}^{\text{aktiv}} h_{ab}^{\text{eff}} E_{ab} + \frac{1}{2} \sum_{abcd} \langle ab | cd \rangle [E_{ac} E_{bd} - \delta_{bc} E_{ad}] \quad (5.29)$$

beschrieben und somit ist NEVPT2 frei vom „intruder state“-Problem. Durch Diagonalisierung von $\hat{\mathbf{H}}^0$ im Determinanten-Raum \mathcal{S}_l^k werden die Orbitale erhalten. Der Index l beschreibt den inaktiven Teil der Wellenfunktion und k ist die Anzahl der vom inaktiven in den aktiven Raum angeregten Elektronen. Im SC-NEVPT2 (engl. strongly-contracted-NEVPT2) [185, 186] wird durch interne Kontraktion weiter vereinfacht. Die Störfunktion wird hierbei für ein bestimmtes Paar ij in jedem Subraum $\mathcal{S}_{l,k}$ durch die normierte nicht-gewichtete intern-kontrahierte Wellenfunktion aufgestellt. Diese Variante ist in das ORCA-Programm implementiert [50].

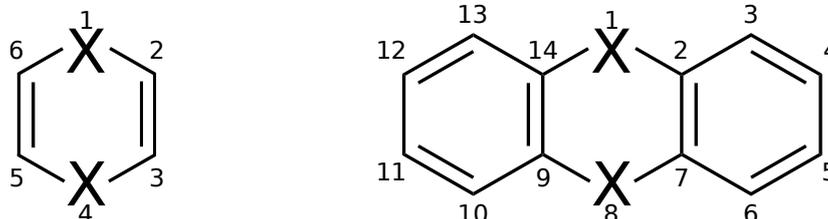
Zusammengefasst ist SC-NEVPT2 unabhängig vom Referenzraum, größenkonsistent und die Störungsenergie ist wohl definiert. Somit erlaubt SC-NEVPT2 aufbauend auf der CASSCF-Wellenfunktion die effiziente Behandlung der dynamischen Elektronenkorrelation.

6. Molekülkristalle aus Thianthren- und Selenanthren-Radikalen

6.1. Einführung

Thianthren (TA) ist ein schwefelhaltiges, heterozyklisches Molekül. Die Oxidation von TA zum planaren und beständigen Radikalkation $\text{TA}^{+\cdot}$ ist bereits seit über 100 Jahren bekannt [187–190]. Selenanthren (SeA) ist weit weniger untersucht als TA. Es ist jedoch bekannt, dass es wie TA, als neutrales Molekül im Kristall gewinkelt ist [191] und sowohl zum planaren Radikalkation als auch zum Dikation oxidiert werden kann [192, 193].

Radikalsalze, in denen $\text{TA}^{+\cdot}$ und $\text{SeA}^{+\cdot}$ geladene Dimere und Trimere bilden, werden in diesem Kapitel mit quantenchemischen Methoden untersucht. Da TA und SeA die Dibenzo-Homologa von 1,4-Dithiin (DT) und 1,4-Diselenin (DSe) darstellen (Abbildung 6.1a), eignen sich diese als Modellsysteme in Gasphasen-Rechnungen, um den Einfluss der Ringsysteme auf die Bindungssituation in solchen Stapelstrukturen zu untersuchen.



(a) DT (X=S) und DSe (X=Se)

(b) TA (X=S) und SeA (X=Se)

Abbildung 6.1.: Nummerierung der Atome der Monomere

Sowohl TA als auch SeA reagiert mit Aluminiumchlorid (AlCl_3) zu einem Radikalsalz, $(\text{TA})_2[\text{AlCl}_4]_2$ bzw. $(\text{SeA})_2[\text{AlCl}_4]_2$ [194, 195]. Die TA- bzw. SeA-Radikale bilden in diesen Kristallen Dimere in C_{2h} Symmetrie, nur leicht abweichend von der höheren D_{2h} Symmetrie. Auch in $(\text{TA})_2[\text{PF}_6]_2$ [196] liegen solche Dimere vor. Rosokha *et al.* haben kürzlich $\text{TA}_3^{2+} \cdot 2 [\text{C}_{13}\text{H}_{36}\text{B}_{11}]^- \cdot 4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ synthetisiert. Hier bilden die TA-Radikale einen formal zweifach positiv geladenen gestapelten Trimer, in dem das Zentralmolekül um 90° rotiert ist [197]. Diese Trimere werden im Folgenden als „crossed“ bezeichnet und

durch das Subskript „c“ kenntlich gemacht.

Bei der lösungsmittelfreien Reaktion von TA mit AlCl_3 entsteht $\text{TA}_3[\text{Al}_2\text{Cl}_7]_2$ [195]. Die TA-Radikale sind zu formal zweifach positiv geladenen Trimeren mit C_i Symmetrie gestapelt. Diese Trimere werden im Folgenden als „parallel“ bezeichnet und durch das Subskript „p“ kenntlich gemacht. Die analoge Reaktion mit SeA ergibt als Produkt $[\text{Al}(\text{SeA})_3][\text{Al}_2\text{Cl}_7]_3$, in dem das Tris-Chelatkomplex-Ion $[\text{Al}(\text{SeA})_3]_3^+$ mit SeA als zweizähliger Ligand auftritt. Beide Se Atome binden zu dem oktaedrisch koordinierten Al^{3+} Ion. SeA-Trimere liegen nicht vor.

6.2. Elektronenstruktur von DT, TA, DSe und SeA

Die neutralen Moleküle DT, TA, DSe und SeA besitzen C_{2v} Symmetrie und sind senkrecht zur intramolekularen X–X-Achse ($X = \text{S}, \text{Se}$) gewinkelt [191, 198–200]. In der Literatur ist hierfür nur ein Winkel α angegeben. Es sind jedoch zwei Diederwinkel α_1 (X1-C2-C7-C6) und α_2 (C2-X1-X8-C9), welche die gewinkelte Struktur beschreiben, sodass die Moleküle eine hutförmige Struktur besitzen (siehe Abbildung 6.1 für die Nummerierung der Atome). Vashchenko *et al.* [201] haben dieses Problem bereits bei der Untersuchung der Makrozyklisierung von DT angesprochen. Um die berechneten Strukturen mit den Experimenten vergleichen zu können, werden beide Diederwinkel α_1 und α_2 addiert und in Tabelle 6.1 angegeben. Die Übereinstimmung ist sehr gut. Trotzdem handelt es sich hierbei um eine Näherung, sodass für einen besseren Vergleich feiner aufgelöste experimentelle Daten benötigt werden. Die gewinkelte Struktur führt zu einem Dipolmoment. Das berechnete Dipolmoment (SCS-MP2/TZVP) beträgt 1.3 D für DT, 1.7 D für TA, 1.2 D für DSe und 1.6 D für SeA.

Tabelle 6.1.: Experimentelle und berechnete (SCS-MP2/TZVP) Winkel der Biegung von DT, TA, DSe und SeA.

| Molecule | Exp. | α | α_1 | α_2 |
|----------|----------|----------|------------|------------|
| DT | 137[198] | 138.2 | 2.9 | 135.3 |
| TA | 128[202] | 129.8 | 2.0 | 127.7 |
| DSe | – | 134.4 | 3.3 | 131.1 |
| SeA | 127[191] | 125.0 | 1.5 | 123.5 |

Gallaher und Bauer [203] haben die Struktur von TA in der Gasphase experimentell bestimmt. Die berechneten Strukturen (SCS-MP2/TZVP) stimmen bis auf einen Parameter, dem intramolekularen S–S Abstand, sehr gut mit dem Experiment überein.

Der Abstand in der optimierten Struktur (3.28 Å) weicht stark von dem experimentell gefundenen Wert von (2.74 Å) ab. Daher wurden die Ergebnisse der Rechnungen mit einer weiteren Methode (PBE0-D3BJ) überprüft. Da beide Methoden im Allgemeinen sehr gute Ergebnisse für Strukturen liefern und Optimierungen mit unterschiedlichen Methoden genau den gleichen Abstand finden, kann davon ausgegangen werden, dass die erhaltenen Ergebnisse korrekt sind.

Die entsprechenden Radikalkationen sind planar. Der berechnete Energieunterschied beträgt für die neutralen Moleküle zwischen der planaren (D_{2h}) und der gewinkelten (C_{2v}) Struktur 0.30 eV (DT), 0.31 eV (TA), 0.40 eV (DSe) und 0.43 eV (SeA). Die berechneten vertikalen und adiabatischen Ionisierungsenergien sind in Tabelle 6.2 aufgelistet. Sie stimmen sehr gut mit experimentellen Daten überein und sind für die Dibenzo-Homologen Moleküle aufgrund von Stabilisierungseffekten der äußeren Benzolringe etwas geringer als für die Modellsysteme.

Tabelle 6.2.: Experimentelle und berechnete vertikale (IP_v) und adiabatische (IP_a) Ionisierungsenergien (eV) von DT, TA, DSe und SeA in der Gasphase.

| Verbindung | Eigenschaft | Experiment | SCS-RI-MP2 | CASSCF-SC-NEVPT2 |
|------------|-------------|------------|------------|------------------|
| DT | IP_v | 8.1 | 8.0 | 7.9 |
| | IP_a | | 7.3 | 7.1 |
| TA | IP_v | 7.8 | 7.9 | 7.7 |
| | IP_a | | 7.3 | 7.0 |
| DSe | IP_v | 8.1 | 8.0 | 7.9 |
| | IP_a | | 7.3 | 7.2 |
| SeA | IP_v | 7.9 | 8.1 | 7.8 |
| | IP_a | | 7.3 | 7.3 |

Das ungepaarte Elektron ist in allen Systemen hauptsächlich über den zentralen Heteroring delokalisiert. Abbildung 6.2 zeigt die natürlichen Orbitale (NOs, engl. natural orbitals), die den einfach besetzten Molekülorbitalen (SOMOs, engl. singly occupied molecular orbital) entsprechen von $DT^{+·}$ und $TA^{+·}$. Die entsprechenden NOs von $DSe^{+·}$ und $SeA^{+·}$ haben eine fast identische Form.

6.3. Radikalsalze

Alle periodischen quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Programm CRYSTAL09 [53, 54] durchgeführt. Es wurden das GGA-Funktional PBE [204] und das Hybridfunktional PBE0 [205] zusammen mit den pob-TZVP-Basissätzen [24] verwendet. Als

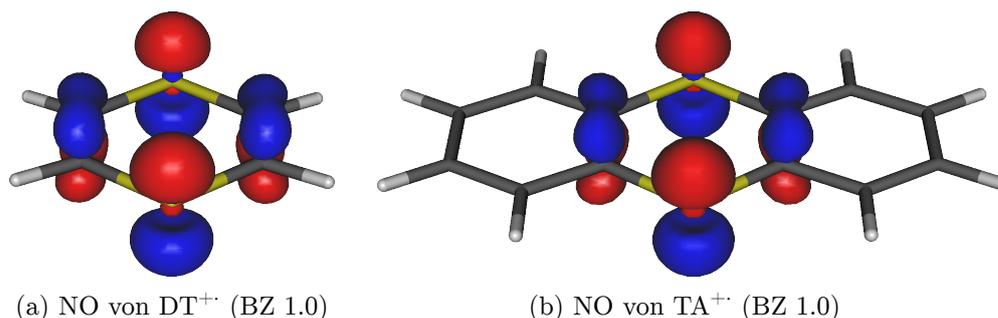


Abbildung 6.2.: Berechnete (CASSCF(5,6)-SC-NEVPT2, def2-TZVP) natürliche Orbitale von DT^{+} und TA^{+} mit einer Besetzungszahl (BZ) von 1.0. Die entsprechenden Orbitale von DS^{+} und SeA^{+} besitzen eine fast identische Form.

Dispersionkorrektur für Festkörperrechnungen wurde das von Grimme [206] vorgeschlagene und in CRYSTAL09 implementierte DFT-D2 verwendet. In Strukturoptimierungen wurden alle Atome relaxiert, die Gitterparameter jedoch auf die experimentellen Werte fixiert.

6.3.1. Thiantren-Hexafluorphosphat

$(TA)_2[PF_6]_2$ (Abbildung 6.3) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/m$ ($\mathbf{a} = 12.435 \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 10.532 \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 11.130 \text{ \AA}$, $\beta = 112.6^\circ$) [196]. Die beiden TA Einheiten sind leicht gewinkelt (Exp. $\alpha = 169^\circ$), jedoch deutlich geringer als TA in der Gasphase. PBE ($\Delta E_{S,T} = 0.98 \frac{\text{eV}}{\text{PUC}}$) und PBE0 ($\Delta E_{S,T} = 0.72 \frac{\text{eV}}{\text{PUC}}$) ergeben den Singulett-Zustand als Grundzustand. In der optimierten Struktur (PBE) sind die TA Moleküle im Singulett-Zustand (Triplett) um 168° (178°) gewinkelt. Dies deutet ebenfalls auf den Singulett-Zustand als Grundzustand hin.

6.3.2. Selenanthren-Tetrachloridoaluminat

$(SeA)_2[AlCl_4]_2$ kristallisiert isotyp zum schwefelhaltigen Analogon $(TA)_2[AlCl_4]_2$ [194] in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Das Volumen der PUC ist jedoch um 3.5 % größer. Sie enthält vier Formeleinheiten. Die Dimere besitzen lokale C_i Punktsymmetrie, weichen jedoch nur wenig von der höheren Punktgruppe C_{2v} ab. Die Strukturoptimierung wurde im geschlossen-schaligen Singulett-Zustand, als auch im offen-schaligen Nonett-Zustand, in dem für alle SeA Moleküle ein Dublett-Zustand angenommen wird, durchgeführt. Der Singulett-Zustand ist der Grundzustand und um 2.9 eV stabiler. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 6.3 angegeben und sind in guter Überein-

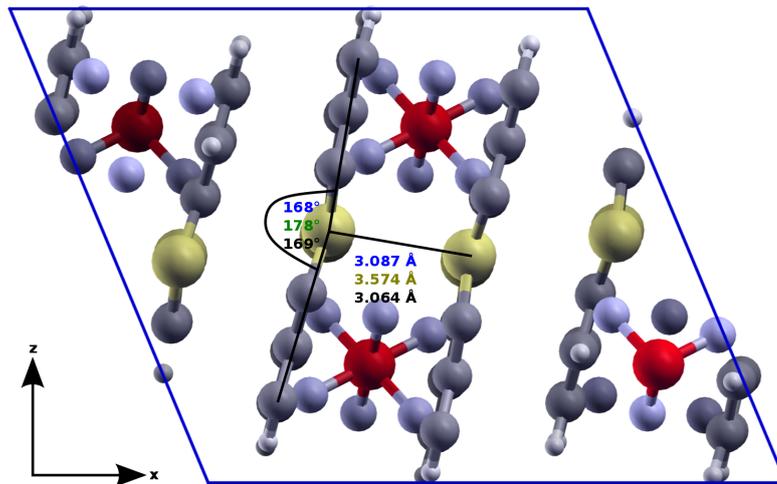


Abbildung 6.3.: Die Abbildung zeigt die Einheitszelle von $(\text{TA})_2[\text{PF}_6]_2$.

stimmung mit dem Experiment. Die gemittelte Se–Se Bindung beträgt 3.147 \AA für PBE und 3.155 \AA für PBE-D2. Der Effekt der Dispersionskorrektur ist hauptsächlich durch die bessere Beschreibung der Biegung der SeA Moleküle sichtbar. Mit jedem SeA Dimer im Triplett-Zustand sind die Bindungslängen größer und die Biegung der einzelnen Moleküle kleiner. Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass es sich beim Singulett Zustand um den Grundzustand handelt. Die Bänder im Grundzustand sind flach. Die berechnete Bandlücke am Γ -Punkt beträgt 1.8 eV . Somit ist $(\text{SeA})_2[\text{AlCl}_4]_2$ ein Halbleiter mit kleiner Bandlücke.

Tabelle 6.3.: Ausgewählte experimentelle und berechnete Strukturparameter von $(\text{TA})_2[\text{AlCl}_4]_2$. Längen sind in \AA angegeben.

| Parameter | Exp. | PBE | PBE-D2 |
|---------------------------|-------|-------|--------|
| Se_1-Se_3 | 3.132 | 3.125 | 3.113 |
| Se_2-Se_4 | 3.188 | 3.170 | 3.197 |
| α_1 (C-Se1-Se2-C) | 170.3 | 169.5 | 171.8 |
| α_2 (C-Se2-Se1-C) | 172.3 | 170.8 | 172.8 |

6.3.3. Tris(thianthren)–Bis(heptachloridodialuminat)

$(\text{TA})_3[\text{Al}_2\text{Cl}_7]_2$ (Abbildung 6.4) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ ($\mathbf{a} = 11.211$, $\mathbf{b} = 11.322$, $\mathbf{c} = 22.646$, $\beta = 119.7$). Der Kristall besteht aus drei

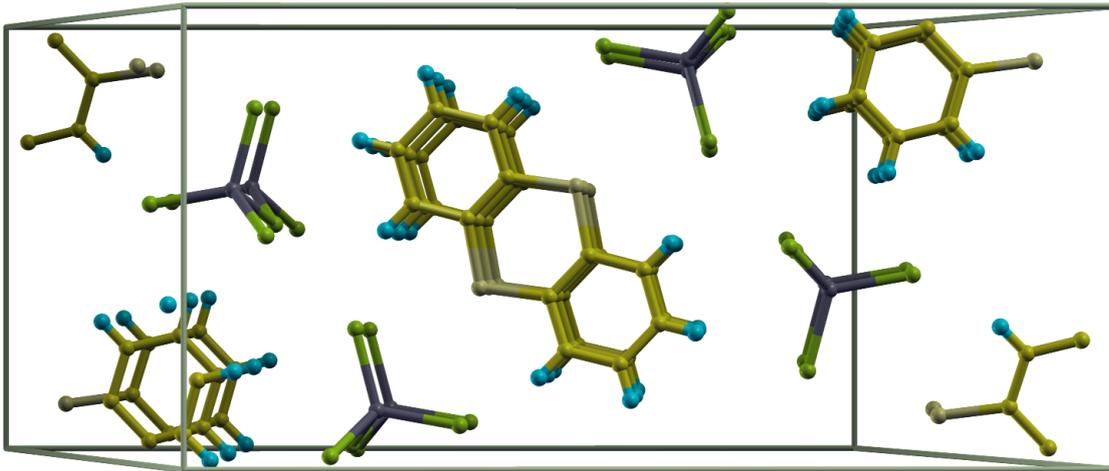


Abbildung 6.4.: Einheitszelle von $(\text{TA})_3[\text{Al}_2\text{Cl}_7]_2$

parallel gestapelten TA-Molekülen, die von Heptachlorid-dialuminat-Ionen eingefasst sind. Pro TA-Trimer sind zwei Anionen vorhanden. Somit ist die TA_3 -Einheit formal zweifach positiv geladen. Die PUC enthält zwei $\text{TA}_{3,p}^{2+}$ und zwei $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$, also zwei Formeleinheiten. Das zentrale TA-Molekül ist planar, die beiden äußeren sind entlang der S–S-Achse um einen Diederwinkel von 164.1° gewinkelt. Die Punktgruppe ist C_i , weicht jedoch nur leicht von der höheren Punktgruppe D_{2h} ab.

Tabelle 6.4.: Ausgewählte experimentelle und berechnete Strukturparameter von $(\text{TA})_3[\text{Al}_2\text{Cl}_7]_2$. Längen sind in Å angegeben.

| Parameter | Exp. | PBE | PBE-D2 |
|-------------------------|-------|-------|--------|
| S–S | 3.175 | 3.195 | 3.181 |
| S'–S' | 3.159 | 3.247 | 3.233 |
| $\overline{\text{S–S}}$ | 3.167 | 3.221 | 3.207 |
| α_1 | 165.1 | 168.5 | 169.4 |
| α_1' | 161.0 | 163.9 | 166.3 |

Für den geschlossenschaligen Singulett- und den offenschaligen Quintett-Zustand, bei dem sich beide $\text{TA}_{3,p}^{2+}$ im Triplett-Zustand befinden, wurden Optimierungen mit dem GGA Funktional PBE und dem Hybridfunktional PBE0 durchgeführt. Der Singulett-Zustand ist der Grundzustand $\left(\Delta E_{S,Q}^{\text{PBE}} = -1.0 \frac{\text{eV}}{\text{PUC}}, \Delta E_{S,Q}^{\text{PBE0}} = -0.6 \frac{\text{eV}}{\text{PUC}}\right)$. Das stimmt mit magnetischen Messungen überein. Diese ergaben, dass es sich hierbei um einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP, engl. temperature independent parama-

gnetism) handelt, welcher durch Spin-Bahn-Kopplung und nicht durch ungepaarte Elektronen hervorgerufen wird [195].

Die berechneten Strukturparameter für den Singulett Zustand sind in Tabelle 6.4 angegeben. α_1 und α_1' sind die gemittelten Biegewinkel der äußeren TA Moleküle. Diese Werte stimmen mit den Daten aus der Röntgenstrukturanalyse überein und deuten ebenfalls darauf hin, dass es sich dabei um den Grundzustand handelt. Der Dispersionseffekt ist klein. Die durchschnittlichen S–S Abstände werden etwas verbessert durch die D2 Korrektur, der Biegewinkel wird jedoch etwas überschätzt.

Das Maximum des Valenzbands und das Minimum des virtuellen Leitungsbands liegen am Punkt $\mathbf{B}(\frac{1}{2}, 0, 0)$. Die Anregungsenergie des direkten Übergangs beträgt 0.9 eV (Abbildung C.1). Somit ist $(\text{TA}_3)[\text{Al}_2\text{Cl}_7]_2$ ein direkter Halbleiter mit kleiner Bandlücke. Dies stimmt qualitativ mit der dunkelroten Farbe der Kristalle überein.

6.4. Geladene Stapelstrukturen in der Gasphase

Alle molekularen und eingebetteten Cluster-Rechnungen wurden mit dem ORCA Programm [50] durchgeführt. Optimierungen wurden mit SCS-MP2 [171] mit den bewährten def2-SVP [70, 72] und def2-TZVP [71, 73] Basissätzen durchgeführt. Die CASSCF-NEVPT2-Rechnungen verwenden die natürlichen Orbitale aus den MP2 Rechnungen als Startorbitale. Für alle Rechnungen wurde die RIJCOSX-Näherung angewendet [207].

Um den BSSE bei der Berechnung der Dissoziations-Energien E_d zu berücksichtigen, wurde die Counterpoise Korrektur (CPC, engl. Counterpoise correction) [208] über das gCP-Schema (gCP, engl. geometrical Counterpoise correction) für das HF/TZVP Niveau abgeschätzt [209, 210]. Obwohl diese Korrektur für HF und nicht für MP2 parametrisiert ist, sollte sie eine grobe Abschätzung des BSSE für MP2 erlauben.

6.4.1. Radikal-Dimere

Dimerstrukturen, bestehend aus Radikalkationen wurden in der Gasphase als optimiert (SCS-MP2/TZVP). Die Modellsysteme wurden in der parallelen Anordnung in D_{2h} Symmetrie ($\text{DT}_{2,p}^{2+}$, $\text{DSe}_{2,p}^{2+}$), als auch in der „crossed“-Anordnung in D_{2d} Symmetrie ($\text{DT}_{2,c}^{2+}$, $\text{DSe}_{2,c}^{2+}$) optimiert. TA_2^{2+} bzw. SeA_2^{2+} wurden in D_{2h} und in der leicht abweichenden C_i Symmetrie, wie sie experimentell in $(\text{TA})_2[\text{PF}_6]_2$ und $(\text{SeA})_2[\text{AlCl}_4]_2$ vorliegen, optimiert [195, 196].

In diesen Dimerstrukturen der untersuchten Radikale werden intermolekulare 2-Elektronen-4-Zentren (2e4c, engl. 2-electron-4-center) Bindungen zwischen den SONOs der beiden Monomere ausgebildet. In $\text{DT}_{2,p}^{2+}$ (D_{2h} Symmetrie) beträgt die intermolekulare S–S Bin-

Tabelle 6.5.: Berechnete X-X Abstände D_{X-X} ($X = S, Se$) und Dissoziations-Energien der geladenen Dimere DT_2^{2+} , TA_2^{2+} , DSe_2^{2+} und SeA_2^{2+} in paralleler und „crossed“ Anordnung. Bindungslängen sind in Å und Energien in eV angegeben.

| Verbindung | Basissatz | | | | |
|------------------|-----------|-----------|------------|-----------|-------|
| | SVP | TZVP | | | |
| | D_{X-X} | D_{X-X} | ΔE | E_{gCP} | E_d |
| $DT_{2,p}^{2+}$ | 3.07 | 3.04 | -2.08 | -0.18 | -2.25 |
| $DT_{2,c}^{2+}$ | 3.95 | 3.95 | -2.21 | -0.17 | -2.39 |
| $TA_{2,p}^{2+}$ | 2.99 | 3.00 | -0.77 | -0.37 | -1.14 |
| $TA_{2,c}^{2+}$ | 3.79 | 3.79 | -0.74 | -0.37 | -1.12 |
| $DSe_{2,p}^{2+}$ | 3.25 | 3.22 | -1.84 | -0.34 | -2.19 |
| $DSe_{2,c}^{2+}$ | 4.22 | 4.20 | -2.08 | -0.35 | -2.43 |
| $SeA_{2,p}^{2+}$ | 3.21 | 3.20 | -0.70 | -0.55 | -1.25 |
| $SeA_{2,c}^{2+}$ | 4.05 | 4.04 | -0.74 | -0.57 | -1.31 |

bindungslänge 3.01 Å. In $TA_{2,p}^{2+}$ ist diese Bindung aufgrund von Dispersionswechselwirkungen zwischen den äußeren Benzolringen kürzer (2.99 Å). Wie erwartet, ist der Se–Se Bindungsabstand der isoelektronischen selenhaltigen Verbindungen $DSe_{2,p}^{2+}$ (3.22 Å) und $SeA_{2,p}^{2+}$ (3.20 Å) größer als in den schwefelhaltigen Verbindungen. Die parallele Anordnung ist für alle optimierten Dimerstrukturen außer $TA_{2,p}^{2+}$ ($\Delta E_{p,c}(TA_2^{2+}) = 0.03$) energetisch günstiger als die der „crossed“ Anordnung ($\Delta E_{p,c}(DT_2^{2+}) = 0.14$, $\Delta E_{p,c}(DSe_2^{2+}) = 0.24$, $\Delta E_{p,c}(SeA_2^{2+}) = 0.04$). Die Optimierung der C_i Struktur von TA_2^{2+} ergibt die D_{2h} Struktur. Die optimierten C_i und D_{2h} Strukturen sind fast isoenergetisch $\Delta E_{D_{2h}-C_i} = 0.03 eV$. Bei den Strukturen in „crossed“ Anordnung ist der X–X Abstand größer, da die Heteroatome nicht direkt übereinander gestapelt sind (Tabelle 6.5). Die Schichtabstände sind jedoch kleiner, 3.10 Å (DT), 2.88 Å (TA), 3.22 Å (DSe) und 3.10 Å (SeA).

Die Dissoziierungsenergie E_d wurde für alle geladenen Dimere nach



berechnet (SCS-MP2/TZVP). Alle Verbindungen sind in der Gasphase metastabil (E_d negativ). Die BSSE-korrigierten Dissoziations-Energien E_d sind in Tabelle 6.5 angegeben. Sie sind niedriger für die Modellsysteme DT und DSe als für TA und SeA, da die Ringsysteme über Dispersionswechselwirkung stabilisierend wirken.

Der aktive Raum für die Multireferenzrechnungen beinhaltet sechs Elektronen und

sechs Orbitale. Die Orbitale werden über alle Zustände gemittelt optimiert, „SA-CAS(6,6)-NEVPT2“. Bei allen untersuchten Dimeren ist der geschlossenschalige Singulett-Zustand der Grundzustand und der Triplett-Zustand der erste angeregte Zustand.

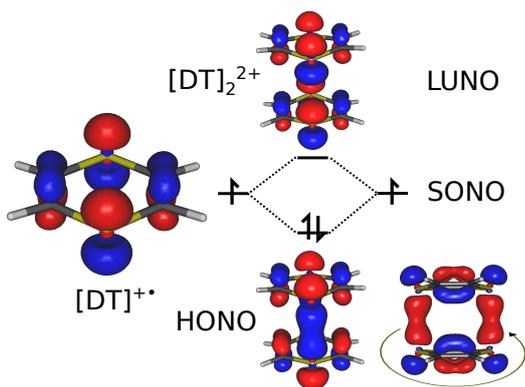
Die Abbildungen 6.5a und 6.5b zeigen die NO-Diagramme des Modellsystems DT und 6.6a sowie 6.6b die von TA. Die Orbitaldiagramme der selenhaltigen Verbindungen sehen nahezu identisch aus. In den parallelen und „crossed“ Dimeren entstehen die langreichweitigen Zweielektronen-Vierzentren-S–S-Bindungen ($2e4c$) durch die Kopplung der beiden einfach besetzten NOs ($BZ=1.0$) der Radikalkationen $DT^{+\cdot}$ bzw. $TA^{+\cdot}$. In den parallelen Dimeren handelt es sich dabei um π -Wechselwirkungen der vier Heteroatome, in den „crossed“ Dimeren um π -Wechselwirkungen der Heteroatome mit den Kohlenstoffatomen des zentralen Heterozyklus.

Die Dissoziationsenergien für TA und SeA sind deutlich geringer als für die Modellsysteme DT und DSe. Dies ist auf die Dispersionswechselwirkung der äußeren Ringsysteme zurückzuführen.

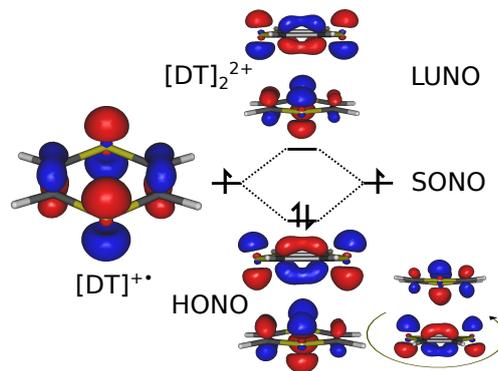
Die Anregungsenergie für $DT_{2,p}^{2+}$ in den Triplett-Zustand beträgt 1.0 eV und 3.0 eV in den nächst höheren Singulett-Zustand. Für $TA_{2,p}^{2+}$ liegt der Triplett-Zustand 1.1 eV höher als der Grundzustand. Im Vergleich zu $DT_{2,p}^{2+}$ ist der nächst höhere Singulett-Zustand über die Ringsysteme stabilisiert und liegt nur 2.0 eV über dem Grundzustand. Die Singulett-Triplett-Aufspaltungen in den „crossed“ Dimeren $DT_{2,c}^{2+}$ (0.8 eV) und $TA_{2,c}^{2+}$ (1.0 eV) sind ähnlich im Vergleich zu den parallelen Dimeren. Die Ergebnisse der Multireferenzrechnungen in der Gasphase bestätigen die periodischen Bandstruktur-Rechnungen. Die mit periodischen Hybrid-HF-DFT-Rechnungen erhaltenen Ergebnisse (siehe Abschnitt 6.3.2 und 6.3.1) stimmen sehr gut mit den hier berechneten Aufspaltungsenergien überein. Die Anregungsenergien vom Singulett- zum Triplett-Zustand sind für alle hier untersuchten selenhaltigen Verbindungen den schwefelhaltigen Verbindungen ähnlich. Jedoch gibt es hier einen wesentlichen Unterschied zwischen der parallelen und der „crossed“ Anordnung. Für die parallel angeordneten Dimere ergibt sich eine Singulett-Triplett Aufspaltung von $\Delta E_{S,T}(\text{DSe}_{2,p}^{2+}) = 1.1 \text{ eV}$ und $\Delta E_{S,T}(\text{SeA}_{2,p}^{2+}) = 0.9 \text{ eV}$. Für die „crossed“ Anordnung liegt die von DSe höher ($\Delta E_{S,T}(\text{DSe}_{2,c}^{2+}) = 0.7 \text{ eV}$) und die von SeA tiefer ($\Delta E_{S,T}(\text{SeA}_{2,c}^{2+}) = 1.0 \text{ eV}$).

Der Grundzustand von TA_2^{2+} in Abhängigkeit vom Rotationswinkel

Um die Abhängigkeit der Singulett-Triplett-Aufspaltung vom Rotationswinkel beim Übergang vom parallelen zum „crossed“ Dimer zu untersuchen, wurde ein relaxierter Scan der Potentialhyperfläche (SCS-MP2/TZVP), gefolgt von CAS(6,6)SCF-SC-NEVPT2 Rechnungen (beginnend von den MP2 natürlichen Orbitalen), durchgeführt. Die den höchsten

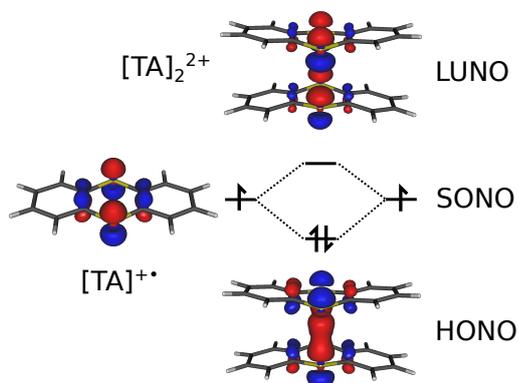


- (a) Die Abbildung zeigt das aufgrund der Kopplung der beiden einfach besetzten NOs (BZ=1.0) an DT^{+} entstehende NO-Diagramm und die daraus resultierenden bindenden und antibindenden Orbitale von $DT_{2,p}^{2+}$. Die Besetzungszahlen sind 1.4 für das HONO und 0.6 für das LUNO.

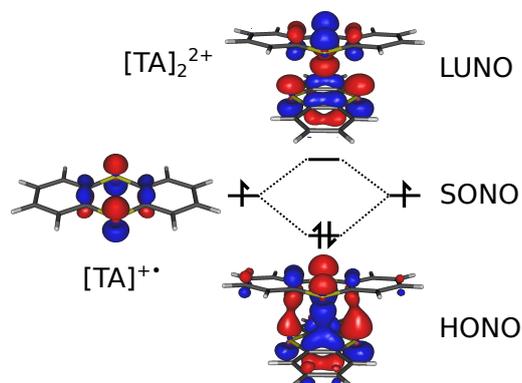


- (b) Die Abbildung zeigt das aufgrund der Kopplung der beiden einfach besetzten NOs (BZ=1.0) an DT^{+} entstehende NO-Diagramm und die daraus resultierenden bindenden und antibindenden Orbitale von $DT_{2,c}^{2+}$. Die Besetzungszahlen sind 1.4 für das HONO und 0.6 für das LUNO.

Abbildung 6.5.: NO-Diagramme von $DT_{2,p}^{2+}$ und $DT_{2,c}^{2+}$



- (a) Die Abbildung zeigt das aufgrund der Kopplung der beiden einfach besetzten NOs (BZ=1.0) an TA^{+} entstehende NO-Diagramm und die daraus resultierenden bindenden und antibindenden Orbitale von $TA_{2,p}^{2+}$. Die Besetzungszahl ist 1.4 für das HONO und 0.6 für das LUNO.



- (b) Die Abbildung zeigt das aufgrund der Kopplung der beiden einfach besetzten NOs (BZ=1.0) an TA^{+} entstehende NO-Diagramm und die daraus resultierenden bindenden und antibindenden Orbitale von $TA_{2,c}^{2+}$. Die Besetzungszahl ist 1.4 für das HONO und 0.6 für das LUNO.

Abbildung 6.6.: NO-Diagramme von $TA_{2,p}^{2+}$ und $TA_{2,c}^{2+}$

besetzten Molekülorbitalen entsprechenden natürlichen Orbitale aus den Multireferenzrechnungen bei unterschiedlichen Rotationswinkeln sind in Abbildung 6.7 angegeben. Der Übergang von der (2e4c)-S-S- zur (2e4c)-S-C-Bindung ist zu sehen. Die Singulett-Triplett-Aufspaltungsenergie $\Delta E_{S,T}$ ist am kleinsten bei einem Winkel von 45° . Hier sind Singulett- und Triplett-Zustand fast entartet und die intermolekulare bindende Wechselwirkung ist am schwächsten. Es tritt jedoch keine Umordnung der Zustände auf und somit findet die Rotation, falls diese bei Festkörperrechnungen auftritt, auf der Singulett-Hyperfläche statt.

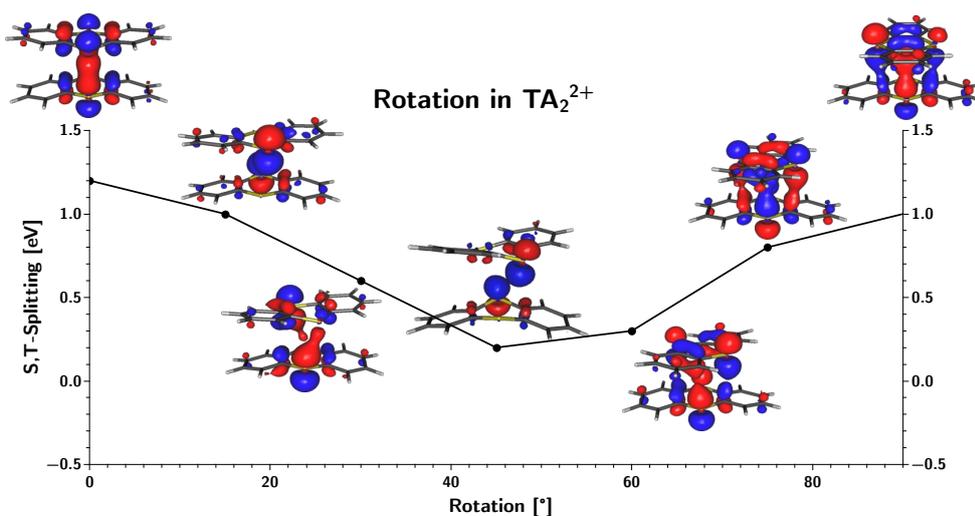


Abbildung 6.7.: Abhängigkeit der Singulett-Triplett-Aufspaltung vom Rotationswinkel in TA_2^{2+}

6.4.2. Radikal-Trimere

Experimentell werden formal zweifach positiv geladene Thianthren-Trimere in paralleler ($\text{TA}_{3,p}^{2+}$) und „crossed“ ($\text{TA}_{3,c}^{2+}$) Anordnung gefunden. Beide Strukturen, sowie analoge Strukturen der Modellsysteme DT und DSe, wurden in der Gasphase als zweifach positiv geladene Cluster in D_{2h} Symmetrie optimiert (Abbildung 6.8).

Die halbierten intramolekularen Abstände der Heteroatome der beiden äußeren TA bzw. SeA Moleküle $\frac{(X-X-X)}{2}$ mit $X = \{S, Se\}$ entsprechen dem Schichtabstand (ILD, engl. interlayer distance). Die Schichtabstände sind in Tabelle 6.6 aufgelistet. Im Allgemeinen sind die Schichtabstände für die parallelen und „crossed“ Trimere der jeweiligen Verbindungen ähnlich. In DT- und DSe-Trimeren sind die Schichtabstände größer als in den Dibenzo-Homologa, da die attraktive Dispersionswechselwirkung der Ringe fehlt.

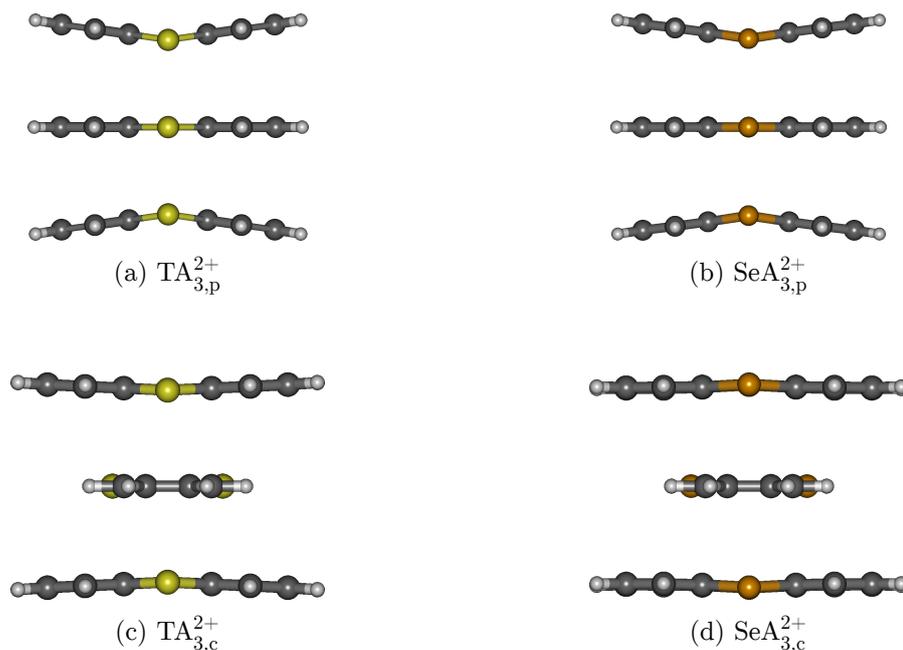


Abbildung 6.8.: Trimer-Strukturen von Thianthren und Selenanthren, $\text{TA}_{3,p/c}^{2+}$ und $\text{SeA}_{3,p/c}^{2+}$, optimiert in der Gasphase (SCS-MP2/TZVP).

In DT_3^{2+} bzw. DSe_3^{2+} sind die Abstände im Vergleich zu den Trimeren von TA und SeA aufgrund der fehlenden Dispersion der äußeren Benzolringe etwas größer.

Der intermolekulare S...S Abstand in DT_3^{2+} eines der äußeren Moleküle zum zentralen Molekül beträgt 3.25 Å im parallelen und 4.10 Å im „crossed“ Trimer. Wie erwartet sind diese Abstände für den DSe-Trimer in paralleler (3.31 Å) und „crossed“ (4.16 Å) Anordnung größer als in der analogen schwefelhaltigen Verbindung.

Die berechneten Strukturen des parallelen und „crossed“ $\text{TA}_{3,p/c}^{2+}$ sind ähnlich der Struktur, wie sie auch im Festkörper gefunden werden. Da weder parallele noch „crossed“ SeA-Trimere in der Literatur bekannt sind, wurden $\text{TA}_{3,p/c}^{2+}$ -Strukturen als Ausgangspunkt für die Optimierungen von $\text{SeA}_{3,p/c}^{2+}$ herangezogen.

Während die optimierte Struktur von $\text{SeA}_{3,p}^{2+}$ ähnlich der schwefelhaltigen Verbindung ist, bei der ein planares TA-Molekül von zwei nach außen gewinkelten Molekülen umgeben ist, unterscheiden sich die schwefelhaltigen und selenhaltigen „crossed“ Trimere. Sind die beiden äußeren Moleküle in $\text{TA}_{3,c}^{2+}$ nach außen gewinkelt, so ist die Situation in $\text{SeA}_{3,c}^{2+}$ umgekehrt. Hier sind die beiden äußeren SeA Moleküle nach innen gewinkelt (Abbildung 6.8d).

Der Se–Se Abstand zwischen zentralem und äußerem Molekül ist 3.31 Å im parallelen und 4.16 Å im rotierten SeA-Trimer. Der Abstand zwischen den Se-Atomen der äußeren

Moleküle beträgt 6.52 Å, was einem Schichtabstand von 3.26 Å entspricht.

Die BSSE-korrigierten Dissoziationsenergien E_d wurden für alle geladenen Trimere nach



berechnet. Die einzigen stabilen Trimere sind demnach $TA_{3,p}^{2+}$ und $TA_{3,c}^{2+}$. Alle anderen Trimere sind metastabil. Dies wird dadurch gestützt, dass bei der Reaktion von TA bzw. SeA mit $AlCl_3$ nur Trimere von TA und keine Trimere von SeA gefunden werden.

$DT_{3,p}^{2+}$ ist nur um 0.09 eV stabiler als $DT_{3,c}^{2+}$. $DSe_{3,p}^{2+}$ ist um 0.27 eV stabiler als $DSe_{3,c}^{2+}$. Für $TA_{3,p}^{2+}$ und $SeA_{3,p}^{2+}$ trifft genau der umgekehrte Fall zu. Hier sind die „crossed“ Anordnungen um 0.14 (TA) eV bzw. 0.06 eV (SeA) stabiler.

Tabelle 6.6.: Berechnete Schichtabstände (ILD, $(X-X-X)/2$, $X = S, Se$) und Dissoziationsenergien der parallelen und „crossed“ Trimere $DT_{3,p}^{2+}$, $TA_{3,p}^{2+}$, $DSe_{3,p}^{2+}$ und $SeA_{3,p}^{2+}$. Längen sind in Å und Energien in eV angegeben.

| Verbindung | Basissatz | | | | |
|------------------|-----------|------|------------|-----------|-------|
| | SVP | | TZVP | | |
| | ILD | ILD | ΔE | E_{gCP} | E_d |
| $DT_{3,p}^{2+}$ | 3.25 | 3.26 | -0.79 | -0.26 | -1.05 |
| $DT_{3,c}^{2+}$ | 3.27 | 3.28 | -0.88 | -0.26 | -1.14 |
| $TA_{3,p}^{2+}$ | 3.08 | 3.12 | +0.67 | -0.56 | +0.11 |
| $TA_{3,c}^{2+}$ | 3.00 | 3.04 | +0.81 | -0.56 | +0.25 |
| $DSe_{3,p}^{2+}$ | 3.44 | 3.43 | -0.61 | -0.51 | -1.12 |
| $DSe_{3,c}^{2+}$ | 3.47 | 3.47 | -0.87 | -0.52 | -1.39 |
| $SeA_{3,p}^{2+}$ | 3.32 | 3.31 | +0.67 | -0.84 | -0.17 |
| $SeA_{3,c}^{2+}$ | 3.27 | 3.26 | +0.77 | -0.88 | -0.11 |

Der aktive Raum für die Multireferenzrechnungen beinhaltet sechs Elektronen und sechs Orbitale. Die Orbitale werden über alle Zustände gemittelt optimiert, „SA-CAS(6,6)-NEVPT2“. Bei allen untersuchten Dimeren ist der geschlossenschalige Singulett-Zustand der Grundzustand und der Triplett-Zustand der erste angeregte Zustand. Bei allen untersuchten Trimeren ist der geschlossenschalige Singulett-Zustand der Grundzustand und der Triplett-Zustand der erste angeregte Zustand. Die natürlichen Orbitale der TA-Trimere $TA_{3,p}^{2+}$ und $TA_{3,c}^{2+}$ sind in Abbildung 6.9a und 6.9b repräsentativ dargestellt.

In $DT_{3,p}^{2+}$ ist die Singulett-Triplett-Aufspaltung viel kleiner ($\Delta E_{S,T}(DT_{3,p}^{2+}) = 0.4 eV$)

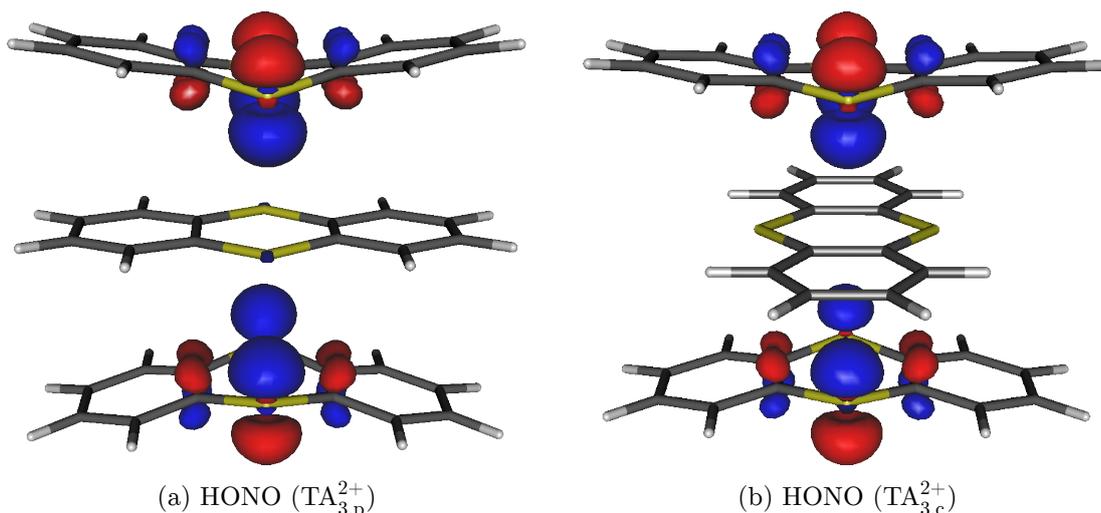


Abbildung 6.9.: Die Abbildung zeigt die den höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMOs) entsprechenden natürlichen Orbitale (HONOs) von $TA_{3,p/c}^{2+}$.

als im Dimer. In $DT_{3,c}^{2+}$ beträgt diese sogar nur 0.2 eV. Der nächst höhere Singulett-Zustand liegt in $DT_{3,p}^{2+}$ ($DT_{3,c}^{2+}$) um 1.5 eV (1.4 eV) höher als der Grundzustand.

Die Singulett-Triplett-Aufspaltung beträgt 0.6 eV in $TA_{3,p}^{2+}$ und nur 0.4 eV in $TA_{3,c}^{2+}$. Der nächst höhere Singulett-Zustand liegt 1.1 eV höher als der Grundzustand für den parallelen und nur 0.4 eV höher für den „crossed“ Trimer. Aufgrund dieses geringen Energieunterschieds ist es gut möglich, dass der Triplett-Zustand in den „crossed“ Trimeren von Rosokha *et al.* [197] bei höheren Temperaturen besetzt sind. Entfernt man die zentrale Einheit in $TA_{3,p/c}^{2+}$, sodass nur die äußeren beiden TA Moleküle erhalten bleiben, so sind Singulett- und Triplett-Zustand energetisch entartet.

Für die Selenanthren-Trimere ist die Singulett-Triplett-Aufspaltung etwas größer, 0.7 eV für $SeA_{3,p}^{2+}$ und 0.5 eV für $SeA_{3,c}^{2+}$.

6.4.3. Einfluss des Madelung-Potentials auf die Singulett-Triplett-Aufspaltung

Um den Einfluss des Madelung-Potentials auf die Singulett-Triplett-Aufspaltung zu untersuchen, wurde $TA_{3,p}^{2+}$ in ein Punktladungsfeld eingebettet. Positionen und Ladungen wurden von der Kristallstruktur von $TA_3Al_2Cl_7$ abgeleitet und als $2 \times 2 \times 2$, $5 \times 5 \times 3$ und $7 \times 7 \times 5$ große Superzellen der konventionellen Einheitszelle angesetzt.

Die Punktladungen der Anionen wurden als formale Atomladungen angenommen, -1 für Chlorid- und $+3$ für Aluminum-Ionen. Für die molekularen Kationen wurde Schwefel als $+\frac{1}{3}$ geladen und Kohlenstoff und Wasserstoff als neutral angenommen. Die Summe über alle Punktladungen ist null und aufgrund des Inversionszentrums wurde kein

Tabelle 6.7.: Abhängigkeit der Singulett-Triplett-Aufspaltung in $\text{TA}_{3,p}^{2+}$ vom Madelung-Potential in $\text{TA}_3\text{Al}_2\text{Cl}_7$. $X\mathbf{a}Y\mathbf{b}Z\mathbf{c}$ sind Punktladungen einer $X \times \mathbf{a}$, $Y \times \mathbf{b}$ und $Z \times \mathbf{c}$ konventionellen Superzelle mit einer Gesamtanzahl an Punktladungen PCSC. Energien sind in eV angegeben.

| Methode | PCSC | Charges | $\Delta E(\text{S,T})$ |
|-----------------|--------|---------|------------------------|
| CAS(6,6)-NEVPT2 | 2a2b2c | 378 | 0.413 |
| | 5a5b3c | 28794 | 0.628 |
| | 7a7b5c | 94074 | 0.629 |

Gesamt-Dipolmoment eingeführt. $E_{\text{S,T}}$ konvergiert auf 0.001 eV mit Bezug auf die Anzahl der Punktladungen bereits bei der $5 \times 5 \times 3$ großen Superzelle.

Ein größeres Punktladungsfeld wirkt stabilisierend auf den Singulett-Zustand. Der Einfluss des Madelung-Potentials ist jedoch vernachlässigbar klein (Tabelle 6.7), da keine Umordnung der Zustände oder kein signifikanter Unterschied für $E_{\text{S,T}}$ im Vergleich zu den nicht-eingebetteten Rechnungen auftritt.

6.5. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Elektronenstruktur von Molekulkristallen, die aus geladenen Stapelstrukturen von Thianthren- und Selenanthren-Radikalkationen untersucht. Der Grundzustand dieser Systeme ist der Singulett-Grundzustand, indem intermolekulare 2-Elektronen-4-Zentren-Bindungen zwischen den SONOs der beiden Monomere ausgebildet werden. Obwohl die Ringsysteme über Dispersionswechselwirkungen zusätzlich stabilisieren, sind die Dimere aufgrund der elektrostatischen Abstoßung der Radikalkationen in der Gasphase metastabil. Die Bildung der Dimere in Festkörperreaktionen wird auf Kristallfeldeffekte zurückgeführt.

Die Bindungen der Trimere werden im Wesentlichen durch langreichweitige Wechselwirkungen der Orbitale an den Schwefel- bzw. Selenatomen der äußeren Moleküle bestimmt. Die Thianthren-Trimer-Dikationen, die auch in Molekulkristallen experimentell bei der Reaktion von Thianthren mit Aluminiumchlorid gebildet werden, erweisen sich als stabil in der Gasphase. Die experimentell in der analogen Reaktion nicht beobachteten Selenanthren-Trimer-Dikationen erweisen sich dagegen nur als metastabil. Die höhere Stabilität der geladenen Trimere im Vergleich zu den geladenen Dimeren könnte aus der abgeschwächten elektrostatischen Abstoßung der Radikalkationen folgen.

7. Elektronenstruktur geladener TTF-Stapel in Molekülkristallen

7.1. Einführung

Tetrathiafulvalen (TTF) wurde erstmals von Wudl *et al.* [211] vor über 40 Jahren synthetisiert. Seitdem wurde es aufgrund seiner redoxaktiven Eigenschaften besonders in der supramolekularen Chemie und den Materialwissenschaften untersucht [212]. Molekülkristalle, die geladene Dimere TTF_2^{2+} enthalten, die durch langreichweitige Wechselwirkungen gebunden sind, wurden kürzlich von Rosokha und Kochi [213] dargestellt. Theoretisch wurden solche Dimere von Garcia-Yoldi *et al.* [214] untersucht.

Tetrathiatetrahydronaphthalin (TTTHN)^a ist ein Isomer von TTF. Die erste Synthese gelang kurz nach der von TTF [215]. Es ist jedoch nicht so stabil wie TTF [217]. Auch zeigt TTTHN keine Ähnlichkeit zu TTF bei der Untersuchung mit zyklischer Voltammetrie oder spektroelektrochemischen Experimenten [218].

Die Kationen beider Isomere wurden spektroskopisch untersucht. In der Gasphase liegen diese demnach als Monomere und nicht als π -Dimere vor [219]. Die selbe Studie deutet darauf hin, dass TTF-Radikalkationen in Lösung Dimere bilden, TTN-Radikalkationen jedoch nicht. Um das unterschiedliche chemische Verhalten beider Isomere besser verstehen zu können, wurden beide hier mit quantenchemischen Methoden untersucht und die Ergebnisse verglichen.

Dithiophen-Tetrathiafulvalen (DT-TTF) ist das Dithiophen-höhere Homologe von TTF. Es gehört zu der Klasse der substituierten TTF-Verbindungen, welche die Basis einer Reihe von funktionalen Materialien mit ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften bilden [220–224]. DT-TTF soll hier jedoch hauptsächlich als Modellsystem zur Abschätzung des Einflusses zusätzlicher Ringsysteme dienen.

Im Arbeitskreis von Prof. Beck wurde kürzlich $(\text{TTF}_3)[\text{ZrCl}_6]$ dargestellt [225]. In diesem System bilden die TTF-Radikale sich kreuzende formal zweifach positiv gela-

^aIn der Literatur wird das Molekül als Tetrathionaphthalin (TTN) bezeichnet. Da das Grundgerüst jedoch nicht Naphthalin, sondern Tetrahydronaphthalin ist [215], in dem ein Schwefelatom eine CH_2 -Gruppe ersetzt, wird das Molekül hier als Tetrathiatetrahydronaphthalin bezeichnet und mit „TTTHN“ abgekürzt [216]

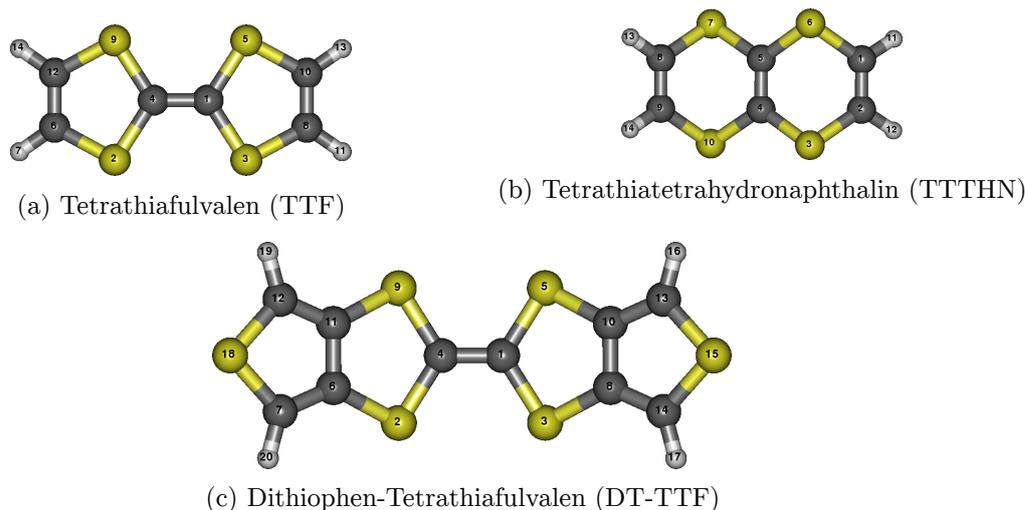


Abbildung 7.1.: Nummerierung der Atome

dene Trimere. Kelbel [226] hat Radikalkationensalze des Tetrathiafulvalens mit dem 5-Cyanotetrazolat-Anion hergestellt [226]. Hier bilden die $\text{TTF}^{\cdot+}$ -Radikalkationen geladene Dimere in paralleler und in „crossed“ Anordnung. Periodische Hybrid-HF-DFT und Multireferenz-Rechnungen in der Gasphase sollen Einblick in die Elektronenstruktur dieser Systeme geben.

7.2. Elektronenstruktur von TTF, TTTHN und DT-TTF

7.2.1. Radikalkationen von TTF, TTTHN und DT-TTF

Das neutrale TTF-Molekül hat eine bootförmige Struktur mit C_{2v} -Symmetrie [227]. Das oxidierte Radikalkation $\text{TTF}^{\cdot+}$ ist planar und hat D_{2h} -Symmetrie. Im Gegensatz hierzu besitzt das Isomer TTTHN zwei lokale Minima, eine bootförmige Struktur (**A**) mit C_{2v} -Symmetrie und eine stufenförmige Struktur (**B**) mit C_{2h} -Symmetrie (Abbildung 7.2). Letztere ist um 0.15 eV energetisch günstiger.



Abbildung 7.2.: Strukturen von TTTHN in der Gasphase

Das Radikalkation $\text{TTF}^{\cdot+}$ besitzt ebenfalls eine stufenförmige Struktur. DT-TTF hat

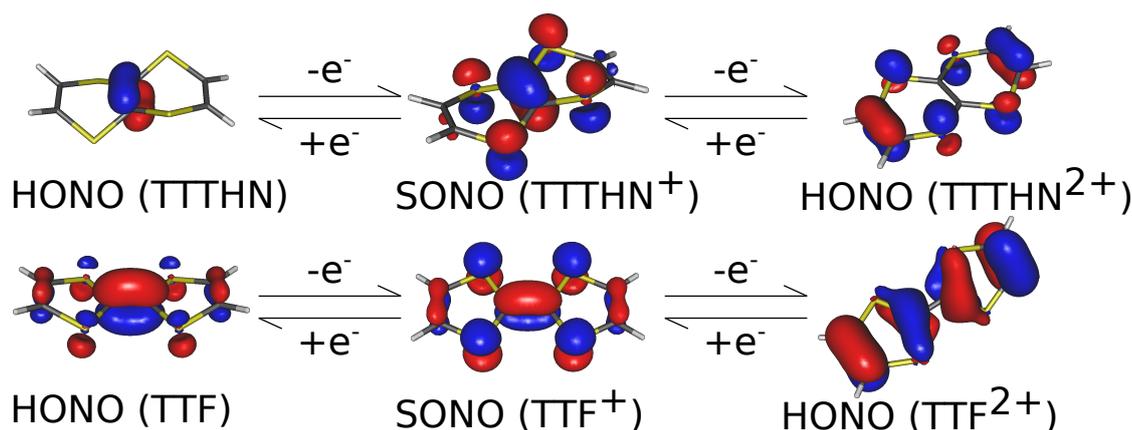


Abbildung 7.3.: Die Abbildung zeigt die den höchsten besetzten Molekülorbitale entsprechenden natürlichen Orbitale von TTF und TTTHN, sowie deren Radikalkationen und Dikationen (SCS-MP2/TZVP).

wie TTF als neutrales Molekül eine bootförmige Struktur mit C_{2v} -Symmetrie und ist im oxidierten Zustand planar. Die berechneten ersten und zweiten Ionisierungsenergien sind in Tabelle 7.1 aufgelistet. Während die Ionisierungsenergien von TTF und DT-TTF ähnlich sind, liegt diese für TTTHN um 1 eV höher als die von TTF. Im Experiment wird dies durch das unterschiedliche Redoxverhalten beider Isomere deutlich. TTF lässt sich reversibel bis zum Dikation oxidieren ($E_{1/2}^1 = 0.006 \text{ V}$, $E_{1/2}^2 = 0.385 \text{ V}$). Die Oxidation zum TTTHN-Dikation ist jedoch irreversibel ($E_{1/2}^1 = 0.561 \text{ V}$, $E_{1/2}^2 = 0.965 \text{ V}$) [215].

Tabelle 7.1.: Experimentelle und berechnete erste (zweite) adiabatische IP_a Ionisierungsenergie (eV) von TTF, TTTHN und DT-TTF in der Gasphase.

| Verbindung | Eigenschaft | Exp. | SCS-MP2 | LPNO-CCSD |
|------------|-------------|----------|------------|------------|
| TTF | IP_a | 6.3[228] | 6.3 (10.4) | 6.1 (11.0) |
| TTTHN | IP_a | - | 7.4 (11.2) | 7.1 (11.2) |
| DT-TTF | IP_a | - | 6.6 (9.9) | 6.4 (10.5) |

7.2.2. Dikationen von TTF, TTTHN und DT-TTF

TTF²⁺ besitzt D_2 -Symmetrie und ist leicht um die zentrale C–C Bindung rotiert [212]. Die Strukturoptimierungen (SCS-MP2/TZVP) ergeben mehrere Minima. TTF²⁺ mit einem Rotationswinkel von 131° ist energetisch am günstigsten. Allerdings liegt das planare Dikation mit D_{2h} Symmetrie nur um 0.03 eV höher, mit einem Rotationswinkel von 91° nur 0.06 eV höher. Das der π -Bindung entsprechende Orbital ist unbesetzt (Ab-

bildung 7.3). Die zentrale C=C-Doppelbindung im neutralen TTF wird zu einer C–C-Einfachbindung. Dies wird ersichtlich bei Betrachtung des HONO von TTF (Abbildung 7.3) bzw. des dem LUMO entsprechenden NO von TTF²⁺ (Abbildung D.2). Da die Energieunterschiede kleiner sind als die Rotationsbarriere im Ethan, kann das Dikation um die zentrale C=C Bindung rotieren. DT–TTF²⁺ besitzt wie TTF D_2 Symmetrie und ist um 146° um die zentrale C–C Bindung rotiert.

7.3. Molekülkristalle

7.3.1. Radikalkationensalze des TTF mit dem Cyanotetrazolat-Anion

Kürzlich wurden drei neue Verbindungen von TTF mit dem Cyanotetrazolat-Anion ($C_2N_5^-$, Abbildung D.3) synthetisiert und charakterisiert [226]. Um zu untersuchen, ob bei der Festkörperreaktion die Spinzentren der Radikale erhalten bleiben, wurden an diesen Verbindungen periodische Einzelpunktrechnungen (PBE0/pob-TZVP) in der experimentellen Struktur mit der Einheitszelle in unterschiedlichen elektronischen Zuständen durchgeführt.

(TTF)C₂N₅

(TTF)C₂N₅ (Abbildung 7.4a) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit den Gitterparametern $a = 12.744 \text{ \AA}$, $b = 12.628 \text{ \AA}$, $c = 14.367 \text{ \AA}$, $\beta = 94.9^\circ$. Die Einheitszelle enthält acht Formeleinheiten. Die TTF-Radikale bilden formal zweifach positiv geladene Dimere in der „crossed“ Anordnung (TTF_{2,c}²⁺). Es wurden periodische Einzelpunktrechnungen (PBE0/pob-TZVP) in der experimentellen Struktur mit der Einheitszelle im Singulett-, Triplett-, Quintett-, Heptett- und Nonett-Zustand durchgeführt. Der Singulett-Zustand ist der Grundzustand. Dieses Ergebnis wurde kürzlich durch magnetische Messungen bestätigt [216]. Die Relativenergien betragen $\Delta E_{S,T} = 1.12 \frac{\text{eV}}{\text{cell}}$, $\Delta E_{S,Q} = 1.13 \frac{\text{eV}}{\text{cell}}$, $\Delta E_{S,H} = 6.81 \frac{\text{eV}}{\text{cell}}$ und $\Delta E_{S,N} = 11.70 \frac{\text{eV}}{\text{cell}}$. Die Bandstruktur des Singulett-Zustands ist sehr flach und die berechnete Bandlücke beträgt 1.54 eV (1.64 eV am Γ -Punkt) und somit ist (TTF)C₂N₅ ein Halbleiter mit kleiner Bandlücke. In einer elektrischen Leitfähigkeitsmessung wurde die Bandlücke zu 0.93 eV bestimmt [226]. Somit würde die Bandlücke deutlich berschzt. Es ist jedoch nicht gesichert, ob es sich im Experiment um eine reine Phase oder eine Mischphase handelt [216].

(TTF)C₂N₅·CH₂Cl₂

(TTF)C₂N₅·CH₂Cl₂ (Abbildung 7.4b) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P1$ mit den Gitterparametern $a = 8.106 \text{ \AA}$, $b = 8.518 \text{ \AA}$, $c = 10.650 \text{ \AA}$, $\alpha = 75.3^\circ$, $\beta = 69.9^\circ$

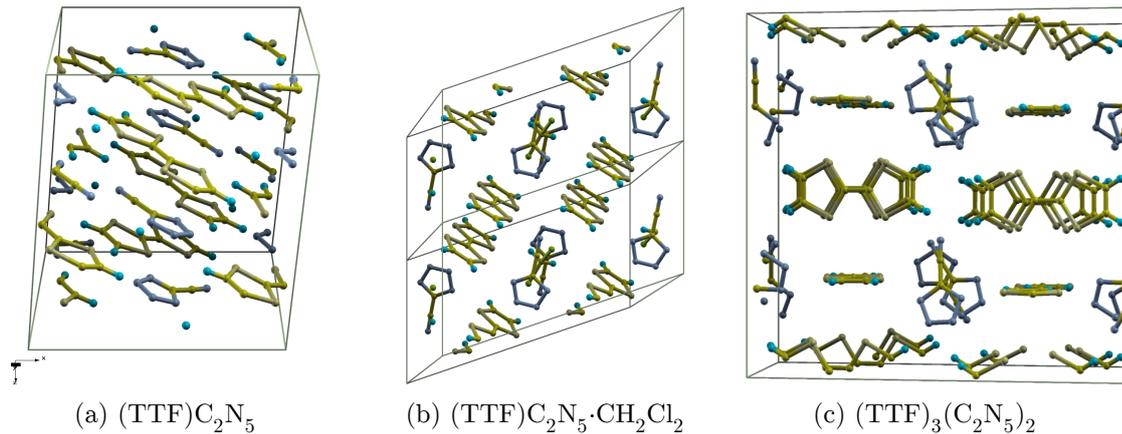


Abbildung 7.4.: Radikalkationensalze des Tetrathiafulvalens mit dem Cyanotetrazolat Anion

und $\gamma = 71.0^\circ$. Die Einheitszelle enthält zwei Formeleinheiten. Die TTF-Radikale bilden einen formal zweifach positiv geladenen Dimer in der parallelen Anordnung ($\text{TTF}_{2,p}^{2+}$). Die Bandstruktur-Rechnungen ergeben einen Singulett-Grundzustand. Die Anregungsenergie in den Triplett-Zustand (Quintett) beträgt 0.44 eV (0.89 eV). Die berechnete Bandlücke ist 1.4 eV (am Γ -Punkt 1.7 eV).

$(\text{TTF})_3(\text{C}_2\text{N}_5)_2$

$(\text{TTF})_3(\text{C}_2\text{N}_5)_2$ (Abbildung 7.4c) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit den Gitterparametern $a = 10.4 \text{ \AA}$, $b = 19.6 \text{ \AA}$, $c = 20.6 \text{ \AA}$ und $\beta = 95.2^\circ$. Die zentrosymmetrische Einheitszelle enthält vier Formeleinheiten. Die TTF-Kationen bilden zwei senkrecht zueinander stehende Schichten. In den Stapeln entlang der kristallographischen a -Achse bilden sich Dimere aus. Die Abstände zwischen den Molekülen alternieren und somit handelt sich um einen Stapel von Dimeren. Die Bandstruktur-Rechnungen mit der Einheitszelle im Singulett-, Triplett-, Quintett-, Heptett- und Nonett-Zustand ergeben einen Triplett-Grundzustand. Die Relativenergien betragen $\Delta E_{T,Q} = 0.18 \frac{\text{eV}}{\text{cell}}$, $\Delta E_{T,H} = 0.36 \frac{\text{eV}}{\text{cell}}$ und $\Delta E_{T,S} = 0.87 \frac{\text{eV}}{\text{cell}}$. Dies wurde kürzlich experimentell bestätigt [216]. Somit stellt $(\text{TTF})_3(\text{C}_2\text{N}_5)_2$ eine der im Rahmen des Projekts gesuchten Verbindungen dar, in denen die Spinzentren in der Festkörperreaktion erhalten bleiben. Somit ist $(\text{TTF})\text{C}_2\text{N}_5$ ein magnetischer Halbleiter. Eine graphische Darstellung der Spindichte ($\rho_\alpha - \rho_\beta$) in der Einheitszelle ist in Abbildung 7.5 angegeben. Die ungepaarten Elektronen befinden sich hauptsächlich am senkrecht zum Dimer-Stapel orientierten TTF-Molekül. Im Quintett-Zustand befinden sich ungepaarte Elektronen auch entlang des Dimerstapels (Abbildung D.4).

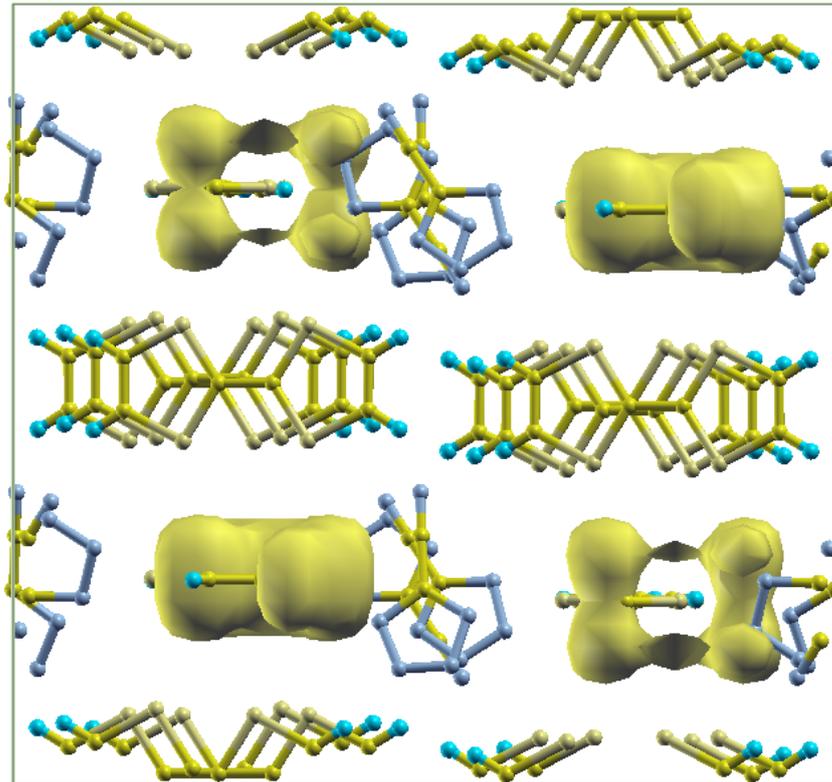


Abbildung 7.5.: Spindichte in $(\text{TTF})_3(\text{C}_2\text{N}_5)_2$. Die Einheitszelle befindet sich im Triplett-Zustand.

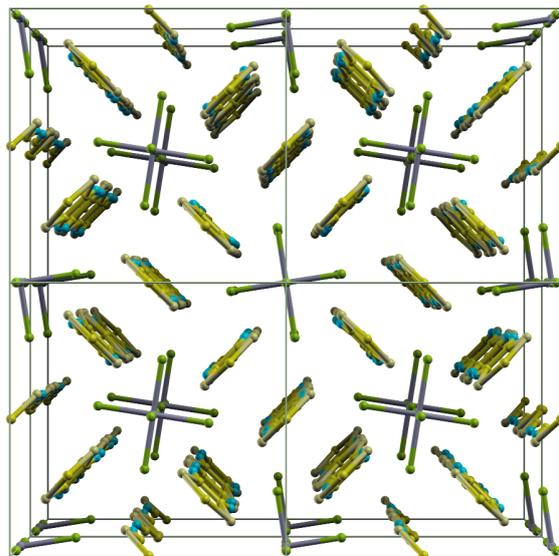


Abbildung 7.6.: 2x2x2 Superzelle von $(\text{TTF})_3[\text{ZrCl}_6]$

7.3.2. Tetrathiafulvalen-Hexachloro-Zirconiumat

$(\text{TTF})_3[\text{ZrCl}_6]$ kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4/mbm$ mit den Gitterparametern $a = 11.700 \text{ \AA}$ und $c = 11.863 \text{ \AA}$ [225]. Die Einheitszelle enthält vier Formel-einheiten. Die Struktur besteht aus abwechselnden Schichten von ZrCl_6 -Oktaedern und TTF-Molekülen, welche entlang der c -Achse gestapelt sind und sich kreuzende Trimere bilden (Abbildung 7.6). Da für Zr kein pob-TZVP Basissatz verfügbar ist, wurde für dieses Element eine double- ζ ECP-Basis „SD28MWB-VDZP“ [229] und für die anderen Elemente die pob-TZVP-Basis verwendet. Eine Strukturoptimierung (PBE0) ergibt einen Singulett-Grundzustand mit $\Delta E_{S,T} = -0.53 \frac{\text{eV}}{\text{cell}}$.

7.4. Geladene Dimere von TTF und TTTHN

Um die Bindungssituation und die elektronische Struktur näher zu untersuchen, wurden Modellrechnungen an Gasphasen-Strukturen durchgeführt. Geladene Dimere von TTF und TTTHN wurden in unterschiedlichen Strukturen optimiert (SCS-MP2/TZVP). Die Dissoziationsenergie der optimierten Strukturen wurde nach Gleichung 6.1 (LPNO-CCSD/TZVP) berechnet. Um genauere Ergebnisse zu erhalten, wurde auf die RIJCOSX-Näherung verzichtet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.7 bzw. 7.8 aufgetragen.

Für TTF_2^{2+} werden zwei bevorzugte Dimerstrukturen, die „crossed“ Anordnung **G** und die parallele Anordnung **H**, gefunden. Letztere liegt energetisch nur 0.05 eV höher.

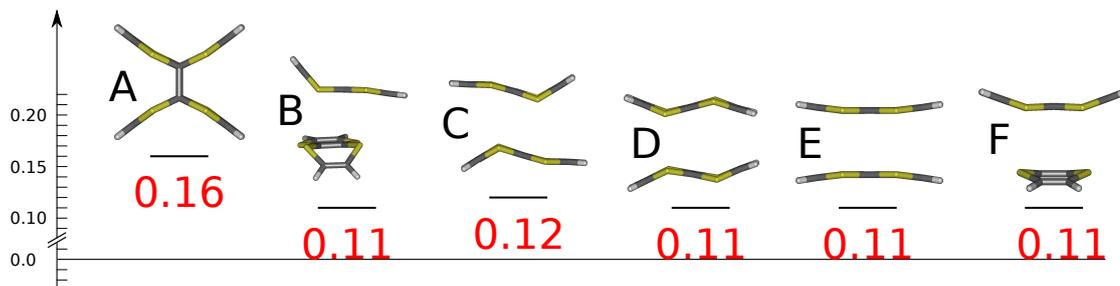


Abbildung 7.7.: Berechnete Dissoziationsenergien (LPNO-CCSD/TZVP) verschiedener optimierter (SCS-MP2/TZVP) TTTHN_2^{2+} -Geometrien im Singulett-Zustand. Null entspricht der Gesamtenergie zweier isolierter Radikalkationen im Dublett-Zustand (TTTHN^+). Energien sind in eV angegeben.

Die weiteren Strukturen **H**, **I**, **J**, **K** liegen im Vergleich deutlich höher (0.27 eV bis 0.60 eV). CAS-NEVPT2-Rechnungen für die TTF_2^{2+} -Isomere **G-K** ergeben einen Singulett-Grundzustand. Die energetisch günstigsten Systeme **G** und **H** besitzen mit 0.72 eV bzw. 0.71 eV die größte Singulett-Triplett-Aufspaltungsenergie. Für die Dimere **I** und **J** sind diese mit 0.17 eV bzw. 0.03 eV deutlich niedriger.

Bei den TTTHN_2^{2+} - werden im Gegensatz zu den TTF_2^{2+} -Strukturen keine klaren Minima gefunden. Die Strukturen **B-F** sind fast isoenergetisch und Struktur **A** liegt nur 0.05 eV höher. Die Potentialhyperfläche ist sehr flach. Optimierungen finden die Strukturen **E** und **F** nur, wenn sich die Startstrukturen in perfekter Symmetrie befinden. Sonst enden die Optimierungen bei den Strukturen **B-D**.

Die intermolekularen S-S-Abstände in $\text{TTTHN}_{2,p}^{2+}$ (**H**) liegen bei 3.40 Å. Für einen Vergleich mit den TTF-Strukturen wurde diese Struktur gewählt und daran CAS-SCF(12,12)-SC-NEVPT2-Rechnungen durchgeführt. Der Singulett-Zustand ist der Grundzustand. Die berechnete Singulett-Triplett-Aufspaltung beträgt 0.37 eV und ist somit nur halb so groß wie die in der analogen TTF_2^{2+} -Struktur. In $\text{TTTHN}_{2,c}^{2+}$ (**B**) beträgt diese sogar nur 0.18 eV.

Der im Festkörper gefundene Triplett-Zustand befindet sich in einem System mit Stapeln von Dimerpaaren und einem seitlich daran angeordneten einzelnen TTF-Molekül, an dem die Spindichte lokalisiert ist. Es ergeben sich zwei Möglichkeiten für Gasphasen-Modelle, die drei TTF Moleküle enthalten. Eines, in dem ein Dimer erhalten bleibt („S1“, Abbildung 7.9a) und eines, in dem zwei nicht zusammengehörige Moleküle aus dem Dimerstapel („S2“, Abbildung 7.9b) mit einem seitlichen Molekül kombiniert werden. Hier sind in der Gasphase Singulett- und Triplett-Zustand entartet.

DT-TTF-Dimere wurden in paralleler und „crossed“ Anordnung, den beiden Minima der TTF-Dimere, optimiert (SCS-MP2/TZVP). In $\text{DT-TTF}_{2,c}^{2+}$ beträgt der intermoleku-

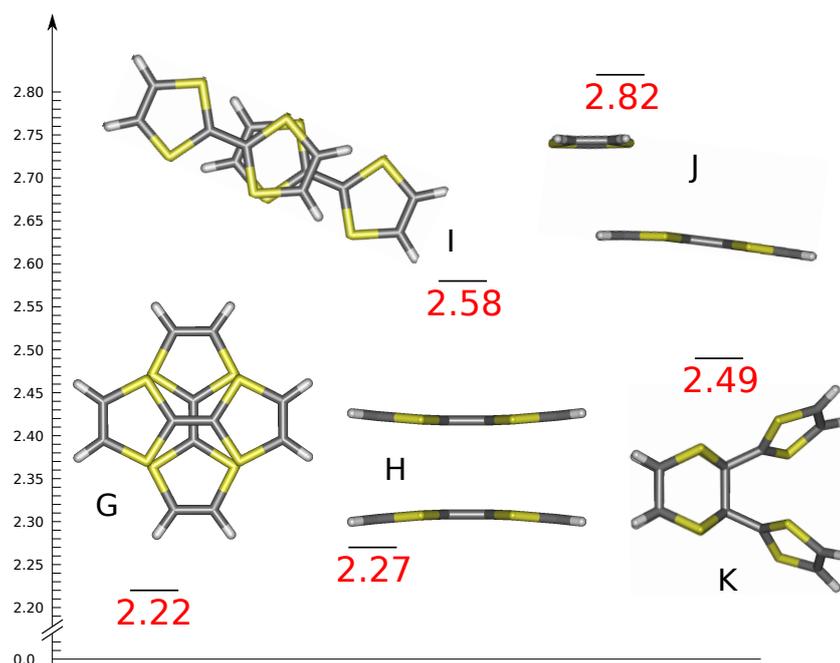


Abbildung 7.8.: Berechnete Dissoziationsenergien (LPNO-CCSD/TZVP) verschiedener optimierter (SCS-MP2/TZVP) TTF₂²⁺-Geometrien im Singulett-Zustand. Null entspricht der Gesamtenergie zweier isolierter Radikalkationen im Dublett-Zustand (TTF⁺). Energien sind in eV angegeben.

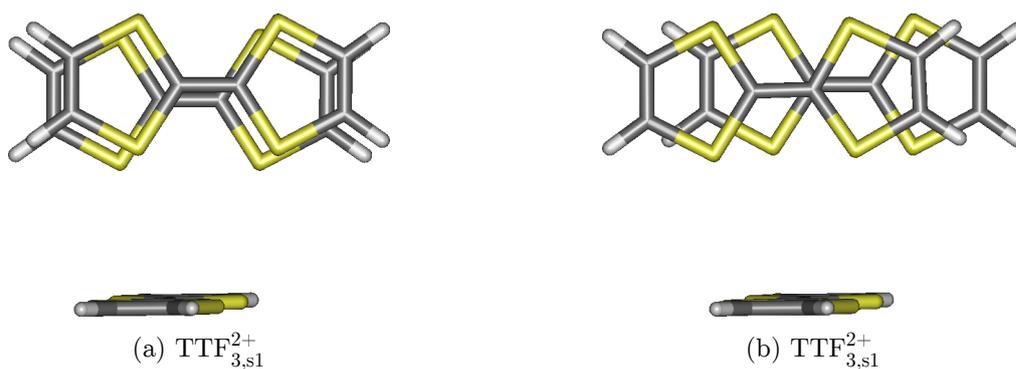


Abbildung 7.9.: Optimierte Strukturen von TTF₃²⁺

lare S–S-Abstand 3.32 Å. Der intermolekulare S–S-Abstand in $\text{DTTTF}_{2,p}^{2+}$ ist mit 3.39 Å nur geringfügig größer.

Die CASSCF(12,12)-SC-NEVPT2-Berechnungen ergeben einen Singulett-Grundzustand. Die Anregungsenergie zum Triplett-Zustand beträgt 0.74 eV für den „crossed“ Dimer. Dieser ist somit dem TTF-Dimer sehr ähnlich, da die äußeren Ringsysteme keinen Kontakt haben. In der parallelen Anordnung wirkt die Wechselwirkung der beiden äußeren Ringsysteme leicht stabilisierend auf den Singulett-Zustand. Die Anregungsenergie vom Singulett-Grundzustand in den Triplett-Zustand beträgt 0.86 eV für den parallelen Dimer.

7.4.1. Abhängigkeit der Singulett-Triplett-Aufspaltung vom Rotationswinkel

TTF-Dimere werden im Festkörper in paralleler und „crossed“ Anordnung gefunden. Beide Anordnungen sind nahezu isoenergetisch. Um die Abhängigkeit der Singulett-Triplett-Aufspaltung vom Rotationswinkel zu untersuchen, wurde ein relaxierter Scan der Potentialhyperfläche (SCS-MP2/SVP und SCS-MP2/TZVP), gefolgt von CAS(6,6)SCF-SC-NEVPT2 Rechnungen durchgeführt. Die den höchste besetzte Molekülorbitale (HOMOs, engl. highest occupied molecular orbitals) entsprechenden NOs aus den Multireferenzrechnungen bei unterschiedlichen Rotationswinkeln sind in Abbildung 7.10 angegeben. Der Betrag der Singulett-Triplett-Aufspaltungsenergie ist am kleinsten ($\Delta E_{S,T} = -0.2$ eV) bei einem Winkel von 45°. Die intermolekulare bindende Überlappung der Orbitale an den Schwefelatomen ist hier am schwächsten. Allerdings gibt es immer noch eine starke Wechselwirkung der π -Orbitale der Kohlenstoffatome. Es tritt keine Kreuzung der Zustände auf. Die Rotation findet nur auf der Singulett-Hyperfläche statt.

7.5. Geladene Trimere von TTF

Zweifach positiv geladene Trimere von TTF wurden in der parallelen und der „crossed“ Anordnung (Abbildung 7.11) optimiert (SCS-MP2/TZVP). $\text{TTF}_{3,p}^{2+}$ stimmt mit der Struktur, wie sie auch im Kristall $(\text{TTF})_3[\text{ZrCl}_6]$ gefunden wird, überein. Der S–S-Abstand zwischen dem äußeren und dem zentralen Molekül beträgt 3.52 Å. Dieser Abstand ist im „crossed“ Trimer $\text{TTF}_{3,c}^{2+}$ mit 3.44 Å etwas kürzer. Da auch in $\text{TTF}_{3,c}^{2+}$ die Schwefelatome nahezu perfekt gestapelt übereinander liegen, ist der Schichtabstand, also der Abstand zweier Schwefelatome der äußeren Moleküle geteilt durch zwei, ebenfalls 3.44 Å.

Die Stabilität beider Strukturen wurde nach Gleichung 6.2 berechnet. Beide Strukturen sind metastabil. E_d beträgt 1.79 eV für $\text{TTF}_{3,p}^{2+}$ und 1.76 für $\text{TTF}_{3,c}^{2+}$ (LPNO-

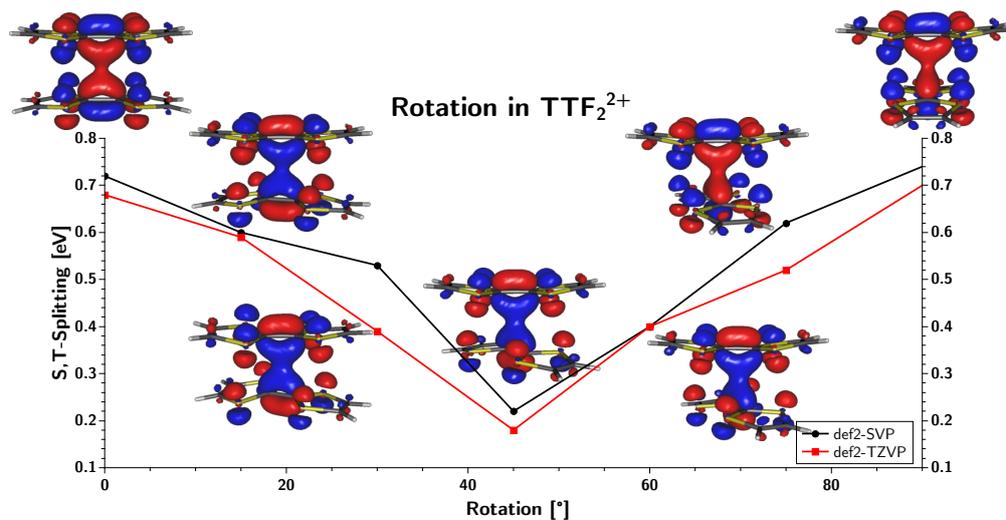
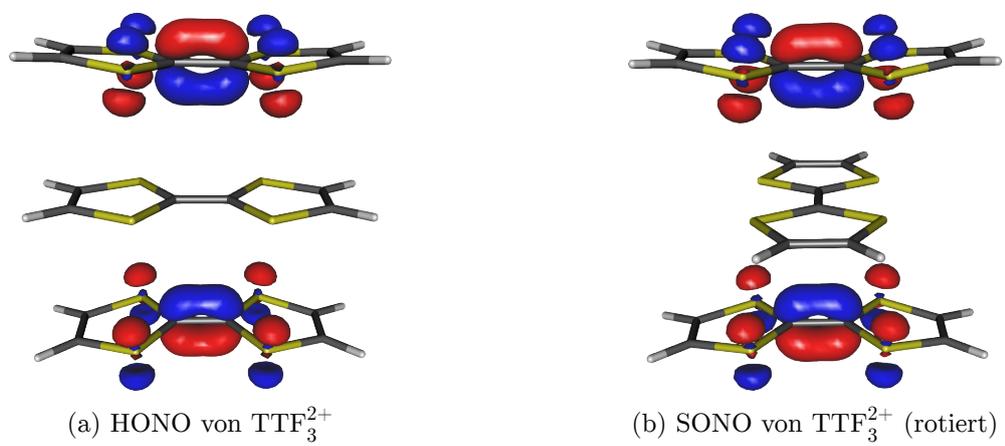


Abbildung 7.10.: Abhängigkeit der Singulett-Triplett-Aufspaltung vom Rotationswinkel in TTF_2^{2+} .

CCSD/TZVP). Für die optimierten Strukturen wurden CASSCF(12,12)-SC-NEVPT2-Rechnungen durchgeführt. Für beide Strukturen ist der Singulett-Zustand der Grundzustand. Die Anregungsenergie zum Triplett-Zustand beträgt jedoch nur 0.19 eV für $\text{TTF}_{3,c}^{2+}$ und 0.49 eV $\text{TTF}_{3,p}^{2+}$.

7.6. Zusammenfassung

Systeme die aus Radikalkationen bestehen und bei denen im Kristall die Spinzentren erhalten bleiben und somit Multifunktionale Materialien darstellen sind von besonderem Interesse. $(\text{TTF})_3(\text{C}_2\text{N}_5)_2$ ist ein solches System. Die planaren Radikalkationen bilden im Festkörper Stapel aus. Die quantenchemischen Rechnungen haben gezeigt, dass es sich hier um einen magnetischen Halbleiter mit kleiner Bandlücke handelt.

Abbildung 7.11.: Optimierte Strukturen von TTF_3^{2+} Abbildung 7.12.: Höchste besetzte Orbitale von TTF_3^{2+}

8. Das Zyklische Clustermodell

8.1. Festkörperrechnungen mit molekularer Referenz

Molekulare quantenchemische Methoden sind weiter entwickelt als die entsprechenden periodischen Ansätze. Clustermodelle wie das freie Clustermodell (FCM, engl. free cluster model) oder das eingebettete Clustermodell (ECM, engl. embedded cluster model) erlauben zwar prinzipiell die Anwendung moderner quantenchemischer Methoden auf Modellsysteme, können jedoch nicht die reale Elektronstruktur des Festkörpers reproduzieren [230]. So bleibt nur die Weiterentwicklung periodischer Methoden [15, 18, 231] oder die Entwicklung neuer Modelle mit molekularer Referenz.

Das zyklische Clustermodell (CCM, engl. Cyclic Cluster Model) ist ein solcher Ansatz, der auf der Γ -Punkt-Näherung beruht. Ähnlich zum verwandten LUC-Ansatz (engl. Large Unit Cell) von Evarestov *et al.* [232–235] werden im CCM einem molekularen Cluster die zyklischen Born-von-Kármán-Randbedingungen (Gleichung 3.7) auferlegt. Es handelt sich hierbei jedoch nicht um eine tatsächliche geometrische Verzerrung, wie die von Mattheiss [236] zur Untersuchung elektrischer und magnetischer Eigenschaften vorgeschlagene Anordnung von sechs Wasserstoffatomen in einem gleichseitigen Sechseck. Stattdessen werden die zyklischen Randbedingungen durch eine fiktive, zyklische Anordnung der Atome eingeführt. Die Translationsvektoren \mathbf{t} sind durch Größe und Form des Clusters festgelegt. Die Integration wird im Realraum innerhalb eines endlichen Wechselwirkungsbereichs durchgeführt. Die Ähnlichkeit zwischen dem CCM-Formalismus und molekularen Ansätzen erlaubt prinzipiell die Anwendung komplexer post-Hartree-Fock-Methoden auf Festkörper mit nur geringfügigen Änderungen am Programmcode.

8.2. Implementierungen des zyklischen Clustermodells

Die grundlegenden Ideen des zyklischen Clustermodells stammen aus den frühen 1970er Jahren. So haben Bennett *et al.* [237] bei der Untersuchung der Chemisorption von Wasserstoff auf Graphit die Vermeidung von Oberflächeneffekten durch periodische Randbedingungen für einen freien Cluster zunächst diskutiert und kurz darauf in der CNDO-Näherung (engl. complete neglect of differential overlap) [238] vorgestellt [239]. Das Modell

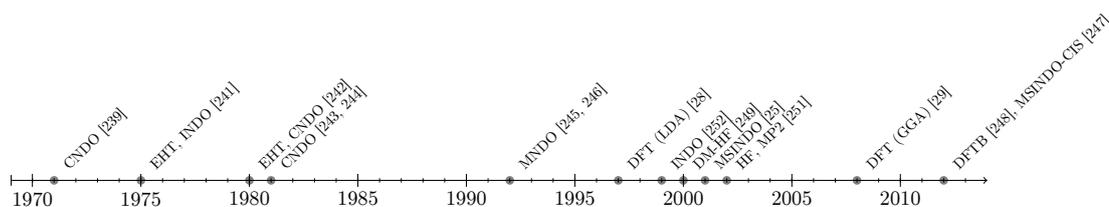


Abbildung 8.1.: Implementierungen des zyklischen Clustermodells

wurde für verschiedene semiempirische Methoden weiterentwickelt [240–246]. Die neueste semiempirische Implementierung stellt die in dem Programm MSINDO (engl. Modified Symmetrically Orthogonalized Intermediate Neglect of Differential Overlap) dar [25]. Mit MSINDO-CIS wurde hier sogar ein periodischer semiempirischer CI-Ansatz, basierend auf dem CCM entwickelt [247]. Zuletzt wurde das CCM auf DFTB-Niveau implementiert [248].

Ab Ende der 1990er Jahre wurden Implementierungen auf DFT-Niveau, zunächst in der Lokale-Dichte-Approximation (LDA) [28] und später in der gradientenkorrigierten Näherung (GGA, Generalized Gradient Approximation) [29], vorgestellt. Bredow und Evarestov [249] haben durch Modifikation der Integrationsgrenzen des Programms CRYSTAL [53, 54] und unter Ausnutzung der Idempotenz der Dichtematrix HF-CCM-Rechnungen (DM-HF) durchgeführt [250]. Gregušová *et al.* [251] haben HF- und MP2-Einzelpunktrechnungen an eindimensionalen periodischen Ketten durchgeführt.

Eine zeitliche Übersicht der Implementierungen des CCM zeigt Abbildung 8.1. Die meisten dieser Implementierungen hatten jedoch mit Problemen zu kämpfen und fanden daher keine weite Verbreitung, sodass das einzig verfügbare quantenchemische Programm, welches periodische Randbedingungen durch das CCM einführt, das semiempirische Programm MSINDO ist. Ein allgemeiner *ab initio*-CCM-Formalismus fehlte bis jetzt. Dieser Ansatz wurde in dieser Arbeit verfolgt, um die Basis zukünftiger periodisch-quantenchemischer Untersuchungen von Molekülkristallen mit modernen Methoden zu legen.

8.3. Vom freien Cluster zum periodischen Modell

8.3.1. Cluster als Einheitszellen

Analog zu dem in Kapitel 3 vorgestellten SCM wird ein endlicher Ausschnitt aus dem Festkörper gewählt, sodass dieser durch Anwendung der Translationsvektoren den Festkörper aufbaut. Der so gewählte Cluster stellt die Einheitszelle im CCM dar. Es bietet

sich daher an, den Cluster als Superzelle der PUC oder der konventionellen Einheitszelle (CUC, engl. conventional unit cell) zu wählen. Durch Vervielfältigung der PUC N_1 , N_2 und N_3 mal entlang der Gittervektoren \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 und \mathbf{a}_3 entsteht ein Cluster bestehend aus $N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$ Zellen.

8.3.2. Zyklische Randbedingungen

Im CCM werden die zyklischen Born-von-Kármán-Randbedingungen (Gleichung 3.7), direkt auf den freien Cluster angewendet. Die lokale Umgebung jedes einzelnen Atoms wird nun durch eine fiktive zyklische Anordnung der Atome des Clusters ersetzt (Abbildung 8.2). So werden Wechselwirkungen von Atomen in der Referenzzelle mit virtuellen Atomen immer wieder auf Wechselwirkungen zwischen Atomen des fiktiv zu einem Ring geschlossenen Clusters zurückgeführt. Für mehrmaliges „Ablaufen“ des Rings kommt man auch hier an das Limit des unendlich ausgedehnten Kristalls.

Werden einem Cluster periodische Randbedingungen in nur einer Dimension auferlegt, spricht man von einem eindimensionalen Cluster. Dieser eindimensionale zyklische Cluster stellt ein Modell für ein Polymer dar und entspricht konzeptionell einem Ring. Ein Cluster, welcher in zwei Dimensionen periodische Randbedingungen aufweist, entspricht dem Schichtmodell einer Oberfläche und bildet in zyklischer Anordnung einen Torus. Analog hierzu entsteht bei drei Dimensionen, dem Modell für einen Festkörper, ein vierdimensionaler Hypertorus [25].

Die Atome des Clusters werden als reale Atome u_j bezeichnet. Die Translationsvektoren des Clusters \mathbf{t} erzeugen die virtuellen Atome u_j' . Die N_j sind ungerade, da die Translation immer jeweils durch Anwendung von $+\mathbf{t}_j$ und $-\mathbf{t}_j$ durchgeführt wird.

Da die Translationssymmetrie im CCM erhalten bleibt, kann von der Atomorbitalbasis in die periodische Blochorbitalbasis transformiert werden. Mit

$$\phi_\mu^{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{t}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}} \mu^{\mathbf{t}} \quad (8.1)$$

mit $\mathbf{k} = 0$ und Vernachlässigung aller Beträge mit $t \neq 0$ gilt $\phi_\mu^{\mathbf{k}} \approx \mu^0$. Dadurch ist ein CCM-Basissatz direkt mit einem molekularen Basissatz vergleichbar.

8.3.3. Wechselwirkungsbereich der Atome im CCM

Der Wechselwirkungsbereich jedes Atoms wird durch seine WSSC und somit durch Größe und Form des Clusters festgelegt. Wechselwirkungen werden daher nur bis zur gegenüberliegenden Seite des Rings berücksichtigt, was einem Bereich von $\pm\frac{1}{2}\mathbf{t}$ entspricht.

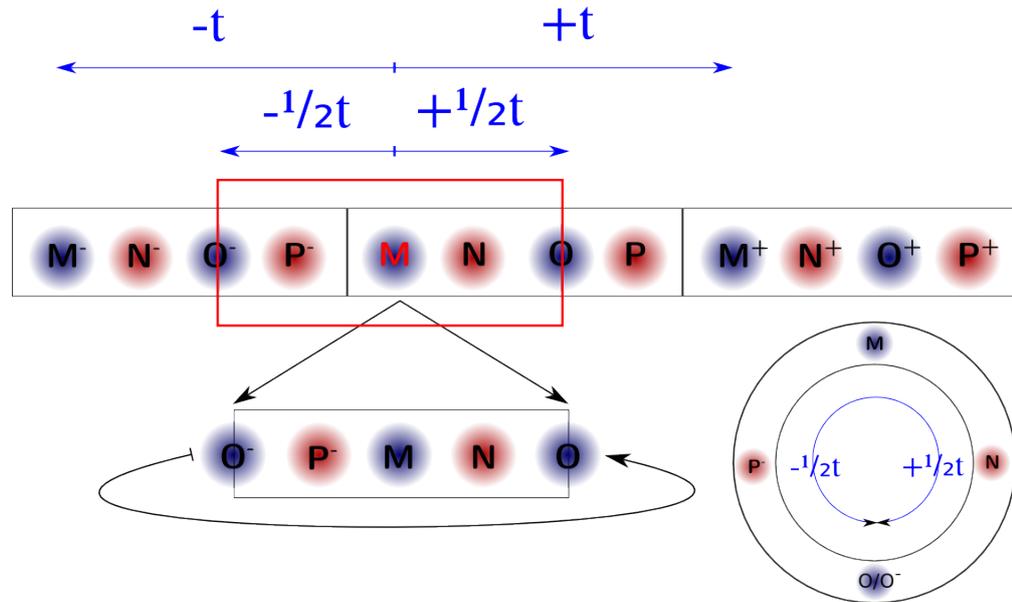


Abbildung 8.2.: Von der Wigner-Seitz-Zelle zum zyklischen Cluster

Es wird hier also eine harte Abbruchschranke eingeführt. Dadurch kann der Cluster im Allgemeinen nicht als primitive Einheitszelle gewählt werden.

Wechselwirkungen des Referenzatoms mit Atomen, die sich auf der Grenze der lokalen WSSC befinden, treten mehrfach auf und sind im allgemeinen Fall gerichtet. Diese Wechselwirkungen werden entsprechend der Anzahl äquivalenter Atome in der WSSC gewichtet. Das Wichtungsschema stellt Ladungsneutralität sicher und erhält die Punktsymmetrie.

8.3.4. Anzahl der \mathbf{k} -Punkte im Cluster

Vergrößert man die PUC mit einer Transformationsmatrix \mathbf{L} um das L -fache mit $L = \det(\mathbf{L})$, so kommt man zur LUC.

$$\mathbf{A} = \mathbf{L}\mathbf{a} \quad (8.2)$$

Jeder \mathbf{k} -Punkt einer solchen vergrößerten Einheitszelle entspricht L \mathbf{k} -Punkten der PUC. Im CCM entspricht die Hauptregion dem Cluster, bzw. dieser LUC. Die \mathbf{k} -Punkte erfüllen die Bedingung

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{A}_j} = 1. \quad (8.3)$$

Im Gegensatz zum SCM wird im CCM nicht über spezielle \mathbf{k} -Punkte summiert, stattdessen ist eine diskrete Anzahl an N \mathbf{k} -Punkten implizit enthalten, welche homogen im Raum verteilt sind. Die Anzahl der \mathbf{k} -Punkte kann über den Zusammenhang von reziprokem Gittervektor und Hauptregion des Kristalls

$$\{\mathbf{k}\} = \prod_j^3 \frac{g_j}{N_j} \mathbf{b}_j \quad \text{mit} \quad g_j = 0, \dots, N_j \quad (8.4)$$

analog zu den „shrinking“-Faktoren des MP-Gitters gewählt werden.

8.3.5. Zusammenhang von SCM und CCM

Bis auf die Definition eines lokalen Wechselwirkungsbereichs besteht eine enge Verwandtschaft zwischen dem CCM und dem SCM. Da die Berechnung von Wechselwirkungen jedoch im Realraum durchgeführt wird und Γ der einzige Stützpunkt ist, entsprechen die Cluster im Allgemeinen nicht primitiven Einheitszellen sondern Superzellen. Eine Vergrößerung des Clusters im CCM entspricht einer Erhöhung der Zahl der \mathbf{k} -Punkte im SCM.

Aufgrund des endlichen Wechselwirkungsbereichs werden im CCM langreichweitige Coulombwechselwirkungen, die im SCM über Gittersummen behandelt werden, abgeschnitten. In den frühen Anwendungen des CCM auf homonukleare Systeme wie Silicium und Graphit, in denen diese Wechselwirkungen sehr klein sind, fiel dies nicht ins Gewicht.

In der Implementierung des zyklischen Clustermodells in MSINDO wurden die Madelungterme durch Einbettung des zyklischen Clusters in ein unendliches, im MSINDO-Formalismus selbstkonsistentes Punktladungsfeld berücksichtigt. Die Madelungterme werden mithilfe der Ewald-Summation berechnet. Anders als im eingebetteten Clustermodell besteht jedoch kein direkter Kontakt zwischen Clusteratomen und Punktladungen, da diese außerhalb der quantenchemisch behandelten Wigner-Seitz-Zelle liegen.

8.4. Das CCM auf *ab initio*-Niveau

Im semiempirischen Fall treten nur Ein- und Zweizentren-Wechselwirkungen auf. In der Dichtefunktionaltheorie kommen noch Drei- und im *ab initio*-Fall noch Vierzentren-Terme hinzu. Die Herausforderung für die Entwicklung des CCM auf *ab initio*-Niveau ist die korrekte Behandlung dieser Integrale.

Die Hartree-Fock-Roothaan-Gleichungen werden im CCM-Fall

$$\mathbf{F}^{\text{CCM}}\mathbf{C} = \mathbf{S}^{\text{CCM}}\mathbf{C}\mathbf{E} \quad (8.5)$$

mit

$$\mathbf{F}^{\text{CCM}} = \mathbf{h}^{\text{CCM}} + \mathbf{P} \left(2\mathbf{J}^{\text{CCM}} - \mathbf{K}^{\text{CCM}} \right) \quad (8.6)$$

analog zum molekularen Fall iterativ gelöst. Der wesentliche Unterschied zum SCM liegt also in der Berechnung der Dichtematrix sowie Wechselwirkungsterme $\hat{\mathbf{h}}$, $\hat{\mathbf{J}}$ und $\hat{\mathbf{K}}$ im Realraum.

8.4.1. Zweizentren-Wechselwirkungen

Im CCM werden die Wechselwirkungsintegrale über Blochfunktionen durch die entsprechenden Integrale über Atomorbitale ersetzt, da in jeder WSSC jedes translationsinäquivalente Atom nach Gleichung 8.4 nur einmal existiert (mit Ausnahme der Atome an den Rändern der WSSC, *vide infra*).

Zweizentren-Wechselwirkungen werden im *ab initio*-CCM analog zur semiempirischen Implementierung berechnet. Abbildung 8.3 zeigt einen eindimensionalen Cluster eines fiktiven MNOP-Systems. Die realen Atome M, N, O, P mit den Atomorbitalen μ, ν, ρ, σ sind von den durch die Translationsvektoren erzeugten virtuellen Atome M^-, \dots und M^+, \dots mit den virtuellen Atomorbitalen μ^-, \dots und μ^+, \dots umgeben.

Überlappungsintegrale

Während Wechselwirkungen aller realen Atome mit allen Atomen innerhalb ihrer atomzentrierten WSSC berücksichtigt werden, werden Wechselwirkungen mit Atomen außerhalb der WSSC vernachlässigt. Das Überlappungsintegral der am realen Atom M zentrierten Basisfunktion μ mit der am weiter entfernten Atom P zentrierten Basisfunktion σ wird hierbei durch das Überlappungsintegral mit der am näher liegenden virtuellen Atom P^- zentrierten Basisfunktion σ^- ersetzt.

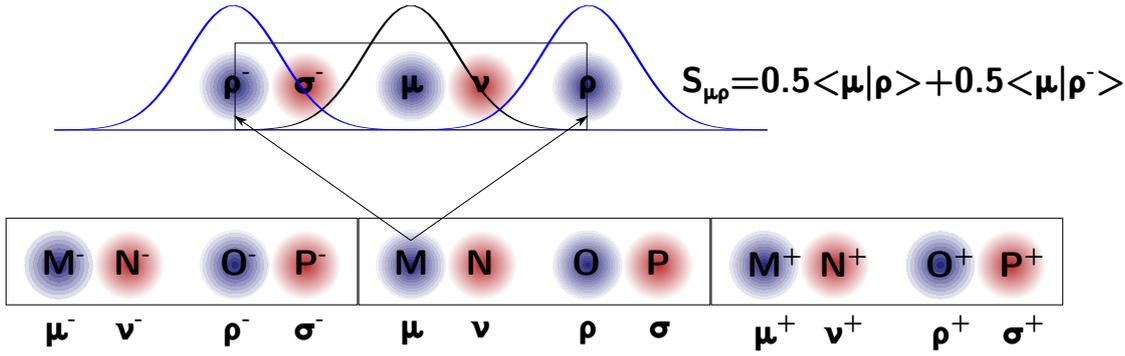


Abbildung 8.3.: Zweizentren-Wechselwirkungen im zyklischen Cluster am Beispiel des Überlappungsintegrals $S_{\mu\rho}$.

Besondere Aufmerksamkeit gilt den Atomen, die sich genau auf der Grenze des Wechselwirkungsbereichs im Abstand $\pm\frac{t}{2}$ befinden. So tritt das Überlappungsintegral $\langle\mu|\rho\rangle = \langle\mu|\rho^-\rangle$ zweimal auf. Um eine Doppelzählung zu vermeiden, werden beide Integrale über die Anzahl der translationsäquivalenten Atome in der WSSC gewichtet [25, 243]. Somit ergeben sich mit den Wichtungsfaktoren ω mit

$$\omega_{MN'} = \frac{1}{n_{v'}}. \quad (8.7)$$

die Einträge der Überlappungsmatrix \mathbf{S} zu

$$S_{\mu\nu} = \sum_{v'}^{n_{v'}} \omega_{\mu\nu'} \langle\mu|v'\rangle \quad (8.8)$$

Die Summe über v' beinhaltet alle translationsäquivalenten Atome innerhalb der WSSC und $n_{v'}$ ist ihre Anzahl innerhalb der WSSC.

Integrale der kinetischen Energie

Die Einträge der Matrix der kinetischen Energie enthalten wie die Überlappungsmatrix nur Zweizentren-Wechselwirkungen und werden daher analog zu Gleichung 8.8 berechnet.

$$T_{\mu\nu}^{\text{CCM}} = \sum_{v'} \omega_{\mu\nu'} \left\langle \mu \left| \frac{1}{2} \nabla^2 \right| v' \right\rangle \quad (8.9)$$

Die kinetische Hartree-Fock Energie ist somit durch

$$\mathbf{T}^{\text{CCM}} = \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu}^{\text{CCM}} \sum_{v'} \omega_{\mu\nu} \left\langle \mu \left| \frac{1}{2} \nabla^2 \right| v' \right\rangle \quad (8.10)$$

gegeben.

8.4.2. Dreizentren-Wechselwirkungen

Die Kernanziehungsenergie ist im molekularen Fall als

$$\mathbf{V} = - \sum_{\mu, \nu} \sum_C P_{\mu\nu} \langle \mu | Z_C | \nu \rangle \equiv \sum_{\mu\nu C} I_{\mu\nu C} \quad (8.11)$$

gegeben. Überträgt man diese Gleichung nun auf den CCM-Formalismus, lässt sich das zuvor vorgestellte Zweizentren-Wichtungsschema nicht anwenden, da hier Dreizentren-Wechselwirkungen auftreten.

Janetzko *et al.* [29] haben für die Dreizentren-Terme in der ADFT (ADFT, engl. auxiliary density functional theory) [253, 254] Implementierung des CCM in das Programm *deMon2k* [255], in der das Kernanziehungsintegral $I_{\mu\nu C}$ als Produkt des entsprechenden Überlappungsintegrals und einem Skalierungsfaktor geschrieben wird,

$$I_{\mu\nu C}^{\text{CCM}} = \frac{1}{n_{MNC}} \left[\sum_{M'}^{\text{WSC}(C)} \sum_{\mu'}^{M'} \sum_{N'}^{\text{WSC}(M')} \sum_{\nu'}^{N'} S_{\mu'\nu'} f_{\mu'\nu' C} + \sum_{N'}^{\text{WSC}(C)} \sum_{\nu'}^{N'} \sum_{M'}^{\text{WSC}(N')} \sum_{\mu'}^{M'} S_{\mu'\nu'} f_{\mu'\nu' C} \right], \quad (8.12)$$

ein von Zweizentren-Termen abgeleitetes Wichtungsschema vorgestellt.

$$n_{MNC} = n_{MN}(n_{MC} + n_{NC}) = \frac{1}{\omega_{MN}(\omega_{MC} + \omega_{NC})} = \frac{1}{\omega_{MNC}} \quad (8.13)$$

Dieses Wichtungsschema wurde auch für die Coulomb-Abstoßung mit Hilfsfunktionen angewendet.

Einfacher lässt sich die Dreizentren-Wechselwirkung über die Vereinigung der WSSCs der Atome M und N , an denen die Basisfunktionen von μ und ν zentriert sind,

$$\text{WSC}(\overline{MN}) = \text{WSC}(M) \cup \text{WSC}(N), \quad (8.14)$$

formulieren. Als Referenz dient hierbei nicht das Atom, sondern analog zum molekularen Fall die Basisfunktion μ (Abbildung 8.4). Im Gegensatz zu der Implementierung von Noga *et al.* [252] ist es nicht erforderlich, dass der Cluster ein Inversionszentrum besitzt.

Die Wichtungsfaktoren sind die Produkte der gemittelten Wichtungsfaktoren von $\omega_{\mu\nu'}$ und des Zweizentren-Wichtungsfaktors, welcher sich durch die vereinigte WSSC von Atom M und N $\text{WSC}(\overline{MN})$ ergibt (Abbildung 8.4). Ein Beispiel hierfür wird in Tabelle 8.1 gezeigt. Hier zeigt sich der erste Unterschied zu früheren Implementierungen

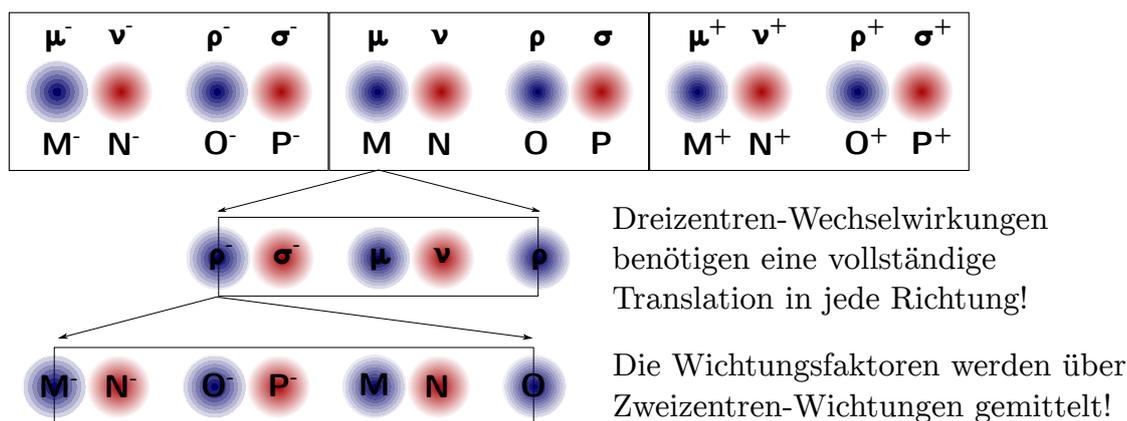


Abbildung 8.4.: Dreizentren-Wechselwirkungen im *ab initio* CCM

Tabelle 8.1.: Wichtungsschema für das Dreizentren-Integral $I_{\mu\nu C}$

| x | ρ^- | σ^- | μ | ν | ρ | σ |
|---------------------|---------------|---------------|-------|-------|---------------|---------------|
| $\omega_{\mu x}$ | $\frac{1}{2}$ | 1 | 1 | 1 | $\frac{1}{2}$ | 0 |
| $\omega_{\nu/x}$ | 0 | $\frac{1}{2}$ | 1 | 1 | 1 | $\frac{1}{2}$ |
| $\omega_{\mu\nu C}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{3}{4}$ | 1 | 1 | $\frac{3}{4}$ | $\frac{1}{4}$ |

des CCM. Atome des Clusters wurden bisher nur um $\pm \frac{t}{2}$ translatiert. Der Wechselwirkungsbereich eines Atoms am Rand des Clusters M erstreckt sich von Atom O^- ($-\frac{t}{2}$) bis O ($+\frac{t}{2}$). Der Wechselwirkungsbereich um das Atom O^- erstreckt sich von Atom M^- ($-\frac{t}{2}$) bis M ($+\frac{t}{2}$). Somit erfordert die Behandlung der Dreizentren-Wechselwirkungen eine vollständige Translation des Clusters um $(\pm t)$. Die Gesamt-Kernanziehungsenergie für den zyklischen Fall lässt sich analog zum molekularen Fall als

$$\mathbf{v}^{\text{CCM}} = - \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_C^{\text{WSC}(M) \text{WSC}(\overline{MN})} P_{\mu\nu} \omega_{\mu\nu C} \left\langle \mu \left| \frac{Z_C}{\mathbf{r}_C} \right| \nu \right\rangle \quad (8.15)$$

und in Kurzschreibweise als

$$= \sum_{\mu\nu\overline{C}} P_{\mu\nu\overline{C}} \omega_{\mu\nu\overline{C}} \left\langle \mu \left| \frac{Z_{\overline{C}}}{\mathbf{r}_{\overline{C}}} \right| \nu \right\rangle \quad (8.16)$$

formulieren.

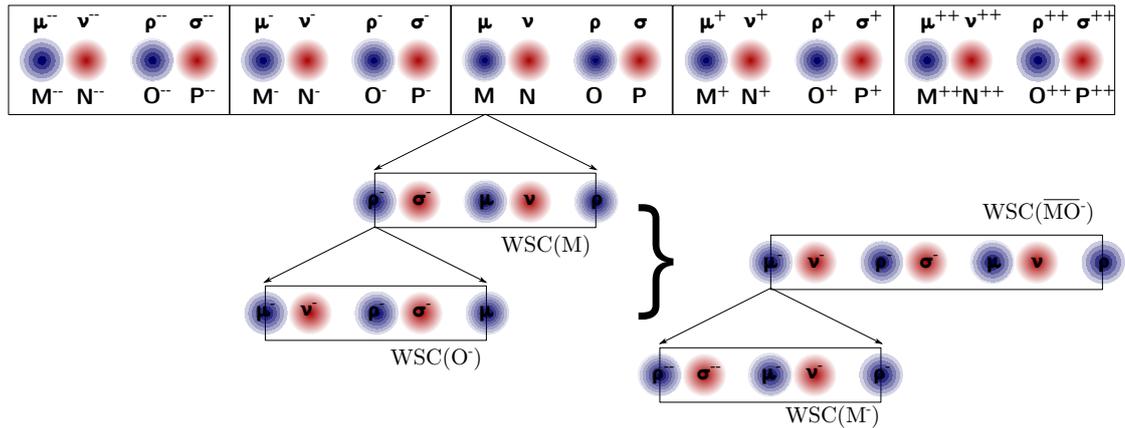


Abbildung 8.5.: WSSCs für Orbitalprodukte, die mit dem Referenzatomorbital μ gebildet werden müssen.

8.4.3. Vierzentren-Wechselwirkungen

Die klassische Coulomb-Wechselwirkung und die nicht-klassische Austausch-Wechselwirkung beinhalten Wechselwirkungen von Atomorbitalen an bis zu vier Zentren. Die Coulomb-Matrix \mathbf{J} hat im molekularen Fall die Einträge

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\sigma\rho} P_{\sigma\rho}(\mu\nu|\rho\sigma). \quad (8.17)$$

Die Austausch-Matrix \mathbf{K} hat im molekularen Fall die Einträge

$$K_{\mu\nu} = \sum_{\sigma\rho} P_{\sigma\rho}(\mu\sigma|\rho\nu). \quad (8.18)$$

Für Wechselwirkungen an vier Zentren M, N, O, P wird analog zum Dreizentren-Fall die Vereinigung der Menge der Atome in der WSSC von Atom M und Atom N gebildet (Abbildung 8.5). Die Wechselwirkung von M und N wird also mit O aus der WSSC(\overline{MN}) gebildet. Die Wechselwirkung von M, N, O wird wieder mit P aus der WSSC(O) gebildet.

Das Wichtungsschema lässt sich auch im Vierzentren-Fall aus den Wichtungen über zwei Zentren ableiten. In Tabelle 8.2 ist dies an einem Beispiel gezeigt. Der Wichtungsfaktor ist das Produkt eines gemittelten Wichtungsfaktors und zweier Zweizentren-Wichtungsfaktoren. Die Zweizentren-Wichtungen von M und N ($\omega_{\mu\nu}$) sowie P, O ($\omega_{\rho\sigma}$) werden mit dem gemittelten Wichtungsfaktor über die Wichtungsfaktoren von M und

Tabelle 8.2.: Wichtungsschema für Vierzentren-Elektronenintegrale ($\mu\nu|\rho\sigma$). Für das Integral $\omega_{\mu\rho-\mu-\rho--} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{2}$ ergibt sich somit ein Wichtungsfaktor von $\frac{1}{16}$.

| x | μ^{--} | ν^{--} | ρ^{--} | σ^{--} | μ^- | ν^- | ρ^- | σ^- | μ | ν | ρ | σ |
|-------------------|------------|------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|------------|---------------|---------------|---------------|----------|
| $\omega_{\mu x}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $\frac{1}{2}$ | 1 | 1 | 1 | $\frac{1}{2}$ | 0 |
| $\omega_{\rho-x}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | $\frac{1}{2}$ | 1 | 1 | 1 | $\frac{1}{2}$ | 0 | 0 | 0 |
| $\bar{\omega}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{4}$ | 1 | $\frac{3}{4}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{4}$ | 0 |
| $\omega_{\mu-x}$ | 0 | 0 | $\frac{1}{2}$ | 1 | 1 | 1 | $\frac{1}{2}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

P sowie N und P multipliziert.

$$\omega_{\mu\nu\rho\sigma} = \omega_{\mu\nu} \cdot \frac{\omega_{\mu\rho} + \omega_{\nu\rho}}{2} \cdot \omega_{\rho\sigma} \quad (8.19)$$

Es müssen bei Vierzentren-Wechselwirkungen zwei Translationen des Clusters in jede Richtung ($\pm 2\mathbf{t}$) durchgeführt werden, da der maximale Wechselwirkungsbereich $\pm \frac{3}{2}\mathbf{t}$ beträgt.

Der Coulomb-Term ist somit gegeben als

$$J^{\text{CCM}} = \sum_{\mu} \sum_{\nu'}^{W_{SC}(M)} \omega_{\mu\nu'} P_{\mu\nu'} \sum_{\rho'}^{W_{SC}(\overline{MN})} \omega_{\overline{\mu\rho},\nu\rho} \sum_{\sigma'}^{W_{SC}(O)} P_{\rho'\sigma'} \omega_{\rho\sigma}(\mu\nu'|\rho'\sigma'). \quad (8.20)$$

Analog dazu ist der Austausch-Term gegeben als

$$K^{\text{CCM}} = \sum_{\mu} \sum_{\nu'}^{W_{SC}(M)} \omega_{\mu\nu'} P_{\mu\nu'} \sum_{\sigma'}^{W_{SC}(\overline{MN})} \omega_{\overline{\mu\sigma},\nu\sigma} \sum_{\rho'}^{W_{SC}(O)} P_{\rho'\sigma'} \omega_{\rho\nu}(\mu\sigma'|\rho'\nu'). \quad (8.21)$$

Die CCM-Coulomb-Matrix \mathbf{J}^{CCM} hat somit die Einträge

$$J_{\mu\nu}^{\text{CCM}} = \sum_{\sigma'}^{W_{SC}(\overline{MN})} \omega_{\overline{\mu\rho},\nu\rho} \sum_{\rho'}^{W_{SC}(O)} P_{\rho'\sigma'} \omega_{\rho\sigma}(\mu\nu'|\rho'\sigma'). \quad (8.22)$$

Die CCM-Austausch-Matrix \mathbf{K}^{CCM} hat somit die Einträge

$$K_{\mu\nu}^{\text{CCM}} = \sum_{\sigma'}^{W_{SC}(\overline{MN})} \omega_{\overline{\mu\sigma},\nu\sigma} \sum_{\rho'}^{W_{SC}(O)} P_{\rho'\sigma'} \omega_{\rho\nu}(\mu\sigma'|\rho'\nu'). \quad (8.23)$$

Auch hier wird eine Kurzschreibweise für

$$J_{\mu\nu}^{\text{CCM}} = \sum_{\sigma\rho}^{WSC(\overline{MN})} P_{\rho\sigma} \omega_{\mu\nu\rho\sigma}(\mu\nu|\rho\sigma) \quad (8.24)$$

und

$$K_{\mu\nu}^{\text{CCM}} = \sum_{\sigma\rho}^{WSC(\overline{MN})} P_{\rho\sigma} \omega_{\mu\sigma\rho\nu}(\mu\sigma|\rho\nu) \quad (8.25)$$

eingeführt.

8.4.4. Hartree-Fock-CCM-Gesamtenergie

Mit den vorgestellten Gleichungen lassen sich die zyklischen Hartree-Fock-Roothaan-Gleichungen

$$\mathbf{F}^{\text{CCM}} \mathbf{C}^{\text{CCM}} = \mathbf{S}^{\text{CCM}} \mathbf{C}^{\text{CCM}} \mathbf{E}^{\text{CCM}} \quad (8.26)$$

mit

$$\mathbf{F}^{\text{CCM}} = \mathbf{h}^{\text{CCM}} + \sum_n \left(2\mathbf{J}_n^{\text{CCM}} + \mathbf{K}_n^{\text{CCM}} \right) \quad (8.27)$$

aufstellen. Die Hartree-Fock-Gesamtenergie ergibt sich somit für den zyklischen Fall zu

$$E^{\text{CCM}} = \sum_i^{N_e} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij}^{N_e} (J_{ij}^{\text{CCM}} - K_{ij}^{\text{CCM}}) + V_{\text{nn}}^{\text{CCM}} \quad (8.28)$$

mit

$$\varepsilon_i = \langle \phi_i | F_i^{\text{CCM}} | \phi_i \rangle = h_i^{\text{CCM}} + \sum_j^{N_e} (J_{ij}^{\text{CCM}} - K_{ij}^{\text{CCM}}). \quad (8.29)$$

8.5. Implementierung der zyklischen Hartree-Fock-Methode

8.5.1. Die „Atomic Simulation Environment“

Die „Atomic Simulation Environment“ (ASE) [256] stellt Python-Module für die Vorbereitung quantenchemischer Rechnungen sowie Analyse und Visualisierung der Ergebnisse zur Verfügung. Sie bietet Schnittstellen für viele etablierte quantenchemische Program-

me, die in diesem Kontext als „calculator“ bezeichnet werden. Diese werden in drei Gruppen unterteilt. Programme, welche eine eigene native Schnittstelle zur ASE besitzen (z.B. GPAW [49]), Programme die über Python „Wrapper“-Funktionen innerhalb der ASE angesprochen werden (z.B. TURBOMOLE[51], VASP [20–23]) und reine Python-Implementierungen innerhalb der ASE (z.B. EMT [256]).

8.5.2. Das AICCM-Programmpaket

Für die Implementierung des CCM auf *ab initio*-Niveau wurde ein eigenständiges quantenchemisches Programm, „ab initio Cyclic Cluster Model“ (AICCM), geschrieben [257]. Es ist als nativer „Calculator“ für die ASE implementiert. Es ist objektorientiert in den Programmiersprachen Python/Cython und C/C++ geschrieben.

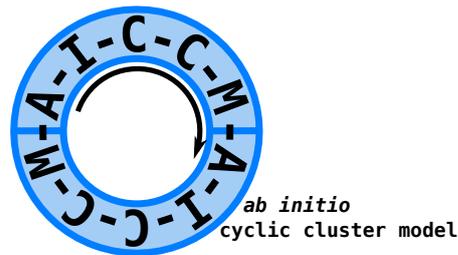


Abbildung 8.6.: AICCM [257]

Mit AICCM können DFTB/DFTB-SCC-, RHF- und UHF- sowie MP2-Rechnungen durchgeführt werden. Es sind Konvergenzbeschleuniger wie Levelshift, Fock-Matrix-Mixing, und DIIS implementiert. Die LCAO-Entwicklung wird mit Gaußschen Basisfunktionen mit beliebigem Drehimpuls durchgeführt. Die Berechnung der Integrale ist mit OpenMP parallelisiert. Populationsanalysen nach Mulliken und Löwdin sind implementiert. Die Erkennung der Punktgruppe von Molekülen ist in AICCM nativ implementiert, für die Erkennung von Raumgruppen ist eine Anbindung an die „spglib“, [258] implementiert. Die Molekül- bzw. Kristallorbitale können mit Gabedit visualisiert werden [259].

8.5.3. Implementierung der zyklischen Randbedingungen

Es ist üblich, die Atome des Clusters u_j durch Superskripte v_j mit

$$v_j = \frac{-(N_j - 1)}{2}, \dots, 0, \dots, \frac{(N_j - 1)}{2} \quad (8.30)$$

zu benennen. Die mit „0“ bezeichneten Atome sind die realen Atome des Clusters, welcher als Einheitszelle dient und die mit „ $\pm v_j$ “ benannten Atome sind die durch die Translationsvektoren erzeugten virtuellen Atome.

Werden die Atome des Clusters mit $0, \dots, N_j^{-1}$ nummeriert, so lassen sich die Indizes der Ursprungsatome u_j durch Division mit Rest der Indizes der virtuellen Atome u_j' durch die Anzahl der realen Atome N_j plus der Anzahl der Translationen mal die Anzahl der

realen Atome auffinden.

$$v_j, u_j \equiv u_j' \% N_A + t_j \cdot N_A \quad (8.31)$$

So werden beispielsweise die Atome M^-, \dots, P^+ des Clusters in Abbildung 8.2 durch die Indizes $0^{-1}, \dots, 3^{-1}, 4^0, \dots, 7^0, 8^{+1}, \dots, 11^{+1}$ nummeriert. Der Index des um \mathbf{t} translatierten Atoms P^{+1} wird durch Einsetzen auf das reale Atom Nummer 7 (P^0) zurückgeführt.

Die Indizes der entsprechenden Matrixeinträge für Wechselwirkungen lassen sich ebenfalls auf diese Weise, mit nur einer kleinen Modifikation von Gleichung 8.31 auffinden.

$$v_j, u_j \equiv u_j' \% N_A \quad (8.32)$$

8.5.4. Verwendung externer Bibliotheken

Elektronenabstoßungsintegrale

Zur Berechnung der Elektronenabstoßungsintegralen (ERI, engl. electron repulsion integrals) der Coulomb- und Austauschwechselwirkung über Gaußfunktionen wird die Bibliothek „libint2“ [260] verwendet.

8.6. Rechnungen an Modellsystemen

8.6.1. Die periodische Wasserstoffmolekül-Kette

Das einfachste periodische System ist eine eindimensionale Kette aus Wasserstoffmolekülen. Ein wichtiger Test für das vorgestellte Modell, ist die Konvergenz der Gesamtenergie pro Atom. Eine Vergrößerung des Clusters im Γ -Punkt Ansatz ist äquivalent einer Erhöhung der Zahl der \mathbf{k} -Punkte (SHRINK) und Integralabbruchschranken (ITOL) im SCM. Daher werden bei Vergrößerung des Clusters in AICCM gleichzeitig die SHRINK- und ITOL-Parameter in CRYSTAL09 erhöht.

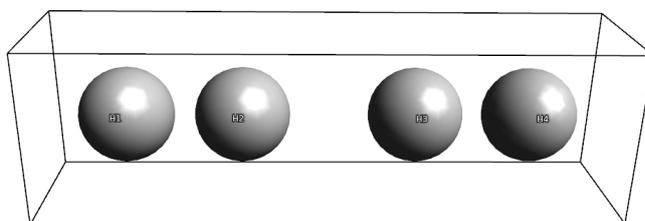


Abbildung 8.7.: Eindimensionaler H_4 -Cluster

Die Ergebnisse sind in Tabelle 8.3, die mit AICCM erhalten werden 8.3, werden Ergebnissen, die mit CRYSTAL09 erhalten wurden (Tabelle 8.4), gegenübergestellt. Die Gesamtenergie pro Atom konvergiert bis auf 10^{-6} a.u. bezüglich Integralabbruchschranken und \mathbf{k} -Punkten im SCM genau bei entsprechender Größe des Clusters im CCM. Die mit AICCM berechneten höchsten besetzten Kristallorbitale sind in Abbildung 8.8 dargestellt.

Tabelle 8.3.: Konvergenz der Gesamtenergie mit Bezug auf die CCM-Clustergröße. Berechnet mit AICCM (HF/STO-3G). Energien sind in Hartree angegeben.

| Zellen | Atome | Energie | ΔE |
|--------|-------|-----------|------------|
| 2 | 8 | -0.540663 | |
| 4 | 16 | -0.542819 | 0.002156 |
| 6 | 24 | -0.542873 | 0.000054 |
| 8 | 32 | -0.542875 | 0.000002 |
| 10 | 40 | -0.542875 | 0.000000 |

Tabelle 8.4.: Konvergenz der Hartree-Fock Energie in Bezug auf Integral-Abbruchschranken (ITOL) und \mathbf{k} -Punkten (SHRINK), berechnet mit CRYSTAL09(HF/STO-3G). Energien sind in Hartree angegeben.

| SHRINK | ITOL | Energie/Atom | ΔE |
|--------|-------------|--------------|------------|
| 1 1 | 2 2 2 4 | -0.545025 | |
| 2 2 | 4 4 4 8 | -0.541987 | -0.003037 |
| 4 4 | 8 8 8 16 | -0.542822 | 0.000834 |
| 8 8 | 12 12 12 24 | -0.542874 | 0.000052 |
| 16 16 | 16 16 16 32 | -0.542875 | 0.000001 |

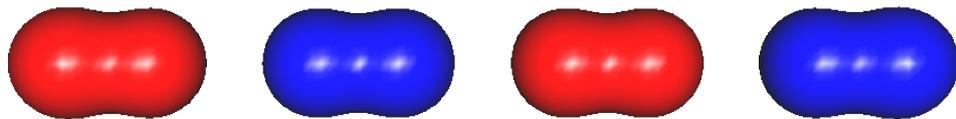


Abbildung 8.8.: Höchstes besetztes Kristallorbital des H_8 -Clusters, berechnet mit AICCM in der STO3G Basis

8.6.2. Kritische Eigenwerte der Überlappungsmatrix

Ein bekanntes Problem des CCMs ist, dass bei kleinen Clustern oder Verwendung von Basissätzen mit diffusen Basisfunktionen, die Überlappungsmatrix indefinit wird [29]. In Abbildung sind die Eigenwerte der Überlappungsmatrix in Abhängigkeit des Atomabstands für unterschiedliche Clustergrößen aufgetragen. Es ist zu sehen, dass die Eigenwerte für kleinere Atomabstände und für kleinere Cluster der null annähern und die Überlappungsmatrix indefinit wird. In diesem Fall wird die Γ -Punkt Näherung physikalisch falsch und der Cluster muss vergrößert werden.

8.6.3. Basissätze

Um die Implementierung auch für Basissätze, die andere Funktionen als s-Funktionen enthalten, zu testen wurde in den STO-3G Basissatz eine p-Funktion mit einem Orbital-exponenten von 1.0 eingeführt. Die Energie konvergiert bei Verdopplung der Clustergröße hier von 4 auf 8 Zellen auf $5.1 \cdot 10^{-05} \frac{\text{Hartree}}{\text{Zelle}}$.

Eine Rechnung mit einem $5 - 11G^*$ Festkörper-Basissatz mit vier Zellen liegt wie erwartet tiefer $\left(-0.552024 \frac{\text{Hartree}}{\text{Zelle}}\right)$.

Für einen unmodifizierten molekularen DZVP Basissatz ([255]) wurde die Konvergenz mit Bezug auf Clustergröße getestet (8.5). Probleme mit der Definitheit der Coulomb- oder Austausch-Matrix wurden nicht beobachtet. Dies wurde durch Berechnung der Ei-

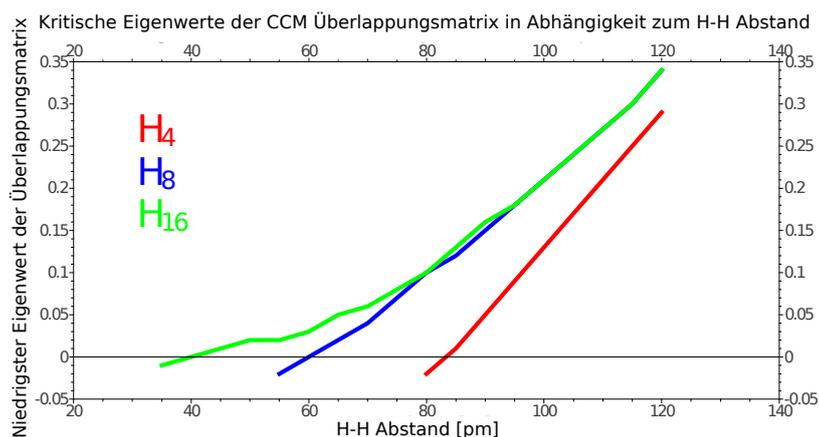


Abbildung 8.9.: CCM: Kritische Eigenwerte der Überlappungsmatrix

genwerte beider Matrizen überprüft.

Dies zeigt, dass die Implementierung auch für richtungsabhängige Integrale korrekt ist.

Tabelle 8.5.: Konvergenz der Gesamtenergie mit Bezug auf die Clustergröße. Energien sind in Hartree angegeben. Berechnet mit AICCM (HF/DZVP).

| Zellen | Atoms | Energie | ΔE |
|--------|-------|-----------|------------|
| 4 | 16 | -0.552529 | |
| 6 | 24 | -0.552588 | 0.000059 |
| 8 | 32 | -0.552591 | 0.000003 |
| 10 | 40 | -0.552592 | 0.000000 |

8.6.4. Die äquidistante Wasserstoffkette

Ein weiteres Testsystem ist die äquidistante Wasserstoffkette im H–H Abstand von 1.0 Å. Der zyklische Cluster besteht aus 6 Atomen. Abbildung 8.10 zeigt das mit AICCM berechnete Molekülorbitaldiagramm. In Tabelle 8.7 sind die Koeffizienten der Kristallorbitale des zyklischen H₆ Clusters angegeben. Diese zeigen perfekte Symmetrieentartung.

8.7. Zusammenfassung und Ausblick

Die Testrechnungen zeigen, dass die *ab initio* CCM-Methode die Ergebnisse des SCM reproduzieren und somit eine echte Alternative zu periodischen Ansätzen darstellt. Durch die Veränderung

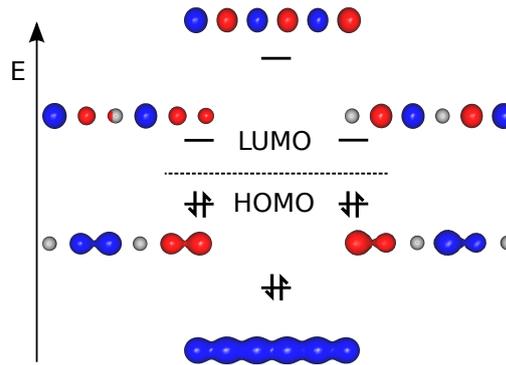


Abbildung 8.10.: H_6 Kristallorbital-Diagramm des zyklischen H_6 Clusters berechnet mit AICCM.

Tabelle 8.6.: Orbitalenergien für den zyklischen H_6 Cluster

| Orbital | Besetzung | Orbitalenergie | \mathbf{k} |
|---------|-----------|----------------|-----------------------------|
| 1 | 2.00 | -0.74295030 | Γ |
| 2 | 2.00 | -0.45266305 | $\mathbf{k} = +\frac{1}{6}$ |
| 3 | 2.00 | -0.45266305 | $\mathbf{k} = -\frac{1}{6}$ |
| 4 | 0.00 | +0.44076948 | $\mathbf{k} = +\frac{1}{3}$ |
| 5 | 0.00 | +0.44076948 | $\mathbf{k} = -\frac{1}{3}$ |
| 6 | 0.00 | +1.30010143 | $\mathbf{k} = +\frac{1}{2}$ |

Tabelle 8.7.: Koeffizienten der Kristallorbitale des zyklischen H_6 Clusters, berechnet mit AICCM (HF/STO-3G).

| CO 1 | CO 2 | CO 3 | CO 4 | CO 5 | CO 6 |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| +0.272185 | -0.078775 | -0.488949 | +0.906090 | -0.083848 | +0.856484 |
| +0.272185 | +0.384055 | -0.312696 | -0.525660 | -0.742773 | -0.856484 |
| +0.272185 | +0.462830 | +0.176253 | -0.380430 | +0.826621 | +0.856484 |
| +0.272185 | +0.078775 | +0.488949 | +0.906090 | -0.083848 | -0.856484 |
| +0.272185 | -0.384055 | +0.312696 | -0.525660 | -0.742773 | +0.856484 |
| +0.272185 | -0.462830 | -0.176253 | -0.380430 | +0.826621 | -0.856484 |

der Wechselwirkungsradien treten negative Eigenwerte der Coulombmatrix nicht auf.

Bei der Berechnung perfekter Kristalle bringt das CCM keine Vorteile. Hier kann die Symmetrie der \mathbf{k} -Punkte im SCM ausgenutzt werden um die Rechnungen massiv zu beschleunigen. Ohne Symmetrie ist das CCM dem SCM jedoch überlegen. Aufgrund der molekularen Referenz können korrelierte Methoden, wie z.B. MP2 ohne große Modifikation angewendet werden.

Im Vergleich zu vorherigen Implementierungen des CCM ist im *ab initio*-Fall eine deutliche Vergrößerung des Wechselwirkungsradius auf $\pm\frac{3}{2}\mathbf{t}$ notwendig. Die Methode ist prinzipiell auch auf den zwei- und dreidimensionalen Fall anwendbar. Dies ist auch in AICCM implementiert, jedoch wird die Rechenzeit schnell der limitierende Faktor. Um das CCM als Alternative zum SCM zu etablieren, soll das Modell in effizientere Programme implementiert und Näherungen wie z.B. die RIJCOSX-Näherung [207] eingeführt werden.

Für die Berechnung ionischer Festkörper müssen die langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen analog zur Implementierung in MSINDO [26] durch Summationstechniken behandelt werden.

9. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde der erste konsistente und allgemein anwendbare Basissatz für periodische Rechnungen vorgestellt. Die optimierten Basissätze wurden in die kommende Version 13 des CRYSTAL-Programms implementiert. Sie können wie in den meisten molekularen Programmen einfach über ein „keyword“ vom Benutzer ausgewählt werden. Somit vereinfacht sich die Anwendung des Programms deutlich. Da die Basissätze stabile SCF-Konvergenz und zuverlässige Ergebnisse für eine Vielfalt an Verbindungen liefern, sind aufwendige Optimierungen spezieller Basen für das aktuell untersuchte System nicht mehr notwendig. In folgenden Arbeiten soll die Optimierung von konsistenten Festkörperbasen auf weitere Qualitätsstufen angewendet werden. So befinden sich DZVP- und DZVPP- sowie Valenz-Basissätze, die für die Verwendung in Kombination mit effektiven Kernpotentialen optimiert sind, bereits in der Entwicklung, und sind ebenfalls in einer frühen Version in CRYSTAL enthalten. Rechnungen mit Hybridfunktionalen in der pob-TZVP-Basis zusammen mit dem „gCP“-Schema [210] zur Korrektur des Basissatz-Superpositionsfehlers und der Dispersionskorrektur „D3“ [261] stellen somit ein gutes Arbeitsverfahren für periodische Rechnungen mit dem Superzellenmodell dar.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Elektronenstruktur von Molekülkristallen, die aus geladenen Stapelstrukturen von Radikalkationen bestehen, untersucht. Multireferenz-Rechnungen zeigen, dass durch die Kopplung der einfach besetzten Molekülorbitale des Thianthren- bzw. Selenanthren-Radikalkations 2-Elektronen-4-Zentren-Bindungen ausgebildet werden. Daraus resultiert ein Singulett-Grundzustand. Obwohl die Ringsysteme über Dispersionswechselwirkungen zusätzlich stabilisierend wirken, sind diese geladenen Dimere aufgrund der elektrostatischen Abstoßung in der Gasphase metastabil. Die Bildung der Dimere in Festkörperreaktionen erfolgt damit durch Kristallfeldeffekte.

Die Bindungen in Trimeren, die formal aus einem neutralen Molekül und zwei Radikalkationen des Thianthrens bzw. Selenanthrens bestehen, werden im Wesentlichen durch langreichweitige Wechselwirkungen der Orbitale an den Schwefel- bzw. Selenatomen der äußeren Moleküle bestimmt. Die Thianthren-Trimer-Dikationen, die auch in Molekülkristallen experimentell bei der Reaktion von Thianthren mit Aluminiumchlorid gebildet werden, erweisen sich als stabil in der Gasphase. Die experimentell in der analogen Reaktion nicht beobachteten Selenanthren-Trimer-Dikationen erweisen sich dagegen nur als metastabil. Die höhere Stabilität der geladenen Trimere im Vergleich zu den geladenen Dimeren wird auf die abgeschwächte elektrostatische Abstoßung der Radikalkationen zurückgeführt.

Kürzlich synthetisierte Systeme, die aus Radikalkationen des Tetrathiafulvalens bestehen, wurden daraufhin untersucht, ob bei der Festkörperreaktion die Spinzentren erhalten bleiben und diese somit multifunktionale Materialien darstellen. Periodische Bandstruktur-Rechnungen zei-

gen, dass es sich aufgrund senkrecht zum Kationenstapel orientierter Tetrathiafulvalen-Radikale bei $(\text{TTF})_3(\text{C}_2\text{N}_5)_2$ um einen magnetischen Halbleiter mit kleiner Bandlücke handelt.

Ein Vergleich von Tetrathiafulvalen mit seinem Isomer Tetrathiatetrahydronaphthalin zeigt, dass letzteres keine Alternative zu TTF auf der Suche nach magnetischen Halbleitern darstellt. Zukünftige Arbeiten können von den hierbei beobachteten Phänomenen profitieren. Durch eine systematische Untersuchung von Isomeren, könnten verallgemeinerte Regeln abgeleitet werden, nach welchen Kriterien geeignete Kandidaten für multifunktionale Materialien ausgewählt werden können.

Um den Grundstein für zukünftige Untersuchungen von Molekülkristallen mit modernen periodischen quantenchemischen Methoden zu legen, wurde im letzten Abschnitt dieser Arbeit die Entwicklung und Implementierung des zyklischen Clustermodells auf *ab initio*-Niveau vorgestellt.

Im Vergleich zu vorherigen Implementierungen des CCM ist im *ab initio*-Fall eine deutliche Vergrößerung des Wechselwirkungsradius von $\pm\frac{1}{2}\mathbf{t}$ auf $\pm\frac{3}{2}\mathbf{t}$ notwendig. Die Ableitung ist allgemein gültig und nicht auf den eindimensionalen Fall beschränkt und daher auch auf den zwei- und dreidimensionalen Fall anwendbar.

Testrechnungen an Modellsystemen zeigen, dass die *ab initio*-CCM-Methode die Ergebnisse des Superzellenmodells reproduziert und somit eine echte Alternative zu periodischen Ansätzen über Blochfunktionen darstellt.

Bringt das CCM bei der Berechnung perfekter Kristalle keine Vorteile mit sich, da im Superzellenmodell die Symmetrie der \mathbf{k} -Punkte ausgenutzt werden kann um die Rechnungen zu beschleunigen, ist das CCM in Systemen ohne Symmetrie, wie z.B. bei Quasikristallen, jedoch überlegen. Aufgrund der molekularen Referenz können korrelierte Methoden, wie z.B. MP2 ohne große Modifikation angewendet werden.

Jedoch wird die Rechenzeit schnell zum limitierenden Faktor. Um das CCM als Alternative zu etablieren, soll das Modell in effizientere Programme implementiert und Näherungen wie z.B. die RIJCOSX-Näherung [207] eingeführt werden. Für die Berechnung ionischer Festkörper sollen die langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen, die außerhalb des im CCM definierten Wechselwirkungsbereichs liegen, durch Summationstechniken behandelt werden.

A. Gaußsche Basisfunktionen

A.1. Kartesische Gauß-Funktionen

$$g_{\mu}(\mathbf{r}) = x^a y^b z^c e^{-\alpha r^2} = x^a y^b z^c e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)}$$

A.2. Sphärische Gauß-Funktionen

$$g_{\mu}(\mathbf{r}) = Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^l e^{-\alpha r^2}$$

A.3. Das Gaußsche Produkttheorem

Das Gaußsche Produkttheorem besagt, dass sich das Produkt zweier Gaußfunktionen G_{μ} und G_{ν} , welche an Punkt A bzw. B zentriert sind, als eine neue Gaußfunktion an einem Punkt P, multipliziert mit einem Vorfaktor, darstellen lässt.

$$G_{\mu}(\mathbf{r}, \alpha_1, A, a_1, b_1, c_1) G_{\nu}(\mathbf{r}, \alpha_2, B, a_2, b_2, c_2) = \tag{A.1}$$

$$e^{\frac{-\alpha_1 \alpha_2 (\overline{AB})^2}{\gamma}} \cdot \left[\sum_{i=0}^{l_1+l_2} f_i(a_1, a_2, \overline{PA}_x, \overline{PB}_x) x_p^i e^{-\gamma x_p^2} \right]. \tag{A.2}$$

$$\left[\sum_{j=0}^{l_1+l_2} f_j(b_1, b_2, \overline{PA}_y, \overline{PB}_y) y_p^j e^{-\gamma y_p^2} \right]. \tag{A.3}$$

$$\left[\sum_{i=0}^{l_1+l_2} f_k(c_1, c_2, \overline{PA}_z, \overline{PB}_z) z_p^i e^{-\gamma z_p^2} \right]. \tag{A.4}$$

B. Informationen zu Kapitel 4

B.1. Vergleich der Gesamtenergien von CRYSTAL- und pob-Basissätzen

Die Gesamtenergie pro Einheitszelle ist nach dem Variationsprinzip ein Qualitätskriterium für Basissätze. Tabelle B.1 listet die berechnete Gesamtenergie pro Einheitszelle für die CRYSTAL- und der pob-TZVP-Basissätze, berechnet mit PW1PW, auf. Die mit HF berechneten Gesamtenergien sind in Tabelle B.2 angegeben.

Tabelle B.1.: Gesamtenergie pro Einheitszelle für ausgewählte kubische Verbindungen, berechnet mit dem Hybridfunktional PW1PW mit CRYSTAL- und pob-TZVP-Basissätzen. ΔE gibt den Energieunterschied für CRYSTAL- und pob-TZVP-Basis, $\Delta E'$ den für CRYSTAL- und pob-TZVPP-Basis an. Ein Stern zeigt an, dass kein Allelektronen-Basissatz verfügbar ist. Die Energien sind in Hartree angegeben.

| Compound | CRYSTAL | pob-TZVP | ΔE | pob-TZVPP | $\Delta E'$ |
|--------------------------------|--------------|--------------|------------|--------------|-------------|
| NaCl | -622.606843 | -622.617190 | -0.010347 | -622.619777 | -0.002587 |
| LiF | -107.488647 | -107.519730 | -0.031083 | | |
| NaF | -262.226328 | -262.264337 | -0.038009 | | |
| KF | -699.850643 | -699.904607 | -0.053963 | | |
| CaF ₂ | -877.516522 | -877.587631 | -0.071110 | | |
| K ₂ O | -1275.092684 | -1275.128232 | -0.035548 | | |
| MgO | -275.470621 | -275.477595 | -0.006974 | | |
| CaO | -752.988179 | -752.994745 | -0.006566 | -753.006320 | -0.011575 |
| LiH | -8.152850 | -8.149050 | 0.003800 | | |
| NaH | -162.891696 | -162.895781 | -0.004086 | -162.896326 | -0.000544 |
| KH | -600.517264 | -600.538439 | -0.021175 | -600.540521 | -0.002082 |
| BeF ₂ | -643.771090 | -644.002198 | -0.231108 | | |
| ScCl ₃ | -4282.972582 | -4283.256381 | -0.283799 | | |
| MgBr ₂ | * | -5348.847175 | | | |
| BeO | -180.284491 | -180.299590 | -0.015099 | -180.305936 | -0.006346 |
| SiO ₂ | -1320.435088 | -1320.415472 | 0.019615 | -1320.469697 | -0.054224 |
| B ₂ O ₃ | -826.898689 | -826.989994 | -0.091305 | | |
| Al ₂ O ₃ | -1421.952754 | -1422.011686 | -0.058933 | | |

| Compound | CRYSTAL | pob-TZVP | ΔE | pob-TZVPP | $\Delta E'$ |
|--------------------------------|---------------|---------------|------------|--------------|-------------|
| NaNO ₃ | -885.233469 | -885.310236 | -0.076767 | | |
| MgCO ₃ | -928.139145 | -928.158343 | -0.019197 | | |
| FePO ₄ | -5718.191668 | -5718.320392 | -0.128724 | | |
| BeBr ₂ | * | -10326.897503 | | | |
| NaNO ₂ | -367.424015 | -367.463201 | -0.039186 | | |
| CaH ₂ | -2715.379989 | -2715.349786 | 0.030203 | | |
| CrCl ₂ | -3930.031777 | -3930.122221 | -0.090444 | | |
| GeSe | -17915.458491 | -17915.419142 | 0.039349 | | |
| Diamond | -76.158515 | -76.224192 | -0.065677 | | |
| Si | -579.029593 | -578.997391 | 0.032203 | | |
| Ge | -4154.322486 | -4154.368078 | -0.045592 | | |
| AlP | -583.821766 | -583.875044 | -0.053278 | | |
| AlN | -297.228648 | -297.337002 | -0.108354 | | |
| GaAs | * | -4161.077399 | | | |
| GaP | -2266.290959 | -2266.419020 | -0.128061 | | |
| ZnS | -2177.748392 | -2177.658712 | 0.089680 | | |
| MnSe | -3552.800561 | -3552.853267 | -0.052706 | | |
| ZnSe | -4181.225472 | -4181.218166 | 0.007306 | | |
| β -BN | -79.649621 | -79.719012 | -0.069392 | | |
| β -SiC | -327.647299 | -327.641042 | 0.006257 | | |
| TiC | -887.506043 | -887.515449 | -0.009406 | | |
| Cu ₃ N | -4976.177382 | -4976.435236 | -0.257853 | | |
| VC | -982.158033 | -982.193199 | -0.035165 | | |
| VN | -998.768974 | -998.891194 | -0.122220 | | |
| TiN | -904.279920 | -904.394206 | -0.114287 | | |
| K ₂ S | -1598.166399 | -1598.076320 | 0.090078 | -1598.087584 | -0.011264 |
| MnS | -1549.358669 | -1549.289661 | 0.069008 | | |
| NiAs | * | -7489.043138 | | | |
| α -SiC | -1965.884075 | -1965.845703 | 0.038372 | | |
| α -BN | -159.297376 | -159.435432 | -0.138056 | | |
| B ₄ C | - | -412.700200 | | | |
| ScB ₂ | - | -810.578395 | | | |
| CoS | -3562.188196 | -3562.088806 | 0.099390 | | |
| CuS | - | -12231.978034 | | | |
| GaF ₃ | -4449.060816 | -4449.446569 | -0.385753 | | |
| GeO ₂ | -6683.018790 | -6683.080833 | -0.062043 | | |
| Sc ₂ O ₃ | -13980.656575 | -13981.572164 | -0.915590 | | |
| MnO | -2452.748782 | -2452.866442 | -0.117660 | | |
| FeO | -2678.133034 | -2678.204672 | -0.071638 | | |

| Compound | CRYSTAL | pob-TZVP | ΔE | pob-TZVPP | $\Delta E'$ |
|----------------------------------|--------------|--------------|------------|-----------|-------------|
| CoO | -2916.237422 | -2916.390879 | -0.153456 | | |
| NiO | -3167.374148 | -3167.495768 | -0.121620 | | |
| Cu ₂ O | -6712.283583 | -6712.863521 | -0.579938 | | |
| ZnCr ₂ O ₄ | -8339.579210 | -8339.778229 | -0.199019 | | |
| V ₂ O ₃ | -4228.061059 | -4228.225817 | -0.164757 | | |
| Cr ₂ O ₃ | -4630.025368 | -4630.126430 | -0.101062 | | |
| ZnO | -3709.503342 | -3709.594292 | -0.090950 | | |
| TiO ₂ | -2000.271263 | -2000.385302 | -0.114039 | | |

Tabelle B.2.: Gesamtenergie pro Einheitszelle für ausgewählte kubische Verbindungen, berechnet mit CRYSTAL- und pob-TZVP-Basen mit der HF-Methode. Ein Bindestrich zeigt an, dass die Strukturoptimierung fehlgeschlagen ist. Die Energien sind in Hartree angegeben.

| Compound | CRYSTAL | pob-TZVP | ΔE |
|------------------|--------------|--------------|------------|
| LiCl | -467.087468 | -467.095583 | -0.008114 |
| NaCl | -621.495944 | -621.504227 | -0.008283 |
| LiF | -107.055717 | -107.084927 | -0.029210 |
| NaF | - | -261.473781 | |
| KF | -698.704515 | -698.756554 | -0.052038 |
| CaF ₂ | -875.945290 | -876.019432 | -0.074142 |
| K ₂ O | -1273.185420 | -1273.233189 | -0.047769 |
| MgO | -274.681754 | -274.687505 | -0.005751 |
| CaO | -751.806904 | -751.822979 | -0.016075 |
| LiH | -8.062837 | -8.060732 | 0.002106 |
| NaH | -162.453809 | -162.454844 | -0.001035 |
| KH | -599.723256 | -599.744158 | -0.020903 |

C. Informationen zu Kapitel 6

C.1. Bandstrukturen

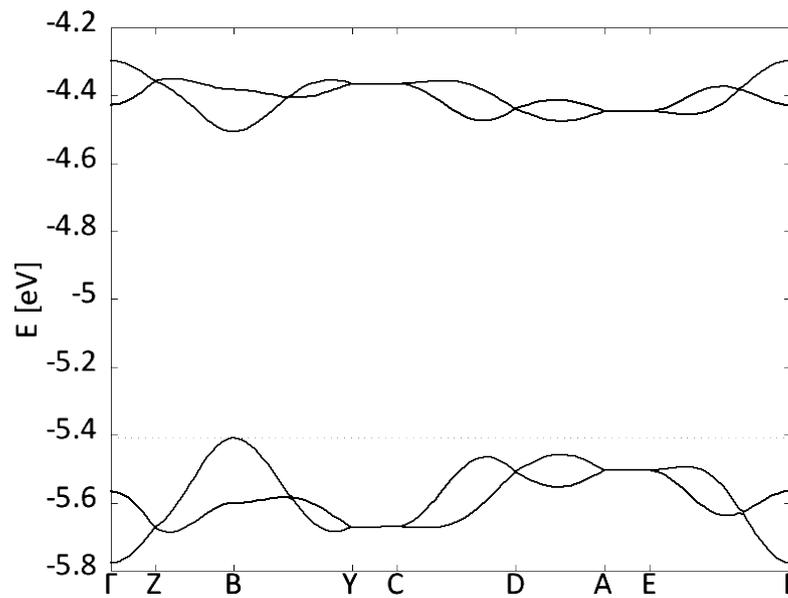


Abbildung C.1.: Die Abbildung zeigt die berechnete Bandstruktur (PBE0/TZVP) von $(\text{TA})_3[\text{Al}_2\text{Cl}_7]_2$.

D. Informationen zu Kaptitel 7

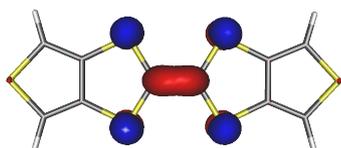


Abbildung D.1.: Die Abbildung zeigt das dem SOMO entsprechende NO von DT-TTF⁺.

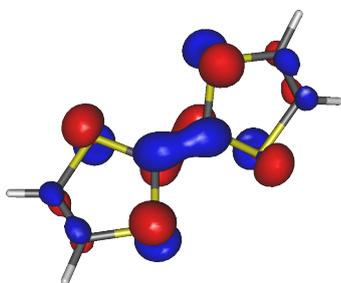
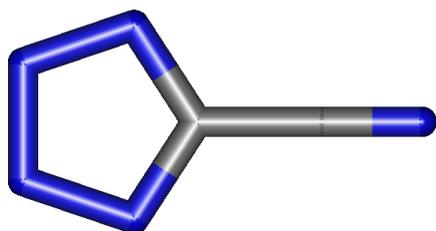
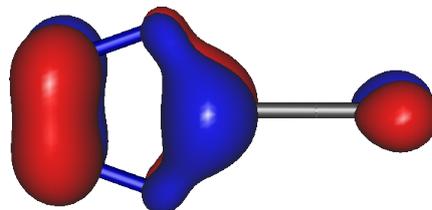


Abbildung D.2.: Die Abbildung zeigt das dem LUMO entsprechende NO von TTF²⁺.



(a) C₂N₅⁻



(b) Dem HOMO entsprechendes NO mit BZ 1.9 (SCS-MP2/QZVPP)

Abbildung D.3.: Cyanotetrazolat-Anion (C₂N₅⁻)

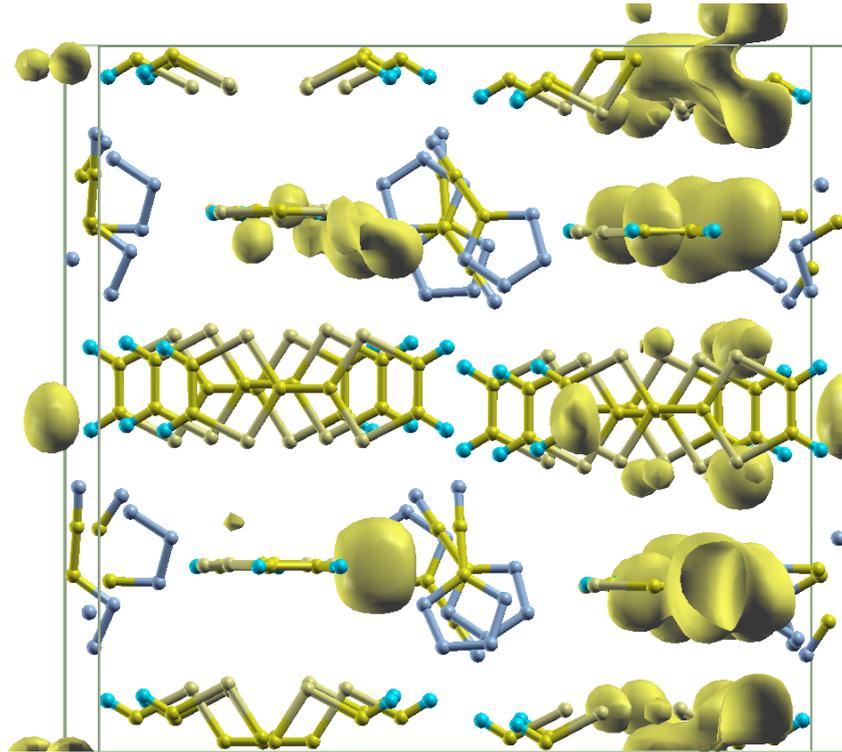


Abbildung D.4.: Spindichte in $(\text{TTF})_3(\text{C}_2\text{N}_5)_2$. Die Einheitszelle befindet sich im Quintett-Zustand.

Literatur

- [1] Brütting, W.; Rieck, W. *Physik Journal* **2008**, *7*, 33.
- [2] Koenigsberger, J.; Schilling, K. *Ann Phys-paris* **1910**, *337*, 179–230.
- [3] Volmer, M. *Ann Phys-paris* **1913**, *345*, 775–796.
- [4] Pope, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. J. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042–2043.
- [5] Helfrich, W.; Schneider, W. G. *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *14*, 229–231.
- [6] Chiang, C.; Fincher, C.; Park, Y.; Heeger, A.; Shirakawa, H.; Louis, E.; Gau, S.; MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098–1101.
- [7] Kudo, K.; Yamashina, M.; Moriizumi, T. *Jpn J Appl Phys* **1984**, *23*, 130–130.
- [8] Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **Jan. 1986**, *48*, 183.
- [9] Mishra, A.; Bäuerle, P. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 2020–2067.
- [10] Tang, C.; VanSlyke, S. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913–915.
- [11] Rocha, A. R.; Garcia-Suarez, V. M.; Bailey, S. W.; Lambert, C. J.; Ferrer, J.; Sanvito, S. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 335–339.
- [12] Schramm, C.; Stojakovic, D.; Hoffman, B.; Marks, T. *Science* **1978**, *200*, 47–48.
- [13] Warman, J. M.; de Haas, M. P.; Dicker, G.; Grozema, F. C.; Piris, J.; Debije, M. G. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4600–4609.
- [14] Dediu, V.; Murgia, M.; Maticotta, F.; Taliani, C.; Barbanera, S. *Solid State Communications* **2002**, *122*, 181–184.
- [15] Pisani, C.; Schutz, M.; Casassa, S.; Usvyat, D.; Maschio, L.; Lorenz, M.; Erba, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 7615–7628.
- [16] Lorenz, M.; Usvyat, D.; Schütz, M. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134* 094101, 094101.
- [17] Lorenz, M.; Maschio, L.; Schütz, M.; Usvyat, D. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137* 204119, 204119.
- [18] Booth, G. H.; Alavi, A. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132* 174104, 174104.
- [19] Booth, G. H.; Grüneis, A.; Kresse, G.; Alavi, A. *Nature* **2012**.

-
- [20] Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **Jan.** **1993**, *47*, 558–561.
- [21] Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **Mai** **1994**, *49*, 14251–14269.
- [22] Kresse, G.; Furthmüller, J. *Computational Materials Science* **1996**, *6*, 15–50.
- [23] Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* **Okt.** **1996**, *54*, 11169–11186.
- [24] Peintinger, M. F.; Oliveira, D. V.; Bredow, T. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 451–459.
- [25] Bredow, T.; Geudtner, G.; Jug, K. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 89–101.
- [26] Janetzko, F.; Bredow, T.; Jug, K. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 8994.
- [27] Jug, K.; Heidberg, B.; Bredow, T. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13103–13108.
- [28] Miro, J.; Deak, P.; Ewels, C. P.; Jones, R. *J. Phys.: Condens. Matter* **1997**, *9*, 9555–9562.
- [29] Janetzko, F.; Köster, A. M.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 024102.
- [30] Ziman, J. M., *Principles of the Theory of Solids*; Cambridge University Press: London, England, 1964.
- [31] Ashcroft, N. W.; Mermin, D. N., *Festkörperphysik*; Oldenbourg Wissenschaftsverlag: 2007.
- [32] Evarestov, R. A., *Quantum chemistry of solids: the LCAO first principles treatment of crystals*; Springer Verlag: 2007; Bd. 153.
- [33] Bloch, F. *Z. Phys. A - Hadron Nucl.* **1929**, *52*, 555–600.
- [34] Pisani, C., *Quantum-mechanical ab-initio calculation of the properties of crystalline materials*; Springer Verlag: 1996; Bd. 67.
- [35] Peierls, R.; Peierls, R., *Quantum Theory of Solids*; Oxford Classic Texts in Physical Sciences; Clarendon Press: 1955.
- [36] Saunders, V.; Freyria-Fava, C.; Dovesi, R.; Salasco, L.; Roetti, C. *Mol. Phys.* **1992**, *77*, 629–665.
- [37] Evarestov, R. A.; Smirnov, V. P. *Phys. Status Solidi (b)* **1983**, *119*, 9–40.
- [38] Baldereschi, A. *Phys. Rev. B* **Juni** **1973**, *7*, 5212–5215.
- [39] Chadi, D. J.; Cohen, M. L. *Phys. Rev. B* **Dez.** **1973**, *8*, 5747–5753.
- [40] Pickett, W. E. *Computer Physics Reports* **1989**, *9*, 115–197.
- [41] Gilat, G.; Raubenheimer, L. J. *Phys Rev* **Apr.** **1966**, *144*, 390–395.
- [42] Gilat, G. *J. Comp. Phys.* **1972**, *10*, 432–465.
-

-
- [43] Gilat, G. *Phys. Rev. B* **1982**, *26*, 2243–2246.
- [44] Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192.
- [45] Koch, W.; Holthausen, M.; Holthausen, M., *A chemist's guide to density functional theory*; WILEY-VCH: New York, 2001.
- [46] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys Rev* **1964**, *136*, B864–B871.
- [47] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys Rev* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [48] Giannozzi, P. *et al. J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 395502 (19pp).
- [49] Mortensen, J. J.; Hansen, L. B.; Jacobsen, K. W. *Phys. Rev. B* **Jan. 2005**, *71*, 035109.
- [50] Neese, F. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2011**, DOI: 10.1002/wcms.81.
- [51] TURBOMOLE V6.5 2013, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- [52] Frisch, M. J. *et al.* Gaussian 09 Revision A.1., Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [53] Dovesi, R.; Orlando, R.; Civalleri, B.; Roetti, C.; Saunders, V. R.; Zicovich-Wilson, C. M. *Z. Kristallogr* **2005**, *220*, 571–573.
- [54] Dovesi, R.; Saunders, V. R.; Roetti, R.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M.; Pascale, F.; Civalleri, B.; Doll, K.; Harrison, N. M.; Bush, I. J.; D'Arco, P.; Llunell, M., *CRYSTAL09*; (CRYSTAL09 User's Manual. University of Torino): 2009.
- [55] Fonseca Guerra, C.; Snijders, J. G.; te Velde, G.; Baerends, E. J. *English Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391–403.
- [56] Te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967.
- [57] Te Velde, G.; Baerends, E. J. *Phys. Rev. B* **Okt. 1991**, *44*, 7888–7903.
- [58] Wiesenekker, G.; Baerends, E. J. *J. Phys.: Condens. Matter* **1991**, *3*, 6721.
- [59] Ahlswede, B.; Jug, K. *J. Comp. Chem.* **1999**, *20*, 563–571.
- [60] Ahlswede, B.; Jug, K. *J. Comp. Chem.* **1999**, *20*, 572–578.
- [61] Blum, V.; Gehrke, R.; Hanke, F.; Havu, P.; Havu, V.; Ren, X.; Reuter, K.; Scheffler, M. *Comput. Phys. Commun.* **2009**, *180*, 2175–2196.
-

- [62] Soler, J. M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; García, A.; Junquera, J.; Ordejón, P.; Sánchez-Portal, D. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 2745.
- [63] Baker, J.; Pulay, P. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 11100–11107.
- [64] Feller, D. *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 1571–1586.
- [65] 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.
- [66] Dunning Jr, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [67] Woon, D. E.; Dunning Jr, T. H. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358.
- [68] Woon, D. E.; Dunning Jr, T. H. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 2975.
- [69] Woon, D. E.; Dunning Jr, T. H. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 4572.
- [70] Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- [71] Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [72] Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [73] Weigend, F.; Häser, M.; Patzelt, H.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.
- [74] Weigend, F.; Furche, F.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12753.
- [75] Jensen, F. *Theor. Chem. Acc.* **2013**, *132*, 1–9.
- [76] Grimme, S. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 244104.
- [77] Dovesi, R.; Ermondi, C.; Ferrero, E.; Pisani, C.; Roetti, C. *Phys. Rev. B* **1984**, *29*, 3591–3600.
- [78] Merawa, M.; Labeguerie, P.; Ugliengo, P.; Doll, K.; Dovesi, R. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *387*, 453–459.
- [79] Dovesi, R.; Roetti, C.; Freyria-Fava, C.; Prencipe, M.; Saunders, V. R. *Chem. Phys.* **1991**, *156*, 11–19.
- [80] Dovesi, R.; Pisani, C.; Ricca, F.; Roetti, C. *Phys. Rev. B* **1982**, *25*, 3731–3739.
- [81] Valenzano, L.; Noël, Y.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M.; Ferrero, M.; Dovesi, R. *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 991–1000.
- [82] Valenzano, L.; Torres, F. J.; Doll, K.; Pascale, F.; Zicovich-Wilson, C. M.; Dovesi, R. *Z. Phys. Chem.* **2006**, *220*, 893–912.
- [83] Orlando, R.; Dovesi, R.; Roetti, C.; Saunders, V. R. *J. Phys. Condens. Mat.* **1990**, *2*, 7769.
-

-
- [84] Catti, M.; Valerio, G.; Dovesi, R.; Causà, M. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14179.
- [85] Pandey, R.; Jaffe, J. E.; Harrison, N. M. *J. Phys Chem. Solids* **1994**, *55*, 1357–1361.
- [86] Catti, M.; Pavese, A.; Dovesi, R.; Saunders, V. R. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 9189.
- [87] Pascale, F.; Zicovich-Wilson, C. M.; Orlando, R.; Roetti, C.; Ugliengo, P.; Dovesi, R. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6146–6152.
- [88] Ruiz, E.; Lluell, M.; Alemany, P. *J. Solid State Chem.* **2003**, *176*, 400–411.
- [89] Dovesi, R.; Causa, M.; Orlando, R.; Roetti, C.; Saunders, V. R. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 7402.
- [90] Zicovich-Wilson, C.; Bert, A.; Roetti, C.; Dovesi, R.; Saunders, V. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 1120.
- [91] Bredow, T.; Jug, K.; Evarestov, R. A. *Phys. Status Solidi B* **2006**, *243*, pages.
- [92] Bredow, T.; Heitjans, P.; Wilkening, M. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 115111.
- [93] Towler, M. D. TCM CRYSTAL basis set library., 1996.
- [94] Nada, R.; Catlow, C. R. A.; Pisani, C.; Orlando, R. *Model. and Simul. Mater. Sc.* **1993**, *1*, 165.
- [95] Apra, E.; Causa, M.; Prencipe, M.; Dovesi, R.; Saunders, V. R. *J. Phys. Condens. Mat.* **1993**, *5*, 2969–2976.
- [96] N. M. Harrison B. Montanari, L. G. Single-wall carbon nanotube., It is being used for Sc@C82 and Sc@C82@SWNT (single-wall carbon nanotube)., 2006.
- [97] Bredow, T.; Heitjans, P.; Wilkening, M. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 115111.
- [98] Mackrodt, W. C.; Harrison, N. M.; Saunders, V. R.; Allan, N. L.; Towler, M. D.; Apra, E.; Dovesi, R. *Philos. Mag. A* **1993**, *68*, 653–666.
- [99] Catti, M.; Sandrone, G.; Valerio, G.; Dovesi, R. *J. Phys. Chem. Sol.* **1996**, *57*, 1735–1741.
- [100] Towler, M. D.; Allan, N. L.; Harrison, N. M.; Saunders, V. R.; Mackrodt, W. C.; Apra, E. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 5041–5054.
- [101] Catti, M.; Valerio, G.; Dovesi, R. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 7441.
- [102] Jaffe, J. E.; Hess, A. C. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 7903–7909.
- [103] Wu, Z.; Cohen, R. E. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 119.
- [104] Wu, Z.; Cohen, R. E. *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 197102.
-

-
- [105] Haas, P.; Tran, F.; Blaha, P. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*.
- [106] Bredow, T.; Gerson, A. R. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 5194–5201.
- [107] Brun, R.; Rademakers, F. *Nucl. Instrum. Meth. A* **1997**, *389*, 81–86.
- [108] CRYSTAL Basis Sets Library., Juni 2009.
- [109] Marsman, M.; Paier, J.; Stroppa, A.; Kresse, G. *J. Phys. Condens. Mat.* **2008**, *20*, 064201.
- [110] Bredow, T. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 144102.
- [111] Maslyuk, V. V.; Islam, M. M.; Bredow, T. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 125101.
- [112] Straumanis, M. E.; Ieviņš, A., *Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode*; J. Springer: 1940.
- [113] Walker, D.; Verma, P. K.; Cranswick, L. M. D.; Jones, R. L.; Clark, S. M.; Buhre, S. *Am. Mineral.* **2004**, *89*, 204–210.
- [114] Dupre, K.; Recker, K.; Wallrafen, F. *Mater. Res. Bull.* **1992**, *27*, 311–318.
- [115] Rao, B. S.; Sanyal, S. P. *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 1810.
- [116] Chichagov, A. V. in *Materials Science Forum*, 1994; Bd. 166, S. 193–198.
- [117] Christensen, A. N. *Acta Chem. Scand. A* **1978**, *32*, 89–90.
- [118] Touzain, P.; Brisse, F.; Caillet, M. *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 3358–3361.
- [119] Savigny, N.; Adolphe, C.; Zalkin, A.; Templeton, D. H. *Acta Crystallogr. B* **1973**, *29*, 1532–1535.
- [120] David, W. I. F.; Jones, M. O.; Gregory, D. H.; Jewell, C. M.; Johnson, S. R.; Walton, A.; Edwards, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1594–1601.
- [121] Shull, C. G.; Wollan, E. O.; Morton, G. A.; Davidson, W. L. *Phys Rev* **1948**, *73*, 842.
- [122] Kuznetsov, V. G.; Shkrabkina, M. M. *J. Struct. Chem.* **1962**, *3*, 532–537.
- [123] Fjellvåg, H.; Karen, P. *Acta Chem. Scand.* **1994**, *48*, 294–297.
- [124] Widdifield, C. M.; Bryce, D. L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 7120–7122.
- [125] Reckeweg, O.; Lind, C.; Simon, A.; DiSalvo, F. J. *ChemInform* **2003**, *34*.
- [126] Gualtieri, A. F. *J. Appl. Cryst.* **2000**, *33*, 267–278.
- [127] Gurr, G. E.; Montgomery, P. W.; Knutson, C. D.; Gorres, B. T. *Acta Crystallogr. B* **1970**, *26*, 906–915.
-

- [128] Gonschorek, W.; Schmahl, W. W.; Weitzel, H.; Mieke, G.; Fuess, H. *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 843–849.
- [129] Bromiley, F. A.; Ballaran, T. B.; Langenhorst, F.; Seifert, F. *Am. Mineral.* **2007**, *92*, 829–836.
- [130] Haines, J.; Cambon, O.; Hull, S. *Z. Kristallogr.* **2003**, *218*, 193–200.
- [131] Troyanov, S. I. *ChemInform* **2001**, *32*.
- [132] Gohda, T.; Ichikawa, M.; Gustafsson, T.; Olovsson, I. *J. Korean Phys. Soc.* **1996**, *29*, 551–554.
- [133] Howard, C. J.; Kennedy, B. J.; Curfs, C. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 214114.
- [134] Abdullaev, G. B.; Alidzhanov, M. N.; Aleksanyan, S. N.; Ashirov, A.; Dovletov, K. *Izv. Akad. Nauk Turkmenskoi SSR, Fiz.-Tekh. Khim. Geol. Nauk* **1985**, 93–94.
- [135] Klemm, W.; Sodomann, H.; Langmesser, P. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, *241*, 281–304.
- [136] Yamanaka, T.; Morimoto, S. *Acta Crystallogr. B* **1996**, *52*, 232–238.
- [137] Többs, D. M.; Stüßler, N.; Knorr, K.; Mayer, H. M.; Lampert, G. in *Materials Science Forum*, 2001; Bd. 378, S. 288–293.
- [138] Morozkin, A. V.; Seropugin, Y. D. *J. Alloys Compd.* **2004**, *365*, 168–172.
- [139] Yeh, C. Y.; Lu, Z. W.; Froyen, S.; Zunger, A. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 10086.
- [140] Bonneau, P. R.; Jarvis Jr, R. F.; Kaner, R. B. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2127–2132.
- [141] Stevenson, A. W. *Acta Crystallogr. A* **1994**, *50*, 621–632.
- [142] Rabadanov, M. K.; Loshmanov, A. A.; Shaldin, Y. V. *Crystallogr. Rep.* **1997**, *42*, 592–602.
- [143] Dubrovin, I. V.; Budennaya, L. D.; Mizetskaya, I. B.; Sharkina, E. V. *Inorg. Mater.* **1984**, *19*, 1603–1606.
- [144] Kobayashi, T.; Shimizu, Y. *Meiji Daigaku Kogokubu Kenkyu Hokoku* **1985**, *48*, 9–13.
- [145] Kupcik, V.; Grochowski, J.; Serda, P. *Z. Kristallogr.* **1994**, *209*, 236–238.
- [146] Li, Z.; Bradt, R. C. *J. Mat. Sci.* **1986**, *21*, 4366–4368.
- [147] Zhao, J. G.; You, S. J.; Yang, L. X.; Jin, C. Q. *Solid State Commun.* **2010**, *150*, 1521–1524.
- [148] Nakamura, K.; Yashima, M. *Mat. Sci. Eng. B* **2008**, *148*, 69–72.
-

- [149] Gajbhiye, N. S.; Ningthoujam, R. S. *Mat. Res. Bull.* **2006**, *41*, 1612–1621.
- [150] Hasegawa, M.; Yagi, T. *J. Alloys Compd.* **2005**, *403*, 131–142.
- [151] Sweeney, J. S.; Heinz, D. L. *Phys. Chem. Miner.* **1993**, *20*, 63–68.
- [152] Guerin, R.; Guivarch, A. *J. Appl. Phys.* **1989**, *66*, 2122–2128.
- [153] Capitani, G. C.; Di Pierro, S.; Tempesta, G. *Am. Mineral.* **2007**, *92*, 403–407.
- [154] Xu, Y. N.; Ching, W. Y. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 4335.
- [155] Clark, H. K.; Hoard, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 2115–2119.
- [156] Levchenko, G.; Lyashchenko, A.; Baumer, V.; Evdokimova, A.; Filippov, V.; Paderno, Y.; Shitsevalova, N. *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 2949–2953.
- [157] Barthelemy, E.; Carcaly, C. *J. Solid State Chem.* **1987**, *66*, 191–203.
- [158] Gotsis, H. J.; Barnes, A. C.; Strange, P. *J. Phys. Cond. Mat.* **1992**, *4*, 10461.
- [159] Roos, M.; Meyer, G. *Z. Kristallogr.* **2001**, *216*.
- [160] Haines, J.; Cambon, O.; Philippot, E.; Chapon, L.; Hull, S. *J. Solid State Chem.* **2002**, *166*, 434–441.
- [161] Kirfel, A.; Eichhorn, K. *Acta Crystallogr. A* **1990**, *46*, 271–284.
- [162] Levy, D.; Diella, V.; Pavese, A.; Dapiaggi, M.; Sani, A. *Am. Mineral.* **2005**, *90*, 1157–1162.
- [163] Burdett, J. K.; Hughbanks, T.; Miller, G. J.; Richardson Jr, J. W.; Smith, J. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3639–3646.
- [164] Ojamae, L.; Hermansson, K.; Pisani, C.; Causà, M.; Roetti, C. *Acta Crystallogr. B* **1994**, *50*, 268–279.
- [165] Aguayo, A.; Mazin, I. I.; Singh, D. J. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 147201.
- [166] Zicovich-Wilson, C. M.; Pascale, F.; Roetti, C.; Saunders, V. R.; Orlando, R.; Dovesi, R. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1873–1881.
- [167] Pascale, F.; Zicovich-Wilson, C.; Lopez Gejo, F.; Civalleri, B.; Orlando, R.; Dovesi, R. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 888–897.
- [168] Zicovich-Wilson, C.; Torres, F.; Pascale, F.; Valenzano, L.; Orlando, R.; Dovesi, R. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 2268–2278.
- [169] Chase M. W., . J., *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, 4th; American Inst. of Physics: 1998.
- [170] Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.
-

- [171] Grimme, S. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9095.
- [172] Fink, R. F. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133* 174113, 174113.
- [173] Grimme, S.; Goerigk, L.; Fink, R. F. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 886–906.
- [174] Neese, F.; Schwabe, T.; Kossmann, S.; Schirmer, B.; Grimme, S. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 3060–3073.
- [175] Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*, 2. Aufl.; Wiley: 2011.
- [176] Löwdin, P.-O. *Phys Rev März* **1955**, *97*, 1474–1489.
- [177] Löwdin, P.-O.; Shull, H. *Phys Rev März* **1956**, *101*, 1730–1739.
- [178] Davidson, E. R. *Rev. Mod. Phys.* **Juli 1972**, *44*, 451–464.
- [179] Szalay, P. G.; Müller, T.; Gidofalvi, G.; Lischka, H.; Shepard, R. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 108–81.
- [180] Andersson, K.; Roos, B.; Malmqvist, P.-Å.; Widmark, P.-O. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *230*, 391–397.
- [181] Hall, G. G. *Proc. R. Soc. A* **1951**, *205*, 541–552.
- [182] Andersson, K.; Malmqvist, P. A.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Wolinski, K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5483–5488.
- [183] Andersson, K.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1218–1226.
- [184] Dyal, K. G. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4909.
- [185] Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Malrieu, J.-P. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *350*, 297–305.
- [186] Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Malrieu, J.-P. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9138–9153.
- [187] *Proceedings of the Royal Society of London*; Royal Society (United Kingdom): 1868; Bd. 17, S. 67–72.
- [188] Lucken, E. *J. Chem. Soc.* **1962**, 4963–4965.
- [189] Rundel, W.; Scheffler, K. *Tetrahedron Lett.* **1963**, *4*, 993–995.
- [190] Shine, H. *Inorg. Nuclear. Chem. Lett* **1968**, *4*, 573.
- [191] Meyers, E. A.; Irgolic, K. J.; Zingaro, R. A.; Junk, T.; Chakravorty, R.; Dereu, N. L. M.; French, K.; Pappalardo, G. C. *Phosphorous and Sulfur and the Related Elements* **1988**, *38*, 257–269.
- [192] Stender, K.; Klar, G.; Knittel, D. *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 774–781.
-

- [193] Müller, R.; Lamberts, L.; Evers, M. *Electrochim. Acta.* **1994**, *39*, 2507–2516.
- [194] Bock, H.; Rauschenbach, A.; Näther, C.; Kleine, M.; Havlas, Z. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2043–2049.
- [195] Tjahjanto, R. T.; Peintinger, M. F.; Bredow, T.; Beck, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 3625–3635.
- [196] Beck, J.; Bredow, T.; Tjahjanto, R. *Z. Naturforsch. B* **2009**, *64*, 145.
- [197] Rosokha, S. V.; Lu, J.; Rosokha, T. Y.; Kochi, J. K. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2007**, *63*, 347–349.
- [198] Howell, P. A.; Curtis, R. M.; Lipscomb, W. N. *Acta Crystallogr* **Juli 1954**, *7*, 498–503.
- [199] Chesney, A.; R. Bryce, M.; S. Batsanov, A.; A. K. Howard, J. *Chem. Commun.* **1997**, 2293–2294.
- [200] Rowe, I.; Post, B. *Acta Crystallogr* **Mai 1958**, *11*, 372–374.
- [201] Vashchenko, A.; Kuznetsova, S.; Somina, L. *English J. Struct. Chem.* **2012**, *53*, 247–250.
- [202] Larson, S.; Simonsen, S.; Martin, G.; Smith, K.; Puig-Torres, S. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1984**, *40*, 103–106.
- [203] Gallaher, K.; Bauer, S. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1975**, *71*, 1173–1182.
- [204] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [205] Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [206] Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [207] Neese, F.; Wennmohs, F.; Hansen, A.; Becker, U. *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98–109.
- [208] Boys, S. F.; Bernardi, F. d. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553–566.
- [209] Kruse, H.; Grimme, S. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136* 154101, 154101.
- [210] Brandenburg, J. G.; Alessio, M.; Civalleri, B.; Peintinger, M. F.; Bredow, T.; Grimme, S. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 9282–9292.
- [211] Wudl, F.; Smith, G. M.; Hufnagel, E. J. *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1453–1454.
- [212] Martin, N. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7025–7027.
- [213] Rosokha, S. V.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, PMID: 17243819, 828–838.
- [214] Garcia-Yoldi, I.; Miller, J. S.; Novoa, J. J. *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 484–492.
-

- [215] Mizuno, M.; Cava, M. P.; Garito, A. F. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1484–1485.
- [216] Beck, J., Persönliche Mitteilung, 2013.
- [217] Seong, S.; Marynick, D. S. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13334–13338.
- [218] Forgie, J. C.; Kanibolotsky, A. L.; Skabara, P. J.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B.; Harrington, R. W.; Clegg, W. *Macromolecules* **2009**, *42*, 2570–2580.
- [219] Kirketerp, M.-B. S.; Leal, L. A. E.; Varsano, D.; Rubio, A.; Jorgensen, T. J. D.; Kilsa, K.; Nielsen, M. B.; Nielsen, S. B. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6900–6902.
- [220] Silva, R. A. L.; Neves, A. I. S.; Lopes, E. B.; Santos, I. C.; Coutinho, J. T.; Pereira, L. C. J.; Rovira, C.; Almeida, M.; Belo, D. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5300–5306.
- [221] Chen, X.; de Tacconi, N. R.; Elsenbaumer, R. L. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, PMID: 19950883, 9188–9190.
- [222] Mas-Torrent, M.; Durkut, M.; Hadley, P.; Ribas, X.; Rovira, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 984–985.
- [223] Mas-Torrent, M.; Hadley, P.; Bromley, S. T.; Ribas, X.; Tarrés, J.; Mas, M.; Molins, E.; Veciana, J.; Rovira, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, PMID: 15238013, 8546–8553.
- [224] Bromley, S. T.; Mas-Torrent, M.; Hadley, P.; Rovira, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, PMID: 15161269, 6544–6545.
- [225] Wolff, S. Tetrathiafulvalenium hexachloridozirconate (TTF₃)[ZrCl₆], International Symposium 2010 Posterbook, 2010.
- [226] Kelbel, J. Radikalkationensalze des Tetrathiafulvalens mit dem 5-Cyanotetrazolat-Anion., Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2011.
- [227] Hargittai, I.; Brunvoll, J.; Kolonits, M.; Khodorkovsky, V. *Journal of Molecular Structure* **1994**, *317*, 273–277.
- [228] Kobayashi, T.; Yoshida, Z.-i.; Awaji, H.; Kawase, T.; Yoneda, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2591–2595.
- [229] Reimann, C., Persönliche Mitteilung, 2013.
- [230] Deák, P. *Phys. Status Solidi (b)* **2000**, *217*, 9–21.
- [231] Bredow, T.; Dronskowski, R.; Ebert, H.; Jug, K. *Prog. Solid State Chem.* **2009**, *37*, 70–80.
- [232] Dobrotvorskii, A. M.; Evaeestov, E. A. *Phys. Status Solidi (b)* **1974**, *66*, 83–91.
- [233] Evarestov, R. A. *Phys. Status Solidi (b)* **1975**, *72*, 569–578.
-

-
- [234] Evarestov, R. A.; Petrashen, M. I.; Ledovskaya, E. M. *Phys. Status Solidi (b)* **1976**, *76*, 377–383.
- [235] Evarestov, R. A.; Sokolov, A. R.; Leko, A. V.; Verjazov, V. A. *J. Phys.: Condens. Matter* **1989**, *1*, 6611.
- [236] Mattheiss, L. F. *Phys Rev* **1961**, *123*, 1209.
- [237] Bennett, A. J.; McCarroll, B.; Messmer, R. P. *Surf. Sci.* **1971**, *24*, 191–208.
- [238] Pople, J. A.; Santry, D. P.; Segal, G. A. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, S129–S135.
- [239] Bennett, A. J.; McCarroll, B.; Messmer, R. P. *Phys. Rev. B* **Feb. 1971**, *3*, 1397–1406.
- [240] Zunger, A. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1974**, *7*, 96–106.
- [241] Zunger, A. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 1713–1731.
- [242] Perkins, P. G.; Stewart, J. J. P. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1980**, *76*, 520–533.
- [243] Deák, P. *Acta Phys Hung* **1981**, *50*, 247–262.
- [244] Deák, P. *Phys. Lett. A Mai* **1981**, *83*, 39–42.
- [245] Deák, P.; Snyder, L. C. *Phys. Rev. B Dez.* **1987**, *36*, 9619–9627.
- [246] Chandrasekhar, J.; Das, P. K. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 679–685.
- [247] Gadaczek, I.; Hintze, K. J.; Bredow, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 741–750.
- [248] Claff, T. Implementierung eines zyklischen Clustermodells auf Dichtefunktionalniveau., Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2012.
- [249] Bredow, T.; Evarestov, R. A.; Jug, K. *Phys. Status Solidi (b)* **2000**, *222*, 495–516.
- [250] Evarestov, R.; Tupitsyn, I. *English Phys. Solid State* **2002**, *44*, 1656–1670.
- [251] Gregušová, A.; Varga, Š.; Černušák, I.; Noga, J. *J. Phys. Chem. B:w* **2002**, *106*, 10523–10529.
- [252] Noga, J.; Baňacký, P.; Biskupič, S.; Boča, R.; Pelikán, P.; Svrček, M.; Zajac, A. *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 253–261.
- [253] Köster, A. M.; Reveles, J. U.; Del Campo, J. M. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3417.
- [254] Geudtner, G.; Janetzko, F.; Köster, A. M.; Vela, A.; Calaminici, P. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 483–490.
-

-
- [255] Geudtner, G.; Calaminici, P.; Carmona-Espíndola, J.; del Campo, J. M.; Domínguez-Soria, V. D.; Moreno, R. F.; Gamboa, G. U.; Goursot, A.; Köster, A. M.; Reveles, J. U. *et al. Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 548–555.
- [256] Bahn, S. R.; Jacobsen, K. W. *English Comput. Sci. Eng. Mai* **2002**, *4*, 56–66.
- [257] Peintinger, M. F.; Claff, T. AICCM - An object oriented, educational quantum chemical code written in the Python scripting language with C++ extensions., <http://aiccm.de>, 2000–2004.
- [258] Togo, A. Spglib is a C library for finding and handling crystal symmetries., <http://spglib.sourceforge.net/>, 2013.
- [259] Allouche, A. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 174–182.
- [260] E. F. Valeev A library for the evaluation of molecular integrals of many-body operators over Gaussian functions., <http://libint.valeyev.net/>, 2013.
- [261] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132* 154104, 154104.
-

Index

- Austausch-Reihe, 17
- Bandstruktur, 9
- Blochfunktionen, Normierung, 13
- Blochtheorem, 8
- Born-von-Kármán-Randbedingungen, 10
- Bravais-Gitter, 4
- Brillouin-Zone, 6
- Brillouin-Zone, Volumen, 11
- CASSCF, 45
- Coulomb-Reihe, 17
- Dichtefunktionaltheorie, 19
- Dichtematrix, 17
- Fermienergie, 17
- Fockmatrix, 16
- Gesamtenergie, 18
- Gitter, direktes, 4
- Gitter, reziprokes, 5, 7
- Gittersummen, 15
- Hartree-Fock-Gleichungen, 15
- Hauptregion, 10
- Hohenberg-Kohn-Theorem, 19
- Konfigurations-Zustandsfunktion, 43
- Korrelationsenergie, 41
- Ladungsdichte, 13
- LCAO-Ansatz, 12
- Monkhorst-Pack-Gitter, 19
- MP2-Energie, 42
- MRCI, 46
- Natürliche Orbitale, 44
- OO-MP2, 43
- SCS-MP2, 43
- Wigner-Seitz-Zelle, 5
- Überlappungsmatrix, 16
- Γ -Punkt, 5