

Dichtefunktionaltheoretische Betrachtungen
intermolekularer Wechselwirkungen und thermischer
Bewegung in Molekulkristallen und metallorganischen
Verbindungen

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH
Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktorin der
Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Janine George M. Sc.
aus Eschwege

Berichter:

Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Richard Dronskowski
Professor Dr. rer. nat. Ullrich Englert

Tag der mündlichen Prüfung: 27.10.2017

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek verfügbar.

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 2013 bis Juli 2017 im Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen angefertigt.

FOLGENDE PUBLIKATIONEN SIND BEREITS AUS DER ARBEIT
ENTSTANDEN:

Dimensionality of Intermolecular Interactions in Layered Crystals by Electronic-Structure Theory and Geometric Analysis

J. George, V. L. Deringer, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 956–962.

Anisotropic Displacement Parameters from Dispersion-Corrected DFT Methods and Their Experimental Validation by Temperature-Dependent X-Ray Diffraction

J. George, A. Wang, V. L. Deringer, R. Wang, R. Dronskowski, U. Englert, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 7414–7422.

Anisotropic Thermal Motion in Transition-Metal Carbonyls from Experiment and Ab Initio Theory

V. L. Deringer, A. Wang, J. George, R. Dronskowski, U. Englert, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 13680–13685.

Lattice Thermal Expansion and Anisotropic Displacements in α -Sulfur from Diffraction Experiments and First-Principles Theory

J. George, V. L. Deringer, A. Wang, P. Müller, U. Englert, R. Dronskowski, *J. Chem. Phys.* **2016**, *145*, 234512.

Ein Open-Access-Vorabdruck ist erreichbar unter

<https://arxiv.org/abs/1609.07980>.

Tetrel Bonds in Infinite Molecular Chains by Electronic-Structure Theory and Their Role for Crystal Stabilization

J. George, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 1381–1387.

Plane-Wave DFT Meets Molecular Crystals: Thermal Ellipsoids and Intermolecular Interactions

V. L. Deringer, J. George, R. Dronskowski, U. Englert, *Acc. Chem. Res.*, **2017**, *50*, 1231–1239.

Lattice Thermal Expansion and Anisotropic Displacements in Urea, Bromomalonic Aldehyde, Pentachloropyridine and Naphthalene

J. George, R. Wang, U. Englert, R. Dronskowski, *J. Chem. Phys.*, **2017**, *147*, 074112.

Ein Open-Access-Vorabdruck ist erreichbar unter

<https://arxiv.org/abs/1705.10568>.

AUSSERDEM WURDEN IN DER ZEIT DER PROMOTION NOCH PUBLIZIERT:

Cooperativity of Halogen, Chalcogen, and Pnictogen Bonds in Infinite Molecular Chains by Electronic Structure Theory

J. George, V. L. Deringer, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem A*, **2014**, *118*, 3193–3200.

On the DFT Ground State of Crystalline Bromine and Iodine

J. George, C. Reimann, V. L. Deringer, T. Bredow, R. Dronskowski, *ChemPhysChem*, **2016**, *16*, 728–732.

β -CuN₃: The Overlooked Ground-State Polymorph of Copper Azide with Heterographene-Like Layers

X. Liu, J. George, S. Maintz, R. Dronskowski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 1954–1959.

Zudem ist eine deutsche Version erschienen:

β -CuN₃: Die übersehene Grundzustandsmodifikation des Kupferazids mit heterographenartigen Schichten

X. Liu, J. George, S. Maintz, R. Dronskowski, *Angew. Chem.*, **2015**, *127*, 1977–1982.

Synthesis, Structure Determination and Electronic Structure of Magnesium Nitride Chloride, Mg₂NCl

Y. Li, J. George, X. Liu, R. Dronskowski, *Z. anorg. allg. Chem.*, **2015**, *641*, 266–269.

Synthesis, Structure, and Properties of SrC(NH)₃, a Nitrogen-Based Carbonate Analogue with the Trinacria Motif

R. Missong, J. George, A. Houben, M. Hoelzel, R. Dronskowski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 12171–12175.

Zudem ist eine deutsche Version erschienen:

Synthese, Struktur und Eigenschaften von SrC(NH)₃, einem stickstoffbasierten Carbonatanalogon mit Trinacriamotiv

R. Missong, J. George, A. Houben, M. Hoelzel, R. Dronskowski, *Angew. Chem.*, **2015**, *127*, 12339–12343.

Significant Lanthanoid Substitution Effect on the Redox Reactivity of the Oxygen-Storage Material BaYMn₂O_{5+ δ}

T. Motohashi, M. Kimura, Y. Masubuchi, S. Kikkawa, J. George, R. Dronskowski, *Chem. Mater.*, **2016**, *28*, 4409–4414.

Ammonothermal Synthesis, Crystal Structure, and Properties of the Ytterbium (II) and Ytterbium (III) Amides and the First Two Rare-Earth-Metal Guanidates, $\text{YbC}(\text{NH})_3$ and $\text{Yb}(\text{CN}_3\text{H}_4)_3$

A. L. Görne, J. George, J. van Leusen, G. Dück, P. Jacobs, N. K. Chogondahalli Muniraju, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 6161–6168.

Synthesis, Crystal Structure, Polymorphism, and Magnetism of $\text{Eu}(\text{CN}_3\text{H}_4)_2$ and First Evidence of $\text{EuC}(\text{NH})_3$

A. L. Görne, J. George, J. van Leusen, R. Dronskowski, *Inorganics*, **2017**, 5, 10.

DANKSAGUNG

Mein Dank gilt

- meinem Doktorvater Prof. Dr. Richard Dronskowski für die Möglichkeit, hochinteressante Forschungsthemen zu bearbeiten, seine Betreuung und Unterstützung dabei, seine textlichen und inhaltlichen Beiträge zur vorliegenden Arbeit
- Prof. Dr. Ulli Englert für die Übernahme des Korreferats, für die gelungene Kooperation bei vielen der in dieser Arbeit dargestellten Projekte sowie seine textlichen und inhaltlichen Beiträge zur vorliegenden Arbeit
- meinem Prüfer Prof. Dr. Arne Lüchow
- Prof. Dr. Wolfgang Stahl für den angenehmen Prüfungsvorsitz
- Dr. Volker L. Deringer für die gute Zusammenarbeit und Inspiration bei vielen Projekten und seine textlichen, graphischen und inhaltlichen Beiträge zur vorliegenden Arbeit
- Dr. Bernhard Eck für die Lösung zahlreicher Softwareprobleme
- Dr. Ai Wang, Dr. Ruimin Wang und Dr. Paul Müller für die sehr gute Kooperation bei den hier gezeigten Projekten und ihre experimentellen Beiträge zur vorliegenden Arbeit
- Dr. Martin Brehm, Dimitri Bogdanovski, Dr. Volker Deringer, Bianca Schwindt und Tobias Timmerscheidt für das Gegenlesen der vorliegenden Arbeit
- Philipp Konze für eine LaTeX-Vorlage
- dem Arbeitskreis Dronskowski für hilfreiche Hinweise, Diskussionen und das großartige Arbeitsklima
- Prof. Dr. Atsushi Togo für hilfreiche Diskussionen über die ADP-Berechnung
- Dr. Ralf Stoffel für eine Einführung in Phononenrechnungen
- Dr. Frank Haarmann für Literaturempfehlungen
- dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium
- dem IT Center der RWTH für über 8 Mio. genehmigte CPU-Stunden im Rahmen des Projektes JARA0069
- meinen Eltern
- Vinh

„I believe there is no philosophical high-road in science, with epistemological signposts. No, we are in a jungle and find our way by trial and error, building our road behind us as we proceed.“

MAX BORN

INHALTSVERZEICHNIS

Inhaltsverzeichnis	ix
I. EINLEITUNG	3
1. Bedeutung und Untersuchung intermolekularer Wechselwirkungen	5
II. THEORIE UND METHODEN	15
2. Dichtefunktionaltheorie	17
2.1. Grundlagen	17
2.2. Auswahl des Basissatzes	19
2.3. Austausch-Korrelations-Funktionale	22
2.4. Dispersionskorrekturen	23
3. Gitterdynamik	27
3.1. Harmonische Näherung	27
3.2. Weitere Definitionen zu anisotropen Auslenkungsparametern	36
3.3. Quasiharmonische Näherung	38
3.4. Anharmonizität der Phononenmoden	41
4. Vergleich von Kristallstrukturen	47

III. INTERMOLEKULARE WECHSELWIRKUNGEN IN MOLEKÜLKRYSTALLEN	51
5. Tetrelbrücken in unendlichen Ketten und ihre Rolle für die Kristallstabilisierung	53
5.1. Veröffentlichung	53
5.2. Einleitung	53
5.3. Theorie	56
5.4. Ergebnisse und Diskussion	57
5.4.1. Unendliche Molekülketten	57
5.4.2. Kristallstruktur von $C(CN)_4$	62
5.4.3. Vergleich der $(CH_3)_2Ge(CN)_2$ - und $(CH_3)_2Sn(CN)_2$ -Strukturen	65
5.5. Zusammenfassung	69
6. Zusammenfassung und Ausblick zu „Intermolekulare Wechselwirkungen“	71
IV. THERMISCHE BEWEGUNG IN MOLEKÜLKRYSTALLEN UND METALLORGANISCHEN VERBINDUNGEN	73
7. Harmonische Näherung	75
7.1. Einsatztemperatur der harmonischen Näherung am Beispiel Pentachlorpyridin	75
7.1.1. Veröffentlichung	75
7.1.2. Einleitung	75
7.1.3. Theorie	79
7.1.4. Ergebnisse und Diskussion	81
7.1.5. Zusammenfassung	92
7.2. Metallcarbonylkomplexe als Repräsentanten metallorganischer Verbindungen	94
7.2.1. Veröffentlichung	94
7.2.2. Einleitung	94
7.2.3. Theorie	97
7.2.4. Ergebnisse und Diskussion	99

7.2.5. Zusammenfassung	113
8. Quasiharmonische Näherung	115
8.1. Ein erster Test – α -Schwefel	115
8.1.1. Veröffentlichung	115
8.1.2. Einleitung	115
8.1.3. Theorie	118
8.1.4. Ergebnisse und Diskussion	122
8.1.5. Zusammenfassung	134
8.2. Vielseitigkeit der quasiharmonischen Näherung: Vier repräsentative Molekülkristalle	136
8.2.1. Veröffentlichung	136
8.2.2. Einleitung	136
8.2.3. Theorie	139
8.2.4. Ergebnisse und Diskussion	144
8.2.5. Zusammenfassung	159
9. Zusammenfassung und Ausblick zu „Thermische Bewegung“	163
V. LITERATUR	169
VI. ANHANG	185
A. Tetrelbrücken in unendlichen Ketten und ihre Rolle für die Kristallstabilisierung	187
B. Einsatztemperatur der harmonischen Näherung am Beispiel Pentachlorpyridin	191
C. Ein erster Test: α-Schwefel	199
D. Vielseitigkeit der quasiharmonischen Näherung: Vier repräsentative Molekülkristalle	203

EINLEITUNG

1. BEDEUTUNG UND UNTERSUCHUNG INTERMOLEKULARER WECHSELWIRKUNGEN

Der Zusammenhalt der Moleküle innerhalb von Molekulkristallen wird vor allem durch schwache Wechselwirkungen bestimmt. Hierbei sind als gerichtete Wechselwirkungen besonders Wasserstoffbrücken und auch Halogen-, Chalkogen-, Pniktogen-, und Tetrelbrücken hervorzuheben [1], die kollektiv als σ -Loch-Wechselwirkungen bezeichnet werden [2]. Diese σ -Loch-Wechselwirkungen werden im weiteren Verlauf der Arbeit noch genauer betrachtet. Auch ungerichtete Dispersionswechselwirkungen bzw. die Packung der Moleküle spielen beim Zusammenhalt der Molekulkristalle eine Rolle [1]. Individuelle Wechselwirkungen zwischen Atompaaren allein können den Zusammenhalt von Molekulkristallen tatsächlich nicht immer erklären [3].

Ziel des sogenannten *Crystal Engineering* ist es, diese intermolekularen Wechselwirkungen und ihr Zusammenspiel in den Kristallen so gut zu verstehen, dass mittels kleiner Baueinheiten, den sogenannten Synthonen, Molekulkristalle mit spezifischen physikalischen und chemischen Eigenschaften und damit auch neue Funktionsmaterialien aufgebaut werden können [1,4]. Dazu ist es neben dem Verständnis des Zusammenspiels der intermolekularen Wechselwirkungen auch nötig, ein sogenanntes Struktur-Eigenschafts-Verständnis zu erlangen [5]. Als Zieleigen-

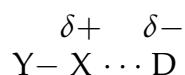
schaften sind unter anderen anisotrope mechanische Eigenschaften oder auch anisotrope thermische Ausdehnungseigenschaften zu nennen [5,6]. Die Voraussage letzterer wird in dieser Arbeit zwar auch erfolgen, die Arbeit konzentriert sich aber auf das Verständnis intermolekularer Wechselwirkungen.

Eine essentielle intermolekulare Wechselwirkung ist die Wasserstoffbrücke. Sie ist omnipräsent in Biopolymeren und sticht besonders durch ihre Bedeutung in der Stabilisierung von Proteinen [7] oder ihre Rolle innerhalb der DNA [8] hervor. Auch im rationalen Design von Molekulkristallen spielt sie seit Anbeginn eine sehr bedeutende Rolle [9]. Sie variiert in ihrer Energie von 0.5 bis 40 kcal mol⁻¹ und liegt damit zwischen dispersiven und kovalenten Bindungen [10]. Zudem ist sie eine anziehende Wechselwirkung mit einem „elektropositiven“¹ H zwischen zwei elektronegativen Spezies X, Y: X–H ... Y–Z [10]. Innerhalb eines Netzwerkes von Wasserstoffbrücken zeigt sich Kooperativität, d.h. es gibt Abweichungen von der paarweisen Additivität von Wasserstoffbrücken [10]. Diese Kooperativität kann zur Verstärkung der Bindungsenergie einer einzelnen solchen intermolekularen Bindung führen. Solche Effekte sind auch für Molekulkristalle von Bedeutung.

Halogen-, Chalkogen-, Pniktogen- und Tetrelbrücken [11–14] sind schwache Wechselwirkungen zwischen einem Halogen-, Chalkogen-, Pniktogen- oder Tetrelatom X einerseits, welches auch kovalent gebunden ist, und einem elektronegativen Akzeptor D andererseits. Durch die kovalente Bindung des Atoms X zu einem Atom Y entsteht auf diesem ein positiv polarisierter Bereich mit positivem elektrostatischen Potential, das sogenannte σ -Loch. Das entsprechende Atom D mit negativerem elektrostatischen Potential kann auf diese Weise angezogen werden und eine entsprechende σ -Loch-Bindung bildet sich. Alle beteiligten Atome besitzen Edelgaskonfiguration.

¹Elektropositiv wird hier gegenteilig zu elektronegatativ verwendet.

Schematisch kann dies für eine Halogenbrücke zwischen einem Halogenatom X und einem elektronegativen Akzeptor D folgendermaßen dargestellt werden:



Schema 1.1.: Schematische Darstellung einer Halogenbrücke; alle Atome weisen ferner Edelgaskonfiguration auf.

Auch all diese Wechselwirkungen können kooperativ sein [15–27]. Zudem sind sie schon seit langer Zeit im Festkörper bekannt. Hassel stellte beispielsweise in seiner Nobelpreisvorlesung im Jahre 1970 unter anderem Halogenbrücken im Cokristall aus 1,4-Dioxan und Brom vor [28], die ich im Rahmen meiner Masterarbeit auf Kooperativität untersuchte [25,29]. Tetrelbrücken, die in der vorliegenden Arbeit betrachtet werden sollen, sind vermutlich in den Molekulkristallen aus $C(CN)_4^-$ [30], $(CH_3)_2Ge(CN)_2^-$ [31] und $(CH_3)_2Sn(CN)_2^-$ -Molekülen [31] enthalten. Diese Kristalle werden in dieser Arbeit im Zusammenhang mit Tetrelbrücken untersucht.

In vorangegangenen quantenchemischen Arbeiten, an denen ich zum Teil beteiligt war, wurden starke und schwache Wasserstoffbrücken, Halogenbrücken und Chalkogenbrücken und ihre Kooperativität schon direkt im Kristall untersucht [32–34]. Dazu wurde ein Strukturmodell des Kristalls im Computer in null-, ein- und zweidimensional periodische Fragmente zerlegt, die Wechselwirkungsenergien dieser Fragmente berechnet und deren Verhältnis zur Gesamtenergie betrachtet. Zur Berechnung der Gesamtenergien wurde bisher auf Dichtefunktionaltheorie (DFT) und auch dispersionskorrigierte Dichtefunktionaltheorie (DFT+D) zurückgegriffen. Dieses quantenchemische Zerlegungsschema gibt Einblick in das komplexe Zusammenspiel gerichteter und ungerichteter intermolekularer Wechselwirkungen im Kristall. Zusätzlich wurden unendliche Ketten und Schichten als Modellsysteme für die Untersuchung der Kooperativität von Halogen-, Chalkogen-

und Pniktogenbrücken eingeführt [25, 34]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die gerade vorgestellten Untersuchungsmethoden weiter ausgebaut und angewendet. Es sind vor allem Tetrelbrücken und ihre Untersuchung in unendlichen Kettenmodellen auf Kooperativität sowie ihre Bedeutung für Kristalle im Fokus. Eine Untersuchung der Tetrelbrücken in unendlichen Kettenmodellen, die die Situation im Kristall besser abbilden als Clustermodelle [25], wurde zuvor nicht durchgeführt. Dies soll zum Verständnis der Tetrelbrücken mit Hinblick auf zukünftiges *Crystal Engineering* beitragen.

Von experimenteller Seite ist es für die Untersuchung intermolekularer Wechselwirkungen und ihrer Bedeutung im Molekülkristall wesentlich, die Ladungsdichte mittels hochaufgelöster Röntgenbeugung zu ermitteln. Wasserstoff-, Halogen-, Chalkogen- oder auch Tetrelbrücken konnten so schon experimentell nachgewiesen und charakterisiert werden [35–40]. Die *density-based Quantum Theory of Atoms in Molecules* (QTAIM) dient häufig der Interpretation der experimentell bestimmten Ladungsdichte [41–43]; die Methode ist allerdings wissenschaftlich umstritten [44]. Bindungskritische Pfade und Punkte, die anhand topologischer Kriterien ermittelt werden, werden dabei zur Identifikation und Charakterisierung von intermolekularen Wechselwirkungen verwendet. Auch Korrelationen zu Wechselwirkungsenergien wurden etabliert [35].

Neben intermolekularen Wechselwirkungen können natürlich auch intramolekulare Bindungen analysiert werden. Auch bei Untersuchungen metallorganischer Komplexe, deren Elektronenstruktur und deren Metall-Metall- oder Metall-Ligand-Bindungen spielt die Ladungsdichteanalyse eine große Rolle [42, 43]. Solcherart Verbindungen werden in dieser Arbeit neben den Molekülkristallen ebenfalls betrachtet.

Um eine Ladungsdichteanalyse erfolgreich durchzuführen, muss die Entfaltung von thermischer Bewegung der Atome und der Elektronendichte für hochauflöste Röntgenbeugungsdaten gelingen, d.h. die ermittelte Elektronendichte sollte keine Temperaturabhängigkeit zeigen [45]. Entscheidend dabei ist es, eine verlässliche Beschreibung thermischer Bewegung, d.h. meist verlässliche sogenannte anisotrope Auslenkungsparameter (*Anisotropic Displacement Parameters* — ADPs), zu ermitteln [42, 45]. Die ADPs U_{ij} werden im Debye-Waller-Faktor DWF [46–48] verwendet. Dieser beschreibt die Abschwächung kohärenter, elastischer Streuung von Röntgenstrahlen oder Neutronen, die z.B. durch die thermische Bewegung eines Atoms ausgelöst wird:

$$\text{DWF} = \exp \left(-2\pi^2 \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 (h_i a_i U_{ij} a_j h_j) \right) \right), \quad (1.1)$$

wobei h_i die i-te Komponente des Diffraktionsvektors und a_i die Länge des i-ten reziproken Gittervektors ist. In der Kristallographie sind diese ADPs auch deshalb wichtig, weil sie mittels sogenannter thermischer Ellipsoide, die den Aufenthaltsbereich des jeweiligen Atoms mit einer zuvor festgelegten Aufenthaltswahrscheinlichkeit angeben, visualisiert werden können [49]. Mit ihrer Hilfe können Probleme wie Fehlordnung oder Verzwillingung in der Strukturbestimmung leicht identifiziert werden. Beispielhaft wurden in Abbildung 1.1 thermische Ellipsoide für Atome mit isotroper und anisotroper Bewegung dargestellt. Darüber hinaus können die experimentellen ADPs dazu verwendet werden, thermische Bewegung zu modellieren und dabei unter anderem Schwingungsfrequenzen für Translationen und Librationen zu ermitteln [50, 51]. Letztere können auch genutzt werden, um den Schwingungsanteil an thermodynamischen Zustandsfunktionen wie der Wärmekapazität C_V [52] oder der Entropie S_V zu bestimmen [53, 54].

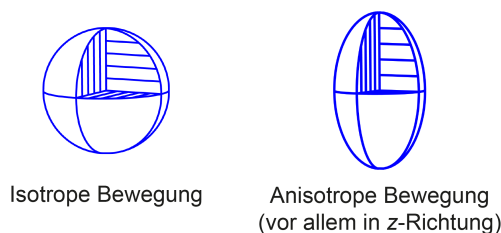


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellungen thermischer Ellipsoide beliebiger Atome mit isotroper thermischer (links) und anisotroper thermischer Bewegung (rechts). Zur Markierung der Hauptachsen wurden Ellipsen eingezeichnet. Die Abbildungen wurden mit Diamond [55] erstellt.

Eine grundsätzliche Schwierigkeit stellt in der Röntgenbeugung, auch für die Ladungsdichtebestimmung, die Ermittlung der ADPs von H-Atomen oder von anderen leichten Atomen neben schweren dar. Die atomaren Streufaktoren bzw. Atomformfaktoren sind in der Röntgenbeugung eine Funktion der Elektronenzahl der Atome und wachsen mit zunehmender Elektronenzahl an. Daher sind vor allem H-ADPs und ADPs leichter Atome in metallorganischen Verbindungen aus Röntgenbeugungsdaten schwer zu bestimmen. Für die Bestimmung von H-ADPs ist zusätzlich erschwerend, dass die mittlere Position eines kovalent gebundenen H-Atoms nicht mit der mittels Röntgenbeugung ermittelten mittleren Position seines Elektrons übereinstimmt [56]. H-ADPs und selbst H-Positionen können daher nicht zuverlässig ermittelt werden, wenn die Röntgenbeugungsdaten mittels sphärischer Streufaktoren und damit unter der Annahme sphärischer atomarer Elektronendichten ausgewertet werden [56, 57].

Abhilfe bei der Ermittlung von H-ADPs schafft unter anderem die sogenannte TLS-Methode [58], wenn genügend bestimmte ADPs des Moleküls oder Molekülfragments vorliegen [59, 60]. Hierbei wird das Molekül bzw. eine Untereinheit in diesem als starrer Körper betrachtet, und dessen Translations-, Rotations- und Librationsbewegungen (externe Schwingungsmoden) werden mit Hilfe gut bestimmbarer ADPs bestmöglich angepasst, um den externen Anteil der H-ADPs

zu ermitteln. Die sogenannten internen Schwingungsmoden, also diejenigen, die sich auf Schwingungen innerhalb der jeweiligen Moleküle beziehen, und die darauf beruhenden internen ADPs werden in der reinen TLS-Methode vernachlässigt. Mittlerweile werden diese internen H-ADPs aber aus spektroskopischen Daten [61], Datenbanken zu H-ADPs ähnlicher Moleküle aus der Neutronenbeugung [62] oder der *ab initio*-Vorhersage [63,64] bestimmt und zu den externen addiert, wie das zum Teil schon Hirshfeld vorgeschlagen hatte [57], und können so in der Ladungsdichteanalyse Verwendung finden. Weiterhin können übertragbare [65–67] oder aus dem *Hirshfeld Atom Refinement* [57,68–70] gewonnene asphärische Streufaktoren benutzt werden und so die Ermittlung von H-ADPs verbessern. In dieser Arbeit werden nun unter anderem die H-ADPs vollständig *ab initio* berechnet und mit dem Experiment verglichen.

Diese *ab initio*-Berechnung soll aber nicht nur bei H-ADPs Abhilfe schaffen, sondern auch bei der Bestimmung von ADPs leichter Atome im Umfeld schwerer und anderen Problemen in der experimentellen Röntgenbeugung wie z.B. einem schlechten Parameter-zu-Observablen-Verhältnis helfen. Zu Beginn der Anfertigung dieser Dissertation waren bereits verschiedene *ab initio*-Methoden ADPs zu berechnen literaturbekannt: Molekülclusterrechnungen mit Multiskalensimulationen [71], Molekulardynamikrechnungen [72,73] und harmonische Gitterdynamikrechnungen [74,75]. Bei Molekülclusterrechnungen in Kombination mit Multiskalensimulationen wird ein Molekül, dessen ADPs von Interesse sind, auf einem höheren Theorieniveau berechnet als die umgebenden Moleküle des Clusters, die den Kristall repräsentieren sollen [71]. Vorteilhaft daran ist die vergleichsweise schnelle und effiziente Berechnung der ADPs [71]. Nachteilig ist dagegen, dass zum einen nur die Schwingungen des einen, zu untersuchenden Moleküls und damit keine kollektiven Schwingungen mehrerer Moleküle beachtet werden, dass

zum anderen die tatsächliche Periodizität des Kristalls nicht berücksichtigt wird, und dass schließlich das Ergebnis von der Größe des Clusters abhängt [71]. Außerdem wurde die Berechnung der Schwingungsfrequenzen und Eigenvektoren für diese Art der ADP-Berechnung bisher nur in der harmonischen Näherung durchgeführt [71]. Bei Molekulardynamikrechnungen, die auf Dichtefunktionaltheorie basieren, wird ein Teil der Anharmonizität der Schwingungen erfasst, zudem können die Rechnungen mit periodischen Randbedingungen durchgeführt werden [72,73]. Nachteilig ist aber, dass die Methode sehr aufwendig ist und deshalb nur kleine Simulationszellen verwendet werden können, in denen viele Gitterschwingungen (z.B. akustische Schwingungen) nicht realisiert werden können und damit in der ADP-Berechnung unbeachtet bleiben, wodurch es zu großen Abweichungen vom Experiment kommen kann [72,73]. Darüber hinaus sind die Gitterparameter meist nicht variabel [72,73], sodass thermische Ausdehnung nicht berücksichtigt wird. Harmonische Gitterdynamikrechnungen beachten hingegen die Periodizität des Kristalls, sind im Vergleich zu Molekulardynamikrechnungen deutlich weniger aufwendig und können mittels der direkten Methode alle kollektiven Schwingungen der Moleküle im Kristall erfassen [74,75]. Nachteilig ist, dass anharmonische Effekte wie z.B. thermische Ausdehnung vernachlässigt werden [74,75]. Prinzipiell könnte die thermische Ausdehnung aber mittels Gitterdynamikrechnungen im Rahmen der quasiharmonischen Näherung [76] berücksichtigt werden, was in der vorliegenden Arbeit auch demonstriert wird.

Wegen der genannten Vorteile wird in der vorliegenden Arbeit auf letzteres Verfahren in Kombination mit Basissätzen, die auf ebenen Wellen basieren, zurückgegriffen.² Mittels harmonischer Gitterdynamik, dispersionskorrigierter Dichtefunktionaltheorie (DFT) und Basissätzen, die auf ebenen Wellen basieren, waren zu

²Siehe Teil II der vorliegenden Arbeit.

Beginn dieser Arbeit nur die ADPs von Harnstoff, Guanidin und Rubidiumguanidinat berechnet worden [75]. Sie wurden in dieser Studie mit Neutronenbeugungsdaten verglichen [75]. Eine graphische Zusammenfassung der vorausgegangenen Studie findet sich in Abbildung 1.2. Bis ca. 100 K lieferte die harmonische Näherung für Harnstoff und Guanidin im Vergleich zu Einkristallneutronenbeugungsdaten gute Ergebnisse [75]. Im Falle von Rubidiumguanidinat waren nur Pulverneutronenbeugungsdaten zum Vergleich vorhanden, allerdings bei sehr niedrigen Temperaturen [75]. Schon bei 12 K waren aber deutliche Abweichungen zwischen Experiment und Theorie erkennbar [75]. Hierfür könnten sowohl die Qualität der Referenzdaten als auch die Qualität der Rechnungen für ionische Kristalle mit vergleichsweise schwereren Atomen (in Relation zu den bisher untersuchten im Harnstoff und Guanidinat) verantwortlich sein [75]. ADPs sollen im Rahmen der

Theorieniveau: PBE+D2

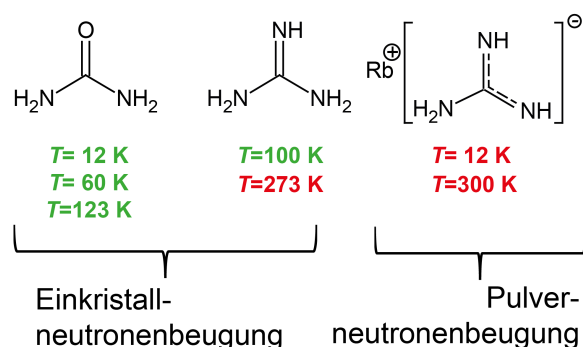


Abbildung 1.2.: Graphische Zusammenfassung von Referenz [75]. Die Rechnungen wurden in dieser Arbeit auf PBE+D2/PAW-Niveau und im Rahmen der harmonischen Näherung durchgeführt. Grün markierte Temperaturen deuten an, dass bei diesen gute Übereinstimmungen zwischen Rechnung und Experiment erreicht wurden. Rot markierte Temperaturen zeigen dagegen unzureichende Übereinstimmung an. Überdies ist der Ursprung der jeweiligen experimentellen Referenzdaten angegeben. Die Qualität der Pulverbeugungsdaten des Rubidiumguanidinats war für einen solchen Vergleich vermutlich nicht ausreichend gut. Insgesamt ist zu erkennen, dass die ADP-Berechnung bei höheren Temperaturen problematisch war und auch die Referenzdaten von hoher Bedeutung waren.

vorliegenden Arbeit zuverlässig mit Hilfe von Gitterdynamik in der harmonischen, quasiharmonischen Näherung (unter Einbeziehung thermischer Ausdehnung) so-

wie unter Einbeziehung der Normalmodenanharmonizität in Kombination mit der Dichtefunktionaltheorie berechnet werden. Es sollen die Grenzen der jeweiligen Methoden überprüft werden, d.h. es soll beantwortet werden, in welchem Temperaturbereich und für welche Atomsorten ADPs zuverlässig berechnet werden können. Dazu werden die berechneten ADPs mit hochwertigen Beugungsdaten verglichen. Diese passgenau berechneten ADPs könnten unter anderem zukünftig bei der experimentellen Bestimmung der Elektronendichte Hilfe leisten.

Auf lange Sicht sind mit Hilfe von Gitterdynamik und dichtefunktionaltheoretischen Startwerten auch völlig neue Beschreibungen thermischer Bewegung im Kristall bei der Strukturverfeinerung denkbar [77,78], die dann die Rolle der kollektiven Gitterschwingungen für die thermische Bewegung tatsächlich berücksichtigen und das Verhältnis von eingesetzten Verfeinerungsparametern zu Observablen verbessern könnten.

Insgesamt soll in dieser Arbeit ein Beitrag zum Verständnis intermolekularer Wechselwirkungen im Rahmen des *Crystal Engineering* und zur Verbesserung der quantenchemischen Beschreibung thermischer Bewegung im Kristall geleistet werden. Letztere soll langfristig auch der besseren experimentellen Untersuchung intermolekularer Wechselwirkungen in Ladungsdichteanalysen und der von Kristallstrukturen im Allgemeinen dienen.

THEORIE UND METHODEN

2. DICHTEFUNKTIONALTHEORIE

2.1. Grundlagen

Grundlage der Berechnung aller in dieser Arbeit dargestellten elektronischen Gesamtenergien E_0 ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT). Die Herleitung der DFT startet bei der Vielelektronenschrödingergleichung, die mittels der Born-Oppenheimer-Näherung [79] erhalten wurde. In der DFT wird die zeitunabhängige Vielelektronenschrödingergleichung zu effektiven Eielektronenschrödingergleichungen vereinfacht, was deren Lösung deutlich erleichtert.

Diese Vereinfachung zu Eielektronenschrödingergleichungen basiert unter anderem auf den Hohenberg-Kohn-Theoremen [80–82]. Das erste Hohenberg-Kohn-Theorem – das Existenztheorem – besagt, dass die Grundzustandswellenfunktion eindeutig durch die Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ bestimmt ist. Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem – das Variationstheorem – besagt, dass das Energiefunktional $E_0[n']$ für eine Testdichtefunktion $n'(\mathbf{r})$ nicht kleiner als die wahre Grundzustandsenergie des Moleküls sein kann und selbige variationell mit der Testdichtefunktion als Variationsparameter bestimmt werden kann.

Die Eielektronengleichungen, die Kohn-Sham-Gleichungen, werden durch Verwendung eines Referenzsystems, in dem die Elektronen nicht wechselwirken, erhalten. Es wird ein effektives nichtlokales Potential $v_{\text{KS}}[n(\mathbf{r})]$ eingeführt, dessen

genaue Formulierung unbekannt ist [83]. Dieses Potential kann recht erfolgreich angenähert werden, was die Grundlage für den Erfolg der DFT ist [83].

Das *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP) [84–87], das in dieser Arbeit für die Berechnung der DFT-Energien verwendet wird, und andere auf DFT basierende Programme lösen diese Kohn-Sham-Gleichungen in selbstkonsistenter Weise [88]:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{\text{KS}}[n(\mathbf{r})] \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i, \quad (2.1)$$

wobei ϵ_i die Kohn-Sham-Einelektroneneigenwerte (Kohn-Sham-Orbitale) und ψ_i die Kohn-Sham-Einelektronenwellenfunktionen sind. Das Potential $v_{\text{KS}}[n(\mathbf{r})]$ ist zudem ein Funktional der Elektronendichte, die folgendermaßen aus den Kohn-Sham-Wellenfunktionen ψ_i ermittelt werden kann [88]:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{besetzt}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.2)$$

Das effektive Einelektronenpotential $v_{\text{KS}}[n(\mathbf{r})]$ wird darüber hinaus definiert als die Summe des externen Einelektronenpotentials $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ (das durch die Kerne erzeugt wird), des Einelektronenhartreepotentials $v_{\text{Hartree}}[n(\mathbf{r})]$ (elektrostatische Wechselwirkungen mit den Elektronen) und des Einelektronen-Austausch-Korrelations-Funktional $v_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ [88]:

$$v_{\text{KS}}[n(\mathbf{r})] = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{Hartree}}[n(\mathbf{r})] + v_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]. \quad (2.3)$$

Das externe Potential $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ ist typischerweise die Summe der Kernpotentiale v_{α} , die an den Atompositionen $\mathbf{R}_{\alpha}$ zentriert sind [88]:

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} v_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}). \quad (2.4)$$

Daneben kann das Hartreepotential zum Beispiel wie folgt berechnet werden [88]:

$$v_{\text{Hartree}}[n(\mathbf{r})] = \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.5)$$

Schließlich fehlt noch das Austausch-Korrelations-Potential, das mit Hilfe der Austausch-Korrelations-Energie folgendermaßen definiert wird [88]:

$$v_{xc}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.6)$$

Die exakte Form dieses Funktionals der Austausch-Korrelations-Energie ist unbekannt. Es kann aber verschiedenartig angenähert werden. Im Rahmen dieser Arbeit findet vor allem das Austausch-Korrelations-Funktional von Perdew, Burke und Ernzerhof [89], ein *Generalized Gradient Approximation*-Funktional (GGA-Funktional), Verwendung. Eine genauere Erläuterung dazu folgt. Läge das unbekannte *exakte* Austausch-Korrelations-Funktional vor, so wären DFT-Rechnungen energetisch exakt.

Die Gesamtenergie ergibt sich somit als Summe über die kinetische Energie nicht-wechselwirkender Elektronen T_0 , die Coulomb-Energie der Elektronen (repulsiv), die Austausch-Korrelations-Energie und die Coulomb-Energie zwischen Kernen und Elektronen (attraktiv) [90]:

$$E[n(\mathbf{r})] = T_0[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})v_{\text{ext}}(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.7)$$

2.2. Auswahl des Basissatzes

Die nachfolgende Darstellung beruht vor allem auf den Referenzen [90] und [88]. Die Anwendung der DFT oder anderer Näherungen der Schrödingergleichung auf

Festkörper erscheint zunächst sehr aufwendig [90]. Glücklicherweise hilft hier, wie auch bei Molekülen, die Symmetrie. Im Falle der Festkörper ist dies vor allem die Translationssymmetrie, um die Kristallwellenfunktion, die aus Kristallorbitalen $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ (d.h. Wellenfunktionen, die zu den elektronischen Bändern n in der Bandstruktur gehören) besteht, aufzubauen [90]. Eine Bandstruktur stellt die Energieeigenwerte $E(\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}))$, die Näherungslösungen der Schrödingergleichung sind, in Abhängigkeit des Wellenvektors $\mathbf{k}$ dar und lässt auf die elektronischen Eigenschaften des Kristalls schließen [90]. Weiterhin gilt für das Potential der Elektronen im idealen Kristall an Position $\mathbf{r}$ und mit dem Vektor $\mathbf{T}$, der ein Vielfaches des Gittervektors $\mathbf{a}$ ist ($\mathbf{T} = n\mathbf{a}$) [90]:

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \equiv V(\mathbf{r}). \quad (2.8)$$

Nach dem Blochschen Theorem folgt dann die nachstehende Bedingung für eine Wellenfunktion $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ [90]:

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{T}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{T})\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (2.9)$$

Hierbei wird eine „Quantenzahl“ $\mathbf{k}$ eingeführt, die auf Werte der sogenannten ersten Brillouinzone im Reziprokraum beschränkt ist ($-\frac{\pi}{a} \leq \mathbf{k} \leq \frac{\pi}{a}$), was auch von den Born-von-Karman-Randbedingungen abgeleitet wird [90]. Nach dem Theorem von Kramers gilt außerdem, dass die Energieeigenwerte der einzelnen elektronischen Bänder n an negativen und positiven $\mathbf{k}$ -Werten gleich sind ($E(\psi_n(-\mathbf{k}, \mathbf{r})) = E(\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}))$, Zeitumkehrsymmetrie) [90]. Dies gilt auch für die Schwingungsfrequenzen aus harmonischen Phononenrechnungen $\omega_j(\mathbf{q})$ ($\omega_j(\mathbf{q}) = \omega_j(-\mathbf{q})$), auf die an entsprechender Stelle noch eingegangen wird [91].

Das Kristallorbital $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ kann zum Beispiel mit Hilfe von lokalisierten Atomorbitalen ϕ_j an den Positionen $\mathbf{r}_j$ entwickelt werden [90]:

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_j \phi_j \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_j). \quad (2.10)$$

Im Falle von Festkörpern bieten sich auf Grund ihrer Periodizität ebene Wellen als Basissatz an [88]. Jedoch oszillieren Wellenfunktionen für Atome mit hoher Kernladungszahl Z sehr stark in Kernnähe [88]. Um diese Oszillationen zu beschreiben, wäre eine extrem große Zahl ebener Wellen und damit eine hohe Rechenzeit nötig [88]. Deshalb werden im Zusammenhang mit ebenen Wellen häufig Pseudopotentiale eingesetzt [88,90]. Die Grundidee ist hierbei, dass ausschließlich die Valenzelektronen zur Bindung beitragen. Das Kernpotential und das Potential der Rumpfelektronen können deshalb in einem effektiven Potential zusammengefasst werden [88]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl ebene Wellen als auch eine Art Pseudopotential eingesetzt, welches sich zur Laufzeit an die elektronische Umgebung anpasst [90], die sogenannte *Projector Augmented-Wave-Methode* (PAW) [92], sodass typische Übertragbarkeitsprobleme anderer Pseudopotentiale vermieden werden [90].

Mit Hilfe des Blochschen Theorems und ebenen Wellen als Basissatz können die Kohn-Sham-Orbitale zwanglos formuliert werden [88]:

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k},n}(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}), \quad (2.11)$$

wobei $\mathbf{k}$ der Wellenvektor, n der Bandindex, $\mathbf{G}$ der reziproke Gittervektor und $c_{\mathbf{k},n}$ ein Koeffizient zugehörig zum jeweiligen Wellenvektor $\mathbf{k}$ und Bandindex n ist. Mit dem Bandindex n werden die Energiebänder in der Bandstruktur abgezählt. Der in obiger Gleichung angegebene Wellenvektor $\mathbf{k}$ liegt innerhalb der ersten

Brillouinzone. Mit Hilfe von Punktgruppensymmetrie ist sogar eine Reduzierung auf die irreduzible Brillouinzone möglich [88].

Es ergeben sich so Konvergenzparameter im Rahmen des Ebene-Wellen-Ansatzes für periodische Systeme [88]: Es müssen zum einen ausreichend viele Punkte der ersten Brillouinzone einbezogen werden [88]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Zahl dieser sogenannten k -Punkte immer in Bezug auf die Konvergenz der elektronischen Energie überprüft, und sie wurden mit dem Schema von Monkhorst und Pack mit Zentrierung am Γ -Punkt erzeugt [93]. Zum anderen muss die Summe über die reziproken Gittervektoren beschränkt werden [88], was die Größe des Basissatzes bestimmt. Dies wird mit einer sogenannten Abschneideenergie der ebenen Wellen sichergestellt. Dabei wird jeder ebenen Welle über die Lösung der Schrödingergleichung für ein freies Teilchen eine kinetische Energie zugeordnet. Nur ebene Wellen mit einer kinetischen Energie, die kleiner oder gleich der angegebenen Abschneideenergie ist, werden in die Summe einbezogen [86]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit beträgt diese Abschneideenergie immer 500 eV. Die Abschneideenergie lag damit immer über den für die PAW-Pseudopotentiale empfohlenen Werten, und dies gilt deshalb als numerisch sicher.

2.3. Austausch-Korrelations-Funktionale

In der vorliegenden Arbeit wurde hauptsächlich das Austausch-Korrelations-Funktional von Perdew, Burke und Ernzerhof (PBE) [89] eingesetzt.

Generalized-Gradient-Approximation-Funktionale (GGA-Funktionale) haben meist eine solche Form [94]:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int \epsilon_{xc}^{GGA}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d^3r = \int \epsilon_x^{LDA}(r_s(\mathbf{r})) F_{xc}(r_s(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})) d^3r, \quad (2.12)$$

wobei ϵ_{xc}^{GGA} die Austausch-Korrelations-Energie pro Volumen der Elektronendichte, ϵ_{xc}^{LDA} die Austausch-Korrelations-Energie pro Volumen der Elektronendichte des freien Elektronengases, $F_{xc}(r_s(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})) = F_x(s) + F_c(r_s, s)$ ein Verstärkungsfaktor, $r_s = [\frac{3}{4\pi n}]^{\frac{1}{3}}$ der Wigner-Seitz-Radius, $s = \frac{|\nabla n|}{2 \times (3\pi^2)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}}}$ der reduzierte Dichtegradient sind. Es wird also im Gegensatz zur einfachsten Näherung, der *Local Density Approximation* (LDA), bei der lediglich $n(\mathbf{r})$ verwendet wird, auch deren Gradient $\nabla n(\mathbf{r})$ genutzt.

Das PBE-Funktional, das in der vorliegenden Arbeit verwendet wird, ist eines der am häufigsten benutzten Funktionale in DFT-Rechnungen [95]. Die genaue Formulierung dieses Funktionals wurde erhalten, indem verschiedene Nebenbedingungen, die das exakte Funktional erfüllen müsste, angelegt wurden [89, 94].

Nachteil dieses und anderer GGA-Funktionale ist, dass Dispersionswechselwirkungen nur unzureichend berücksichtigt werden. LDA- und viele GGA-Funktionale zeigen diese Schwäche [96]. Sie können das $-R^6$ -Verhalten, das typisch für van-der-Waals-Wechselwirkungen ist, z. B. im Fall von Edelgasdimeren nicht reproduzieren [96, 97].

Um diese und andere Nachteile auszugleichen, wurden auch höherrangige Funktionale in der sogenannten Jakobsleiter der Funktionale [98] entwickelt, welche neben der Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ und deren Gradient $\nabla n(\mathbf{r})$ auch die kinetische Energiedichte τ berücksichtigen [99]. Diese heißen meta-GGAs. Das meta-GGA-Funktional, das in dieser Arbeit eingesetzt wurde, ist Mo6L [100].

2.4. Dispersionskorrekturen

In dieser Arbeit wurden außerdem verschiedene Dispersionskorrekturen verwendet. Die nun folgende Diskussion ist schon zum Teil in Referenz [101] veröffentlicht.

Beispielsweise ist Grimmes D2-Korrektur eine der verschiedenen Dispersionskorrekturen, die in den letzten 15 Jahren entwickelt wurden [102–104]. In vorangegangenen Arbeiten zur Untersuchung von Halogen-, Chalkogen- und Pniktogenbrücken und zur ADP-Berechnung wurde sie bereits erfolgreich eingesetzt [25, 75]. Sie ist eine paarweise energetische Korrektur, die *a posteriori* zur DFT-Energie addiert und folgendermaßen berechnet wird [104]:

$$E_{\text{disp}} = -s_6 \sum_{j>i} f_{\text{damp}}(R_{ij}) \frac{C_{6ij}}{R_{ij}^6}. \quad (2.13)$$

R_{ij} ist der Abstand zwischen den Atomen i und j , der C_6 -Parameter ist der Dispersionskoeffizient für ein Atompaar aus den Atomen i und j , s_6 ist ein globaler Skalierungsfaktor, der vom jeweiligen DFT-Funktional abhängt, und f_{damp} ist die entsprechende Dämpfungsfunktion [104]. Zur Verwendung in dieser Arbeit bieten sich darüber hinaus die Nachfolger der D2-Korrektur [104], Grimmes D3- [105] und D3(BJ)-Korrekturen [105, 106] und die Korrektur von Tkatchenko-Scheffler TS [107] an, da sie in VASP implementiert sind. Diese Dispersionskorrekturen unterscheiden sich in der Dämpfungsfunktion f_{damp} , die die Doppelerfassung der Dispersion aus dem Austausch-Korrelations-Funktional und der Dispersionskorrektur vermeidet, in der Skalierung von Parametern innerhalb der Dämpfungsfunktionen und den C_{6ij} -Parametern. Die D3-Korrektur enthält Summanden höherer Ordnung aus der Londonschen Dispersion ($-\frac{C_{8ij}}{R_{ij}^8}$), und die C_{6ij} - und C_{8ij} -Parameter basieren auf *ab initio*-TD-DFT-Rechnungen. Daneben werden diese Parameter durch gebrochene Koordinationszahlen skaliert. Die D3(BJ)-Korrektur unterscheidet sich von der D3-Korrektur lediglich in der Dämpfungsfunktion. Die Dispersionsenergie in der D3-Korrektur, auch *Zero Damping*-Variante, erreicht bei $R_{ij} \rightarrow 0$ den Wert null, in der D3(BJ)-Korrektur hingegen einen konstanten negativen Wert. Eingeführt wurde

die BJ-Dämpfungsvariante, weil sie im Gegensatz zur *Zero Damping*-Variante nicht zu künstlichen abstoßenden interatomaren Kräften führt [106]. Die Parameter der jeweiligen Dämpfungsfunktionen wurden durch Anpassen an Referenzdatensätze aus quantenchemischen Rechnungen erhalten. Für die D₃(BJ)-Variante gibt es mittlerweile einen neueren Satz an Parametern, der durch Anpassung an deutlich mehr Referenzdaten erhalten wurde und ohne Änderung der Dämpfungsfunktion in VASP verwendet werden kann [108]. Diese Variante wird D₃M(BJ) genannt. In der Tkatchenko-Scheffler-Korrektur (TS) [107] werden für die C₆-Parameter Referenzdaten freier Atome genutzt. Darüber hinaus werden die C₆-Parameter und Parameter der Dämpfungsfunktion über eine Hirshfeld-Aufteilung der Elektronendichte an die vorliegende Verbindung angepasst.

Die bisher beschriebenen Methoden sind additive Korrekturen zur DFT-Energie. Dagegen wird in der vdW-DF2-Methode eine direkte Korrektur des Austausch-Korrelations-Funktional durchgeführt [109–112]. Das LDA-Korrelationsfunktional E_c^{LDA} ist um eine Korrektur über LDA hinaus erweitert, die E_c^{nl} genannt wird. Zudem ist das verwendete Austauschfunktional E_x^{revPW86} das GGA-Austauschfunktional des revPW86-Funktional [102, 112]. Das vdW-DF2-Funktional setzt sich also folgendermaßen zusammen:

$$E_{xc}^{\text{vdW-DF2}} = E_x^{\text{revPW86}} + E_c^{\text{LDA}} + E_c^{\text{nl}}, \quad (2.14)$$

$$\text{mit } E_c^{\text{nl}} = \int \int n(\mathbf{r}) K_c^{\text{nl}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}',$$

wobei $K_c^{\text{nl}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ein nichtlokaler Kern aus der Elektronengasttheorie ist [102].

3. GITTERDYNAMIK

3.1. Harmonische Näherung

Die Darstellung der harmonischen Näherung in der Gitterdynamik ist an die Referenzen [91, 113] angelehnt und zielt auf die Erklärung der gitterdynamischen Berechnung anisotroper Auslenkungsparameter ab. Die in dieser Arbeit angewandten DFT-Rechnungen fußen auf der Born-Oppenheimer-Näherung. Die Kernbewegung wird also im Gegensatz zur Elektronenbewegung zunächst klassisch behandelt und kann durch Berechnung der potentiellen Energie (hier DFT-Energie bei festen Kernpositionen) Berücksichtigung finden.

Im Rahmen der harmonischen Näherung wird die potentielle Energie V des Kristalls folgendermaßen definiert [113]:

$$2V = \sum_{kl\alpha} \sum_{k'l'\alpha'} \phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} k & k' \\ l & l' \end{pmatrix} s_{\alpha}(kl) s_{\alpha'}(k'l'). \quad (3.1)$$

Die Kraftkonstante $-\phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} k & k' \\ l & l' \end{pmatrix}$ ist dabei eine Kraft in Richtung α ($\alpha=x, y$ oder z) auf ein Atom k in der Elementarzelle l , wenn ein Atom k' um eine Einheitslänge in

Elementarzelle l' ausgelenkt wird [91, 113]. $s_\alpha(kl)$ ist die Auslenkung des Atoms k in Elementarzelle l in Richtung α .

In dieser Arbeit werden diese Kraftkonstanten folgendermaßen erhalten: Zunächst werden die für die Methode der endlichen Auslenkungen relevanten Kräfte mittels DFT und Hellmann-Feynman-Theorem [114, 115] ermittelt. Daran anschließend wird die in Phonopy [116] implementierte modifizierte Parlinski-Li-Kawazoe-Methode [117] verwendet, um die Kraftkonstanten zu erhalten. Im Prinzip wird dabei folgende Vorschrift ausgewertet:

$$\phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} k & k' \\ l & l' \end{pmatrix} = -\frac{\partial F_{\alpha'}(k'l')}{\partial r_\alpha(kl)} = -\frac{F_{\alpha'}(k'l'; \Delta r_\alpha(kl)) - F_{\alpha'}(k'l')}{\Delta r_\alpha(kl)}. \quad (3.2)$$

$\Delta r_\alpha(kl)$ ist eine endliche Auslenkung in Richtung α des Atoms k in Elementarzelle l , $F_{\alpha'}(k'l'; \Delta r_\alpha(kl))$ ist die Kraft in Richtung α' des Atoms k' in Elementarzelle l' , die durch die Auslenkung verursacht wird [91, 113]. Typische Werte für eine solche endliche Auslenkung liegen bei $\Delta r_\alpha(kl) \approx 0.01 \text{ \AA}$. Die Kraft $F_{\alpha'}(k'l')$ in Richtung α' auf ein Atom k' in Elementarzelle l' ist ohne Auslenkung aus der Gleichgewichtslage null. Die gerade dargestellte Methode zur Ermittlung der Kraftkonstanten wird ab jetzt als Methode der endlichen Auslenkungen bezeichnet.

Es folgt die Darstellung, wie mit Hilfe der Kraftkonstanten Schwingungsfrequenzen und Polarisationsvektoren (auch Eigenvektoren genannt), die die Schwingung eines Atoms genauer beschreiben, erhalten werden können. Dazu werden klassische Bewegungsgleichungen aufgestellt [113]:

$$m(k)\ddot{\mathbf{s}}(kl, t) = -\sum_{k'l'} \boldsymbol{\phi} \begin{pmatrix} k & k' \\ l & l' \end{pmatrix} \mathbf{s}(k'l', t). \quad (3.3)$$

$\phi \begin{pmatrix} k & k' \\ l & l' \end{pmatrix}$ ist die Kraftkonstantenmatrix (Hesse-Matrix), $m(k)$ die Masse des Atoms k , $\mathbf{s}(k'l', t)$ der zeitabhängige Auslenkungsvektor des Atoms k' in Elementarzelle l' , $\ddot{\mathbf{s}}(kl, t)$ ist die zweite Ableitung nach der Zeit des zeitabhängigen Auslenkungsvektors des Atoms k in Elementarzelle l .

Im idealisierten Kristall gelten periodische Randbedingungen, und deshalb folgt für die Auslenkung eines Atoms [113]:

$$\mathbf{s}(kl, t) = \mathbf{S}(k|\mathbf{q}) \exp(i(\mathbf{q}\mathbf{r}(kl) - \omega(\mathbf{q})t)). \quad (3.4)$$

$\mathbf{S}(k|\mathbf{q})$ ist der Auslenkungsvektor, der die maximale Amplitude und Richtung der Bewegung des Atoms (k, l) beschreibt, die durch die laufende Welle mit Wellenvektor $\mathbf{q}$ und der vom Wellenvektor abhängigen Frequenz $\omega(\mathbf{q})$ erzeugt wird. Dieser Auslenkungsvektor ist unabhängig von der Elementarzelle, was aus dem Blochtheorem folgt. Die Unabhängigkeit des Auslenkungsvektors von der Elementarzelle reduziert den Rechenaufwand enorm, denn die Anzahl an Bewegungsgleichungen wird von $3nN$ (n Anzahl Atome, N Anzahl Elementarzellen) auf $3n$ reduziert [113]. Anhand dieser Gleichung sind weitere Eigenschaften der resultierenden kollektiven Schwingungen erklärbar. Bei longitudinalen Wellen verlaufen die atomaren Auslenkungen parallel zur Ausbreitungsrichtung der Welle, bei transversalen orthogonal dazu. Weiterhin ist ersichtlich, dass auch die Frequenz ω der jeweiligen Schwingung eine Funktion des Wellenvektors $\mathbf{q}$ ist, d.h. es existiert die Dispersionsbeziehung $\omega(\mathbf{q})$. Demnach können mit Hilfe dieser Dispersionsbeziehungen $\omega(\mathbf{q})$ für die verschiedenen Schwingungen sogenannte Phononenbandstrukturen dargestellt und untersucht werden.

Setzt man die Definition der Auslenkung (Gleichung 3.4) in die vorherigen Bewegungsgleichungen (Gleichung 3.3) ein, erhält man die folgende Eigenwertgleichung [113]:

$$\omega^2 \mathbf{S} = \mathbf{D} \mathbf{S}. \quad (3.5)$$

$\mathbf{S}$ ist eine massebezogene Matrix, definiert als [113]:

$$\mathbf{S} = \mathbf{m}^{\frac{1}{2}} \mathbf{S}_0. \quad (3.6)$$

$\mathbf{m}$ ist hierbei eine Massenmatrix, wobei die jeweiligen Massen die Elemente einer Diagonalmatrix sind und dreimal in Folge in der Diagonalen auftauchen. Die Elemente des Spaltenvektors $\mathbf{S}_0$ sind die Auslenkungsvektoren $\mathbf{S}(k|\mathbf{q})$ [113]:

$$\mathbf{S}_0(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} S_x(1|\mathbf{q}) \\ S_y(1|\mathbf{q}) \\ S_z(1|\mathbf{q}) \\ S_x(2|\mathbf{q}) \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ S_z(n|\mathbf{q}) \end{pmatrix}. \quad (3.7)$$

$\mathbf{D}(\mathbf{q})$ ist die massebezogene dynamische Matrix, die derart definiert ist [113]:

$$\mathbf{D} = \mathbf{m}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{D}_0 \mathbf{m}^{-\frac{1}{2}}. \quad (3.8)$$

Die Elemente der massebezogenen dynamischen Matrix $\mathbf{D}$ werden mit Hilfe einer Fourier-Transformation aus den Kraftkonstanten erhalten [113]:

$$D_{\alpha\alpha'}(kk'|\mathbf{q}) = (m(k)m(k'))^{-\frac{1}{2}} \sum_{l'} \phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} k & k' \\ 0 & l' \end{pmatrix} \exp [i\mathbf{q} (\mathbf{r}(k'l') - \mathbf{r}(k0))] . \quad (3.9)$$

In die Summe werden nur solche Atome k' einbezogen, die sich in der Nähe von Atom $(k,0)$ befinden und mit ihm wechselwirken. Diese Zahl an Atomen wird mit Hilfe der Superzellengröße für die Berechnung der Kräfte festgelegt. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Zellparameter der Superzelle immer größer als 10 Å gewählt. Die Matrix $\mathbf{D}$ ist hermitesch, demnach sind die Eigenwerte von $\mathbf{D}$ (die quadrierten Eigenfrequenzen) immer reelle Zahlen, auch wenn die Eigenvektoren von $\mathbf{D}$ komplex sein können [113]. Falls sogenannte Softmoden (instabile bzw. „weiche“ optische Phononenmoden, die charakteristisch für bestimmte Phasenübergänge sind [118]) auftreten, können die quadrierten Eigenfrequenzen auch negative Werte annehmen. Solche Softmoden können im Rahmen der harmonischen Näherung nicht korrekt behandelt werden. Die resultierenden imaginären Eigenfrequenzen zeigen dann an, dass die untersuchte Verbindung nicht dynamisch stabil ist, d.h. nicht auf einem Minimum der Potentialfläche liegt und eine energetisch günstigere Modifikation existiert. Bei Auftreten solcher Imaginärmoden sind die entsprechenden Ausdrücke zur Berechnung der freien Energie bzw. der anisotropen Auslenkungsparameter, deren Berechnung noch dargestellt wird, streng genommen nicht mehr gültig.

Die Eigenwerte werden ab jetzt mit dem Symbol j ($= 1, 2, \dots, 3n$) gekennzeichnet, wobei sich j auf den Zweig der Dispersionsbeziehung (Phononenband) mit einem korrespondierenden Eigenvektor $e(j|\mathbf{q})$ bezieht, der die atomare Verschiebung der

Mode $(j\mathbf{q})$ beschreibt [113]. Der Eigenvektor ist eine Spaltenmatrix und wird auch als Polarisationsvektor bezeichnet [113]:

$$e(j\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} e_x(1|j\mathbf{q}) \\ e_y(1|j\mathbf{q}) \\ e_z(1|j\mathbf{q}) \\ e_x(2|j\mathbf{q}) \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ e_z(n|j\mathbf{q}) \end{pmatrix}, \quad (3.10)$$

wobei sich ein typisches Element $e_\alpha(k|j\mathbf{q})$ auf eine Auslenkung des Atoms k in α -Richtung bezieht [113]:

$$\begin{pmatrix} e_x(k|j\mathbf{q}) \\ e_y(k|j\mathbf{q}) \\ e_z(k|j\mathbf{q}) \end{pmatrix}. \quad (3.11)$$

Für diese Eigenvektoren gilt die folgende Orthonormalitätsbedingung [113]:

$$\sum_{\alpha k} e_\alpha^*(k|j\mathbf{q}) e_\alpha(k|j'\mathbf{q}) = \delta_{jj'}. \quad (3.12)$$

Diese Bedingung erlaubt es, die Anteile bestimmter Atome an dem jeweiligen Schwingungszustand zu errechnen [119]. Eine solche Analyse ähnelt derjenigen aus der atomprojizierten Phononenzustandsdichte, die in den Gleichungen 3.23 und 3.24 genauer beschrieben ist. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine solche Analyse nur am Γ -Punkt durchgeführt.

Insgesamt können die $3nN$ Bewegungsgleichungen im Kristall also als eine einzige Matrixgleichung ausgedrückt werden [113]:

$$\omega_j^2(\mathbf{q})\mathbf{e}(j\mathbf{q}) = \mathbf{D}(\mathbf{q})\mathbf{e}(j\mathbf{q}), \quad (3.13)$$

wobei $j = 1, 2, \dots, 2n$ gilt. Die durch die Eigenvektoren beschriebenen Schwingungen werden auch als Normalmoden bezeichnet.

Weiterhin ist die absolute Größe der atomaren Auslenkungen der Mode $(j\mathbf{q})$ durch die Elemente der Spaltenmatrix gegeben [113]:

$$\mathbf{S}_0(j\mathbf{q}) = \mathbf{m}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{S}(j\mathbf{q}) = \mathbf{m}^{-\frac{1}{2}}|A(j\mathbf{q})|\mathbf{e}(j\mathbf{q}). \quad (3.14)$$

Die skalare Größe $|A(j\mathbf{q})|$ ist die Amplitude der Anregung der Mode $(j\mathbf{q})$ und wird durch folgenden energetischen Ausdruck bestimmt, der aus der Einführung von Normalmodenkoordinaten folgt [113]:

$$E_j(\mathbf{q}) = N\omega_j^2|A(j\mathbf{q})|^2. \quad (3.15)$$

N bezieht sich auf die Anzahl von Elementarzellen, die schwingen, wenn eine bestimmte Mode angeregt wird.

Die durchschnittliche Energie einer Mode $E_j(\mathbf{q})$ ist dann durch folgende Gleichung gegeben [113], wobei jede Phononenmode als unabhängiger harmonischer Oszillator betrachtet wird:

$$E_j(\mathbf{q}) = \hbar\omega_j(\mathbf{q}) \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp((\hbar\omega_j(\mathbf{q})) / (k_B T)) - 1} \right]. \quad (3.16)$$

$\hbar$ ist das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum, k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Es gilt für die Auslenkung $\mathbf{s}(kl, t)$ eines Atoms k in Elementarzelle l zur Zeit t

$$\mathbf{s}(kl, t) = (Nm(k))^{-\frac{1}{2}} \sum_{j\mathbf{q}} |A(j\mathbf{q})| \mathbf{e}(k|j\mathbf{q}) \exp [i (\mathbf{qr}(kl) - \omega_j(\mathbf{q})t)] \quad (3.17)$$

und mit Gleichung 3.15 (Ersetzen von $|A(j\mathbf{q})|$) zusammen weiterhin:

$$\mathbf{s}(kl, t) = (Nm(k))^{-\frac{1}{2}} \sum_{j\mathbf{q}} \left(\frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2(\mathbf{q})} \right)^{\frac{1}{2}} \mathbf{e}(k|j\mathbf{q}) \exp [i (\mathbf{qr}(kl) - \omega_j(\mathbf{q})t)] . \quad (3.18)$$

So kann man die Matrix der mittleren Auslenkung $\mathbf{U}_{\text{cart}}(k)$ eines Atoms k definieren [113]:

$$\mathbf{U}_{\text{cart}}(k) = \langle \mathbf{s}(k) (\mathbf{s}(k))^t \rangle . \quad (3.19)$$

Diese wird in der Literatur auch als **B**-Matrix bezeichnet. Um Verwechslungen mit den später definierten **B**-Werten zu vermeiden (siehe Kapitel 3.2), wird sie hier als $\mathbf{U}_{\text{cart}}$ bezeichnet. Dabei ist die Auslenkung $\mathbf{s}(k)$ ein Spaltenvektor der Länge 3, dessen Komponenten die Auslenkung in x -, y -, z -Richtung beschreiben. $(\mathbf{s}(k))^t$ ist die Transponierte dieses Vektors. Nach Einsetzen der Auslenkungen aus Gleichung 3.18 ergibt sich folgende Rechenvorschrift [113]:

$$\mathbf{U}_{\text{cart}}(k) = \frac{1}{Nm(k)} \sum_{j\mathbf{q}} \left(\frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2(\mathbf{q})} \right) \mathbf{e}(k|j\mathbf{q}) (\mathbf{e}^*(k|j\mathbf{q})) , \quad (3.20)$$

wobei $E_j(\mathbf{q})$ mittels Gleichung 3.16 berechnet wird.

Diese $\mathbf{U}_{\text{cart}}$ -Matrix definiert die anisotropen Auslenkungsparameter in einem kartesischen Koordinatensystem und ist eine Kovarianzmatrix. Typischerweise werden

die anisotropen Auslenkungsparameter als $\mathbf{U}$ -Matrix im Kristallkoordinatensystem angegeben, die im Folgenden als $\mathbf{U}_{\text{cif}}$ bezeichnet wird.

Neben der Matrix der anisotropen Auslenkungsparameter können auch thermodynamische Zustandsfunktionen wie die Helmholtzsche freie Energie A mit Hilfe der Wurzel der Eigenwerte der dynamischen Matrix $\mathbf{D}$, den Schwingungsfrequenzen ω , angenähert werden [116]:

$$A = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}j} \hbar \omega(\mathbf{q}j) + k_B T \sum_{\mathbf{q}j} \ln \left[1 - \exp \left(\frac{-\hbar \omega(\mathbf{q}j)}{k_B T} \right) \right]. \quad (3.21)$$

E_0 ist die elektronische Energie, d.h. in dieser Arbeit die DFT-Energie. Die hier verwendete Näherung von A sollte nur für elektrische Isolatoren und für Verbindungen ohne signifikante statische Fehlordnung eingesetzt werden [76]. Auch kann eine Phononen-Zustandsdichte (Phononen-DOS, Phononen-*Density of States*) erhalten werden [116]:

$$g(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}j} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}j}). \quad (3.22)$$

N ist die Zahl der Einheitszellen. Dieser Phononenanteil kann auch auf ein einzelnes Atom k projiziert werden [116]:

$$g_k(\omega) = \sum_{\hat{\mathbf{n}}=\{x,y,z\}} g_k(\omega, \hat{\mathbf{n}}). \quad (3.23)$$

Hierbei ist $\hat{\mathbf{n}}$ die Projektionsrichtung. Im oberen Falle wird die Projektion entlang aller drei kartesischer Achsen summiert. $g_k(\omega, \hat{\mathbf{n}})$ ist folgendermaßen definiert:

$$g_k(\omega, \hat{\mathbf{n}}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}j} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}j}) |\hat{\mathbf{n}} \mathbf{e}(k|\mathbf{q})|^2. \quad (3.24)$$

3.2. Weitere Definitionen zu anisotropen Auslenkungsparametern

Die folgenden Definitionen sind Referenz [120] entnommen und beschreiben Umwandlungsmöglichkeiten zwischen typischen Beschreibungsweisen der anisotropen Auslenkungsparameter in Beugungsexperimenten. Weitere Informationen und Herleitungen zu den Definitionen finden sich in Referenz [48].

Zunächst wird eine Matrix $\mathbf{A}$ definiert, die die Orthogonalisierungsmatrix ist und die fraktionellen Koordinaten in der kristallographischen Basis in kartesische Koordinaten umwandelt [120]. Mit Hilfe dieser Matrix ergibt sich dann $\mathbf{U}^*$ [120]:

$$\mathbf{U}^* = \mathbf{A}^{-1} \mathbf{U}_{\text{cart}} \left(\mathbf{A}^{-1} \right)^t. \quad (3.25)$$

Umgekehrt gilt [120]:

$$\mathbf{U}_{\text{cart}} = \mathbf{A} \mathbf{U}^* \mathbf{A}^t. \quad (3.26)$$

Hierbei ist $\mathbf{A}^t$ die transponierte Matrix von $\mathbf{A}$, $\mathbf{A}^{-1}$ ist die Inverse von $\mathbf{A}$ und $\left(\mathbf{A}^{-1} \right)^t$ ist die transponierte Matrix der Inversen von $\mathbf{A}$ [120].

Um auch die ebenfalls bekannte Matrix $\mathbf{U}_{\text{cif}}$, die typischerweise in CIF-Dateien Verwendung findet, zu erhalten, sind folgende Definitionen einzuführen [120]: a^* , b^* und c^* sind die Längen der Basisvektoren des kristallographischen reziproken Gitters, $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ und $\mathbf{c}$ sind die Basisvektoren des kristallographischen direkten Gitters [120]. Es wird hier die dimensionslose Basis $\left(a^* \mathbf{a}, b^* \mathbf{b}, c^* \mathbf{c} \right)$ zur Beschreibung der ADPs benutzt [120]. Damit lässt sich die Matrix $\mathbf{U}_{\text{cif}}$ definieren [120]:

$$\mathbf{U}_{\text{cif}} = \mathbf{N}^{-1} \mathbf{U}^* \left(\mathbf{N}^{-1} \right)^t \quad (3.27)$$

mit

$$\mathbf{N} = \begin{pmatrix} a^* & 0 & 0 \\ 0 & b^* & 0 \\ 0 & 0 & c^* \end{pmatrix}. \quad (3.28)$$

Umgekehrt gilt:

$$\mathbf{U}^* = \mathbf{N}\mathbf{U}_{\text{cif}}\mathbf{N}^t. \quad (3.29)$$

Die Matrizen $\mathbf{B}$ und $\boldsymbol{\beta}$ können dann durch einfache Multiplikation aus den schon definierten Matrizen erhalten werden [120]:

$$\boldsymbol{\beta} = 2\pi^2\mathbf{U}^* \quad (3.30)$$

und

$$\mathbf{B} = 8\pi^2\mathbf{U}_{\text{cif}}. \quad (3.31)$$

Auch können die Hauptachsenkomponenten U_1 , U_2 und U_3 und der äquivalente U_{iso} -Wert erhalten werden [120]. Hierbei müssen zunächst lediglich die Eigenwerte der Matrix $\mathbf{U}_{\text{cart}}$ bestimmt werden, und U_{iso} ergibt sich dann als arithmetischer Mittelwert dieser drei Hauptachsenkomponenten [120]. Die bisher erwähnten Gleichungen wurden im Zuge dieser Dissertation in ein MATLAB[®]-Programm [121] implementiert, um die Auswertung der Phonopy-Rechnungen und den Vergleich mit experimentellen Daten zu erleichtern. Auf www.ellipsoids.de wird es zur Verfügung gestellt.

Die anisotropen Auslenkungsparameter können daneben noch als sogenannte thermische Ellipsoide dargestellt werden [49]. Die Lösungsmenge $\mathbf{x}$ von

$$\mathbf{x}^T \mathbf{U}_{\text{cart}}^{-1} \mathbf{x} = c^2 \quad (3.32)$$

gibt ein Ellipsoid an, falls $\mathbf{U}_{\text{cart}}^{-1}$ positiv definit ist [113]. c ist eine Konstante. Solche Ellipsoide definieren Isoflächen konstanter Wahrscheinlichkeiten [113]. Bei $c = 1.5382$ ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms im Ellipsoid z. B. 50 %, da das Integral der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $\rho(\mathbf{x}) = \left(\frac{\det \mathbf{U}_{\text{cart}}^{-1}}{8\pi^3} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{1}{2}c^2\right]$ über das Volumen des Ellipsoids 0.5 ergibt. Die Ellipsoide wurden im Rahmen dieser Arbeit mit verschiedenen Programmen visualisiert: Diamond [55], Mercury [122] und VESTA [123].

3.3. Quasiharmonische Näherung

Einer der größten Nachteile der harmonischen Näherung ist die fehlende Berücksichtigung thermischer Ausdehnung. Die sogenannte quasiharmonische Näherung kann hier Abhilfe schaffen [76].

Zur Durchführung der quasiharmonischen Näherung muss die Helmholtzsche freie Energie $A(\mathbf{V}; T)$ jeder Temperatur, die mit Gleichung 3.21 angenähert wird, bezüglich der Gitterparameter minimiert werden, um die minimalen Gitterparameter zu jeder Temperatur zu erhalten:

$$\mathbf{V}_0(T) = \arg \min_{\mathbf{V}} A(\mathbf{V}; T). \quad (3.33)$$

Dazu müssten im Idealfall die Hyperflächen $A(\mathbf{V}, T)$ ermittelt werden. Im Falle eines kubischen Kristallsystems mit Gitterparameter a vereinfacht sich die obige Gleichung zu:

$$a_0(T) = \arg \min_a A(a; T). \quad (3.34)$$

Diese Minimierung kann leicht mit Hilfe der Bestimmung einer $A(a; T)$ -Kurve durchgeführt werden. Diese Kurve kann dann beispielsweise mit einer Murnaghan-

Zustandsgleichung [124] oder der Vinet-Zustandsgleichung [125] angepasst und anschließend minimiert werden. Die Vinet-Zustandsgleichung ist der Murnaghan-Zustandsgleichung für große Kompressionen ($\text{Druck} \gg \text{Kompressionsmodul}/2$) überlegen [126]. Beide sind in der vorliegenden Arbeit verwendet.

Häufig wird die quasiharmonische Näherung auch für nichtkubische Systeme auf ähnliche Weise durchgeführt [127,128]. Es wird zunächst eine Energie-Volumen-Kurve ($E_0(V)$) durch Optimierung der Zelle und Atompositionen hin zur minimalen Energie unter Konstanthalten des Volumens erstellt. Für diese Strukturen, deren Gitterparameter beim betrachteten Volumen die Gesamtenergie E_0 minimieren, wird anschließend die freie Energie berechnet (siehe Gleichung 3.21). Die erhaltenen $A(V; T)$ -Kurven werden dann ebenfalls mit einer Zustandsgleichung angepasst und minimiert (siehe Abbildung 3.1). So erhält man dann das im Rahmen der quasiharmonischen Näherung (genäherte) minimale Volumen zur jeweiligen Temperatur T .

Um eine vollständig quasiharmonische Näherung durchzuführen, müsste die freie Energie als Funktion der jeweiligen Gitterparameter bestimmt werden [129, 130]. Bei einem tetragonalen Kristallsystem müsste A also in Abhängigkeit von a und c bestimmt werden. Dies erforderte allerdings einen deutlich höheren Rechenaufwand. Selbst bei tetragonalen Kristallsystemen wird dieser zusätzliche Aufwand häufig nicht betrieben [76, 128, 131].

Um ADPs in der quasiharmonischen Näherung zu berechnen, wird dann die harmonische Näherung bei den mittels quasiharmonischer Näherung ermittelten ausgedehnten Volumina durchgeführt.

Die quasiharmonische Näherung wird in dieser Arbeit mit dem Programm *linfit* von Ralf P. Stoffel [127, 132] und dem Programm Phonopy [116] durchgeführt.

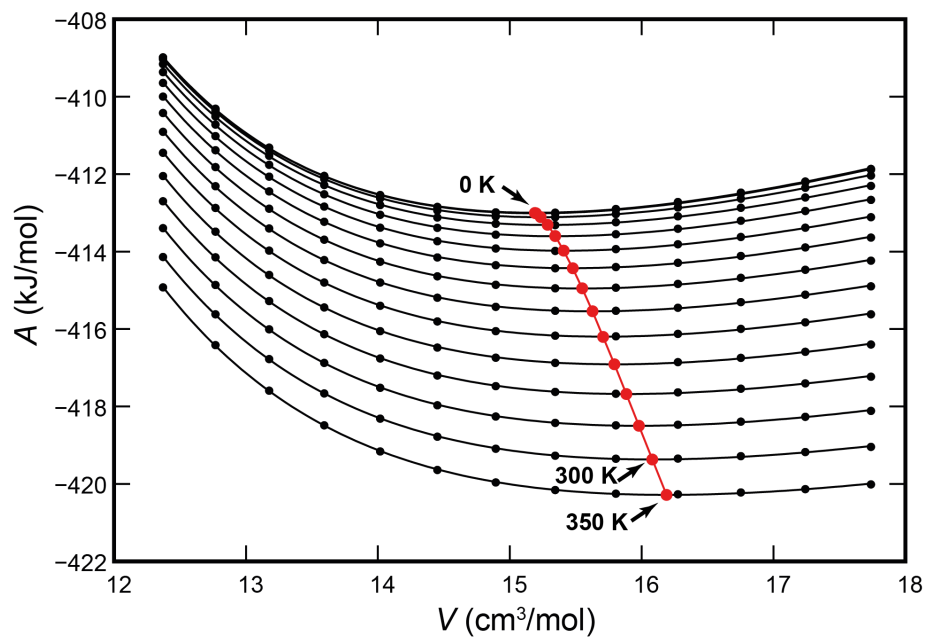


Abbildung 3.1.: Verlauf der $A(V;T)$ -Kurven von 0 bis 350 K für α -Schwefel auf PBE+D₃(BJ)-Niveau. In Rot sind die minimalen Volumina eingezeichnet. Das minimale Volumen verschiebt sich mit zunehmender Temperatur zu höherem Volumen. Diese Ergebnisse werden im weiteren Verlauf der Arbeit genauer betrachtet. Das minimale Volumen wurde mit Hilfe der Murnaghan-Zustandsgleichung [124] bestimmt.

3.4. Anharmonizität der Phononenmoden

Mit der quasiharmonischen Näherung kann die thermische Ausdehnung als anharmonischer Effekt berücksichtigt werden. Gerade Systeme mit X–H-Bindungen zeigen aber häufig auch nicht zu vernachlässigende, andere anharmonische Beiträge zu den Schwingungsfrequenzen [133, 134]. Diese könnten auch bei der ADP-Berechnung von Bedeutung sein.

Zusätzliche anharmonische Effekte können zum Beispiel durch die sogenannte *Frozen Phonon*-Methode einbezogen werden [134], die nachfolgend genauer beschrieben wird. Die hier beschriebenen *Frozen Phonon*-Rechnungen bauen auf den Phononenmoden und den entsprechenden Polarisationsvektoren aus der harmonischen Näherung, die im Rahmen der Methode der endlichen Auslenkungen ermittelt wurden, auf. Jede Phononenmode wird in der Methode der endlichen Auslenkungen, wie schon in vorherigen Kapiteln angedeutet, als eigener harmonischer Oszillator betrachtet. Damit ergibt sich der Hamilton-Operator für die harmonische Phononenrechnung als Summe über die 1D-Hamilton-Operatoren der einzelnen Phononenmoden j [135]:

$$H_{vib} = \sum_j \left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_j^2} + V(q_j) \right). \quad (3.35)$$

$V(q_j)$ ist ein harmonisches Potential, q_j ist die Normalmodenkoordinate bzw. Amplitude der Phononenmode j , die zuvor als $|A(j\mathbf{q})|$ bezeichnet wurde und nun auch die Zeitabhängigkeit enthält (siehe Gleichung 3.17). Mit Gleichung 3.17 lässt

sich die Auslenkung $\mathbf{s}_{j,k}$ eines Atoms k durch eine Phononenmode j als Funktion der Normalmodenkoordinate q_j am Γ -Punkt ermitteln:

$$\mathbf{s}_j(k) = \frac{1}{\sqrt{m(k)}} \mathbf{e}(k|j) q_j, \quad (3.36)$$

wobei $\mathbf{e}(k|j)$ den Polarisationsvektor des Atoms k und der Mode j am Γ -Punkt und $m(k)$ die Masse des Atoms k darstellt.

Wendet man diese Gleichung auf alle Atome der Zelle bei verschiedenen q_j an und berechnet die elektronische Energie (DFT-Energie) dieser ausgelenkten Zellen, ist es möglich, die einzelnen Potentiale $V(q_j)$ der Phononenmoden j in Gleichung 3.35 zu ermitteln.

Insgesamt können also die Schwingungsfrequenzen aus den Differenzen der Eigenwerte aus den eindimensionalen Schrödingergleichungen erhalten werden. Dies wird im Rahmen der hier durchgeführten *Frozen Phonon*-Rechnungen unter Einbeziehung anharmonischer Effekte ausgenutzt. In diesen Rechnungen wird statt des harmonischen Potentials ein anharmonisches verwendet. Die Kopplung zwischen den einzelnen Normalmoden wird dabei vernachlässigt. In der Literatur wird diese Methode auch als *Decoupled Anharmonic Mode Approximation* bezeichnet [136]. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass sehr große Superzellen verwendet werden müssen, um genügend Punkte im reziproken Raum einzubeziehen.

Die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Lösung der resultierenden 1D-Schrödingergleichung ist in Referenz [137] genauer beschrieben. Der Orts- und der Impulsoperator ($\hat{q}$ und $\hat{p}$) werden im Rahmen dieses Lösungsverfahrens in diskreten Matrizen ausgedrückt [137]. Dazu müssen die Matrixelemente $q_{\mu\nu} = \langle \mu | \hat{q} | \nu \rangle$ und $p_{\mu\nu} = \langle \mu | \hat{p} | \nu \rangle$ mit $\mu, \nu = 0, 1, 2, \dots$ geeignet repräsentiert werden [137]. Um die Schrödingergleichung eines anharmonischen Oszillators näherungsweise zu lö-

sen, bieten sich die normalisierten Eigenzustände $|\nu\rangle$ des harmonischen Oszillators als Basis an [137]. Damit ergeben sich die Matrizen $\mathbf{q}$ und $\mathbf{p}$ als

$$\mathbf{q} = \frac{q_0}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.37)$$

und

$$\mathbf{p} = \frac{ip_0}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{1} & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & -\sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{3} & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (3.38)$$

wobei $q_0 = \left(\frac{\hbar}{\omega_0 m_{\text{eff}}}\right)^{\frac{1}{2}}$ und $p_0 = (\hbar \omega_0 m_{\text{eff}})^{\frac{1}{2}}$ sind [137]. Da q_0 hier der Normalmodenkoordinate des jeweiligen Phonons entspricht, ist $m_{\text{eff}} = 1$ u.

Die entsprechenden Matrizen werden nun verwendet, um die Hamiltonmatrix auszudrücken, deren Eigenwerte E_l und Eigenvektoren sich durch die anschließende Diagonalisierung der Matrix ergeben [137]. Die Eigenvektoren können dann auch zur Bestimmung der entsprechenden Eigenfunktionen der Schrödingergleichung des jeweiligen anharmonischen Oszillators verwendet werden. Aus der Differenz zweier hier erhaltener Eigenwerte können diejenigen Phononenfrequenzen berechnet werden, die beispielsweise in einer Phononenzustandsdichte gezeigt würden. Im Anwendungsfall werden natürlich endliche $N \times N$ -Matrizen zur Repräsentation des Orts- und Impulsoperators verwendet. Die resultierenden Eigenwerte

müssen bezüglich der Größe N auf Konvergenz geprüft werden. Als ω_0 werden hier die harmonischen Frequenzen aus der Methode der endlichen Auslenkungen verwendet.

Mit Hilfe der bereits erwähnten Eigenfunktionen lässt sich die mittlere Auslenkung einer Phononenmode dann, wie es im Folgenden dargestellt ist, bestimmen [136]. Die bosonische Besetzungszahl eines Energieeigenwerts l einer Phononenmode j lässt sich folgendermaßen ermitteln [136]:

$$n(E_l^j) = \frac{\exp\left(-\frac{E_l^j}{k_B T}\right)}{\sum_{k=1}^N \exp\left(-\frac{E_k^j}{k_B T}\right)}. \quad (3.39)$$

Die quadratisch gemittelte Auslenkung $\langle q_j^2 \rangle$ einer Phononenmode mit q_j als ihrer Normalkoordinate kann dann durch folgenden Erwartungswert aus den Eigenfunktionen des jeweiligen anharmonischen Oszillators $\phi_j^l(q_j)$ errechnet werden [136]:

$$\langle q_j^2 \rangle = \sum_{l=1}^N n(E_l^j) \int [\phi_j^l(q_j)]^2 q_j^2 dq_j. \quad (3.40)$$

N steht hier für die Größe der quadratischen Matrizen, welche q und p repräsentieren. Mit

$$\sigma_j = \sqrt{\langle q_j^2 \rangle} \quad (3.41)$$

kann nun weitergearbeitet werden, um die Wurzel der mittleren quadratischen Auslenkung jedes Atoms k aus dem Gleichgewicht in α -Richtung zu ermitteln [136]:

$$\bar{s}_j^\alpha(k) = \frac{1}{\sqrt{m(k)}} e_\alpha(k|j) \sigma_j. \quad (3.42)$$

Damit ergeben sich die Kovarianzmatrizen des jeweiligen Atoms k einer Phononenmode j als [136]:

$$\bar{s}_j^{\alpha\beta}(k) = \bar{s}_j^\alpha(k) \times \bar{s}_j^\beta(k). \quad (3.43)$$

Diese können dann zur Gesamtkovarianzmatrix eines Atoms k , also den anisotropen Auslenkungsparametern im kartesischen Koordinatensystem $U_{\text{cart},k}$, summiert werden [136]:

$$U_{\text{cart},k}^{\alpha\beta} = \sum_{j=1} \bar{s}_j^{\alpha\beta}(k). \quad (3.44)$$

Die Implementierung in MATLAB[®] [121] wurde mittels der aus Phonopy [116] und der dort angewandten Methode der endlichen Auslenkungen ermittelten Schwingungsfrequenzen und eines daraus errechneten harmonischen Potentials überprüft. Tatsächlich wird im Fall der Implementierung in MATLAB[®] [121] eine leicht andere Vorgehensweise unter Ausnutzung effektiver Massen gewählt. Dies ist im Kapitel 8.2 genauer beschrieben. Die ADPs aus Phonopy, die nur am Γ -Punkt berechnet sind, und die aus dem im Rahmen der vorliegenden Arbeit implementierten Verfahren sind identisch.

4. VERGLEICH VON KRISTALLSTRUKTUREN

Es gibt verschiedene Methoden, um Ähnlichkeiten zwischen Kristallstrukturen desselben Strukturtyps zu bestimmen [138]. In dieser Arbeit wird die Wurzel des quadratischen Mittelwerts einer kartesischen Verschiebung (RMS) über alle Atome der jeweiligen Elementarzelle als Maß für Ähnlichkeit benutzt. Dabei wird eine Definition der kartesischen Verschiebung verwendet, die schon in meiner Masterarbeit entwickelt und verwendet wurde [29] und in Referenz [34] veröffentlicht ist. Sie ist von der Definition der kartesischen Verschiebung d_i^* von van de Streek und Neumann [139] abgeleitet, die folgendermaßen definiert ist [139]:

$$d_i^* = \frac{1}{2} (|\mathbf{G}_1 (\mathbf{r}_{1_i} - \mathbf{r}_{2_i})| + |\mathbf{G}_2 (\mathbf{r}_{1_i} - \mathbf{r}_{2_i})|). \quad (4.1)$$

$\mathbf{G}_1$ und $\mathbf{G}_2$ sind jeweils Transformationsmatrizen von den fraktionellen zu den kartesischen Koordinaten der Strukturen 1 und 2. $\mathbf{r}_{1_i}$ und $\mathbf{r}_{2_i}$ sind die fraktionellen Koordinatenvektoren eines Atoms i in den Strukturen 1 und 2. Van de Streek und Neumann nutzten den mit Hilfe dieser kartesischen Verschiebung erhaltenen RMS-Wert dazu, experimentelle Strukturbestimmungen mittels dispersionskorrigierter dichtefunktionaltheoretischer Rechnungen (DFT+D) zu validieren und in Einzelfällen zu korrigieren. Umgekehrt kann diese Definition auch zur Bestimmung der Qualität von Strukturoptimierungen aus DFT+D-Rechnungen im Vergleich zum

Experiment genutzt werden. Dies wird innerhalb dieser Arbeit an einigen Stellen Anwendung finden.

Statt das arithmetische Mittel absoluter kartesischer Verschiebungen in den zwei unterschiedlichen Koordinatensystemen mit den Transformationsmatrizen $\mathbf{G}_1$ und $\mathbf{G}_2$ zu bilden, wird in der hier verwendeten, angepassten Definition d_i zunächst das arithmetische Mittel der Koordinatensysteme gebildet und anschließend damit durch Multiplikation mit den Differenzen der fraktionellen Koordinatenvektoren $\mathbf{r}_{1_i}$ und $\mathbf{r}_{2_i}$ die absolute kartesische Verschiebung berechnet. Durch die Dreiecksungleichung ist diese Definition der kartesischen Verschiebung durch d_i^* in der Definition von van de Streek und Neumann beschränkt:

$$d_i = \left| \frac{(\mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_2)}{2} (\mathbf{r}_{1_i} - \mathbf{r}_{2_i}) \right| \leq \frac{1}{2} (|\mathbf{G}_1 (\mathbf{r}_{1_i} - \mathbf{r}_{2_i})| + |\mathbf{G}_2 (\mathbf{r}_{1_i} - \mathbf{r}_{2_i})|). \quad (4.2)$$

Diese Definition von d_i erlaubt es, die kartesische Verschiebung zu vektorisieren:

$$\mathbf{d}_i = \begin{pmatrix} d_x \\ d_y \\ d_z \end{pmatrix} = \frac{\mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_2}{2} (\mathbf{r}_{1_i} - \mathbf{r}_{2_i}). \quad (4.3)$$

Jetzt kann auch die Wurzel des quadratischen Mittelwertes RMS (*root mean square*) für die kartesische Verschiebung leicht definiert werden:

$$\begin{pmatrix} \text{RMS}_x \\ \text{RMS}_y \\ \text{RMS}_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_{x_i}^2}{n}} \\ \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_{y_i}^2}{n}} \\ \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_{z_i}^2}{n}} \end{pmatrix}. \quad (4.4)$$

Diese richtungsabhängigen RMS_i -Werte hängen mit dem Gesamt-RMS-Wert durch folgende Beziehung zusammen:

$$\text{RMS} = \sqrt{\text{RMS}_x^2 + \text{RMS}_y^2 + \text{RMS}_z^2}. \quad (4.5)$$

Dieser RMS-Wert ist überdies auch durch den RMS^* -Wert von van de Streek und Neumann [139] beschränkt, was sich auch durch Gleichung 4.2 ergibt:

$$\begin{aligned} \text{RMS} &= \sqrt{\text{RMS}_x^2 + \text{RMS}_y^2 + \text{RMS}_z^2} \\ &= \sqrt{\left(\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_{x_i}^2}{n}} \right)^2 + \left(\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_{y_i}^2}{n}} \right)^2 + \left(\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_{z_i}^2}{n}} \right)^2} \\ &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_{x_i}^2}{n} + \frac{\sum_{i=1}^n d_{y_i}^2}{n} + \frac{\sum_{i=1}^n d_{z_i}^2}{n}} \\ &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_{x_i}^2 + d_{y_i}^2 + d_{z_i}^2}{n}} \\ &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \mathbf{d}_i^2}{n}} \\ &\leq \text{RMS}^* = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \mathbf{d}_i^{*2}}{n}}. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Die RMS-Werte, die in dieser Arbeit berechnet wurden, unterscheiden sich im Rahmen der gezeigten Genauigkeit nicht von denen nach van de Streek und Neumann. Damit kann auch deren ermittelter RMS^* -Wert zwischen experimenteller (Einkristallröntgenbeugung) und theoretischer Kristallstruktur (ohne Einbeziehung der H-Atome) von 0.25 Å, welcher bei Überschreitung inkorrekte Kristallstrukturen anzeigt, weiterhin Verwendung finden [139].

In der für diese Arbeit implementierten Berechnung des RMS-Wertes werden im Gegensatz zur Masterarbeit nun kleine Unterschiede im geometrischen Schwer-

punkt der zu vergleichenden Strukturen korrigiert; zudem wird damit folgende Bedingung für die Schwerpunkte der zu vergleichenden Strukturen 1 und 2 vorausgesetzt:

$$\frac{\sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_2}{2} (\mathbf{r}_{1_i})}{n} \approx \frac{\sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_2}{2} (\mathbf{r}_{2_i})}{n}. \quad (4.7)$$

Bisher wurde die Erfüllung dieser Bedingung vor der Berechnung des RMS-Wertes überprüft, und nur bei vernachlässigbaren Abweichungen wurde der RMS-Wert anschließend berechnet. Eine Korrektur kleiner Abweichungen von obiger Bedingung wurde zuvor nicht durchgeführt.

INTERMOLEKULARE
WECHSELWIRKUNGEN IN
MOLEKÜLKRYSTALLEN

5. TETRELBRÜCKEN IN UNENDLICHEN KETTEN UND IHRE ROLLE FÜR DIE KRISTALLSTABILISIERUNG

5.1. Veröffentlichung

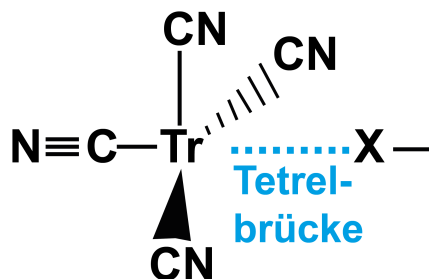
Dieses Kapitel wurde in Referenz [140] veröffentlicht.

5.2. Einleitung

Intermolekulare Wechselwirkungen, die keine Wasserstoffbrücken sind, z.B. Tetrelbrücken, spielen eine entscheidende Rolle beim Verstehen und künftig hoffentlich beim Design von Kristallstrukturen [1, 38, 141, 142]. Eine Tetrelbrücke ist eine schwache Wechselwirkung zwischen einem kovalent gebundenen Tetrelatom Tr mit Edelgaskonfiguration auf der einen Seite und einem Akzeptoratom X auf der anderen Seite. Dies ist in Schema 5.1 dargestellt.

Tetrelbrücken wurden schon seit langer Zeit sowohl experimentell [143, 144] als auch theoretisch [145, 146] untersucht. Es gab bereits zahlreiche Untersuchungen von Molekülen mit σ -Löchern [147, 148], die solche Tetrelbrücken ausbilden können, ihrer Energetik [149, 150], ihrer Rolle in der organischen Chemie [38, 151], ihrem Wechselspiel miteinander (Kooperativität) [26, 27] und mit anderen σ -Loch-

Wechselwirkungen [152, 153]. Es gibt auch Studien bezüglich ihrer Bedeutung für Kristalle [38, 141, 142]. Bisher wurden solche Rechnungen in der Gasphase als Clusterrechnungen durchgeführt.

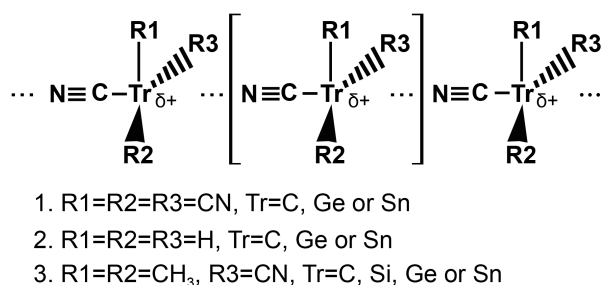


Schema 5.1.: Darstellung einer Tetrelbrücke zwischen einem Tetrelcyanid-Molekül ($\text{Tr}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) und einem Akzeptoratom X. Mit Erlaubnis angepasst von Referenz [140]. Copyright 2017 American Chemical Society.

Darüber hinaus gibt es zahlreiche Untersuchungen, die sich mit der Wichtigkeit gerichteter intermolekularer Wechselwirkungen im Vergleich zu nichtgerichteten Wechselwirkungen in Kristallen beschäftigen [154–158]. Es wurde bereits die Lücke zwischen solchen Gasphasenrechnungen und Festkörperrechnungen bezüglich der Kooperativität von Pniktogen-, Chalkogen- und Halogenbrücken von verbundenen $\text{X}(\text{CN})_y$ -Molekülen (X = Pniktogen-, Chalkogen-, oder Halogenatom, $y = 1 - 3$) mit Hilfe eines unendlichen Kettenmodells geschlossen [25]. Ungefähr gleichzeitig wurde die Chemie von $\text{X}(\text{CN})_3$ -Spezies (X = Pniktogen) und ihrer Anionen im Rahmen von Experimenten untersucht [159, 160]. Weiterhin wurden Chalkogen-, Halogen- und Wasserstoffbrücken bezüglich ihrer Kooperativität direkt im Kristall quantenchemisch untersucht [32–34]. Außerdem wurde ihre Wichtigkeit für die Kristallstabilisierung durch gedankliches Zerschneiden des Kristalls in Monomere, Dimere, Ketten und Schichten bestimmt. Diese Zerlegungsmethode erlaubte es derweil zudem, zwischen verschiedenen Strukturmodellen für α -Chitin zu unterscheiden [161]. Darüber hinaus wurde diese Methode erfolgreich für die Identifizierung

neuer Substrate für Molekularstrahlepitaxie (ein Verfahren zur Herstellung dünner Schichten) eingesetzt [162].

In Rahmen dieser Arbeit wurden nun die Wechselwirkungsenergien und Kooperativitäten von Tetrelbrücken zum ersten Mal mittels eines unendlichen Kettenmodells untersucht. Außerdem wurde ihre Bedeutung für die Kristallstabilisierung in Form von Wechselwirkungsenergien betrachtet. Um die Arbeit übersichtlich zu gestalten und auch in Übereinstimmung mit den vorherigen Untersuchungen von anderen σ -Loch-Wechselwirkungen [25], wurden nur Tetrelbrücken zwischen einem Tetrelatom (Tr) und einem Stickstoffatom (N) betrachtet. Die ausgesuchten Systeme für die Untersuchung in unendlichen Kettenmodellen sind in Schema 5.2 abgebildet. Die Wahl ist davon beeinflusst, dass einige der Moleküle Kristalle bilden, die mittels Tetrelbrücken stabilisiert werden ($\text{C}(\text{CN})_4$ [30], $(\text{CH}_3)_2\text{Tr}(\text{CN})_2$ mit $\text{Tr} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ [31]). Zwei Moleküle und ihre mittels Tetrelbrücken verbundenen endlichen Ketten wurden schon bezüglich ihrer Kooperativität im Rahmen von Clusterrechnungen untersucht (H_3CCN [26], H_3SiCN [27]), sodass auch höhere und niedrigere Homologe solcher Moleküle hier betrachtet werden. Schließlich wird die Bedeutung der Tetrelbrücken für die zuvor genannten Kristallstrukturen diskutiert.



Schema 5.2.: Unendliche Molekülketten, deren Moleküle mittels Tetrelbrücken verbunden sind. Mit Erlaubnis angepasst von Referenz [140]. Copyright 2017 American Chemical Society.

5.3. Theorie

In diesem Teil der Arbeit wurden dichtefunktionaltheoretische Rechnungen mit Hilfe von VASP durchgeführt [84–87]. Das meta-GGA-Funktional Mo6L [100] und die *Projector Augmented-Wave*-Methode [92, 163] wurden verwendet. Das Mo6L-Funktional wurde zuvor bereits eingesetzt, um Wechselwirkungsenergien von Tetrelbrücken zu berechnen [164], da es in einer vorherigen Studie für verschiedene nicht kovalent gebundene Dimere im Vergleich einer Reihe anderer DFT-Funktionale die besten Ergebnisse bezüglich Wechselwirkungsenergie und Struktur ergab [165]. Wenn nicht anders erwähnt, beziehen sich die Rechnungen auf dieses Theorieniveau. Für Testrechnungen wurde auch das PBE-Funktional mit der D3-Dispersionskorrektur (PBE+D3) verwendet [89, 105]. Die kinetische Abschneideenergie für die Entwicklung nach ebenen Wellen betrug 500 eV. Die Kettenmodelle wurden strukturell unter konstantem Volumen optimiert. Die Gitterparameter und die Atomkoordinaten wurden dabei relaxiert. Im Falle einer Strukturoptimierung der Dimere wurden lediglich die Atomkoordinaten relaxiert, die Gitterparameter blieben konstant. Wenigstens 20 Å Vakuum wurden in die Richtungen ohne Translationssymmetrie eingeführt. Das Konvergenzkriterium für alle strukturellen Optimierungen, auf denen die energetischen Untersuchungen gründen, betrug höchstens 5×10^{-3} eV/Å, das Konvergenzkriterium für die Berechnung der Elektronenstruktur höchstens 10^{-5} eV. Weiterhin wurde die *k*-Punkt-Konvergenz überprüft (siehe Tabellen A.2 und A.1 in Kapitel A im Anhang).

Alle Berechnungen der projizierten *Crystal Orbital Hamilton Population* (COHP) und deren Energieintegration (ICOHP) für die unendlichen Ketten wurden mittels Lobster 2.0 [166–169] durchgeführt. Dabei wurde eine $3 \times 1 \times 1$ -Superzelle (Vervielfältigung entlang der Kette) für die vorherigen VASP-Rechnungen verwendet.

Alle Phononenrechnungen wurden mittels Phonopy [116, 170] und der implementierten Methode der endlichen Auslenkungen [117] durchgeführt. Die endliche Auslenkung für die unendlichen Ketten wurde als 0.03 Å und diejenige für die Kristalle als 0.01 Å gewählt. Das Konvergenzkriterium für die vorherige Strukturoptimierung betrug höchstens 10^{-5} eV und das für die Berechnung der Elektronenstruktur 10^{-7} eV.

Die Wechselwirkungsenergien wurden mit der folgenden Formel ermittelt:

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{\text{Kristall/Kette/Dimer}} - nE_{\text{Monomer}}. \quad (5.1)$$

$E_{\text{Kristall/Kette/Dimer}}$ ist die Energie des Kristalls, der Kette oder des Dimers. E_{Monomer} ist die Energie des Monomers, der aus diesem Kristall, der Kette oder dem Dimer herausgeschnitten ist, und n ist die Zahl der Monomere in besagter Struktur. ΔE_{int} wird anschließend auf eine Bindung oder ein Molekül bezogen.

5.4. Ergebnisse und Diskussion

5.4.1. Unendliche Molekülketten

Ich beginne mit den strukturell optimierten unendlichen eindimensionalen Ketten. Als erste Näherung zur Berechnung der Kooperativität wurde ein Molekül innerhalb der Wiederholungseinheit (siehe Schema 5.2) genutzt. Die Ketten aus $\text{Si}(\text{CN})_4$ - und H_3SiCN -Molekülen konnten nicht in die Untersuchung der Kooperativität der $\text{Tr} \cdots \text{N}$ -Bindung einbezogen werden, da die Ketten nicht so optimiert werden konnten, dass die intermolekulare $\text{Si} \cdots \text{N}$ -Bindung länger als die $\text{Si}-\text{C}$ -Bindung ist. Wie zuvor erwähnt, wurde die Kooperativität von Tetrelbrücken in endlichen

5. Tetrelbrücken in unendlichen Ketten und ihre Rolle für die Kristallstabilisierung

Ketten aus H_3SiCN -Molekülen bereits untersucht [27]. Darüber hinaus wurde die Kooperativität und energetische Stabilisierung innerhalb der Kette aus H_3SiNC -Molekülen, in welcher die CN-Gruppe umgedreht ist, sodass eine intramolekulare Si–N-Bindung vorliegt, ebenfalls untersucht. In Übereinstimmung mit den hier gefundenen Resultaten zeigte sich in diesen computerchemischen Untersuchungen, dass die Gesamtstabilisierung der H_3SiNC -Ketten tatsächlich größer ist als die der H_3SiCN -Ketten.

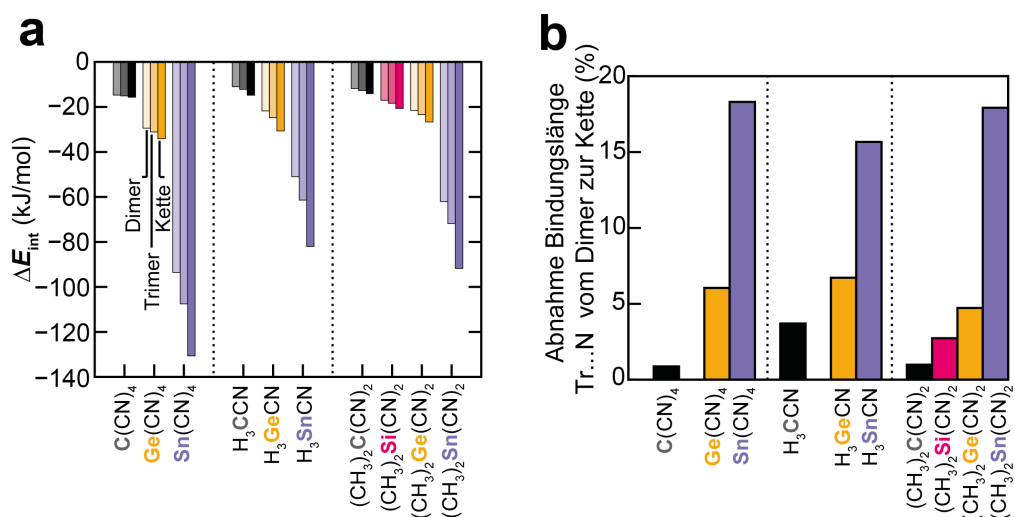


Abbildung 5.1.: a) Wechselwirkungsenergie der Dimere, Trimere und Ketten, deren Moleküle mittels Tetrelbrücken verbunden sind. Die Wechselwirkungsenergie ist auf eine Tetrelbrücke bezogen. b) Verkürzung der Tr...N-Bindungslänge (in Prozent) beim Übergang vom Dimer zur Kette. Mit Erlaubnis angepasst von Referenz [140]. Copyright 2017 American Chemical Society.

Die Wechselwirkungsenergien von Dimeren, Trimeren und Ketten aller anderen Systeme sind in Abbildung 5.1 gezeigt. Die Wechselwirkungsenergien und Kooperativitäten wachsen für alle Kettentypen von C zu Sn. Diese Tendenz wurde schon für Pniktogen-, Chalkogen- und Halogenbrücken von $\text{X}(\text{CN})_y$ -Molekülen [25] und für andere Tetrelbrücken in neutralen Komplexen gefunden [141, 149]. Wie erwartet sind die Tetrelbrücken, die durch $\text{Tr}(\text{CN})_4$ gebildet werden, durch die große

Anzahl elektronegativer Gruppen die stärksten. Zudem schrumpfen die $\text{Tr} \cdots \text{N}$ -Bindungslängen stärker für Systeme, die Sn enthalten, als für Systeme, die andere Tetrele enthalten (siehe Abbildung 5.1). Die Dimerstrukturen wurden bei der Untersuchung der Bindungslängen optimiert, nicht aber bei der energetischen Untersuchung.

Erstaunlicherweise unterscheidet sich die $\text{Sn} \cdots \text{N}$ -Wechselwirkung bezüglich ihrer Wechselwirkungsenergien und des Schrumpfens ihrer Bindungslänge deutlich von allen anderen Tetrelbrücken. Diese Tendenz wurde auch für die $\text{Tr}(\text{CN})_4$ -Ketten auf dem PBE+D₃/PAW-Niveau reproduziert, um sicherzugehen, dass diese Anomalie nicht nur ein Effekt eines spezifischen Funktionals ist. Mehr numerische Details finden sich im Anhang in Kapitel A. Später wird diese Eigenschaft noch genauer betrachtet.

Um die Qualität des hier verwendeten Kettenmodells zu untersuchen, wird die Phononenzustandsdichte (PDOS) der untersuchten $\text{Tr}(\text{CN})_4$ -Ketten berechnet. Weil alle PDOS ähnlich aussehen, wird nur die PDOS der $\text{Sn}(\text{CN})_4$ -Kette in Abbildung 5.2 gezeigt, die anderen sind in Abbildung A.1 im Anhang zu finden. Es gibt nur eine Phononenmode, die dynamische Instabilität vorhersagt. Diese Mode ist ebenfalls schematisch in Abbildung 5.2 dargestellt: Benachbarte Moleküle rotieren in entgegengesetzten Richtungen um eine Achse, die durch die Tetrelbrücke gebildet wird. Diese Imaginärmode ist nicht überraschend, da die Endgruppen der verschiedenen Moleküle, die die Kette bilden, sich gegenseitig vermeiden. Das ist natürlich bekannt durch die ekliptischen und gestaffelten Konformationen der Alkan-Stereochemie. Zusammenfassend sind die Ketten mit nur einem Molekül in der Wiederholungseinheit zufriedenstellend optimiert, da es keine Imaginärmoden am Γ -Punkt gibt.

5. Tetrelbrücken in unendlichen Ketten und ihre Rolle für die Kristallstabilisierung

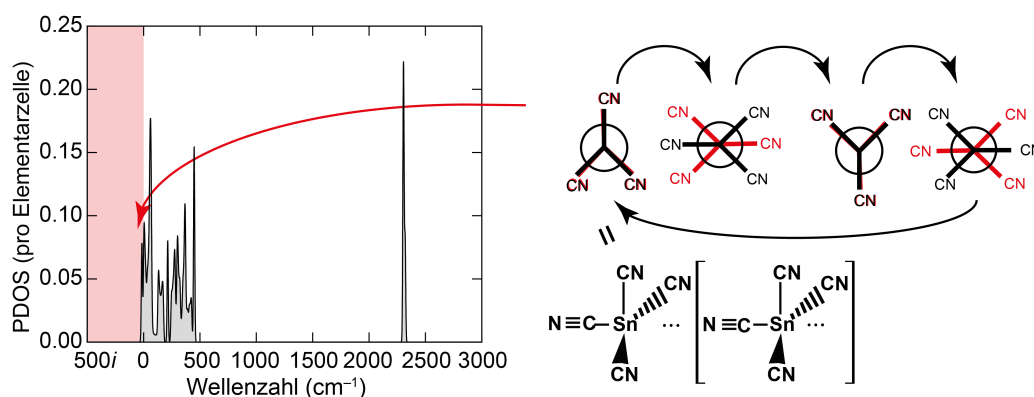


Abbildung 5.2.: PDOS für die $\text{Sn}(\text{CN})_4$ -Kette. Eine Imaginärmode ist sichtbar, die dynamische Instabilität andeutet. Letztere ist rechts in einer $2 \times 1 \times 1$ -Superzelle in einer Newman-ähnlichen Projektion dargestellt. In dieser Projektion sind die Molekülketten aus $\text{Sn}(\text{CN})_4$ -Molekülen entlang der $\text{Sn} \cdots \text{N}$ -Bindungen dargestellt. Mit Erlaubnis angepasst von Referenz [140]. Copyright 2017 American Chemical Society.

Die deutlich stärkeren Wechselwirkungsenergien für die Sn-Moleküle und die kurzen $\text{Sn} \cdots \text{N}$ -Bindungen lassen annehmen, dass sich der Wechselwirkungscharakter von C zu Sn möglicherweise ändert. Deshalb werden nun die kovalenten Bindungen in den Ketten von $\text{C}(\text{CN})_4$, $\text{Ge}(\text{CN})_4$ und $\text{Sn}(\text{CN})_4$ mit Hilfe von integrierten COHP-Werten (ICOHP-Werten) quantifiziert, die sich auf die $\text{Tr} \cdots \text{N}$ - und die $\text{Tr}-\text{C}$ -Bindungen beziehen. Weil die ICOHP den individuellen Bindungsbeitrag zur Summe der Kohn-Sham-Eigenwerte darstellt, mag sie möglicherweise als einfache Größe zur Messung der Kovalenz dienen. Ein weiterer Vorteil dieser Größe ist es, dass tatsächlich die Bindung zwischen zwei Atomen und nicht zwischen zwei Fragmenten untersucht wird. Die berechneten Werte sind in Abbildung 5.3a gezeigt. Der ICOHP-Wert der $\text{Sn} \cdots \text{N}$ -Tetrelbrücke erreicht ungefähr $\frac{3}{4}$ des Wertes der regulären $\text{Sn}-\text{C}$ -Einfachbindung, was eine signifikante Wechselwirkung anzeigt. Außerdem liegen die ICOHP-Werte für $\text{Sn} \cdots \text{N}$ -Bindungen im Bereich von starken Wasserstoffbrücken [171]. Eine ähnliche Tendenz kann gezeigt werden, wenn die Wechselwirkungsenergien pro Bindung zwischen verschiedenen Teilen der Ketten betrachtet werden (Abbildung 5.3b). Um das zu untersuchen, wurden

verschiedene Monomere aus der Kette ausgeschnitten, die in Schema 5.3 dargestellt sind, ohne dass die Struktur sonst verändert wurde. Letzteres ist natürlich nur theoretisch möglich. Obwohl die ICOHP-Werte und Wechselwirkungsenergien unterschiedliche Größenordnungen aufweisen, zeigen sie die gleiche Tendenz: Die kovalenten Tr–C-Einfachbindungen und die Tr···N-Bindungen liegen energetisch in einer ähnlichen Größenordnung für Tr=Sn, aber nicht für Tr=C. Wie erwartet zeigt die schwächste Wechselwirkung, C···N, einen ICOHP-Wert von null, weil eine schwache Dispersionswechselwirkung, aber keine kovalente Wechselwirkung zwischen C und N existiert.

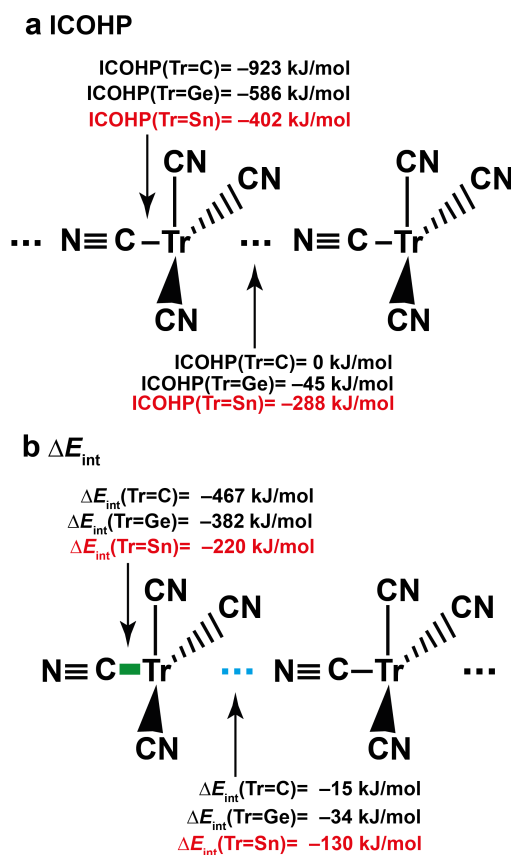
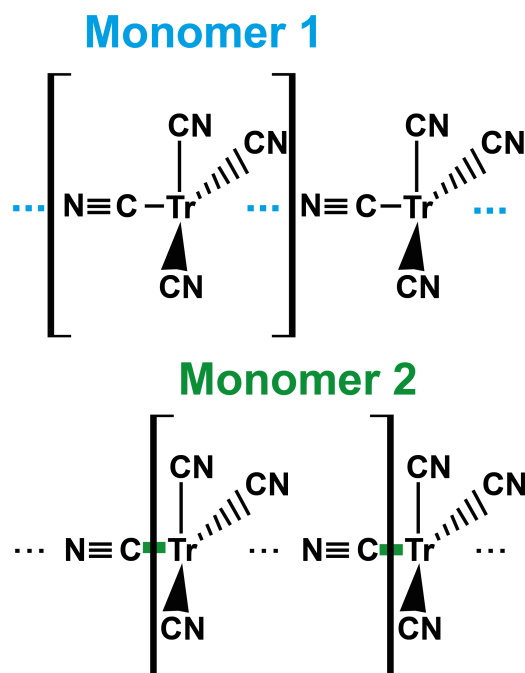


Abbildung 5.3.: a) ICOHP-Werte für relevante Bindungen der $\text{C}(\text{CN})_4^-$, $\text{Ge}(\text{CN})_4^-$ und $\text{Sn}(\text{CN})_4^-$ -Ketten und b) Wechselwirkungsenergien in den gleichen Ketten, die durch das Zerschneiden in verschiedene Monomere und Dimere erhalten wurden. Mit Erlaubnis angepasst von Referenz [140]. Copyright 2017 American Chemical Society.



Schema 5.3.: Monomere, die aus mittels Tetrelbrücken stabilisierten Molekülketten ausgeschnitten wurden, um die Wechselwirkungsenergien der $\text{Tr} \cdots \text{N}$ -Bindung (Monomer 1, blau) und der intramolekularen $\text{Tr}-\text{C}$ -Bindung (Monomer 2, grün) zu untersuchen. Mit Erlaubnis angepasst von Referenz [140]. Copyright 2017 American Chemical Society.

Insgesamt steigt sowohl die Kooperativität als auch die Kovalenz für die $\text{Tr} \cdots \text{N}$ -Bindungen von C zu Sn, wenn man in der Hauptgruppe nach unten schreitet. Dies spiegelt sich auch darin wider, dass die Bindungen für diese Verbindungen vom Dimer zur Kette hin stärker verkürzen.

Es folgen Untersuchungen von Tetrelbrücken und ihrer Bedeutung innerhalb von Kristallen.

5.4.2. Kristallstruktur von $\text{C}(\text{CN})_4$

Die experimentelle Kristallstruktur von $\text{C}(\text{CN})_4$ enthält zwei verschiedene Typen von mittels Tetrelbrücken stabilisierten Molekülketten [30], was in Abbildung 5.4

gezeigt wird. Britton [30], der die Kristallstruktur von $\text{C}(\text{CN})_4$ schon im Jahr 1974 bestimmt hatte, verglich sie mit dem alternativen SiF_4 -Strukturtyp [172] (siehe Abbildung 5.4). Er nahm an, dass die dichtere Packung der Ketten in der experimentellen $\text{C}(\text{CN})_4$ -Struktur möglicherweise für die Tatsache verantwortlich ist, dass die SiF_4 -Struktur nicht eingenommen wird. Mehr als vier Jahrzehnte später können nun beide Strukturen einfach energetisch verglichen und ihre PDOS berechnet werden. Wie erwartet ist die experimentell berichtete Struktur energetisch mehr als 10 kJ/mol pro Molekül stabiler als die alternative SiF_4 -Struktur, woraus gefolgert werden kann, dass die strukturelle Präferenz energetisch begründet ist. Zusätzlich zeigt $\text{C}(\text{CN})_4$ in der SiF_4 -Struktur Imaginärmoden (auch am Γ -Punkt; siehe Abbildung 5.4, rechts), wohingegen die optimierte experimentelle Struktur keine zeigt (Abbildung 5.4, links). Letzteres offenbart dynamische Stabilität.

Es gibt einen weiteren, eher chemischen Weg, die strukturellen Alternativen zu betrachten. In beiden Strukturtypen, $[\text{C}(\text{CN})_4]$ und $[\text{SiF}_4]$, gibt es vier Tetrelbrücken (8 halbe Bindungen) pro $\text{C}(\text{CN})_4$ -Molekül. Diese Kristalle wurden in diejenigen Ketten zerschnitten, die durch die Tetrelbrücken stabilisiert sind, und die Wechselwirkungsenergien der Moleküle im Kristall und in den Ketten wurden ohne weitere Optimierung der Ketten verglichen (Abbildung 5.5). In beiden Kristallen gibt es offensichtlich Wechselwirkungen über die Tetrelbrücken in den Molekülketten hinaus (markiert durch *Über Ketten hinaus*, $\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{int,Kristall}} - 4 \times \Delta E_{\text{int,Kette}}$). Die Wechselwirkungsenergie im experimentellen $\text{C}(\text{CN})_4$ -Typ, die nicht von Tetrelbrücken stammt, ist deutlich größer als die im SiF_4 -Typ. Wie schon von Britton auf der Basis von Bindungslängen allein gefolgert wurde [30], sind Tetrelbrücken der Ketten im $\text{C}(\text{CN})_4$ -Typ weniger stark als im SiF_4 -Typ. Man kann sagen, dass die Tetrelbrücken von $\text{C}(\text{CN})_4$ im SiF_4 -Typ nahezu optimiert sind, wenn man sie mit der idealen Kette vergleicht; die Energiedifferenz beträgt nur 2 kJ/mol. Der ener-

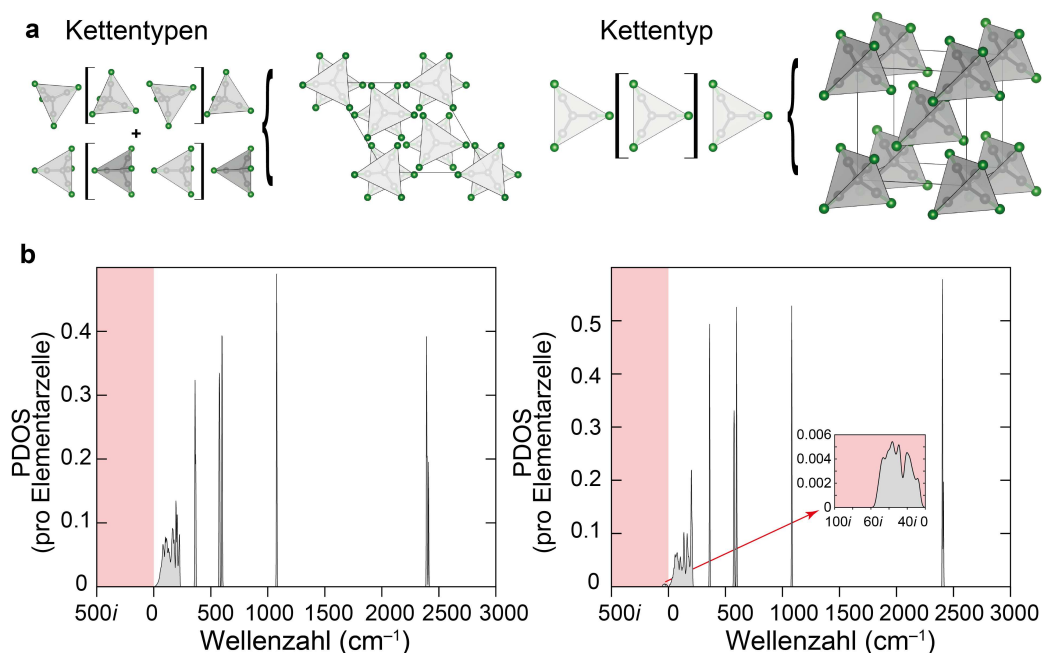


Abbildung 5.4.: (Links): a) Kristallstruktur von $C(CN)_4$, die aus zwei verschiedenen Kettentypen aufgebaut ist [30]. Die Stickstoffatome sind durch Tetraeder verbunden, welche den Vergleich der Ketten erleichtern sollen. b) PDOS für $C(CN)_4$ ohne Imaginärmoden, was dynamische Stabilität anzeigt. (Rechts) Wie zuvor, nur unter der Annahme, dass $C(CN)_4$ in der SiF_4 -Struktur [172] kristallisiert. Alle Kristallstrukturen wurden mittels VESTA visualisiert [123]. Mit Erlaubnis angepasst von Referenz [140]. Copyright 2017 American Chemical Society.

getische Gewinn für $C(CN)_4$, der seinen eigenen Strukturtyp annimmt, stammt hauptsächlich aus den Wechselwirkungen, die über die gerichteten Wechselwirkungen hinausgehen, sodass die günstige Packung der Ketten der Hauptgrund für die Stabilisierung ist. Natürlich spiegelt sich die dichtere Packung auch in einem kleineren Volumen der optimierten experimentellen $C(CN)_4$ -Struktur gegenüber der diskutierten Strukturalternative wider (120 statt 142 $\text{\AA}^3$ pro Molekül). Bei Molekülkristallen können Packungsenergien vielfach größer sein als die Energien, die aus gerichteten Kontakten stammen, und stellen sich als sehr wichtig für die eingenommene Kristallstruktur heraus [3, 155].

Damit erlaubt das Zerschneiden des Kristalls, energetisch zu erklären, warum die experimentelle und nicht die alternative SiF_4 -Struktur eingenommen wird. Da-

bei wurde die Packung der Moleküle mit Hilfe einer Wechselwirkungsenergie quantifiziert. Außerdem kann die Wichtigkeit der Tetrelbrücken für eine spezielle Kristallstruktur so bestimmt werden. Obgleich die Tetrelbrücken hier nicht entscheidend dafür sind, welche Kristallstruktur eingenommen wird, erreicht die Wechselwirkungsenergie der durch sie stabilisierten Ketten 55 % der Gesamtstabilisierungsenergie und sie sind damit nichtsdestoweniger wichtig für die energetische Stabilisierung des Kristalls.

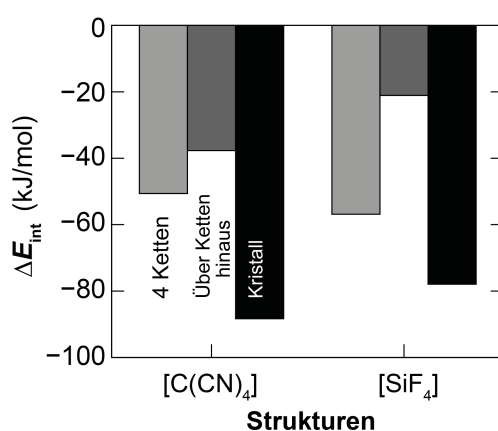


Abbildung 5.5.: Wechselwirkungsenergien pro Molekül für zwei mögliche Strukturen von $C(CN)_4$. Dabei wird die Gesamtwechselwirkungsenergie im Kristall (*Kristall*) in die Wechselwirkungsenergien innerhalb der Ketten (*4 Ketten*) und außerhalb der Ketten (*Über Ketten hinaus*) aufgeteilt. Mit Erlaubnis angepasst von Referenz [140]. Copyright 2017 American Chemical Society.

Als nächstes folgt der Vergleich zweier möglicher Modifikationen, die von den $(CH_3)_2Tr(CN)_2$ -Molekülen ($Tr = Ge, Sn$) eingenommen werden, und es wird die Bedeutung der mittels Tetrelbrücken stabilisierten Molekülketten für diese Strukturen betrachtet.

5.4.3. Vergleich der $(CH_3)_2Ge(CN)_2$ - und $(CH_3)_2Sn(CN)_2$ -Strukturen

$(CH_3)_2Ge(CN)_2$ und $(CH_3)_2Sn(CN)_2$ kristallisieren in zwei verschiedenen Kristallstrukturen, wie in Abbildung 5.6 gezeigt ist [31]. Konnert *et al.* [31] schlugen vor,

dass die stärkeren $\text{Tr} \cdots \text{N}$ -Wechselwirkungen der Sn-Verbindungen für die Tatsache, dass $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CN})_2$ nicht die Struktur von $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{CN})_2$ annimmt, verantwortlich sein könnten. Die zwei Kristallstrukturen sind beide aus Ketten von $(\text{CH}_3)_2\text{Tr}(\text{CN})_2$ -Molekülen aufgebaut, unterscheiden sich aber in der Anzahl der Kettentypen. $[(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CN})_2]$ ist aus Ketten aufgebaut, die nur ein $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CN})_2$ -Molekül in ihrer Wiederholungseinheit enthalten. Diese Ketten sind ähnlich zu denen, die im ersten Teil dieses Kapitels behandelt wurden. $[(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{CN})_2]$ weist denselben Kettentyp und einen anderen auf, der zwei Moleküle in der Wiederholungseinheit enthält. Das ist in Abbildung 5.6 dargestellt. In diesem Kapitel werden nun Konnerts Überlegungen mittels der Berechnung von Gesamtenergien unterstützt.

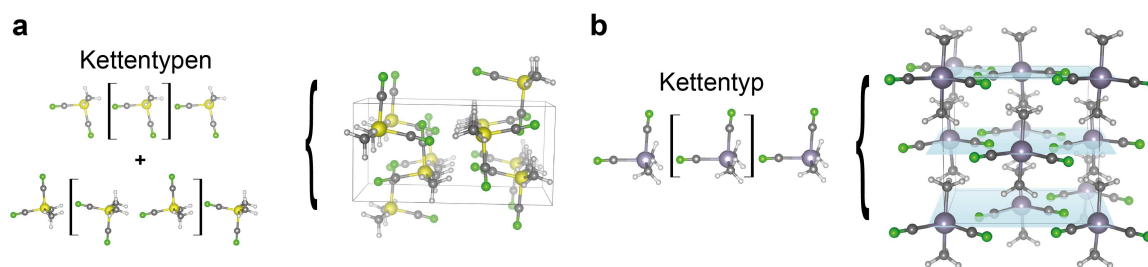


Abbildung 5.6.: a) $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{CN})_2$ -Struktur und die enthaltenen Ketten, deren Moleküle mittels Tetrelbrücken verbunden sind. b) Wie zuvor, nur für $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CN})_2$. Mit Erlaubnis angepasst von Referenz [140]. Copyright 2017 American Chemical Society.

Die Ge-Struktur und die Sn-Struktur dienten als Ausgangspunkte und es wurde jeweils das andere Element in diese Strukturen eingesetzt. Dann wurden alle vier Strukturen optimiert. Dazu mussten zunächst die Positionen der H-Atome erraten werden. Dies sollte hier aber keine besondere Rolle spielen. Außerdem sollten die durch Strukturoptimierung erhaltenen Positionen, wie bereits früher beobachtet, gut mit dem Experiment übereinstimmen [173]. Die experimentellen und die berechneten Gitterparameter sind in guter Übereinstimmung, wenn beachtet wird, dass keine Nullpunktsenergie und auch keine Temperatureffekte be-

rücksichtigt wurden (Tabelle 5.1). Nur der b -Parameter von $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CN})_2$ wird deutlich durch die Theorie unterschätzt. Seltsamerweise ist dieser experimentelle b -Wert drastisch größer als der experimentelle Wert der isostrukturellen Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{CN})_2$, obwohl letztere mit Pb ein größeres Atom enthält (9.74(2) Å gegenüber 8.37(2) Å) [31]. Die PDOS für die experimentellen, optimierten Strukturen von $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CN})_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{CN})_2$ und auch ihre virtuellen Gegenstücke zeigen keine signifikanten Imaginärmoden. Die PDOS der optimierten experimentellen Strukturen sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Einbeziehung der H-Atome führt zu einer leicht anderen Raumgruppe für $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CN})_2$ als in der Originalpublikation [31] (klassengleiche Gruppe-Untergruppe-Beziehung: $Fmm2 \rightarrow Ccc2$). Außerdem kann Konnerts Befund, dass in allen experimentellen Phasen die $\text{Tr}-\text{CH}_3$ -Abstände immer kleiner als die $\text{Tr}-\text{CN}$ sind, bekräftigt werden. Damit untermauern die Ergebnisse der Strukturoptimierung die experimentelle Strukturbestimmung und die Zuordnung von N und C. Außerdem werden die in dieser Studie ermittelten H-Positionen durch die dynamische Stabilität der abgeleiteten Strukturen bestätigt.

Tabelle 5.1.: Vergleich experimenteller und berechneter Gitterparameter auf Mo6L-Niveau.

Parameter (Å)	Exp. (298 K)	DFT (0 K, ohne Nullpunktsenergie)
$(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{CN})_2$		
a	13.64(2)	12.69
b	7.49(1)	7.04
c	6.35(1)	6.23
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CN})_2$		
a	9.00(2)	8.98
b	9.74(2)	8.51
c	7.95(1)	7.93

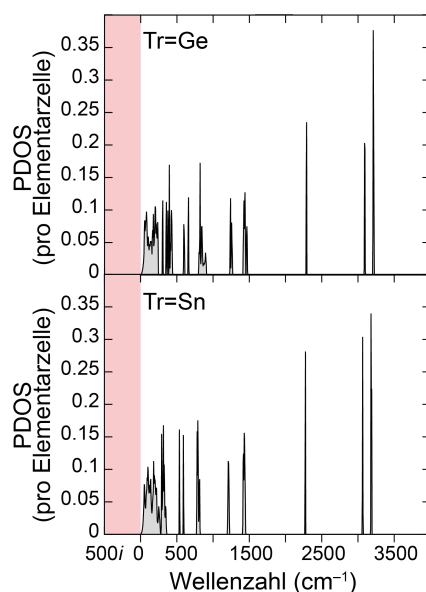


Abbildung 5.7.: PDOS für die optimierten experimentellen Strukturen von $(\text{CH}_3)_2\text{Tr}(\text{CN})_2$ ($\text{Tr} = \text{Sn}, \text{Ge}$). Die C–N-Streckschwingungen sind bei ca. 2300 cm^{-1} zu finden. Dies liegt in einem Bereich, der vergleichbar zum experimentellen Bereich ($2100\text{--}2200 \text{ cm}^{-1}$) ist, der von Konnert *et al.* gefunden wurde [31]. Mit Erlaubnis angepasst von Referenz [140]. Copyright 2017 American Chemical Society.

Diese Strukturen wurden dann in die kristallgenerierenden Ketten, deren Moleküle durch Tetrelbrücken verbunden sind, zerschnitten, wie in Abbildung 5.6 gezeigt, und es wurden ihre Wechselwirkungsenergien berechnet. Es gibt signifikante Unterschiede, die in Abbildung 5.8 gezeigt werden. In beiden Strukturen ist das Molekül an 2 Tetrelbrücken (4 halbe Bindungen) beteiligt. Beide experimentelle Strukturen sind energetisch stabiler als ihre theoretischen Gegenstücke, denn wenn $(\text{CH}_3)_2\text{Tr}(\text{CN})_2$ seine natürliche Struktur einnimmt, ist die Gesamtwechselwirkungsenergie größer. In beiden Fällen korreliert die Stabilisierung der Gesamtwechselwirkungsenergie mit signifikant stabileren Ketten, deren Moleküle mittels Tetrelbrücken verbunden sind. Die Wechselwirkungsenergien, die über die Tetrelbrücken hinausgehen, sind dagegen nahezu unbeeinflusst durch die eingenommene Struktur oder, alternativ, die Atomsorte. Nichtsdestoweniger sind die Energien, die über die Tetrelbrücken hinausgehen, leicht größer für den $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CN})_2$ -Typ.

Beim Ersetzen des Ge durch Sn nimmt der energetische Anteil der mittels Tetrelbrücken stabilisierten Ketten an der Gesamtwechselwirkungsenergie von 50 % zu 70 % zu. Hierbei sei bemerkt, dass dies im Bereich der Stabilisierung liegt, die durch Chalkogenbrücken innerhalb von Chalkogencyaniden erreicht wird (41–79 %) [34]. Außerdem erscheinen die Tetrelbrücken für die Veränderung der Struktur von $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{CN})_2$ zu $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CN})_2$ entscheidend.

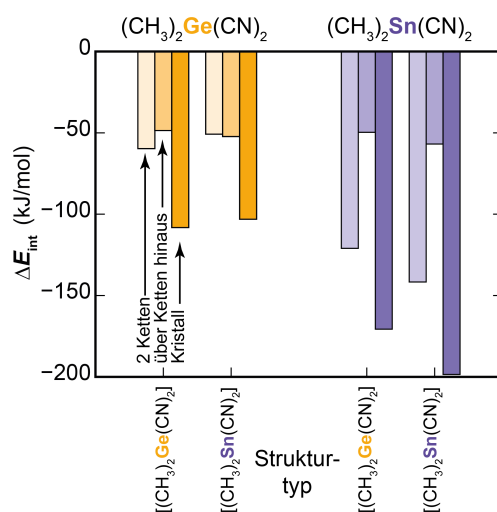


Abbildung 5.8.: Wechselwirkungsenergie pro Molekül für $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{CN})_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CN})_2$ in den experimentellen Strukturen von sowohl $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{CN})_2$ als auch $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CN})_2$. Die Stabilisierung der Ketten aus Molekülen, die mittels Tetrelbrücken verbunden sind, korreliert mit der Gesamtstabilisierung der Struktur; deshalb erscheinen die mittels Tetrelbrücken stabilisierten Ketten verantwortlich für die verschiedenen eingenommenen Strukturen. Mit Erlaubnis angepasst von Referenz [140]. Copyright 2017 American Chemical Society.

5.5. Zusammenfassung

Ähnlich Pniktogen-, Chalkogen- und Halogenbrücken zeigen auch Tetrelbrücken vom Typ $\text{Tr} \cdots \text{N}$ Kooperativität in unendlichen Ketten, wobei die Tetrelbrücken um bis zu 60 % verstärkt werden. Die Tetrelbrücken von Sn sind signifikant kürzer und stärker als diejenigen, die von Ge, Si oder C gebildet werden. Außerdem ist

eine stärkere Kovalenz zu finden, was anhand von ICOHP-Werten gezeigt wurde. Darüber hinaus spielen Tetrelbrücken eine signifikante Rolle in der Kristallstabilisierung, weil die energetische Stabilisierung durch die Tetrelbrücken in Einzelfällen bis zu 70 % der Gesamtkristallstabilisierung betragen kann, wobei das durch Beteiligung der stark elektronenziehenden CN-Gruppe ein Ausnahmebeispiel sein könnte. Nach meinen Recherchen wurde dieser Anteil an der Kristallstabilisierung für Tetrelbrücken bisher nicht berechnet. Solche Studien an größeren Datensätzen könnten mehr Erkenntnisse darüber bringen, wie wichtig gerichtete Wechselwirkungen wie Tetrelbrücken für die Kristallstabilisierung sind. Bindungslängen allein können solche Informationen nicht liefern. Außerdem wurde gezeigt, dass Ketten, die durch Tetrelbrücken stabilisiert sind, entscheidend für die Struktur sein können, die durch die Moleküle eingenommen wird. Zudem sind die experimentellen Strukturen von $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{CN})_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CN})_2$ dynamisch stabil, und die bisher unbekannten H-Positionen wurden theoretisch bestimmt. Die experimentelle Struktur des $\text{C}(\text{CN})_4$ ist ebenfalls dynamisch stabil.

6. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK ZU „INTERMOLEKULARE WECHSELWIRKUNGEN“

Tetrelbrücken zeigen in unendlichen Ketten aus $X(\text{CN})_y$ -Molekülen ähnlich wie Halogen-, Chalkogen- und Pniktogenbrücken starke Kooperativität. Innerhalb der Hauptgruppe nehmen sowohl die Kooperativität als auch die Wechselwirkungsenergien der jeweiligen intermolekularen Bindungen mit steigender Periode zu. Anhand von ICOHP-Werten wurde erstmals gezeigt, dass dies auch mit einer Zunahme der Kovalenz einhergeht.

Diese Kettenmotive treten auch in Kristallstrukturen auf. Für Tetrelbrücken wurde gezeigt, dass sie einen großen Anteil an der Kristallstabilisierung haben (bis zu 70 %). Natürlich konkurrieren diese gerichteten Wechselwirkungen auch immer mit anderen, eher diffusen Interaktionen zwischen den Molekülen im Kristall. Hierbei spielt die Packung der Moleküle eine entscheidende Rolle. Mit der in dieser Arbeit angewandten Zerlegung der Kristalle in niederdimensionale Fragmente kann nachvollzogen werden, ob gerichtete Wechselwirkungen in Kristallstrukturen wirklich eine entscheidende Bedeutung haben und beispielsweise für die Bildung bestimmter Strukturen verantwortlich sind. Dies wurde an den Beispielen $\text{C}(\text{CN})_4$, $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{CN})_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CN})_2$ gezeigt. $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{CN})_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CN})_2$ weisen experimentell unterschiedliche Kristallstrukturen auf. Bei diesen Beispielen

sind die Molekülketten, die mittels Tetrelbrücken stabilisiert sind, tatsächlich für die Einnahme der jeweiligen experimentellen Struktur und nicht der alternativen Struktur des Homologen verantwortlich.

Dieser Teil der Arbeit leistet also einen Beitrag zur Untersuchung der Kooperativität von Tetrelbrücken in für Kristalle geeigneteren Modellsystemen als Molekülcluster, den unendlichen Ketten, und zur Betrachtung der Bedeutung von Tetrelbrücken für die Kristallstabilität. Unendliche Ketten wurden dazu das erste Mal als Modellsysteme eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitere Möglichkeiten aufgezeigt, für Kristalle relevante σ -Loch-Wechselwirkungen zu untersuchen. Zukünftig ist eine systematische Studie an vielen verschiedenen Kristallen denkbar, um statistisch aussagekräftige Schlüsse über die Bedeutung von Tetrelbrücken in Kristallstrukturen zu treffen. Bisherige Untersuchungen stützten sich auf die absolute Wechselwirkungsenergie der Tetrelbrücken ohne Vergleich zur Gesamtwechselwirkungsenergie im Kristall. Nur durch den in dieser Arbeit erstmals durchgeführten Vergleich zur Gesamtwechselwirkungsenergie ist aber die tatsächliche Relevanz der Tetrelbrücke für die Kristallstabilisierung abschätzbar.

THERMISCHE BEWEGUNG IN
MOLEKÜLKRYSTALLEN UND
METALLOORGANISCHEN
VERBINDUNGEN

7. HARMONISCHE NÄHERUNG

7.1. Einsatztemperatur der harmonischen Näherung am Beispiel Pentachlorpyridin

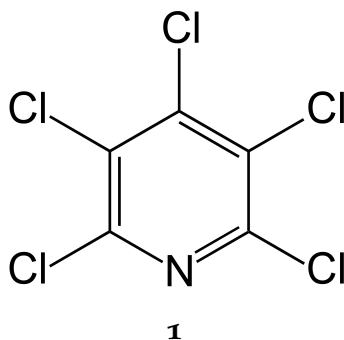
7.1.1. Veröffentlichung

Dieses Kapitel wurde bereits in Referenz [101] veröffentlicht.

7.1.2. Einleitung

Häufig wurden berechnete anisotrope Auslenkungsparameter (ADPs) [74,75] mit Neutronenbeugungsdaten verglichen, was meist nötig war, weil viele der bisher untersuchten Verbindungen H-Atome enthielten. Konventionelle Röntgenbeugungsdaten, die mittels sphärischer Streufaktoren ausgewertet werden, können keine genügend präzisen H-ADPs liefern [57]. Asphärische Streufaktoren, die auf Invariomen basieren, können das Ergebnis zum Beispiel verbessern [174–176], aber die Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter bei peripheren H-Atomen würde immer noch zu hohen Standardabweichungen führen. Auch das *Hirshfeld Atom Refinement*, eine weitere Möglichkeit, asphärische Streufaktoren zu erhalten, liefert trotz zuverlässiger H-Positionen keine hochwertigen H-ADPs [177].

Um diesem bekannten Problem der Röntgenbeugung entgegenzuwirken, wurde für den folgenden Vergleich experimenteller und berechneter ADPs bei verschiedenen Temperaturen eine Verbindung gesucht, die keine H-Atome enthält. Bisherige Studien waren auf wenige Temperaturen beschränkt [74,75], da nicht genügend Referenzdaten zur Verfügung standen. Die Messzeit für Neutronenbeugungsexperimente ist knapp, und diese Experimente werden deshalb meist nur bei wenigen Temperaturen durchgeführt. Die für dieses Kapitel zur Ermittlung der Vergleichsdaten verwendete Röntgenbeugung ermöglicht hingegen den vergleichsweise leichten Zugang zu ADPs bei mehreren Temperaturen. Es wurden zudem mehrere dispersionskorrigierte DFT-Methoden (DFT+D-Methoden) eingesetzt, um die ADPs zu berechnen. Ein solcher Vergleich verschiedener DFT+D-Methoden zur ADP-Berechnung war in vorangegangenen Arbeiten ebenfalls nicht erfolgt [74,75]



Das Testsystem im folgenden Kapitel ist Pentachloropyridin (Cl_5py , **1**). Es enthält den Anforderungen entsprechend nur solche Elemente, deren ADPs zuverlässig mittels Röntgenbeugungsexperimenten bestimmt werden können. Außerdem befinden sich die stärksten Streuzentren bezüglich Röntgenstrahlen, die Cl-Atome, in der Peripherie des Moleküls und sollten damit nicht nur die verlässlichsten ADPs liefern, sondern auch die größte Temperaturabhängigkeit zeigen. Darüber hinaus sind alle fünf Cl-Atome in Cl_5py als Funktion der Molekülpackung symmetriever-

schieden, und deren ADPs liefern deshalb einen großen Vergleichsdatensatz. Um den genauen Temperaturbereich zu ermitteln, in dem die harmonische Gitterdynamik verlässlich einsetzbar ist, eignet sich dieses Testsystem also hervorragend.

Der Temperaturbereich, der in diesen Vergleich einbezogen wurde, erstreckt sich von 100 bis 300 K. Die Obergrenze ergibt sich durch den Schmelzpunkt des Cl_5py von ca. 120°C ($\approx 393\text{ K}$). Ferner weist die hier zum Vergleich verwendete monokline Modifikation des Cl_5py in diesem Bereich keinen Phasenübergang auf. Die Auswahl dieser Modifikation wird später noch weiter begründet. Dieser Temperaturbereich ist üblich für strukturelle Untersuchungen im Bereich der Kristallstrukturen aus kleinen organischen Molekülen oder metallischen Verbindungen, denn ca. 60 % der Strukturen in der *Cambridge Structural Database* [178] im Jahre 2014 wurden aus Messungen bei 200 K oder weniger erhalten. Damit ist dieser Temperaturbereich auch für andere Untersuchungen an Molekulkristallen oder metallorganischen Verbindungen relevant.

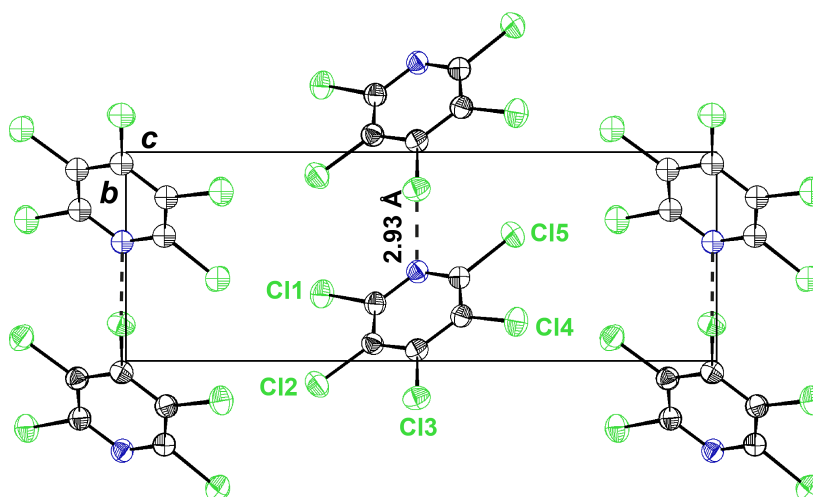


Abbildung 7.1.: Kristallstruktur der monoklinen Modifikation des Pentachlorpyridins bei 100 K [101]. Die thermischen Ellipsoide werden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 % gezeigt. Die kürzesten intermolekularen $\text{N} \cdots \text{Cl}$ -Bindungen sind hier mittels gestrichelter Linien markiert. Die Darstellungen der Kristallstrukturen wurden mit Diamond [55] erstellt.

Cl_5py kristallisiert experimentell in zwei unterschiedlichen Modifikationen. Dies wurde schon 1973 von Rossell und Scott [179] beschrieben. Für den hier geplanten Vergleich mit DFT+D-Rechnungen eignet sich die monokline Modifikation deutlich besser als die tetragonale, denn es lassen sich Einkristalle guter Qualität erhalten. Darüber hinaus zeigt diese Modifikation keine signifikante Fehlordnung. Die Struktur mit monoklinem Kristallsystem ist in Abbildung 7.1 dargestellt. Weitere Details zur Untersuchung dieser Kristallstruktur und der Bestimmung der ADPs sowie einer Korrektur der von Rossell und Scott gefundenen Raumgruppe von $P2_1$ zu P_c auf Grund einer zuvor unerkannten pseudo-meroedrischen Verzwillingung finden sich in der zugehörigen Publikation [101]. Diese experimentellen Ergebnisse stammen von Ai Wang, Ruimin Wang und Ulli Englert und wurden speziell für den Vergleich mit berechneten ADPs ermittelt.

In der Kristallstruktur der monoklinen Modifikation sind kurze $\text{N} \cdots \text{Cl}$ -Abstände mit $2.93 \text{ \AA}$ zu finden, was deutlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien ist ($3.3 \text{ \AA}$) [180]. Diese Halogenbrücken befinden sich vornehmlich in der ab -Ebene und zeigen eine fast lineare Anordnung der $\text{C}-\text{Cl} \cdots \text{N}$ -Atome (179°). Daneben gibt es keine andere intermolekulare Wechselwirkung mit Abständen kleiner der Summe der van-der-Waals-Radien. In c -Richtung sind die Moleküle ausschließlich gestapelt und werden augenscheinlich hauptsächlich von van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten. Die kürzesten $\text{Cl} \cdots \text{C}$ -Kontakte senkrecht zur Ausrichtung der Halogenbrücken in den ab -Ebenen haben eine Länge von $3.42 \text{ \AA}$.

7.1.3. Theorie

Quantenchemische Rechnungen

Auch in diesem Teil der Arbeit wurden die DFT-Rechnungen mit dem *Vienna ab initio simulation package* (VASP) [84–87] durchgeführt. Es wurde die *Projector augmented-wave* (PAW)-Methode [92, 163] mit einer kinetischen Abschneideenergie für die Entwicklung nach ebenen Wellen von 500 eV verwendet. Die eingesetzten DFT+D-Methoden wurden bereits zuvor diskutiert (siehe Kapitel 2.4) und werden später namentlich erwähnt. Zunächst wurde eine Optimierung der Strukturen bezüglich der Kräfte mit einem Konvergenzkriterium von 5×10^{-3} eV/Å durchgeführt. Das Konvergenzkriterium für die selbstkonsistente Berechnung der elektronischen Energie betrug 10^{-6} eV pro Zelle.

Die ADPs wurden mittels Phonopy [116, 170] berechnet. Die Kräfte für die endliche Auslenkungsmethode wurden mit VASP und Superzellen einer Größe von $4 \times 4 \times 2$ -Elementarzellen ermittelt. Die Größe der Superzellen wird im Anhang noch genauer diskutiert (Kapitel B). Das Konvergenzkriterium für die Strukturoptimierung, auf der die ADP-Berechnung beruhte, betrug höchstens 10^{-5} eV pro Zelle und das für die Berechnung der Elektronenstruktur 10^{-7} eV pro Zelle. Bei den Rechnungen mit den experimentellen Gitterparametern wurden lediglich die Atompositionen optimiert. Die Konvergenz der Elektronenstruktur mit der Anzahl an berücksichtigten Punkten im Reziprokraum (k -Punkte) wurde für alle Berechnungen überprüft, wie im Anhang in Kapitel B gezeigt wird.

Darüber hinaus wurde auch selbige Konvergenz für die ADP-Berechnung in Phonopy [116, 170] (q -Punkt-Gitter) überprüft. Um ADPs zu erhalten, die mit wachsender Größe des q -Punkt-Gitters konvergieren, mussten einige untere Phononen-

moden abgeschnitten werden ($< 5 \text{ cm}^{-1}$). Dieses Konvergenzproblem tritt nicht in jedem Fall auf: Die ADPs von Diamant, die auf PBE-Niveau berechnet wurden, konvergieren mit wachsender Größe des q -Punkt-Gitters, ohne dass Frequenzen abgeschnitten werden müssen (siehe Kapitel B im Anhang). Die numerischen Schwierigkeiten beim Cl_5py stammen von kleinen realen Frequenzen in der Phononenzustandsdichte (PDOS) von Cl_5py . Diese korrelieren mit kleinen Imaginärmoden. Solche geringen Anteile an imaginären Schwingungszuständen sind recht üblich in der Berechnung der PDOS, und sie haben einen vernachlässigbaren Einfluss auf thermodynamische Daten wie die freie Energie, die Entropie oder die Wärmekapazität [181]. Neben der fehlenden Konvergenz mit Vergrößerung des q -Punkt-Gitters liefern einige Theorieniveaus ohne die eingesetzte Abschneidefrequenz ADPs, die bei 300 K näher an den experimentellen Daten sind als bei 100 K, was sowohl unerwartet als auch unphysikalisch ist. Andere Theorieniveaus erreichen auch schon bei kleinen q -Punkt-Gittern ADPs, die zu den auskonvergierten Werten passen. Der Einfluss der Abschneidefrequenz auf die ADP-Berechnung wird im Anhang dargestellt (siehe Kapitel B). Außerdem wurde noch der Einfluss der Abschneidefrequenz auf die thermodynamischen Daten überprüft. Auch dies wird im Anhang gezeigt (siehe Kapitel B). Ohne Abschneiden der kleinen realen Frequenzen wäre ein aussagekräftiger Vergleich der verschiedenen Theorieniveaus für die ADP-Berechnung unmöglich gewesen.

Für alle ADP-Berechnungen wurde ein $70 \times 70 \times 28$ - q -Punkt-Gitter verwendet. Schlussendlich mussten die ADPs, die mittels Phonopy [116,170] berechnet wurden, noch vom kartesischen in das Kristallkoordinatensystem umgewandelt werden, wie in Referenz [120] und auch in Kapitel 3.2 beschrieben wurde. Dafür wurde ein spezielles Umwandlungsprogramm in MATLAB[®] geschrieben. Cl_5py zeigt

nämlich ein monoklines Kristallsystem, sodass eine solche Umwandlung nötig wurde.

7.1.4. Ergebnisse und Diskussion

Ein erster Test der ADP-Berechnung: PBE+D2-Niveau

Als DFT+D-Methode wurde zunächst das PBE-Funktional mit der Grimme-D2-Korrektur ausgewählt, da diese in der vorausgegangenen Arbeit zur Berechnung der ADPs verwendet wurde. Sie wurde dort bereits erfolgreich zur Berechnung der ADPs des Harnstoffs und des Guanidins eingesetzt [75]. Abbildung 7.2 zeigt einen Vergleich der thermischen Ellipsoide aus dem Röntgenbeugungsexperiment und der Rechnung auf PBE+D2-Niveau bei 100 K. Der ADP-Berechnung ging eine vollständige energetische Strukturoptimierung voraus. Die ADPs stimmen augenscheinlich sehr gut überein. Ein numerischer Vergleich folgt.

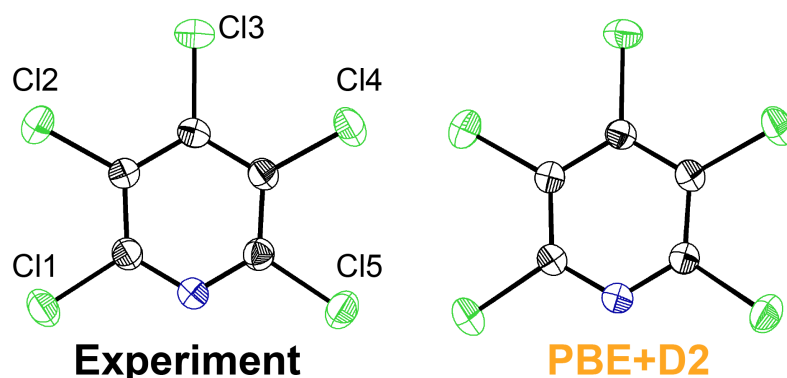


Abbildung 7.2.: Experimentelle und berechnete thermische Ellipsoide (PBE+D2-Niveau) mit 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines C₁₅py-Moleküls bei 100 K. Die Darstellung der thermischen Ellipsoide wurde mittels Diamond [55] erstellt.

Ausweitung auf weitere Theorieniveaus

In vorangegangenen Arbeiten zur ADP-Berechnung erfolgte bisher kein Vergleich verschiedener DFT+D-Methoden [74,75]. Die gute Übereinstimmung zwischen Experiment und PBE+D2-Rechnung ermutigte dazu, die ADP-Berechnung mittels weiterer DFT+D-Methoden durchzuführen und zu vergleichen. Neben der D2-Korrektur [104] bieten sich die Nachfolger der D2-Korrektur, Grimmes D3- [105] und D3(BJ)-Korrektur [105,106], an. Eingeführt wurde die BJ-Dämpfungsvariante, weil sie im Gegensatz zur *Zero Damping*-Variante keine künstlichen abstoßenden interatomaren Kräfte hervorruft. Solche Kräfte könnten zu schlechteren Ergebnissen bei der ADP-Berechnung führen. Auch die Korrektur von Tkatchenko-Scheffler TS [107] wurde genutzt, da sie in VASP implementiert ist. Die bisherigen Methoden sind additive Korrekturen zur DFT-Energie. Dagegen wird in der ebenfalls eingesetzten vdW-DF2-Methode eine direkte Korrektur des Korrelationsfunktionals durchgeführt [109–112]. Etwas ausführlicher werden die Dispersionskorrekturen in Kapitel 2.4 diskutiert.

Zunächst wurden alle Strukturen energetisch auf diesen Theorieniveaus optimiert. Ein Vergleich experimenteller und theoretischer Gitterparameter findet sich in Tabelle 7.1. Dabei fällt auf, dass PBE ohne Dispersionskorrektur alle experimentellen Gitterparameter bei 100 K und erwartungsgemäß den Gitterparameter c am meisten überschätzt, da entlang c keine intermolekularen Wechselwirkungen mit Abständen kleiner der Summe der van-der-Waals-Radien vorliegen. Alle DFT+D-Methoden überschätzen die experimentellen Gitterparameter deutlich weniger. Als weiteres Qualitätskriterium für die Strukturoptimierung wird der RMS-Wert der kartesischen Verschiebung verwendet [34,139]. Dieser zeigt für alle dispersionskorrigierten Dichtefunktionale zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Expe-

riment und Rechnung an. Es besteht aber keine eindeutige Korrelation zwischen der Abweichung der theoretischen Volumina vom Experiment oder dem RMS-Wert und der Qualität der ADPs, wie gleich noch deutlich wird.

Tabelle 7.1.: Vergleich berechneter Gitterparameter und Volumina mit den experimentellen Daten bei 100 K [101]. Zudem ist der RMS-Wert der kartesischen Verschiebung für die verschiedenen Theorieniveaus angegeben. Im Vergleich zu den Werten, die in Referenz [101] gezeigt werden, wurde vor der Berechnung des RMS-Wertes der Schwerpunkt beider Strukturen aufeinander angepasst. Die Unterschiede zu den in Referenz [101] veröffentlichten Werten sind aber vernachlässigbar ($\approx 0.02 \text{ \AA}$).

	$a \text{ (\AA)}$	$b \text{ (\AA)}$	$c \text{ (\AA)}$	$\beta \text{ (}^\circ\text{)}$	$V \text{ (\AA}^3\text{)}$	RMS (Å)
Exp. (100 K)	5.3122(2)	5.1770(2)	14.8307(6)	99.493(2)	402.28(3)	—
PBE	5.629	5.580	17.073	107.44	511.6	0.48
PBE+D2	5.351	5.192	15.058	99.58	412.5	0.02
PBE+TS	5.353	5.227	15.546	100.35	427.9	0.10
PBE+D3	5.381	5.209	15.394	100.82	423.8	0.10
PBE+D3(BJ)	5.327	5.176	15.188	100.27	412.1	0.05
vdW-DF2	5.371	5.218	15.117	100.09	417.1	0.03

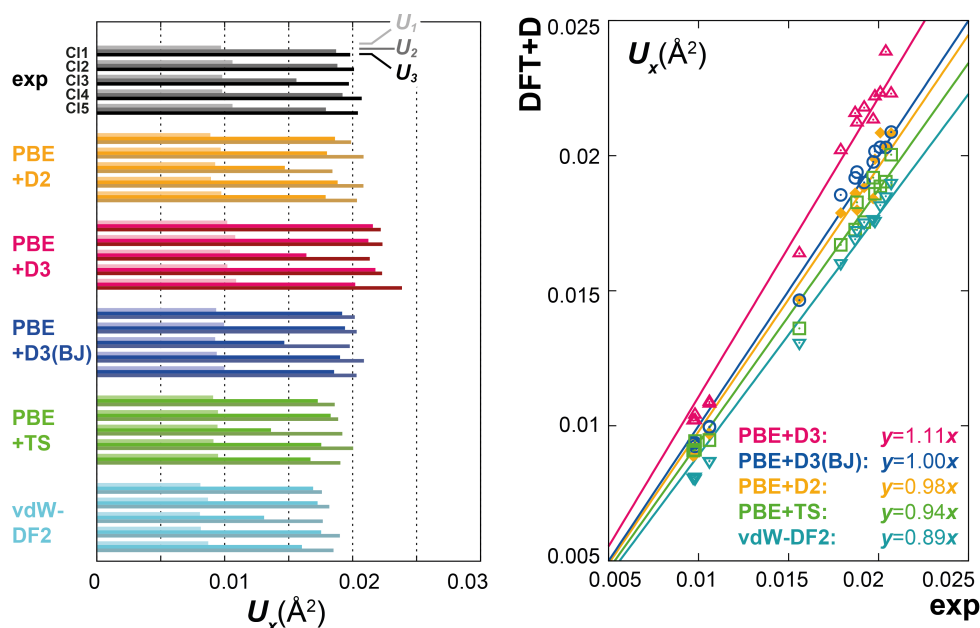


Abbildung 7.3.: Vergleich der Hauptachsenkomponenten U_1 , U_2 , U_3 der symmetrievierten Cl-Atome aus Experiment und DFT+D-Rechnungen. Aus beiden Auftragungen wird deutlich, dass PBE+D3 und vdW-DF2-Methode am stärksten abweichen. In der rechten Abbildung wurden zusätzlich Ausgleichsgeraden eingezeichnet, um die systematische Abweichung auf den ersten Blick sichtbar zu machen. Die linke Abbildung wurde Referenz [101] entnommen und angepasst. Der Artikel [101] ist unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

Die zuvor erwähnten DFT+D-Methoden wurden nun auch zur Berechnung der ADPs eingesetzt.

Bei 100 K schneiden alle eingesetzten Methoden sehr gut ab. Dies wird hier anhand der Hauptachsenkomponenten U_1 , U_2 , U_3 der symmetrierverschiedenen Cl-Atome gezeigt (siehe Abbildung 7.3). Letztere haben die größten thermischen Auslenkungsparameter im Cl_3py , sodass ein Vergleich mit ihnen am signifikantesten ausfallen sollte. Die ADPs aller dispersionskorrigierten Methoden sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, denn die Abweichungen sind fast immer kleiner als $0.003 \text{ \AA}^2$. Nur PBE+D3 zeigt als einzige Ausnahme größere Abweichungen. Dieses leicht schlechtere Abschneiden könnte sich durch die *zero*-Dämpfungsfunktion und die zuvor erwähnten Probleme mit künstlichen interatomaren Kräften erklären lassen. Durch Anpassen von Ausgleichsgeraden ($y = mx$), wie in Abbildung 7.3 dargestellt, zeigt sich, dass PBE+D3(BJ) in diesem Vergleich unwesentlich besser als die anderen Methoden abschneidet. Weder die Übereinstimmung der Grundzustandsvolumina mit dem experimentellen Volumen noch der RMS der kartesischen Verschiebung korreliert eindeutig mit der Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten ADPs (siehe Tabelle 7.1 und Abbildung 7.3).

Als weiteres Vergleichskriterium wurde ein Formkriterium verwendet, das auch in einer vorangehenden Arbeit zur ADP-Berechnung genutzt wurde [75]. Dazu wurden die Verhältnisse der Hauptachsenkomponenten der Auslenkungsparametermatrix verwendet ($\frac{U_1}{U_2}$, $\frac{U_1}{U_3}$ und $\frac{U_2}{U_3}$, siehe Abbildung 7.4). Für alle Methoden ist U_1 dabei tendenziell zu klein im Vergleich zu U_2 und U_3 .

Insgesamt lässt sich festhalten, dass die verwendeten dispersionskorrigierten Methoden die ADPs der symmetrierverschiedenen Cl-Atome erfassen können.

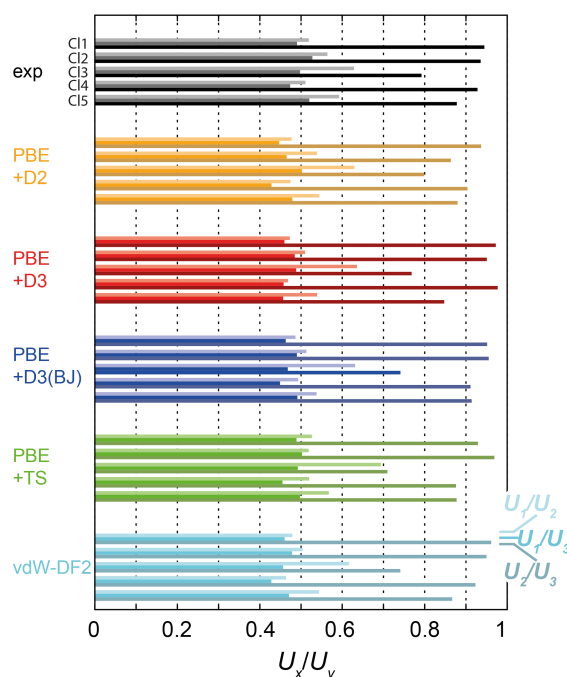


Abbildung 7.4.: Vergleich von Theorie und Experiment mit Hilfe eines Kriteriums für die Gestalt des Ellipsoids. Die Abbildung ist angepasst von Referenz [101]. Der Artikel [101] ist unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

Experimentelle Gitterparameter bei 100 K

Um die Methoden weiter zu evaluieren und auch den Einfluss des Volumens zu betrachten, wurden die Rechnungen bei den experimentellen Gitterparametern zugehörig zu 100 K wiederholt (Abbildung 7.5). Dabei ist auffällig, dass nun alle berechneten ADPs deutlich kleiner sind als diejenigen bei den jeweiligen Grundzustandsgitterparametern (Abbildung 7.3). Das korreliert damit, dass alle Grundzustandsgitterparameter die experimentellen Gitterparameter bei 100 K überschätzen. Aber auch hier schneidet PBE+D3(BJ) am besten ab und liefert ADPs in akzeptabler Übereinstimmung mit dem Experiment. Insgesamt ist der Einfluss des Zellvolumens auf die berechneten ADPs deutlich erkennbar.

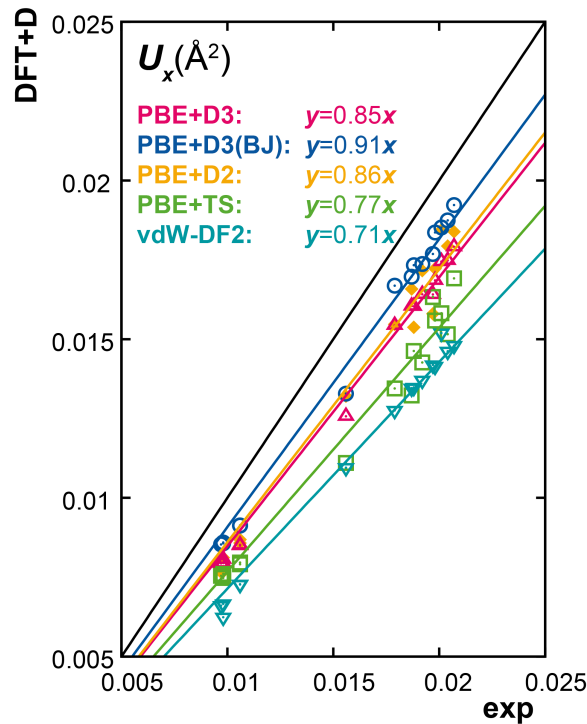


Abbildung 7.5.: Hauptachsenkomponenten U_1 , U_2 , U_3 aus DFT bei konstanten, experimentellen Gitterparametern bei 100 K im Vergleich zu denjenigen aus dem Experiment [101].

Temperaturen zwischen 100 und 300 K

Die besonders gute Übereinstimmung bei 100 K auf Grundlage des strukturoptimierten Grundzustandes ermunterte, die Qualität der ADPs auch bei höheren Temperaturen zu untersuchen. In einer vorausgegangenen Publikation wurde dies auch schon durchgeführt [75]. Dieses Mal wurde der Temperaturbereich aber deutlich feinmaschiger untersucht. Dies ließ sich bewerkstelligen, weil die ADPs experimentell mittels leicht zugänglicher Röntgenbeugung untersucht werden konnten. Harnstoff und Guanidin, die in der erwähnten vorangegangenen Publikation untersucht wurden [75], mussten beide mittels Neutronenbeugung untersucht werden, denn beide Kristalle enthalten H-Atome. Für die nun folgenden Ergebnisse wur-

den wieder die Gitterparameter des jeweiligen DFT+D-Grundzustandes für die Berechnung der ADPs verwendet.

Zunächst erfolgt ein exemplarischer, visueller Vergleich der ADPs auf dem PBE+D₃(BJ)-Niveau (Abbildung 7.6). Die Theorie unterschätzt erwartungsgemäß bei höherer Temperatur die experimentellen ADPs stärker, da die anharmonischen Beiträge im Experiment zunehmen [113]. Im nächsten Schritt werden wieder alle Dispersionskorrekturen für den gesamten Temperaturbereich verglichen (Abbildung 7.7). Dafür werden die Diagonalelemente der Auslenkungsparametermatrix desjenigen Cl-Atoms verwendet, welches an der Halogenbrücke beteiligt ist (Cl₃). Bei 100 K sind, wie schon zuvor diskutiert wurde, die ADPs aus Experiment und Theorie in guter Übereinstimmung. Bei 150 K nimmt die Übereinstimmung bereits ab, und die berechneten ADPs unterschätzen die experimentellen bereits in auffälliger Weise. Vermutlich lässt sich diese Unterschätzung zum großen Teil mit der fehlenden Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung und anderer anharmonischer Effekte erklären.

Für die folgenden Untersuchungen wurde nur noch der Temperaturbereich zwischen 100 und 200 K berücksichtigt, weil oberhalb dieser Temperaturen die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment zu groß sind.

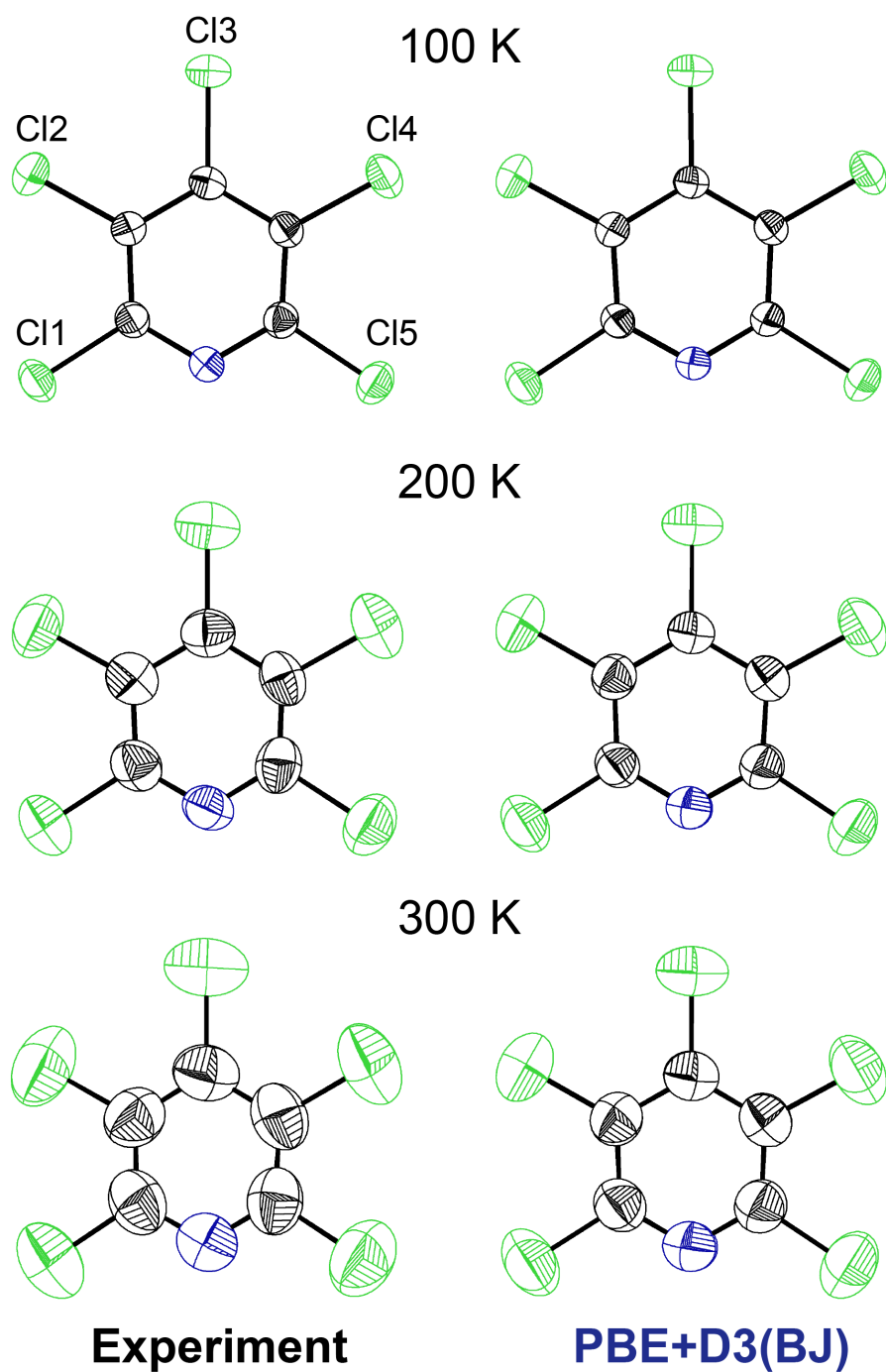


Abbildung 7.6.: Graphischer Vergleich der experimentellen thermischen Ellipsoide mit den auf PBE+D3(BJ)-Niveau berechneten. Die thermischen Ellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 % gezeigt. Die Darstellung der thermischen Ellipsoide wurde mittels Diamond [55] erstellt.

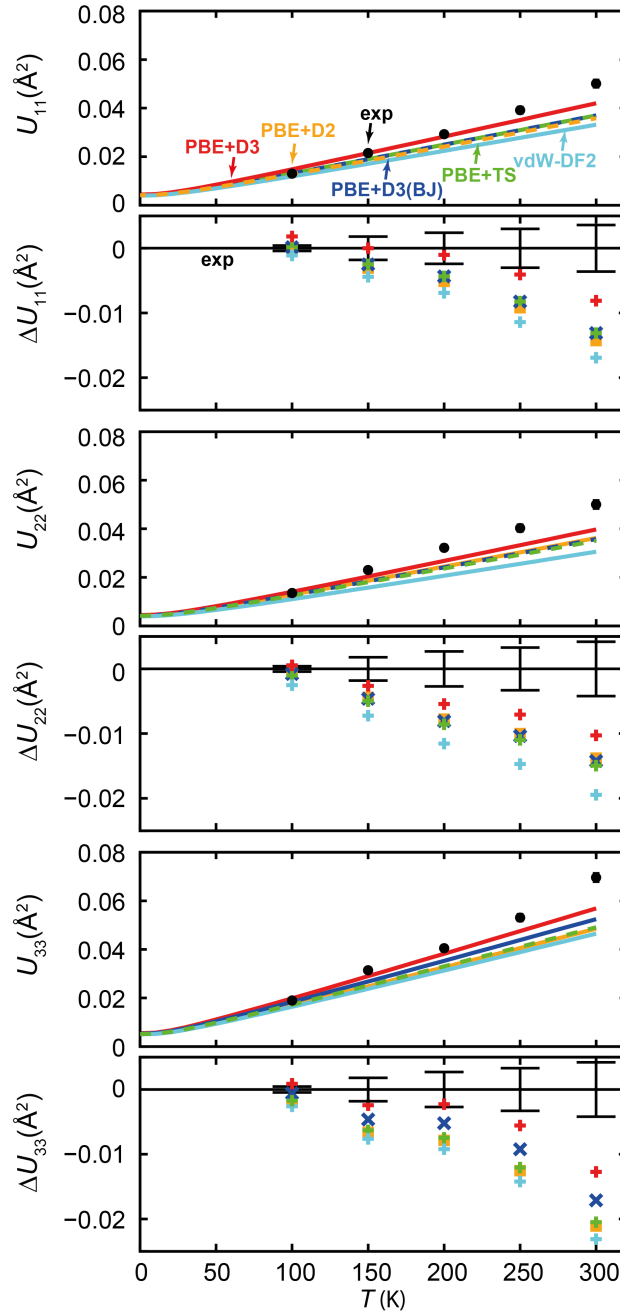


Abbildung 7.7.: Temperaturabhängigkeit der Matrixelemente U_{11} , U_{22} , U_{33} der thermischen Auslenkungsmatrix und ihre Abweichungen vom Experiment ΔU_{11} , ΔU_{22} , ΔU_{33} für Cl_3 , das Cl-Atom, das an der $\text{C}-\text{Cl}\cdots\text{N}$ -Halogenbrücke beteiligt ist. Die Fehlerbalken in den ΔU -Graphiken geben die dreifache Standardabweichung der experimentellen Werte an. Die Abbildung ist angepasst von Referenz [101]. Der Artikel [101] ist unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

Beurteilung der ADPs mit kristallographischen Mitteln

Über den reinen numerischen Vergleich der ADPs mit dem Experiment hinaus erfolgte auch eine Beurteilung nach der Nutzbarkeit in Verfeinerungen experimenteller Beugungsdaten. Diese Beurteilung, die auch von früheren Studien zu berechneten ADPs inspiriert war [71,74], wurde von Ai Wang, Ruimin Wang und Ulli Englert durchgeführt. Die nachfolgende Darstellung des Vergleiches beruht auf dem Abschnitt dazu in der gemeinsamen Publikation [101], der hauptsächlich von den zuvor genannten Wissenschaftlern verfasst wurde.

Als Qualitätskriterium wurden dabei zunächst die Restwerte R_1 und wR_2 verwendet. Um die Qualität der berechneten ADPs beurteilen zu können, wurden als Grenzwerte die R_1 - und wR_2 -Werte sowohl für ein Strukturmodell mit anisotropen als auch mit isotropen Auslenkungsparametern ermittelt. Im Idealfall lägen die Restwerte für die berechneten ADPs zwischen denen des isotropen und des anisotropen Modells und möglichst nah an denen des anisotropen Modells. Die R_1 - und wR_2 -Werte für die berechneten ADPs wurden folgendermaßen bestimmt: Aus den berechneten fraktionellen Koordinaten und ADPs der verschiedenen Theorieniveaus wurden die theoretischen Strukturfaktoren F_C ermittelt und dem beobachteten F_0 gegenübergestellt. Dabei wurde nur ein gesamter Skalierungsfaktor verfeinert (in SHELX FVAR genannt). Alle ermittelten Restwerte sind in Tabelle 7.2 gezeigt. Die Restwerte, die mit diesen Modellen ermittelt wurden, sind alle bemerkenswert gut, denn sie zeigen eine signifikante Verbesserung gegenüber der isotropen Anpassung der experimentellen Strukturfaktoren. Darüber hinaus bestehen diese anisotropen Strukturmodelle automatische Kontrollen wie die CheckCIF-Routine [182] ohne sogenannte *major alerts*.

Tabelle 7.2.: Restwerte für den Vergleich zwischen dem jeweiligen Strukturmodell und dem Experiment für Cl₅py. Die Strukturmodelle mit vollständig angepassten anisotropen und isotropen Auslenkungsparametern heißen aniso bzw. iso. Es wurden in allen Fällen sphärische Streufaktoren verwendet.

	100 K		150 K		200 K	
	R_1^c	wR_2^d	R_1	wR_2	R_1	wR_2
aniso ^a (Exp.)	0.027	0.073	0.039	0.095	0.047	0.098
iso ^b (Exp.)	0.052	0.150	0.064	0.154	0.081	0.171
PBE+TS	0.034	0.087	0.053	0.126	0.072	0.152
PBE+D ₂	0.031	0.083	0.050	0.119	0.064	0.136
PBE+D ₃	0.031	0.088	0.044	0.107	0.053	0.111
PBE+D ₃ (BJ)	0.030	0.081	0.047	0.113	0.062	0.130
vdW-DF ₂	0.036	0.090	0.059	0.139	0.080	0.169

^a Experimentelle Ergebnisse der anisotropen Verfeinerung

^b Experimentelle Ergebnisse der isotropen Verfeinerung

$$^c R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$^d wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

Neben der Qualitätsbestimmung im Reziprokraum wurde auch eine im Realraum durchgeführt. Hierzu wurde die Differenzfouriersynthese verwendet. Eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Strukturmodell wird dadurch angezeigt, dass es lediglich kleine Fluktuationen in der Differenzfouriersynthese gibt. Im Idealfall stammen die lokalen Restdichtemaxima und -minima hauptsächlich von den Valenzelektronen an den kovalenten Bindungen, da in diesen Verfeinerungen sphärische Streufaktoren verwendet wurden. Dieser Qualitätstest im Realraum wurde lediglich mit den berechneten ADPs bei 100 K durchgeführt, weil diese bisher am besten mit dem Experiment übereinstimmten. Als Vergleichs- und Qualitätsmaßstab wurde die Differenzfouriersynthese basierend auf den verfeinerten rein experimentellen ADPs verwendet. Diese zeigte erwartungsgemäß unauffällige mittlere Fluktuationen und nur kleine Restdichtemaxima und -minima.

Die Differenzfouriersynthesen, die auf den gerechneten ADPs fußen, ergaben höhere Restmaxima und -minima als die der verfeinerten ADPs. Im Vergleich zu dem Modell, das auf den verfeinerten ADPs beruht, beschreiben die Modelle, die auf den gerechneten ADPs gründen, die Elektronendichteverteilung im Realraum schlechter. Die letztgenannten Modelle sind aber immer noch deutlich besser als das isotrope Modell, das auf den experimentellen Ergebnissen beruht.

Die Moleküle im Cl₅py-Kristall sollten sich außerdem wie starre Körper bewegen [50, 51, 58], da Cl₅py keine konformationellen Freiheitsgrade besitzt. Damit lässt sich ihre Bewegung mit Hilfe eines TLS-Modells [50, 51, 58] beschreiben. Die Übereinstimmung mit der Bewegung eines starren Körpers drückt sich in kleinen Restwerten $\sum |\Delta U| / \sum |U_{\text{obs}}|$ mit $\Delta U = U_{\text{obs}} - U_{\text{calc}}$ für verfeinerte ADPs aus. Das Vorhandensein von Starrer-Körper-Bewegung mit Translations-, Librations- und Schraubkopplung allein reicht natürlich nicht aus, um die Qualität der experimentellen und berechneten ADPs zu bestimmen. Auch die internen Schwingungsmoden müssen korrekt beschrieben werden. Erwartungsgemäß ergeben sich niedrige Restwerte für die experimentellen ADPs. Dabei nehmen die Werte des Translations- und Librationstensors mit höherer Temperatur zu. Auch alle berechneten ADPs sind zumindest in der Lage, das Cl₅py-Molekül in seinem Molekülkristall zu identifizieren. Dieser Test ist ebenfalls positiv ausgefallen.

7.1.5. Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde der Übergang von guter Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie bei 100 K zu größeren Abweichungen bei Zimmertemperatur untersucht. Dabei wurden verschiedene dispersionskorrigierte DFT-Methoden zur harmonischen ADP-Berechnung im energetischen Grundzustand eingesetzt

und verglichen. All diese Methoden liefern sinnvolle anisotrope Auslenkungsparameter in guter quantitativer Übereinstimmung mit dem Experiment. Eine Beurteilung der ADPs mit kristallographischen Mitteln sowohl im Reziprok- als auch im Realraum konnte ebenfalls keine eindeutige Reihenfolge zwischen den verschiedenen dispersionskorrigierten Methoden feststellen. Lediglich schnitt PBE+D₃(BJ) leicht besser als die anderen Methoden ab. Es hat sich zudem gezeigt, dass zufriedenstellende Ergebnisse nur in dem Temperaturbereich zu erreichen waren, in dem die harmonische Näherung ihre Gültigkeit hat. Für Cl₅py ist dies nur bis ca. 150–200 K der Fall. Schon für diesen Temperaturbereich ist bereits zu vermuten, dass die in der harmonischen Näherung vernachlässigte Volumenausdehnung eine Rolle spielen könnte. Dies wird im Laufe der vorliegenden Arbeit noch behandelt werden. Um eine verallgemeinerbare Aussage zu erhalten, müssten zudem auch deutlich mehr Molekulkristalle untersucht werden.

Weiterhin deutet dieses Kapitel an, dass harmonische *ab initio*-ADPs in experimentellen Strukturverfeinerungen verwendet werden könnten, wenn Kontrastprobleme auftreten, ein schlechtes Verhältnis zwischen Parametern zu Observablen besteht oder Parameterkorrelation durch Pseudosymmetrie die Verfeinerung verhindert.

Als Randnotiz ist zu erwähnen, dass das Benutzen experimenteller Gitterparameter statt derjenigen des energetischen Grundzustandes bei 100 K zu einer Verschlechterung der ADPs führte. Das liegt unter anderem daran, dass die getesteten dispersionskorrigierten Methoden das experimentelle Volumen von Cl₅py überschätzen. Der Einsatz experimenteller Gitterparameter muss also nicht zwangsläufig zu besseren ADPs führen als der Einsatz derjenigen aus dem energetischen Grundzustand. Daher ist beim Einsatz experimenteller Gitterparameter Vorsicht geboten, auch wenn frühere Arbeiten diesen zur ADP-Berechnung empfehlen [74].

7.2. Metallcarbonylkomplexe als Repräsentanten metallorganischer Verbindungen

7.2.1. Veröffentlichung

Dieses Kapitel wurde bereits in Referenz [183] veröffentlicht.

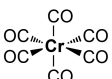
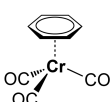
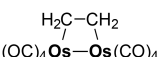
7.2.2. Einleitung

Auch für die Strukturbestimmung metallorganischer Verbindungen wird als Standardmethode die Röntgenbeugung eingesetzt. Sie hat in diesem Zusammenhang aber Defizite. Der Streufaktor eines Atoms bezüglich Röntgenstrahlung steigt mit der Elektronenzahl des Atoms an, und das ist gerade bei metallorganischen Verbindungen, bei denen elektronenreiche Metallatome neben elektronenarmen Ligandatomten vorliegen, von besonderer Bedeutung. Es können dadurch Probleme bei der Bestimmung anisotroper Auslenkungsparameter (ADPs) leichter Atome auftreten. Im Rahmen dieses Kapitels soll nun dargelegt werden, inwiefern *ab initio*-ADPs in experimentellen Verfeinerungen oder auch Elektronendichteanalysen metallorganischer Verbindungen verwendet werden können, wenn andere Lösungsmöglichkeiten des beschriebenen Kontrastproblems, wie Neutronenbeugungsexperimente oder Röntgenbeugungsexperimente bei hoher Auflösung [184] nicht realisierbar sind. Dazu sind in diesem Kapitel erstmalig berechnete ADPs aus dispersionskorrigierten dichtefunktionaltheoretischen Methoden (DFT+D-Methoden) und harmonischer Gitterdynamik für metallorganische Verbindungen experimentellen Vergleichsdaten gegenübergestellt. Die bisherigen Studien beschränkten sich auf organische Molekulkristalle (siehe Referenzen [74, 75, 101] und Kapitel 7.1).

7.2. Metallcarbonylkomplexe als Repräsentanten metallorganischer Verbindungen

Aufbauend auf den bisherigen Erfahrungen wurden ADPs für repräsentative Carbonylverbindungen der Übergangsmetalle mittels harmonischer Gitterdynamikrechnungen in Kombination mit DFT+D berechnet (Tabelle 7.3).

Tabelle 7.3.: Auflistung der untersuchten Carbonylverbindungen mit den für die experimentelle Untersuchung relevanten Parametern.

Verbindung	CSD-Referenznummer	Experimentelle Parameter
1 	FOHCOU	Röntgenbeugung, Zimmertemperatur (Ref. [185]) Röntgenbeugung, 100 K (für diesen Vergleich [183])
2 	BZCRCO	Röntgenbeugung, 78 K (Ref. [186]) Neutronenbeugung, 78 K (Ref. [186]) Röntgenbeugung (Multipolverfeinerung), 100 K (Ref. [187])
3 	BOTTAf	Neutronenbeugung, 12 K (Ref. [188])

Eine der drei repräsentativen Carbonylverbindungen ist Hexacarbonylchrom $\text{Cr}(\text{CO})_6$ **1**. Hexacarbonylchrom ist ein Lehrbuchbeispiel für Übergangsmetallcarbonyle, welches schon sehr häufig und vergleichsweise gut, d.h. auch mittels hochauflöster Röntgenbeugungsexperimente, untersucht wurde, was unter anderem dem Interesse an der Natur der Metall-Ligand-Bindung zugeschrieben werden kann [185, 189, 190]: Die ersten, frühen Untersuchungen begannen 1935 [185, 191, 192], es gibt aber auch gegenwärtige mit hoher Genauigkeit [187, 189, 190]. Speziell für diese Studie wurde noch ein separates hochauflösendes Beugungsexperiment von Ai Wang und Ulli Englert für **1** durchgeführt. Um die Frage nach der Genauigkeit des experimentellen Datensatzes zu beantworten, wurde die Auflösung dieses Experiments absichtlich beschnitten. Es wurden dann Verfeinerungen des Strukturmodells von **1** basierend auf dem hochauflösten Datensatz mit einer Auflösung besser als $1.15 \text{ \AA}^{-1}$ (entspricht einem maximalen Streuwinkel von $2\theta = 110^\circ$ mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung) und dem absichtlich abgeschnittenen Datensatz

mit einer Auflösung bis zu $0.99 \text{ \AA}^{-1}$ bzw. 90° durchgeführt. Sogar der abgeschnittene Datensatz übertrifft die meisten üblichen Laborexperimente (übliche Auflösung $0.6 \text{ \AA}^{-1}$ bis $0.7 \text{ \AA}^{-1}$). Dabei wurden jeweils wie in den meisten Laborexperimenten üblich sphärische Streufaktoren eingesetzt. Weitere Details zum Experiment werden in der entsprechenden Veröffentlichung [183] diskutiert.

Die zweite Verbindung ist eine mit einem deutlich komplexeren Liganden und anderer Metall-Ligand-Bindungssituation: Ein sogenanntes „Klavierhockermolekül“ (η^6 -Benzol(tricarbonyl)-chrom **2**), ein Repräsentant der Halbsandwichkomplexe mit einem hexahaptogebundenen Benzolring. Für diese Verbindung gibt es sowohl aus Röntgen- als auch aus Neutronenbeugung experimentelle Vergleichsdaten [186]. Die Neutronenbeugungsdaten ermöglichen einen Vergleich der H-ADPs aus Experiment und Theorie. Darüber hinaus existiert noch eine neuere Multipolverfeinerung hochaufgelöster Röntgendaten [187].

Wie in den vorhergehenden Studien deutlich wurde (siehe Abschnitt 7.1 und Referenzen [75, 101]) nehmen die Abweichungen der Rechnung vom Experiment bei höheren Temperaturen zu, da anharmonische Schwingungsbeiträge stärker zur Geltung kommen. In der in einem vorangegangenen Kapitel vorgestellten temperaturabhängigen Untersuchung war außerdem zu erkennen, dass anharmonische Beiträge bis 100 K eine eher untergeordnete Rolle spielen (siehe Referenz [101] bzw. Abschnitt 7.1). Um die anharmonischen Beiträge im Experiment noch weiter zu reduzieren, wurde nun eine Verbindung ausgesucht, die bei sehr niedrigen Temperaturen untersucht wurde: Ein zweikerniger, ethenverbrückter Komplex **3**. Dieser Komplex wurde zunächst mittels Röntgenbeugung charakterisiert [193] und später auch mittels Neutronenbeugung bei 12 K untersucht [188], um die Kontrastprobleme der Röntgenbeugung zu vermeiden. Sofern keine statische Fehlordnung oder andere experimentelle Probleme übersehen wurden, sollten die Neutronenbeu-

gungsdaten eigentlich ein sehr guter Vergleichsdatensatz für die durchgeführten Rechnungen sein, denn die thermischen Effekte sind bei solch niedriger Temperatur beschränkt und Neutronenbeugung kann H-ADPs bestimmen. Die Güteparameter der Verfeinerung weisen auf keine Qualitätsprobleme der Verfeinerung hin [188].

7.2.3. Theorie

Falls nicht anders erwähnt, wurden die dichtefunktionaltheoretischen Rechnungen auf PBE+D₃(BJ)-Niveau [89, 105, 106] mit VASP [84–87] durchgeführt. Dabei wurde die PAW-Methode [92, 163] mit einer kinetischen Abschneideenergie für die Entwicklung nach ebenen Wellen von 500 eV eingesetzt. Es wurden strikte Konvergenzkriterien für die Optimierung der Elektronenstruktur und der Struktur von 10^{-8} eV und 10^{-6} eV verwendet. Basierend auf diesen Strukturoptimierungen wurden die Phononenrechnungen im Rahmen der Methode der endlichen Auslenkungen mit einer Auslenkung von 0.01 Å durchgeführt [116, 170]. Ebenfalls fand ein Vergleich über den RMS-Wert der kartesischen Verschiebung [34, 139] der optimierten Strukturen mit den experimentellen Gegenstücken statt. Diese gerade erwähnten Strukturoptimierungen und harmonischen Phononenrechnungen wurden von V. L. Deringer durchgeführt.

Aufbauend auf den Rechnungen von V. L. Deringer wurden die Phononenrechnungen mittels Phonopy [116, 170] ausgewertet und ADPs ermittelt. Dabei wurde die Anzahl der q -Punkte auskonvergiert und jeweils eine Abschneidefrequenz eingesetzt (Cr-Verbindungen: 0.1 THz, Os-Verbindung: 0.01 THz). Wie im vorherigen Kapitel 7.1 und der zugehörigen Publikation [101] schon diskutiert wurde, verhindert diese Abschneidefrequenz numerische Probleme in der ADP-Berechnung. Anschließend wurden diese vom kartesischen Koordinatensystem mittels des zu-

vor beschriebenen MATLAB[®]-Skriptes [121] in dasjenige des Kristalls übertragen (siehe Referenz [101] und Kapitel 7.1 und 3.2). Weiterhin wurden Testrechnungen für die Os-Verbindung auf LDA- und Mo6L-Niveau [100, 194] durchgeführt. Es wurden etwas weniger strenge Konvergenzkriterien für die Optimierung der Struktur und der Elektronenstruktur von höchstens 10^{-5} eV und 10^{-7} eV verwendet. Die weitere Durchführung und Auswertung der Phononenrechnungen entsprach der auf PBE+D3(BJ)-Niveau.

Auch die Phononenzustandsdichten einzelner Atomsorten wurden mittels Phonopy ermittelt und anschließend mittels Origin integriert. Dabei wurden die prozentualen integrierten atomprojizierten Phononenzustandsdichten folgendermaßen berechnet:

$$\begin{aligned} &\text{Normierte integrierte atomprojizierte PDOS}(\omega) \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\omega} \text{atomprojizierte PDOS}(\omega) d\omega}{\int_{-\infty}^{+\infty} \text{atomprojizierte PDOS}(\omega) d\omega}. \end{aligned} \quad (7.1)$$

Negative Frequenzen stehen in obiger Gleichung stellvertretend für imaginäre. Die Darstellung dieser integrierten Zustandsdichten erfolgte dann in Abhängigkeit der Wellenzahl $\bar{\nu}$.

Daneben wurden die Beiträge der einzelnen Phononenmoden zum Gesamt-ADP am Γ -Punkt mit Hilfe von Gleichung 3.20 (Gleichung zur Berechnung der ADPs aus Phononeneigenvektoren und -frequenzen) in einem MATLAB[®]-Skript [121] berechnet, wobei die drei Translationsmoden nicht einbezogen wurden. Es wurden für diese Rechnungen die Eigenvektoren und Frequenzen aus der Methode der endlichen Auslenkung, die mittels Phonopy durchgeführt wurde, verwendet. Um die Bedeutung der niedrigen Schwingungsmoden deutlich zu machen, wurden anschließend die Einzelbeiträge der Schwingungsmoden j am Γ -Punkt mit Wel-

lenzahlen kleiner $\bar{\nu}_0$ addiert und mittels des jeweiligen Gesamt-ADPs am Γ -Punkt normiert:

$$\begin{aligned} &\text{Anteil der Moden mit Wellenzahlen bis } \bar{\nu}_0 \text{ an } U_{\text{eq}} \\ &= \frac{\sum_{j=4}^k \text{ mit } \bar{\nu}(k) < \bar{\nu}_0 U_{\text{eq},j}}{\sum_{j=4}^{3 \times (\text{Anzahl Atome})} U_{\text{eq},j}}. \end{aligned} \quad (7.2)$$

Um theoretische und experimentelle ADPs zu vergleichen, wurden die experimentellen ADP-Daten außerdem mit dem zuvor beschriebenen MATLAB[®]-Skript [121] (siehe Kapitel 3.2) in die in diesem Kapitel gezeigten Beschreibungsweisen (U_{eq} , U_1 , U_2 , U_3 und U_{cif}) überführt.

7.2.4. Ergebnisse und Diskussion

Grundzustandseigenschaften

Zunächst werden die Ergebnisse der strukturellen energetischen Optimierung diskutiert (Tabelle 7.4). Die Strukturoptimierung auf PBE+D3(BJ)-Niveau führte zu Strukturen, die in akzeptabler Übereinstimmung mit den experimentellen sind, was anhand des RMS-Wertes der kartesischen Verschiebung und eines Vergleichs der Volumina ermittelt wurde. Allerdings überschätzt DFT+D bei zwei der drei Verbindungen (**1** und **3**) die experimentellen Gitterparameter, obwohl die Rechnungen im Gegensatz zum Experiment keine Nullpunktschwingungen und andere Temperatureffekte beinhalten. Eine solche Überschätzung fiel auch bereits beim Pentachlorpyridin im vorherigen Kapitel 7.1 für viele DFT+D-Methoden auf.

Tabelle 7.4.: Vergleich der experimentellen Gitterparameter und Volumina der untersuchten Carbonylverbindungen mit denen aus der Strukturoptimierung. DFT+D tendiert zum Teil zur Überschätzung der Gitterparameter. Zudem wird die Qualität der DFT+D-Rechnung mit Hilfe des RMS-Wertes charakterisiert. Der große RMS-Wert von **2** im Vergleich zu den Röntgenbeugungsdaten stammt hauptsächlich von der schlechten Übereinstimmung der H-Atome (RMS(H)=0.20 Å).

Verb.	Herkunft	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β (Å)	<i>V</i> (Å ³)	RMS (Å)
1	Exp. (Zimmert.) [185]	11.769(12)	11.092(11)	6.332(6)	–	826.59	–
	Exp. (100 K) [183]	11.5165(3)	10.9267(2)	6.215 60(10)	–	782.15(3)	–
	Rechnung	11.5694	10.9308	6.2129	–	785.70	0.02/0.04*
2	Exp. (78 K) [186]	6.010(4)	10.918(6)	6.504(4)	100.60(5)	419.49	–
	Rechnung	6.0197	10.8418	6.5446	101.21	418.98	0.03/0.11**
3	Exp. (12 K) [188]	7.308(2)	13.448(3)	13.482(4)	101.25(2)	1299.5(3)	–
	Rechnung	7.3647	13.4814	13.6756	102.01	1328.08	0.05

* Die exp. Struktur zum ersten Wert entspricht der Struktur, die bei 100 K, die zum zweiten, die bei Zimmertemperatur vorliegt.

** Die exp. Struktur zum ersten Wert ist mittels Neutronenbeugung, die zum zweiten mittels Röntgenbeugung bestimmt.

Anisotrope Auslenkungsparameter

Ich beginne mit den berechneten ADPs von Hexacarbonylchrom $\text{Cr}(\text{CO})_6$ **1**. Zuerst werden die berechneten ADPs für **1** rein bildlich mit ADPs aus dem Experiment bei hoher Auflösung, das schon in der Einleitung erwähnt wurde, verglichen (siehe Abbildung 7.8). Es fallen kaum Unterschiede auf. In Tabelle 7.5 sind die berechneten ADPs in Form von U_{eq} -Werten mit denen aus dem erwähnten hochaufgelösten Experiment ($2\theta \leq 110^\circ$) und dem absichtlich in der Auflösung beschnittenen Experiment ($2\theta \leq 90^\circ$) verglichen. In dieser Tabelle ist zu erkennen, dass die berechneten ADPs deutlich besser mit denen aus dem hochaufgelösten Experiment übereinstimmen als die aus dem absichtlich beschnittenen Experiment. Für fast alle Ligandatome stimmen die Werte sogar innerhalb der dreifachen Standardabweichung mit den hochaufgelösten Daten überein, nur im Fall von O₂ wäre die vierfache Standardabweichung nötig. Auch das DFT+D-Ergebnis für den Cr-ADP unterscheidet sich von den experimentellen nur um $\approx 5\%$ und stimmt damit auch gut mit dem Experiment überein. Dagegen werden die berechneten Gitterparameter im Vergleich zu den experimentellen bei 100 K überschätzt (Tabelle 7.4). Möglicherweise

führt bei dieser Verbindung eine Fehlerkompensation in Zusammenhang mit der nicht optimalen Beschreibung des Volumens zu diesen exzellenten Ergebnissen, denn in den durchgeführten Rechnungen wurde unter anderem die thermische Ausdehnung vernachlässigt.

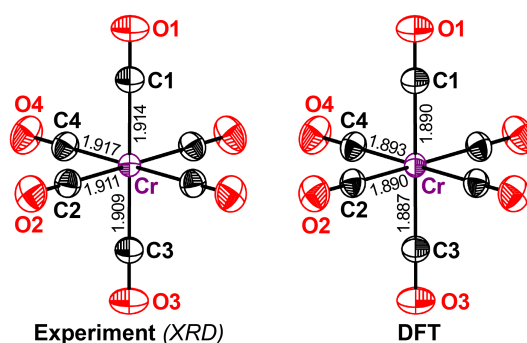


Abbildung 7.8.: Thermische Ellipsoide für **1** bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 %. Dabei werden die hochauflösten Röntgenbeugungsergebnisse [183] (links) mit den DFT+D-basierten Phononenrechnungen verglichen (rechts). Beide Darstellungen beziehen sich auf 100 K. Zusätzlich sind die Bezeichnungen symmetrieverschiedener Atome und die Cr–C-Abstände angegeben. Angepasst von [183]. Dieser Artikel [183] ist unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Attribution-Commercial 3.0 Unported Licence. Diese Graphik wurde zunächst von V. L. Deringer erstellt und dann von mir geringfügig modifiziert.

Tabelle 7.5.: Äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (10^{-4}Å^2) für alle symmetrieverchiedenen Atome in **1**. Bei den experimentellen Daten [183], die auf $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung beruhen, wird ein abgeschnittener ($2\theta \leq 90^\circ$) mit einem hochauflösten Datensatz ($2\theta \leq 110^\circ$) verglichen.

	Einkristallröntgenbeugung		Rechnung
	($2\theta \leq 90^\circ$)	($2\theta \leq 110^\circ$)	(DFT+D)
Cr	85.2(3)	92.8(3)	97.4
C1	129(1)	136(1)	135
C2	125(1)	132(1)	131
C3	127(1)	135(1)	133
C4	129(1)	136(1)	136
O1	196(1)	203(1)	201
O2	192(1)	199(1)	195
O3	199(1)	206(1)	206
O4	203(1)	209(1)	208

Die U_{eq} -Werte der ADPs bei der begrenzten Auflösung sind durchgehend kleiner als die bei hoher Auflösung, beim Cr-ADP beträgt diese Abweichung $\approx 8\%$. Zur Erinnerung: Diese begrenzte Auflösung ist immer noch größer als diejenige bei Standardexperimenten. Beide Experimente stimmen darüber hinaus auch nicht im Rahmen ihrer dreifachen Standardabweichung überein. Dies überrascht nicht, denn es ist bekannt, dass die Standardabweichungen in Röntgenbeugungsexperimenten unterschätzt werden [195]. Weiterhin ist der Einfluss der Auflösung auf die anisotropen Auslenkungsparameter aus der Röntgenbeugung, die mit sphärischen Streufaktoren ausgewertet wird, literaturbekannt [196]. Hochaufgelöste Daten enthalten im Gegensatz zu Reflexen niedriger Ordnungen mehr Informationen über die Kernelektronen und sind somit weniger stark von den Valenzelektronen beeinflusst [197, 198]. Deshalb liefern sie bessere anisotrope Auslenkungsparameter. Alternativ zu einem vollständigen, hochaufgelösten Datensatz können auch Reflexe hoher Ordnung hochwertige ADPs liefern, denn die Beiträge der Valenzelektronen sind bei Reflexen hoher Ordnung vernachlässigbar [197–200]. Verfeinerungen von Reflexen hoher Ordnung, die auch von Ai Wang und Ulli Englert durchgeführt wurden, konnten diese Erwartung für **1** bestätigen [183]. Auch asphärische Streufaktoren vielerlei Ursprungs könnten den Einfluss der Auflösung sicherlich deutlich abmildern [57, 65–70].

Als nächstes wird das „Klavierhockermolekül“ (η^6 -Benzol(tricarbonyl)-chrom **2**) betrachtet. Die experimentellen Vergleichsdaten von 1973 aus Röntgen- und Neutronenbeugung [186] sind in Abbildung 7.9a) und Tabelle 7.6 gegenübergestellt. Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit denen der DFT+D-Rechnung findet sich dort ebenfalls.

Zunächst erfolgt eine Gegenüberstellung der experimentellen Daten (Abbildung 7.9 und Tabelle 7.6). Die experimentellen Vergleichsdaten unterscheiden sich bei

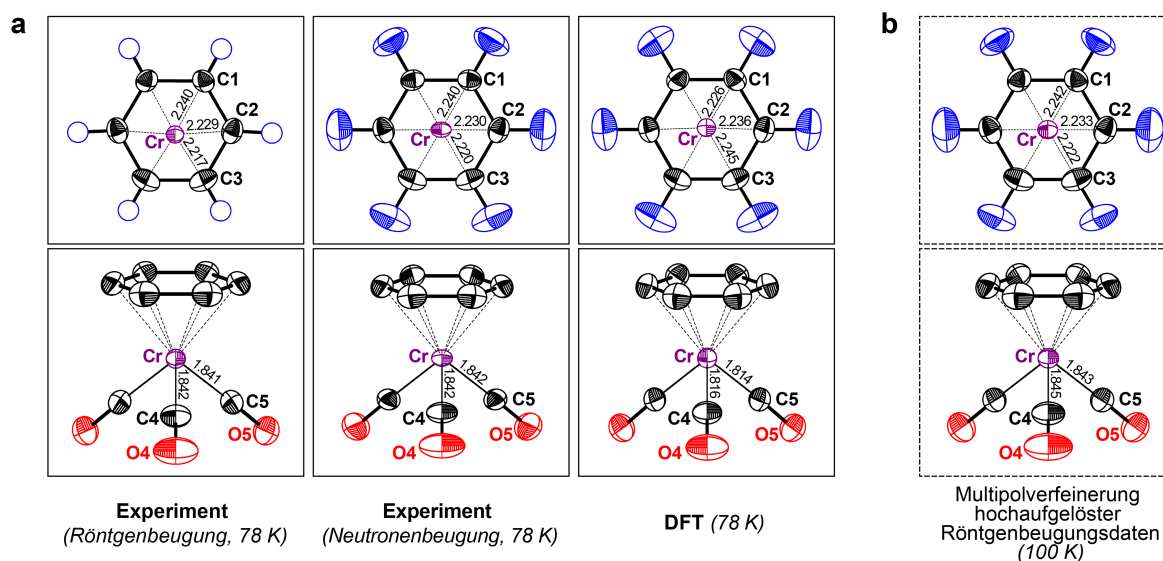


Abbildung 7.9.: a) Thermische Ellipsoide (90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, 78 K) für kristallines **2**. Es werden Röntgen- (links) und Neutronenbeugungsergebnisse (mittig) aus Referenz [186] mit DFT+D basierten Phononenrechnungen verglichen (rechts). b) Ergebnisse einer Multipolverfeinerung eines hochauflösenden Röntgenbeugungsdatensatzes (100 K; Daten von Referenz [187], siehe auch Tabelle 7.7). Angepasst von [183]. Dieser Artikel ist unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Attribution-Commercial 3.0 Unported Licence. Diese Graphik wurde zunächst von V. L. Deringer erstellt und dann von mir geringfügig.

den Auslenkungen für die H-Atome und das Cr-Atom am stärksten. Die Auslenkungen der anderen Ligandatome sind weniger verschieden. Das Neutronenbeugungsexperiment kann ADPs für die H-Atome liefern, das Röntgenbeugungsexperiment liefert hingegen lediglich isotrope Auslenkungsparameter, die sich deutlich von den U_{eq} des Neutronenbeugungsexperiments unterscheiden (Unterschätzungen von bis zu 60 %). Es ist anzunehmen, dass die Neutronenbeugungsdaten hier verlässlicher sind. Das muss für den Cr-ADP nicht der Fall sein. Cr ist das stärkste Streuzentrum im in Referenz [186] durchgeführten Röntgenbeugungsexperiment und sollte damit auch zuverlässig durch die Röntgenbeugung beschrieben werden können. Die Cr-ADPs beider Experimente unterscheiden sich nämlich stark: Das Cr-ADP aus der Neutronenbeugung ist entlang zweier Hauptachsen kleiner, in der dritten größer als das aus der Röntgenbeugung ($U_1, U_2, U_3 = 52 \times 10^{-4}$,

63×10^{-4} , $100 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$ im Vergleich zu 62×10^{-4} , 76×10^{-4} , $91 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$). Die Autoren der entsprechenden Publikation weisen bereits auf ein mögliches Problem der Neutronenbeugungsdaten hin, die ermittelten ADPs weisen auch größere Standardabweichungen auf [186]. Somit ist zu vermuten, dass hier der Cr-ADP mittels Röntgenbeugung genauer bestimmt wurde. Solche Unterschiede in der Form der ADPs zwischen Neutronen- und Röntgenbeugung müssen nicht zwangsläufig auftreten, was wieder auf ein Problem des Neutronenbeugungsexperiments hinweist: Zwei unabhängige, vergangene Untersuchungen zeigten nämlich bezüglich ihrer Form ähnliche ADPs aus Neutronen- und Röntgenbeugung [201,202]. Es traten nur signifikante Unterschiede in der Größe der ADPs auf. Die Abweichungen betrugen 11 % [201] und 5 % [202]. Allerdings erschweren auch solche Abweichungen den Vergleich mit berechneten ADPs.

Tabelle 7.6.: Vergleich der äquivalenten isotopen Auslenkungsparameter U_{eq} für **2** aus Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten des Einkristalls [186] mit den DFT+D-Ergebnissen.

Atom	$U_{\text{eq}}(10^{-4} \text{ \AA}^2)$		
	Röntgenbeugung	Neutronenbeugung	Rechnung
Cr1	77	72	82
O4	228	242	227
O5	179	185	182
C1	113	116	119
C2	127	128	132
C3	141	141	144
C4	134	134	136
C5	118	112	118
H1	114	273	289
H2	215	315	316
H3	203	323	337

Nun erfolgt der Vergleich der DFT+D-Rechnungen mit beiden Beugungsexperimenten. DFT+D sagt die H-ADPs (Abbildung 7.9 und Tabelle 7.6) in guter Übereinstimmung mit den Vergleichs-ADPs aus der Neutronenbeugung voraus, was sowohl die Größe als auch die Form der thermischen Ellipsoide betrifft (gemitteltes H-ADP: $U_1, U_2, U_3 = 138 \times 10^{-4}, 352 \times 10^{-4}, 420 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$ (Experiment) im Vergleich zu $146 \times 10^{-4}, 372 \times 10^{-4}, 424 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$ (DFT+D)). Die restlichen ADPs der Ligandatome stimmen bis auf eine Ausnahme sowohl nahezu genau mit dem Neutronen- als auch dem Röntgenbeugungsexperiment überein. Nur für U_{eq} von O₄ weicht das Neutronenbeugungsexperiment sowohl von den Röntgendaten als auch den DFT+D-Rechnungen deutlich ab ($\approx 6 \%$); die Röntgen- und die DFT+D-Daten stimmen fast überein. Im Fall des Cr-ADPs sind die Abweichungen zwischen Rechnung und Experimenten größer. Die Übereinstimmung zwischen der DFT+D-Rechnung und dem Röntgenbeugungsexperiment ist aber immer noch akzeptabel (Abweichung $\approx 6 \%$). Es ist nicht nachvollziehbar, warum die Abweichungen der Rechnung vom Neutronenbeugungsexperiment für den Cr-ADP größer sind. Es könnte, wie angedeutet, auch an den experimentellen Daten liegen. Trotz guter Übereinstimmung der ADPs mit dem Experiment ist auch bei dieser Verbindung das Volumen des Grundzustandes nicht optimal durch DFT+D beschrieben, denn das 78 K-Volumen aus dem Experiment ist nur leicht größer als das des Grundzustandes (siehe Tabelle 7.4). Auch bei dieser Rechnung könnte also Fehlerkompensation vorliegen.

Tabelle 7.7.: Vergleich der U_{eq} -Werte für **2** aus einer Multipolverfeinerung basierend auf Röntgenbeugungsdaten [187] mit den DFT+D-Ergebnissen. Die H-ADPs wurden von Farrugia *et al.* [187] durch Skalierung der Neutronenbeugungs-ADPs aus Referenz [186] erhalten.

Atom	$U_{eq}(10^{-4}\text{\AA}^2)$	
	Exp.	Rechnung
Cr1	88	103
O4	277	280
O5	214	223
C1	130	144
C2	147	161
C3	163	176
C4	156	166
C5	133	143
H1	255	325
H2	360	359
H3	285	386

Zur weiteren Validierung der ADPs werden auch ADPs einer kürzlichen Elektronendichtestudie (aus hochaufgelöster Röntgenbeugung) bei 100 K [187] (Abbildung 7.9) gezeigt und in Tabelle 7.7 mit den DFT+D-Ergebnissen passender Temperatur verglichen. Die Abweichungen von diesem Experiment sind größer als die des zuvor diskutierten Experiments bei 78 K, vermutlich auch auf Grund der höheren Temperatur (vergleiche Abbildung 7.9 und Tabelle 7.6). Dabei ist anzumerken, dass die dort verwendeten H-ADPs skalierte H-ADPs aus der vorher diskutierten Neutronenbeugungsstudie sind, was auch bei genauer Betrachtung von Abbildung 7.9 erahnbar ist. Die H-ADPs wurden also nicht mittels Röntgenbeugung bestimmt, und diese skalierten H-ADPs weichen auch im Gegensatz zu den Neutronenbeugungsergebnissen niedrigerer Temperatur deutlich von den Rechnungen ab (bis zu 26 %). Letzteres verdeutlicht, wie stark auf die Verbindung zugeschnittene H-ADPs für Elektronendichteanalysen benötigt werden.

Insgesamt treten auch bei dieser Verbindung keine größeren Probleme bei der ADP-Berechnung im Rahmen der harmonischen Näherung auf.

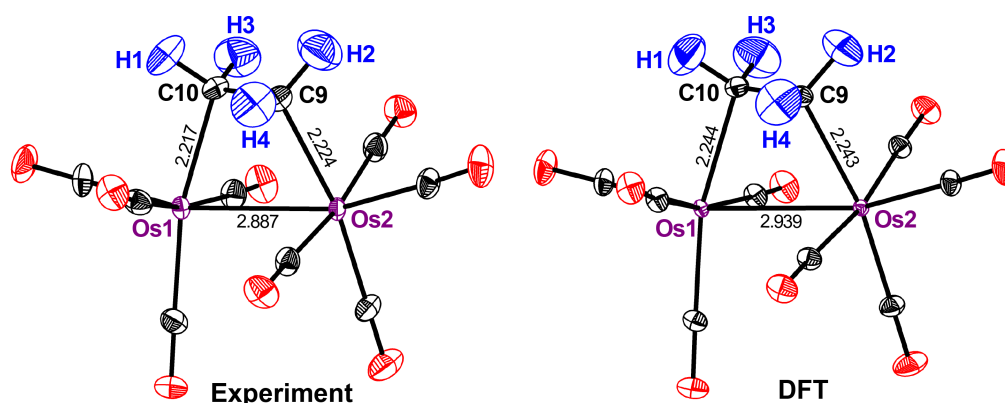


Abbildung 7.10.: Thermische Ellipsoide (90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) für den ethenverbrückten Osmiumkomplex **3** bei 12 K (experimentelle Daten aus [188]). Angepasst von [183]. Dieser Artikel ist unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Attribution-Commercial 3.0 Unported Licence. Diese Graphik wurde zunächst von V. L. Deringer erstellt und dann von mir geringfügig modifiziert.

Nun wird die letzte Carbonylverbindung **3**, ein zweikerniger, ethenverbrückter Komplex bei 12 K, einer eigentlich idealen Vergleichstemperatur, um anharmonische Effekte zu reduzieren, betrachtet. Abbildung 7.10 und Abbildung 7.11 zeigen, dass die thermische Bewegung aller H-Atome von **3** noch akzeptabel reproduziert wird (Abweichungen der U_{eq} kleiner 10 %). Gleiches gilt schon nicht mehr für die der Carbonylligandatome, da die ADPs bereits stark von der Theorie unterschätzt werden (Abweichungen der U_{eq} bis zu 30 %). Noch stärkere Abweichungen werden aber für das Metallatom offenbar: Die ADPs beider Metallatome sind im Vergleich zum Experiment signifikant zu klein: $29 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$ und $28 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$ (Rechnung) im Vergleich zu $47 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$ und $50 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$ (Experiment). Die Rechnung unterschätzt die experimentellen Os-ADPs um nahezu 40 %, was schon allein anhand der Darstellung der Ellipsoide in Abbildung 7.10 erahnt werden konnte.

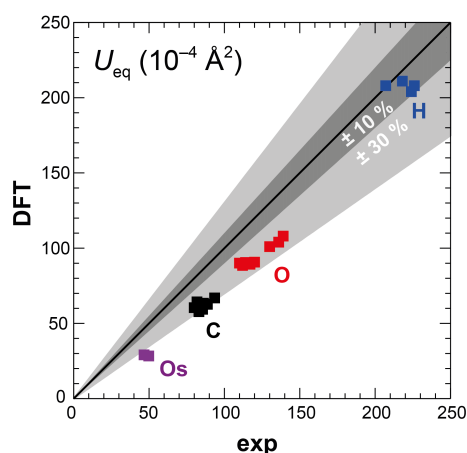


Abbildung 7.11.: Vergleich der U_{eq} für **3** aus Neutronenbeugungsdaten [188] mit den DFT+D-Ergebnissen. Bereiche für Abweichungen von 30 bzw. 10 % vom Experiment sind hell- bzw. dunkelgrau markiert.

Möglichen Ursachen wird nun weiter auf den Grund gegangen. Die hohe Os-Masse könnte hier eine Rolle spielen: Die Schwingungen der schweren Atome in **3** liegen bei sehr niedrigen Frequenzen (siehe Abbildung 7.12), was in diesem Fall ausgeprägter als bei den vorher diskutierten Cr-Verbindungen ist. Die Rechenvorschrift zur Berechnung von *ab initio*-ADPs enthält einen $1/\omega$ -Term, Abweichungen bei kleinen Frequenzen sind deshalb vergleichsweise bedeutend für die Os-ADPs. In Abbildung 7.13 sind die Anteile der Phononenmoden mit Frequenzen kleiner einer Frequenz ω an den gemittelten Gesamt-ADPs für die verschiedenen Atomsorten dargestellt. Diese Rechnungen wurden nur am Γ -Punkt durchgeführt. Dort ist die Bedeutung von Phononenmoden niedriger Frequenzen deutlich erkennbar. Für die Ligandatome der Os-Verbindung spielen die niedrigen Frequenzen eine weniger große Rolle. Bis 50 cm^{-1} beträgt dieser Anteil an U_{eq} für Os bereits 73 %, für H lediglich 7 %. Auch hier unterscheidet sich die Os-Verbindung stark von den beiden Cr-Verbindungen. Die Abweichungen niedriger Phononenmoden könnten beispielsweise von der Vernachlässigung von Normalmodenanharmonizitäten,

der fehlenden Berücksichtigung der Volumenausdehnung oder einer schlechten Beschreibung des elektronischen Grundzustandes herrühren.

Eine mögliche Lösung könnte also eine bessere Beschreibung der Elektronenstruktur, besonders der des Os-Dimers, sein, zumal die DFT+D-Bindungslänge deutlich von der experimentellen abweicht. Übergangsmetall-Dimere, vor allem der Cr_2 -Dimer, sind bekannte Herausforderungen für viele quantenchemische Methoden [203, 204]. Auch die deutliche Überschätzung des 12 K-Volumens durch den Grundzustand aus der DFT+D-Rechnung weist auf mögliche Probleme in der Beschreibung der Elektronenstruktur hin (siehe Tabelle 7.4). Dazu wurden Testrechnungen für 3 mit dem Mo6L- [100] und einem LDA-Funktional [194] gemacht (siehe Tabelle 7.8). Leider wurden ebenfalls kaum Verbesserungen gefunden, obwohl zumindest der Os–Os-Abstand auf LDA-Niveau mit 2.89 Å deutlich besser zum Experiment passt.

Es ist allerdings noch weitere Validierungsarbeit nötig. Es ist nämlich auch nicht ausgeschlossen, dass die experimentellen Daten Probleme zeigen. Um eine sichere Antwort zu erhalten, müssten zusätzliche Verbindungen untersucht werden und Experimente mit hoher Genauigkeit durchgeführt werden.

Tabelle 7.8.: Vergleich von PBE+D₃(BJ) mit LDA- und Mo6L-Ergebnissen für die Os-ADPs.

	Os1			Os2		
	U_1	U_2	U_3	U_1	U_2	U_3
	(10^{-4}Å^2)			(10^{-4}Å^2)		
Exp. [188]	37	41	62	32	51	67
LDA	20	22	31	26	28	29
Mo6L	18	21	34	21	31	45
PBE+D ₃ (BJ)	24	26	37	24	29	32

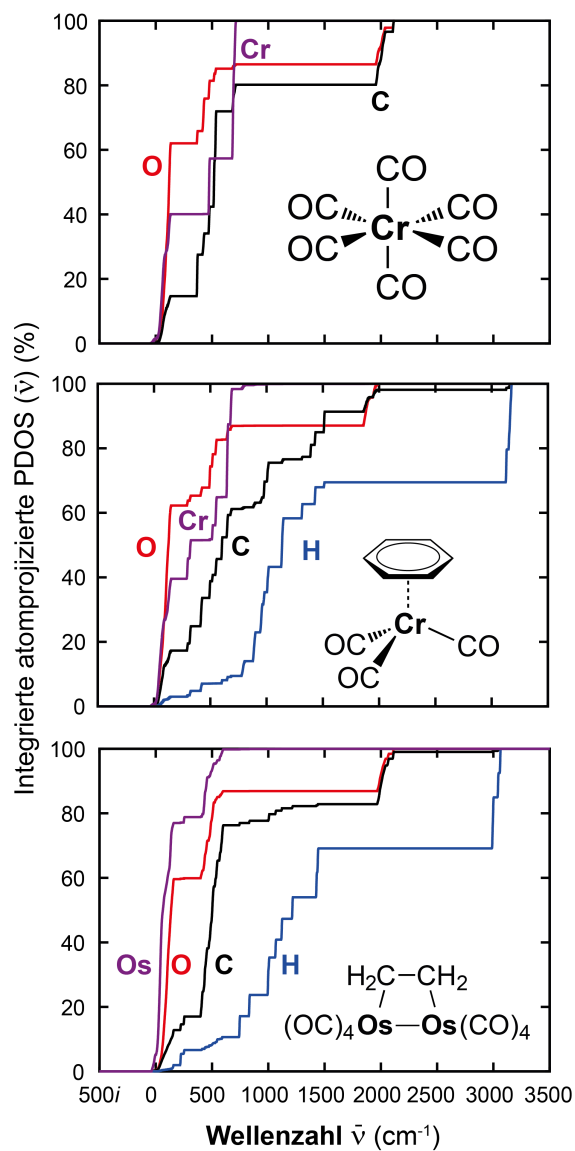


Abbildung 7.12.: Vergleich der Anteile an den atomprojizierten Schwingungszuständen für alle drei untersuchten Verbindungen. Ungefähr 44 % der auf Os projizierten Schwingungen liegen unterhalb von 50 cm^{-1} .

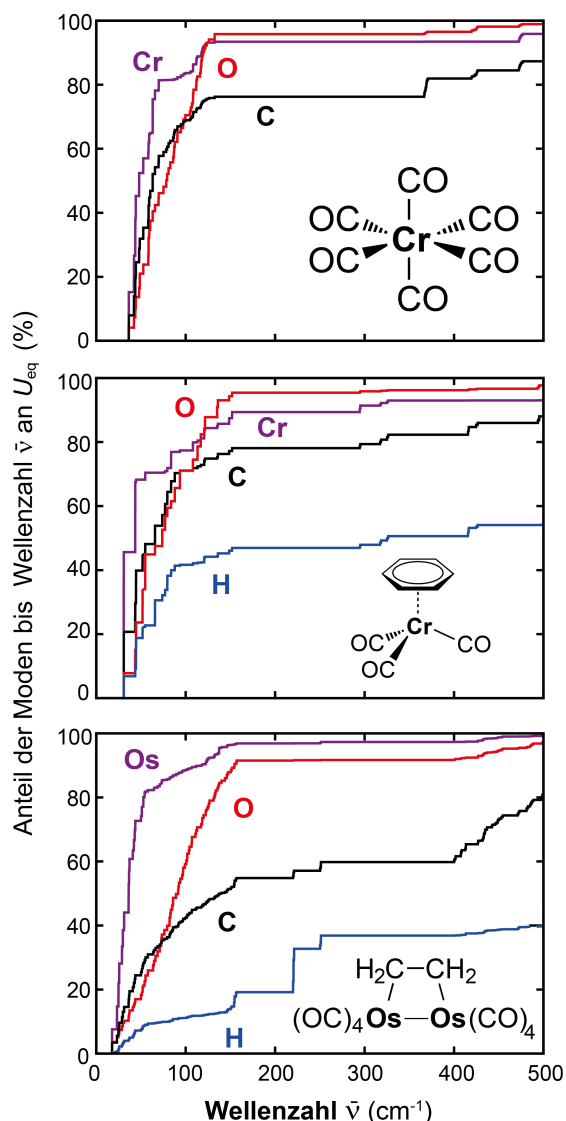


Abbildung 7.13.: Anteile an U_{eq} von den Schwingungsmoden mit Frequenzen kleiner ω an den gemittelten Gesamt-ADPs für jede Atomsorte. Die Frequenzen wurden für die Darstellung in eine Wellenzahl umgerechnet. Die ADPs wurden nur am Γ -Punkt berechnet. In dieser Abbildung ist der Ausschnitt bis 500 cm⁻¹ gezeigt, um die Unterschiede bei kleinen Wellenzahlen zu verdeutlichen.

Zusammenfassend verhält sich die Theorie in dieser Studie eher komplementär zum Röntgenbeugungsexperiment. In der Röntgenbeugung können für elektronenreiche Streuzentren sehr genaue Auslenkungsparameter erhalten werden, wohingegen die Auslenkungsparameter elektronenarmer, peripherer Streuzentren

schwierig bis gar nicht bestimmbar sind. Im Gegensatz zum Röntgenbeugungsexperiment beschreibt die Theorie die Auslenkungsparameter der Ligandatome (besonders H) mit hoher Zuverlässigkeit; die der schweren Atome werden zum Teil nicht zuverlässig beschrieben (siehe Abbildung 7.10).

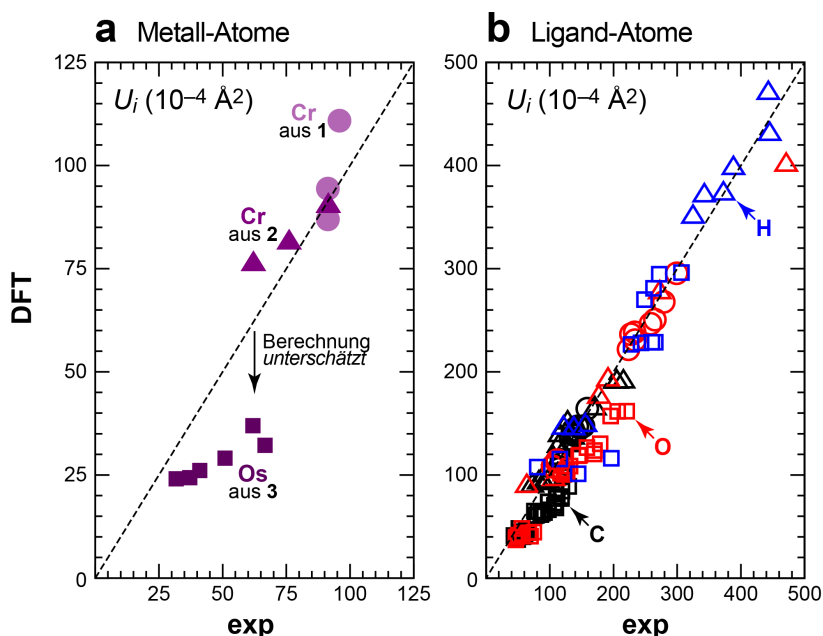


Abbildung 7.14.: Experimentelle gegen berechnete ADPs für **1** (100 K, Kreise, zum Vergleich angefertigte experimentelle Daten aus [183]), **2** (78 K; Dreiecke, experimentelle Daten von [186]), **3** (12 K; Quadrate; experimentelle Daten aus [188]). In dieser Abbildung sind die Hauptachsenkomponenten U_1 , U_2 , U_3 für die Metallatome in (a) und für die leichten Ligandatome in (b) dargestellt. Im Fall von **2** werden die Rechnungen für das Metallatom mit Röntgenbeugungsdaten, die der Ligandatome mit Neutronenbeugungsdaten verglichen. Eine lineare Regression ($y = mx$) zwischen Experiment (x) und Theorie (y) ergibt für die Ligandatome eine Steigung von 0.99 für **1**, eine von 1.00 für **2** und lediglich eine von 0.85 für **3**. Die Graphik wurde Referenz [183] entnommen und angepasst. Dieser Artikel [183] ist unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Attribution-Commercial 3.0 Unported Licence. Diese Graphik wurde in Zusammenarbeit mit V. L. Deringer erstellt.

Abbildung 7.14 fasst die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammen. Hier werden die Hauptachsenkomponenten der experimentellen und berechneten Auslenkungstensoren U_1 , U_2 und U_3 für alle Metall- und Ligandatome in zwei Streuplots verglichen. Die ADPs der Metallatome (Abbildung 7.14) in **3** werden von der DFT+D-Rechnung unterschätzt. Die Metallatome in **1** und **2** weisen keinen solchen Trend

auf. Die thermische Bewegung der Ligandatome (Abbildung 7.14) ist dagegen insgesamt zuverlässig reproduziert; das gilt für C- und O-Atome recht gleichermaßen. Eine entsprechende lineare Anpassung ($y = mx$) der ADPs in Form der Hauptachsenkomponenten aller C- bzw. O-Ligandatome aus Experiment (x) und Theorie (y) ergibt eine Steigung von 0.91 bzw. 0.90. Die H-ADPs stimmen sogar noch etwas besser mit dem Experiment überein. Bei ihnen ergibt eine solche Anpassung eine Steigung von 0.99. Das korreliert ähnlich wie bei den Metallatomen stark mit der Masse und der Bedeutung von Schwingungsmoden kleinerer Wellenzahlen für die jeweiligen ADPs. Zudem zeigen auch die experimentellen Validierungsdaten, unabhängig von deren Ermittlung, eine gewisse Streuung. Insgesamt sind die Ergebnisse in Abbildung 7.14 für die zukünftige Nutzung berechneter ADPs in Experimenten sehr ermutigend.

7.2.5. Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass DFT+D-Rechnungen und harmonische Phononenrechnungen prinzipiell benutzt werden können, um ADPs für metallorganische Verbindungen und Koordinationsverbindungen zu berechnen. Das erweitert die Nutzbarkeit von *ab initio*-ADPs in experimentellen Beugungsstudien deutlich. Es sind allerdings bereits Grenzen der Methodik aufgefallen. Die bisher untersuchten Verbindungen lassen vermuten, dass ADPs von Verbindungen mit schweren Atomen wie Os deutlich ungenauer berechnet werden als die leichtereren Metallatome wie Cr. Für die untersuchte Verbindung mit schweren Metallatomen spielen nämlich die Phononenmoden niedriger Wellenzahlen eine entscheidendere Rolle, was anhand einer wellenzahlabhängigen Berechnung von U_{eq} am Γ -Punkt gezeigt wurde. Kleine absolute Abweichungen der DFT+D-Rechnung vom Experiment können so zu

großen Abweichungen bei der Berechnung der ADPs führen. Die Ligandatome der Verbindung mit schweren Atomen werden aber immer noch in akzeptabler Übereinstimmung mit dem Experiment beschrieben, dabei ist besonders die Qualität der H-Ligandatome hervorzuheben. Drei Verbindungen sind allerdings deutlich zu wenige, um eine allgemeingültige Aussage zu treffen. Darüber hinaus konnte auch gezeigt werden, dass die Theorie in einigen Fällen näher an qualitativ hochwertigen ADPs liegt als Experimente limitierter Auflösung. Die Qualität der experimentellen Referenzdaten war also zusätzlich von entscheidender Bedeutung für die Durchführung der Validierung.

8. QUASIHARMONISCHE NÄHERUNG

8.1. *Ein erster Test – α -Schwefel*

8.1.1. *Veröffentlichung*

Dieses Kapitel wurde bereits in Referenz [205] veröffentlicht.

8.1.2. *Einleitung*

In der Vergangenheit wurde meist periodische Gitterdynamik im Rahmen der harmonischen Näherung verwendet, um anisotrope Auslenkungsparameter (ADPs) zu berechnen (siehe Referenzen [74, 75, 101, 183, 206–209] und Kapitel 7.1 und 7.2). Die Kristallstruktur wurde dabei mit Hilfe einer dispersionskorrigierten dichtefunktionaltheoretischen Methode in den elektronischen Grundzustand relaxiert. Auf dem entsprechenden Theorieniveau wurden anschließend Phononenrechnungen durchgeführt, auf deren Grundlage die ADPs berechnet wurden. Die Temperatur ging hier nur über die Bose-Einstein-Statistik und die entsprechende Besetzung der Schwingungsniveaus in die Berechnung der ADPs ein. Die Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung änderte die Schwingungsfrequenzen (das zeigt sich beispielsweise in einer detaillierten Studie zu Bleichalkogeniden [210]). Bisher wurde

die Volumenausdehnung nur mit Hilfe der Benutzung experimenteller Gitterparameter berücksichtigt [75]. Dies kann aber nur in solchen Fällen helfen, bei denen die thermische Ausdehnung zuverlässig durch DFT beschrieben wird (siehe Kapitel 7.1.4 für ein Negativbeispiel). Außerdem müssen auch die Gitterparameter zuverlässig ermittelt worden sein. Madsen *et al.* [74] berücksichtigten diesen Effekt, indem sie experimentelle und angepasste Grüneisenparameter (Parameter, die die Volumenabhängigkeit von Frequenzen beschreiben) verwendeten, um ihre Frequenzen im Rahmen einer QHA zu skalieren. In diesem Kapitel wird nun die *ab initio*-Volumenausdehnung innerhalb der ADP-Berechnung erstmals berücksichtigt.

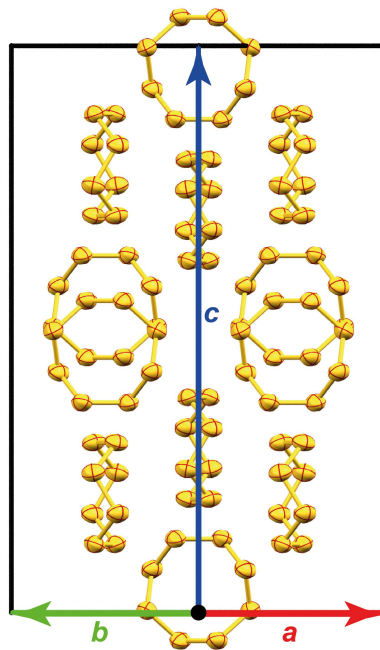


Abbildung 8.1.: Konventionelle flächenzentrierte Elementarzelle von α -Schwefel ($Z = 16$). Es sind die Ergebnisse aus der Einkristallröntgenbeugung bei 100 K gezeigt [205]. Die Abbildung der Elementarzelle wurde mittels Mercury [122] erstellt. Die Blickrichtung $[110]$ zeigt sowohl Seitenansichten als auch Aufsichten der S_8 -Ringe. Die thermischen Ellipsoide werden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 99 % gezeigt. Mit Erlaubnis angepasst von Referenz [205]. Copyright AIP Publishing LLC 2016.

Als Testsystem wird kristalliner elementarer α -Schwefel (Abbildung 8.1) verwendet. Dieses Schwefelallotrop nimmt die orthorhombische Raumgruppe $Fddd$ ein. Seine flächenzentrierte Elementarzelle enthält 16 S_8 -Moleküle. Die asymmetrische Einheit besteht dagegen lediglich aus vier Schwefelatomen in allgemeiner Lage. Aus diesen Schwefelatomen werden mittels C_2 -Drehachsen die S_8 -Ringe, die näherungsweise D_{4d} -Symmetrie haben, erzeugt. Die hohe Symmetrie erleichtert die Berechnung der ADPs enorm und ist einer der Gründe, warum α -Schwefel für diese Studie ausgewählt wurde. Darüber hinaus betragen die kürzesten Kontakte zwischen benachbarten S_8 -Molekülen ungefähr 3.3 Å, sodass hauptsächlich dispersionsdominierte intermolekulare Wechselwirkungen vorliegen und α -Schwefel deshalb eine Herausforderung für dispersionskorrigierte DFT-Methoden sein sollte. Die begleitende experimentelle Untersuchung mittels Röntgenbeugung wird dadurch ermöglicht, dass Schwefel kein stark absorbierender Atomtyp ist und das untersuchte Allotrop bis Raumtemperatur stabil ist. Zudem zeigt α -Schwefel keine signifikante statische Fehlordnung.

Es wurden schon einige DFT-Untersuchungen an α -Schwefel durchgeführt [211, 212], darunter ist auch eine kürzlich erschienene Anwendung der QHA, um thermodynamische Eigenschaften zu ermitteln [131], auf die später noch näher eingegangen wird.

Es wird nun die Voraussage der thermischen Ausdehnung des Gitters und der ADPs sowohl im Rahmen der harmonischen Näherung als auch der QHA dargestellt. Diese theoretischen Daten werden hier den für diese Untersuchung neu gemessenen, qualitativ hochwertigen Vergleichsdaten gegenübergestellt. Ausführliche Informationen zu den Experimenten finden sich in der Originalpublikation [205]. Diese Experimente wurden von Ai Wang, Paul Müller und Ulli Englert

durchgeführt. Zu betonen ist, dass hierbei der Einfluss der Auflösung auf die ADPs aus der Einkristallröntgenbeugung überprüft wurde.

8.1.3. Theorie

Die harmonischen Schwingungsfrequenzen und die normalisierten Phononeneigenvektoren wurden im Rahmen der Methode der endlichen Auslenkungen, die in Phonopy [116, 170] implementiert ist, berechnet. Dabei wurde eine Auslenkung von $0.01 \text{ \AA}$ verwendet. Diese Schwingungsfrequenzen und Eigenvektoren wurden dann verwendet, um die Matrizen der mittleren Auslenkungen zu berechnen. Dies ist auch in Phonopy implementiert [75, 116, 170].

Diese Matrizen wurden dann in die anisotropen Auslenkungsparameter transformiert, dabei wurde das Koordinatensystem vom kartesischen zum Kristallkoordinatensystem verändert [101, 120]. Als nächstes wurden noch die Hauptachsenkomponenten U_1 , U_2 und U_3 der Matrix der mittleren Auslenkungen berechnet. Diese wurden dann benutzt, um die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter U_{eq} zu erhalten. Dazu wurde ein speziell für diesen Zweck geschriebenes Programm verwendet [101], das auf den Formeln in Referenz [120] beruht, die in Kapitel 3.2 genauer dargestellt sind.

Darüber hinaus wurden die irreduziblen Darstellungen der jeweiligen harmonischen Phononenmoden am Γ -Punkt mit Phonopy [116, 170] ermittelt.

Um die thermische Ausdehnung zu beschreiben, wurde eine leicht modifizierte Variante der QHA (siehe Referenz [76] und Kapitel 3.3), die in Referenz [127] beschrieben wird, benutzt. Diese wurde in der Vergangenheit erfolgreich zur Vorhersage thermischer Eigenschaften von Oxidmaterialien [181, 213, 214] und Molekulkristallen [215] eingesetzt.

Es wurde mit den vollständig energetisch optimierten Strukturen mit dem jeweiligen Grundzustandsvolumen V_0 begonnen. Dann wurde die jeweilige Energie-Volumen-Kurve $E_0(V)$ bei 13 Volumina im Bereich von $0.94^3 \times V_0$ bis $1.06^3 \times V_0$ berechnet, indem eine Strukturoptimierung unter konstantem Volumen bei jedem dieser Volumina durchgeführt wurde. Die Gitterparameter und Atompositionen wurden also durch die Minimierung der elektronischen Energie angepasst. Der Phononenanteil der Helmholtzschen freien Energie A_{vib} wurde dann bei 5 Volumina im Bereich von $0.96^3 \times V_0$ und $1.00^3 \times V_0$ und bei verschiedenen Temperaturen T durchgeführt. Danach wurde A_{vib} bei jeder dieser Temperaturen an eine lineare Funktion angepasst und mit Hilfe dieser Anpassung wurde dann anschließend A_{vib} bei den 13 Volumina im Bereich von $0.94^3 \times V_0$ bis $1.06^3 \times V_0$ berechnet. Das ist der einzige Unterschied zur traditionellen QHA: Dort wird A_{vib} bei jeder dieser Volumina mit Hilfe der harmonischen Näherung berechnet und keine lineare Anpassung der Daten genutzt. Diese Modifikation spart viel Rechenzeit verglichen zur traditionellen QHA, die in Phonopy implementiert ist, weil nur 5 statt 13 Phononenrechnungen für das hier vorliegende Beispiel durchgeführt werden müssen. Außerdem kann diese Methode zu Verbesserungen in den Fällen führen, in denen $A_{\text{vib}}(V)$ nicht stetig verläuft, was im Zusammenhang mit Softmoden auftreten kann [127]. Allerdings waren auf Grund der eingesetzten Methode auch Fehler zu erwarten, weil nur komprimierte und keine ausgedehnten Volumina in die Berechnung von A_{vib} einbezogen wurden und außerdem ein linearer Verlauf von A_{vib} mit der Temperatur vorausgesetzt wurde. Um die Qualität der Näherung zu überprüfen, wurde eine traditionelle QHA für die DFT-Methode, die zuvor die besten Ergebnisse lieferte, durchgeführt. Die Abweichungen in den Volumina sind

immer kleiner als $0.10 \text{ \AA}^3 \text{ Atom}^{-1}$. Das ist im Anhang in Kapitel C gezeigt. Danach wurde die Helmholtzsche freie Energie $A(V; T)$ folgendermaßen berechnet:

$$A(V; T) = E_0(V) + A_{\text{vib}}(V; T). \quad (8.1)$$

Eine anschließende Anpassung der Murnaghan-Zustandsgleichung [124] bei jeder dieser Temperaturen an $A(V; T)$ und die Minimierung dieser angepassten Zustandsgleichungen $A'(V; T)$ ergab dann das zugehörige Gleichgewichtsvolumen bei jeder dieser Temperaturen

$$V_0(T) = \arg \min_V (A'(V; T)). \quad (8.2)$$

Um die Gitterparameter zu erhalten, die zu jedem dieser Volumina gehören, wurden die Strukturen unter der Randbedingung des konstanten Volumens $V_0(T)$ relaxiert, sodass die DFT-Energie E_0 minimiert wurde:

$$(a_0(T), b_0(T), c_0(T)) = \arg \min_{(a,b,c)} (E_0(a, b, c)), \quad (8.3)$$

$$\text{mit der Nebenbedingung } a \times b \times c = V_0(T). \quad (8.4)$$

Anschließend wurden außerdem die volumetrischen Ausdehnungskoeffizienten ermittelt. Die theoretischen Volumen-Temperatur-Kurven $V(T)$ wurden dazu durch ein Polynom der folgenden Form angepasst:

$$V(T) = a + b \times T^2 + c \times T^3 + d \times T^4 + e \times T^5 + f \times T^6 + g \times T^7. \quad (8.5)$$

Für die experimentellen Kurven wurde folgendes Polynom verwendet:

$$V(T) = a + b \times T^2 + c \times T^3 + d \times T^4. \quad (8.6)$$

Danach wurde die Definition des Volumenausdehnungskoeffizienten angewendet:

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (8.7)$$

Damit α_V bei $T = 0$ K den Wert 0 erreicht, wurde in den Polynomen zur Anpassung der Volumen-Temperatur-Kurven (Gleichungen 8.5 und 8.6) auf lineare Beiträge verzichtet.

Bei der Strukturoptimierung der konventionellen Zelle wurde ein $4 \times 4 \times 2$ - k -Punkt-Netz verwendet. Dagegen wurden für die Phononenrechnungen (QHA und ADPs) $2 \times 2 \times 1$ -Superzellen der konventionellen Zelle genutzt, wobei nur ein k -Punkt am Γ -Punkt zur Berechnung verwendet wurde. Das Gitter im Reziprokraum (q -Punkt-Gitter) für die Rechnung des Phononenanteils der freien Energie A_{vib} betrug $48 \times 48 \times 24$; für die ADP-Rechnung wurde es auf $52 \times 52 \times 26$ gesetzt. In der ADP-Rechnung wurden die Frequenzen unterhalb von 0.1 THz abgeschnitten, wie in Kapitel 7.1 und der entsprechenden Publikation [101] diskutiert wurde. Ferner wurde die Anzahl der verwendeten q -Punkte für die ADP-Berechnung auskonvergiert (siehe Tabelle C.2 in Kapitel C im Anhang). Für Phononenrechnungen und Strukturoptimierungen wurden die Kräfte mittels dispersionskorrigierter DFT, die in VASP [84–87] implementiert ist, mit strengen Konvergenzkriterien von $\Delta E < 10^{-7}$ eV bzw. $\Delta E < 10^{-5}$ eV pro Zelle für die elektronische bzw. strukturelle Optimierung ermittelt. Darüber hinaus wurde die *Projector Augmented-Wave* Methode [92, 163] mit einer kinetischen Abschneideenergie für die Entwicklung nach ebenen Wellen von 500 eV und die folgenden Funktionale mit Dispersionskor-

rekturen benutzt: Das Perdew-Burke-Ernzerhof-Funktional (PBE) [89] mit der D₃-Korrektur von Grimme und Mitarbeitern in Kombination mit der Becke-Johnson-Dämpfung (D₃(BJ)) [105, 106], das Schema von Tkatchenko und Scheffler (TS), welches auf demselben Funktional aufbaut, aber auch systemabhängige Dispersionskoeffizienten liefert [89, 107, 216] und das van-der-Waals-Dichtefunktional vdW-DF2 [109–112]. Die Auswahl basiert auf früheren Studien (siehe Referenzen [101, 183] und Kapitel 7.1 und 7.2), bei denen die berechneten ADPs recht gut mit denen aus dem Experiment übereinstimmten. Eine genauere Diskussion der Dispersionskorrekturen findet sich in Kapitel 2.4. Im Gegensatz dazu ist das unkorrigierte PBE-Funktional dafür bekannt, die Gitterparameter der konventionellen Elementarzelle von orthorhombischem Schwefel um mehr als 6 % zu überschätzen [211]; es wurde deshalb nicht verwendet.

8.1.4. Ergebnisse und Diskussion

Grundzustandseigenschaften und Gitterdynamik

Zunächst wird die Strukturoptimierung, die zur Minimierung der Gesamtenergie hin durchgeführt wurde, von α -S₈ diskutiert. Das Ergebnis der Strukturoptimierung wird mit den experimentellen Ergebnissen bei 10 K verglichen (Tabelle 8.1). vdW-DF2 und PBE+TS überschätzen das experimentelle Volumen drastisch, selbst ohne Beachtung der Nullpunktsenergie. Im Gegensatz dazu stimmt das Volumen auf PBE+D₃(BJ)-Niveau gut mit dem experimentellen Volumen überein (innerhalb von 1.5 %). In der vorausgegangenen Studie zu Pentachlorpyridin gab es keine klare Korrelation zwischen der Übereinstimmung des Volumens bei minimaler Energie mit dem Experiment und der Übereinstimmung der berechneten

ADPs mit den experimentellen (siehe Kapitel 7.1 und Referenz [101]). Die Unterschiede in den Volumina waren allerdings auch nicht so deutlich wie hier. Die S–S-Bindungslängen werden sowohl von PBE+TS als auch PBE+D3(BJ) gut beschrieben, dagegen führt vdW-DF2 zu vergrößerten S–S-Abständen (Tabelle 8.1). Außerdem werden alle sekundären, intermolekularen S · · · S-Abstände, die kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien sind, mit denen aus der experimentellen Struktur bei 10 K verglichen. Wie schon auf Grund der berechneten Volumina zu erwarten war, reproduziert PBE+D3(BJ) die experimentellen Abstände (Tabelle 8.1) am besten, PBE+TS und vdW-DF2 überschätzen sie deutlich. Als weiteres Qualitätskriterium wird auch der RMS-Wert der kartesischen Verschiebung benutzt. Die Optimierung auf PBE+D3(BJ)-Niveau zeigt den kleinsten RMS-Wert, was wieder die beste Übereinstimmung mit dem Experiment anzeigt.

Tabelle 8.1.: Elementarzellenvolumina und mittlere Intra- und Interring-Bindungslängen von kristallinem α -Schwefel nach Optimierung der Gesamtenergie auf verschiedenen Theorieniveaus (enthält keine Nullpunktsenergie) und aus dem Experiment (Pulverröntgenbeugungsdaten bei 10 K [205]). Außerdem ist noch der RMS-Wert der kartesischen Verschiebung [34, 139] zwischen berechneten Strukturen und der experimentellen Struktur bei 10 K angegeben.

Methode	V (Å ³ Atom ⁻¹)	$\bar{d}_{S-S}$ (Å)	$\bar{d}_{S...S}$ (Å)	RMS (Å)
vdW-DF2 (0 K)	28.04	2.108	3.484	0.05
PBE+TS (0 K)	27.62	2.060	3.493	0.08
PBE+D3(BJ) (0 K)	24.73	2.058	3.294	0.04
Exp. (10 K; [205])	25.0214(16)	2.058(5)	3.333(6)	—

$$^a \bar{d}_{S-S} = \frac{d_{S_1-S_1} + d_{S_1-S_2} + d_{S_2-S_3} + d_{S_3-S_4} + d_{S_4-S_4}}{5}.$$

$$^b \bar{d}_{S...S} = \frac{d_{S_1...S_1} + d_{S_2...S_2}}{2}.$$

Die Grundlage aller Analysen in dieser Arbeit ist die Beschreibung der Gitterdynamik des Kristalls, die unter anderem anhand der Phononeneigenwerte und ihrer Wurzel bewertet werden kann. Deshalb wird hier mit einer Beurteilung der Quali-

8. Quasiharmonische Näherung

Tabelle 8.2.: Frequenzen externer Phononenmoden, die im Rahmen der harmonischen Näherung berechnet wurden, werden mit schwingungsspektroskopischen Daten aus Messungen bei einer Temperatur unterhalb von 20 K [217] verglichen. Die Mulliken-Symbole der irreduziblen Darstellungen und die mittlere absolute Abweichung (MAD) vom Experiment sind zudem angegeben. Die zugehörige Punktgruppe ist D_{2h} .

Irred. Darstellung	Exp. (cm^{-1}) [217]	PBE+D3(BJ) (cm^{-1})	PBE+TS (cm^{-1})	vdW-DF2 (cm^{-1})
B_{2g}	31.4	30.2	29.9	26.2
B_{3g}	32.6	31.6	27.0	26.2
B_{2u}	35.74	34.1	33.4	31.9
B_{3u}	33.76	33.1	32.6	28.3
A_g	54.4	52.8	45.8	47.0
B_{1g}	40.8	38.3	40.6	33.3
B_{2g}	54.4	53.4	46.5	47.8
B_{3g}	45.6	43.2	47.1	39.3
A_u	—	60.0	52.8	56.8
B_{1u}	41.75	39.0	49.7	40.6
B_{2u}	54.48	50.5	39.3	41.5
B_{3u}	53.13	50.5	40.6	45.1
MAD (cm^{-1})		1.9 ± 1.0	5.8 ± 5.0	6.4 ± 2.9

tät der berechneten Frequenzen¹ auf den verschiedenen Theorieniveaus begonnen. Zunächst wird mit einem Vergleich der niedrigsten, berechneten, hauptsächlich externen Moden ($T = 0$ K, ohne Nullpunktschwingung) mit den experimentellen Ergebnissen aus Schwingungsspektroskopie unterhalb von 20 K [217] begonnen (Tabelle 8.2). Diese tiefliegenden externen Moden haben den größten Einfluss auf die berechneten ADPs. Leider können nicht alle Frequenzen verglichen werden, weil manche Phononenmoden, die zwar mit IR- und Raman-Spektroskopie prinzipiell zugänglich sein sollten, noch nicht zugeordnet sind. Fast alle berechneten Schwingungsfrequenzen sind kleiner als ihre experimentellen Gegenstücke. Dies gilt nicht für alle Frequenzen auf PBE+TS-Niveau. Darüber hinaus ist die mittlere absolute Abweichung für PBE+D3(BJ) mit $(1.9 \pm 1.0) \text{ cm}^{-1}$ signifikant kleiner als die der anderen Theorieniveaus. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass PBE+D3(BJ)

¹Tatsächlich sind hier Wellenzahlen angegeben. Frequenzen und Wellenzahlen sind aber direkt proportional zueinander.

im Vergleich zu den anderen verwendeten Methoden die besten Frequenzen für die externen Schwingungsmoden von α -Schwefel erreicht.

Um auch Frequenzen interner Schwingungsmoden zu betrachten, werden zusätzlich alle theoretischen Phononenmoden mit dem Mulliken-Symbol A_g der irreduziblen Darstellung mit dem Experiment verglichen (Tabelle 8.3). Wieder passen die Frequenzen auf PBE+D₃(BJ)-Niveau am besten zum Experiment, die Frequenzen auf PBE+TS-Niveau folgen knapp dahinter und die Frequenzen auf vdW-DF2-Niveau weichen am stärksten ab. Das gute Abschneiden der PBE+D₃(BJ)-Methode ist nicht überraschend: Ein ähnlicher Vergleich für Schwingungsmoden von Benzol und anderen dispersionsdominierten Kristallen zeigte schon, dass Frequenzen auf PBE+D₃(BJ)-Niveau gut mit experimentellen Schwingungsfrequenzen übereinstimmen [218]. Zusätzlich werden auch die Frequenzen, die von Shang *et al.* mit

Tabelle 8.3.: Vergleich der Schwingungsmoden mit der irreduziblen Darstellung A_g aus der harmonischen Näherung mit schwingungsspektroskopischen Daten aus Messungen bei einer Temperatur unterhalb von 20 K (Daten aus Referenz [217]).

Exp. (cm ⁻¹) [217]	PBE+D ₃ (BJ) (cm ⁻¹)	PBE+TS (cm ⁻¹)	vdW-DF2 (cm ⁻¹)
54.4	52.8	45.8	47.0
58.4	54.7	52.8	48.9
91.6	93.3	92.0	87.0
156.2	148.3	143.7	141.6
198	194.4	191.1	184.1
218.6	217.5	217.6	204.5
246.8	245.4	246.7	234.1
416.2	357.3	351.3	272.6
440.3	393.5	387.1	321.3
470	453.6	450.9	398.3
475	460.1	459.2	413.0
476.8	468.6	469.2	426.6
MAD (cm ⁻¹)	13.9±19.1	15.7±21.4	39.4±48.7

ihrer favorisierten Methode, PBEsol+D₃, ermittelt wurden, mit den experimentel-

len Frequenzen verglichen. Die Frequenzen sind ungefähr von der Qualität derer, die mittels PBE+D₃(BJ) ermittelt wurden. Auf dem PBEsol+D₃-Niveau bestimmten die zuvor genannten Autoren Frequenzen, für die MADs von $2.03 \pm 2.08 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx$ externe Phononenmoden) und $11.21 \pm 14.06 \text{ cm}^{-1}$ (irreduzible Darstellung A_g) errechnet wurden. Um Rechenzeit zu sparen und in besserer Übereinstimmung mit vorherigen Studien zu sein, wurde auf die Nutzung dieser Methode verzichtet. Außerdem gibt es noch einen weiteren Grund, warum diese Methode nicht genutzt wurde, der im weiteren Verlauf dieser Studie noch diskutiert wird.

ADPs aus der harmonischen Näherung

Als nächstes werden nun die berechneten ADPs aus der harmonischen Näherung diskutiert, d.h. die Gitterparameter waren auf den Grundzustandswerten eingefroren. Diese harmonische Näherung wird momentan meist für die ADP-Vorhersage verwendet (siehe Referenzen [74, 75, 101, 183, 206] und vorherige Kapitel 7.1 und 7.2).

Es wurden passend zur theoretischen Studie experimentelle Vergleichswerte bei 100, 150 und 200 K mittels Einkristallröntgenbeugung gemessen. Diese experimentellen Vergleichswerte wurden dann den berechneten Werten gegenübergestellt (siehe Referenz [205] für genauere Informationen zu den experimentellen Daten). Die zu den isotropen Auslenkungsparametern äquivalenten Auslenkungsparameter U_{eq} werden als arithmetische Mittelwerte über die symmetrieverchiedenen Schwefelatome gezeigt (Abbildung 8.2 a)). Überraschenderweise ist die Qualität der Vorhersagen umgekehrt zu der aus der Frequenzrechnung (Tabelle 8.2 und 8.3): Für die ADPs scheint vdW-DF2 am besten in Übereinstimmung mit den experimentellen Werten zu sein; PBE+TS erreicht ähnlich gute Werte, dahingegen

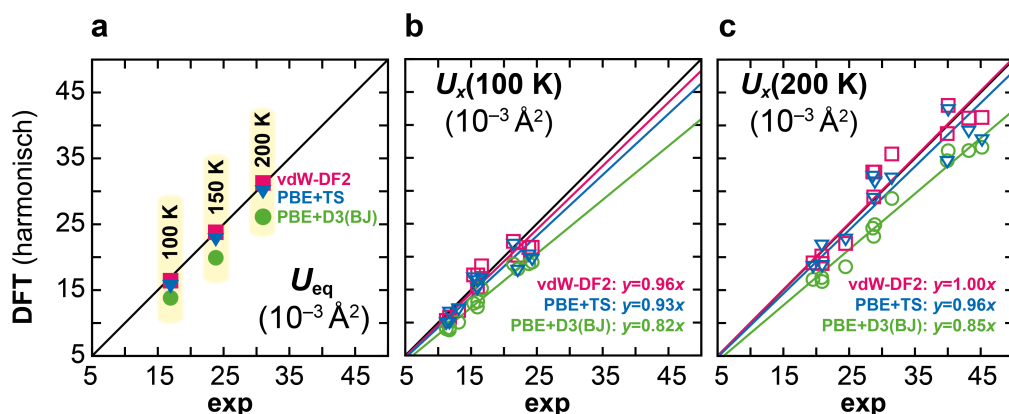


Abbildung 8.2.: a) Äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (U_{eq}) von α -Schwefel aus der harmonischen Näherung im Vergleich zu denen aus der Einkristallröntgenbeugung [205]. b) und c) Hauptachsenkomponenten der anisotropen Auslenkungstensoren bei 100 und 200 K aus der harmonischen Näherung im Vergleich zu denen aus der Einkristallröntgenbeugung [205]. Zusätzlich sind noch Ergebnisse aus linearen Regressionen des jeweiligen Datensatzes angegeben. Die schwarze Diagonale gibt die Identität an. Mit Erlaubnis angepasst von Referenz [205]. Copyright AIP Publishing LLC 2016.

schneidet PBE+D3(BJ) am schlechtesten ab. Darüber hinaus sind die U_{eq} -Werte auf vdW-DF2-Niveau die größten, dann folgen die auf PBE+TS und schließlich die auf PBE+D3(BJ)-Niveau. Das korreliert mit dem Volumen der Elementarzellen und der Stärke der Unterschätzung der externen Phononenmoden auf diesen Theorieniveaus (Tabellen 8.1 und 8.2).

Um einen noch tieferen Einblick in die Beschreibung der individuellen ADPs und ihrer Anisotropie zu erhalten, werden auch die berechneten und experimentellen Hauptachsenkomponenten für alle Schwefelatome bei 100 und 200 K mit Hilfe linearer Regressionen verglichen (Abbildungen 8.2 b) und c), $y = m \times x$). Für PBE+D3(BJ) weicht die Steigung m am meisten von 1 ab, und entsprechend ist die Übereinstimmung mit dem Experiment am schlechtesten. Dies wurde bereits auf Grund der U_{eq} -Werte erwartet. Auch beim Vergleich der Hauptachsenkomponenten schneidet vdW-DF2 am besten ab. Insgesamt könnte die Unterschätzung der Frequenzen ω_i auf vdW-DF2-Niveau zu zufälliger guter Übereinstimmung der ADPs mit dem Experiment bei höheren Temperaturen führen: Die Größe der ADPs

ist proportional zu $1/\omega_i$; demnach werden die harmonischen ADPs überschätzt, falls die ω_i unterschätzt werden. Das gilt insbesondere für niedrige Frequenzen, also diejenigen der externen Phononenmoden. Insgesamt schneidet PBE+D₃(BJ) sehr gut für die Schwingungen bei tiefen Temperaturen ab (Tabellen 8.2 und 8.3), aber die Übereinstimmung mit dem Experiment bezüglich der ADPs bei 100 K ist weniger zufriedenstellend (Abbildung 8.2). Deshalb stellte sich die Frage, ob die Qualität der berechneten ADPs auf diesem Theorieniveau verbessert werden könnte, wenn Volumenausdehnung berücksichtigt würde.

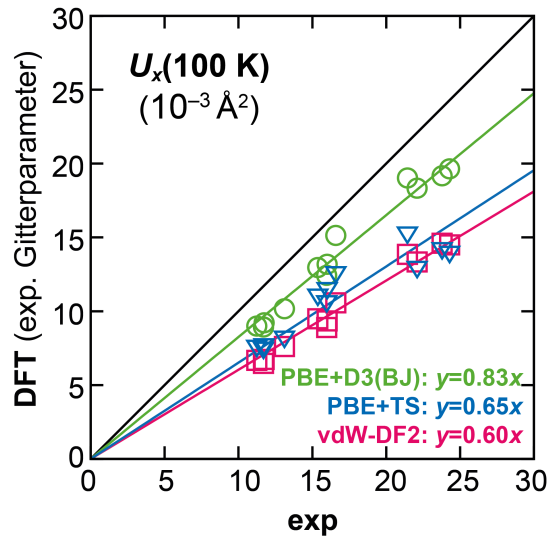


Abbildung 8.3.: Hauptachsenkomponenten des anisotropen Auslenkungstensors von α -Schwefel bei 100 K, die auf Grundlage der experimentellen Gitterparameter berechnet wurden (siehe Kapitel C für weitere Informationen dazu), im Vergleich zu denen aus der Einkristallröntgenbeugung [205]. Es sind auch die Ergebnisse aus linearen Regressionen angegeben. Mit Erlaubnis angepasst von Referenz [205]. Copyright AIP Publishing LLC 2016.

Um die Volumenausdehnung zu berücksichtigen, wurde zunächst als schnelle und einfache Verbesserung die Berechnung der ADPs bei 100 K mit Hilfe der experimentellen Gitterparameter durchgeführt. Dies wurde schon in einer älteren Arbeit [75] und in Kapitel 7.1.4 diskutiert. Weitere Informationen über die Gitterparameter sind im Anhang in Kapitel C zu finden. Das experimentelle Vo-

lumen stellt relativ zu den vdW-DF2- und PBE+TS-Volumina eine Kompression von 12 bzw. 10 % dar. Dagegen entspricht es nahezu dem minimalen Volumen auf PBE+D3(BJ)-Niveau (siehe Tabelle 8.1). Es ist zu vermuten, dass berechnete ADPs nur in guter Übereinstimmung mit denjenigen aus dem Experiment sein können, wenn die DFT-Methoden gut geeignet sind, die thermische Ausdehnung und die Energie bei solch einem expandierten Volumen zu beschreiben. Tatsächlich ist es auch so, dass die Rechnung auf PBE+D3(BJ)-Niveau am besten mit dem Experiment übereinstimmt; PBE+TS- und vdW-DF2-Rechnungen schneiden signifikant schlechter ab (Abbildung 8.3). Dies wiederum deutet an, dass das gute Abschneiden der vdW-DF2-Methode im Rahmen der reinen harmonischen Näherung eher von Fehlerkompensation herrührt. Um mehr Einsicht in die thermische Ausdehnung auf diesem Theorieniveau und ihren Einfluss auf die ADP-Rechnung zu erhalten, wurde die QHA verwendet.

Thermische Ausdehnung und ADPs aus der quasiharmonischen Näherung

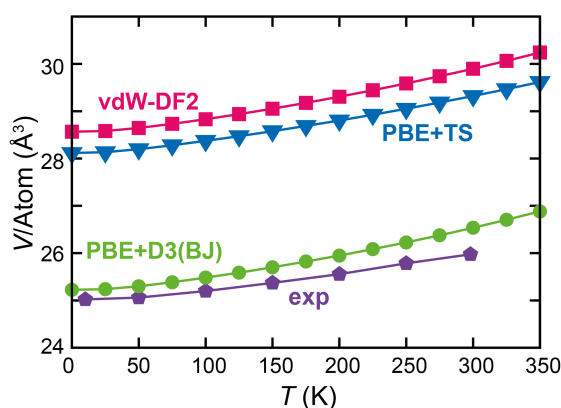


Abbildung 8.4.: Thermische Ausdehnung von α -Schwefel aus Pulverröntgenbeugung [205] und aus der QHA. Die experimentellen Fehlerbalken sind kleiner als die Punktgrößen, die in dieser Abbildung verwendet werden. Mit Erlaubnis angepasst von Referenz [205]. Copyright AIP Publishing LLC 2016.

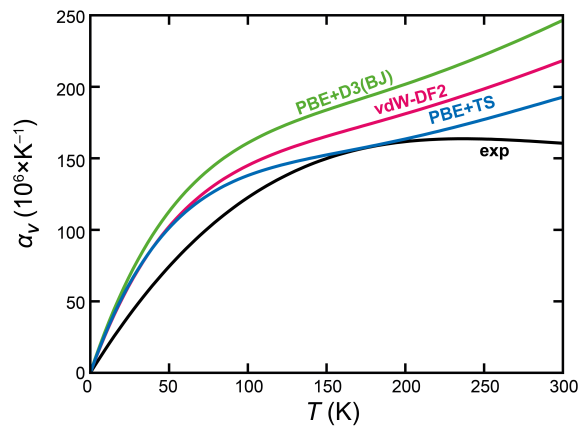
Abbildung 8.4 zeigt die Elementarzellenvolumina von α -Schwefel, die auf verschiedenen Theorieniveaus im Rahmen der QHA berechnet wurden, als Funktion der Temperatur. Die PBE+D₃(BJ)-Rechnung ist eindeutig in bester Übereinstimmung mit dem Experiment. Im Gegensatz dazu überschätzen sowohl die vdW-DF2- als auch PBE+TS-Rechnung das experimentelle Volumen massiv, was schon anhand der Strukturoptimierung bei 0 K deutlich wurde (Tabelle 8.1). Insgesamt überschätzen alle Theorieniveaus die Volumenausdehnung, was anhand der Steigung der Volumen-Temperatur-Kurven ersichtlich ist (Tabelle 8.4). Eine genauere Analyse des Volumenausdehnungskoeffizienten α_V zeigt, dass diese Abweichung der thermischen Ausdehnung bei höheren Temperaturen größer wird (Abbildung 8.5).

Die Methode PBEsol+D₃, die in Referenz [131] benutzt wurde, unterschätzt dahingegen das experimentelle Volumen deutlich (die Methode erreicht ein Volumen von $23.61 \text{ \AA}^3 \text{ Atom}^{-1}$ bei Einbezug der Nullpunktsenergie und damit einen Wert, der 6% unterhalb des experimentellen Wertes bei 10 K liegt). Obwohl diese Methode in der vorherigen Studie gute Übereinstimmung mit dem Experiment bezüglich relativer Volumenausdehnung zeigte (siehe Referenz [131]), reproduziert dieses Theorieniveau das absolute Volumen nicht in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Deshalb scheint diese Methode nicht geeignet, die absolute Volumenausdehnung vorherzusagen.

Um die thermische Ausdehnung für das Niveau, das am besten abschneidet, PBE+D₃(BJ), genauer zu analysieren, wurde auch die anisotrope thermische Ausdehnung (Abbildung 8.6) untersucht. Bei tieferen Temperaturen sind alle berechneten Gitterparameter in sehr guter Übereinstimmung mit ihren experimentellen Gegenstücken (Abweichungen für alle Gitterparameter $< 0.5 \%$ bei 50 K). Die Abweichungen werden mit zunehmender Temperatur größer. Bei rund 300 K gibt es

Tabelle 8.4.: Steigung der Volumen-Temperatur-Kurven für kristallinen α -Schwefel aus einer linearen Regression des Volumens im Temperaturbereich von 50 bis 300 K.

Methode	$\frac{\Delta V}{\Delta T}$ ($\text{\AA}^3 \text{K}^{-1}$)
Exp.	0.0037 ± 0.0002
PBE+D ₃ (BJ)	0.0050 ± 0.0001
vdW-DF2	0.0050 ± 0.0001
PBE+TS	0.0045 ± 0.0001

**Abbildung 8.5.:** Vergleich der Volumenausdehnungskoeffizienten aus der QHA auf verschiedenen Theorieniveaus mit dem experimentellen. Der Volumenausdehnungskoeffizient wurde mit Hilfe der Gleichungen 8.5, 8.6 und 8.7 berechnet. Mit Erlaubnis angepasst von Referenz [205]. Copyright AIP Publishing LLC 2016.

immer noch eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment; die Abweichungen sind immer noch kleiner als 1.2 %. Weiterhin sind die relativen Abweichungen des Gitterparameters a bei dieser Temperatur stärker als die der Gitterparameter b und c . Darüber hinaus wird die Steigung jeder einzelnen Gitterparameter-Temperatur-Kurve mit dem Experiment verglichen (Tabelle 8.5). Die Steigung des Gitterparameters b stimmt gut mit dem Experiment überein, die für a wird um 57 % zu groß berechnet, die für c um 51 %. All diese Abweichungen sind möglicherweise durch eine zunehmende Ungenauigkeit von PBE+D₃(BJ) erklärbar, wenn die Atome von ihrer Gleichgewichtsposition ausgelenkt werden [108].

Tabelle 8.5.: Steigung der Gitterparameter-Temperatur-Kurven (in $\text{\AA K}^{-1}$) für kristallinen α -Schwefel aus einer linearen Regression des Volumens im Temperaturbereich von 50 bis 300 K.

Methode	Exp.	PBE+D ₃ (BJ)
$\frac{\Delta a}{\Delta T}$	$0.000\,54 \pm 0.000\,03$	$0.000\,85 \pm 0.000\,03$
$\frac{\Delta b}{\Delta T}$	$0.000\,85 \pm 0.000\,02$	$0.000\,89 \pm 0.000\,03$
$\frac{\Delta c}{\Delta T}$	$0.000\,66 \pm 0.000\,02$	$0.001\,00 \pm 0.000\,02$

Außerdem könnten diese Abweichungen noch von der Vernachlässigung zusätzlicher anharmonischer Effekte, die über die QHA hinaus gehen, stammen [219, 220]. Die QHA kann zwar in Einzelfällen bis zur Schmelztemperatur zufriedenstellende Ergebnisse liefern, das ist aber sicherlich stark systemabhängig [221]. Also ist auch die anisotrope Gitterausdehnung in qualitativer Übereinstimmung mit dem Experiment bestimmbar. Das ist sicherlich eine Voraussetzung für die genaue ADP-Berechnung bei ausgedehnten Volumina.

Bei den ausgedehnten Volumina bei 100, 150 und 200 K wurden ADPs auf allen drei Theorieniveaus berechnet (Abbildung 8.7). Die ADPs auf PBE+D₃(BJ)-Niveau passen nun am besten zum Experiment, die auf vdW-DF₂- und PBE+TS-Niveau zeigen schlechtere Übereinstimmung als in der harmonischen Näherung. Letzteres weist darauf hin, dass vorher sicherlich ein bestimmter Anteil an Fehlerkompensation vorlag. Umgekehrt kann die Unterschätzung der ADPs durch die PBE+D₃(BJ)-Methode im Rahmen der harmonischen Näherung teilweise der Vernachlässigung von thermischer Ausdehnung zugeschrieben werden (Abbildung 8.2). Schließlich überschätzen alle berechneten ADPs die experimentellen bei 200 K. Das mag unter anderem damit erklärbar sein, dass auch die Volumenausdehnung durch alle Theorieniveaus überschätzt wird (Tabelle 8.4).

Als Zusammenfassung der gegenwärtigen Studie vergleicht Abbildung 8.8 die berechneten ADPs sowohl aus der harmonischen Näherung als auch aus der

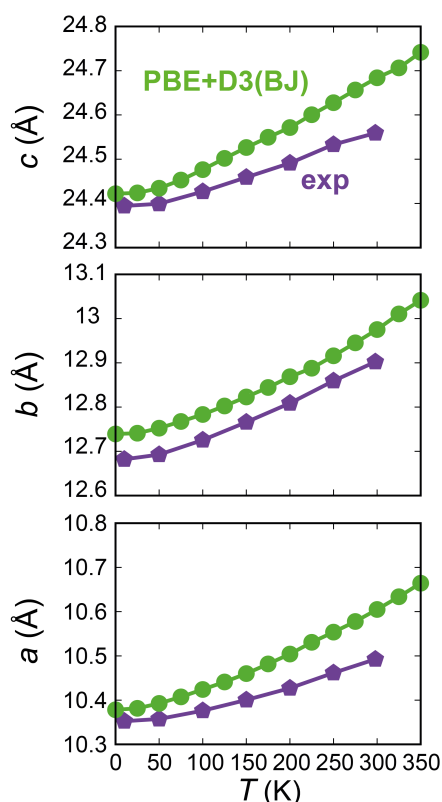


Abbildung 8.6.: Thermische Ausdehnung der Gitterparameter von α -Schwefel. Die experimentellen Vergleichsdaten stammen aus Pulverröntgenbeugung [205]. Mit Erlaubnis angepasst von Referenz [205]. Copyright AIP Publishing LLC 2016.

QHA auf dem besten eingesetzten Theorieniveau, PBE+D₃(BJ), mit experimentellen ADPs bei 100 und 200 K. Sowohl die Form als auch die Größe der ADPs aus der QHA bei 100 K passt hervorragend zu den Einkristallröntgenbeugungsdaten; nur kleine Unterschiede in den Hauptachsenkomponenten sind immer noch sichtbar. Die ADPs aus der harmonischen Näherung und der QHA unterscheiden sich vor allem in der Größe, nicht so sehr in der Form. Bei 200 K sind die Unterschiede zwischen harmonischer Näherung und QHA und auch im Vergleich zum Experiment ausgeprägter. Insgesamt kann die Übereinstimmung gerechneter ADPs mit experimentellen verbessert werden, wenn die QHA und nicht die rein harmonische Näherung verwendet wird.

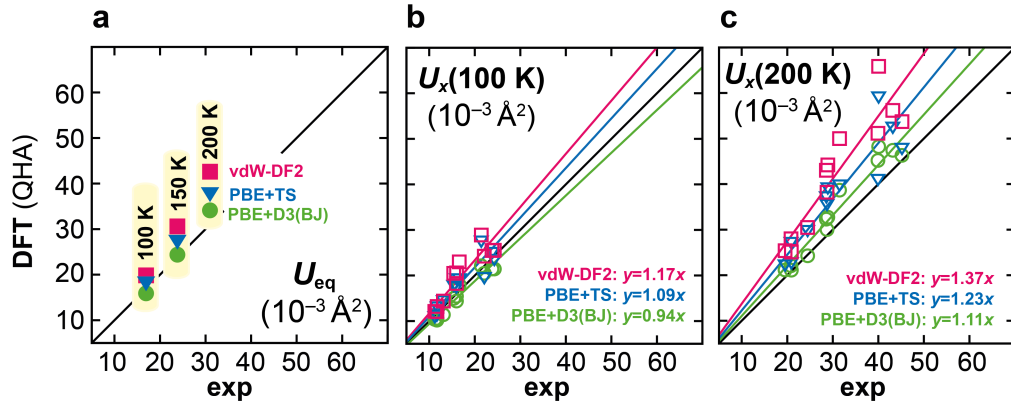


Abbildung 8.7.: a) Äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (U_{eq}) von α -Schwefel aus der QHA im Vergleich zu denen aus der Einkristallröntgenbeugung [205]. b) und c) Hauptachsenkomponenten des anisotropen Auslenkungstensors bei 100 und 200 K aus der QHA im Vergleich zu denen aus der Einkristallröntgenbeugung [205]. Zusätzlich sind noch Ergebnisse linearer Regressionen angegeben. Die schwarze Diagonale gibt die Identität an. Mit Erlaubnis angepasst von Referenz [205]. Copyright AIP Publishing LLC 2016.

8.1.5. Zusammenfassung

Im direkten Vergleich zu maßgeschneiderten Experimenten wurde die *ab initio*-Vorhersage thermischer Ausdehnung und Bewegung von Atomen in einem prototypischen elementaren Festkörper, α -Schwefel, untersucht. Es wurde systematisch analysiert, wie die vorhergesagten Elementarzellenvolumina und ihre (anisotrope) Ausdehnung die berechneten ADPs beeinflussen. Frühere Untersuchungen zeigten im Rahmen der harmonischen Näherung sehr gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen ADPs. Das vorliegende Kapitel verdeutlicht, dass dies manchmal einer Fehlerkompensation zugeschrieben werden muss. Diese entsteht vor allem dann, wenn das Grundzustandsvolumen sich stark von dem des Experiments unterscheidet. Außerdem konnte gezeigt werden, dass der umfassende Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Schwingungsfrequenzen die Vorhersagequalität der ADPs bei endlicher Temperatur sicherstellen kann. Dieses Kapitel bereitet einen Teil des Weges für die vollständige Vorhersage von ADPs

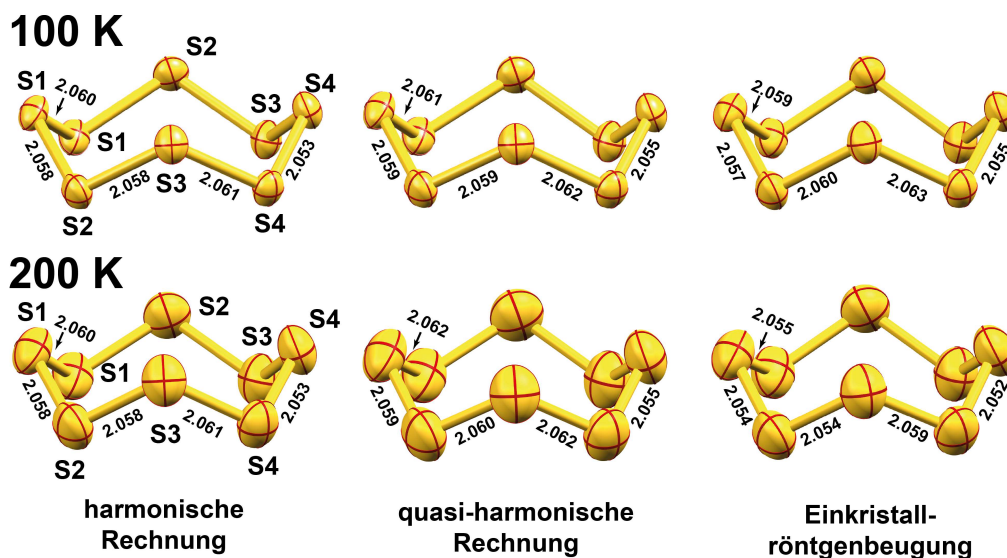


Abbildung 8.8.: Oben: Thermische Ellipsoide des S₈-Rings aus α -Schwefel mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 %. Dabei werden Einkristallröntgenbeugungsdaten bei Standardauflösung (rechts) mit Ergebnissen aus harmonischen und quasiharmonischen Phononenrechnungen verglichen, die auf dispersionskorrigierter Dichtefunktionaltheorie basieren. Alle Daten beziehen sich auf 100 K. Außerdem sind die Atombezeichnungen der symmetrieverwandten Atome und die S–S-Abstände (in Å) angegeben. Die thermischen Ellipsoide wurden mit Mercury dargestellt [122]. Unten: Wie zuvor, aber bei 200 K. Man beachte, dass die experimentellen Bindungslängen nicht mittels einer Librationskorrektur korrigiert wurden und deshalb mit höherer Temperatur abfallen [113]. Mit Erlaubnis angepasst von Referenz [205]. Copyright AIP Publishing LLC 2016.

vom absoluten Nullpunkt bis Zimmertemperatur. Dabei wurde zum ersten Mal *ab initio*-Volumenausdehnung in die ADP-Vorhersage einbezogen, die das Ergebnis deutlich verbessern kann. α -Schwefel erwies sich im Gegensatz zu Pentachlorpyridin (siehe Kapitel 7.1 und die zugehörige Publikation [101]) auch als sehr anspruchsvolles Testsystem für die DFT+D-Methoden, denn die Übereinstimmung der DFT+D-Ergebnisse mit den experimentellen Daten fiel je nach Methode sehr unterschiedlich aus.

8. Quasiharmonische Näherung

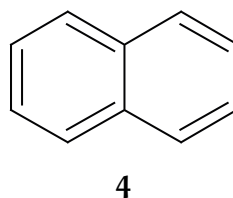
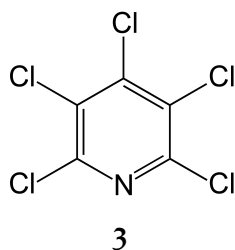
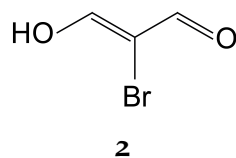
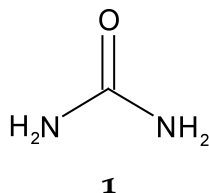
8.2. Vielseitigkeit der quasiharmonischen Näherung: Vier repräsentative Molekulkristalle

8.2.1. Veröffentlichung

Dieses Kapitel wurde bereits in Referenz [222] veröffentlicht.

8.2.2. Einleitung

α -Schwefel diene als erster Test für die quasiharmonische Näherung. Als nächstes wurde diese Näherung nun an vier verschiedenen Molekulkristallen angewendet, die durch ihre verschiedenen Arten intermolekularer Wechselwirkungen möglichst viele verschiedene Molekulkristalle repräsentieren sollen. Die ausgewählten Molekulkristalle sind die folgenden: Harnstoff **1** ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) [223–225], Brommalonaldehyd **2** ($\text{BrC}_3\text{H}_3\text{O}_2$) [33, 226–228], Pentachlorpyridin **3** ($\text{C}_5\text{Cl}_5\text{N}$) [101, 179] und Naphthalin **4** (C_{10}H_8) [52].



Mit Erlaubnis angepasst von Referenz [222]. Copyright AIP Publishing LLC 2017.

Dies sollte ein tieferes Verständnis dafür schaffen, wie die thermische Ausdehnung die Berechnung der ADPs im Fall von Molekulkristallen beeinflusst. Darüber hinaus wird auch der Einfluss der Normalmodenanharmonizität für die ADPs von Harnstoff und Naphthalin am Γ -Punkt untersucht.

Zunächst wird Harnstoff betrachtet. Dieser kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ (Abbildung 8.9) [223–225], in der alle Atome spezielle Lagen besetzen. O und C besetzen die Wyckoff-Lage $2c$, N und H $4c$; damit zeigt jedes der Moleküle C_{2v} -Symmetrie. Benachbarte Moleküle sind mit starken Wasserstoffbrücken $N-H \cdots O$ verbunden. Es gibt bereits Gitterdynamikrechnungen im Rahmen der DFT, mit denen thermische Ellipsoide im Rahmen der harmonischen Näherung [74, 75] und die thermische Ausdehnung im Rahmen der quasiharmonischen Näherung berechnet wurden [128]. Bisher existiert aber noch keine Berechnung der thermischen Ellipsoide mittels der quasiharmonischen Näherung. Studien an der Elektronendichte mittels hochaufgelöster Röntgenbeugung und die experimentelle Analyse der thermischen Bewegung deuten selbst bei 123 K auf anharmonische Beiträge zur thermischen Bewegung hin [229].

Brommalonaldehyd nimmt die orthorhombische Raumgruppe $Cmc2_1$ ein (Abbildung 8.9) [33, 226–228]. Alle Atome besetzen die spezielle Lage $4a$. Damit liegen die zwangsläufig planaren Moleküle in Schichten parallel zur (001)-Ebene. Die Moleküle sind unter anderem durch resonanzverstärkte H-Brücken zu Ketten verbunden, welche entlang der [001]-Richtung laufen. Benachbarte Ketten sind miteinander durch schwache H-Brücken und Halogenbrücken entlang der [010]-Richtung verbunden. Die intermolekularen Wechselwirkungen wurden bereits quantenchemisch mittels eines energetischen Zerlegungsschemas und experimentell mittels Einkristallbeugung hoher Auflösung untersucht [33]. Zusätzlich konnten in der Vergangenheit die verschiedenen Typen der intermolekularen Wechselwirkungen

im Brommalonaldehyd mit seiner starken anisotropen thermischen Ausdehnung korreliert werden [33].

Pentachlorpyridin zeigt Dimorphismus [101, 179]. Hier wird lediglich das monokline Polymorph diskutiert, weil nur von diesem hochwertige Kristalle erhalten und damit für den in diesem Kapitel durchgeführten Vergleich geeignete ADPs bestimmt werden konnten [101] (Abbildung 8.9). Das monokline Polymorph kristallisiert in der Raumgruppe Pc mit allen Atomen auf allgemeinen Lagen. Darüber hinaus bilden die Moleküle in diesem Kristall $N \cdots Cl$ -Halogenbrücken – die einzigen intermolekularen Wechselwirkungen in dieser Verbindung mit einem Bindungsabstand, der kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien ist – aus. In Kapitel 7.1 und der zugehörigen Publikation [101] wurden bereits ADPs auf verschiedenen Theorieniveaus mittels der harmonischen Näherung vorausgesagt. Ihre Übereinstimmung bis zu ungefähr 200 K war zufriedenstellend.

Schließlich hat Naphthalin eine verbreitete Raumgruppe für Molekulkristalle, $P2_1/a$ (Abbildung 8.9) [52]. Alle Atome befinden sich auf allgemeinen Lagen, und die einzelnen Moleküle innerhalb der Elementarzelle werden kristallographisch mittels eines Inversionszentrums erzeugt. Im Gegensatz zu den zuvor genannten Kristallen wird der Naphthalin-Kristall hauptsächlich durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten [45]. Seine thermische Ausdehnung und die thermische Bewegung seiner Atome sind sehr gut untersucht [50–53, 230–233].

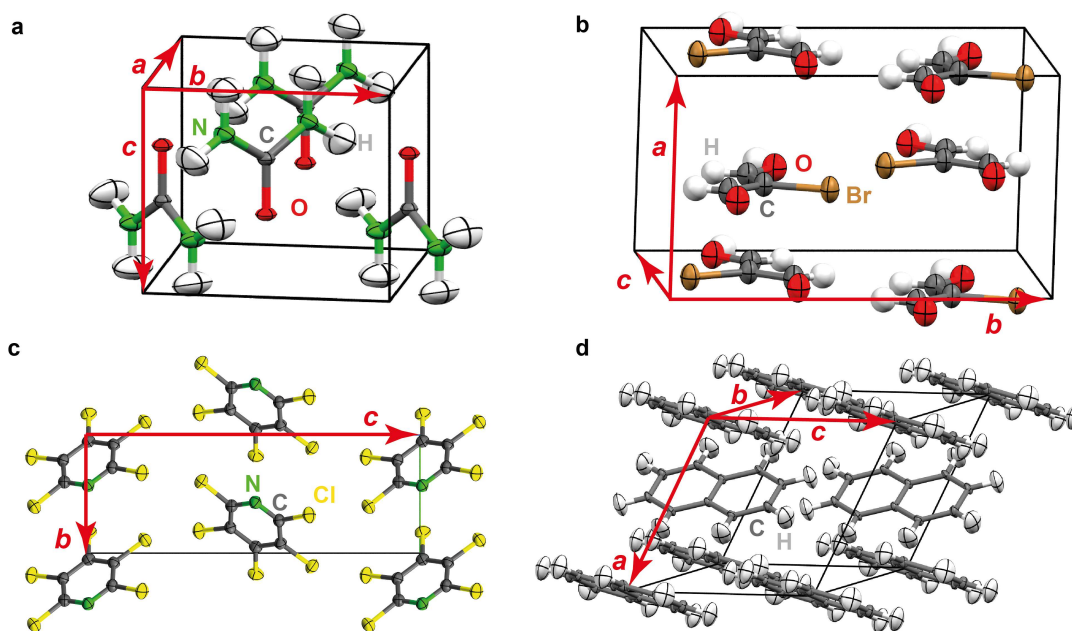


Abbildung 8.9.: Kristallstrukturen von a) Harnstoff bei 12 K [223], b) Brommalonaldehyd bei 100 K [33], c) Pentachloropyridin bei 100 K [101] und d) Naphthalin bei 5 K [52]. Alle Kristallstrukturen wurden mittels Mercury visualisiert [122], und die thermischen Ellipsoide werden mit einer Wahrscheinlichkeit von 90 % gezeigt. Mit Erlaubnis angepasst von Referenz [222]. Copyright AIP Publishing LLC 2017.

8.2.3. Theorie

Für alle Phononenrechnungen und Strukturoptimierungen wurden dispersionskorrigierte DFT-Methoden verwendet, welche in VASP [84–87] implementiert sind. Dabei wurden strikte Konvergenzkriterien von $\Delta E < 10^{-7}$ (10^{-5}) eV pro Zelle für die elektronischen (strukturellen) Optimierungen angelegt. Darüber hinaus wurde die PAW-Methode [92, 163] mit einer kinetischen Abschneideenergie für die Entwicklung nach ebenen Wellen von 500 eV und folgendes Funktional mit Dispersionskorrektur verwendet: Das Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)-Funktional [89] mit D3-Korrektur zusammen mit der Becke-Johnson-Dämpfung (PBE+D3(BJ)) [105, 106]. Neben den alten Dämpfungsparametern, die von Grimme und Mitarbeitern an-

gepasst wurden ($s_6 = 1.00$, $s_8 = 0.787500$, $\alpha_1 = 0.428900$, $\alpha_2 = 4.440700$), wurden auch die von Sherrill *et al.* [108] verwendet ($s_6 = 1.00$, $s_8 = 0.358940$, $\alpha_1 = 0.012092$, $\alpha_2 = 5.938951$; PBE+D₃M(BJ)). Die letzteren Parameter erwiesen sich als zuverlässiger für dispersionsdominierte Komplexe [108]; daher ist zu erwarten, dass sie auch im Fall von Molekulkristallen bessere Ergebnisse zeigen. Die k -Punkt-Konvergenz wurde für die jeweiligen Elektronenstrukturechnungen überprüft (siehe Kapitel D im Anhang).

Die harmonischen Frequenzen und normalisierten Eigenvektoren der Phononen wurden berechnet, indem die in Phonopy implementierte Methode der endlichen Auslenkungen mit einer Auslenkung von $0.01 \text{ \AA}$ verwendet wurde [116, 170]. Dabei wurde eine $3 \times 3 \times 4$ -Superzelle für Harnstoff, eine $3 \times 2 \times 3$ -Superzelle für Brommalonaldehyd, eine $4 \times 4 \times 2$ -Superzelle für Pentachlorpyridin und eine $2 \times 3 \times 2$ -Superzelle für Naphthalin verwendet. Die Kräfte für die Phononenrechnungen wurden nur am Γ -Punkt berechnet. Danach wurden die Schwingungsfrequenzen und Eigenvektoren verwendet, um den Schwingungsanteil an der Helmholtzschen freien Energie A_{vib} und auch die ADP-Matrizen wie in Phonopy implementiert zu berechnen [75, 116]. Informationen zu den verwendeten q -Punkt-Gittern und der Konvergenz der ADPs mit den q -Punkt-Gittern finden sich im Anhang in Kapitel D.

Um die thermische Ausdehnung zu berechnen, wurde die quasiharmonische Näherung angewendet, wie sie in Phonopy implementiert ist [76, 116, 170]. Dabei wurde von der vollständig energetisch optimierten Struktur mit dem Grundzustandsvolumen V_0 ausgegangen. Dann wurden die Energie-Volumen-Kurven $E_0(V)$ bei 13 Volumina im Bereich von $0.94^3 \times V_0$ bis $1.06^3 \times V_0$ berechnet. Die Gitterparameter und Atompositionen wurden so angepasst, dass sie die elektronische Energie minimieren.

Der Schwingungsanteil der Helmholtzschen freien Energie A_{vib} wurde dann für die 13 Volumina im Bereich von $0.94^3 \times V_0$ bis $1.06^3 \times V_0$ und bei verschiedenen Temperaturen T berechnet. Danach ließ sich die Helmholtzsche freie Energie $A(V; T)$ mit Hilfe der DFT-Energie $E_0(V)$ folgendermaßen berechnen:

$$A(V; T) = E_0(V) + A_{\text{vib}}(V; T). \quad (8.8)$$

$A(V; T)$ wurde dann mittels der Vinet-Zustandsgleichung [125] bei den verschiedenen Temperaturen angepasst. Die Minimierung dieser angepassten Zustandsgleichungen $A'(V, T)$ ergab dann das optimale Volumen bei den verschiedenen Temperaturen:

$$V_0(T) = \arg \min_V (A'(V; T)). \quad (8.9)$$

Um die Gitterparameter, die zu den jeweiligen Volumina gehören, zu erhalten, wurde VASP zur Relaxierung der Strukturen verwendet. Dabei wurde die DFT-Energie E_0 unter der Randbedingung von konstantem Volumen $V_0(T)$ minimiert, wie es in Kapitel 8.1 bzw. in der zugehörigen Publikation [205] beschrieben wurde. Das entspricht einer Auswertung der folgenden Gleichung

$$(a_0(T), b_0(T), c_0(T), \beta_0(T)) = \arg \min_{(a, b, c, \beta)} (E_0(a, b, c, \beta)), \quad (8.10)$$

mit der Nebenbedingung $a \times b \times c \times \sin(\beta) = V_0(T)$.

Als nächstes wurden die Matrizen der mittleren Auslenkungen bei den ausgedehnten Volumina und an den Grundzustandsvolumina berechnet. Während dieser Rechnung wurden Frequenzen kleiner als 0.10 THz bzw. 0.13 THz im Fall von Pentachloropyridin abgeschnitten, sodass das numerische Rauschen reduziert wurde. Dieses Abschneiden wurde bereits in den vorherigen Kapiteln und der entspre-

chenden Publikation [101] eingeführt. Die Matrizen der mittleren Auslenkungen wurden danach in anisotrope Auslenkungsparameter transformiert. Dabei wurden die Matrizen vom kartesischen zum Kristallkoordinatensystem überführt [101,120]. Danach wurden auch die Hauptachsenkomponenten der Matrizen der mittleren Auslenkungen U_1 , U_2 und U_3 berechnet. Diese wurden verwendet, um die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter U_{eq} zu erhalten. Diese Umwandlung wurde mit einem dafür entwickelten Programm durchgeführt [101], das auf den Gleichungen in Referenz [120] beruht, die in Kapitel 3.2 genauer dargestellt sind.

Um weitere Anharmonizität über den quasiharmonischen Ansatz hinaus zu betrachten, wurde sowohl für Harnstoff als auch Naphthalin die *Frozen Phonon*-Methode am Γ -Punkt verwendet. Dabei wird angenommen, dass die Phononen nicht interagieren. Die Atome wurden entlang der Phononenmoden am Γ -Punkt ausgelenkt, und ihre Energie-Auslenkungskurven wurden berechnet, die anschließend mit einem Polynom bis zu 28. Ordnung angepasst wurden ($E = a_2 \times x^2 + a_3 \times x^3 + a_4 \times x^4 + \dots + a_{28} \times x^{28}$). Die resultierende 1D-Schrödingergleichung mit E als Potential wurde anschließend gelöst. Die ausgelenkten Strukturen wurden mittels Phonopy erstellt. Dazu wurde der *MODULATION*-Tag verwendet. Die anharmonischen Frequenzen wurden konvergiert, indem die Ordnung des Polynoms schrittweise vergrößert wurde. Ein Vergleich mit den harmonischen Frequenzen, die aus dem quadratischen Anteil dieser Anpassung gewonnen wurden, ist im Anhang zu finden (siehe Kapitel D). Der *Frozen Phonon*-Ansatz und die Berechnung der effektiven Masse jeder Phononenmode wurden wie in Referenz [134] durchgeführt: Bei einer absoluten Gesamtauslenkung $s_{ges,j} = \sum_k \sqrt{s_{j,k}^2} = 1$ mit $s_{j,k}$ als Auslenkung eines Atoms k , die sich bei Anwendung der Eigenvektoren der jeweili-

gen Phononenmode j auf die Atome ergibt, ist die effektive Masse folgendermaßen definiert:

$$m_{\text{eff},j} = \sum_k m_k \mathbf{s}_{j,k}^2. \quad (8.11)$$

$s_{\text{ges},j}$ hängt mit der Normalkoordinate q_j jeder Phononenmode dieserart zusammen:

$$q_j = \sqrt{m_{\text{eff},j}} s_{\text{ges},j}. \quad (8.12)$$

Die 1D-Schrödinger-Gleichung wurde dann gelöst, indem die Methode in Referenz [137] verwendet wurde. Dabei wurde sowohl der Impuls- als auch der Ortsoperator in einer diskreten Matrix ausgedrückt, wobei die normalisierten Eigenwerte eines harmonischen Oszillators verwendet wurden. Die resultierenden Eigenwerte wurden mit Hilfe der Größe dieser diskreten Matrizen konvergiert. Die Methode ist genauer in Kapitel 3.4 beschrieben. Die ADPs, die auf diesen *Frozen Phonon*-Rechnungen fußen, wurden anschließend so berechnet, wie es in Referenz [136] (Gleichungen 18 bis 22;²) und in der auf dieser Referenz gründenden Darstellung in Kapitel 3.4 beschrieben ist. Solche *Frozen Phonon*-Rechnungen würden es auch ermöglichen, Softmoden in die ADP-Berechnung einzubeziehen [136, 234]. Mehr Details zu den Ergebnissen der *Frozen Phonon*-Rechnungen können im Anhang D gefunden werden.

Die irreduziblen Darstellungen der jeweiligen harmonischen Phononenmoden am Γ -Punkt wurden mit Phonopy ermittelt. Im Fall von Harnstoff musste die entsprechende Punktgruppe noch in Phonopy implementiert werden (siehe <https://github.com/atztogo/phonopy/pull/23> für die Implementierung).

²Dort gibt es einen kleinen Fehler in den Gleichungen 18 und 19. ϵ_μ^j entspricht eigentlich E_μ^j .

8.2.4. Ergebnisse und Diskussion

Grundzustand

Zuerst wird der Grundzustand, der mittels struktureller Optimierung unter Minimierung der elektronischen Energie erhalten wurde, betrachtet. Für Harnstoff und Naphthalin erreichen beide Rechnungen auf PBE+D₃(BJ)- und PBE+D₃M(BJ)-Niveau Gitterparameter und Volumen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment (siehe Tabelle 8.6). Erwartungsgemäß sind die Volumina der Einheitszelle im berechneten Grundzustand kleiner als die experimentellen, die bei sehr niedriger Temperatur (< 15 K) gemessen wurden. Die Volumina von Brommalonaldehyd und Pentachlorpyridin verhalten sich dazu verschieden. Beide Volumina des Grundzustandes auf PBE+D₃(BJ)-Niveau sind größer als die experimentellen Volumina, die bei 20 bzw. 100 K bestimmt wurden (Tabelle 8.6). Im Gegensatz dazu sind die Volumina auf PBE+D₃M(BJ)-Niveau in besserer Übereinstimmung mit dem Experiment. Diese Tendenzen werden auch nahezu vom RMS-Wert der kartesischen Verschiebung wiedergegeben, der wie in Referenz [34] bzw. wie in Kapitel 4 definiert berechnet wurde.

Glücklicherweise gibt es schwingungsspektroskopische Daten für Harnstoff [235] und Daten aus inelastischer Neutronenstreuung bei tiefen Temperaturen [237] für Naphthalin. Demnach können die Schwingungsfrequenzen, die beim Grundzustandsvolumen im Rahmen der harmonischen Näherung berechnet wurden, mit experimentellen Daten verglichen werden (siehe Abbildungen 8.10 und 8.11). Beide Methoden sind in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. PBE+D₃M(BJ) überschätzt die Frequenzen des Naphthalins ein wenig stärker als PBE+D₃(BJ).

8.2. Vielseitigkeit der quasiharmonischen Näherung: Vier repräsentative Molekulkristalle

Tabelle 8.6.: Gitterparameter und Volumina pro Formeleinheit für kristallinen Harnstoff, Brommalonaldehyd, monoklines Pentachlorpyridin und Naphthalin, die durch die Optimierung der Gesamtenergie auf verschiedenen Theorieniveaus erhalten wurden (ohne Nullpunktsschwingung), und aus dem Experiment (Harnstoff: Einkristallneutronenbeugung [223], Brommalonaldehyd: Pulverröntgenbeugung [33], Pentachlorpyridin: Einkristallröntgenbeugung [101] und Naphthalin: Einkristallneutronenbeugung [52]) sowie der RMS-Wert der kartesischen Verschiebung zwischen berechneten Strukturen und experimentellen [34]. Im Fall von Brommalonaldehyd wird die 100 K-Struktur aus der Einkristallröntgenbeugung [222] zur Berechnung des RMS-Wertes verwendet, da die Atompositionen des Pulverröntgenbeugungsexperiments bei 20 K nicht zur Verfügung standen. Zudem wurden die H-Atome in dieser Berechnung nicht beachtet, da hier Röntgenbeugungsdaten zum Vergleich verwendet wurden.

Harnstoff	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V/Z (Å ³)	RMS (Å)
Exp. (12 K) [223]	5.565(1)	=a	4.684(1)	90	72.53	–
PBE+D ₃ M(BJ)	5.485	=a	4.664	90	70.16	0.03
PBE+D ₃ (BJ)	5.487	=a	4.665	90	70.22	0.03
Brommalonaldehyd	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V/Z (Å ³)	RMS (Å)
Exp. (20 K) [33]	6.288(2)	10.730(4)	6.399(2)	90	107.9	–
PBE+D ₃ M(BJ)	6.235	10.596	6.368	90	105.2	0.04
PBE+D ₃ (BJ)	6.352	10.696	6.382	90	108.4	0.04
Pentachlorpyridin	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V/Z (Å ³)	RMS (Å)
Exp. (100 K) [101]	5.3122(2)	5.1770(2)	14.8307(6)	99.493(2)	201.14(2)	–
PBE+D ₃ M(BJ)	5.263	5.136	14.824	99.58	197.57	0.02
PBE+D ₃ (BJ) [101]	5.327	5.176	15.188	100.27	206.45	0.05
Naphthalin	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V/Z (Å ³)	RMS (Å)
Exp. (5 K) [52]	8.080(5)	5.933(2)	8.632(5)	124.65(4)	170.21	–
PBE+D ₃ M(BJ)	7.955	5.868	8.585	124.6	164.94	0.03
PBE+D ₃ (BJ)	7.996	5.889	8.585	124.4	166.77	0.02

Jedoch werden lediglich Grundzustände verglichen. Die Unterschiede sind aber insgesamt recht gering.

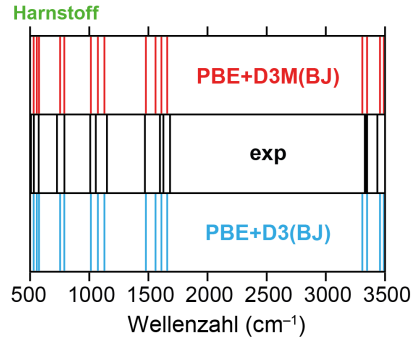


Abbildung 8.10.: Vergleich aller IR-aktiven Moden von Harnstoff (Irreduzible Darstellungen: B_2 und E) aus der Theorie und dem Experiment bei 77 K [235]. Die IR-aktiven irreduziblen Darstellungen wurden mit dem Programm SAM [236] auf dem *Bilbao Crystallographic Server* ermittelt. Mit Erlaubnis angepasst von Referenz [222]. Copyright AIP Publishing LLC 2017.

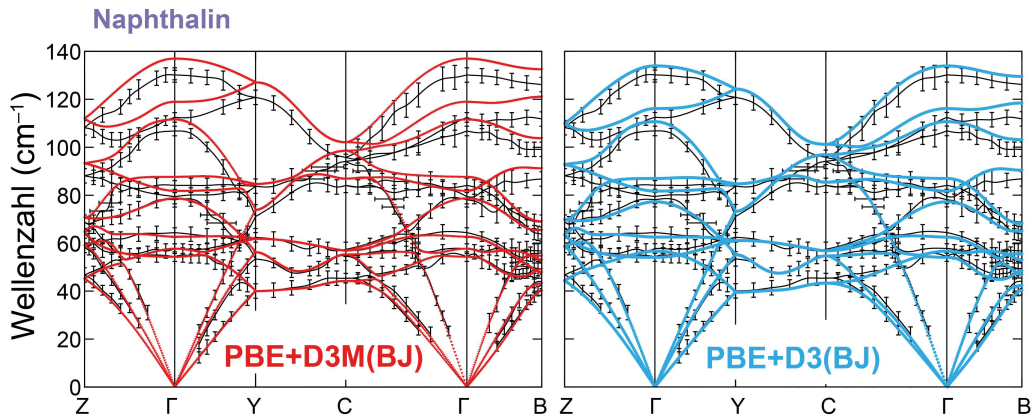


Abbildung 8.11.: Phononenbandstrukturen von vollständig deuteriertem Naphthalin auf PBE+D₃M(BJ)- (rot) und PBE+D₃(BJ)-Niveau (blau) jeweils in der harmonischen Näherung im Vergleich zur experimentell ermittelten aus inelastischer Neutronenstreuung bei 6 K [237] (schwarz). Die Fehlerbalken geben die dreifache Standardabweichung der experimentellen Werte an. Die berechneten Phononenbandstrukturen fußen auf den gleichen Kraftkonstanten wie die im Folgenden dargestellten berechneten ADPs, aber unter Veränderung der Masse von 1.008 (H) zu 2.014 (D). Der Reziprokraum wurde mit Hilfe der Brillouinzone-Datenbank auf dem *Bilbao Crystallographic Server* analysiert [238]. Mit Erlaubnis angepasst von Referenz [222]. Copyright AIP Publishing LLC 2017.

In Abbildung 8.12 sind die Beiträge der jeweiligen symmetrieverchiedenen Atome zu den IR-aktiven Schwingungsmoden am Γ -Punkt gezeigt. Während die Schwingungen zwischen 3300 und 3500 cm^{-1} recht eindeutig symmetrischen oder antisymmetrischen Streckerschwingungen der NH_2 -Gruppe zugeordnet werden können, verhält sich dies bei den frequenzmäßig tieferliegenden Schwingungen deut-

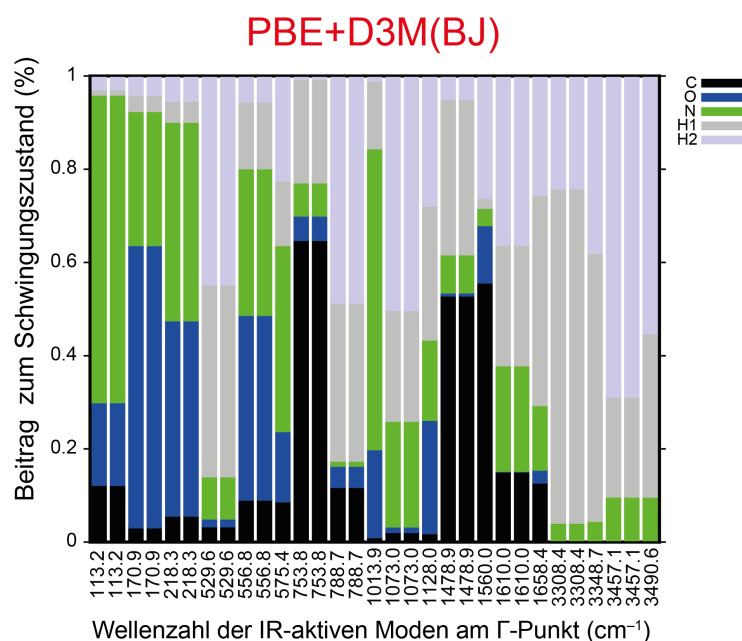


Abbildung 8.12.: Anteil der symmetrieverchiedenen Atome an den IR-aktiven Schwingungsmoden des Harnstoffs. Das verwendete Theorieniveau ist PBE+D₃M(BJ). Die Anteile wurden mit Hilfe von Gleichung 3.12 berechnet. Mit Erlaubnis angepasst von Referenz [222]. Copyright AIP Publishing LLC 2017.

lich anders. Hier tragen häufig verschiedenste Atomgruppen und Schwingungstypen zu den Schwingungen bei. Keuleers *et al.* [235] beschreiben solche Kopplungen zwischen verschiedenen Schwingungstypen bereits auf Grundlage von IR-Experimenten mit Isotopologen.

Für Brommalonaldehyd und monoklines Pentachlorpyridin gibt es bisher keine schwingungsspektroskopischen Daten. Dennoch sind die berechneten Schwingungsfrequenzen und ihre irreduziblen Darstellungen am Γ -Punkt für alle vier Verbindungen in den Zusatzinformationen zu Referenz [222] zu finden. Darüber hinaus wurde der Beitrag eines jeden Atoms zu den Schwingungen am Γ -Punkt genau analysiert, sodass zukünftige schwingungsspektroskopische Daten aus Raman- oder IR-Spektroskopie besser verstanden werden können.

Thermische Ausdehnung

Jetzt rücken die temperaturabhängigen Volumina aus der quasiharmonischen Näherung in den Fokus. Sie werden zunächst mit den experimentellen Werten verglichen (Abbildung 8.13).

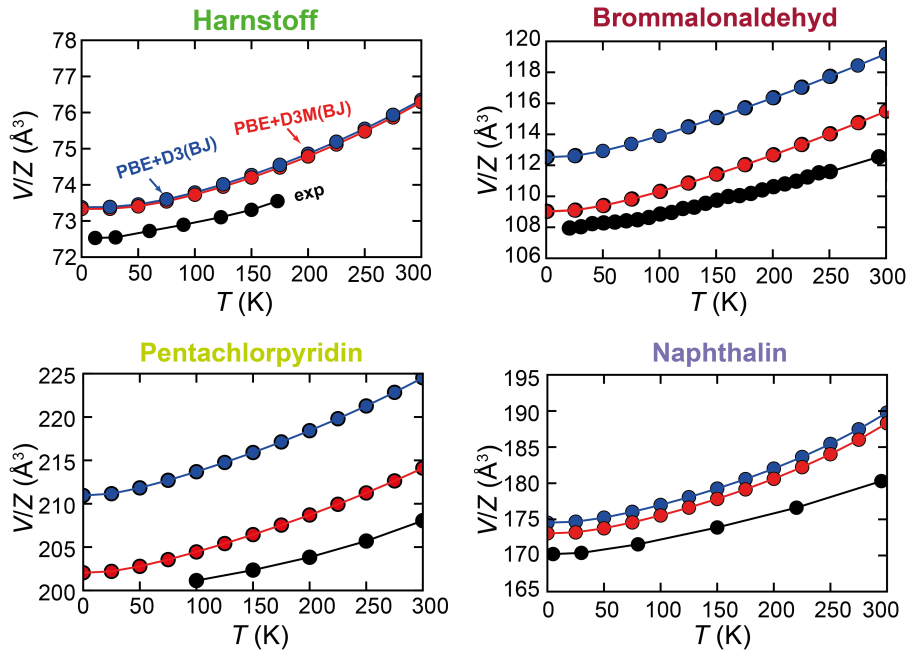


Abbildung 8.13.: Thermische Ausdehnung, die mit der quasiharmonischen Näherung berechnet wurde, im Vergleich zu den experimentellen Daten für Harnstoff [223], Brommalonaldehyd [33], Pentachlorpyridin [101] und Naphthalin [52]. Mit Erlaubnis angepasst von Referenz [222]. Copyright AIP Publishing LLC 2017.

Wie zuvor beginne ich mit Harnstoff. Beide DFT-Methoden liefern nahezu die gleichen Volumina und überschätzen das experimentelle Volumen leicht ($\Delta V < 2\%$ bei 150 K, Abbildung 8.13). Am Rande bemerkt: Die Phononenzustandsdichten enthalten kleine Anteile an Imaginärmoden. Dies ist bei den komprimierten Volumina besonders ausgeprägt (bis zu 1.4 % aller Schwingungszustände); Harnstoff ist bekannt für einige Hochdruck-Polymorphe [239]. Die Imaginärmoden weisen nicht nur auf diese Hochdruck-Strukturalternativen hin, sie können außerdem die Qua-

lität der gezeigten quasiharmonischen Näherung für Harnstoff mindern. Jedoch sollte der Effekt kleiner Spuren imaginärer Moden gering sein [181].

Bei Naphthalin führten beide Methoden zu Volumina, die leicht größer als die experimentellen sind. Das gilt besonders bei höheren Temperaturen. Insgesamt liefert PBE+D₃M(BJ) Volumina, die leicht bessere Übereinstimmung mit dem Experiment aufweisen.

Die Leistung beider DFT-Methoden unterscheidet sich vor allem stark für Brommalonaldehyd und Pentachlorpyridin. Hier ist PBE+D₃M(BJ) klar PBE+D₃(BJ) überlegen. Für Brommalonaldehyd bzw. Pentachlorpyridin ergeben sich folgende Abweichungen: $\Delta V(250 \text{ K}) = 2.2 \% \text{ vs. } 5.5 \%$ und $\Delta V(300 \text{ K}) = 2.9 \% \text{ vs. } 7.9 \%$. Wie zuvor sind die Volumina bei höherer Temperatur in schlechterer Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Unterschiede in den Ergebnissen beider Methoden können möglicherweise damit erklärt werden, dass der Trainingsdatensatz für die Anpassung der Dämpfungparameter der D₃M(BJ)-Methode deutlich mehr Datenpunkte und vor allem deutlich mehr Datenpunkte zu organischen Halogeniden und Halogenkomplexen enthält als der für die D₃(BJ)-Methode [105, 106, 108].

Tabelle 8.7.: Steigungen der Volumen-Temperatur-Kurven $\Delta V / \Delta T$ für Harnstoff [223], Brommalonaldehyd [33], Pentachlorpyridin [101] und Naphthalin [52] aus einer linearen Regression des Volumens im Temperaturbereich von 50 bis 300 K.

$\frac{\Delta V}{\Delta T} (\text{\AA}^3 \text{K}^{-1})$	Exp.	PBE+D ₃ (BJ)	PBE+D ₃ M(BJ)
Harnstoff	$(0.72 \pm 0.05) \times 10^{-2}$	$(1.17 \pm 0.05) \times 10^{-2}$	$(1.16 \pm 0.05) \times 10^{-2}$
Brommalonaldehyd	$(1.78 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	$(2.52 \pm 0.05) \times 10^{-2}$	$(2.46 \pm 0.06) \times 10^{-2}$
Pentachlorpyridin	$(3.43 \pm 0.26) \times 10^{-2}$	$(5.07 \pm 0.16) \times 10^{-2}$	$(4.53 \pm 0.13) \times 10^{-2}$
Naphthalin	$(4.06 \pm 0.26) \times 10^{-2}$	$(5.73 \pm 0.29) \times 10^{-2}$	$(5.74 \pm 0.28) \times 10^{-2}$

Alle Steigungen der Volumen-Temperatur-Kurven sind signifikant überschätzt (Tabelle 8.7). Für Pentachlorpyridin, Naphthalin und Brommalonaldehyd ist die relative Überschätzung der experimentellen Steigung leicht kleiner (30–40 %) als für

Harnstoff (65 %). Für Naphthalin ist die absolute Überschätzung am stärksten ausgeprägt. PBE+D₃M(BJ) ist auch hier für Pentachlorpyridin und Brommalonaldehyd klar überlegen.

Tabelle 8.8.: Steigungen der Gitterparameter-Temperatur-Kurven für Brommalonaldehyd, die mittels linearer Regression der Gitterparameter a , b und c im Temperaturbereich von 50 zu 300 K ermittelt wurden.

	Exp.	PBE+D ₃ (BJ)	PBE+D ₃ M(BJ)
$\frac{\Delta a}{\Delta T}$ (ÅK ⁻¹)	$(8.24 \pm 0.15) \times 10^{-4}$	$(8.95 \pm 0.18) \times 10^{-4}$	$(8.96 \pm 0.26) \times 10^{-4}$
$\frac{\Delta b}{\Delta T}$ (ÅK ⁻¹)	$(3.77 \pm 0.12) \times 10^{-4}$	$(8.09 \pm 0.20) \times 10^{-4}$	$(7.80 \pm 0.14) \times 10^{-4}$
$\frac{\Delta c}{\Delta T}$ (ÅK ⁻¹)	$(-0.134 \pm 0.050) \times 10^{-4}$	$(0.552 \pm 0.023) \times 10^{-4}$	$(0.555 \pm 0.017) \times 10^{-4}$

Um die Richtungsabhängigkeit und den Einfluss intermolekularer Wechselwirkungen auf die thermische Ausdehnung von Brommalonaldehyd zu studieren, wurde auch dessen anisotrope thermische Ausdehnung berechnet (Abbildung 8.14 und Tabelle 8.8). Beide Methoden sind geeignet, die qualitativen Unterschiede in der thermischen Ausdehnung der Gitterparameter zu reproduzieren. Entlang a sind die Moleküle mittels elektrostatischer und dispersiver Wechselwirkungen verbunden, weshalb die Gitterausdehnung entlang dieser Richtung die größte ist. Entlang b sind die Moleküle mittels schwacher H-Brücken und Halogenbrücken verknüpft, sodass diese thermische Ausdehnung kleiner ist. Leider wird dieser starke Unterschied zwischen a - und b -Richtung nicht sehr gut durch die Theorie wiedergegeben. Die theoretischen Ausdehnungskurven der a - und b -aufgelösten Temperaturkurven sind sehr ähnlich, in starkem Kontrast zu den experimentellen. Entlang c verknüpfen resonanzverstärkte H-Brücken die Moleküle, und die thermische Ausdehnung ist deshalb nahezu null. Der theoretische Wert ist ebenfalls kleiner, überschätzt aber immer noch den Effekt entlang c . Wie im Fall des Volumens erreicht PBE+D₃M(BJ) auch bei den Gitterparametern Werte in besserer Übereinstimmung mit dem Experiment.

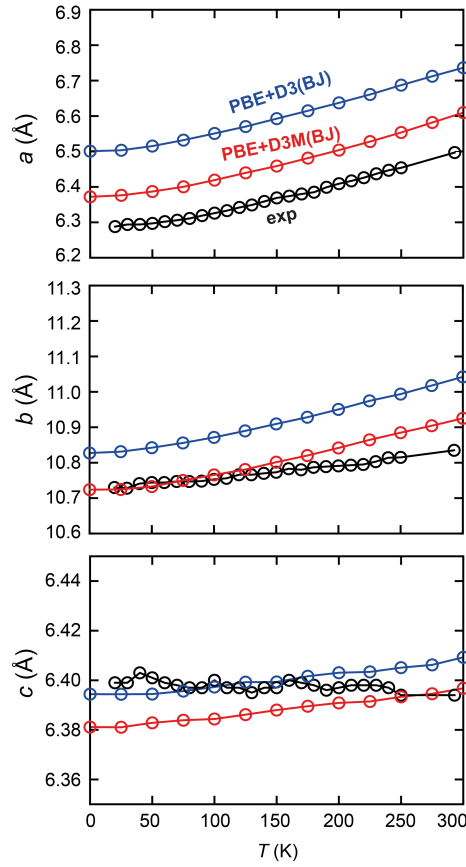


Abbildung 8.14.: Anisotrope Ausdehnung des Gitters für Brommalonaldehyd [33]. Beide DFT-Methoden sind in der Lage, die qualitative anisotrope Gitterausdehnung des Brommalonaldehyds zu reproduzieren. Man beachte, den vergrößerten Darstellung für den Gitterparameter c . Mit Erlaubnis angepasst von Referenz [222]. Copyright AIP Publishing LLC 2017.

Zusammenfassend wird die thermische Ausdehnung durch die quasiharmonische Näherung bei allen Systemen überschätzt. Das wurde bereits für α -Schwefel gesehen, also liegt die Vermutung nahe, dass dies zum Teil von der Vernachlässigung weiterer Anharmonizität stammt [205, 219, 220]. Für alle weiteren Berechnungen wird nun PBE+D₃M(BJ) verwendet, weil dieses Theorieniveau für Pentachlorpyridin und Brommalonaldehyd Ergebnisse in besserer Übereinstimmung mit dem Experiment erreicht. Als Randbemerkung: Im Fall von α -Schwefel, dessen thermische Ausdehnung im vorherigen Kapitel 8.1 und der zugehörigen Publikati-

on [205] untersucht wurde, führt PBE+D₃M(BJ) im Gegensatz zu PBE+D₃(BJ) nicht zu einer besseren Übereinstimmung mit dem Experiment; das experimentelle Volumen würde mit dieser Methode unterschätzt. Möglicherweise könnte die fehlende Flexibilität der Becke-Johnson-Dämpfungsfunktion hier eine Rolle spielen [240].

ADPs bei ausgedehnten Volumina

Die ADPs wurden sowohl in der harmonischen als auch in der quasiharmonischen Näherung für alle vier Systeme berechnet.

In der Diskussion wird mit den berechneten ADPs von Harnstoff bei 12, 60 und 123 K begonnen (Abbildung 8.15). Bei 12 und 60 K sind die Ergebnisse der quasiharmonischen Näherung in leicht besserer Übereinstimmung mit dem Experiment als diejenigen, die mittels der harmonischen Näherung berechnet wurden. Bei 123 K ist diese Tendenz verändert. Die quasiharmonische Näherung überschätzt die experimentellen ADPs im Gegensatz zur harmonischen Näherung leicht. Dies stammt hauptsächlich von der Überschätzung des N-ADPs sowohl in der harmonischen als auch quasiharmonischen Näherung. Die Vermutung liegt nahe, dass sich dies durch die Anharmonizität, die von den H-Brücken stammt, ergibt. Auf diese Vermutung wird nachfolgend noch mittels *Frozen Phonon*-Rechnungen am Γ -Punkt eingegangen.

Für Brommalonaldehyd und Pentachlorpyridin stimmen die ADPs aus der quasiharmonischen Näherung deutlich besser mit dem Experiment überein als die harmonischen. In einigen Fällen passen diese sogar nahezu perfekt zu den experimentellen Werten. Für diese Verbindungen wird außerdem eine Korrelation zwischen akzeptabler Beschreibung der Volumenausdehnung und guten ADPs sichtbar.

Für Naphthalin ist die Gesamtsituation anders: Die harmonische Näherung erreicht immer ADPs, die nahezu bei allen untersuchten Temperaturen (5, 80, 150, 220 und 295 K) in besserer Übereinstimmung mit dem Experiment sind als die der quasiharmonischen; diese Tendenz ist nur für 30 K verändert. Zur Übersichtlichkeit werden nur ADPs bei 5, 80 und 295 K dargestellt. Die ADPs, die bei 5 und 80 K berechnet wurden, sind zumindest in zufriedenstellender Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Steigung m einer linearen Anpassung ($y = mx$) zwischen Hauptachsenkomponenten aus Theorie (y) und Experiment (x) erreicht bei diesen Temperaturen Werte zwischen 1.0 und 1.11; die ADPs sind also nur leicht überschätzt. Bei 295 K passen sowohl die Ergebnisse der harmonischen als auch die quasiharmonischen Näherung nicht sehr gut zum Experiment; die harmonische Näherung unterschätzt drastisch, die quasiharmonische Näherung überschätzt drastisch. Letzteres korreliert mit einer ebenfalls drastischen absoluten Überschätzung der thermischen Ausdehnung. Somit sind beide Theorieniveaus bei höheren Temperaturen nicht in ausreichender Übereinstimmung mit dem Experiment.

Erwähnenswert ist noch, dass im Rahmen der quasiharmonischen Näherung die H-ADPs für Naphthalin generell in leicht besserer Übereinstimmung mit dem Experiment berechnet werden als die C-ADPs. Lineare Regressionen ($y = mx$) der Hauptachsenkomponenten aller sechs Temperaturen zwischen Theorie (y) und Experiment (x) ergeben die folgenden Steigungen m : 1.27 (H) und 1.32 (C). Das korreliert mit dem Anteil der ADPs, der von niedrigen Frequenzen stammt. Bei C ist dies deutlich ausgeprägter als bei H. Damit sind die Rechnungen komplementär zu den Röntgenbeugungsexperimenten, denn die H-ADPs können nicht mittels Röntgenbeugung in Kombination mit sphärischen Streufaktoren bestimmt werden. Ähnliches wurde bereits in Kapitel 7.2 deutlich. Auch dort war die Übereinstimmung der H-ADPs mit dem Experiment am besten.

8. Quasiharmonische Näherung

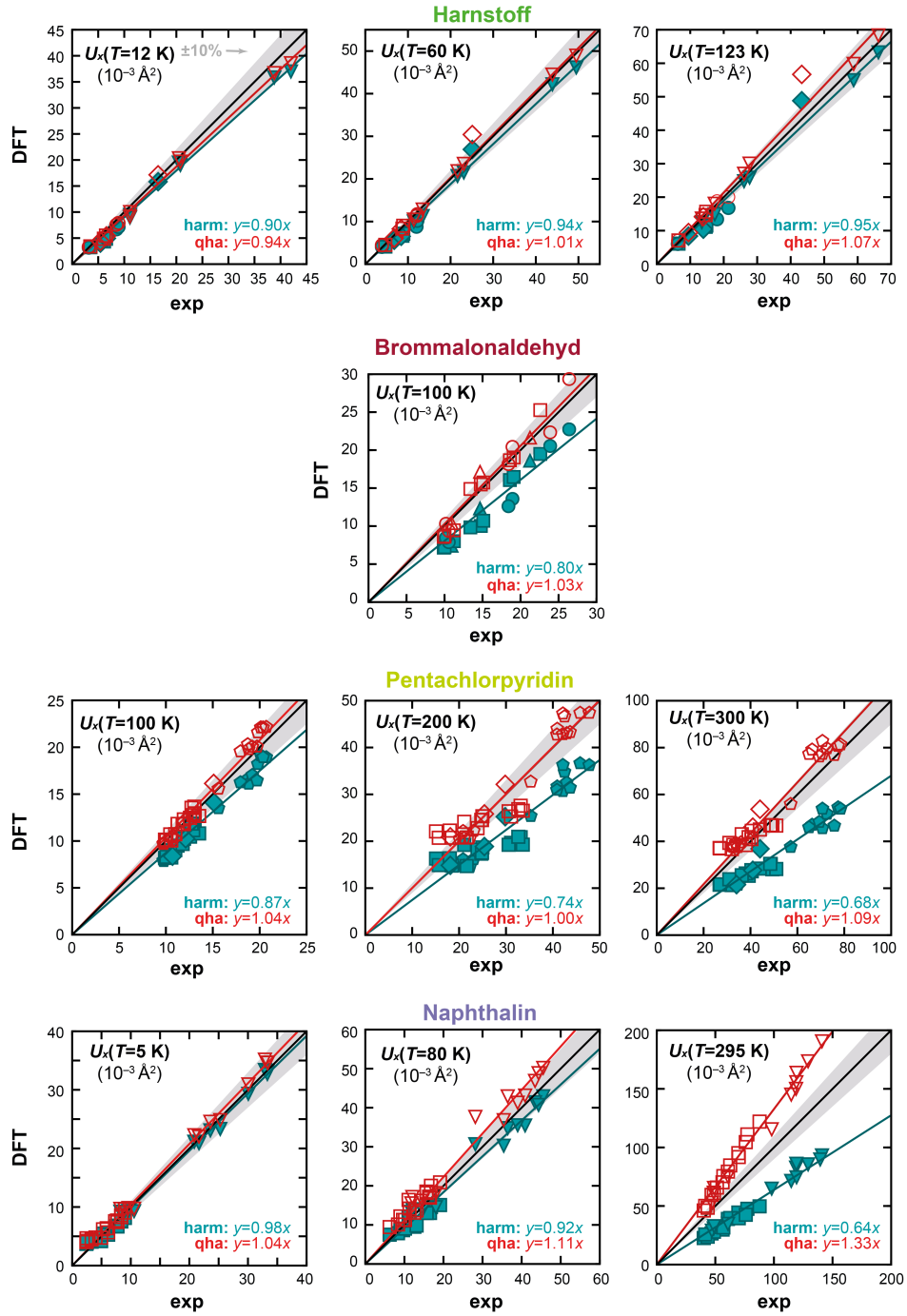


Abbildung 8.15.: Hauptachsenkomponenten der ADPs, die sowohl in der harmonischen als auch quasiharmonischen Näherung berechnet wurden, im Vergleich zu experimentellen ADPs von Harnstoff aus Neutronenbeugung [223], Brommalonaldehyd aus Röntgenbeugung [222], Pentachlorpyridin aus Röntgenbeugung [101] und Naphthalin aus Neutronenbeugung [52]. Im Fall von Brommalonaldehyd konnten keine H-ADPs verglichen werden, da diese nicht mittels Röntgenbeugung ermittelt werden können, wenn sphärische Streufaktoren verwendet werden. Mit Erlaubnis angepasst von Referenz [222]. Copyright AIP Publishing LLC 2017.

Wie von Capelli *et al.* gezeigt wurde [52], zeigen die ADPs aus der Neutronenbeugung Anharmonizität, sodass auch für Naphthalin die Vernachlässigung der Anharmonizität eine Rolle spielen sollte. Eine entsprechende *Frozen Phonon*-Rechnung wird im folgenden Abschnitt betrachtet. Weiterhin könnte die verwendete DFT-Methode Probleme haben, Strukturen fernab von der Gleichgewichtsgeometrie zu beschreiben [108]. Ebenfalls bleiben in der verwendeten Dispersionskorrektur Vielteilcheneffekte weitestgehend unberücksichtigt. Diese könnten aber im Fall von Naphthalin bedeutungsvoll sein [241].

Normalmodenanharmonizität und anisotrope Auslenkungsparameter

Wegen der zuvor erwähnten Abweichungen der ADPs aus der quasi-harmonischen Näherung von den experimentellen wird nun die Normalmodenanharmonizität von Harnstoff und Naphthalin und ihr Einfluss auf die berechneten ADPs betrachtet. Um Rechenzeit zu sparen, wurde dies nur am Γ -Punkt durchgeführt.

Harnstoff dient erneut als Ausgangspunkt. Wie in Abbildung 8.16 dargestellt, überschätzt die quasiharmonische Näherung die größten Hauptachsenkomponenten von N und H stärker als die anderen Hauptachsenkomponenten. Für die hier folgende Untersuchung der Normalmodenanharmonizität wurde die 123 K-Struktur verwendet, die mittels der quasiharmonischen Näherung ermittelt wurde.

Wie schon anhand der experimentellen Neutronenbeugungsdaten zu erwarten war, sollte Anharmonizität die ADPs von sowohl N als auch H beeinflussen [223]. Hier werden nun die ADPs mit und ohne Einbezug der Normalmodenanharmonizität von Harnstoff am Γ -Punkt (Abbildung 8.16) verglichen. Wie erwartet werden die ADPs von N und H kleiner, falls Anharmonizität einbezogen wird; die ADPs von O und C sind nahezu unbeeinflusst. Dafür ist hauptsächlich die Anharmoni-

zität der zwei optischen Phononenmoden mit den niedrigsten Frequenzen verantwortlich. Diese Phononenmoden ergeben am Γ -Punkt bei 123 K nahezu 66 % des quasiharmonischen U_{eq} -Wertes für das N-ADP. Demnach haben kleine Veränderungen dieser Oszillatoren durch Anharmonizität einen großen Einfluss auf den Gesamt-ADP. Für die kristallographisch verschiedenen Hs sind die zwei niedrigsten optischen Phononenmoden immer noch bedeutend. Sie sind aber nur für 30 bzw. 15 % des Gesamt-ADPs verantwortlich (quasiharmonische Näherung, quantifiziert mittels U_{eq}). Auf die O- und C-ADPs haben sie keinen Einfluss. Außerdem unterschätzen die ADPs, die nur am Γ -Punkt berechnet wurden, die experimentellen deutlich. Dies kann vermutlich vor allem auf eine Vernachlässigung des Einflusses der akustischen Moden zurückgeführt werden, die durch die Berechnung am Γ -Punkt bedingt ist.

In Tabelle 8.9 werden die (quasi)harmonischen Frequenzen der zwei niedrigsten optischen Phononenmoden aus der Methode der endlichen Auslenkung mit denen aus der *Frozen Phonon*-Rechnung verglichen; sie stimmen gut überein. Darüber hinaus sind auch die fundamentalen anharmonischen Frequenzen angegeben; diese sind im Vergleich zur (quasi)harmonischen Näherung deutlich größer, was zu den zuvor beschriebenen Änderungen der ADPs führt. Weiterhin werden die Frequenzen der N–H-Streckschwingungen in Tabelle 8.10 gegeben; auch sie sind stark von Anharmonizität beeinflusst. Alle anderen Frequenzen werden im Anhang in Kapitel D verglichen. Demnach kann die Überschätzung der ADPs von Harnstoff in der quasiharmonischen Näherung bei 123 K zum Teil der Vernachlässigung der Normalmodenanharmonizität zugeschrieben werden. Dagegen stammt das leicht bessere Abschneiden der harmonischen Näherung sicher zum Teil von Fehlerkompensation (Vernachlässigung der Volumenexpansion und Vernachlässigung weiterer Anharmonizität).

Für Naphthalin wird die Normalmodenanharmonizität der 150 K-Struktur betrachtet, die mittels der quasiharmonischen Näherung ermittelt wurde. Sogar bei 150 K überschätzt die quasiharmonische Näherung die ADPs deutlich. Beim Betrachten der Normalmodenanharmonizität am Γ -Punkt wird aber ersichtlich, dass diese die Größe der ADPs verringert. Zumindest teilweise könnte die Beachtung der Normalmodenanharmonizität vermutlich die Übereinstimmung mit dem Experiment verbessern. Im Vergleich zu Harnstoff sind bei Naphthalin nahezu alle Atome gleichmäßig von der Normalmodenanharmonizität betroffen. Auch hier sind die untersten Phononenmoden für die ADP-Berechnung relevanter.

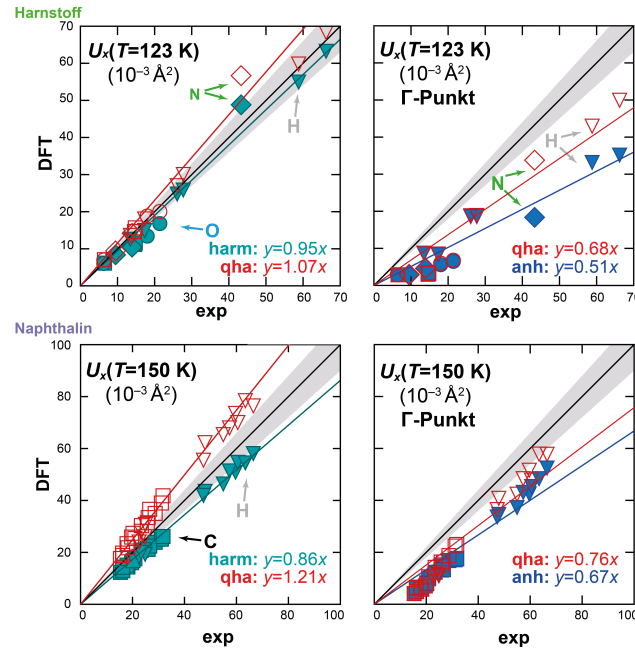


Abbildung 8.16.: (Oben, links) Berechnete ADPs für Harnstoff aus der harmonischen (harm) und quasiharmonischen Näherung (qha) im Vergleich zum Experiment bei 123 K [223]. (Oben, rechts) Vergleich der ADPs von Harnstoff bei 123 K, die in der quasiharmonischen Näherung (qha) und mit Hilfe der *Frozen Phonon*-Methode (anharm) berechnet wurden, mit den experimentellen Daten [223]. Die Rechnungen wurden bei dem mittels quasiharmonischer Näherung ermittelten Volumen und am Γ -Punkt durchgeführt. Letzteres erklärt die großen Abweichungen vom Experiment. (Unten, links) Wie oben, für Naphthalin bei 150 K im Vergleich zum Experiment [52]. (Unten, rechts) Wie oben, ebenfalls für Naphthalin bei 150 K im Vergleich zum Experiment [52]. Mit Erlaubnis angepasst von Referenz [222]. Copyright AIP Publishing LLC 2017.

Die Normalmodenanharmonizität sollte natürlich auch eine Rolle für die thermische Ausdehnung spielen. Unglücklicherweise müsste dafür die anharmonische freie Energie bei verschiedenen Volumina berechnet werden, um den Einfluss der thermischen Expansion abzuschätzen. Wie man schon anhand der schlechten Qualität der ADPs, die nur am Γ -Punkt berechnet wurden, erahnen kann, wären die anharmonischen freien Energien, die nur am Γ -Punkt berechnet wurden, nicht ausreichend, um die thermische Ausdehnung zu berechnen. Harmonische freie Energien, die nur am Γ -Punkt berechnet wurden, können dies im Fall von Harnstoff auf PBE+D₃M(BJ)-Niveau tatsächlich auch nicht leisten. Sie sagen in dem konkreten Fall eine Volumenkompression mit höherer Temperatur voraus.

Zusammenfassend ermöglichen *Frozen Phonon*-Rechnungen am Γ -Punkt abzuschätzen, wie wichtig Normalmodenanharmonizität für die ADP-Berechnung bestimmter Verbindungen ist. Um bei anharmonischen ADPs eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment zu erreichen, müssten *Frozen Phonon*-Rechnungen mit Supercellen durchgeführt werden, um mehr Punkte im Reziprokraum zu betrachten. Man könnte diese Rechnungen möglicherweise beschleunigen, indem man nur die Anharmonizität der untersten Phononenmoden behandelt, da sie, wie gezeigt wurde, für einen großen Teil des jeweiligen ADPs verantwortlich sind. Zudem zeigte eine Testrechnung am Γ -Punkt der konventionellen Zelle des Harnstoffs, dass bereits die anharmonische Behandlung der 7 untersten optischen Phononenmoden ausreicht, um vom U_{eq} , bei dem alle 45 Normalmoden anharmonisch berechnet wurden, um nur 0.4 % abzuweichen.

8.2. Vielseitigkeit der quasiharmonischen Näherung: Vier repräsentative Molekulkristalle

Tabelle 8.9.: Frequenzen der zwei niedrigsten optischen Phononenmoden am Γ -Punkt. Es werden (quasi)harmonische Frequenzen (ω_{harm}), die mittels der Methode der endlichen Auslenkungen (Phonopy) ermittelt wurden, mit den entsprechenden (quasi)harmonischen und anharmonischen Frequenzen (ω_{harm}^* und ω_{anharm}), die mittels *Frozen Phonon*-Methode ermittelt wurden, verglichen. Darüber hinaus wird die Abweichung $\Delta\omega$ zwischen ω_{anharm} und ω_{harm}^* und die jeweilige irreduzible Darstellung angegeben.

ω_{harm} (cm^{-1})	ω_{harm}^* (cm^{-1})	ω_{anharm} (cm^{-1})	$\Delta\omega$ (cm^{-1})	Irred. Darst.
55	57	77	20	B_1
68	70	86	16	A_2

Tabelle 8.10.: Wie zuvor, nur für die N–H-Streckfrequenzen.

ω_{harm} (cm^{-1})	ω_{harm}^* (cm^{-1})	ω_{anharm} (cm^{-1})	$\Delta\omega$ (cm^{-1})	Irred. Darst.
3337	3338	3381	43	E
3364	3363	3343	–20	A_1
3365	3364	3386	22	B_2
3468	3467	3517	50	E
3469	3469	3488	19	A_1
3502	3502	3525	23	B_2

8.2.5. Zusammenfassung

Die Vorhersage der thermischen Ausdehnung von Molekulkristallen bis Raumtemperatur bleibt eine Herausforderung. Für die hier untersuchten Systeme lässt sich die Übereinstimmung der PBE+D3(BJ)-Methode mit dem Experiment mittels neu angepasster Dämpfungsparameter im Rahmen der PBE+D3M(BJ)-Methode weiter verbessern. Für die vorhergesagte thermische Ausdehnung von Harnstoff ist die relative Überschätzung der experimentellen Ausdehnung stark ausgeprägt; die relative Überschätzung der von Naphthalin, Pentachlorpyridin und Brommalonaldehyd sind leicht geringer. Die absolute Überschätzung ist im Fall von Naphthalin am größten, was damit korreliert, dass Naphthalin den niedrigsten Schmelzpunkt aller vier untersuchten Verbindungen besitzt und damit bei Naphthalin anharmonische Schwingungsbeiträge zur thermischen Ausdehnung ausgeprägter sein sollten. Außerdem konnte gezeigt werden, dass im Fall von Brommalonalde-

hyd starke anisotrope thermische Ausdehnung wenigstens qualitativ reproduziert werden kann.

Diese starke Überschätzung der thermischen Ausdehnung sollte natürlich die resultierenden ADPs aus der quasiharmonischen Ausdehnung beeinflussen. Für Naphthalin überschätzen die berechneten ADPs die experimentellen oberhalb von 150 K deutlich. Im Gegensatz dazu sind die ADPs von Pentachlorpyridin bis Zimmertemperatur nahezu in perfekter Übereinstimmung mit dem Experiment. Hierbei könnte sowohl die kleinere absolute Überschätzung der Volumenkompensation als auch Fehlerkompensation geholfen haben. Für Harnstoff und Brommalonaldehyd gibt es nur verlässliche ADPs bis 150 K; deshalb kann das Abschneiden der Methode nicht bis zu Zimmertemperatur untersucht werden. Insgesamt sind die ADPs aus der quasiharmonischen Näherung aber bis zu 150 K in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Im Fall von Harnstoff und Naphthalin könnte das Einbeziehen der Normalmodenanharmonizität die Übereinstimmung mit dem Experiment weiter verbessern. Die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Berechnung der ADPs unter Berücksichtigung von Normalmodenanharmonizität wurde dazu das erste Mal an Molekulkristallen eingesetzt.

Insgesamt ist die Vorhersage verlässlicher ADPs bis Zimmertemperatur abhängig vom System. Nichtsdestoweniger konnten im Rahmen der quasiharmonischen Näherung ADPs für vier verschiedene Molekulkristalle konsistent bis zu 200 K, einem Temperaturbereich, der für die experimentelle Untersuchung von Molekulkristallen relevant ist, vorausgesagt werden (Abbildung 8.17). In diesem Temperaturbereich zeigt auch die harmonische Näherung in den meisten Fällen zufriedenstellende Übereinstimmung, aber diese ist leicht schlechter als die der quasiharmonischen Näherung, sogar bei sehr niedrigen Temperaturen. Dies lässt auf breite Anwendbarkeit sowohl der harmonischen als auch der quasiharmonischen Näherung zur

ADP-Berechnung hoffen. Um Zimmertemperatur zu erreichen, müssen sowohl das DFT+D-Theorieniveau als auch die Beschreibung der Anharmonizität weiter verbessert werden.

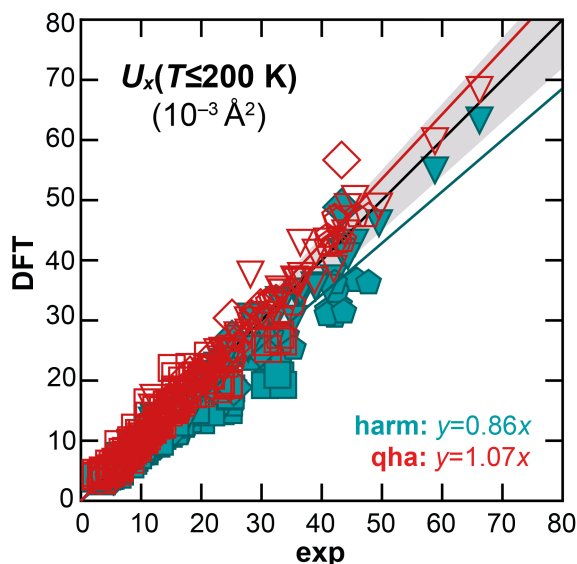


Abbildung 8.17.: Vergleich der berechneten Hauptachsenkomponenten der ADPs in der harmonischen und quasiharmonischen Näherung auf PBE+D₃M(BJ)-Niveau mit den experimentellen Werten. Der Graph enthält alle ADPs für Harnstoff bei 12, 60 und 123 K [223], für Naphthalin bei 5, 30, 80 und 150 K [52], für Brommalonaldehyd bei 100 K [33] und für Pentachlorpyridin bei 100, 150 und 200 K [101]. Bis zu dieser Temperatur scheint auch die harmonische Näherung vernünftig (Steigung der linearen Anpassung ohne Achsenabschnitt: 0.86). Dieser Temperaturbereich wurde zuvor schon für Pentachlorpyridin auf verschiedenen Theorieniveaus identifiziert [101]. Mit Erlaubnis angepasst von Referenz [222]. Copyright AIP Publishing LLC 2017.

9. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK ZU „THERMISCHE BEWEGUNG“

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Strategie zur erfolgreichen Berechnung anisotroper Auslenkungsparameter für Molekülkristalle und metallorganische Verbindungen bis zu 200 K entwickelt.

Es konnte für eine Reihe von Molekülkristallen und Carbonylkomplexen gezeigt werden, dass die harmonische Näherung in Kombination mit geeigneten dispersionskorrigierten DFT-Methoden für die Berechnung anisotroper Auslenkungsparameter akzeptable Ergebnisse bis mindestens 100 K und in einigen Fällen auch bis zu einer Temperatur von 200 K lieferte.¹ Die entsprechenden Fälle sind in Abbildung 9.1 dargestellt. Zum Teil ist die sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment das Resultat von Fehlerkompensation. Unzureichende Übereinstimmung mit dem Experiment zeigte die Methode allerdings für einen ethenverbrckten Diosmiumkomplex mit seinen schweren Osmiumatomen. Die Vermutung liegt nahe, dass dies mit bei diesen schweren Atomen auftretenden besonders niedrigen Frequenzen der Phononenmoden zusammenhängt. Diese Vermutung wird durch die Tatsache erhärtet, dass sich die ADPs von Chromkomplexen und von einigen Ligandatomen des Diosmiumkomplexes (H) dagegen als

¹Hierfr wurde folgendes Kriterium verwendet: Eine lineare Regression ($y = mx$) zwischen berechneten (y) und experimentellen (x) Ergebnissen ergibt eine Steigung m zwischen 0.85 und 1.15.

kein großes Problem erwiesen. Auch für Naphthalin wurde eine Korrelation zwischen Masse und Qualität der berechneten ADPs gefunden. Zur Bestätigung und Konkretisierung dieser Korrelation wären aber sicherlich weitere Untersuchungen empfehlenswert.

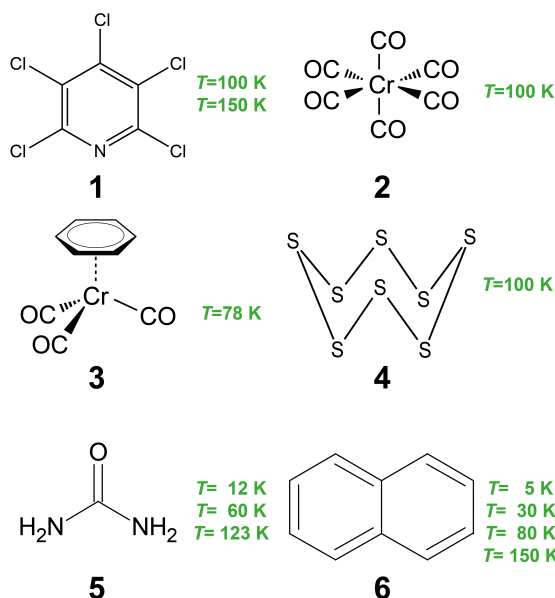


Abbildung 9.1.: Lewis-Strukturen derjenigen Molekülkristalle und metallorganischen Verbindungen, deren berechnete ADPs in der harmonischen Näherung in guter Übereinstimmung (grün) mit dem Experiment waren: Pentachlorpyridin **1**, Hexachromcarbonyl **2**, η^6 -Benzol-tricarbonyl-Chrom **3**, α -Schwefel **4**, Harnstoff **5** und Naphthalin **6**. Die entsprechenden Vergleichstemperaturen sind angegeben.

Die Einbeziehung der *ab initio*-Volumenausdehnung mittels quasiharmonischer Näherung ermöglicht die Vorhersage der ADPs bis 200 K in vielen der betrachteten Fälle, in einem sogar bis 300 K. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das erste Mal der Einfluss der *ab initio*-Volumenausdehnung auf die ADP-Berechnung untersucht. Leider überschätzt die quasiharmonische Näherung die experimentelle Volumenausdehnung in den in dieser Arbeit gezeigten Fällen stark. Dadurch werden auch die ADPs bei Zimmertemperatur in einigen Fällen überschätzt. Möglicherweise

hängt dies auch mit dem Schmelzpunkt der jeweiligen Verbindung zusammen. Die ADPs weisen insgesamt eine deutliche Volumenabhängigkeit auf.

Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die Nutzung experimenteller Gitterparameter nicht in allen Fällen zu besseren Ergebnissen führt als die Nutzung des Grundzustandsvolumens. Dies hängt damit zusammen, dass das experimentelle Volumen von dispersionskorrigierten DFT-Methoden häufig überschätzt wird.

Neben der DFT+D-Methode könnte in diesen Rechnungen auch die Vernachlässigung weiterer anharmonischer Effekte mitverantwortlich für die Überschätzung der Volumenausdehnung und der ADPs sein. Letzteres wurde an den Beispielen Harnstoff und Naphthalin gezeigt. Dazu wurde zum ersten Mal überhaupt Normalmodenanharmonizität über eine *Frozen Phonon*-Methode in die Berechnung von *ab initio*-ADPs von Molekulkristallen einbezogen.

Zur Validierung der DFT+D-Methode erwiesen sich Vergleiche von Schwingungsfrequenzen und Phononenbandstrukturen aus Schwingungsspektroskopie und inelastischer Neutronenstreuung bei niedrigen Temperaturen als aussagekräftig.

Die PBE+D₃(BJ)- und PBE+D₃M(BJ)-Methoden zeigten sich darüber hinaus als sehr geeignet für die Berechnung von ADPs.

Weiterhin wurde am Beispiel von Pentachlorpyridin deutlich, dass harmonische ADPs im Temperaturbereich von 100 bis 200 K erfolgreich in der Verfeinerung experimenteller Daten eingesetzt werden können. Dies lässt auf die Nutzung der ADPs im Experiment hoffen, wenn beispielsweise Parameterkorrelation (z.B. in der Pulverbeugung) oder Pseudosymmetrie die Auswertung experimenteller Beugungsdaten erschweren.

Da die harmonische Näherung schon jetzt bis 200 K für viele Molekulkristalle zuverlässige ADPs liefert, ist in naher Zukunft auf eine routinemäßige Berechnung

passgenauer ADPs für die Elektronendichteanalyse auf Grundlage von Röntgenbeugungsdaten, deren Auflösung eine freie Multipolverfeinerung nicht zuließe, zu hoffen. Sie könnten schon jetzt in Kombination mit dem TLS-Modell Schätzungen von ADPs aus Neutronenbeugungsdatenbanken ersetzen [63]. Alternativ werden gerade Verfeinerungen auf Basis von Gitterdynamikmodellen am Γ -Punkt entwickelt [77], um in diesen Verfeinerungen das Parameter-zu-Observablen-Verhältnis zu verbessern. Auch hierfür müssen die Eigenvektoren und Schwingungsfrequenzen möglichst gut beschrieben werden. Wie in dieser Arbeit an einigen Beispielen gezeigt wurde, liefert die harmonische Näherung in Kombination mit DFT+D-Methoden sinnvolle Startwerte für solche Verfeinerungen. Bisher leidet diese Verfeinerung auf Basis von Gitterdynamikmodellen noch unter der Tatsache, dass das Gitterdynamikmodell lediglich auf Schwingungsfrequenzen und Eigenvektoren am Γ -Punkt basiert [77]. Außerdem ist bei dieser Methode das Parameter-zu-Observablen-Verhältnis ungünstiger als bei der Verwendung *ab initio*-berechneter ADPs in der Verfeinerung der Beugungsdaten.

Darüber hinaus ist auch eine Entwicklung der *ab initio*-Vorhersage hin zu tatsächlich anharmonischen Beschreibungen der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten der einzelnen Atome zu erwarten. Zukünftig könnten also z.B. auch vermehrt Gram-Charlier-Koeffizienten [113], die die anharmonische Beschreibung von Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten leisten können, berechnet werden.

Die Entwicklung neuer dispersionskorrigierter Dichtefunktionale geht parallel sehr schnell voran [242, 243]. In Zukunft ist auf eine bessere Beschreibung von Phononenmoden mit niedrigen Frequenzen und damit auf eine bessere Berechnung der ADPs und der thermischen Ausdehnung zu hoffen. Auch die Berechnung anharmonischer Schwingungsbeiträge sollte erleichtert werden, da auf der Basis von Maschinenlernalgorithmen eine deutlich weniger zeitaufwendige Berechnung

dieser Beiträge ermöglicht werden könnte [244]. Sowohl neue Dichtefunktionale als auch eine erleichterte Berechnung anharmonischer Beiträge werden dazu beitragen, dass sehr gute *ab initio*-ADPs bei Zimmertemperatur für viele Molekulkristalle nicht sehr lange auf sich warten lassen sollten.

LITERATUR

-
- [1] R. Bishop, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 7448–7460.
- [2] P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, σ -Hole Bonding: A Physical Interpretation. In *Halogen Bonding I: Impact on Materials Chemistry and Life Sciences*; P. Metrangolo, G. Resnati, (Hrsg.), Springer International Publishing: Cham, 2015.
- [3] J. D. Dunitz, *IUCrJ* **2015**, *2*, 157–158.
- [4] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2311–2327; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541–2558.
- [5] C. M. Reddy, G. Rama Krishna, S. Ghosh, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2296–2314.
- [6] D. Das, T. Jacobs, L. J. Barbour, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 36–39.
- [7] L. Pauling, R. B. Corey, H. R. Branson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1951**, *37*, 205–211.
- [8] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, *171*, 737–738.
- [9] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48–76; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50–80.
- [10] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 52–59; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 52–60.
- [11] P. Politzer, J. S. Murray, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 278–294.
- [12] J. S. Murray, P. Lane, T. Clark, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 1033–1038.
- [13] J. S. Murray, P. Lane, P. Politzer, *Int. J. Quant. Chem.* **2007**, *107*, 2286–2292.
- [14] J. Murray, P. Lane, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2009**, *15*, 723–729.
- [15] S. J. Grabowski, E. Bilewicz, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *427*, 51–55.
- [16] P. Politzer, J. S. Murray, M. C. Concha, *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 643–650.
- [17] M. Solimannejad, M. Malekani, I. Alkorta, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 5551–5557.
- [18] Q. Li, S. Ma, X. Liu, W. Li, J. Cheng, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 084314.

-
- [19] M. D. Esrafil, S. Shahabivand, *Struct. Chem.* **2013**, *25*, 403–408.
- [20] S. Grabowski, *Theor. Chem. Acc.* **2013**, *132*, 1–10.
- [21] J. Dominikowska, M. Palusiak, *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *583*, 8–13.
- [22] M. D. Esrafil, M. Vakili, M. Solimannejad, *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *609*, 37–41.
- [23] M. Esrafil, F. Mohammadian-Sabet, *Struct. Chem.* **2014**, 1–8.
- [24] I. Alkorta, F. Blanco, P. M. Deyà, J. Elguero, C. Estarellas, A. Frontera, D. Quiñero, *Theor. Chem. Acc.* **2010**, *126*, 1–14.
- [25] J. George, V. L. Deringer, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 3193–3200.
- [26] M. D. Esrafil, N. Mohammadirad, M. Solimannejad, *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *628*, 16–20.
- [27] M. Marín-Luna, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 648–656.
- [28] O. Hassel, J. Hvoslef, *Acta Chem. Scand.* **1954**, *8*, 873–873.
- [29] J. George, “Quantenchemische Untersuchungen intermolekularer Wechselwirkungen in Kristallnetzwerken”, Masterarbeit, RWTH Aachen, 2013.
- [30] D. Britton, *Acta Cryst. B* **1974**, *30*, 1818–1821.
- [31] J. Konnert, D. Britton, Y. M. Chow, *Acta Cryst. B* **1972**, *28*, 180–187.
- [32] V. Hoepfner, V. L. Deringer, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 4551–4559.
- [33] V. L. Deringer, F. Pan, J. George, P. Müller, R. Dronskowski, U. Englert, *Cryst-EngComm* **2014**, *16*, 135–138.
- [34] J. George, V. L. Deringer, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 956–962.
- [35] E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *285*, 170–173.
- [36] T. Bui, S. Dahaoui, C. Lecomte, G. Desiraju, E. Espinosa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3838–3841; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3896–3899.

-
- [37] R. Wang, T. S. Dols, C. W. Lehmann, U. Englert, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 6830–6832.
- [38] S. P. Thomas, M. S. Pavan, T. N. Guru Row, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 49–51.
- [39] S. Sarkar, M. S. Pavan, T. N. Guru Row, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 2330–2334.
- [40] M. E. Brezgunova, J. Lieffrig, E. Aubert, S. Dahaoui, P. Fertey, S. Lebègue, J. G. Ángyán, M. Fourmigué, E. Espinosa, *Cryst. Growth Des.* **2013**, 13, 3283–3289.
- [41] R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 893–928.
- [42] P. Coppens, *X-ray charge densities and chemical bonding*; Oxford University Press: New York, 1997.
- [43] T. S. Koritsanszky, P. Coppens, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1583–1628.
- [44] W. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 12228–12238; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 12450–12460.
- [45] J. Oddershede, S. Larsen, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 1057–1063.
- [46] P. Debye, *Ann. Phys* **1913**, 348, 49–92.
- [47] I. Waller, *Z. Phys.* **1923**, 17, 398–408.
- [48] K. N. Trueblood, H.-B. Bürgi, H. Burzlaff, J. D. Dunitz, C. M. Gramaccioli, H. H. Schulz, U. Shmueli, S. C. Abrahams, *Acta Cryst. A* **1996**, 52, 770–781.
- [49] C. K. Johnson, „ORTEP: A FORTRAN Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations“, ORNL-3794 (Rev.), Union Carbide Corp., Oak Ridge Natl. Lab, Juni 1965.
- [50] D. Cruickshank, *Acta Cryst.* **1956**, 9, 754–756.
- [51] D. Cruickshank, *Acta Cryst.* **1956**, 9, 1005–1009.
- [52] S. C. Capelli, A. Albinati, S. A. Mason, B. T. M. Willis, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 11695–11703.
- [53] D. Cruickshank, *Acta Cryst.* **1956**, 9, 1010–1011.

-
- [54] K. N. Jarzemska, A. A. Hoser, R. Kamiński, A. Ø. Madsen, K. Durka, K. Woźniak, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 3453–3465.
- [55] K. Brandenburg, H. Putz, „Diamond–Crystal and Molecular Structure Visualization“, Crystal Impact GbR, Bonn, 2012.
- [56] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3175–3187.
- [57] F. Hirshfeld, *Acta Cryst. A* **1976**, *32*, 239–244.
- [58] V. Schomaker, K. N. Trueblood, *Acta Cryst. B* **1968**, *24*, 63–76.
- [59] T. Yamada, X. Liu, U. Englert, H. Yamane, R. Dronskowski, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5651–5655.
- [60] P. K. Sawinski, M. Meven, U. Englert, R. Dronskowski, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 1730–1735.
- [61] P. Roversi, R. Destro, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *386*, 472–478.
- [62] A. Ø. Madsen, *J. Appl. Cryst.* **2006**, *39*, 757–758.
- [63] A. Ø. Madsen, A. A. Hoser, *J. Appl. Cryst.* **2014**, *47*, 2100–2104.
- [64] A. E. Whitten, M. A. Spackman, *Acta Cryst. B* **2006**, *62*, 875–888.
- [65] C. Jelsch, V. Pichon-Pesme, C. Lecomte, A. Aubry, *Acta Cryst. D* **1998**, *54*, 1306–1318.
- [66] B. Dittrich, T. Koritsánszky, P. Luger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2718–2721; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2773–2776.
- [67] A. Volkov, X. Li, T. Koritsánszky, P. Coppens, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4283–4300.
- [68] F. Hirshfeld, *Isr. J. Chem.* **1977**, *16*, 198–201.
- [69] D. Jayatilaka, B. Dittrich, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 383–393.
- [70] S. C. Capelli, H.-B. Bürgi, B. Dittrich, S. Grabowsky, D. Jayatilaka, *IUCr* **2014**, *1*, 361–379.

-
- [71] B. Dittrich, S. Pfitzenreuter, C. B. Hübschle, *Acta Cryst. A* **2012**, 68, 110–116.
- [72] A. M. Reilly, D. A. Wann, C. A. Morrison, D. W. H. Rankin, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 448, 61–64.
- [73] A. M. Reilly, D. A. Wann, M. J. Gutmann, M. Jura, C. A. Morrison, D. W. H. Rankin, *J. Appl. Cryst.* **2013**, 46, 656–662.
- [74] A. Ø. Madsen, B. Civalleri, M. Ferrabone, F. Pascale, A. Erba, *Acta Cryst. A* **2013**, 69, 309–321.
- [75] V. L. Deringer, R. P. Stoffel, A. Togo, B. Eck, M. Meven, R. Dronskowski, *CrystEngComm* **2014**, 16, 10907–10915.
- [76] R. Stoffel, C. Wessel, M.-W. Lumey, R. Dronskowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5242–5266; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 5370–5395.
- [77] A. A. Hoser, A. Ø. Madsen, *Acta Cryst. A* **2016**, 72, 206–214.
- [78] A. A. Hoser, A. Ø. Madsen, *Acta Cryst. A* **2017**, 73, 102–114.
- [79] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, 389, 457–484.
- [80] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864–B871.
- [81] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **1999**, 71, 1253–1266.
- [82] P. W. Atkins, R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*; Oxford University Press: Oxford, New York, 2011.
- [83] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **1992**, 64, 1045–1097.
- [84] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 558–561.
- [85] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 14251–14269.
- [86] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 11169–11186.
- [87] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comp. Mater. Sci.* **1996**, 6, 15–50.

-
- [88] F. Nogueira, A. Castro, M. A. L. Marques, A Tutorial on Density Functional Theory. In *A Primer in Density Functional Theory*; C. Fiolhais, F. Nogueira, M. A. L. Marques, (Hrsg.), Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2003.
- [89] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868.
- [90] R. Dronskowski, *Computational Chemistry of Solid State Materials: A Guide for Materials Scientists, Chemists, Physicists and others*; Wiley: Weinheim, 2005.
- [91] O. Madelung, *Festkörpertheorie I: Elementare Anregungen*; Heidelberger Taschenbücher Springer Berlin Heidelberg: Berlin, 2013.
- [92] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 17953–17979.
- [93] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, 13, 5188–5192.
- [94] P. Haas, F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, R. Laskowski, *Phys. Rev. B* **2009**, 80, 195109.
- [95] R. V. Noorden, B. Maher, R. Nuzzo, *Nature* **2014**, 514, 550–553.
- [96] S. Kristyán, P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 229, 175–180.
- [97] H. Peng, Z.-H. Yang, J. P. Perdew, J. Sun, *Phys. Rev. X* **2016**, 6, 041005.
- [98] J. P. Perdew, K. Schmidt, *AIP Conf. Proc.* **2001**, 577, 1–20.
- [99] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, W. Yang, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 289–320.
- [100] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 194101.
- [101] J. George, A. Wang, V. L. Deringer, R. Wang, R. Dronskowski, U. Englert, *CrystEngComm* **2015**, 17, 7414–7422.
- [102] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **2014**, 140, 18A301.
- [103] J. Klimeš, A. Michaelides, *J. Chem. Phys.* **2012**, 137, 120901.
- [104] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, 27, 1787–1799.
- [105] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.

-
- [106] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1456–1465.
- [107] A. Tkatchenko, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 073005.
- [108] D. G. A. Smith, L. A. Burns, K. Patkowski, C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 2197–2203.
- [109] J. Klimeš, D. R. Bowler, A. Michaelides, *Phys. Rev. B* **2011**, 83, 195131.
- [110] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 246401.
- [111] G. Román-Pérez, J. M. Soler, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 103, 096102.
- [112] K. Lee, E. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist, D. C. Langreth, *Phys. Rev. B* **2010**, 82, 081101.
- [113] B. T. M. Willis, A. W. Pryor, *Thermal Vibrations in Crystallography*; Volume 1 Cambridge University Press: London, New York, 1975.
- [114] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie*; Deuticke: Leipzig und Wien, 1937.
- [115] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **1939**, 56, 340–343.
- [116] A. Togo, I. Tanaka, *Scr. Mater.* **2015**, 108, 1–5.
- [117] K. Parlinski, Z. Q. Li, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 4063–4066.
- [118] J. F. Scott, *Rev. Mod. Phys.* **1974**, 46, 83–128.
- [119] S. P. Ramkumar, Y. Gillet, A. Miglio, M. J. van Setten, X. Gonze, G.-M. Rignane, *Phys. Rev. B* **2016**, 94, 224302.
- [120] R. W. Grosse-Kunstleve, P. D. Adams, *J. Appl. Cryst.* **2002**, 35, 477–480.
- [121] MATLAB, *R2015b*; The MathWorks Inc.: Natick, Massachusetts, 2015.
- [122] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **2006**, 39, 453–457.
- [123] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Cryst.* **2011**, 44, 1272–1276.

-
- [124] F. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1944**, 30, 244–247.
- [125] P. Vinet, J. R. Smith, J. Ferrante, J. H. Rose, *Phys. Rev. B* **1987**, 35, 1945–1953.
- [126] A. Erba, A. Mahmoud, D. Belmonte, R. Dovesi, *J. Chem. Phys.* **2014**, 140, 124703.
- [127] V. L. Deringer, R. P. Stoffel, R. Dronskowski, *Phys. Rev. B* **2014**, 89, 094303.
- [128] A. Erba, J. Maul, B. Civalleri, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 1820–1823.
- [129] S. Q. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 061902.
- [130] S. Schmerler, J. Kortus, *Phys. Rev. B* **2014**, 89, 064109.
- [131] S. Shang, Y. Wang, P. Guan, W. Y. Wang, H. Fang, T. Anderson, Z.-K. Liu, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 8002–8014.
- [132] R. P. Stoffel, *Voraussetzungsfree Thermochemie kristalliner Festkörper*, Dissertation, RWTH Aachen, 2012.
- [133] F. Pascale, S. Tosoni, C. Zicovich-Wilson, P. Ugliengo, R. Orlando, R. Dovesi, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 396, 308–315.
- [134] E. Balan, M. Lazzeri, S. Delattre, M. Méheut, K. Refson, B. Winkler, *Phys. Chem. Miner.* **2007**, 34, 621–625.
- [135] C. E. Patrick, K. W. Jacobsen, K. S. Thygesen, *Phys. Rev. B* **2015**, 92, 201205(R).
- [136] D. J. Adams, D. Passerone, *J. Phys. Condens. Matter* **2016**, 28, 305401.
- [137] H. J. Korsch, M. Glück, *Eur. J. Phys.* **2002**, 23, 413–426.
- [138] G. de la Flor, D. Orobengoa, E. Tasci, J. M. Perez-Mato, M. I. Aroyo, *J. Appl. Cryst.* **2016**, 49, 653–664.
- [139] J. van de Streek, M. A. Neumann, *Acta Cryst. B* **2010**, 66, 544–558.
- [140] J. George, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. A* **2017**, 121, 1381–1387.
- [141] A. Bauzá, T. J. Mooibroek, A. Frontera, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 12317–12321; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 12543–12547.

-
- [142] A. Bauzá, T. J. Mooibroek, A. Frontera, *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 473–487.
- [143] R.-D. Urban, G. Rouille, M. Takami, *J. Mol. Struct.* **1997**, *413*, 511–519.
- [144] R. Ruoff, T. Emilsson, A. Jaman, T. Germann, H. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 3441–3446.
- [145] A. Rossi, J. Jasinski, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *169*, 399–404.
- [146] I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 743–749.
- [147] B. K. Wittmaack, C. Crigger, M. Guarino, K. J. Donald, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 8743–8753.
- [148] S. A. C. McDowell, J. A. Joseph, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 669–671.
- [149] S. A. C. McDowell, J. A. Joseph, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 10854–10860.
- [150] J. E. Del Bene, I. Alkorta, J. Elguero, *Chem. Phys. Lett.* **2016**, *655–656*, 115–119.
- [151] S. J. Grabowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 1824–1834.
- [152] X. Guo, Y.-W. Liu, Q.-Z. Li, W.-Z. Li, J.-B. Cheng, *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *620*, 7–12.
- [153] S. Scheiner, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 9189–9199.
- [154] J. D. Dunitz, A. Gavezzotti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1766–1787; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1796–1819.
- [155] E. R. T. Tiekink, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11079–11082.
- [156] A. Gavezzotti, L. L. Presti, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 2952–2962.
- [157] R. Taylor, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 4165–4168.
- [158] A. Gavezzotti, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 6848–6853.
- [159] S. Arlt, J. Harloff, A. Schulz, A. Stoffers, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12321–12328.

-
- [160] S. Arlt, J. Harloff, A. Schulz, A. Stoffers, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16012–16016.
- [161] V. L. Deringer, U. Englert, R. Dronskowski, *Biomacromolecules* **2016**, *17*, 996–1003.
- [162] P. N. Zolotarev, M. Moret, S. Rizzato, D. M. Proserpio, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 1572–1582.
- [163] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.
- [164] K. Remya, C. H. Suresh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 27035–27044.
- [165] K. Remya, C. H. Suresh, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1341–1353.
- [166] R. Dronskowski, P. E. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8617–8624.
- [167] V. L. Deringer, A. L. Tchougreéff, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 5461–5466.
- [168] S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 2557–2567.
- [169] S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.* **2016**, *37*, 1030–1035.
- [170] A. Togo, F. Oba, I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 134106.
- [171] V. L. Deringer, U. Englert, R. Dronskowski, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11547–11549.
- [172] G. Natta, *Gazz. Chim. Ital.* **1930**, *60*, 911–922.
- [173] V. L. Deringer, V. Hoepfner, R. Dronskowski, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 1014–1021.
- [174] B. Dittrich, C. B. Hübschle, M. Messerschmidt, R. Kalinowski, D. Girnt, P. Luger, *Acta Cryst. A* **2005**, *61*, 314–320.
- [175] B. Dittrich, P. Munshi, M. A. Spackman, *Acta Cryst. C* **2006**, *62*, o633–o635.

-
- [176] J. Lübben, C. Volkmann, S. Grabowsky, A. Edwards, W. Morgenroth, F. P. A. Fabbiani, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *Acta Cryst. A* **2014**, *70*, 309–316.
- [177] M. Woinska, S. Grabowsky, P. M. Dominiak, K. Wozniak, D. Jayatilaka, *Sci. Adv.* **2016**, *2*, e1600192.
- [178] C. R. Groom, F. H. Allen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 662–671; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 675–684.
- [179] H. J. Rossell, H. G. Scott, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1973**, *3*, 259–270.
- [180] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [181] V. L. Deringer, R. P. Stoffel, R. Dronskowski, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 871–878.
- [182] Erreichbar unter <https://checkcif.iucr.org>; zuletzt abgerufen am 24. Juli 2017.
- [183] V. L. Deringer, A. Wang, J. George, R. Dronskowski, U. Englert, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 13680–13685.
- [184] L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.* **2015**, *48*, 3–10.
- [185] A. Whitaker, J. W. Jeffery, *Acta Cryst.* **1967**, *23*, 977–984.
- [186] B. Rees, P. Coppens, *Acta Cryst. B* **1973**, *29*, 2515–2528.
- [187] L. J. Farrugia, C. Evans, D. Lentz, M. Roemer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1251–1268.
- [188] O. P. Anderson, B. R. Bender, J. R. Norton, A. C. Larson, P. J. Vergamini, *Organometallics* **1991**, *10*, 3145–3150.
- [189] A. Jost, B. Rees, W. B. Yelon, *Acta Cryst. B* **1975**, *31*, 2649–2658.
- [190] B. Rees, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7918–7924.
- [191] W. Rüdorff, U. Hofmann, *Z. Phys. Chem. B* **1935**, *28*, 351.

-
- [192] L. O. Brockway, R. V. G. Ewens, M. W. Lister, *Trans. Faraday Soc.* **1938**, 34, 1350–1357.
- [193] K. M. Motyl, J. R. Norton, C. K. Schauer, O. P. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7325–7327.
- [194] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1981**, 23, 5048–5079.
- [195] R. Taylor, O. Kennard, *Acta Cryst. B* **1986**, 42, 112–120.
- [196] W. F. Sanjuan-Szklarz, A. A. Hoser, M. Gutmann, A. Ø. Madsen, K. Woźniak, *IUCrJ* **2016**, 3, 61–70.
- [197] G. Jeffrey, D. Cruickshank, E. Cox, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1953**, 7, 335–376.
- [198] J. D. Dunitz, E. F. Maverick, K. N. Trueblood, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 880–895; *Angew. Chem.* **1988**, 100, 910–926.
- [199] J. D. Dunitz, V. Schomaker, K. N. Trueblood, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 856–867.
- [200] P. Coppens, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, 43, 663–692.
- [201] C. Flensburg, S. Larsen, R. F. Stewart, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10130–10141.
- [202] M.-D. Serb, R. Wang, M. Meven, U. Englert, *Acta Cryst. B* **2011**, 67, 552–559.
- [203] W. Purwanto, S. Zhang, H. Krakauer, *J. Chem. Phys.* **2015**, 142, 064302.
- [204] S. Vancoillie, P. Å. Malmqvist, V. Veryazov, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, 12, 1647–1655.
- [205] J. George, V. L. Deringer, A. Wang, P. Müller, U. Englert, R. Dronskowski, *J. Chem. Phys.* **2016**, 145, 234512.
- [206] J. Baima, A. Zelferino, P. Olivero, A. Erba, R. Dovesi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 1961–1968.
- [207] N. J. Lane, S. C. Vogel, G. Hug, A. Togo, L. Chaput, L. Hultman, M. W. Barsoum, *Phys. Rev. B* **2012**, 86, 214301.
- [208] A. F. Zurhelle, V. L. Deringer, R. P. Stoffel, R. Dronskowski, *J. Phys. Condens. Matter* **2016**, 28, 115401.

-
- [209] C. G. Pozzi, A. C. Fantoni, A. E. Goeta, E. de Matos Gomes, G. J. McIntyre, G. Punte, *Chem. Phys.* **2013**, *423*, 85–91.
- [210] J. M. Skelton, S. C. Parker, A. Togo, I. Tanaka, A. Walsh, *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 205203.
- [211] O. Diéguez, N. Marzari, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 214115.
- [212] H. Momida, T. Yamashita, T. Oguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2014**, *83*, 124713.
- [213] R. P. Stoffel, R. Dronskowski, *Z. anorg. allg. Chem.* **2013**, *639*, 1227–1231.
- [214] V. L. Deringer, M. Lumeij, R. P. Stoffel, R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 2320–2326.
- [215] C. Červinka, M. Fulem, R. P. Stoffel, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 2022–2034.
- [216] T. Bučko, S. Lebègue, J. Hafner, J. G. Ángyán, *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 064110.
- [217] M. Becucci, R. Bini, E. Castellucci, B. Eckert, H. J. Jodl, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2132–2137.
- [218] B. Van Troeye, M. Torrent, X. Gonze, *Phys. Rev. B* **2016**, *93*, 144304.
- [219] A. R. Oganov, P. I. Dorogokupets, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 224110.
- [220] A. R. Oganov, P. I. Dorogokupets, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, 1351–1360.
- [221] A. Erba, J. Maul, R. Demichelis, R. Dovesi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 11670–11677.
- [222] J. George, R. Wang, U. Englert, R. Dronskowski, *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 074112.
- [223] S. Swaminathan, B. Craven, R. McMullan, *Acta Cryst. B* **1984**, *40*, 300–306.
- [224] A. Caron, J. Donohue, *Acta Cryst.* **1964**, *17*, 544–546.
- [225] A. Caron, J. Donohue, *Acta Cryst. B* **1969**, *25*, 404–404.
- [226] B. Aurivillius, G. Lundgren, *Acta Chem. Scand.* **1955**, *9*, 912–916.

-
- [227] G. Lundgren, B. Aurivillius, *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 1642–1652.
- [228] R. Allmann, A. Kutoglu, *Acta Cryst. B* **1975**, *31*, 2734–2735.
- [229] H. Birkedal, D. Madsen, R. H. Mathiesen, K. Knudsen, H.-P. Weber, P. Pattison, D. Schwarzenbach, *Acta Cryst. A* **2004**, *60*, 371–381.
- [230] G. S. Pawley, E. A. Yeats, *Acta Cryst. B* **1969**, *25*, 2009–2013.
- [231] C. P. Brock, J. D. Dunitz, *Acta Cryst. B* **1982**, *38*, 2218–2228.
- [232] E. Baharie, G. S. Pawley, *Acta Cryst. A* **1982**, *38*, 803–810.
- [233] H.-B. Bürgi, N. Rangavittal, J. Hauser, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 1889–1906.
- [234] J. M. Skelton, L. A. Burton, S. C. Parker, A. Walsh, C.-E. Kim, A. Soon, J. Buckeridge, A. A. Sokol, C. R. A. Catlow, A. Togo, I. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **2016**, *117*, 075502.
- [235] R. Keuleers, H. O. Desseyn, B. Rousseau, C. V. Alsenoy, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4621–4630.
- [236] E. Kroumova, M. Aroyo, J. Perez-Mato, A. Kirov, C. Capillas, S. Ivantchev, H. Wondratschek, *Phase Transit.* **2003**, *76*, 155–170.
- [237] I. Natkaniec, E. L. Bokhenkov, B. Dorner, J. Kalus, G. A. Mackenzie, G. S. Pawley, U. Schmelzer, E. F. Sheka, *J. Phys. C* **1980**, *13*, 4265–4283.
- [238] M. I. Aroyo, D. Orobengoa, G. de la Flor, E. S. Tasci, J. M. Perez-Mato, H. Wondratschek, *Acta Cryst. A* **2014**, *70*, 126–137.
- [239] A. Olejniczak, K. Ostrowska, A. Katrusiak, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15761–15767.
- [240] J. Witte, N. Mardirossian, J. B. Neaton, M. Head-Gordon, *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 2043–2052.
- [241] A. M. Reilly, A. Tkatchenko, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3289–3301.
- [242] S. Grimme, A. Hansen, J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5105–5154.

-
- [243] J. Hermann, R. A. DiStasio, A. Tkatchenko, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 4714–4758.
- [244] B. Kolb, L. C. Lentz, A. M. Kolpak, *Sci. Rep* **2017**, *7*, 1192.

ANHANG

A. TETRELBRÜCKEN IN UNENDLICHEN KETTEN UND IHRE ROLLE FÜR DIE KRISTALLSTABILISIERUNG

Einfluss der k -Punkte

In den zwei folgenden Tabellen ist gezeigt, dass die k -Punkt-Gitter, die zur Strukturoptimierung und Energieberechnung eingesetzt wurden, ausreichend groß waren. Dazu wurde eine zusätzliche statische Berechnung der Energie bei einem leicht größeren k -Punkt-Gitter durchgeführt.

Tabelle A.1.: Konvergenz der Energie mit der Größe des k -Punkt-Gitters für die Kristallstrukturen.

Kristalle	k -Punkt-Gitter	Struktur	Energie (eV)
$\text{C}(\text{CN})_4$ (kubisch)	$8 \times 8 \times 8$	vollständig optimiert	−169.755 464 18
	$9 \times 9 \times 9$	$8 \times 8 \times 8$ -Struktur	−169.755 524 60
$\text{C}(\text{CN})_4$ (exp. Struktur)	$7 \times 7 \times 5$	vollständig optimiert	−509.914 817 35
	$8 \times 8 \times 6$	$7 \times 7 \times 5$ -Struktur	−509.915 043 01
$\text{Sn}(\text{CN})_2(\text{CH}_3)_2$	$6 \times 6 \times 7$	vollständig optimiert	−406.285 068 52
	$7 \times 7 \times 8$	$6 \times 6 \times 7$ -Struktur	−406.285 260 85
$\text{Sn}(\text{CN})_2(\text{CH}_3)_2$ [$\text{Ge}(\text{CN})_2(\text{CH}_3)_2$]	$9 \times 7 \times 5$	vollständig optimiert	−406.244 050 39
	$10 \times 8 \times 6$	$9 \times 7 \times 5$ -Struktur	−406.244 136 55
$\text{Ge}(\text{CN})_2(\text{CH}_3)_2$	$4 \times 8 \times 9$	vollständig optimiert	−374.190 498 93
	$5 \times 9 \times 10$	$4 \times 8 \times 9$ -Struktur	−374.190 492 92
$\text{Ge}(\text{CN})_2(\text{CH}_3)_2$ [$\text{Sn}(\text{CN})_2(\text{CH}_3)_2$]	$6 \times 7 \times 7$	vollständig optimiert	−373.875 037 97
	$7 \times 8 \times 8$	$6 \times 7 \times 7$ -Struktur	−373.874 968 06

Tabelle A.2.: Konvergenz der Energie mit der Größe des k -Punkt-Gitters für die Kettenstrukturen.

Ketten	k -Punkt-Gitter	Struktur	Energie (eV)
$\text{C}(\text{CN})_4$	$9 \times 2 \times 2$	vollständig optimiert	−84.230 352 16
$\text{C}(\text{CN})_4$	$10 \times 3 \times 3$	$9 \times 2 \times 2$ -Struktur	−84.230 353 79
$\text{Ge}(\text{CN})_4$	$9 \times 2 \times 2$	vollständig optimiert	−86.102 168 32
$\text{Ge}(\text{CN})_4$	$10 \times 3 \times 3$	$9 \times 2 \times 2$ -Struktur	−86.102 143 21
$\text{Sn}(\text{CN})_4$	$10 \times 2 \times 2$	vollständig optimiert	−94.399 209 67
$\text{Sn}(\text{CN})_4$	$11 \times 3 \times 3$	$10 \times 2 \times 2$ -Struktur	−94.399 211 50
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})_2$	$2 \times 2 \times 8$	vollständig optimiert	−91.518 497 61
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})_2$	$3 \times 3 \times 9$	$2 \times 2 \times 8$ -Struktur	−91.518 490 38
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CN})_2$	$2 \times 2 \times 8$	vollständig optimiert	−91.526 911 48
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CN})_2$	$3 \times 3 \times 9$	$2 \times 2 \times 8$ -Struktur	−91.526 911 34
$(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{CN})_2$	$2 \times 2 \times 9$	vollständig optimiert	−92.820 336 45
$(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{CN})_2$	$3 \times 3 \times 10$	$2 \times 2 \times 9$ -Struktur	−92.820 332 03
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CN})_2$	$2 \times 2 \times 9$	vollständig optimiert	−100.719 788 63
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CN})_2$	$3 \times 3 \times 10$	$2 \times 2 \times 9$ -Struktur	−100.719 771 86
H_3CCN	$9 \times 2 \times 2$	vollständig optimiert	−40.986 171 26
H_3CCN	$10 \times 3 \times 3$	$9 \times 2 \times 2$ -Struktur	−40.986 161 74
H_3GeCN	$9 \times 2 \times 2$	vollständig optimiert	−41.042 604 94
H_3GeCN	$10 \times 3 \times 3$	$9 \times 2 \times 2$ -Struktur	−41.042 615 61
H_3SnCN	$9 \times 2 \times 2$	vollständig optimiert	−48.889 157 24
H_3SnCN	$10 \times 3 \times 3$	$9 \times 2 \times 2$ -Struktur	−48.889 153 84

Wechselwirkungsenergien auf PBE+D3-Niveau für die $\text{Tr}(\text{CN})_4$ -Ketten

Da die Wechselwirkungsenergien auf Mo6L-Niveau im Haupttext eine sehr starke Veränderung von $\text{Tr}=\text{Ge}$ zu $\text{Tr}=\text{Sn}$ zeigten, wurden diese Rechnungen auch auf einem anderen Theorieniveau durchgeführt, um Artefakte eines einzigen Theorieniveaus auszuschließen. Die entsprechenden Wechselwirkungsenergien sind nachfolgend abgedruckt.

Tabelle A.3.: Wechselwirkungsenergien auf PBE+D3-Niveau für die $\text{Tr}(\text{CN})_4$ -Ketten im Vergleich zu denjenigen auf Mo6L-Niveau.

Wechselwirkungsenergien (kJ/mol)	Mo6L	PBE+D3
Tr=C	−15.7	−17.1
Tr=Ge	−34.2	−33.3
Tr=Sn	−130.7	−119.0

Vergleich der experimentellen Gitterparameter von $\text{C}(\text{CN})_4$ mit denen auf Mo6L-Niveau.

Um die Qualität der Strukturoptimierung auf Mo6L-Niveau besser beurteilen zu können, werden die erreichten Gitterparameter in der folgenden Tabelle mit den experimentellen verglichen.

Tabelle A.4.: Vergleich der experimentellen Gitterparameter von $\text{C}(\text{CN})_4$ [30] mit denen auf Mo6L-Niveau.

	Experimentell (298 K)	DFT (0 K, ohne Nullpunktsenergie)
a (Å)	9.062	8.595
c (Å)	11.625	11.270
γ (°)	120	120.00

Phononenzustandsdichten für die $\text{C}(\text{CN})_4^-$ - und die $\text{Ge}(\text{CN})_4$ -Kette

Phononenzustandsdichten (PDOS) für die $\text{C}(\text{CN})_4^-$ - und die $\text{Ge}(\text{CN})_4$ -Kette, welche ähnlich zu derjenigen der $\text{Sn}(\text{CN})_4$ -Kette sind, sind im Folgenden dargestellt.

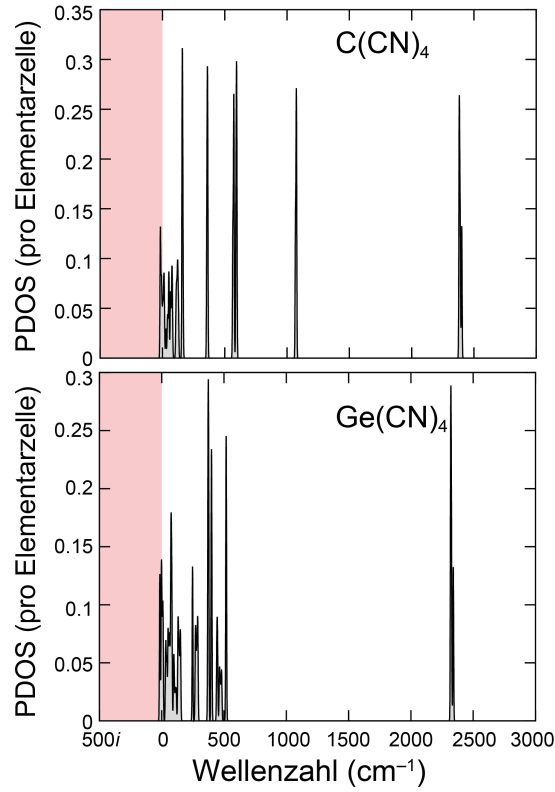


Abbildung A.1.: (Oben) PDOS für die $\text{C}(\text{CN})_4$ -Kette. Es gibt nur eine Imaginärmode. Diese PDOS ist ähnlich zur PDOS der $\text{Sn}(\text{CN})_4$ -Kette. (Unten) PDOS der $\text{Ge}(\text{CN})_4$ -Kette.

B. EINSATZTEMPERATUR DER HARMONISCHEN NÄHERUNG AM BEISPIEL PENTACHLORPYRIDIN

q-Punkt-Gitter

Die im folgenden gezeigten ADPs beziehen sich auf ein kartesisches Koordinatensystem. Deshalb werden sie als U_{xx} , U_{xy} , U_{xz} etc. bezeichnet.

Diamant

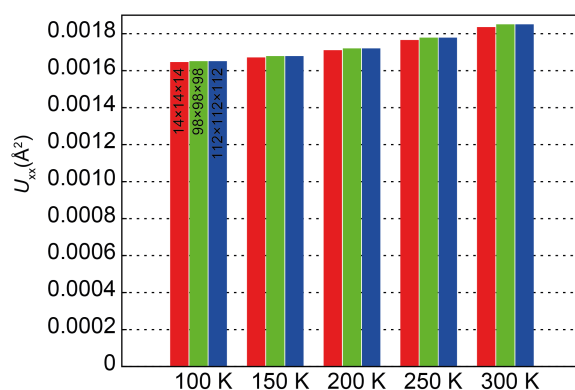


Abbildung B.1.: Konvergenz der ADPs von Diamant, wenn ein höheres *q*-Punkt-Gitter in der ADP-Rechnung verwendet wird. Die gezeigten *q*-Punkt-Gitter sind $14 \times 14 \times 14$ -, $98 \times 98 \times 98$ - und $112 \times 112 \times 112$ -Gitter.

Pentachlorpyridin

Hier wird die Konvergenz der U_{xx} -Parameter von Atom Cl₃ bei 300 K für alle benutzten Methoden mit und ohne Anwendung einer Abschneidefrequenz in der ADP-Berechnung überprüft. Die ADPs, die bei höheren Temperaturen vorausgesagt werden, sind deutlich empfindlicher gegenüber unterschiedlichen q -Punkt-Gittern und wurden deshalb hier verwendet. Es ist außerdem offensichtlich, dass für die verlässliche ADP-Berechnung eine Abschneidefrequenz benötigt wird. Während der Berechnung der ADPs wurden bestimmte Symmetriebedingungen für die Kraftkonstanten erzwungen. Das wurde unter Verwendung des Tags „FC_SYMMETRY=1“ in Phonopy erreicht.

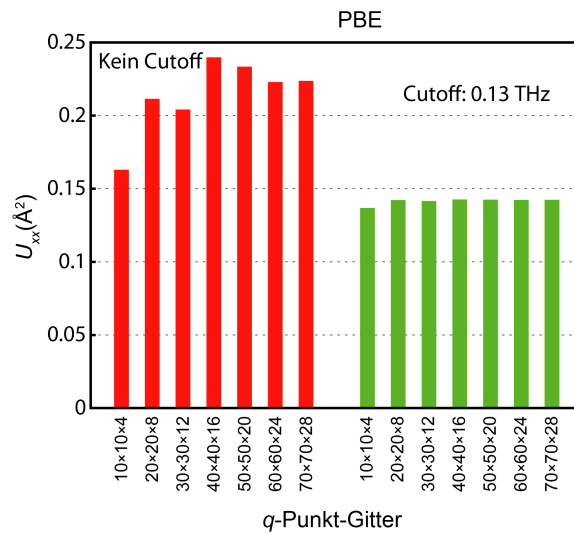


Abbildung B.2.: Konvergenz der ADPs mit steigender q -Punkt-Gitter-Größe. Die Kräfte wurden auf PBE-Niveau berechnet.

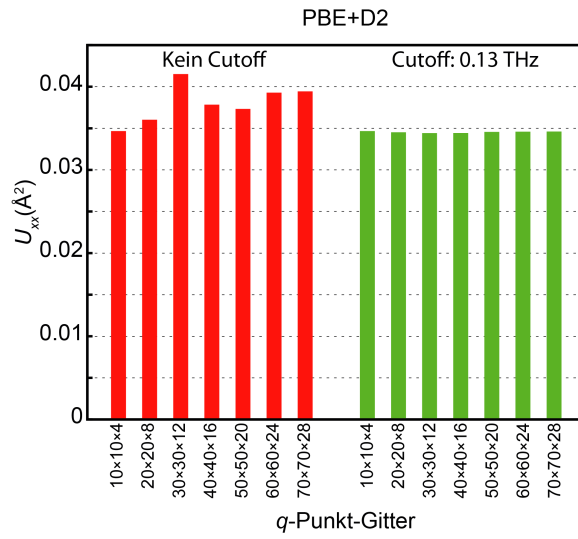


Abbildung B.3.: Konvergenz der ADPs mit steigender q -Punkt-Gitter-Größe. Die Kräfte wurden auf PBE+D2-Niveau berechnet.

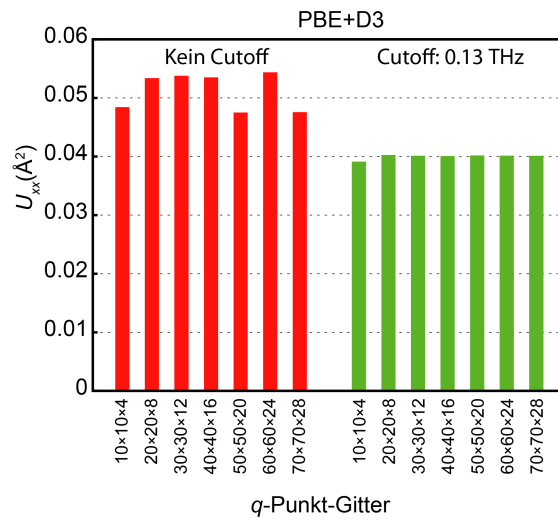


Abbildung B.4.: Konvergenz der ADPs mit steigender q -Punkt-Gitter-Größe. Die Kräfte wurden auf PBE+D3-Niveau berechnet.

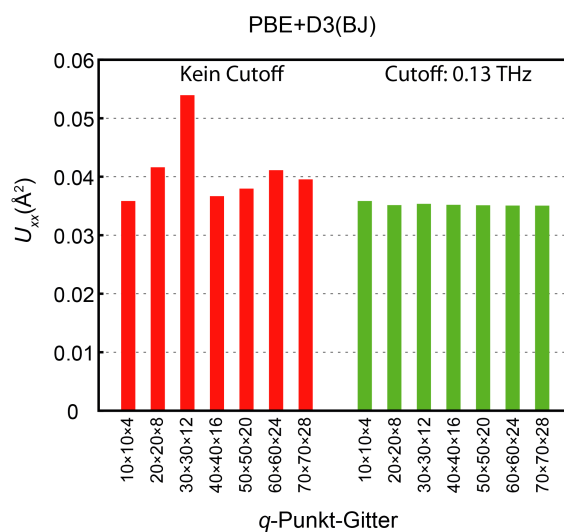


Abbildung B.5.: Konvergenz der ADPs mit steigender q -Punkt-Gitter-Größe. Die Kräfte wurden auf PBE+D₃(BJ)-Niveau berechnet.

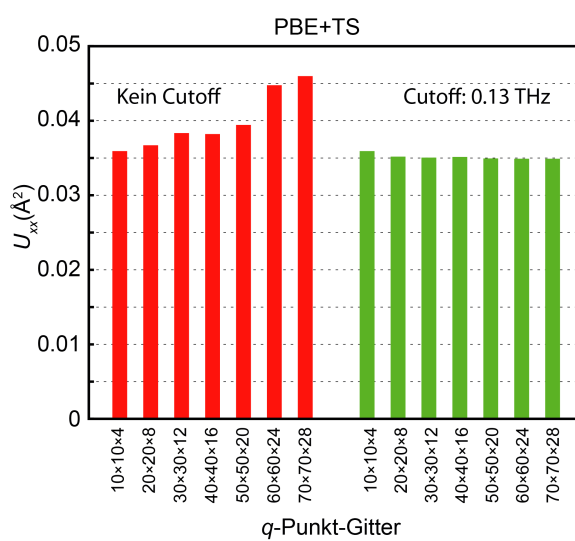


Abbildung B.6.: Konvergenz der ADPs mit steigender q -Punkt-Gitter-Größe. Die Kräfte wurden auf PBE+TS-Niveau berechnet.

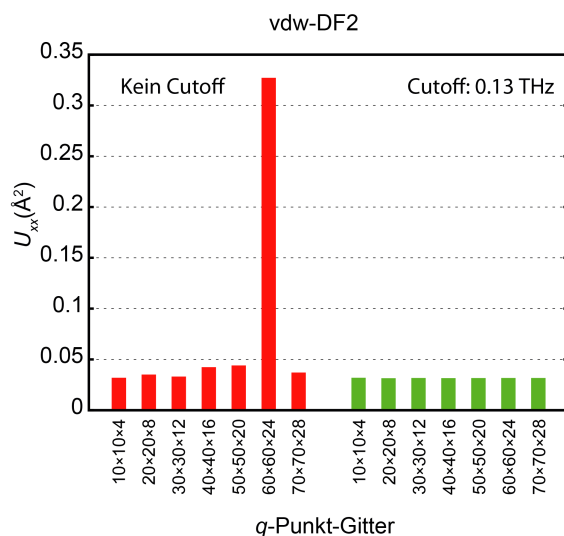


Abbildung B.7.: Konvergenz der ADPs mit steigender q -Punkt-Gitter-Größe. Die Kräfte wurden auf vdW-DF2-Niveau berechnet.

Schwingungsanteil der freien Energie mit und ohne Berücksichtigung einer Abschneidefrequenz

Für diese Rechnung wurde nur ein kleines q -Punkt-Gitter ($20 \times 20 \times 8$) innerhalb von Phonopy verwendet. Die Schwingungsanteile der freien Energien A_{vib} bei 300 K mit und ohne Abschneidefrequenz zeigen keine signifikante Differenz.

Tabelle B.1.: Einfluss einer Abschneidefrequenz von 0.13 THz auf den Schwingungsanteil der freien Energie A_{vib} bei 300 K.

Methode	$A_{\text{vib}}(300 \text{ K})$ (kJ/mol)	$A_{\text{vib}}(300 \text{ K})$ (kJ/mol)
	ohne Abschneidefrequenz	mit einer Abschneidefrequenz von 0.13 THz
PBE+D2	66.99	67.02
PBE+D3	66.09	66.11
PBE+D3(BJ)	67.58	67.58
PBE+TS	68.59	68.61
vdW-DF2	65.68	65.71
PBE	54.56	54.77

Superelementgröße für die ADP-Berechnung mittels Phonopy

Die ADPs wurden mittels Phononenrechnungen für zwei unterschiedlich große Superelementen berechnet ($3 \times 3 \times 1$ und $4 \times 4 \times 2$). Nur der Γ -Punkt wurde für die Berechnung der Kraftkonstanten verwendet. Wie zu erkennen ist, unterscheiden sich die ADPs leicht. Die ADPs sollten immer bezüglich der Superelementgröße auskonvergiert werden. In diesem Fall ist aber eine größere Superelemente als eine $4 \times 4 \times 2$ -Superelemente (enthält 704 Atome) rechentechnisch nicht einsetzbar.

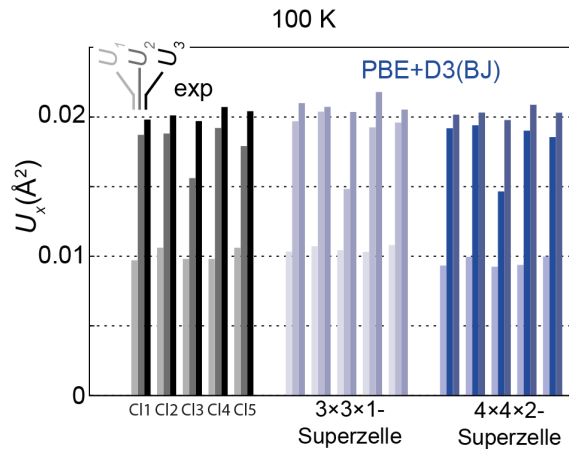


Abbildung B.8.: Einfluss der Superelementgröße auf die ADPs. Die $4 \times 4 \times 2$ -Superelementen wurden für die Rechnungen in der Arbeit verwendet.

Konvergenz der k -Punkte für die Elektronenstrukturechnung

In der folgenden Tabelle ist gezeigt, dass die k -Punkt-Gitter, die zur Strukturoptimierung und Energieberechnung eingesetzt wurden, ausreichend groß waren. Dazu wurde eine zusätzliche statische Berechnung der Energie bei einem leicht größeren k -Punkt-Gitter durchgeführt.

Tabelle B.2.: Konvergenz der k -Punkte für die Elektronenstrukturechnung.			
Methode	Struktur	k -Punkt-Gitter	Energie (eV)
PBE+D2	vollständig optimiert	$10 \times 10 \times 4$	−129.447 260 99
PBE+D2	optimiert auf PBE+D2-Niveau ($10 \times 10 \times 4$ - k -Punkt-Gitter)	$11 \times 11 \times 5$	−129.447 271 15
PBE+D3	vollständig optimiert	$10 \times 10 \times 4$	−129.609 775 72
PBE+D3	optimiert auf PBE+D3-Niveau ($10 \times 10 \times 4$ - k -Punkt-Gitter)	$11 \times 11 \times 5$	−129.609 777 19
PBE+D3(BJ)	vollständig optimiert	$10 \times 10 \times 4$	−130.476 873 76
PBE+D3(BJ)	optimiert auf PBE+D3(BJ)-Niveau ($10 \times 10 \times 4$ - k -Punkt-Gitter)	$11 \times 11 \times 5$	−130.476 874 21
PBE+TS	vollständig optimiert	$9 \times 10 \times 4$	−129.592 916 23
PBE+TS	optimiert auf PBE+TS-Niveau ($9 \times 10 \times 4$ - k -Punkt-Gitter)	$11 \times 11 \times 5$	−129.592 920 67
vdW-DF2	vollständig optimiert	$10 \times 10 \times 4$	−90.711 937 44
vdW-DF2	optimiert auf vdW-DF2-Niveau ($10 \times 10 \times 4$ - k -Punkt-Gitter)	$11 \times 11 \times 5$	−90.711 964 97
PBE	vollständig optimiert	$10 \times 10 \times 4$	−127.830 954 26
PBE	optimiert auf PBE-Niveau ($10 \times 10 \times 4$ - k -Punkt-Gitter)	$11 \times 11 \times 5$	−127.830 953 81

C. EIN ERSTER TEST: α -SCHWEFEL

Grundzustand

In der folgenden Tabelle ist gezeigt, dass die k -Punkt-Gitter, die zur Strukturoptimierung und Energieberechnung eingesetzt wurden, ausreichend groß waren. Dazu wurde eine zusätzliche statische Berechnung der Energie bei einem leicht größeren k -Punkt-Gitter durchgeführt.

Tabelle C.1.: Konvergenz der elektronischen Energie mit der Größe des k -Punkt-Gitters.

Methode	Struktur	k -Punkt-Gitter	Energie (eV)
vdW-DF2	vollständig optimiert	$4 \times 4 \times 2$	−297.772 806 00
vdW-DF2	optimiert auf vdW-DF2-Niveau ($4 \times 4 \times 2$ - k -Punkt-Gitter)	$5 \times 5 \times 3$	−297.772 827 02
PBE+D ₃ (BJ)	vollständig optimiert	$4 \times 4 \times 2$	−553.323 065 45
PBE+D ₃ (BJ)	optimiert auf PBE+D ₃ (BJ)-Niveau ($4 \times 4 \times 2$ - k -Punkt-Gitter)	$5 \times 5 \times 3$	−553.323 223 82
PBE+TS	vollständig optimiert	$4 \times 4 \times 2$	−542.067 706 68
PBE+TS	optimiert auf PBE+TS-Niveau ($4 \times 4 \times 2$ - k -Punkt-Gitter)	$5 \times 5 \times 3$	−542.067 779 52

In der folgenden Tabelle ist gezeigt, dass die q -Punkt-Gitter, die zur Berechnung der ADPs eingesetzt wurden, ausreichend groß waren. Dazu wurde eine zusätzliche Berechnung der ADPs bei einem leicht größeren q -Punkt-Gitter durchgeführt.

Tabelle C.2.: Konvergenz des q -Punkt-Gitters für die ADP-Berechnung bei 300 K. Diese hohe Temperatur wurde ausgewählt, da die ADPs bei dieser Temperatur ein deutlich schlechteres Konvergenzverhalten aufweisen. Im Rahmen der ADP-Berechnung wurde eine Abschnidefrequenz von 0.1 THz verwendet. Der angegebene U_{eq} -Wert ist der arithmetische Mittelwert über alle vier kristallographisch unabhängigen Schwefelatome. Das entspricht der Definition im Haupttext.

Methode	q -Punkt-Gitter	$U_{\text{eq}} (\text{\AA}^3)$
PBE+D ₃ (BJ)	$40 \times 40 \times 20$	0.038 72
PBE+D ₃ (BJ)	$44 \times 44 \times 22$	0.038 70
PBE+D ₃ (BJ)	$48 \times 48 \times 24$	0.038 69
PBE+D ₃ (BJ)	$52 \times 52 \times 26$	0.038 70
PBE+TS	$48 \times 48 \times 24$	0.044 86
PBE+TS	$52 \times 52 \times 26$	0.044 86
PBE+TS	$60 \times 60 \times 30$	0.044 87
vdW-DF2	$50 \times 50 \times 25$	0.046 39
vdW-DF2	$52 \times 52 \times 26$	0.046 41

Experimentelle Gitterparameter

Es wurden die folgenden Werte für die Rechnung mit den experimentellen Gitterparametern verwendet:

$$a=10.3199 \text{ \AA}, b=12.6618 \text{ \AA}, c=24.316 \text{ \AA}.$$

Diese Gitterparameter basieren auf der ursprünglichen Einkristallstrukturbestimmung, bei der die Gitterparameter nicht an die verlässlicheren Pulverbeugungsdaten angepasst wurden. Details hierzu finden sich in der Originalpublikation und dem zugehörigen Zusatzmaterial [205].

Quasiharmonische Näherung

In der folgenden Abbildung wird die quasiharmonische Näherung aus dem Haupttext mit einer konventionellen, wie sie in Phonopy implementiert ist, verglichen.

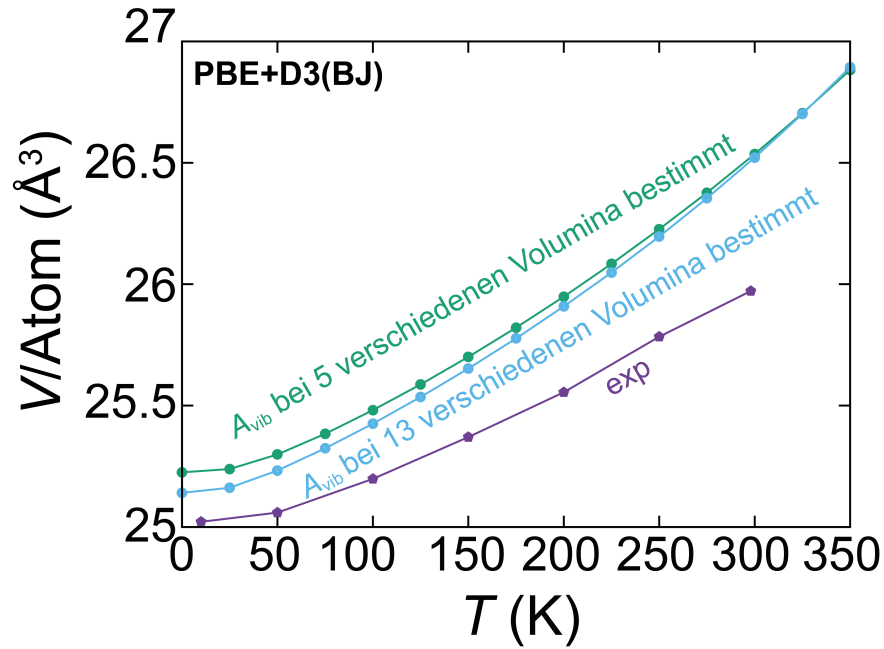


Abbildung C.1: Thermische Ausdehnung, welche im Rahmen der quasiharmonischen Näherung, wie sie in Phonopy implementiert ist, berechnet wurde (blau). Für diese Berechnung wurde A_{vib} bei 13 (sowohl ausgedehnten als auch komprimierten) Volumina ermittelt. Das Ergebnis dieser Näherung ist hier mit demjenigen aus der quasiharmonischen Näherung des Haupttextes verglichen (grün; siehe Kapitel 8.1). Die Unterschiede der Ergebnisse beider Näherungen sind kleiner als $0.10 \text{ \AA}^3/\text{Atom}$. Es wurde jeweils die Murnaghan-Zustandsgleichung [124] und die PBE+D3(BJ)-Methode verwendet. Im Fall der Phonopy-Implementierung zeigte aber auch die Vinet-Zustandsgleichung [125] ähnlich gute Ergebnisse.

D. VIELSEITIGKEIT DER QUASIHARMONISCHEN NÄHERUNG: VIER REPRÄSENTATIVE MOLEKÜLKRYSTALLE

k-Punkt-Konvergenz der Gesamtenergie

In der folgenden Tabelle ist gezeigt, dass die *k*-Punkt-Gitter, die zur Strukturoptimierung und Energieberechnung eingesetzt wurden, ausreichend groß waren. Dazu wurde eine zusätzliche statische Berechnung der Energie bei einem leicht größeren *k*-Punkt-Gitter durchgeführt.

D. Vielseitigkeit der quasiharmonischen Näherung: Vier repräsentative Molekülkristalle

Tabelle D.1.: *k*-Punkt-Konvergenz der Grundzustandsenergie.

Molekül	Theorieniveau	Struktur	<i>k</i> -Punkt-Gitter	Energie (eV)
Harnstoff	PBE+D ₃ (BJ)	vollständig optimiert	10×10×11	−98.277 433 89
		10×10×11-Struktur	11×11×12	−98.277 475 47
Harnstoff	PBE+D ₃ M(BJ)	vollständig optimiert	10×10×12	−98.297 838 25
		10×10×12-Struktur	11×11×13	−98.297 794 50
Naphthalin	PBE+D ₃ (BJ)	vollständig optimiert	8×9×8	−241.931 761 70
		8×9×8-Struktur	9×10×9	−241.931 769 94
Naphthalin	PBE+D ₃ M(BJ)	vollständig optimiert	8×10×8	−242.305 110 59
		8×10×8-Struktur	9×11×9	−242.305 117 32
Pentachlorpyridin	PBE+D ₃ (BJ)	vollständig optimiert	10×10×4	−130.476 951 12
		10×10×4-Struktur	11×11×5	−130.476 936 57
Pentachlorpyridin	PBE+D ₃ M(BJ)	vollständig optimiert	10×10×4	−131.317 332 22
		10×10×4-Struktur	11×11×5	−131.317 330 75
Brommalonaldehyd	PBE+D ₃ (BJ)	vollständig optimiert	8×5×8	−214.077 828 76
		8×5×8-Struktur	9×6×9	−214.077 787 97
Brommalonaldehyd	PBE+D ₃ M(BJ)	vollständig optimiert	9×6×8	−214.675 843 75
		9×6×8-Struktur	10×7×9	−214.675 873 41

q-Punkt-Konvergenz der ADPs (PBE+D₃M(BJ))

Verwendete q-Punkt-Gitter für die ADP-Berechnung

Die folgenden *q*-Punkt-Gitter wurden zur Berechnung der ADPs in Phonopy verwendet.

- Harnstoff: $60 \times 60 \times 66$
- Naphthalin: $32 \times 36 \times 28$
- Pentachlorpyridin: $70 \times 70 \times 28$
- Brommalonaldehyd: $42 \times 42 \times 42$

Konvergenz der q-Punkt-Gitter

In der folgenden Tabelle ist gezeigt, dass die *q*-Punkt-Gitter, die zur Berechnung der ADPs eingesetzt wurden, ausreichend groß waren. Dazu wurde eine zusätzliche Berechnung der ADPs bei einem leicht größeren *q*-Punkt-Gitter durchgeführt.

D. Vielseitigkeit der quasiharmonischen Näherung: Vier repräsentative Molekulkristalle

Tabelle D.2.: Es wurden jeweils Strukturen aus der quasiharmonischen Näherung verwendet. Im Fall von Harnstoff war es die 123 K-Struktur, im Fall von Naphthalin die 295 K-Struktur, im Fall von Pentachlorpyridin die 300 K-Struktur und im Fall von Brommalonaldehyd die 100 K-Struktur. Die Nummerierung der Atome entspricht der in den entsprechenden Referenzen [33, 52, 101, 223].

Molekül	q -Punkt-Gitter	Abschneidefrequenz (THz)	Temperatur (K)	Atom	U_{eq} ($\text{\AA}^2$)
Harnstoff	$40 \times 40 \times 44$	0.10	123	H1	3.774×10^{-2}
	$50 \times 50 \times 55$	0.10	123	H1	3.805×10^{-2}
	$60 \times 60 \times 66$	0.10	123	H1	3.771×10^{-2}
	$70 \times 70 \times 77$	0.10	123	H1	3.779×10^{-2}
Naphthalin	$30 \times 34 \times 26$	0.10	295	H1	1.464×10^{-1}
	$32 \times 36 \times 28$	0.10	295	H1	1.464×10^{-1}
	$35 \times 39 \times 31$	0.10	295	H1	1.463×10^{-1}
Pentachlorpyridin	$68 \times 68 \times 26$	0.13	300	Cl5	6.653×10^{-2}
	$70 \times 70 \times 28$	0.13	300	Cl5	6.657×10^{-2}
Brommalonaldehyd	$40 \times 40 \times 40$	0.10	100	H1	3.720×10^{-2}
	$42 \times 42 \times 42$	0.10	100	H1	3.720×10^{-2}

Normalmodenanharmonizität von Harnstoff und Naphthalin

In den folgenden Tabellen sind die (quasi)harmonischen Schwingungsfrequenzen am Γ -Punkt aus Phonopy mit denen aus der *Frozen Phonon*-Methode verglichen. Weiterhin ist jeweilige fundamentale anharmonische Frequenz angegeben, die mittels der *Frozen Phonon*-Methode ermittelt wurde.

D. Vielseitigkeit der quasiharmonischen Näherung: Vier repräsentative Molekulkristalle

Tabelle D.3.: Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) von Harnstoff aus Phonopy ((quasi)harmonische Frequenzen) und aus der *Frozen Phonon*-Methode ((quasi)harmonische und anharmonische Frequenzen) am Γ -Punkt auf PBE+D₃M(BJ)-Niveau. Die Rechnungen wurden bei dem Volumen durchgeführt, das aus der quasiharmonischen Näherung bei 123 K ermittelt wurde.

Mode	Irred. Darst.	harm. (Phonopy)	harm. (<i>Frozen Phonon</i>)	anharm. (<i>Frozen Phonon</i>)
4	B_1	54.6	57.3	76.6
5	A_2	67.7	69.8	86.3
6	E	102.1	103.3	106.5
7	E	102.1	103.3	106.5
8	A_1	119.2	119.6	119.2
9	E	157.4	158.4	161.6
10	E	157.4	158.4	161.6
11	E	190.6	191.1	193.8
12	E	190.6	191.1	193.8
13	B_1	386.8	384.8	489.0
14	E	515.8	517.4	617.8
15	E	515.8	517.4	617.8
16	A_1	545.6	546.1	548.5
17	E	552.7	552.8	555.3
18	E	552.7	552.8	555.3
19	B_2	563.9	564.6	568.1
20	A_2	593.7	594.4	639.9
21	B_1	633.0	633.8	672.7
22	A_2	665.9	666.8	711.5
23	E	749.8	750.1	755.6
24	E	749.8	750.1	755.6
25	E	782.8	783.5	809.9
26	E	782.8	783.5	809.9
27	B_2	1005.0	1005.1	1006.7
28	A_1	1009.0	1009.0	1008.1
29	E	1063.5	1064.2	1076.2
30	E	1063.5	1064.2	1076.2
31	B_2	1125.0	1125.4	1129.7
32	A_1	1159.6	1160.1	1164.5
33	E	1464.1	1464.3	1467.3
34	E	1464.1	1464.3	1467.3
35	A_1	1501.8	1501.8	1503.8
36	B_2	1559.6	1559.7	1563.4
37	E	1604.5	1604.9	1607.2
38	E	1604.5	1604.9	1607.2
39	A_1	1618.5	1618.8	1619.6
40	B_2	1653.0	1653.3	1654.4
41	E	3337.3	3338.3	3381.0
42	E	3337.3	3338.3	3381.0
43	A_1	3363.8	3363.6	3342.9
44	B_2	3364.7	3363.8	3386.1
45	E	3468.5	3467.2	3517.1
46	E	3468.5	3467.2	3517.1
47	A_1	3469.4	3468.3	3488.4
48	B_2	3502.2	3501.5	3525.4

Tabelle D.4.: Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) von Naphthalin aus Phonopy ((quasi)harmonische Frequenzen) und aus der *Frozen Phonon*-Methode ((quasi)harmonische und anharmonische Frequenzen) am Γ -Punkt auf PBE+D₃M(BJ)-Niveau. Die Rechnungen wurden bei dem Volumen durchgeführt, das aus der quasiharmonischen Näherung bei 150 K ermittelt wurde.

Mode	Irred. Darst.	harm. (Phonopy)	harm. (Frozen Phonon)	anharm. (Frozen Phonon)	Mode	Irred. Darst.	harm. (Phonopy)	harm. (Frozen Phonon)	anharm. (Frozen Phonon)
4	B_u	41.70	41.4	45.4	57	B_u	1015.2	1015.3	1016.2
5	A_u	49.40	49.5	49.4	58	A_g	1015.5	1015.6	1016.5
6	B_u	51.50	51.3	53.5	59	B_g	1020.6	1020.7	1021.2
7	B_g	67.40	66.9	67	60	B_u	1024.2	1024.3	1025.4
8	A_u	67.90	67.4	69	61	A_u	1114.6	1114.8	1115.8
9	A_g	72.30	72.2	74.1	62	A_g	1114.7	1114.9	1115.8
10	B_u	90.40	90.4	91	63	B_g	1134.6	1134.7	1137.5
11	B_g	101.90	102.5	105.4	64	A_u	1137.4	1137.7	1139.5
12	A_g	119.30	120	123.3	65	B_u	1139.5	1139.8	1142.3
13	A_u	173.70	173.6	177.1	66	A_g	1141.5	1141.9	1146
14	A_g	186.30	186.5	189.3	67	B_g	1145.8	1146.0	1148.3
15	B_g	203.10	203.2	205	68	A_u	1148.2	1148.4	1151.9
16	B_u	205.20	205.5	207.3	69	A_g	1215.5	1215.5	1216.5
17	A_u	355.90	356	356.7	70	B_u	1216.4	1216.4	1217.4
18	A_u	357.70	357.8	358.5	71	B_g	1234.3	1234.5	1235.7
19	B_u	383.30	383.5	384.5	72	A_u	1236.4	1236.6	1237.8
20	B_u	387.10	387.4	388.4	73	B_u	1254.7	1254.9	1255.4
21	A_u	462.20	462.2	463.3	74	B_g	1258.8	1259.0	1259.6
22	B_g	466.50	466.4	467.5	75	A_g	1373.4	1373.7	1374.6
23	A_g	467.20	467.7	470.8	76	A_u	1373.5	1373.7	1374.7
24	A_g	475.80	476.2	479.3	77	B_u	1377.6	1377.5	1379.9
25	B_g	504.10	504.2	504.3	78	B_u	1379.5	1379.4	1381.8
26	A_u	505.40	505.4	505.6	79	A_u	1387.9	1387.8	1390.4
27	B_u	509.10	509.2	509.3	80	A_u	1388.6	1388.5	1390.3
28	B_g	509.50	509.7	509.7	81	B_u	1441.8	1441.9	1442.6
29	A_g	613.40	613.6	613.8	82	B_g	1445.5	1445.6	1446.4
30	B_g	615.40	615.6	615.8	83	A_g	1447.4	1447.6	1448.4
31	A_g	621.00	621.2	621.3	84	B_g	1448.7	1448.8	1449.6
32	B_u	624.60	624.8	624.9	85	B_g	1504.3	1504.4	1505.3
33	A_u	710.40	710.7	721.5	86	A_g	1506.5	1506.6	1507.5
34	A_u	713.70	714.1	724.7	87	A_g	1564.2	1564.2	1565.1
35	B_u	762.80	762.9	763.3	88	B_u	1566.7	1566.6	1567.6
36	A_g	764.20	764.3	764.2	89	A_u	1587.9	1587.9	1589.2
37	B_g	768.40	768.7	769.2	90	A_g	1588.5	1588.4	1589.7
38	B_g	771.00	771.2	779.4	91	B_g	1619.1	1619.0	1619.6
39	A_g	771.90	772.2	772.4	92	A_u	1619.5	1619.4	1620
40	A_g	783.10	783.3	791.1	93	B_u	3088.2	3088.0	3101.1
41	B_u	790.50	790.5	790.6	94	B_g	3088.9	3088.8	3100.7
42	B_g	792.10	792.1	792.2	95	A_g	3089.5	3089.3	3101.7
43	A_u	835.00	835.6	843.8	96	A_u	3090.6	3090.5	3102.6
44	A_u	838.80	839.5	847.9	97	A_g	3099.2	3099.1	3108.1
45	B_u	875.20	875.6	879.4	98	B_u	3099.4	3099.3	3108.1
46	A_u	888.60	889.1	893.7	99	B_g	3100.1	3099.9	3109
47	B_u	924.00	924.1	924.2	100	A_u	3100.1	3100.0	3109.9
48	A_g	928.00	928.2	928.2	101	B_u	3108.2	3108.0	3119.5
49	B_g	937.60	937.8	942.8	102	A_g	3109.0	3108.8	3120.9
50	A_g	941.90	942.2	947	103	B_g	3109.0	3108.8	3120.4
51	B_g	953.20	953.5	958.4	104	B_g	3109.1	3108.9	3121.3
52	B_g	953.40	953.7	959.2	105	B_u	3113.1	3113.0	3122.5
53	A_g	969.8	970.1	975.9	106	A_g	3114.6	3114.6	3123.4
54	B_u	975.5	975.8	980.9	107	A_u	3114.8	3114.8	3126.4
55	A_u	975.7	975.9	980.4	108	B_u	3116.3	3116.2	3108.4
56	A_u	978.4	978.6	983.5					