

Technische Universität Kaiserslautern
Fachbereich Chemie

**Berechnung der Magnetischen Anisotropie
mit Hilfe von ein- und zweikomponentigen
dichtefunktionaltheoretischen Rechnungen:
Weiterentwicklung vorhandener Methoden
und Anwendung auf mehrkernige
Übergangsmetallkomplexe**

vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern zur Verleihung des
akademischen Grades „Doktor der Naturwissenschaften“ genehmigte

Dissertation

D 386

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 28.05.2015

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Sebastian Schmitt

Betreuer: Prof. Dr. Christoph van Wüllen

Kaiserslautern, 2015

Meiner geliebten Frau Nina

Wenn der HERR das Haus nicht baut,
arbeiten seine Erbauer vergebens daran.

Wenn der HERR die Stadt nicht bewacht,
wacht der Wächter vergebens.

Psalm 127

Die Programmier- und Rechenarbeiten der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit vom August 2010 bis April 2015 im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern unter der Betreuung von Prof. Dr. C. van Wüllen angefertigt.

Datum des Antrags zur Eröffnung des Promotionsverfahrens: 05.02.2014

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 28.05.2015

Promotionskommission:

Vorsitzende: Prof. Dr. Elke Richling

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Christoph van Wüllen

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Markus Gerhards

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-------------|
| Inhaltsverzeichnis | V |
| Abbildungsverzeichnis | VIII |
| Tabellenverzeichnis | X |
| Abkürzungsverzeichnis | XIV |
| 1. Einleitung und Theorie | 1 |
| 1.1. Magnetische Anisotropie und Nullfeldaufspaltung | 1 |
| 1.1.1. Magnetische Anisotropie | 1 |
| 1.1.2. Nullfeldaufspaltung | 2 |
| 1.1.3. Phänomenologische Beschreibung | 2 |
| 1.1.4. Berechnung der Magnetischen Anisotropie | 4 |
| 1.1.4.1. Die Magnetische Anisotropie | 5 |
| 1.1.5. Berechnung der MAE durch Störungstheorie zweiter Ordnung | 6 |
| 1.1.5.1. Entwicklung der Störenergie zweiter Ordnung | 7 |
| 1.1.5.2. Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten | 8 |
| 1.1.5.3. Die Störenergie zweiter Ordnung mit dem Spin-Bahn-Operator als Störoperator | 9 |
| 1.1.5.4. Richtungsabhängigkeit der Störenergie | 10 |
| 1.1.5.5. Berechnung der Zweielektronenterme | 16 |
| 1.1.6. Berechnung der MAE mit zweikomponentigen SCF-Methoden | 18 |
| 1.1.6.1. Die Dirac-Gleichung und die Reduktion auf zwei Komponenten | 18 |
| 1.1.6.2. Definition der Spindichte und Berechnung der MAE | 20 |
| 1.1.6.3. Die Skriptsammlung <code>2c_tools</code> | 20 |
| 1.1.7. MAE mehrkerniger Komplexe | 21 |
| 1.1.7.1. Berechnung von Kopplungskonstanten: Der <i>Broken-Symmetrie-</i> <i>Ansatz</i> | 22 |
| 1.1.7.2. Einzelionentensoren | 24 |
| 1.1.7.3. Die Berechnung von Einzelionentensoren | 26 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 1.1.7.4. | Die Berechnung der Zweizentrenbeiträge | 28 |
| 1.2. | Der SOMF-Operator | 28 |
| 1.2.1. | Herleitung des SOMF Operators | 28 |
| 1.2.2. | Berechnung und Verarbeitung von Zweielektronenintegrale | 33 |
| 1.2.2.1. | Faktorisierung | 33 |
| 1.2.3. | Rekursionsformeln | 36 |
| 1.2.3.1. | Erste Rekursionsformel | 36 |
| 1.2.3.2. | Zweite Rekursionsformel | 37 |
| 1.2.4. | Die Matrixelemente des SOMF-Operators | 41 |
| 2. | Ergebnisse | 45 |
| 2.1. | Implementierung des SOMF-Operators | 45 |
| 2.1.1. | Parallelisierung | 48 |
| 2.1.2. | Ergebnisse | 50 |
| 2.1.3. | Effizienz der Parallelisierung | 53 |
| 2.2. | Implementierung von EITs mittels lokalisierter Orbitale | 56 |
| 2.2.1. | Zuordnung der lokalisierten Orbitale zu den Spinzentren | 56 |
| 2.2.2. | Beispielrechnungen | 59 |
| 2.3. | Untersuchungen von Molekülen | 64 |
| 2.3.1. | Verwendete Rechenmethoden | 64 |
| 2.3.2. | Tripelsalen-Komplexe | 65 |
| 2.3.2.1. | Einleitung | 65 |
| 2.3.2.2. | Komplexe der Struktur $[\text{Mn}_3\text{talen}][\text{M}(\text{CN})_6]$ (Mn_3M) | 67 |
| 2.3.2.3. | Komplexe der Struktur $[\text{Mn}_3\text{talen}]_2[\text{M}(\text{CN})_6]$ (Mn_6M) | 80 |
| 2.3.2.4. | Komplexe der Struktur $[\text{Mo}_3\text{talen}][\text{M}(\text{CN})_6]$ (Mo_3M) | 92 |
| 2.3.2.5. | Vergleich der Tripelsalenkomplexe | 97 |
| 2.3.3. | Oxol-Komplexe | 100 |
| 2.3.3.1. | Einleitung | 100 |
| 2.3.3.2. | Komplexe der Struktur $\text{Mn}_2\text{M}(\text{Hoxol})_6$ (Mn_2M) | 101 |
| 2.3.3.3. | Komplexe der Struktur $\text{Mo}_2\text{M}(\text{Hoxol})_6$ (Mo_2M) | 116 |
| 2.3.3.4. | Vergleich der Oxolkomplexe | 121 |
| 3. | Zusammenfassung und Ausblick | 123 |
| 3.1. | Zusammenfassung | 123 |
| 3.2. | Ausblick und weitere Arbeiten | 127 |
| | Literaturverzeichnis | 128 |

| | |
|--|------------|
| 4. Danksagung | 132 |
| A. Verwandte Geometrien | 134 |
| B. Energien der BS-Konfigurationen | 226 |
| C. MAE-Tensoren | 231 |
| C.1. Mn_3M -Komplexe | 231 |
| C.2. Mn_6M -Komplexe | 246 |
| C.3. Mo_3M -Komplexe | 258 |
| C.4. Mn_2M -Komplexe | 264 |
| C.5. Mo_2M -Komplexe | 275 |
| C.6. Zweikomponentige Rechnungen | 284 |
| D. Verwandte Basissätze | 286 |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|-----|
| 1.1. Energieniveaus für ein $S = 21/2$ -Systems mit $D < 0$ und $E = 0$; a) ohne Magnetfeld; b) Magnetfeld in z-Richtung; c) nach Ausschalten des Magnetfeldes. | 3 |
| 1.2. Eigenzustände des exakten Hamiltonoperators im Vergleich zum Heisenbergoperator und dem Isingoperator. ^[29] | 23 |
| 2.1. Effektive Beschleunigung der SOMF-Routine in Abhängigkeit der Anzahl der verwendeten Prozessorkerne. Rechnungen an $Mn_{12}O_{12}$ mit PBE0. | 55 |
| 2.2. Darstellung der Bindungorbitale zwischen Metallion und Sauerstoffligand a) Metallkomplex mit Hydroxoligand; b) zweikerniger Metallkomplex mit verbrückendem Oxoligand. | 58 |
| 2.3. Vereinfachte Darstellung der Moleküle Fe_4 und Fe_8 . ^[30] | 59 |
| 2.4. Vereinfachte Darstellung des Moleküles Mn_6 . ^[30] | 60 |
| 2.5. Struktur des Tripelsalenliganden H_6 talen. | 65 |
| 2.6. Struktur von Mn_3 talen als „Schale“. ^[61] | 65 |
| 2.7. Komplex aus $M(CN)_6^{n-}$ und zwei Mn_3 talen-Schalen. ^[65] | 66 |
| 2.8. Struktur des Mn_3Cr Komplexes. Der Übersichtlichkeit halber sind die Protonen nicht dargestellt. | 68 |
| 2.9. Struktur des Mn_6Cr -Komplexes. Der Übersichtlichkeit halber sind die Protonen nicht dargestellt. | 81 |
| 2.11. Lokalisierte SOMOs am Wolframzentrum des Mn_6W -Moleküls. | 86 |
| 2.10. Lokalisierte SOMOs am Rheniumzentrum des Mn_6Re -Moleküls. | 87 |
| 2.12. Abhängigkeit der magnetischen Anisotropie des Komplexes $[Mn_3talen]_2[Re(CN)_6]^{4+}$ vom exakten Austausch und von der HOMO-LUMO-Energiedifferenz. | 88 |
| 2.13. Struktur des Komplexes Mo_3Cr -Komplexes. Der Übersichtlichkeit halber sind die Protonen nicht dargestellt. | 92 |
| 2.14. Struktur des Oxolliganden H_3oxol . | 100 |
| 2.15. Vereinfachte Struktur des $Mn_3(Hoxol)_6$ -Komplexes. ^[68] | 100 |
| 2.16. Struktur des Komplexes Mn_2Mn . | 101 |
| 2.17. Abhängigkeit der Kopplungskonstanten des Komplexes $Mn_2Mo(Hoxol)_6$ vom Anteil des exakten Austauschs in cm^{-1} . | 104 |

| | |
|---|-----|
| 2.18. Zusammenhang zwischen dem axialen MAE-Parameter und dem Unterschied der Abstände der SOMOs vom nächsten Metallzentrum in Mn_2W | 106 |
| 2.19. Struktur von $\text{Re}(\text{forma})_6^{2-}$ | 107 |
| 2.20. Vereinfachte Struktur des Komplexes Mo_2Mn | 116 |
| 2.21. Spindichte der „DUU“-Konfiguration von Mo_2W aus PBE-Rechnung. | 117 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|---|----|
| 2.1. Axiale MAE-Parameter der Dichalcogenide in cm^{-1} aus DKH4-Rechnungen. | 51 |
| 2.2. Axiale MAE-Parameter der Dichalcogenide in cm^{-1} aus ZORA-Rechnungen. | 52 |
| 2.3. CPU- und Wall-Zeiten der SOMF-Subroutine in Abhängigkeit der verwendeten Kerne (MPI) und die erreichte Beschleunigung. Rechnungen mit PBE0. . | 53 |
| 2.4. CPU- und Wall-Zeiten der SOMF-Subroutine in Abhängigkeit der verwendeten Kerne (MPI) und die erreichte Beschleunigung. Rechnungen mit PBE0. . | 54 |
| 2.5. Axiale MAE Parameter: EITs über lokalisierte Orbitale und über das Ausschalten der SOC an einigen Atomen, die Abweichung nach Gl. 2.2, experimentelle Werte. Angaben in K. | 61 |
| 2.6. Anzahl an Bindungsoptionen, die dem Spinzentrum M_n zugeordnet werden. Extrahiert aus PBE0-Rechnungen. | 62 |
| 2.7. Ausgewählte Geometrieparameter für die Mn_3M -Komplexe. Abstände in Angstrom. | 67 |
| 2.8. Kopplungskonstanten der Mn_3M -Komplexe in cm^{-1} | 70 |
| 2.9. Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mn_3M -Komplexe (HS-Konfiguration) in cm^{-1} | 70 |
| 2.10. Abstand des lokalisierten, einzel besetzten Orbitals zum nächsten Atom im Komplex Mn_3W in atomaren Einheiten. | 71 |
| 2.11. Durchschnittlicher und maximaler Abstand des Schwerpunkts der lokalisierten SOMOs vom nächsten Metallzentrum der Mn_3M -Komplexe in atomaren Einheiten. | 72 |
| 2.12. Axiale MAE-Parameter der Mn_3M -Komplexe in cm^{-1} . Verschiedene Zweielektronenbeiträge. | 72 |
| 2.13. Prozentualer Unterschied des axialen MAE-Parameters der Mn_3M -Komplexe zwischen dem vollen SOMF-Operator und dem vollen Modellpotential. . . . | 72 |
| 2.14. Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mn_3M -Komplexe (LS-Grundzustand) unter Einbeziehung des anisotropen Austausch in cm^{-1} | 75 |
| 2.15. Übereinstimmung der rotierten MAE-Tensoren und Zweielektronenbeiträge der Mn_3M -Komplexe mit den dazu symmetrieäquivalenten Tensoren. PBE0-Rechnungen. | 77 |

| | |
|--|----|
| 2.16. Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mn_3M -Komplexe (LS-Grundzustand) unter Einbeziehung des anisotropen Austausches und Nutzung der Symmetrieäquivalenz in cm^{-1} | 78 |
| 2.17. Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mn_3M -Komplexe in cm^{-1} . Beitrag der einzelnen Metallzentren (1Mn steht für ein einzelnes Manganzentrum, 3Mn steht für alle drei Manganzentren gemeinsam). Rechnungen mit PBE0. | 79 |
| 2.18. Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mn_3M -Komplexe in cm^{-1} ; zweikomponentige Rechnungen mit PBE0 an den HS-Konfigurationen. | 80 |
| 2.19. Kopplungskonstanten der Mn_6M -Komplexe in cm^{-1} | 83 |
| 2.20. Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mn_6M -Komplexe (HS-Konfiguration) in cm^{-1} | 84 |
| 2.21. Ausgewählte Geometrieparameter für die Komplexe der Struktur Mn_3M und Mn_6M im Vergleich. Abstände in Angstrom. | 85 |
| 2.22. Abstand des lokalisierten, einzel besetzten Orbitals zum nächsten Atom im Komplex Mn_6Re in atomaren Einheiten. | 86 |
| 2.23. Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mn_6M -Komplexe (LS-Grundzustand) in cm^{-1} | 89 |
| 2.24. Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mn_6M -Komplexe in cm^{-1} . Beitrag der einzelnen Metallzentren. Rechnungen mit PBE0. | 90 |
| 2.25. Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mn_6M -Komplexe in cm^{-1} ; zweikomponentige Rechnungen mit PBE0 an den HS-Konfigurationen. | 91 |
| 2.26. Ausgewählte Geometrieparameter für die Komplexe der Struktur Mo_3M . Abstände in Angstrom. | 92 |
| 2.27. Kopplungskonstanten der Mo_3M -Komplexe in cm^{-1} | 93 |
| 2.28. Abstand des lokalisierten, einzel besetzten Orbitals zum nächsten Atom in den Mo_3M -Komplexen in atomaren Einheiten. Rechnungen mit PBE0. . . . | 94 |
| 2.29. Axiale MAE-Parameter und Rhombizität Mo_3M -Komplexe (HS-Konfiguration) in cm^{-1} | 94 |
| 2.30. Abstand des lokalisierten, einzel besetzten Orbitals zum nächsten Atom in den Mo_3M -Komplexen in atomaren Einheiten. Rechnungen mit PBE. | 95 |
| 2.31. Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mo_3M -Komplexe (LS-Grundzustand) unter Einbeziehung des anisotropen Austausches in cm^{-1} | 95 |
| 2.32. Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mo_3M -Komplexe in cm^{-1} . Beitrag der einzelnen Metallzentren. Rechnungen mit PBE0. | 96 |
| 2.33. Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mo_3M -Komplexe in cm^{-1} ; zweikomponentige Rechnungen mit PBE0. | 97 |

| | |
|---|-----|
| 2.34. Axiale MAE-Parameter in cm^{-1} aus Rechnungen an der LS-Grundzustandskonfiguration mit PBE0 und mit anisotropem Austausch. Alle Tripelsalenkomplexe im Vergleich. Mn_6Re nur HS-Konfiguration aus PBE0-Rechnung mit 50% exaktem Austausch. | 97 |
| 2.35. Kopplungskonstanten der Mn_2M -Komplexe in cm^{-1} | 103 |
| 2.36. Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mn_2M -Komplexe (HS-Konfiguration) in cm^{-1} | 104 |
| 2.37. Abstand des Schwerpunkts der lokalisierten SOMOs des Wolframzentrums von Mn_2W in atomaren Einheiten. | 105 |
| 2.38. Abstand des Schwerpunkts der lokalisierten SOMOs vom nächsten Metallzentrum sowie die Abweichung der Abstände voneinander in atomaren Einheiten in Mn_2Mo und Mn_2Re | 106 |
| 2.39. Axiale MAE-Parameter und Rhombizität von Mn_2W und Mn_2Re bei vertauschter Geometrie in cm^{-1} | 108 |
| 2.40. Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der $M(forma)_6$ -Gerüste von Mn_2W und Mn_2Re in cm^{-1} | 108 |
| 2.41. Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der $M(forma)_6$ -Gerüste von Mn_2W und Mn_2Re mit <i>einer</i> Punktladung in cm^{-1} | 109 |
| 2.42. Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der $M(forma)_6$ -Gerüste von Mn_2W und Mn_2Re mit <i>zwei</i> Punktladung in cm^{-1} | 109 |
| 2.43. Axiale MAE-Parameter und Rhombizität von Ti_2W und Ti_2Re in cm^{-1} | 110 |
| 2.44. Axiale MAE-Parameter der Mn_2M -Komplexe in cm^{-1} . Verschiedene Zweielektronenbeiträge. | 111 |
| 2.45. Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mn_2M -Komplexe (LS-Grundzustand) unter Einbeziehung des anisotropen Austausches in cm^{-1} | 112 |
| 2.46. Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mn_2M -Komplexe in cm^{-1} . Beitrag der einzelnen Metallzentren. Rechnungen mit PBE0 (Mn_2W mit PBE). | 114 |
| 2.47. Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mn_2M -Komplexe in cm^{-1} ; zweikomponentige Rechnungen mit PBE0 (Mn_2W mit PBE). | 114 |
| 2.48. Axiale MAE-Parameter von Mn_2Re in cm^{-1} ; <i>sopt</i> - und <i>2c</i> -Rechnungen mit PBE0 (unterschiedlicher Anteil an exaktem Austausch). | 114 |
| 2.49. Kopplungskonstanten der Komplexe Mo_2M in cm^{-1} | 116 |
| 2.50. Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mo_2M -Komplexe (HS-Konfiguration) in cm^{-1} | 118 |
| 2.51. Axiale MAE-Parameter und Rhombizität von Mo_2W und Mo_2Re bei vertauschter Geometrie in cm^{-1} | 119 |

| | |
|--|-----|
| 2.52. Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mo ₂ M-Komplexe (Grundzustand) in cm^{-1} | 119 |
| 2.53. Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mo ₂ M-Komplexe in cm^{-1} . Beitrag der einzelnen Metallzentren. Rechnungen mit PBE0. | 120 |
| 2.54. Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mo ₂ M-Komplexe in cm^{-1} ; zweikomponentige Rechnungen mit PBE0. | 120 |
| 2.55. Axiale MAE-Parameter und Rhombizität von Mo ₂ W und Mo ₂ Re in cm^{-1} ; sopt- und 2c-Rechnungen mit PBE0 (unterschiedlicher Anteil an exaktem Austausch). | 121 |

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

| | |
|--------------------------|--|
| 2c | zweikomponentig |
| Fe ₄ | [Fe ₄ (CH ₃ C(CH ₂ OH) ₃) ₂ (dpm) ₆] |
| Fe ₈ | [Fe ₈ (O) ₂ (OH) ₁₂ (Br) ₇ (tacn ₆)]Br |
| Mn ₁₂ | [Mn ₁₂ O ₁₂ (RCOO) ₁₆ (H ₂ O) ₄] |
| Mn ₂ M | Mn ₂ M(Hoxol) ₆ |
| Mn ₃ M | [Mn ₃ talen][M(CN) ₆] |
| Mn ₆ H | [Mn ₆ O ₂ (O ₂ CCH ₃) ₂ (salox) ₆ (EtOH) ₄] |
| Mn ₆ Me | [Mn ₆ O ₂ (O ₂ CCH ₃) ₂ (salox) ₆ (MeOH) ₄] |
| Mn ₆ M | [Mn ₃ talen] ₂ [M(CN) ₆] |
| Mo ₂ M | Mo ₂ M(Hoxol) ₆ |
| Mo ₃ M | [Mo ₃ talen][M(CN) ₆] |
| BS | broken symmetry |
| CHF | Coupled-Hartree-Fock |
| DFT | Dichtefunktionaltheorie |
| DKH | Douglas-Kroll-Hess |
| ECP | effektives Kernpotential (engl. effective core potential) |
| EIT | Einzelionentensor |
| HF | Hartree-Fock |
| HS | high spin |
| LCGTO | Linearkombination von gaussartigen Orbitalen (engl. linear combination of gaussian type orbitals) |
| LS | low spin |
| MAE | Magnetische Anisotropieenergie |
| MP | Modellpotential |
| MPI | message-pathing interface |
| SMM | Einzelmolekülmagnet (engl. single-molecule magnet) |
| SMP | symmetric multi-processing |
| SOC | Spin-Bahn-Kopplung (engl. spin-orbit-coupling) |
| SOMO | einfach besetztes Molekülorbital (engl. singly occupied molecular orbital) |

| | |
|-------------|--|
| SOPT | Programm zur Berechnung von magnetischen Anisotropien mit Störungstheorie zweiter Ordnung (engl. second order perturbation theory) |
| tesoc | t wo e lectron s pin- o rbital- c oupling |
| ZFS | Nullfeldaufspaltung (engl. zero-field-splitting) |
| ZORA | z eroth o rders r egular a pproximation |

1. Einleitung und Theorie

1.1. Magnetische Anisotropie und Nullfeldaufspaltung

1.1.1. Magnetische Anisotropie

In der Chemie der Übergangsmetallkomplexe werden häufig offenschalige Moleküle betrachtet, also solche, die mindestens ein ungepaartes Elektron aufweisen. Dadurch besitzen solche Moleküle ein permanentes magnetisches Moment, sie sind *paramagnetisch*. Im Gegensatz dazu weisen geschlossenschalige Moleküle lediglich bei Anwesenheit eines externen Magnetfeldes ein induziertes magnetisches Moment auf, sie sind also *diamagnetisch*. Wird ein paramagnetisches Molekül in ein externes Magnetfeld gebracht, so richtet sich der Spin der ungepaarten Elektronen im Allgemeinen in Richtung des Magnetfeldes aus. Die Energie des Moleküls ist dann unabhängig von der Richtung des externen Magnetfeldes.

Es gibt jedoch auch offenschalige Moleküle, die durch *Spin-Bahn-Effekte* eine Vorzugsorientierung ihres magnetischen Momentes aufweisen. Ohne die Spin-Bahn-Kopplung (SOC) ist die Orientierung des Moleküls im Spinraum unabhängig von der Orientierung im Koordinatensystem. Bei Anwesenheit der SOC jedoch werden der Spinraum und das Koordinatensystem miteinander gekoppelt, so dass ein Fall entstehen kann, bei dem die Spins, und somit das durch sie erzeugte magnetische Moment, eine bestimmte Ausrichtung im Koordinatensystem bevorzugen. Daraus ergibt sich, dass die Gesamtenergie eines solchen Moleküls in einem externen Magnetfeld abhängig ist von der Orientierung dieses Magnetfeldes. Solche Moleküle nennt man *magnetisch anisotrop*.

Magnetisch anisotrope Moleküle mit einer Vorzugsachse verhalten sich in gewissem Maße wie makroskopische Magnete. Sie lassen sich also durch ein externes Magnetfeld magnetisieren und behalten nach Abschalten des Magnetfeldes diese Magnetisierung bei (*Hysterese*). Solche Moleküle nennt man auch *Einzelmolekülmagnete* (SMM), da sie als einzelnes Molekül bereits magnetische Eigenschaften zeigen, obwohl Magnetismus normalerweise eine Eigenschaft makroskopischer Körper ist. Der erste gefundene SMM ist das von Lis entdeckte $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{RCOO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]^{[1]}$ (Mn_{12}). Weitere SMMs sind $[\text{Fe}_8(\text{O})_2(\text{OH})_{12}(\text{Br})_7(\text{tacn}_6)]\text{Br}^{[2]}$ (tacn = 1,4,7-triazacyclononan), $[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3(\text{dbm})_3]^{[3]}$ (dbm = Anion von Dibenzoylmethan), sowie $[\text{Fe}_4(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3)_2(\text{dpm})_6]^{[4]}$, $\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{salox})_6(\text{EtOH})_4^{[5]}$

(salox= Salicylaldoxim-Dianion) sowie weitere vom ursprünglichen Mn12 abgeleitete Moleküle^[6,7].

Auf der molekularen Ebene entsteht die magnetische Anisotropie durch die sogenannte *Nullfeldaufspaltung* (ZFS), auf die im nächsten Teil näher eingegangen werden soll.

1.1.2. Nullfeldaufspaltung

Als Nullfeldaufspaltung bezeichnet man in einem Molekül die Aufspaltung der eigentlich entarteten Zeemanniveaus ohne die Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes. Die Ursache des ZFS ist bei Übergangsmetallkomplexen hauptsächlich die Spin-Bahn-Kopplung (bei organischen Radikalen dominiert hingegen die Spin-Spin dipolare Wechselwirkung, auf die hier jedoch nicht weiter eingegangen werden soll).

Den Zusammenhang mit der magnetischen Anisotropie kann man sich folgendermaßen veranschaulichen: Legt man an ein Moleküle ein externes Magnetfeld an, so wird die resultierende Wellenfunktion durch eine Linearkombination der Multipllettkomponenten beschrieben. Wenn alle Multipllettkomponenten entartet sind, so weist auch jede Linearkombination dieselbe Energie auf. Magnetische Anisotropie kann also nur dann auftreten, wenn die Zeemanniveaus **nicht** entartet sind, wenn also eine Nullfeldaufspaltung vorliegt. Somit ist der Zusammenhang zwischen magnetischer Anisotropie und Nullfeldaufspaltung evident.

1.1.3. Phänomenologische Beschreibung

Man versucht nun, dieses Verhalten durch einen phänomenologischen Spinoperator zu beschreiben, der das Spektrum des exakten Operators in einem bestimmten Energiefenster möglichst exakt abbildet. Die einfachste Form eines solchen Operators lautet:

$$\hat{H}_{ZFS} = \hat{S} \mathbf{D} \hat{S} \quad (1.1)$$

wobei \hat{S} der Vektor der Spinoperatoren und \mathbf{D} der ZFS-Tensor ist. Im allgemeinen jedoch gibt es weitere Terme in denen \hat{S} in höheren Potenzen vorkommt. Aus Symmetriegründen können hierbei nur geradzahlige Potenzen vorkommen. Es zeigt sich jedoch, dass in vielen Fällen die Näherung 1.1 genügt.

Das Molekül lässt sich so orientieren, dass \mathbf{D} diagonal ist. Dann lässt sich der Tensor über die beiden Zahlen D und E charakterisieren, die wie folgt definiert sind:

$$D_{xx} = -\frac{1}{3}D + E, \quad D_{yy} = -\frac{1}{3}D - E, \quad D_{zz} = \frac{2}{3}D. \quad (1.2)$$

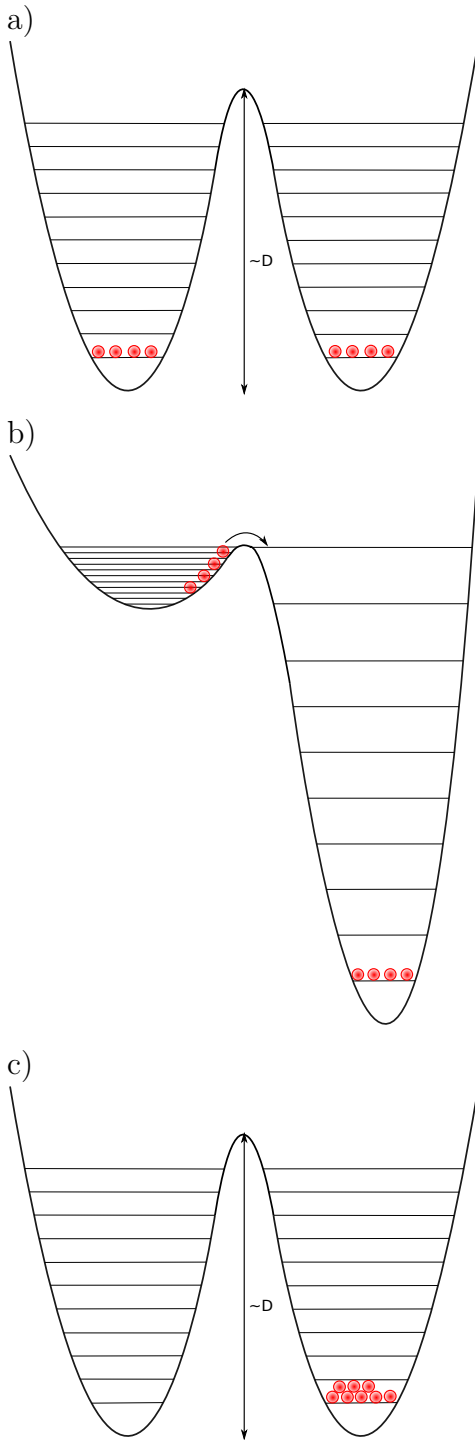


Abb. 1.1.: Energieniveaus für ein $S = 21/2$ -Systems mit $D < 0$ und $E = 0$;
 a) ohne Magnetfeld; b) Magnetfeld in z-Richtung; c) nach Ausschalten des Magnetfeldes.

D ist der sogenannte *axiale ZFS-Parameter* und E ist der sogenannte *rhombische ZFS-Parameter*. Bei dem Design von Einzelmolekülmagneten kommt diesen beiden Parametern elementare Bedeutung zu.

Zuerst soll im Folgenden der Spezialfall eines $S = 21/2$ -Systems mit $D < 0$ und $E = 0$ betrachtet werden (Abb. 1.1). Durch die Nullfeldaufspaltung werden die 22 eigentlich entarteten Spinzustände paarweise aufgespalten. Es gilt für durch Strahlung oder Streufelder vermittelte Übergänge zwischen diesen verschiedenen Zuständen die Auswahlregel $\Delta m_s = \pm 1$ (Für Übergänge, die durch unsymmetrische Schwingungen vermittelt werden, gilt hingegen die Auswahlregel $\Delta m_s = \pm 2$), was bedeutet, dass Moleküle von einem energieärmsten Zustand ($m_s = +S_z$) nicht direkt in den dazu entarteten energieärmsten Zustand ($m_s = -S_z$) übergehen können. Das Molekül muss gleichsam erst die Leiter der verschiedenen Spinzustände bis zum energiereichsten Zustand erklimmen, bevor es dann unter Energieabgabe in den $m_s = -S_z$ -Zustand übergehen kann. Dafür ist ein Energieaustausch notwendig.

Es sieht also von Weitem betrachtet so aus, als müsse das Molekül eine gewisse Energiebarriere überwinden, um von einem Minimum in das andere zu gelangen. Aus diesem Grund ist in Abb. 1.1 ein Doppelpotential gezeichnet. In Wirklichkeit gibt es hier allerdings kein Energiepotential. Die Barriere ergibt sich nur durch die Spinleiter und die Auswahlregel. Das Doppelpotential ist also nur eingezeichnet, um die folgende Argumentation anschaulich zu machen.

Die Barriere zwischen den beiden Minima ist proportional zu dem axialen ZFS-Parameter D . Im Grundzustand sind die Moleküle statistisch auf die beiden Minima verteilt. Legt man nun ein Magnetfeld in z-Richtung an, so werden die Energieniveaus zusätzlich durch den Zeeman-Effekt aufgespalten. Die Energieniveaus *einer* „Seite“ werden

zusätzlich durch den Zeeman-Effekt aufgespalten. Die Energieniveaus *einer* „Seite“ werden

angehoben und näher zusammengeschoben, während die der anderen in der Energie sinken und weiter auseinanderdriften. Ist das Magnetfeld stark genug, reicht die thermische Energie aus, damit Moleküle von einem (vorherigen) Minimum in das andere übergehen können.

Wird nun das Magnetfeld wieder entfernt, gleichen sich die Energieniveaus wieder an. Im Vergleich zum Ursprungszustand liegt jetzt jedoch eine größere Population eines der beiden Minima vor, was zu einem magnetischen Moment führt. Die Population der beiden Minima kann nicht sofort wieder ausgeglichen werden, da hierfür die Barriere überwunden werden muss. Die Magnetisierung bleibt also bestehen. Dies nennt man Hysterese. Diese Eigenschaft ist bekannt von makroskopischen Ferromagneten, wobei sie dort auf kooperative Effekte zurückzuführen ist. Hier jedoch ist dies keine makroskopische Eigenschaft, sondern eine mikroskopische Eigenschaft eines einzelnen Moleküles, weswegen man ein Molekül mit solch einem Verhalten Einzelmolekülmagnet nennt.

Wie lange die Magnetisierung im Molekül aufrechterhalten bleibt, hängt von der Größe der Barriere wie auch von der Umgebungstemperatur ab. Daraus ist ersichtlich, dass für gute Einzelmolekülmagneten D betragsmäßig möglichst groß sein sollte. Weiterhin ist es wichtig, dass D negativ ist. Bei einem positiven D hat das Molekül nicht eine Vorzugsrichtung sondern eine Vorzugsebene, was nicht als Einzelmolekülmagnet taugt.

Wenn bei einem System $E \neq 0$ gilt, so mischen die einzelnen in Abb. 1.1 gut separierten Niveaus miteinander. Dadurch ergeben sich weitere Relaxationswege durch magnetisches Tunneln, wobei auch hier wieder kein wirkliches Tunneln stattfindet, da es keine wirkliche Barriere gibt. Das Wort „Tunneln“ wird wieder nur zur Veranschaulichung benutzt. Durch das Tunneln jedenfalls wird die Relaxation beschleunigt und somit ist das Molekül weniger als Einzelmolekülmagnet geeignet. Eine weitere wichtige Eigenschaft für gute SMM ist also ein möglichst kleines E/D -Verhältnis.^[8]

Es ergeben sich also folgende Anforderungen an einen guten Einzelmolekülmagneten:

1. Große Spin-Bahn-Kopplung, also schwere Metallatome
2. Hoher Gesamtspin
3. Mindestens C_3 -Achse $\rightarrow E = 0$

1.1.4. Berechnung der Magnetischen Anisotropie

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Einzelmolekülmagnete mit Dichtefunktionalmethoden (DFT) zu untersuchen. Der in Abschnitt 1.1.3 vorgestellte phänomenologische For-

malismus eignet sich für die Anwendung von DFT-Methoden jedoch nicht. Dafür müsste man die Aufspaltung von verschiedenen m_s -Niveaus berechnen. DFT ist jedoch eine Grundzustandsmethode und somit nicht geeignet, um Energieaufspaltungen zu berechnen. Über einen Umweg lassen sich jedoch dennoch axiale und rhombische ZFS-Parameter berechnen, und zwar, indem man zuerst die *Magnetische Anisotropie* berechnet, wie von uns gezeigt wurde.^[9]

1.1.4.1. Die Magnetische Anisotropie

In Abschnitt 1.1.3 wurde gezeigt, wie sich beim Einschalten eines Magnetfeldes \vec{B} die Zeeman-Aufspaltung auf das bereits durch ZFS aufgespaltete Spinmultipllett auswirkt. Zu dem in Abschnitt 1.1.3 vorgestellten Operator (Gl. 1.1) kommt dann noch ein Term hinzu, der die Zeeman-Aufspaltung beschreibt:

$$\hat{H}_{ZFS} = \hat{S}\mathbf{D}\hat{S} - g\mu_B\vec{B}\hat{S}, \quad (1.3)$$

wobei g der gyromagnetische Faktor ist und μ_B das Bohrsche Magneton. Wenn das angelegte Magnetfeld in die Vorzugsrichtung des Molekülmagneten zeigt, so ist die Auswirkung der Zeeman-Aufspaltung am größten. Je stärker es davon abweicht, desto schwächer wird sie. Die Grundzustandsenergie eines Einzelmolekülmagneten bei Anwesenheit eines Magnetfeldes ist also abhängig von der Richtung dieses Magnetfeldes. Diese Abhängigkeit von der Richtung des Magnetfeldes wird Magnetische Anisotropie genannt. Die Magnetfeldstärke lässt sich in Abhängigkeit der Raumwinkel wie folgt schreiben:

$$\vec{B} = B(\sin\theta\cos\phi, \sin\theta\sin\phi, \cos\theta), \quad (1.4)$$

wobei $B = |\vec{B}|$ der Betrag der magnetischen Feldstärke ist. Es sind nun zwei Grenzfälle zu betrachten.

Der Fall des schwachen Feldes: Hier gilt $g\mu_B B \ll |D|$.¹ Man kann also die Zeeman-Aufspaltung als schwache Störung betrachten, die die jeweils paarweise Entartung der ZFS-Aufspaltung aufhebt. Dies entspricht dem in Abb. 1.1 vorgestellten Bild. Die Magnetische Anisotropie $W(\theta, \phi)$ ergibt sich dann als:

$$W(\theta, \phi) = \frac{2}{3}DS(S - \frac{1}{2}) \pm g\mu_B BS \cos\theta \quad (1.5)$$

¹Dieser Fall entspricht der Realität.

Der Fall des starken Feldes: Hier gilt $g\mu_B B \gg |D|$. In diesem Fall wird also die ZFS-Aufspaltung als kleine Störung betrachtet, die die Zeeman-Niveaus aufspaltet. Hier ergibt sich für die Magnetische Anisotropie:

$$W(\theta, \phi) = W_Z + DS(S - \frac{1}{2})(\cos^2\theta - \frac{1}{3}) + ES(S - \frac{1}{2})\cos(2\phi)\sin^2\theta. \quad (1.6)$$

Für Fälle, in denen $E = 0$ gilt (z.B. bei Anwesenheit einer tetragonalen Achse), verschwindet die ϕ -Abhängigkeit. Für die Magnetische Anisotropieenergie (MAE) ergibt sich dann:

$$MAE = W_{\theta=0} - W_{\theta=\pi/2} = DS(S - \frac{1}{2}) \quad (1.7)$$

Gleichung 1.7 stellt nun einen wichtigen Zusammenhang her zwischen dem axialen ZFS-Parameter und der Magnetischen Anisotropieenergie her. Letztere lässt sich bestimmen, indem zuerst die *Grundzustandsenergie* des Systems für verschiedene Richtungen eines externen Magnetfeldes berechnet wird, und schließlich daraus die Differenz gebildet wird. Die MAE ist auch für DFT-Rechnungen zugänglich und so kann man über diesen Umweg auch die ZFS-Parameter mittels DFT berechnen. Wie dies genau umgesetzt wird, folgt in den folgenden Abschnitten. Hat man die MAE berechnet, so ergibt sich der D -Parameter als:

$$D = \frac{1}{S(S - 1/2)} \cdot MAE \quad (1.8)$$

Diese Methode wurde zuerst von Pederson und Khanna entwickelt^[10], jedoch mit dem falschen Vorfaktor $1/s^2$. In der Literatur findet sich auch noch eine von Neese entwickelte Methode, bei der verschiedene Spinkanäle verschiedene Vorfaktoren haben^[11]. Letztendlich konnte jedoch von uns gezeigt werden, dass lediglich der oben vorgestellte Vorfaktor richtig ist.^[12]

1.1.5. Berechnung der MAE durch Störungstheorie zweiter Ordnung

Eine Möglichkeit, die MAE mittels DFT-Methoden zu berechnen, ist es, die Spin-Bahn-Kopplung mit Hilfe der Störungstheorie zweiter Ordnung zu inkludieren. Dies ist im vorliegenden Programmpaket im Programm `sopt` implementiert und soll im Folgenden vorgestellt werden.

1.1.5.1. Entwicklung der Störenergie zweiter Ordnung

Der Ausgangspunkt der störungstheoretischen Betrachtung ist der Fockoperator \hat{F} eines Systems, dessen Spektrum aus einer Hartree-Fock-Rechnung bekannt ist. Betrachtet wird nun ein gestörtes System, das durch den gestörten Hamilton-Operator $\hat{H} = \hat{F} + \lambda \cdot \hat{H}'$ beschrieben wird. Aus der stationären Störungstheorie ergibt sich folgender Ausdruck für die Energiekorrektur zweiter Ordnung:

$$E^{(2)} = \Re \sum_i \langle \phi_i | \hat{H}' | \phi'_i \rangle \quad (1.9)$$

Es ist ersichtlich, dass man im Gegensatz zur Störungstheorie erster Ordnung nicht nur die ungestörten Eigenfunktionen des Systems kennen muss, sondern auch die gestörten Orbitale erster Ordnung ϕ'_i . Die Orbitale des gestörten Hamilton-Operators kann man jedoch in der Basis der Orbitale des ungestörten Fockoperators entwickeln:

$$\phi'_i = \sum_m U_{mi} \cdot \phi_m \quad (1.10)$$

Die Störungsenergie nimmt dann folgende Form an:

$$E^{(2)} = \Re \sum_{i,m} U_{mi} \langle \phi_i | \hat{H}' | \phi_m \rangle \quad (1.11)$$

Diese Gleichung lässt sich umstellen, indem man die Summe über $|\phi_m\rangle$ in einen Teil über die besetzten Orbitale $|\phi_j\rangle$ und einen anderen Teil über die unbesetzten Orbitale $|\phi_a\rangle$ aufteilt:

$$E^{(2)} = \Re \sum_{i,j} U_{ji} \langle \phi_i | \hat{H}' | \phi_j \rangle + \Re \sum_{i,a} U_{ai} \langle \phi_i | \hat{H}' | \phi_a \rangle \quad (1.12)$$

Man kann zeigen, dass $U_{ji} + U_{ij}^* = 0$, wenn i und j besetzte Orbitale bezeichnen. Somit fällt der erste Term in Gleichung 1.12 weg und die Gleichung vereinfacht sich zu:

$$E^{(2)} = \Re \sum_{i,a} U_{ai} \langle \phi_i | \hat{H}' | \phi_a \rangle \quad (1.13)$$

1.1.5.2. Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten

Die Entwicklungskoeffizienten U_{ai} ergeben sich aus der Brillouinbedingung:

$$\hat{F}'_{ai} = 0 \quad (1.14)$$

Das kann man schreiben als:

$$\begin{aligned} 0 = \hat{F}'_{ai} &= \langle a | \hat{h}' | i \rangle + \langle a' | \hat{h} | i \rangle + \langle a | \hat{h} | i' \rangle \\ &+ \sum_j (a'i | jj) - (a'j | ji) \\ &+ \sum_j (ai' | jj) - (aj | j'i) \\ &+ \sum_j (ai | j'j) - (aj | j'i) \\ &+ \sum_j (ai | jj') - (aj' | ji) \end{aligned} \quad (1.15)$$

Man kann alle Terme, die ϕ'_a enthalten, sammeln und erhält folgendes Matrixelement des ungestörten Fock-Operators:

$$\langle a' | \hat{F}' | i \rangle = \sum_j U_{ja}^* \langle j | \hat{F}' | i \rangle = U_{ia}^* \epsilon_i = -U_{ai} \epsilon_i \quad (1.16)$$

Man beachte, dass es ausreicht, dass die Summe nur über die besetzten Orbitale läuft. Matrixelemente mit unbesetzten Orbitalen verschwinden auf Grund des Brillouintheorems. Hierbei wurde vorausgesetzt, dass die ϕ_i in Gleichung 1.16 kanonische Orbitale sind. Somit sind sie Eigenfunktionen des Fock-Operators zum Eigenwert ϵ_i , womit alle Terme der Summe bis auf den Term mit $j = i$ wegfallen. Schließlich kann man von der Relation $U_{ia}^* = -U_{ai}$ Gebrauch machen. Dies kann man ganz analog für alle Terme mit ϕ'_i durchführen. Schließlich erhält man folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} \hat{F}'_{ai} &= \langle a | \hat{H}' | i \rangle + (\epsilon_a - \epsilon_i) U_{ai} \\ &+ \sum_{j,b} [U_{bj}^* \{(ai | bj) - (aj | bi)\} + U_{bj} \{(ai | jb) - (ab | ji)\}] \end{aligned} \quad (1.17)$$

Diese Gleichung kann man nun nach U_{ai} auflösen und erhält somit eine Bestimmungsgleichung für die U_{ai} :

$$U_{ai} = -\frac{\langle a|\hat{H}'|i\rangle + \sum_{j,b} [U_{bj}^* \{(ai|bj) - (aj|bi)\} + U_{bj} \{(ai|jb) - (ab|ji)\}]}{\epsilon_a - \epsilon_i} \quad (1.18)$$

Da in Gleichung 1.23 zur Berechnung der U_{ai} bereits alle U_{bj} benötigt werden, muss man diese Gleichung iterativ lösen, wobei zur Berechnung der U_{ai} der n ten Iteration die U_{bj} der $(n-1)$ ten Iteration verwandt werden. Um einen Ausgangspunkt für die Iteration der Entwicklungskoeffizienten zu haben, werden die U_{ai} in nullter Näherung bestimmt, indem in Gleichung 1.18 die rechte Seite Null gesetzt wird:

$$U_{ai}^{(0)} = -\frac{\langle a|\hat{H}'|i\rangle}{\epsilon_a - \epsilon_i} \quad (1.19)$$

1.1.5.3. Die Störenergie zweiter Ordnung mit dem Spin-Bahn-Operator als Störoperator

Nun wird der Spezialfall der magnetischen Anisotropie betrachtet. Hier ist der Störoperator der Spin-Bahn-Operator. Dieser Operator hat ganz allgemein die folgende Form:

$$\hat{H}_{SO} = \frac{i}{2} \cdot (\sigma_x h_x + \sigma_y h_y + \sigma_z h_z) \quad (1.20)$$

Hierbei sind die $h_{x,y,z}$ reelle, ortsabhängige Operatoren, die jeweils von der x -, y - bzw. z -Koordinate abhängen und $\sigma_{x,y,z}$ sind die Pauli-Spin-Matrizen:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.21)$$

Man kann leicht erkennen, dass der Spin-Bahn-Operator rein imaginäre und rein reelle Anteile enthält. Die Terme mit σ_x und mit σ_z sind rein imaginär, die Terme mit σ_y sind reell. Da man den Störoperator als Summe darstellen kann, kann man auch die Matrix der Entwicklungskoeffizienten U_{ai} als Summe darstellen (siehe 1.1.5.2). Somit sind auch die U_{ai} entweder imaginär oder reell. Dies vereinfacht die Gleichung für die U_{ai} erheblich. Für die imaginären U_{ai} ergibt sich:

$$U_{ai}^* = -U_{ai} \quad (1.22)$$

Somit fallen die Coulombterme in 1.18 für imaginäre U_{ai} weg. Auch für die reellen U_{ai} fallen diese Terme weg. Die U_{ai} sind nämlich nur für Terme mit σ_y reell. σ_y koppelt aber nur α mit β -Funktionen und umgekehrt (Orthogonalität der Spins). In diesem Fall werden aber die Coulombterme auf Grund der Orthogonalität der Spins null. Damit vereinfacht sich Gleichung 1.18 zu:

$$U_{ai} = -\frac{\langle a|\hat{H}_{SO}|i\rangle + \sum_{j,b} (-U_{bj}^* (aj|bi) - U_{bj} (ab|ji))}{\epsilon_a - \epsilon_i} = -\frac{\langle a|\hat{H}_{SO}|i\rangle + Y_{ai}}{\epsilon_a - \epsilon_i} \quad (1.23)$$

1.1.5.4. Richtungsabhängigkeit der Störenergie

Bei der Berechnung der magnetischen Anisotropie untersucht man, wie sich die Energie des Moleküls mit der räumlichen Ausrichtung der Spins ändert. Dies kann man dadurch erreichen, dass man Gleichung 1.23 für verschieden ausgerichtete Spins löst, und die Energieunterschiede der verschiedenen Spinausrichtungen betrachtet. Die verschiedenen Spinausrichtungen werden formal durch eine Drehung um den Winkel θ um die y-Achse gefolgt von einer Drehung um den Winkel ϕ um die z-Achse beschrieben. Dies lässt sich durch den Operator $\hat{A} = \exp(-\frac{i}{2}\phi\sigma_z)\exp(-\frac{i}{2}\theta\sigma_y)$ darstellen.

$$E^{(2)} = \Re \sum_{i,a} U_{ai}(\theta, \phi) \langle \hat{A}\phi_i | \hat{H}_{SO} | \hat{A}\phi_a \rangle \quad (1.24)$$

Im Prinzip muss nun $E^{(2)}$ für beliebige Werte von ϕ und θ ausgerechnet werden. Gleichung 1.24 können wir auch folgendermaßen umstellen:

$$E^{(2)} = \Re \sum_{i,a} U_{ai}(\theta, \phi) \langle \phi_i | \hat{A}^\dagger \hat{H}_{SO} \hat{A} | \phi_a \rangle \quad (1.25)$$

Man kann also anstelle einer Drehung der Spinfunktionen auch eine entsprechende Transformation des Spin-Bahn-Operators durchführen.

Zunächst soll der SO-Operator für die weitere Herleitung in der folgenden Operator-Matrixform geschrieben werden:

$$\hat{H}_{SO} = \frac{i}{2} \begin{pmatrix} \hat{h}_z & \hat{h}_x - i\hat{h}_y \\ \hat{h}_x + i\hat{h}_y & -\hat{h}_z \end{pmatrix} \quad (1.26)$$

Danach werden zunächst die Exponentialfunktionen von \hat{A} in eine Taylorreihe entwickelt und die sich daraus ergebenden Ausdrücke in $\tilde{H} = \hat{A}^\dagger \hat{H}_{SO} \hat{A}$ eingesetzt. Führt man alle Matrixmultiplikationen durch und vereinfacht die Ausdrücke ergeben sich für die vier Blöcke von \tilde{H}

$$\begin{aligned} \tilde{H}(1,1) &= \frac{i}{2} \{ \cos(\phi) \sin(\theta) \hat{h}_x + \sin(\phi) \sin(\theta) \hat{h}_y + \cos(\theta) \hat{h}_z \} \\ \tilde{H}(2,2) &= \frac{i}{2} \{ -\cos(\phi) \sin(\theta) \hat{h}_x - \sin(\phi) \sin(\theta) \hat{h}_y - \cos(\theta) \hat{h}_z \} \\ \tilde{H}(1,2) &= \frac{i}{2} \{ [\cos(\phi) \cos(\theta) + i \sin(\phi)] \hat{h}_x + [\sin(\phi) \cos(\theta) - i \cos(\phi)] \hat{h}_y - \sin(\theta) \hat{h}_z \} \\ \tilde{H}(2,1) &= \frac{i}{2} \{ [\cos(\phi) \cos(\theta) - i \sin(\phi)] \hat{h}_x + [\sin(\phi) \cos(\theta) + i \cos(\phi)] \hat{h}_y - \sin(\theta) \hat{h}_z \} \end{aligned} \quad (1.27)$$

Nun sollen die Matrixelemente $\tilde{H}_{ia}^{\sigma\tau}$ ($\sigma, \tau = \alpha, \beta$) aufgestellt werden, wobei die Terme für die verschiedenen $\sigma\tau$ -Kombinationen separat aufgestellt werden:

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{ia}^{\alpha\alpha} &= \frac{i}{2} \{ \cos(\phi) \sin(\theta) h_{ia}^{\alpha\alpha,x} + \sin(\phi) \sin(\theta) h_{ia}^{\alpha\alpha,y} + \cos(\theta) h_{ia}^{\alpha\alpha,z} \} \\ \tilde{H}_{ia}^{\beta\beta} &= \frac{i}{2} \{ -\cos(\phi) \sin(\theta) h_{ia}^{\beta\beta,x} - \sin(\phi) \sin(\theta) h_{ia}^{\beta\beta,y} - \cos(\theta) h_{ia}^{\beta\beta,z} \} \\ \tilde{H}_{ia}^{\alpha\beta} &= \frac{i}{2} \{ [\cos(\phi) \cos(\theta) + i \sin(\phi)] h_{ia}^{\alpha\beta,x} + [\sin(\phi) \cos(\theta) - i \cos(\phi)] h_{ia}^{\alpha\beta,y} - \sin(\theta) h_{ia}^{\alpha\beta,z} \} \\ \tilde{H}_{ia}^{\beta\alpha} &= \frac{i}{2} \{ [\cos(\phi) \cos(\theta) - i \sin(\phi)] h_{ia}^{\beta\alpha,x} + [\sin(\phi) \cos(\theta) + i \cos(\phi)] h_{ia}^{\beta\alpha,y} - \sin(\theta) h_{ia}^{\beta\alpha,z} \} \end{aligned} \quad (1.28)$$

Hierbei ist $h_{ia}^{\alpha\beta,x}$ eine Abkürzung für das Matrixelement $\langle \phi_i^\alpha | \hat{h}_x | \phi_a^\beta \rangle$. Die folgende Herleitung soll sich zunächst auf den Fall reiner Dichtefunktionale beziehen. In diesem Fall ergeben sich die Entwicklungskoeffizienten U_{ai} folgendermaßen:

$$U_{ai} = - \frac{\langle a | \hat{H}_{SO} | i \rangle}{\epsilon_a - \epsilon_i}. \quad (1.29)$$

In Analogie zu $h_{ia}^{\sigma\tau,q}$ (q: x,y,z) werden nun auch $U_{ai}^{\tau\sigma,q}$ definiert:

$$U_{ai}^{\tau\sigma,q} = -\frac{\langle a|h^{\sigma\tau,q}|i\rangle}{\epsilon_a^\tau - \epsilon_i^\sigma} = -\frac{(h_{ia}^{\sigma\tau,q})^*}{\epsilon_a^\tau - \epsilon_i^\sigma}. \quad (1.30)$$

Somit ergibt sich dann für $\tilde{U}_{ai}^{\tau\sigma,q}$:

$$\tilde{U}_{ai}^{\tau\sigma} = -\frac{(\tilde{H}_{ia}^{\sigma\tau})^*}{\epsilon_a^\tau - \epsilon_i^\sigma}. \quad (1.31)$$

Dies soll exemplarisch für $\tilde{U}_{ai}^{\alpha\beta}$ durchgeführt werden:

$$\begin{aligned} \tilde{U}_{ai}^{\alpha\beta} &= -\frac{(\tilde{H}_{ia}^{\beta\alpha})^*}{\epsilon_a^\alpha - \epsilon_i^\beta} \quad (1.32) \\ &= -\left\{ \frac{i [\cos(\phi) \cos(\theta) - i \sin(\phi)] h_{ia}^{\beta\alpha,x} + [\sin(\phi) \cos(\theta) + i \cos(\phi)] h_{ia}^{\beta\alpha,y} - \sin(\theta) h_{ia}^{\beta\alpha,z}}{2 \epsilon_a^\alpha - \epsilon_i^\beta} \right\}^* \\ &= \frac{i [\cos(\phi) \cos(\theta) + i \sin(\phi)] h_{ia}^{\beta\alpha,x} + [\sin(\phi) \cos(\theta) - i \cos(\phi)] h_{ia}^{\beta\alpha,y} - \sin(\theta) h_{ia}^{\beta\alpha,z}}{2 \epsilon_a^\alpha - \epsilon_i^\beta} \\ &= -\frac{i}{2} \left\{ [\cos(\phi) \cos(\theta) + i \sin(\phi)] U_{ai}^{\alpha\beta,x} + [\sin(\phi) \cos(\theta) - i \cos(\phi)] U_{ai}^{\alpha\beta,y} - \sin(\theta) U_{ai}^{\alpha\beta,z} \right\} \end{aligned}$$

Analog dazu können auch die Formeln für die restlichen $\tilde{U}_{ai}^{\tau\sigma}$ aufgestellt werden:

$$\begin{aligned} \tilde{U}_{ai}^{\alpha\alpha} &= -\frac{i}{2} \left\{ \cos(\phi) \sin(\theta) U_{ai}^{\alpha\alpha,x} + \sin(\phi) \sin(\theta) h_{ai}^{\alpha\alpha,y} + \cos(\theta) U_{ai}^{\alpha\alpha,z} \right\} \quad (1.33) \\ \tilde{U}_{ai}^{\beta\beta} &= -\frac{i}{2} \left\{ -\cos(\phi) \sin(\theta) U_{ai}^{\beta\beta,x} - \sin(\phi) \sin(\theta) h_{ai}^{\beta\beta,y} - \cos(\theta) U_{ai}^{\beta\beta,z} \right\} \\ \tilde{U}_{ai}^{\alpha\beta} &= -\frac{i}{2} \left\{ [\cos(\phi) \cos(\theta) + i \sin(\phi)] U_{ai}^{\alpha\beta,x} + [\sin(\phi) \cos(\theta) - i \cos(\phi)] U_{ai}^{\alpha\beta,y} - \sin(\theta) U_{ai}^{\alpha\beta,z} \right\} \\ \tilde{U}_{ai}^{\beta\alpha} &= -\frac{i}{2} \left\{ [\cos(\phi) \cos(\theta) - i \sin(\phi)] U_{ai}^{\beta\alpha,x} + [\sin(\phi) \cos(\theta) + i \cos(\phi)] U_{ai}^{\beta\alpha,y} - \sin(\theta) U_{ai}^{\beta\alpha,z} \right\} \end{aligned}$$

Nun werden die \tilde{H}_{ia} und \tilde{U}_{ai} nach folgendem Muster multipliziert und aufaddiert, um die Störenergie zweiter Ordnung zu erhalten:

$$E^{(2)}(\sigma\tau) = \Re \sum_{i\sigma, a\tau} \tilde{H}_{ia}^{\sigma\tau} \tilde{U}_{ai}^{\tau\sigma} \quad (1.34)$$

Setzt man die entsprechenden Ausdrücke für $\tilde{H}_{ia}^{\sigma\tau}$ und $\tilde{U}_{ai}^{\tau\sigma}$ ein, so ergeben sich folgende Ausdrücke:

Ausdruck für ϕ_a und ϕ_i mit gleichem Spin:

$$\begin{aligned}
E^{(2)}(\sigma\sigma) = & \frac{1}{4} \left\{ \cos^2(\phi) \sin^2(\theta) h_{ia}^{\sigma\sigma,x} U_{ai}^{\sigma\sigma,x} + \sin^2(\phi) \sin^2(\theta) h_{ia}^{\sigma\sigma,y} U_{ai}^{\sigma\sigma,y} \right. \\
& + \cos^2(\theta) h_{ia}^{\sigma\sigma,z} U_{ai}^{\sigma\sigma,z} + \cos(\phi) \sin(\phi) \sin^2(\theta) [h_{ia}^{\sigma\sigma,x} U_{ai}^{\sigma\sigma,y} + h_{ia}^{\sigma\sigma,y} U_{ai}^{\sigma\sigma,x}] \\
& + \cos(\phi) \cos(\theta) \sin(\theta) [h_{ia}^{\sigma\sigma,x} U_{ai}^{\sigma\sigma,z} + h_{ia}^{\sigma\sigma,z} U_{ai}^{\sigma\sigma,x}] \\
& \left. + \sin(\phi) \cos(\theta) \sin(\theta) [h_{ia}^{\sigma\sigma,y} U_{ai}^{\sigma\sigma,z} + h_{ia}^{\sigma\sigma,z} U_{ai}^{\sigma\sigma,y}] \right\}
\end{aligned} \tag{1.35}$$

Ausdruck für ϕ_a und ϕ_i mit unterschiedlichem Spin:

$$\begin{aligned}
E^{(2)}(\sigma\tau) = & -\frac{1}{4} \left\{ \cos^2(\phi) \sin^2(\theta) h_{ia}^{\sigma\tau,x} U_{ai}^{\tau\sigma,x} - \sin^2(\phi) \sin^2(\theta) h_{ia}^{\sigma\tau,y} U_{ai}^{\tau\sigma,y} \right. \\
& - \cos^2(\theta) h_{ia}^{\sigma\tau,z} U_{ai}^{\tau\sigma,z} - \cos(\phi) \sin(\phi) \sin^2(\theta) [h_{ia}^{\sigma\tau,x} U_{ai}^{\tau\sigma,y} + h_{ia}^{\sigma\tau,y} U_{ai}^{\tau\sigma,x}] \\
& - \cos(\phi) \cos(\theta) \sin(\theta) [h_{ia}^{\sigma\tau,x} U_{ai}^{\tau\sigma,z} + h_{ia}^{\sigma\tau,z} U_{ai}^{\tau\sigma,x}] \\
& - \sin(\phi) \cos(\theta) \sin(\theta) [h_{ia}^{\sigma\tau,y} U_{ai}^{\tau\sigma,z} + h_{ia}^{\sigma\tau,z} U_{ai}^{\tau\sigma,y}] \\
& \left. - h_{ia}^{\sigma\tau,x} U_{ai}^{\tau\sigma,x} - h_{ia}^{\sigma\tau,y} U_{ai}^{\tau\sigma,y} - h_{ia}^{\sigma\tau,z} U_{ai}^{\tau\sigma,z} \right\}
\end{aligned} \tag{1.36}$$

Hierbei wurden die Terme mit Hilfe der Beziehung $\cos^2(\alpha) + \sin^2(\alpha) = 1$ umgeformt. Dies soll am Beispiel des Termes $h_{ia}^{\alpha\beta,x} U_{ai}^{\beta\alpha,y}$ gezeigt werden:

$$\begin{aligned}
& [\cos(\phi) \cos(\theta) + i \sin(\phi)] h_{ia}^{\alpha\beta,x} \cdot [\cos(\phi) \cos(\theta) - i \sin(\phi)] U_{ai}^{\beta\alpha,x} \\
= & [\cos^2(\phi) \cos^2(\theta) + \sin^2(\phi)] h_{ia}^{\alpha\beta,x} U_{ai}^{\beta\alpha,x} \\
= & [\cos^2(\phi) [1 - \sin^2(\theta)] + \sin^2(\phi)] h_{ia}^{\alpha\beta,x} U_{ai}^{\beta\alpha,x} \\
= & [-\cos^2(\phi) \sin^2(\theta) + [\cos^2(\phi) + \sin^2(\phi)]] h_{ia}^{\alpha\beta,x} U_{ai}^{\beta\alpha,x} \\
= & [-\cos^2(\phi) \sin^2(\theta) + 1] h_{ia}^{\alpha\beta,x} U_{ai}^{\beta\alpha,x} = -\cos^2(\phi) \sin^2(\theta) h_{ia}^{\alpha\beta,x} U_{ai}^{\beta\alpha,x} + h_{ia}^{\alpha\beta,x} U_{ai}^{\beta\alpha,x}
\end{aligned} \tag{1.37}$$

Die anderen Terme können in ähnlicher Weise umgeformt werden. Die Summe der Gleichungen 1.35 und 1.36 lässt sich in der Form

$$E^{(2)} = \vec{n} M \vec{n} + \text{const} \tag{1.38}$$

darstellen. Mit dem Einheitsvektor in (θ, ϕ) -Richtung $\vec{n} = (\cos(\phi) \sin(\theta), \sin(\phi) \sin(\theta), \cos(\theta))$ ergibt sich aus Gleichung 1.38

$$\begin{aligned}
 E^{(2)} &= \cos^2(\phi) \sin^2(\theta) M(1, 1) + \sin^2(\phi) \sin^2(\theta) M(2, 2) + \cos^2(\theta) M(3, 3) \\
 &+ \cos(\phi) \sin(\phi) \sin^2(\theta) [M(1, 2) + M(2, 1)] \\
 &+ \cos(\phi) \cos(\theta) \sin(\theta) [M(1, 3) + M(3, 1)] \\
 &+ \sin(\phi) \cos(\theta) \sin(\theta) [M(2, 3) - M(3, 2)] + \text{const.}
 \end{aligned} \tag{1.39}$$

Vergleicht man nun Gleichung 1.39 mit 1.35 und 1.36, so ergibt sich

$$\text{const} = \frac{1}{4} (h_{ia}^{\sigma\tau,x} U_{ai}^{\tau\sigma,x} + h_{ia}^{\sigma\tau,y} U_{ai}^{\tau\sigma,y} + h_{ia}^{\sigma\tau,z} U_{ai}^{\tau\sigma,z}) \tag{1.40}$$

und für die Matrixelemente von M

$$\begin{aligned}
 M_{pq}^{SO} &= \frac{1}{4} \left\{ \sum_i^{\alpha(\text{occ})} \sum_a^{\alpha(\text{virt})} \langle \phi_i^\alpha | \hat{h}_p | \phi_a^\alpha \rangle U_{ai}^{\alpha\alpha,q} + \sum_i^{\beta(\text{occ})} \sum_a^{\beta(\text{virt})} \langle \phi_i^\beta | \hat{h}_p | \phi_a^\beta \rangle U_{ai}^{\beta\beta,q} \right\} \\
 &- \frac{1}{4} \left\{ \sum_i^{\alpha(\text{occ})} \sum_a^{\beta(\text{virt})} \langle \phi_i^\alpha | \hat{h}_p | \phi_a^\beta \rangle U_{ai}^{\beta\alpha,q} + \sum_i^{\beta(\text{occ})} \sum_a^{\alpha(\text{virt})} \langle \phi_i^\beta | \hat{h}_p | \phi_a^\alpha \rangle U_{ai}^{\alpha\beta,q} \right\}
 \end{aligned} \tag{1.41}$$

Dies kann man abgekürzt auch so schreiben:

$$M_{pq}^{SO} = -\frac{1}{4} (-1)^{\delta_{\sigma\tau}} \sum_{\sigma,\tau} \sum_i^{\sigma(\text{occ})} \sum_a^{\tau(\text{virt})} h_{ia}^p U_{ai}^{\tau\sigma,q}. \tag{1.42}$$

Nun soll der Fall der Hybridfunktionale behandelt werden. Um zu zeigen, dass man auch bei Verwendung von Hybridfunktionalen Formel 1.42 verwenden kann, muss man die $\tilde{U}_{ai}^{\tau\sigma}$ als Lösung eines CHF-Gleichungssystems zum Störoperator $\tilde{H}^{\sigma\tau}$ mit geeignet definierten $U_{ai}^{\tau\sigma,q}$ schreiben können.

Zunächst wird $U_{ai}^{\alpha\alpha,q}$ definiert als Lösung des CHF-Systems mit der folgenden Gleichung

$$U_{ai}^{\alpha\alpha,q} = -\frac{\langle \phi_i^\alpha | \hat{h}_q | \phi_a^\alpha \rangle + \sum_{j\alpha,b\alpha} \left(-U_{bj}^{\alpha\alpha,q*} (aj|bi) - U_{bj}^{\alpha\alpha,q} (ab|ji) \right)}{\epsilon_a^\alpha - \epsilon_i^\alpha}. \tag{1.43}$$

Die Zweielektronenintegrale sind nur dann von Null verschieden, wenn auch ϕ_j und ϕ_b α -Spin haben. Also können die $U_{ai}^{\alpha\alpha,q}$ unabhängig von den anderen $U_{ai}^{\tau\sigma}$ bestimmt werden.

Sei allgemein die Lösung des CHF-Systems zu einem Operator \hat{H} bezeichnet mit $L(\hat{H})$, so gelten folgende Regeln:

$$\begin{aligned} L(\hat{H} + \hat{I}) &= L(\hat{H}) + L(\hat{I}) \\ L(\lambda\hat{H}) &= \lambda L(\hat{H}), \quad \lambda \in \mathbb{R} \end{aligned} \quad (1.44)$$

Somit lassen sich die $\tilde{U}_{ai}^{\alpha\alpha,q}$ auch in Anwesenheit des exakten Austauschs nach Formel 1.33 bestimmen. Die einzelnen $U_{ai}^{\alpha\alpha,q}$ sind Lösungen der entsprechenden CHF-Systeme. Die Gesamtlösung $\tilde{U}_{ai}^{\alpha\alpha}$ ist formal Lösung des CHF-Systems zum Operator $\tilde{H}^{\alpha\alpha}$. Analog erhält man auch die $\tilde{U}_{ai}^{\beta\beta}$.

Betrachtet man nun das CHF-System für $U_{ai}^{\alpha\beta,q}$

$$\begin{aligned} U_{ai}^{\alpha\beta,q} &= -\frac{\langle \phi_i^\alpha | \hat{h}_q | \phi_a^\beta \rangle + \sum_{j,b} \left(-U_{bj}^{\tau\sigma,q*} (a^\alpha j | b i^\beta) - U_{bj}^{\tau\sigma,q} (a^\alpha b | j i^\beta) \right)}{\epsilon_a^\alpha - \epsilon_i^\beta} \\ &= -\frac{\langle \phi_i^\alpha | \hat{h}_q | \phi_a^\beta \rangle - \sum_{j\alpha,b\beta} U_{bj}^{\tau\sigma,q*} (a^\alpha j^\alpha | b^\beta i^\beta) - \sum_{j\beta,b\alpha} U_{bj}^{\tau\sigma,q} (a^\alpha b^\alpha | j^\beta i^\beta)}{\epsilon_a^\alpha - \epsilon_i^\beta}, \end{aligned} \quad (1.45)$$

so sieht man, dass Zweielektronenintegrale sowohl mit dem Vorfaktor $U_{bj}^{\beta\alpha*}$ als auch mit $U_{bj}^{\alpha\beta}$ vorkommen. Die $U_{ai}^{\alpha\beta,x}$ und die $U_{ai}^{\beta\alpha,x}$ koppeln also miteinander. Die $U_{ai}^{\alpha\beta,q}$ und $U_{ai}^{\beta\alpha,q}$ werden nun definiert als Lösung der beiden folgenden gekoppelten CHF-Gleichungen:

$$\begin{aligned} U_{ai}^{\alpha\beta,q} &= -\frac{\langle \phi_i^\beta | \hat{h}_q | \phi_a^\alpha \rangle + \sum_{b\beta,j\alpha} \left[-U_{bj}^{\beta\alpha,q*} (a j | b i) \right] - \sum_{b\alpha,j\beta} \left[U_{bj}^{\alpha\beta,q} (a b | j i) \right]}{\epsilon_a^\alpha - \epsilon_i^\beta} \\ U_{ai}^{\beta\alpha,q} &= -\frac{\langle \phi_i^\alpha | \hat{h}_q | \phi_a^\beta \rangle + \sum_{b\alpha,j\beta} \left[-U_{bj}^{\alpha\beta,q*} (a j | b i) \right] - \sum_{b\beta,j\alpha} \left[U_{bj}^{\beta\alpha,q} (a b | j i) \right]}{\epsilon_a^\beta - \epsilon_i^\alpha} \end{aligned} \quad (1.46)$$

Die so definierten $U_{ai}^{\alpha\beta,q}$ und $U_{ai}^{\beta\alpha,q}$ kann man aber erst einmal nicht einfach wie in Gleichung 1.33 zu den $\tilde{U}_{ai}^{\alpha\beta,q}$ und $\tilde{U}_{ai}^{\beta\alpha,q}$ zusammensetzen, da die Koeffizienten hier komplex sind. Zunächst soll analysiert werden, was geschieht, wenn man in Gleichung 1.46 in der ersten Gleichung \hat{h}_q mit einer komplexen Zahl κ und in der zweiten Gleichung mit dem komplex konjugierten κ^* multipliziert. Die U s der nullten Iteration ergeben sich dann als:

$$\bar{U}_{ai}^{\alpha\beta,q} = -\frac{(\kappa h_{ia}^{\beta\alpha,q})^*}{\epsilon_a^\alpha - \epsilon_i^\beta} = -\kappa^* \frac{(h_{ia}^{\beta\alpha,q})^*}{\epsilon_a^\alpha - \epsilon_i^\beta}. \quad (1.47)$$

$$\bar{U}_{ai}^{\beta\alpha,q} = -\frac{(\kappa^* h_{ia}^{\beta\alpha,q})^*}{\epsilon_a^\beta - \epsilon_i^\alpha} = -\kappa \frac{(h_{ia}^{\alpha\beta,q})^*}{\epsilon_a^\beta - \epsilon_i^\alpha}.$$

In der ersten Iteration ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} \bar{U}_{ai}^{\alpha\beta,q} &= -\frac{(\kappa h_{ia}^{\beta\alpha,q})^* + \sum_{b\beta,j\alpha} [-(\kappa U_{bj}^{\beta\alpha,q})^*(aj|bi)] - \sum_{b\alpha,j\beta} [\kappa^* U_{bj}^{\alpha\beta,q}(ab|ji)]}{\epsilon_a^\alpha - \epsilon_i^\beta} \quad (1.48) \\ &= -\frac{\kappa^*(h_{ia}^{\beta\alpha,q})^* + \sum_{b\beta,j\alpha} [-\kappa^*(U_{bj}^{\beta\alpha,q})^*(aj|bi)] - \sum_{b\alpha,j\beta} [\kappa^* U_{bj}^{\alpha\beta,q}(ab|ji)]}{\epsilon_a^\alpha - \epsilon_i^\beta} = \kappa^* U_{ai}^{\alpha\beta,q} \\ \bar{U}_{ai}^{\beta\alpha,q} &= -\frac{(\kappa^* h_{ia}^{\alpha\beta,q})^* + \sum_{b\alpha,j\beta} [-(\kappa^* U_{bj}^{\alpha\beta,q})^*(aj|bi)] - \sum_{b\beta,j\alpha} [\kappa U_{bj}^{\beta\alpha,q}(ab|ji)]}{\epsilon_a^\beta - \epsilon_i^\alpha} \\ &= -\frac{\kappa(h_{ia}^{\alpha\beta,q})^* + \sum_{b\alpha,j\beta} [-\kappa(U_{bj}^{\alpha\beta,q})^*(aj|bi)] - \sum_{b\beta,j\alpha} [\kappa U_{bj}^{\beta\alpha,q}(ab|ji)]}{\epsilon_a^\beta - \epsilon_i^\alpha} = \kappa U_{ai}^{\beta\alpha,q} \end{aligned}$$

Das setzt sich so über die Iterationen fort. Es ergibt sich also folgende Gesetzmäßigkeit:

$$\begin{aligned} L1(\kappa \hat{H}) &= \kappa^* L1(\hat{H}) \quad (1.49) \\ L2(\kappa^* \hat{H}) &= \kappa L2(\hat{H}), \end{aligned}$$

wobei L1 die Lösung der ersten Gleichung von 1.46 ist und L2 die Lösung der zweiten Gleichung. Mit Hilfe dieses Ergebnisses kann man nun $\tilde{U}_{ai}^{\alpha\beta}$ und $\tilde{U}_{ai}^{\beta\alpha}$ gemäß Gleichung 1.33 bilden. Dies ist möglich, da in Gleichung 1.33 die Vorfaktoren vor $U_{ai}^{\alpha\beta,q}$ und $U_{ai}^{\beta\alpha,q}$ genau komplex konjugiert zueinander sind.

Es konnten also im Falle der Hybridfunktionale Ausdrücke für die $\tilde{U}_{ai}^{\tau\sigma}$ gefunden werden, die analog zu den Formeln im reinen Dichtfunktionalfall sind. Diese Gleichungen sind formal Lösungen von CHF-Systemen. Somit können auch bei Verwendung von Hybridfunktionalen dieselben Endformeln benutzt werden wie bei reinen Dichtefunktionalen.

1.1.5.5. Berechnung der Zweielektronenterme

Der teuerste Schritt bei der Lösung von Gleichung 1.23 ist die Berechnung des Terms

$$Y_{ai} = \sum_{j,b} (-U_{bj}^*(aj|bi) - U_{bj}(ab|ji)) \quad (1.50)$$

Zuerst führt man für die Orbitale eine Basissatzentwicklung durch:

$$Y_{ai} = - \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \sum_{j,b} U_{bj}^* C_{\mu a} C_{\sigma j} C_{\rho b} C_{\nu i} (\mu\sigma|\rho\nu) - \sum_{\mu\sigma\rho\nu} \sum_{j,b} U_{bj} C_{\mu a} C_{\sigma b} C_{\rho j} C_{\nu i} (\mu\sigma|\rho\nu) \quad (1.51)$$

Diesen Ausdruck kann man in drei Schritten berechnen. Zuerst wird eine effektive Dichtematrix gebildet:

$$\bar{D}_{\rho\sigma} = \sum_{j,b} (C_{\rho b} U_{bj}^* C_{\sigma j} + C_{\sigma b} U_{bj} C_{\rho j}) = \bar{D}_{\sigma\rho}^* \quad (1.52)$$

Im nächsten Schritt werden die Austauschoperatoren berechnet:

$$Z_{\mu\nu} = - \sum_{\sigma\rho} \sum_{j,b} (C_{\rho b} U_{bj}^* C_{\sigma j} + C_{\sigma b} U_{bj} C_{\rho j}) (\mu\sigma|\rho\nu) = - \sum_{\sigma\rho} \bar{D}_{\rho\sigma} (\mu\sigma|\rho\nu) = Z_{\nu\mu}^* \quad (1.53)$$

Im letzten Schritt werden die Austauschoperatoren noch mit den Koeffizienten von ϕ_a und ϕ_b multipliziert:

$$Y_{ai} = \sum_{\mu\nu} C_{\mu a} Z_{\mu\nu} C_{\nu i} = (C^T Z C)_{ai} \quad (1.54)$$

Der in den Abschnitten 1.1.5.1-1.1.5.4 vorgestellte Formalismus ist unabhängig vom verwendeten SOC-Operator; er kann auf alle Einelektronen- oder effektive Einelektronenoperatoren (siehe Abschnitt 1.2) angewandt werden. In unserem eigenen Dichtefunktionalprogrammpaket^[13] sind zur Zeit folgende quasirelativistische Operatoren implementiert: *zeroth order regular approximation* mit einem Modellpotential (ZORA(MP))^[14,15], *Douglas-Kroll-Hess* bis zur sechsten Ordnung (DKH)^[16,17] sowie *spinabhängige effektive Kernpotentiale* (ECP)^[18].

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, einen effektiven Einelektronenoperator, bzw. Spin-Bahn-Molekularfeld-Operator (SOMF), zu implementieren und ihn für die störungstheoretische Berechnung der Magnetischen Anisotropie zu verwenden. Dies wird in Abschnitt 1.2.1 ausgeführt.

1.1.6. Berechnung der MAE mit zweikomponentigen SCF-Methoden

Neben der bereits vorgestellten Methode der Berechnung der MAE durch Störungstheorie zweiter Ordnung, ausgehend von einer HF- oder DFT-Rechnung, gibt es auch eine Methode auf DFT-Niveau, die die Spin-Bahn-Kopplung *selbstkonsistent* berechnet, und zwar im Rahmen von *zweikomponentigen* (2c) DFT-Rechnungen. Im Vergleich zu `sopt` enthalten 2c-Rechnungen formell Korrekturen bis zu beliebiger Ordnung.

1.1.6.1. Die Dirac-Gleichung und die Reduktion auf zwei Komponenten

Anfang des 20. Jahrhunderts entwickelte sich die relativistische Mechanik als Weiterentwicklung der klassischen, newtonschen Mechanik. Ausgangspunkt dafür ist, dass die klassische Mechanik für sich sehr schnell bewegende Körper (Geschwindigkeit gegen Lichtgeschwindigkeit) nicht mehr zutrifft. Eines der Postulate ist, dass physikalische Messgrößen invariant bezüglich einer Lorentztransformation, also *lorentzinvariant*, sein müssen. Die Ausgangssituation ist, dass ein Beobachter, der sich mit der Geschwindigkeit v in die x -Richtung bewegt ein Ereignis beobachtet, das bei den Koordinaten (t, x, y, z) stattfindet. Der Beobachter sieht das Ereignis jedoch aufgrund seiner Bewegung bei (t', x', y', z') . Diese Koordinaten ergeben sich gemäß der Lorentztransformation dann als:

$$t' = \frac{t - \frac{v}{c^2}x}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad x' = \frac{x - vt}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad y' = y, \quad z' = z \quad (1.55)$$

Wie auch die klassischen, newtonschen Bewegungsgleichungen ist die Schrödingergleichung nicht lorentzinvariant. Die Entwicklung einer lorentzinvarianten, quantenmechanischen Wellengleichung führt zur zeitabhängigen *Dirac*-Gleichung:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H}^D \Psi. \quad (1.56)$$

\hat{H}^D ist der Dirac-Operator, der in der Standarddarstellung folgende Gestalt hat:

$$\hat{H}^D = \begin{pmatrix} V \mathbf{I}_2 & c \vec{\sigma} \hat{p} \\ c \vec{\sigma} \hat{p} & (V - 2mc^2) \mathbf{I}_2 \end{pmatrix} \quad (1.57)$$

Hierbei ist \mathbf{I}_2 die 2x2-Einheitsmatrix und $\vec{\sigma}$ ist der Vektor der Pauli-Spinmatrizen. Jedes Element des Diracoperators ist also eine 2x2-Matrix, womit der Diracoperator insgesamt eine 4x4-Matrixstruktur aufweist. Der Einfachheit halber wird \mathbf{I}_2 im Weiteren ausgelassen.

Analog zur zeitunabhängigen Schrödingergleichung lässt sich auch aus der Diracgleichung die Zeitabhängigkeit separieren und man erhält somit die zeitunabhängige Diracgleichung:

$$\begin{pmatrix} V & c\vec{\sigma}\hat{p} \\ c\vec{\sigma}\hat{p} & V - 2mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} \quad (1.58)$$

Da der Diracoperator vierkomponentig ist, muss auch die Wellenfunktion Ψ vierkomponentig sein, ein sogenannter *Viererspinor*. Er setzt sich aus zwei *Zweierspinoren* zusammen:

$$\phi = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix}, \quad \chi = \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} \quad (1.59)$$

ϕ bezeichnet man auch als *große Komponente* und χ als *kleine Komponente*.

Hierbei ist es wichtig, anzumerken, dass nur der Eielektronenanteil lorentzinvariant ist. Häufig wird dieser Diracoperator mit dem gewöhnlichen Coulombpotential der Elektronen kombiniert. Die Gesamtgleichung ist dann nicht mehr lorentzinvariant, aber dennoch sind relativistische Korrekturen enthalten. Die volle, vierkomponentige Diracgleichung hat allerdings einige Probleme. Einerseits ist es sehr (zeit-)aufwändig, sie zu lösen; außerdem enthält sie Informationen, die für den Quantenchemiker meist nicht relevant sind. Sie beschreibt nicht nur elektronische Zustände, sondern auch positronische Zustände. Zusätzlich führen die positronischen Zustände zu zusätzlichen Problemen, da es durch sie ein Kontinuum negativer Energieeigenwerte gibt. Dadurch eignet sich der Diracoperator nicht für Variationsverfahren, da es keine untere Schranke für die Energie gibt (*variational collapse*).

Aus diesem Grund gibt es verschiedene Ansätze, die Beschreibung der Positronen aus der Diracgleichung zu eliminieren, so dass nur noch Elektronen beschrieben werden, z.B. durch die *Direkte Störungstheorie*^[19], ZORA^[20–23], Douglas-Kroll-Hess^[17,24–26]. Die genaue Form dieser Transformationen und der resultierenden Operatoren würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

Ihnen allen gemeinsam ist, dass sie die vierkomponentige Diracgleichung auf eine zweikomponentige, quasirelativistische Gleichung reduzieren. Die Eigenwerte dieser Operatoren sind dann zweikomponentige Wellenfunktionen von der Gestalt

$$\phi = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} \quad (1.60)$$

Diese Spinoren beschreiben nur noch Elektronen und keine Positronen mehr. Im Vergleich zu den Eigenfunktionen der Schrödingergleichung enthalten sie jedoch explizit den Spin der Elektronen. Der ZORA- und der DKH-Operator kann in selbstkonsistenten Rechnungen eingesetzt werden. Da beide SOC-Terme enthalten, wird somit die SOC variationell, selbstkonsistent behandelt.

Wenn man nur den spinunabhängigen Teil der resultierenden Operatoren verwendet, so kann man sogenannte *skalarrelativistische* Rechnungen durchführen. Diese beschreiben nicht den Elektronenspin, enthalten aber die spinunabhängigen relativistischen Korrekturen.

1.1.6.2. Definition der Spindichte und Berechnung der MAE

Ein Problem bei solchen 2c-Rechnungen ist die Definition der Spindichte. Diese ist aus der Theorie heraus nicht explizit definiert und muss geeignet definiert werden.^[27] Hier gibt es zwei Ansätze: Der Ältere ist der *kollineare Ansatz*. Hier wird eine Referenzachse ausgewählt und es wird nur die Projektion des *Magnetisierungsvektors* auf diese Referenzachse betrachtet. Bei diesem Ansatz besteht das Problem, dass die Energie eines Moleküls von seiner Orientierung im Raum abhängt.

Der neuere Ansatz ist der *nichtkollineare Ansatz*. Hierbei wird der Betrag des Magnetisierungsvektors betrachtet und somit wird keine bestimmte Ausrichtung bevorzugt. Dieser Ansatz ist für „normale“ Rechnungen vorzuziehen. Allerdings kann man den kollinearen Ansatz ausnutzen, um die MAE auf 2c-DFT-Niveau zu berechnen.

Hierzu muss man eine Serie von Rechnungen durchführen, bei denen der Spin am Anfang in eine bestimmte Richtung ausgerichtet wird. Diese Achse wird dann als Referenzachse bei einer kollinearen Rechnung verwendet, was dazu führt, dass der Spin in dieser Richtung ausgerichtet bleibt. Wenn man dies für die xx , yy , zz , xy , xz sowie yz -Richtung durchführt, kann man damit die MAE-Matrix aufstellen². Nachdem diese Matrix diagonalisiert wurde und spurlos gemacht wurde, kann man die MAE-Parameter extrahieren. Das Durchführen der sechs Rechnungen wie auch das Extrahieren der Energien und schließlich der MAE-Parameter ist in einer Skriptsammlung `2c_tools` zusammengefasst, so dass man mit geringem Eingabeaufwand MAE-Parameter auf 2c-DFT-Niveau berechnen kann.

1.1.6.3. Die Skriptsammlung `2c_tools`

Die Berechnung von ZFS-Tensoren mit Hilfe des 2c-DFT-Ansatzes war bisher noch nicht automatisiert im vorliegenden `dscf`-Programm. Aus diesem Grunde wurde eine Sammlung von Skripten angefertigt, die dies ermöglicht. Die generelle Herangehensweise ist Folgende:

1. bringe eine skalarrelativistische Rechnung (einkomponentig) zur Konvergenz

²Da die Matrix symmetrisch ist, braucht man lediglich sechs Energien und nicht neun.

2. führe 2c-Rechnungen für 6 Matrixelemente $\lambda\mu$ ($\lambda, \mu: x, y, z$) mit dem kollinearen Ansatz durch, wobei die Projektionsachse die $\lambda\mu$ -Achse ist und die Startspinor-Orientierung auch in diese Richtung weist
3. diagonalisiere die Matrix und teile durch $S(S - 1/2)$
4. Die ZFS-Parameter werden dann durch folgende Energiedifferenzen extrahiert

$$D = d_{zz} - \frac{d_{xx} + d_{yy}}{2}, \quad E = \frac{d_{xx} - d_{yy}}{2}$$

Diese Arbeit ist nicht schwer, aber etwas lästig und kann einfach automatisiert werden. Dies wurde durch eine Kombination von `fortran`-Programmen, die mit `shell`-Skripten umschlossen wurden, bewerkstelligt. Nun ist es einfach, ZFS auf 2c-DFT-Niveau zu berechnen. Man benötigt zuerst einen Ordner, der `sec` genannt wird. Dieser Ordner muss die `TURBO-MOLE`-Eingabedateien enthalten, wie sie durch das Programm `define` für eine normale DFT-Rechnung erzeugt werden. Es ist jedoch ratsam, das Integrationsgitter von `cvw-3` (Standard) auf das genauere `cvw-4` abzuändern.

Man benötigt noch eine Datei `inp`, die den Gesamtspin, den quasirelativistischen Operator, den man verwenden möchte, und eine weitere Zeile enthalten muss, in der spezifiziert wird, ob nur die Diagonalelemente oder die gesamte Matrix berechnet wird.

Die 2c-Rechnung wird dann durch folgenden Befehl gestartet

```
make2c <ncpus> <name>
```

wobei `ncpus` für die Anzahl an zu verwendenden Prozessorkernen steht und `name` für den Namen des Jobs. Dieser Befehl startet dann ein interaktives Menü, in dem man das Dichtefunktional auswählen kann, das man verwenden möchte. Nachdem die Rechnungen abgeschlossen sind, werden die resultierenden ZFS-Parameter in eine Datei `calcd.out` geschrieben.

1.1.7. MAE mehrkerniger Komplexe

Die bisher vorgestellten Methoden zur Berechnung der MAE lassen sich naiv nur auf Moleküle mit *einem* magnetisch aktiven Zentrum (in der Anwendung meist einkernige Metallkomplexe) anwenden. Bei mehrkernigen Komplexen kommt noch ein zusätzlicher Freiheitsgrad hinzu, nämlich die Orientierung der Spins an einem Spinzentrum im Vergleich zu denen an den anderen Spinzentren. Im einfachsten Fall eines zweikernigen Komplexes gibt es also zwei Fälle:

- Die Spins an beiden Zentren sind parallel: $\alpha\alpha$ oder $\beta\beta$

- Die Spins an beiden Zentren sind antiparallel: $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$

Welcher der beiden Fälle bevorzugt wird, hängt von der *Kopplung* der beiden Metallzentren ab. Man unterscheidet hier in Anlehnung an die Begriffe aus der Physik der Magnete zwischen der *ferromagnetischen Kopplung*, wenn beide Zentren bevorzugt parallel stehen, und von *antiferromagnetischer Kopplung*, wenn sie bevorzugt antiparallel stehen. Bei Komplexen mit drei oder mehr Metallzentren gibt es noch den Fall der *ferrimagnetischen Kopplung*. Dieser Fall liegt zwischen den beiden anderen Extremfällen. Hier gibt es Zentren mit α und welche mit β -Spin, aber nicht ausgeglichen, sondern es gibt mehr α als β -Spin.

Diese Kopplung der Spins kann man durch den phänomenologischen Heisenbergoperator beschreiben:^[28]

$$\hat{H}_{\text{Heisenberg}} = - \sum_{i < j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.61)$$

Hierbei laufen i und j über alle Metallzentren. J_{ij} sind die *Kopplungskonstanten*, wobei für den Fall $J_{ij} > 0$ eine ferromagnetische Kopplung und für $J_{ij} < 0$ eine antiferromagnetische Kopplung vorliegt. In manchen Quellen wird der Heisenbergoperator ohne das negative Vorzeichen definiert. Dann dreht sich die Zuordnung der Art der Kopplung zum Vorzeichen der Kopplungskonstanten dementsprechend um.

1.1.7.1. Berechnung von Kopplungskonstanten: Der *Broken-Symmetrie-Ansatz*

Zunächst soll ein einfaches System aus zwei einzelnen Spins mit jeweils $S = 1/2$ betrachtet werden, um danach daran zu erklären, wie sich mittels DFT die MAE von Mehrkernkomplexen beschreiben lässt.^[29,30] Der Spinraum dieses Systems besteht aus vier Zuständen, die mit $|S, M_S\rangle$ bezeichnet werden sollen, wobei S der Gesamtspin ist und M_S die Projektion auf die z-Achse. Die Vier Zustände sind dann $|0, 0\rangle$, $|1, -1\rangle$, $|1, 0\rangle$ und $|1, 1\rangle$, wobei der erste Zustand ein Singulett ist und die drei restlichen bilden ein Triplett. Dies ist in Abbildung 1.2 gezeigt.

Man kann nun diese Zustände in der Basis

$$|\alpha, \alpha\rangle \quad |\beta, \beta\rangle \quad |\alpha, \beta\rangle \quad |\beta, \alpha\rangle \quad (1.62)$$

darstellen, wobei hier $|\alpha\beta\rangle$ bedeutet, dass die Elektronen am Spinzentrum 1 α -Spin haben und die Elektronen am Spinzentrum 2 β -Spin und so weiter. Man findet nun, dass

$$|1, +1\rangle = |\alpha, \alpha\rangle \quad (1.63)$$

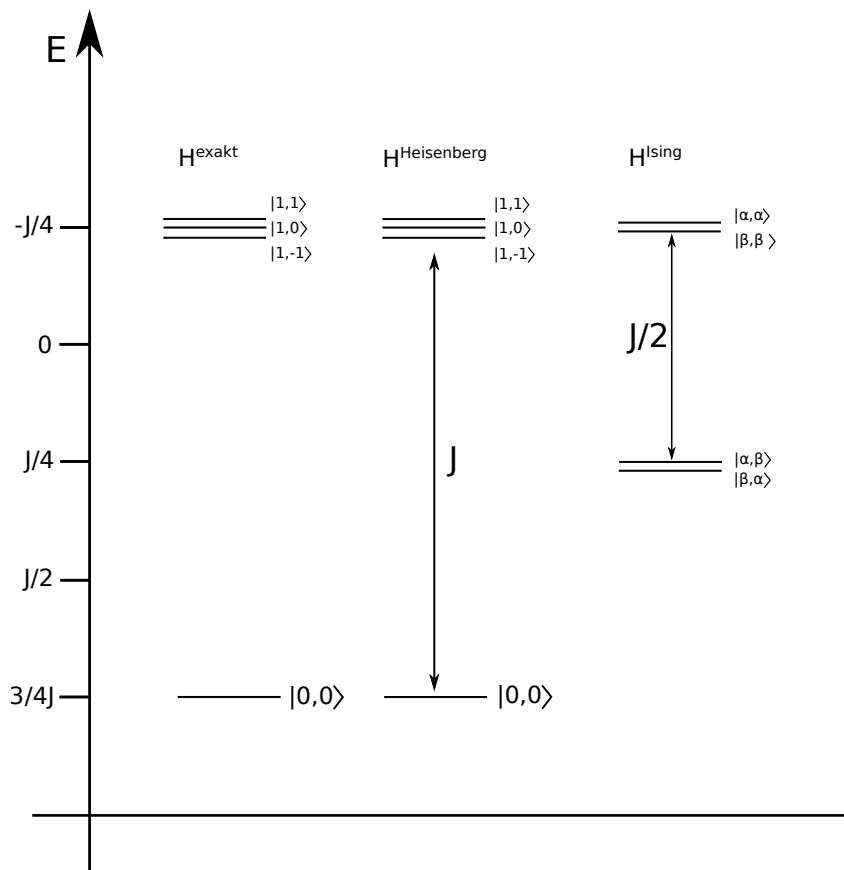


Abb. 1.2.: Eigenzustände des exakten Hamiltonoperators im Vergleich zum Heisenbergoperator und dem Isingoperator.^[29]

$$|1, -1\rangle = |\beta, \beta\rangle \quad (1.64)$$

$|0, 0\rangle$ und $|1, 0\rangle$ lassen sich jedoch nur durch eine Linearkombination von $|\alpha, \beta\rangle$ und $|\beta, \alpha\rangle$ darstellen. Solch eine Wellenfunktion, die aus einer Linearkombination von zwei (oder mehr) Slaterdeterminanten besteht, lässt sich mit DFT nicht darstellen. Um dennoch Kopplungskonstanten mit DFT berechnen zu können, ersetzt man den Heisenbergoperator durch den *Isingoperator*.

$$\hat{H}_{Ising} = - \sum_{i < j} J_{ij} \hat{S}_{z,i} \cdot \hat{S}_{z,j} \quad (1.65)$$

Dieser unterscheidet sich vom Heisenbergoperator dadurch, dass \hat{S} durch \hat{S}_z ersetzt wurde. Die in Gleichung 1.62 vorgestellten Zustände sind Eigenfunktionen dieses Isingoperators. Die Zustände $|\alpha, \beta\rangle$ und $|\beta, \alpha\rangle$ sind Zustände mit *gebrochener Symmetrie (broken symmetry, bs)*, d.h. die Spinsymmetrie, wie auch eine eventuell vorhandene Raumsymmetrie werden

gebrochen. Diese Zustände können jedoch, da sie durch nur eine Slaterdeterminante darstellbar sind, mit DFT behandelt werden. Die Zustände $|\alpha, \alpha\rangle$ und $|\beta, \beta\rangle$ werden als *Highspin*-Zustände (HS) bezeichnet.

In Abbildung 1.2 sind die Energieeigenwerte der hier betrachteten Zustände des Isingoperators im Vergleich zu den Eigenwerten des exakten Hamiltonoperators sowie des Heisenbergoperators dargestellt. Man sieht, dass im betrachteten Energiefenster die Eigenwerte des Heisenbergoperators exakt die Eigenwerte des exakten Hamiltonoperators abbilden. Der Heisenbergoperator als phänomenologischer Spinoperator ist genau so konstruiert, dass dies gilt. Die Eigenwerte des Isingoperators weichen von denen der anderen Operatoren ab. Jedoch lässt sich auch aus ihnen die Kopplungskonstante J (mit einem Faktor $1/2$) bestimmen.

Die Kopplungskonstanten eines Systems lassen sich mittels DFT also wie folgt bestimmen. Zunächst müssen die Energien der HS-Konfiguration sowie einiger BS-Konfigurationen berechnet werden. Mit Hilfe des Isingoperators lässt sich dadurch ein lineares Gleichungssystem aufstellen, dessen Lösungen die Kopplungskonstanten sind. Das Präparieren von BS-Wellenfunktionen mittels DFT ist im Programm `dscf` eigentlich nicht vorgesehen. Es gibt jedoch das Programm `canossa`, das ausgehend von einer HS-Rechnung Startvektoren für eine BS-Rechnung erstellt. Die genaue Vorgehensweise für kompliziertere Systeme wird bei den vorgestellten Rechnungen näher erläutert.

1.1.7.2. Einzelionentensoren

Wenn man im einfachsten Fall nur die Wechselwirkung **einzelner** Spinzentren mit der Umgebung in Betracht zieht, so lässt sich für Mehrkernkomplexe der ZFS-Anteil des Spinhamiltonoperators im einfachsten Fall auf folgende Weise erweitern:^[31]

$$\hat{H}_{umg} = \sum_i \vec{S}_i \cdot \mathbf{D}_i \cdot \vec{S}_i \quad (1.66)$$

Hierbei sind die \mathbf{D}_i sogenannte *Einzelionentensoren* (EIT), sie beschreiben also den Beitrag eines einzelnen Spinzentrens zur Nullfeldaufspaltung. Man kann diesen Formalismus erweitern, indem man auch Zweizentrenbeiträge miteinbezieht. In Fällen, in denen sich die Spindichte gut auf die einzelnen Spinzentren lokalisieren lässt, liefert die obige Näherung jedoch bereits ausreichend gute Ergebnisse. Dann lässt sich der gesamte MAE-Tensor \mathbf{M} im HS-Fall angenähert als die Summe der Einzelionen-MAE-Tensoren darstellen:

$$\mathbf{M} \approx \sum_i \mathbf{M}_i \quad (1.67)$$

und für den gesamten ZFS-Tensor gilt im HS-Fall dann

$$\mathbf{D} \approx \frac{\sum_i S_i(S_i - 1/2)\mathbf{D}_i}{S(S - 1/2)} = \frac{\sum_i \mathbf{M}_i}{S(S - 1/2)} \quad (1.68)$$

Die Einzelionen-ZFS-Tensoren haben also dieselbe Beziehung zu den Einzelionen-MAE-Tensoren, wie dies auch bei den gesamten Tensoren der Fall ist.

Berechnet man nun für die Isingkonfigurationen die magnetische Anisotropie, wie in Abschnitt 1.1.5 dargestellt, so zeigt sich, dass alle Isingkonfigurationen dieselbe magnetische Anisotropie aufweisen, da für alle folgende Formel gilt:

$$W(\vec{n}) = \sum_i \left[S_i(S_i - \frac{1}{2})\vec{n} \cdot \mathbf{D}_i \cdot \vec{n} \right] + const \quad (1.69)$$

Nimmt man nun auch die Wechselwirkung der Spinzentren untereinander mit hinzu, so ergibt sich ein weiterer Term, der anisotrope Austausch:

$$\hat{H}_{aniso} = \sum_{i < j} \vec{S}_i \cdot \mathbf{D}_{ij} \cdot \vec{S}_j \quad (1.70)$$

\mathbf{D}_{ij} beinhaltet nur die symmetrischen Anteile. Die antisymmetrischen Anteile lassen sich zum Dzyaloshinskii-Moriya-Term zusammenfassen, der folgende Gestalt hat:

$$\hat{H}_{DM} = \sum_{i < j} \mathbf{d}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \quad (1.71)$$

\hat{H}_{DM} ist jedoch im Rahmen der von uns gemachten Näherungen nicht zugänglich und wird deshalb im Folgenden ausgelassen.

Wenn es sich bei dem Metallkomplex um einen ferromagnetisch gekoppelten Komplex handelt, so lässt sich der gesamte MAE-Tensor einfach aus der HS-Konfiguration berechnen. Für den Fall der antiferromagnetischen Kopplung ist dies etwas komplizierter. Zuerst müssen die Kopplungskonstanten sowie die Einzelionentensoren für alle Spinzentren berechnet werden. Mit Hilfe dieser Angaben wird dann die Heisenberghamilton-Matrix aufgestellt und diagonalisiert (über einen Davidson-Algorithmus). Mit Hilfe der Einzelionentensoren werden dann daraus die Gesamt-ZFS-Tensoren für die energieniedrigsten Konfigurationen berechnet. Dies wird mit dem Programm `spinh_david` durchgeführt.^[30]

1.1.7.3. Die Berechnung von Einzelionentensoren

Eine einfache Methode, um Einzelionentensoren zu berechnen, ist es, die SOC an allen Spinzentren bis auf einem „auszuschalten“ also einfach Null zu setzen.^[31] Diese Option besteht in `dscf` bereits für die gängigen quasirelativistischen Operatoren, in dem man hinter die Wahl des Operators schreibt:

```
$<quasirel. Operator> off= nsp1 nsp2 <...>
```

wobei `nsp1` usw. die Nummer der Spinzentren sind, die man ausschalten möchte, wobei sich die Reihenfolge nach den Koordinaten in der Datei `coord` richtet. Hierbei muss man also für jeden Einzelionentensor eine eigene Rechnung durchführen. Man kann Einzelionentensoren jedoch auch aus lokalisierten Orbitalen extrahieren. Dies hat den Vorteil, dass man aus einer Rechnung alle benötigten Einzelionentensoren extrahieren kann. Der theoretische Hintergrund dazu soll jetzt vorgestellt werden.

Aus Abschnitt 1.1.5.4 ist bekannt, dass die MAE-Matrix im Rahmen der Störungstheorie wie folgt bestimmt werden kann.

$$M_{pq}^{SO} = -\frac{1}{4}(-1)^{\delta_{\sigma\tau}} \sum_{\sigma,\tau} \sum_i^{\sigma(occ)} \sum_a^{\tau(virt)} h_{ia}^p U_{ai}^{\tau\sigma,q}. \quad (1.72)$$

Wenn man die Summation über die besetzten Orbitale ϕ_i weglässt, so erhält man den Beitrag eines bestimmten Orbitals ϕ_j zum gesamten MAE-Tensor:

$$M_{pq,j}^{SO} = -\frac{1}{4}(-1)^{\delta_{\sigma\tau}} \sum_{\sigma,\tau} \sum_a^{\tau(virt)} h_{ja}^p U_{aj}^{\tau\sigma,q}. \quad (1.73)$$

Wenn diese Formel mit den kanonischen HF- (oder Kohn-Sham-) Orbitalen verwendet wird, dann geben diese Einzelionentensoren für besetzte Orbitale keine große Auskunft, da das Orbital ϕ_j mehr oder weniger über das Molekül delokalisiert ist. Wenn man jedoch lokalisierte Orbitale $\tilde{\phi}_i$ dafür benutzt, so lassen sich unter Umständen die Beiträge bestimmter Atome zum Gesamttensor extrahieren und somit auch EITs. Der EIT für ein Atom f kann extrahiert werden, wenn man über alle $M_{pq,j}^{SO}$ summiert, wobei das Orbital j zum Atom f „gehört“ (Wie genau das bestimmt wird, darauf wird später eingegangen).

Man betrachte einen Satz lokalisierter Orbitale $\tilde{\phi}_i$, der aus dem Satz der kanonischen Orbitale durch eine unitäre Transformationsmatrix \mathbf{X} erhalten wird, so dass

$$\tilde{\phi}_i = \sum_j X_{ij} \phi_j \quad (1.74)$$

und ebenso

$$\begin{aligned} \tilde{h}_{ia}^p &= \langle \tilde{\phi}_i^\alpha | \hat{h}_p | \phi_a^\alpha \rangle = \sum_j X_{ij} h_{ja} \\ \tilde{U}_{ai}^{\tau\sigma,q} &= \sum_j X_{ij} U_{aj}^{\tau\sigma,q} \end{aligned} \quad (1.75)$$

Die Formel für \tilde{h}_{ia}^p ist unmittelbar einsehbar und die Formel für $\tilde{U}_{ai}^{\tau\sigma,q}$ ergibt sich daraus, dass die U 's im einfachsten Fall der Quotient aus einem Matrixelement der h -Matrix und einer Orbitalenergiedifferenz sind. Da sich die Energien bei der Lokalisierung nicht ändern, transformiert sich die U -Matrix wie die h -Matrix. Wenn man Gleichung 1.72 mit lokalisierten Orbitalen löst,

$$\begin{aligned} M_{pq}^{SO} &= -\frac{1}{4} (-1)^{\delta_{\sigma\tau}} \sum_{\sigma,\tau} \sum_i^{\sigma(occ)} \sum_a^{\tau(virt)} \tilde{h}_{ia}^p \tilde{U}_{ai}^{\tau\sigma,q} \\ &= -\frac{1}{4} (-1)^{\delta_{\sigma\tau}} \sum_{\sigma,\tau} \sum_{i,j,k}^{\sigma(occ)} \sum_a^{\tau(virt)} X_{ji} h_{ja}^p X_{ki} U_{ak}^{\tau\sigma,q}. \\ &= -\frac{1}{4} (-1)^{\delta_{\sigma\tau}} \sum_{\sigma,\tau} \sum_{j,k}^{\sigma(occ)} \sum_a^{\tau(virt)} \left(\sum_i X_{ji} X_{ki} \right) h_{ja}^p U_{ak}^{\tau\sigma,q} \\ &= -\frac{1}{4} (-1)^{\delta_{\sigma\tau}} \sum_{\sigma,\tau} \sum_{j,k}^{\sigma(occ)} \sum_a^{\tau(virt)} \delta_{jk} h_{ja}^p U_{ak}^{\tau\sigma,q} = -\frac{1}{4} (-1)^{\delta_{\sigma\tau}} \sum_{\sigma,\tau} \sum_j^{\sigma(occ)} \sum_a^{\tau(virt)} h_{ja}^p U_{aj}^{\tau\sigma,q} \end{aligned} \quad (1.76)$$

dann erhält man denselben Wert für M_{pq}^{SO} , als würde man kanonische Orbitale benutzen. Dies lässt sich einfach zeigen, indem man die lokalisierten Orbitale in die Gleichung einsetzt. Dies ergibt sich daraus, dass \mathbf{X} eine unitäre Matrix ist, und ist eine unabdingbare Voraussetzung dafür, um lokalisierte Orbitale für die Erstellung von EITs zu benutzen.

Auf die genaue Implementierung der Extraktion von EITs mittels lokalisierter Orbitale wird in Abschnitt 2.2 näher eingegangen.

1.1.7.4. Die Berechnung der Zweizentrenbeiträge

Um die \mathbf{D}_{ij} zu bestimmen, muss man zuerst den Tensor der Magnetischen Anisotropie \mathbf{M}_{ij} für jede BS-Konfiguration berechnen. Für \mathbf{M}_{ij} ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\mathbf{M}(|\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n\rangle) = \sum_i \mathbf{M}_i + \sum_{i < j} \gamma_i \gamma_j \mathbf{M}_{ij} \quad (1.77)$$

wobei gilt $\gamma \in \{-1, 1\}$, wobei $\gamma_i = 1$ bedeutet, dass das i te Spinzentrum α -Spin aufweist und $\gamma_i = -1$, dass es β -Spin aufweist.

Stellt man Gleichung 1.77 für alle BS-Konfigurationen auf, so ergibt sich ein Gleichungssystem, dessen Lösungen die \mathbf{M}_{ij} sind. Dies wird bei den späteren Rechnungen explizit aufgeführt.

1.2. Der SOMF-Operator

1.2.1. Herleitung des SOMF Operators

Bei der Reduktion der vierkomponentigen Diracgleichung durch verschiedene Transformationen ergeben sich quasirelativistische zweikomponentige Hamiltonoperatoren, welche Ein- und Zweielektronenterme enthalten, die die Raumkoordinaten mit den Spinkoordinaten verknüpfen. Diese Terme werden als Spin-Bahn-Kopplungsterme zusammengefasst. Der Einelektronenterm, der bei der Paulitransformation der Diracgleichung entsteht, hat die folgende Gestalt:

$$\hat{H}^{(1)} = \sum_i \hat{h}_i = \frac{1}{2c^2} \sum_i \sum_a Z_A r_{iA}^{-3} \hat{l}_{iA} \hat{s}_i. \quad (1.78)$$

Der Zweielektronenteil des SOC-Operators (der so genannte Breitterm) hat die folgende Form:

$$\hat{H}^{(2)} = \sum_i \sum_{j \neq i} \hat{g}_{i,j} = -\frac{1}{2c^2} \sum_i \sum_{j \neq i} r_{ij}^{-3} \hat{l}_{ij} (\hat{s}_i + 2\hat{s}_j) = -\frac{1}{2c^2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{\vec{r}_{ij} \times \vec{p}_i}{r_{ij}^3} (\hat{s}_i + 2\hat{s}_j). \quad (1.79)$$

Hier ist c die Lichtgeschwindigkeit (in atomaren Einheiten etwa 137) und Z_A ist die Kernladung des Atoms A ; r ist der Abstand zwischen zwei Elektronen oder zwischen einem Elektron

und einem Kern, wobei die Großbuchstaben die Kerne und die Kleinbuchstaben die Elektronen bezeichnen; \hat{l} ist der Drehimpuls bezüglich eines Kerns oder eines Elektrons. \hat{s}_i ist der Vektor der Pauli Spin-Matrizen, der auf die i te Koordinate wirkt.

Auf den ersten Blick ist die Formel für $\hat{H}^{(2)}$ unsymmetrisch bezüglich einer Vertauschung von i und j . Diese Asymmetrie verschwindet jedoch bei der Bildung von Erwartungswerten.

Der Einelektronenteil des SOC-Operators kann sehr einfach gehandhabt werden und ist in vielen quantenchemischen Programmpaketen bereits implementiert. Der Zweielektronenteil ist jedoch sehr viel komplizierter und es ist nicht praktikabel, diese Terme als echte Zweielektronenbeiträge zu implementieren. Es wäre somit hilfreich $\hat{H}^{(2)}$ als *effektiven Einelektronenoperator* anzunähern, analog zur Verwendung des *mean field operators* für die Elektronen-Elektronwechselwirkung beim Hartree-Fock-Formalismus. Dies führt zum so genannten *Spin-Bahn-mean-field-Operator* (SOMF).^[32] Die Herleitung dieses Operators folgt hier der Darstellung von Neese.^[33] Solch ein Operator kann in der folgenden Form geschrieben werden:

$$\hat{H}_{SOMF} = \sum_i \hat{u}(\vec{r}_i) \hat{s}_i. \quad (1.80)$$

Dies bedeutet, dass \hat{H}_{SOMF} als Summe von Termen formuliert werden kann, die jeweils nur von einer Raumkoordinate und einer Spinkoordinate abhängen. Solch ein Operator kann hergeleitet werden, indem man von dem Ausdruck eines Matrixelementes mit zwei Slaterdeterminanten $\Psi_1 = \det|\varphi_1 \dots \varphi_i \dots \varphi_n|$ und $\Psi_2 = \det|\varphi_1 \dots \varphi_a \dots \varphi_n|$ startet, so dass Ψ_2 aus Ψ_1 konstruiert werden kann, indem man φ_i durch φ_a substituiert. Analog zum Fockmatrixelement zwischen Ψ_1 und Ψ_2 kann man schreiben:

$$\langle \Psi_1 | \hat{H}_{SO} | \Psi_2 \rangle = \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_a \rangle + \sum_j \left\{ (\varphi_i \varphi_a | | \varphi_j \varphi_j) + (\varphi_j \varphi_j | | \varphi_i \varphi_a) - (\varphi_i \varphi_j | | \varphi_j \varphi_a) - (\varphi_j \varphi_a | | \varphi_i \varphi_j) \right\}. \quad (1.81)$$

Hier wurde eine Kurzschreibweise für die Zweielektronen SOC-Integrale eingeführt:

$$(\varphi_p \varphi_q | | \varphi_r \varphi_s) = \int \varphi_p^*(\vec{r}_1, s_1) \varphi_q^*(\vec{r}_2, s_2) \hat{g}_{1,2} \varphi_r(\vec{r}_1, s_1) \varphi_s(\vec{r}_2, s_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 ds_1 ds_2 \quad (1.82)$$

Um den SOMF-Operator zu konstruieren, sucht man nun einen Einelektronenoperator, dessen Matrixelemente zwischen φ_i und φ_a die Gestalt von Gl. 1.82 besitzen. Somit wären

die Matrixelemente des SOMF-Operators für Slaterdeterminanten, die sich genau durch eine Substitution unterscheiden, dieselben wie die Matrixelemente des vollen SOC-Operators. Der SOMF-Operator hat jedoch keine Matrixelemente für Slaterdeterminanten, die sich durch mehr als eine Substitution unterscheiden, wohingegen der volle SOC-Operator nicht-verschwindende Matrixelemente auch zwischen solchen Slaterdeterminanten hat.

Wenn man den Ausdruck für \hat{h}_i einsetzt, kann man einfach sehen, dass der erste Term in 1.81 bereits die Gestalt von Gleichung 1.80 besitzt, so dass

$$\langle \Psi_1 | \hat{H}_{SO}^{(1)} | \Psi_2 \rangle = \langle \varphi_i | \hat{h}_{SO}^{(1)} | \varphi_a \rangle. \quad (1.83)$$

Dies ist nicht überraschend, da dieser Teil bereits ein echter Einelektronenoperator ist und nicht weiter zu einem effektiven Einelektronenoperator umgeformt werden muss. Dies kann nicht vom Zweielektronenterm gesagt werden, der noch weitere Umformungen benötigt. Wenn man das Spinorbital φ_i in den Raumanteil ϕ_i und in den Spinanteil η_i separiert, kann man den Coulombteil wie folgt formulieren:

$$(\varphi_i \varphi_a | | \varphi_j \varphi_j) = ((\phi_i \phi_a | | \phi_j \phi_j)) \left\{ \langle \eta_i | \hat{s} | \eta_a \rangle + 2 \delta_{\eta_i \eta_a} \langle \eta_j | \hat{s} | \eta_j \rangle \right\} \quad (1.84)$$

$$(\varphi_j \varphi_j | | \varphi_i \varphi_a) = ((\phi_j \phi_j | | \phi_i \phi_a)) \left\{ \delta_{\eta_i \eta_a} \langle \eta_j | \hat{s} | \eta_j \rangle + 2 \langle \eta_i | \hat{s} | \eta_a \rangle \right\} \quad (1.85)$$

Hier bezeichnen die Zweielektronenintegrale mit doppelten Klammern die Zweielektronenintegrale, die nur den Raumanteil des Zweielektronen-SOC-Operators enthalten. Die Symmetrieeigenschaften dieser Integrale sind von denen der „normalen“ Zweielektronenintegrale verschieden. Dies ist ersichtlich, wenn man sich ins Gedächtnis ruft, dass \hat{l}_{ij} hermitisch und rein imaginär ist, so dass mit reellen ϕ_p und ϕ_q gilt:

$$\langle \phi_p | \vec{l}_{12} | \phi_q \rangle = \langle \phi_q | \vec{l}_{12} | \phi_p \rangle^* = - \langle \phi_q | \vec{l}_{12} | \phi_p \rangle. \quad (1.86)$$

Somit resultiert das Austauschen der zwei Orbitale, die von \vec{r}_1 abhängen, in einem negativen Vorzeichen, unabhängig von dem Wert von \vec{r}_2 . Dies ist deswegen so, da der Drehimpulsoperator in \hat{l}_{12} nur auf die Elektronenkoordinate \vec{r}_1 wirkt. Diese Symmetrieeigenschaft bleibt bestehen, wenn man zusätzlich über die Raumkoordinate \vec{r}_2 integriert. Aus diesem Grund ändert sich das Vorzeichen der SOMF-Integrale, wenn man die beiden Orbitale zu \vec{r}_1 tauscht und bleibt dasselbe, wenn man die beiden Orbitale zu \vec{r}_2 tauscht:

$$((\phi_p\phi_q|\phi_r\phi_s)) = -((\phi_q\phi_p|\phi_r\phi_s)) = -((\phi_q\phi_p|\phi_s\phi_r)) = ((\phi_p\phi_q|\phi_s\phi_r)) \quad (1.87)$$

Indem man diese Symmetrieeigenschaft auf den Raumteil von Gleichung 1.85 anwendet, erhält man

$$((\phi_j\phi_j|\phi_i\phi_a)) = -((\phi_j\phi_j|\phi_i\phi_a)) \quad (1.88)$$

Somit sieht man, dass $((\phi_j\phi_j|\phi_i\phi_a)) = 0$ und dass Gleichung 1.84 der einzige Term ist, der zum Coulombterm beiträgt. Der erste Term des spinabhängigen Teils in Gleichung 1.84 ist bereits von der gewünschten Form, das heißt ein Einelektronenmatrixelement zwischen η_i und η_a , doch dies ist nicht der Fall für den zweiten Term. Wenn man die Orthogonalität der Spinfunktionen und die Tatsache, dass die Spinfunktionen Eigenfunktionen von \hat{s}_z sind und dass \hat{s}_x und \hat{s}_y ein α -Spinorbital in ein β -Spinorbital verwandelt und umgekehrt, dann kann man sehen, dass nur Terme mit \hat{s}_z nicht verschwindende Beiträge zum zweiten Term von Gleichung 1.84 liefern. Somit verschwindet dieser Term, wenn man ein geschlossenschaliges System betrachtet, da

$$\langle\alpha|\hat{s}_z|\alpha\rangle = -\langle\beta|\hat{s}_z|\beta\rangle. \quad (1.89)$$

Somit trägt dieser Term in geschlossenschaligen Systemen nicht bei. In offenschaligen Systemen (die in den meisten Fällen von Interesse sind, wenn es um magnetische Eigenschaften geht) ist dies jedoch nicht der Fall. Damit dieser Term aus der Gleichung verschwindet, führt man eine weitere Näherung ein, indem man über die Spinfunktionen η_j mittelt. Somit ist der Ausdruck für den Coulombteil des SOMF-Operators von folgender Gestalt:

$$(\phi_i\phi_a|\phi_j\phi_j)\langle\eta_i|\hat{s}|\eta_a\rangle \quad (1.90)$$

Der Austauschanteil hat die folgende Form:

$$(\varphi_i\varphi_j|\varphi_j\varphi_a) = (\phi_i\phi_j|\phi_j\phi_a)\left\{\delta_{\eta_j\eta_a}\langle\eta_i|\hat{s}|\eta_j\rangle + 2\delta_{\eta_i\eta_j}\langle\eta_j|\hat{s}|\eta_a\rangle\right\} \quad (1.91)$$

$$(\varphi_j\varphi_a|\varphi_i\varphi_j) = (\phi_j\phi_a|\phi_i\phi_j)\left\{\delta_{\eta_i\eta_j}\langle\eta_j|\hat{s}|\eta_a\rangle + 2\delta_{\eta_j\eta_a}\langle\eta_i|\hat{s}|\eta_j\rangle\right\}. \quad (1.92)$$

Keines der Zweielektronenintegrale wird Null aufgrund der Symmetrieeigenschaften und somit wird erneut über die Spinfunktionen η_j gemittelt und man erhält

$$\frac{3}{2}(\phi_i\phi_j|\phi_j\phi_a)\langle\eta_i|\hat{s}|\eta_a\rangle + \frac{3}{2}(\phi_j\phi_a|\phi_i\phi_j)\langle\eta_i|\hat{s}|\eta_a\rangle \quad (1.93)$$

Somit ist nach der Mittelung über η_j der Austauschanteil auch von der gewünschten Gestalt. Wir können den SOMF-Operator nun in der Form von Gleichung 1.80 schreiben, wobei die Matrixelemente des Raumanteils

$$\langle\phi_i|\hat{u}|\phi_a\rangle = \langle\phi_i|\hat{h}|\phi_a\rangle + \sum_j \left\{ (\phi_i\phi_a|\phi_j\phi_j) - \frac{3}{2}(\phi_i\phi_j|\phi_j\phi_a) - \frac{3}{2}(\phi_j\phi_a|\phi_i\phi_j) \right\} \quad (1.94)$$

lauten. Der Raumanteil der Orbitale ϕ_i wird in der Basis der Atomorbitale χ_μ entwickelt, so dass

$$\phi_i = \sum_\mu C_{\mu i} \chi_\mu. \quad (1.95)$$

Somit sind die Matrixelemente von \hat{u} gegeben durch:

$$\begin{aligned} \langle\chi_\mu|\hat{u}|\chi_\nu\rangle &= \langle\chi_\mu|\hat{h}|\chi_\nu\rangle + \sum_j \left\{ (\chi_\mu\chi_\nu|\phi_j\phi_j) - \frac{3}{2}(\chi_\mu\phi_j|\phi_j\chi_\nu) - \frac{3}{2}(\phi_j\chi_\nu|\chi_\mu\phi_j) \right\} \\ &= \langle\chi_\mu|\hat{h}|\chi_\nu\rangle + \sum_j \sum_{\rho,\sigma} C_{\rho j} C_{\sigma j} \left\{ (\chi_\mu\chi_\nu|\chi_\rho\chi_\sigma) - \frac{3}{2}(\chi_\mu\chi_\sigma|\chi_\rho\chi_\nu) - \frac{3}{2}(\chi_\rho\chi_\nu|\chi_\mu\chi_\sigma) \right\} \\ &= \langle\chi_\mu|\hat{h}|\chi_\nu\rangle + \sum_{\rho,\sigma} D_{\rho\sigma} \left\{ (\chi_\mu\chi_\nu|\chi_\rho\chi_\sigma) - \frac{3}{2}(\chi_\mu\chi_\sigma|\chi_\rho\chi_\nu) - \frac{3}{2}(\chi_\rho\chi_\nu|\chi_\mu\chi_\sigma) \right\} \end{aligned} \quad (1.96)$$

mit der spingemittelten Dichtematrix $D_{\rho\sigma} = \sum_j C_{\rho j}^* C_{\sigma j}$. Diese Operator konnte also nur unter der Näherung abgeleitet werden, dass über die Spins gemittelt wurde. Ohne diese Näherung hätte sich kein effektiver Einelektronenoperator ergeben.

Bevor die Implementierung dieser Zweielektronenintegrale erläutert wird, soll zunächst die bereits vorliegende Implementierung der gewöhnlichen Zweielektronenintegrale, wie sie bei HF- oder DFT-Rechnungen anfallen, besprochen werden, da sich die Implementierung der SOMF-Integrale stark daran orientiert.

1.2.2. Berechnung und Verarbeitung von Zweielektronenintegrale

Die folgende Darstellung der Berechnung von gewöhnlichen Zweielektronenintegralen lehnt sich stark an das entsprechende Kapitel des Skriptes zur Vorlesung *Algorithmen in der Quantenchemie* an.^[34] Die Ausführung dieses Formalismus im Rahmen dieser Arbeit ist jedoch zum Verständnis der weitergehenden Arbeiten (Kapitel 1.2.4) wichtig.

1.2.2.1. Faktorisierung der Zweielektronen-Integrale

Die gewöhnlichen Zweielektronenintegrale sind von folgender Gestalt:

$$(\chi_\mu\chi_\nu|\chi_\rho\chi_\sigma) = \iint \chi_\mu^*(\mathbf{r}_1)\chi_\rho^*(\mathbf{r}_2)\frac{1}{r_{12}}\chi_\nu(\mathbf{r}_1)\chi_\sigma(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 \quad (1.97)$$

Im folgenden sollen solche Zweielektronen-Integrale auch als $(\mu\nu|\rho\sigma)$ abgekürzt werden. Gleichung 1.97 faktorisiert auf Grund des Termes $\frac{1}{r_{12}}$ nicht in Terme die nur jeweils von x , y oder z abhängig sind. Diese Faktorisierbarkeit kann jedoch durch die Laplace-Transformation wieder hergestellt werden.

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \exp[-u^2(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2] du \quad (1.98)$$

Setzt man dies in Gleichung 1.97 ein, und fasst die Exponential-Terme zu χ_μ und χ_ν sowie zu χ_ρ und χ_σ zusammen so lässt sich das Integral folgendermaßen darstellen

$$(\mu\nu|\rho\sigma) = \frac{2D_{\mu\nu}D_{\rho\sigma}}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \tilde{I}_x\tilde{I}_y\tilde{I}_z du \quad (1.99)$$

wobei für die \tilde{I}_x , \tilde{I}_y und \tilde{I}_z gilt

$$\tilde{I}_x = \iint (x_1 - x_\mu)^{n_\mu} (x_1 - x_\nu)^{n_\nu} (x_2 - x_\rho)^{n_\rho} (x_2 - x_\sigma)^{n_\sigma} \times \exp[-\alpha_{\mu\nu}(x_\mu - x_{\mu\nu})^2 - \alpha_{\rho\sigma}(x_2 - x_{\rho\sigma})^2 - u^2(x_1 - x_2)^2] dx_1 dx_2 \quad (1.100)$$

$$\tilde{I}_y = \iint (y_1 - y_\mu)^{l_\mu} (y_1 - y_\nu)^{l_\nu} (y_2 - y_\rho)^{l_\rho} (y_2 - y_\sigma)^{l_\sigma} \times \quad (1.101)$$

$$\begin{aligned} & \exp \left[\alpha_{\mu\nu} (y_\mu - y_{\mu\nu})^2 - \alpha_{\rho\sigma} (y_2 - y_{\rho\sigma})^2 - u^2 (y_1 - y_2)^2 \right] dy_1 dy_2 \\ \tilde{I}_z &= \iint (z_1 - z_\mu)^{m_\mu} (z_1 - z_\nu)^{m_\nu} (z_2 - z_\rho)^{m_\rho} (z_2 - z_\sigma)^{m_\sigma} \times \\ & \exp \left[\alpha_{\mu\nu} (z_\mu - z_{\mu\nu})^2 - \alpha_{\rho\sigma} (z_2 - z_{\rho\sigma})^2 - u^2 (z_1 - z_2)^2 \right] dz_1 dz_2 \end{aligned} \quad (1.102)$$

Wie diese Terme nun weiter zusammengefasst werden können, soll nun an \tilde{I}_x gezeigt werden. Analog lässt sich dies jedoch auch mit \tilde{I}_y und \tilde{I}_z durchführen. Der Exponentialanteil von \tilde{I}_x lässt sich wie folgt schreiben

$$\exp \left[-\alpha_{\mu\nu} (x_1 - x_{\mu\nu})^2 \right] \exp \left[-\alpha_{\rho\sigma} (x_2 - x_{\rho\sigma})^2 \right] \exp \left[-u^2 (x_1 - x_2)^2 \right] = T_1 T_2 T_3 \quad (1.103)$$

Diese einzelnen Terme können nun mit dem Gauss-Produkttheorem (GPT) zusammengefasst werden. Zuerst werden die Terme T_1 und T_3 zusammengefasst. Dadurch wird Gleichung 1.103 zu

$$\exp \left[-(\alpha_{\mu\nu} + u^2) (x_1 - x_{\mu\nu,2})^2 \right] \exp \left[-\alpha_{\rho\sigma} (x_2 - x_{\rho\sigma})^2 \right] \exp \left[-\alpha_{\mu\nu,u} (x_2 - x_{\mu\nu})^2 \right] \quad (1.104)$$

Schließlich kann man in Gleichung 1.104 die beiden letzten Terme erneut über das GPT zusammenfassen, woraus sich folgendes ergibt

$$\exp \left[-(\alpha_{\mu\nu} + u^2) (x_1 - x_{\mu\nu,2})^2 \right] \exp \left[-(\alpha_{\mu\nu,u} + \alpha_{\rho\sigma}) (x_2 - x_{\rho\sigma,\mu\nu})^2 \right] \exp \left[-\alpha_{\mu\nu,\rho\sigma} (x_{\mu\nu} - x_{\rho\sigma})^2 \right] \quad (1.105)$$

$$\begin{aligned} \alpha_{\mu\nu,u} &= \frac{\alpha_{\mu\nu} u^2}{\alpha_{\mu\nu} + u^2} \\ \alpha_{\mu\nu,\rho\sigma} &= \frac{\alpha_{\mu\nu,u} \alpha_{\rho\sigma}}{\alpha_{\mu\nu,u} + \alpha_{\rho\sigma}} \\ x_{\mu\nu,2} &= \frac{\alpha_{\mu\nu} x_{\mu\nu} + u^2 x_2}{\alpha_{\mu\nu} + u^2} \\ x_{\rho\sigma,\mu\nu} &= \frac{\alpha_{\rho\sigma} x_{\rho\sigma} + \alpha_{\mu\nu,u} x_{\mu\nu}}{\alpha_{\mu\nu} + \alpha_{\rho\sigma}} \end{aligned}$$

Einige dieser Terme lassen sich noch vereinfachen. Zuerst soll dies an $\alpha_{\mu\nu,\rho\sigma}$ gezeigt werden.

$$\alpha_{\mu\nu,\rho\sigma} = \frac{\alpha_{\mu\nu,u}\alpha_{\rho\sigma}}{\alpha_{\mu\nu,u} + \alpha_{\rho\sigma}} = \frac{\alpha_{\mu\nu}\alpha_{\rho\sigma}u^2}{u^2(\alpha_{\mu\nu} + \alpha_{\rho\sigma}) + \alpha_{\rho\sigma}\alpha_{\mu\nu}} = \frac{\alpha_0 u^2}{u^2 + \alpha_0} = \alpha_0 t^2 \quad (1.106)$$

Hierbei wurden folgende Substitutionen durchgeführt

$$t^2 = \frac{u^2}{\alpha_0 + u^2} \quad (1.107)$$

$$\alpha_0 = \frac{\alpha_{\mu\nu}\alpha_{\rho\sigma}}{\alpha_{\mu\nu} + \alpha_{\rho\sigma}}$$

Somit lässt sich Gleichung 1.105 schreiben als

$$\exp [-(\alpha_{\mu\nu} + u^2)(x_1 - x_{\mu\nu,2})^2] \exp [-(\alpha_{\mu\nu,u} + \alpha_{\rho\sigma})(x_2 - x_{\rho\sigma,\mu\nu})^2] \exp [-\alpha_0 t^2 (x_{\mu\nu} - x_{\rho\sigma})^2] \quad (1.108)$$

Bevor diese Terme weiter untersucht werden, wird ein neues Integral I_x eingeführt, dass sich folgendermaßen von \tilde{I}_x ableitet

$$I(x) = \frac{\sqrt{\alpha_{\mu\nu}\alpha_{\rho\sigma}}}{\pi\sqrt{1-t^2}} \exp [+ \alpha_0 (x_{\mu\nu} - x_{\rho\sigma})^2 t^2] \tilde{I}_x \quad (1.109)$$

$$= \frac{\sqrt{\alpha_{\mu\nu}\alpha_{\rho\sigma}}}{\pi\sqrt{1-t^2}} \iint (x_1 - x_\mu)^{n_\mu} (x_1 - x_\nu)^{n_\nu} (x_1 - x_\rho)^{n_\rho} (x_1 - x_\sigma)^{n_\sigma} \times$$

$$\exp [-(\alpha_{\mu\nu} + u^2)(x_1 - x_{\mu\nu,2})^2] \exp [-(\alpha_{\mu\nu,u} + \alpha_{\rho\sigma})(x_2 - x_{\rho\sigma,\mu\nu})^2] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

Der Vorfaktor in 1.109 ist so gewählt, dass I_x für s-Funktionen ($n_\mu = n_\nu = n_\rho = n_\sigma = 0$) den Wert Eins annimmt. Dass dies mit der Definition in Gleichung 1.109 der Fall ist, lässt sich leicht zeigen.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp [-(\alpha_{\mu\nu} + u^2)(x_1 - x_{\mu\nu,2})^2] \exp [-(\alpha_{\mu\nu,u} + \alpha_{\rho\sigma})(x_2 - x_{\rho\sigma,\mu\nu})^2] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.110)$$

$$= \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_{\mu\nu} + u^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp [-(\alpha_{\mu\nu,u} + \alpha_{\rho\sigma})(x_2 - x_{\rho\sigma,\mu\nu})^2] d\mathbf{r}_2$$

$$= \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_{\mu\nu} + u^2} \cdot \frac{\pi}{\frac{\alpha_{\mu\nu}u^2}{\alpha_{\mu\nu} + u^2} + \alpha_{\rho\sigma}}} = \frac{\pi}{\sqrt{\frac{\alpha_{\mu\nu}\alpha_{\rho\sigma}}{1-t^2}}} = \frac{\pi\sqrt{1-t^2}}{\sqrt{\alpha_{\mu\nu}\alpha_{\rho\sigma}}}$$

Setzt man dies in Gleichung 1.109 ein, so ergibt das Integral gerade den Wert Eins. Stellt man für I_y und I_z ähnliche Gleichungen auf, so lässt sich das Zweielektronen-Integral wie folgt schreiben

$$(\chi_\mu\chi_\nu|\chi_\rho\chi_\sigma) = \frac{2D_{\mu\nu}D_{\rho\sigma}\pi^{\frac{5}{2}}}{(\alpha_{\mu\nu}\alpha_{\rho\sigma})^{\frac{3}{2}}}(1-t^2)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \exp[-\alpha_0(\mathbf{r}_{\mu\nu} - \mathbf{r}_{\rho\sigma})^2 t^2] I_x I_y I_z du \quad (1.111)$$

Aus $u^2 = \alpha_0 \frac{t^2}{1-t^2}$ ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{du}{dt} &= \frac{d}{dt}(\sqrt{\alpha_0}t(1-t^2)^{-\frac{1}{2}}) = \sqrt{\alpha_0} \left(\frac{1}{(1-t^2)^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{2}t(1-t^2)^{-\frac{3}{2}}(-2t) \right) \\ &= \sqrt{\alpha_0} \left(\frac{1}{(1-t^2)^{\frac{1}{2}}} + \frac{t^2}{(1-t^2)^{\frac{3}{2}}} \right) = \sqrt{\alpha_0} \cdot \frac{t^2 + 1 - t^2}{(1-t^2)^{\frac{3}{2}}} = \frac{\sqrt{\alpha_0}}{(1-t^2)^{\frac{3}{2}}} \end{aligned} \quad (1.112)$$

Und somit folgt

$$dt = \frac{\sqrt{\alpha_0}}{(1-t^2)^{\frac{3}{2}}} du \quad (1.113)$$

Setzt man dies wiederum in Gleichung 1.111 ein, so ergibt sich

$$(\chi_\mu\chi_\nu|\chi_\rho\chi_\sigma) = \frac{2D_{\mu\nu}D_{\rho\sigma}\pi^{\frac{5}{2}}\sqrt{\alpha_0}}{(\alpha_{\mu\nu}\alpha_{\rho\sigma})^{\frac{3}{2}}} \int_0^\infty \exp[-\alpha_0(\mathbf{r}_{\mu\nu} - \mathbf{r}_{\rho\sigma})^2 t^2] I_x I_y I_z dt \quad (1.114)$$

1.2.3. Rekursionsformeln zur Berechnung der Integrale

1.2.3.1. Erste Rekursionsformel

Um die erste Rekursionsformel herzuleiten, wird zunächst nur der Polynom-Anteil von I_x aufgeschrieben

$$(x_1 - x_\mu)^{n_\mu} (x_1 - x_\nu)^{n_\nu} (x_2 - x_\rho)^{n_\rho} (x_2 - x_\sigma)^{n_\sigma} \quad (1.115)$$

$$=(x_1 - x_\mu)^{n_\mu}(x_1 - x_\nu)^{n_\nu}(x_2 - x_\rho)(x_2 - x_\rho)^{n_\rho-1}(x_2 - x_\sigma)^{n_\sigma}$$

Die Rekursionsformel geht von folgender Tautologie aus

$$x_2 - x_\rho = (x_2 - x_\sigma) + (x_\sigma - x_\rho) \quad (1.116)$$

Setzt man dies in Gleichung 1.115 ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} & (x_1 - x_\mu)^{n_\mu}(x_1 - x_\nu)^{n_\nu}[(x_2 - x_\sigma) + (x_\sigma - x_\rho)](x_2 - x_\rho)^{n_\rho-1}(x_2 - x_\sigma)^{n_\sigma} \quad (1.117) \\ & = (x_1 - x_\mu)^{n_\mu}(x_1 - x_\nu)^{n_\nu}(x_2 - x_\rho)^{n_\rho-1}(x_2 - x_\sigma)^{n_\sigma+1} \\ & \quad + (x_1 - x_\mu)^{n_\mu}(x_1 - x_\nu)^{n_\nu}(x_2 - x_\rho)^{n_\rho-1}(x_2 - x_\sigma)^{n_\sigma} \cdot (x_\sigma - x_\rho) \end{aligned}$$

Dies lässt sich sehr kompakt schreiben, wenn man folgende Abkürzung für I_x einführt

$$C \cdot (x_1 - x_\mu)^{n_\mu}(x_1 - x_\nu)^{n_\nu}(x_2 - x_\rho)^{n_\rho}(x_2 - x_\sigma)^{n_\sigma} \exp[. . .] = I_x(n_\mu, n_\nu, n_\rho, n_\sigma) \quad (1.118)$$

Gleichung 1.117 wird dann zu

$$I_x(n_\mu, n_\nu, n_\rho, n_\sigma) = I_x(n_\mu, n_\nu, n_\rho - 1, n_\sigma + 1) + (x_\sigma - x_\rho)I_x(n_\mu, n_\nu, n_\rho - 1, n_\sigma) \quad (1.119)$$

Geht man beim Aufstellen der Rekursionsformel von $x_1 - x_\mu = (x_1 - x_\nu) + (x_\nu - x_\mu)$ aus, findet man folgende analog aufgebaute Rekursionsformel

$$I_x(n_\mu, n_\nu, n_\rho, n_\sigma) = I_x(n_\mu - 1, n_\nu + 1, n_\rho, n_\sigma) + (x_\nu - x_\mu)I_x(n_\mu - 1, n_\nu, n_\rho, n_\sigma) \quad (1.120)$$

1.2.3.2. Zweite Rekursionsformel

Mit Hilfe der partiellen Integration lässt sich zeigen, dass folgendes gilt, wenn man von $-\infty$ bis $+\infty$ integriert

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{df(x)}{dx} dx = 0 \quad (1.121)$$

Mit Hilfe dieser Beziehung lässt sich eine zweite Rekursionsformel für die Zweielektronen-Integrale herleiten. Leitet man den Integranden nach \mathbf{r}_1 bzw. \mathbf{r}_2 ab und integriert danach über den gesamten Raum, so muss das Integral verschwinden. Vereinfachend wählen wir folgende Nomenklatur

$$G_{n,m} = I_x(n, 0, m, 0) \quad 0 \leq n \leq n_\mu + n_\nu, \quad 0 \leq m \leq n_\rho + n_\sigma \quad (1.122)$$

$$\begin{aligned} G_{n,m} &= f(t) \int (x_1 - x_\mu)^n (x_2 - x_\rho)^m \times \\ &\quad \exp \left[-\alpha_{\mu\nu} (x_\mu - x_{\mu\nu})^2 - \alpha_{\rho\sigma} (x_2 - x_{\rho\sigma})^2 - u^2 (x_1 - x_2)^2 \right] dx_1 dx_2 \\ &= f(t) \int g_{n,m}(x_1, x_2) dx_1 dx_2 \end{aligned} \quad (1.123)$$

Mit Gleichung 1.121 ergibt sich somit

$$\int \frac{\partial g_{n,m}}{\partial x_1} dx_1 dx_2 = \int \frac{\partial g_{n,m}}{\partial x_2} dx_1 dx_2 = 0 \quad (1.124)$$

$$\frac{\partial g_{n,m}}{\partial x_1} = n G_{n-1,m} - 2\alpha_{\mu\nu} f(t) \int (x_1 - x_{\mu\nu}) g_{n,m} dx_1 dx_2 - 2u^2 \int (x_1 - x_2) g_{n,m} dx_1 dx_2 \quad (1.125)$$

Diese Gleichung lässt sich mit den folgenden Relationen noch vereinfachen

$$(x_1 - x_{\mu\nu}) = (x_1 - x_\mu) + (x_\mu - x_{\mu\nu}) \quad (1.126)$$

$$(x_1 - x_2) = (x_1 - x_\mu) + (x_\mu - x_{\rho\sigma}) - (x_2 - x_{\rho\sigma})$$

Damit lässt sich Gleichung 1.125 umschreiben als

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_{n,m}}{\partial x_1} &= n G_{n-1,m} - 2\alpha_{\mu\nu} f(t) \int [(x_1 - x_\mu) + (x_\mu - x_{\mu\nu})] g_{n,m} dx_1 dx_2 - \\ &\quad 2u^2 f(t) \int [(x_1 - x_\mu) + (x_i - x_{\rho\sigma}) - (x_2 - x_{\rho\sigma})] g_{n,m} dx_1 dx_2 \end{aligned} \quad (1.127)$$

$$\begin{aligned}
&= nG_{n-1,m} - 2\alpha_{\mu\nu}G_{n+1,m} - 2\alpha_{\mu\nu}(x_\mu - x_{\mu\nu})G_{n,m} - 2u^2G_{n+1,m} - \\
&\quad 2u^2(x_\mu - x_{\rho\sigma})G_{n,m} + 2u^2f(t) \int (x_2 - x_{\rho\sigma})g_{n,m}dx_1dx_2 \\
&= nG_{n-1,m} - 2(\alpha_{\mu\nu} + u^2)G_{n+1,m} - 2[\alpha_{\mu\nu}(x_\mu - x_{\mu\nu}) + u^2(x_\mu - x_{\rho\sigma})]G_{n,m} + \\
&\quad 2u^2f(t) \int (x_2 - x_{\rho\sigma})g_{n,m}dx_1dx_2 = 0
\end{aligned}$$

Für die Ableitung nach x_2 ergibt sich folgende Gleichung. Hierbei werden wieder die Relationen aus Gleichung 1.126 verwendet.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial G_{n,m}}{\partial dx_2} &= mG_{n,m-1} - 2\alpha_{\rho\sigma}f(t) \int (x_2 - x_{\rho\sigma})g_{n,m}dx_1dx_2 + \\
&\quad 2u^2f(t) \int (x_1 - x_2)g_{n,m}dx_1x_2 \\
&= mG_{n,m-1} - 2(\alpha_{\rho\sigma} + u^2)f(t) \int (x_2 - x_{\rho\sigma})g_{n,m}dx_1dx_2 + 2u^2G_{n+1,m} + \\
&\quad 2u^2(x_\mu - x_{\rho\sigma})G_{n,m}
\end{aligned} \tag{1.128}$$

Gleichung 1.128 lässt sich schließlich nach $f(t) \int (x_2 - x_{\rho\sigma})g_{n,m}dx_1dx_2$ umstellen.

$$f(t) \int (x_2 - x_{\rho\sigma})g_{n,m}dx_1dx_2 = \frac{mG_{n,m-1} - 2u^2G_{n+1,m} + 2u^2(x_\mu - x_{\rho\sigma})G_{n,m}}{2(\alpha_{\rho\sigma} + u^2)} \tag{1.129}$$

Dies können wir schließlich in Gleichung 1.127 einsetzen.

$$\begin{aligned}
0 &= nG_{n-1,m} - 2(\alpha_{\mu\nu} + u^2)G_{n+1,m} - 2[\alpha_{\mu\nu}(x_\mu - x_{\mu\nu}) + u^2(x_\mu - x_{\rho\sigma})]G_{n,m} + \\
&\quad 2u^2 \frac{mG_{n,m-1} - 2u^2G_{n+1,m} + 2u^2(x_\mu - x_{\rho\sigma})G_{n,m}}{2(\alpha_{\rho\sigma} + u^2)} \\
&= nG_{n-1,m} + \frac{mu^2}{(\alpha_{\rho\sigma} + u^2)}G_{n,m-1} - 2 \left[\alpha_{\mu\nu} + u^2 - \frac{u^4}{(\alpha_{\rho\sigma} + u^2)} \right] G_{n+1,m} - \\
&\quad 2 \left[-\alpha_{\mu\nu}(x_\mu - x_{\mu\nu}) - u^2(x_\mu - x_{\rho\sigma}) + \frac{u^4(x_\mu - x_{\rho\sigma})}{(\alpha_{\rho\sigma} + u^2)} \right] G_{n,m}
\end{aligned} \tag{1.130}$$

Dies lässt sich weiter umformen und man erhält schließlich für $G_{n+1,m}$ folgende Formel.

$$G_{n+1,m} = \frac{n}{2} \frac{(\alpha_{\rho\sigma} + u^2)}{\alpha_{\mu\nu}\alpha_{\rho\sigma} + u^2(\alpha_{\mu\nu} + \alpha_{\rho\sigma})} G_{n-1,m} + \frac{m}{2} \frac{u^2}{\alpha_{\mu\nu}\alpha_{\rho\sigma} + u^2(\alpha_{\mu\nu} + \alpha_{\rho\sigma})} G_{n,m-1} + \quad (1.131)$$

$$\left\{ \left[-\alpha_{\mu\nu}(x_\mu - x_{\mu\nu}) - \frac{u^2\alpha_{\rho\sigma}}{(\alpha_{\rho\sigma} + u^2)}(x_\mu - x_{\rho\sigma}) \right] \cdot \frac{(\alpha_{\rho\sigma} + u^2)}{\alpha_{\mu\nu}\alpha_{\rho\sigma} + u^2(\alpha_{\mu\nu} + \alpha_{\rho\sigma})} \right\} G_{n,m}$$

Mit Hilfe der Substitution

$$u^2 = \alpha_0 \frac{t^2}{1 - t^2}$$

lässt sich Gleichung 1.131 umformen, so dass man schließlich folgende Rekursionsformel erhält:

$$I_x(n+1, 0, m, 0, t) = nB_{10}I_x(n-1, 0, m, 0, t) + mB_{00}I_x(n, 0, m-1, 0, t) + C_{10}I_x(n, 0, m, 0, t) \quad (1.132)$$

$$B_{00} = \frac{1}{2} \frac{u^2}{\alpha_{\mu\nu}\alpha_{\rho\sigma} + u^2(\alpha_{\mu\nu} + \alpha_{\rho\sigma})} = \frac{1}{2} \frac{t^2}{\alpha_{\mu\nu} + \alpha_{\rho\sigma}}$$

$$B_{10} = \frac{1}{2} \frac{(\alpha_{\rho\sigma} + u^2)}{\alpha_{\mu\nu}\alpha_{\rho\sigma} + u^2(\alpha_{\mu\nu} + \alpha_{\rho\sigma})} = \frac{1}{2\alpha_{\mu\nu}} \left[1 - \frac{\alpha_{\rho\sigma}t^2}{\alpha_{\mu\nu} + \alpha_{\rho\sigma}} \right]$$

$$C_{10} = (x_\mu - x_{\mu\nu}) + \frac{u^2\alpha_{\rho\sigma}}{\alpha_{\mu\nu}\alpha_{\rho\sigma} + u^2(\alpha_{\mu\nu} + \alpha_{\rho\sigma})} (x_{\mu\nu} - x_{\rho\sigma})$$

$$= (x_\mu - x_{\mu\nu}) + \frac{\alpha_{\rho\sigma}t^2}{\alpha_{\mu\nu} + \alpha_{\rho\sigma}} (x_{\mu\nu} - x_{\rho\sigma})$$

Man kann analog zu dieser Rekursionsformeln eine weitere aufstellen. Diese erhält man, indem man beim Ableiten der $g_{n,m}$ nicht die Relation 1.126 sondern folgende Relation benutzt

$$(x_1 - x_{\rho\sigma}) = (x_1 - x_\rho) + (x_\rho - x_{\rho\sigma}) \quad (1.133)$$

$$(x_1 - x_2) = (x_1 - x_\rho) + (x_\rho - x_{\mu\nu}) - (x_2 - x_{\mu\nu})$$

Die Herleitung der Rekursionsformel verläuft analog zur eben gezeigten Herleitung der Rekursionsformel. Hier soll nur das Endergebnis angegeben werden.

$$I_x(n, 0, m + 1, 0, t) = mB_{01}I_x(n, 0, m - 1, 0, t) + nB_{00}I_x(n - 1, 0, m, 0, t) + C_{01}I_x(n, 0, m, 0, t) \quad (1.134)$$

$$B_{00} = \frac{1}{2} \frac{u^2}{\alpha_{\mu\nu}\alpha_{\rho\sigma} + u^2(\alpha_{\mu\nu} + \alpha_{\rho\sigma})} = \frac{1}{2} \frac{t^2}{\alpha_{\mu\nu} + \alpha_{\rho\sigma}}$$

$$B_{01} = \frac{1}{2} \frac{(\alpha_{\mu\nu} + u^2)}{\alpha_{\mu\nu}\alpha_{\rho\sigma} + u^2(\alpha_{\mu\nu} + \alpha_{\rho\sigma})} = \frac{1}{2\alpha_{\rho\sigma}} \left[1 - \frac{\alpha_{\mu\nu}t^2}{\alpha_{\mu\nu} + \alpha_{\rho\sigma}} \right]$$

$$C_{01} = (x_\mu - x_{\mu\nu}) + \frac{u^2\alpha_{\mu\nu}}{\alpha_{\mu\nu}\alpha_{\rho\sigma} + u^2(\alpha_{\mu\nu} + \alpha_{\rho\sigma})} (x_{\mu\nu} - x_{\rho\sigma})$$

$$= (x_\mu - x_{\mu\nu}) + \frac{\alpha_{\mu\nu}t^2}{\alpha_{\mu\nu} + \alpha_{\rho\sigma}} (x_{\mu\nu} - x_{\rho\sigma})$$

Mit Hilfe der Rekursionsformeln kann man Tableaus für I_x , I_y und I_z erstellen, die alle ν, μ, ρ, σ -Kombinationen für ein gegebenes Schalenquadrupel enthalten. Die Integration über t wird schließlich über eine Rys-Gauss-Quadratur^[35,36] durchgeführt. Dies bietet eine sehr zeiteffiziente Berechnung der Zweielektronenintegrale.

1.2.4. Die Matrixelemente des SOMF-Operators

Um den Raumanteil des SOMF-Operators zu konstruieren, muss man nichtklassische Zweielektronen-Integrale von folgender Gestalt berechnen:

$$(\chi_\mu\chi_\nu || \chi_\rho\chi_\sigma) = \int \chi_\mu^*(\vec{r}_1) \left[\frac{\vec{r}_1 - \vec{r}_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^3} \times \vec{p}_1 \right] \chi_\nu(\vec{r}_1) \chi_\rho^*(\vec{r}_2) \chi_\sigma(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (1.135)$$

Der Operator kann auch geschrieben werden als:

$$\frac{\vec{r}_1 - \vec{r}_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^3} \times \vec{p}_1 = \vec{\nabla}_1 \left(\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \times \vec{p}_1 = -i\vec{\nabla}_1 \left(\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \times \vec{\nabla}_1. \quad (1.136)$$

Somit ist das Integral dann von der Form

$$(\chi_\mu \chi_\nu || \chi_\rho \chi_\sigma) = -i \int \chi_\mu^*(\vec{r}_1) \left[\vec{\nabla}_1 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \times \vec{\nabla}_1 \right] \chi_\nu(\vec{r}_1) X_2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.137)$$

wobei der \vec{r}_2 -abhängige Teil mit $X_2 = \chi_\rho^*(\vec{r}_2) \chi_\sigma(\vec{r}_2)$ bezeichnet wird. Von nun an wird der Index „1“ beim ∇ -Operator ausgelassen, da er immer auf die Elektronenkoordinate \vec{r}_1 wirkt. Wenn man das Levi-Civita-Symbol und die Einsteinsche Summenkonvention benutzt, so lautet die α -Komponente des Integrals

$$\begin{aligned} (\chi_\mu \chi_\nu || \chi_\rho \chi_\sigma)_\alpha &= -i \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \int \chi_\mu^*(\vec{r}_1) \left[\nabla_\beta \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \nabla_\gamma \right] \chi_\nu(\vec{r}_1) X_2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= -i \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \int \nabla_\beta \left(\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \chi_\mu^*(\vec{r}_1) \nabla_\gamma \chi_\nu(\vec{r}_1) X_2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned} \quad (1.138)$$

wobei α, β, γ die Werte x, y, z annehmen können und $\nabla_\alpha = \frac{\partial}{\partial \alpha_1}$. Gleichung 1.138 kann nun durch partielle Integration vereinfacht werden.

$$\begin{aligned} (\chi_\mu \chi_\nu || \chi_\rho \chi_\sigma)_\alpha &= -i \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \int \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \nabla_\beta [\chi_\mu^*(\vec{r}_1) \nabla_\gamma \chi_\nu(\vec{r}_1)] X_2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= -i \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \int \frac{X_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} [\nabla_\beta \chi_\mu^*(\vec{r}_1) \nabla_\gamma \chi_\nu(\vec{r}_1) + \chi_\mu^*(\vec{r}_1) \nabla_\beta \nabla_\gamma \chi_\nu(\vec{r}_1)] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \end{aligned} \quad (1.139)$$

Der zweite Term in den eckigen Klammern kann umgeformt werden, so dass

$$\begin{aligned} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \chi_\mu^*(\vec{r}_1) \nabla_\beta \nabla_\gamma \chi_\nu(\vec{r}_1) &= \epsilon_{\alpha\gamma\beta} \chi_\mu^*(\vec{r}_1) \nabla_\gamma \nabla_\beta \chi_\nu(\vec{r}_1) = -\epsilon_{\alpha\beta\gamma} \chi_\mu^*(\vec{r}_1) \nabla_\gamma \nabla_\beta \chi_\nu(\vec{r}_1) \\ &= -\epsilon_{\alpha\beta\gamma} \chi_\mu^*(\vec{r}_1) \nabla_\beta \nabla_\gamma \chi_\nu(\vec{r}_1) = 0, \end{aligned} \quad (1.140)$$

wobei beim ersten Schritt die Indizes β und γ vertauscht wurden, im zweiten Schritt die Eigenschaften des Levi-Civita-Symbols ausgenutzt wurden und schließlich im dritten Schritt die Symmetrie der zweiten Ableitung verwandt wurde. Gleichung 1.140 kann nur dann wahr sein, wenn dieser Term null ist. Somit kann Gleichung 1.139 geschrieben werden als

$$(\chi_\mu \chi_\nu || \chi_\rho \chi_\sigma)_\alpha = -i \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \int \frac{X_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} (\nabla_\beta \chi_\mu^*(\vec{r}_1)) (\nabla_\gamma \chi_\nu(\vec{r}_1)) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.141)$$

Und somit haben die Zweielektronenintegrale des SOMF-Operators folgende Gestalt:

$$(\chi_\mu \chi_\nu | | \chi_\rho \chi_\sigma) = -i \int \frac{X_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \vec{\nabla} \chi_\mu^*(\vec{r}_1) \times \vec{\nabla} \chi_\nu(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (1.142)$$

Es müssen also nur Zweielektronenintegrale mit abgeleiteten Basisfunktionen aber mit dem wohl bekannten Operator $\frac{1}{r_{12}}$ berechnet werden. Benutzt man als Orbitale Linearkombinationen von Gaussorbitalen (LCGTO), dann können diese Integrale sehr einfach berechnet werden, da abgeleitete LCGTOs wieder LCGTOs ergeben. Gegeben sei eine Basisfunktion χ_μ

$$\chi_\mu(\mathbf{r}_1) = C_\mu (x_1 - x_\mu)^{n_\mu} (y_1 - y_\mu)^{l_\mu} (z_1 - z_\mu)^{m_\mu} \exp[-\alpha_\mu (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_\mu)^2]. \quad (1.143)$$

Man leitet nun χ_μ nach x_1 ab und erhält

$$\begin{aligned} \frac{\partial \chi_\mu}{\partial x_1} = & C_\mu n_\mu (x_1 - x_\mu)^{n_\mu - 1} (y_1 - y_\mu)^{l_\mu} (z_1 - z_\mu)^{m_\mu} \exp[-\alpha_\mu (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_\mu)^2] - \\ & 2C_\mu \alpha_\mu (x_1 - x_\mu)^{n_\mu + 1} (y_1 - y_\mu)^{l_\mu} (z_1 - z_\mu)^{m_\mu} \exp[-\alpha_\mu (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_\mu)^2]. \end{aligned} \quad (1.144)$$

Somit gibt es nach der Ableitung zwei neue Terme: Der erste Term, bei dem n_μ um eins reduziert ist, und einen zweiten Term, bei dem n_μ um eins erhöht ist. Wenn man χ_μ nach y_1 oder z_1 ableitet, dann erhält man analoge Ausdrücke, wobei dann jeweils l_μ respektive m_μ erhöht oder erniedrigt sind.

Man kann eine Rekursionsformel für die Integrale $(\vec{\nabla} \chi_\mu \times \vec{\nabla} \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma)$ analog zu den „normalen“ Zweielektronenintegralen finden, wie es in Abschnitt 1.2.3 gezeigt wurde. Zuerst sammelt man die Terme, die von x, y bzw. z einzeln abhängen. Die Terme, die zu den Koordinaten gehören, nach denen abgeleitet wurde, unterscheiden sich in den Termen von Gleichung 1.100 bis 1.102. Diese neuen Terme werden mit \tilde{J}_β ($\beta : x, y, z$) bezeichnet. Zusätzlich hängen die Terme \tilde{J}_β davon ab, ob χ_μ oder χ_ν abgeleitet wurde. Deshalb werden die Terme mit \tilde{J}_β^μ bzw. \tilde{J}_β^ν bezeichnet.

$$\begin{aligned} \tilde{J}_x^\mu = & \iiint [n_\mu (x_1 - x_\mu)^{n_\mu - 1} - 2\alpha_\mu (x_1 - x_\mu)^{n_\mu + 1}] (x_1 - x_\nu)^{n_\nu} (x_2 - x_\rho)^{n_\rho} \times \\ & (x_2 - x_\sigma)^{n_\sigma} \exp[-\alpha_{\mu\nu} (x_\mu - x_{\mu\nu})^2 - \alpha_{\rho\sigma} (x_2 - x_{\rho\sigma})^2 - u^2 (x_1 - x_2)^2] dx_1 dx_2 \end{aligned} \quad (1.145)$$

$$\begin{aligned} \tilde{J}_y^\mu = & \iint \left[l_\mu (y_1 - y_\mu)^{l_\mu - 1} - 2\alpha_\mu (y_1 - y_\mu)^{l_\mu + 1} \right] (y_1 - y_\nu)^{l_\nu} (y_2 - y_\rho)^{l_\rho} \times \\ & (y_2 - y_\sigma)^{l_\sigma} \exp \left[\alpha_{\mu\nu} (y_\mu - y_{\mu\nu})^2 - \alpha_{\rho\sigma} (y_2 - y_{\rho\sigma})^2 - u^2 (y_1 - y_2)^2 \right] dy_1 dy_2. \end{aligned} \quad (1.146)$$

$$\begin{aligned} \tilde{J}_z^\mu = & \iint \left[m_\mu (z_1 - z_\mu)^{m_\mu - 1} - 2\alpha_\mu (z_1 - z_\mu)^{m_\mu + 1} \right] (z_1 - z_\nu)^{m_\nu} (z_2 - z_\rho)^{m_\rho} \times \\ & (z_2 - z_\sigma)^{m_\sigma} \exp \left[\alpha_{\mu\nu} (z_\mu - z_{\mu\nu})^2 - \alpha_{\rho\sigma} (z_2 - z_{\rho\sigma})^2 - u^2 (z_1 - z_2)^2 \right] dz_1 dz_2 \end{aligned} \quad (1.147)$$

Dann definiert man die J_β^μ und J_β^ν analog zu Gleichung 1.109:

$$J_\beta^\mu = \frac{\sqrt{\alpha_{\mu\nu}\alpha_{\rho\sigma}}}{\pi\sqrt{1-t^2}} \exp \left[+\alpha_0 (\beta_{\mu\nu} - \beta_{\rho\sigma})^2 t^2 \right] \tilde{J}_\beta^\mu \quad (1.148)$$

Schließlich kann man die Zweielektronenintegrale durch die I_β und J_β^μ bzw. J_β^ν auf folgende Weise ausdrücken:

$$\begin{aligned} (\chi_\mu \chi_\nu | | \chi_\rho \chi_\sigma)_\alpha = & -i\epsilon_{\alpha\beta\gamma} \int \frac{X_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \nabla_\beta \chi_\mu^*(\vec{r}_1) \nabla_\gamma \chi_\nu(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ = & \frac{2D_{\mu\nu} D_{\rho\sigma} \pi^{\frac{5}{2}} \sqrt{\alpha_0}}{(\alpha_{\mu\nu} \alpha_{\rho\sigma})^{\frac{3}{2}}} \int_0^\infty \exp \left[-\alpha_0 (\mathbf{r}_{\mu\nu} - \mathbf{r}_{\rho\sigma})^2 t^2 \right] I_\alpha J_\beta^\mu J_\gamma^\nu dt \end{aligned} \quad (1.149)$$

Die I_α können einfach durch die bekannten Rekursionsformeln konstruiert werden. Die J_β^μ können aus den I_β konstruiert werden, denn

$$\begin{aligned} J_\beta^\mu(n_\mu, n_\nu, n_\rho, n_\sigma) &= n_\mu I_\beta(n_\mu - 1, n_\nu, n_\rho, n_\sigma) - 2\alpha_\mu I_\beta(n_\mu + 1, n_\nu, n_\rho, n_\sigma) \\ J_\beta^\nu(n_\mu, n_\nu, n_\rho, n_\sigma) &= n_\nu I_\beta(n_\mu, n_\nu - 1, n_\rho, n_\sigma) - 2\alpha_\nu I_\beta(n_\mu, n_\nu + 1, n_\rho, n_\sigma) \end{aligned} \quad (1.150)$$

Somit kann man zuerst alle I_α und dann mit den I_α die J_α^μ und J_α^ν konstruieren. Doch da man $I_\beta(n_{\mu, \max} + 1, n_\nu, n_\rho, n_\sigma)$ für $J_\beta^\mu(n_{\mu, \max}, n_\nu, n_\rho, n_\sigma)$ benötigt und analog auch für J_β^ν , muss man die μ - und ν -Achse um eins vergrößern.

2. Ergebnisse

2.1. Implementierung des SOMF-Operators

Die Zweielektronenbeiträge der SOC wurden wie in Abschnitt 1.2 beschrieben implementiert. Die Berechnung findet in der Subroutine `tesoc` (`t`wo `e`lectron `s`pin `o`rbit `c`oupling) statt. Die Subroutine `tesoc` wird aus einer weiteren neuen Subroutine `wrap_tesoc` aufgerufen. Diese Subroutine erledigt einige vor- und nachbereitende Arbeiten zur eigentlichen Berechnung der Zweielektronenintegrale. Der Aufbau von `wrap_tesoc` ist wie folgt.

1. Berechne die „spingemittelte“ Dichtematrix.
2. Rufe `tesoc` auf.
3. Expandiere die oberen Dreiecksmatrizen auf vollständige, quadratische, antisymmetrische Matrizen und kopiere sie auf 6 separate Felder (jeweils die \hat{h}_x , \hat{h}_y und \hat{h}_z des Coulomb- und des Austauschanteils getrennt).

Der Coulomb- und der Austauschanteil werden separat abgespeichert, so dass man über eine Eingabeoption bequem nur einen der beiden Anteile oder beide einschalten kann. Im folgenden soll nun grob der Aufbau der Subroutine `tesoc` skizziert werden.

```
Initiiere und organisiere die parallele Berechnung der Integrale  
(SMP oder MPI)
```

```
Vorbereitung des Prescreenings (Bestimmung der maximalen Exponenten  
jeder Schale)
```

```
4 Schleifen über (kontrahierte) i-, j-, k- und l-Schalen
```

```
4 Schleifen über primitive Schalen der kontrahierten Schalen
```

```
Aufstellen der "normalen" Integraltableaus: Ix, Iy, Iz
```

mu- und nu-Dimension um eins vergrößert

Aufstellen der Intermediate

Jmx: dm/dx

Jmy: dm/dy

Jmz: dm/dz (siehe Gleichung 1.150)

Jnx: dn/dx

Jny: dn/dy

Jnz: dn/dz

Zusammensetzen der Integrale:

x-Komponente: $(Jmy*Jnz - Jmz*Jny)*Ix$

y-Komponente: $(Jmz*Jnx - Jmx*Jnz)*Iy$ (siehe Gleichung 1.149)

z-Komponente: $(Jmx*Jny - Jmy*Jnx)*Iz$

Ende der Schleifen über primitive Schalen

Ende der Schleifen über (kontrahierte) Schalen

Kontraktion der Integrale mit der Dichtematrix
und abspeichern auf die Operatoren

Ende der Parallelisierung und Einsammeln der Ergebnisse

Hierbei bezeichnet dm/dx die Intermediate, bei denen χ_μ nach x abgeleitet wird und dn/dx die Intermediate, bei denen χ_ν nach x abgeleitet wird und so weiter. Die Grenzen der Schleifen über die komprimierten Schalen sind dabei wie folgt definiert:

- ishell: von nshell bis 1
- jshell: von ishell bis 1
- kshell: von nshell bis 1
- lshell: von kshell bis 1

wobei nshell die Anzahl der Schalen bezeichnet. Alle Schleifen laufen jeweils von ihrem maximalen Wert abwärts bis zu eins. Dies hängt mit der Parallelisierung zusammen, worauf

weiter unten genauer eingegangen wird. Diese Grenzen stimmen nicht mit den Grenzen für die Berechnung von gewöhnlichen Zweielektronenintegralen überein. Dies ergibt sich daraus, dass die SOMF-Integrale eine geringere Symmetrie aufweisen. Für letztere gilt $(\mu\nu|\rho\sigma) = (\rho\sigma|\mu\nu)$. Dies gilt aber nicht für die SOMF-Integrale, weil dort die links stehenden Funktionen abgeleitet werden und die rechten nicht. Es gibt also jeweils höchstens vier durch die Integralsymmetrie identische Integrale.

Die „normalen“ Tableaus und die Intermediate werden nach den in den Abschnitten 1.2.3 und 1.2.4 vorgestellten Rekursionsformeln gefüllt. Für die Kontraktion der Integrale mit den Dichtematrixelementen wurden ebenfalls modifizierte Varianten schon bestehender Subroutinen angelegt, da diese Kontraktion auf Grund der veränderten Symmetrie etwas anders durchgeführt werden muss.

Für den Coulombanteil wird dies mit der Subroutine `fockj_tesoc` erledigt. Sie ist folgendermaßen aufgebaut.

```
Schleife i=1,idegen
  Schleife j=1,jdegen
    Schleife k=kstart,kende
      Schleife s=sstart,sende
        Gx(i,j)=Gx(i,j)+D(r,s)*((mn|rs))_x
        Gy(i,j)=Gy(i,j)+D(r,s)*((mn|rs))_y
        Gz(i,j)=Gz(i,j)+D(r,s)*((mn|rs))_z
      end Schleife
    end Schleife
  end Schleife
end Schleife
```

Hierbei ist `idegen` und `jdegen` jeweils der Entartungsgrad der *i*- bzw. der *j*-Schale. Die Grenzen für *k* und *s* ergeben sich aus der Position der *k*- bzw. *s*-Schale in der Dichtematrix. Hierbei sind die Matrizen $G[xyz]$ nicht die vollständigen Fockmatrizen. Sie sind sogenannte *Coulombquadrate*, die nur die `idegen*jdegen` Elemente enthalten, auf die in diesem Schritt der Kontraktion zugegriffen wird. Dies geschieht aus Gründen der *Cache-Optimierung*.

Die Kontraktion der Integrale mit den Dichtematrixelementen für den Austauschanteil wird in der Subroutine `kctrct_tesoc` durchgeführt. Ihr Aufbau ist folgender.

```
Schleife i=1,idegen
  Schleife j=1,jdegen
    Schleife k=kstart,kende
      Schleife s=sstart,sende
```

```

v_x/y/z = 3((mn|rs))_x/y/z
G_x/y/z(1,i)=G_x/y/z(1,i)-v_x/y/z*dj(k,j)
G_x/y/z(k,i)=G_x/y/z(k,i)-v_x/y/z*dj(1,j)
G_x/y/z(k,j)=G_x/y/z(k,j)+v_x/y/z*di(1,i)
G_x/y/z(1,j)=G_x/y/z(1,j)+v_x/y/z*di(k,i)
end Schleife
end Schleife
end Schleife
end Schleife

```

Hierbei steht jede Zeile für drei Operationen, eine mit G_x , eine mit G_y und eine mit G_z . Es werden also pro Schleifendurchlauf insgesamt 12 Operationen durchgeführt (zusätzlich noch das Multiplizieren der Integrale mit dem Faktor drei). Hier ergeben sich also pro Komponente G_x, G_y bzw. G_z vier Operationen pro Integral. Die $G_{x/y/z}$ -Matrizen sind hier erneut nicht die vollständigen Fockmatrizen, sondern nur die in diesem Durchlauf benötigten Elemente. Diese bilden in der gesamten Fockmatrix nicht wie beim Coulombanteil ein Quadrat, sondern einen Streifen und heißen aus diesem Grund *Austauschstreifen*. Dasselbe gilt für die Felder d_i und d_j .

Nach der Berechnung des Coulombquadrates und der Austauschstreifen der Fockmatrix werden diese schließlich in den Subroutinen für den Coulombteil (`adddj0_tesoc`) und den Austauschanteil (`cadddk_tesoc`) auf die gesamte Fockmatrix addiert. Dies ist trivial, weswegen hier nicht weiter darauf eingegangen werden soll.

2.1.1. Parallelisierung

Die Berechnung der SOMF-Integrale ist im Vergleich zur restlichen `sopt`-Rechnung recht zeitaufwändig. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, diesen Schritt zu parallelisieren, so dass man auf mehreren Prozessorkernen gleichzeitig rechnen kann, und so die benötigte Zeit verkürzen kann. Die Subroutine `tesoc` ist sowohl mit SMP (**s**ymmetric **m**ulti-**p**rocessing) als auch mit MPI (**m**essage-**p**athing **i**nterface) parallelisiert. Die SMP-Parallelisierung ermöglicht die Verwendung mehrerer Prozessorkerne **innerhalb** eines Rechners, wohingegen MPI die Verwendung von Prozessorkernen, die auf mehrere Rechner verteilt sind, ermöglicht. Die Parallelisierung der Subroutine `tesoc` folgt einem schon für andere Subroutinen verwendeten Paradigma^[37].

Beide Parallelisierungsmethoden sind sehr ähnlich aufgebaut und werden hier somit zusammen erklärt, wobei auf die spezifischen Unterschiede nicht genauer eingegangen werden soll. Bei parallelen Rechnungen gibt es pro verwendetem Prozessorkern einen Prozess. Bei

SMP werden die Prozess intermediär gestartet, wohingegen bei MPI alle Prozesse von Anfang an gestartet werden und komplett das Programm durchlaufen. Einer dieser Prozesse wird Master, alle anderen Arbeiter genannt. Der Aufbau ist dann in etwa Folgender.

```
if (smp) then
  Zweige die Arbeiterprozesse ab
else if (mpi) then
  Sage den Arbeiterprozessen, dass sie die Subroutine
  tesoc bearbeiten sollen
endif

if (Master) then
  Verteile Arbeit an die Arbeiter
else if (Arbeiter) then
  - Erfrage Arbeit von master
  - Erledige Arbeit
endif

if (Master) then
  Sammle Ergebnisse ein
else if (Arbeiter) then
  Sende Ergebnis an den Master

  if (smp) then
    Beende Prozess
  else if (mpi) then
    Beende tesoc
  endif
endif
```

Man sieht also, dass man nur drei kurze Blöcke in die Subroutine einfügen muss, um eine parallele Berechnung zu gewährleisten. Am Anfang müssen die Arbeiter erzeugt oder herbeigerufen werden. Dann schließlich verteilt während der Berechnung der Integrale der Masterprozess Aufgaben an die Arbeiter und diese bearbeiten sie. Am Ende, wenn alle Integrale berechnet sind, werden die Ergebnisse gesammelt und aufaddiert.

Wichtig für eine effektive Parallelisierung ist eine gute *Lastverteilung*. Diese ist dann gut, wenn alle Arbeiter in etwa gleich viel Arbeit zu erledigen haben. Denn so erhält man die

maximale Beschleunigung durch die Parallelisierung. Um eine gute Lastverteilung zu erreichen, ist es wichtig, die zeitaufwändigen Aufgaben am Anfang zu verteilen. Sonst kann es vorkommen, dass ein Arbeiter die letzte Aufgabe annimmt, während die anderen schon fast fertig sind. Wenn diese letzte Aufgabe sehr viel Zeit benötigt, sind alle bis auf einen Arbeiter lange untätig.

In diesem Fall bestehen die Aufgaben darin, die Intergrale für ein bestimmtes Schalenpaar `ishell`, `jshell` zu berechnen. Dies ist auch der Grund dafür, weswegen die Schleifen über die kontrahierten Schalen rückwärts laufen. Die Schalen sind so sortiert, dass zuerst die s-Schalen kommen, dann die p-Schalen, dann die d-Schalen und so weiter. Die Schalen, die zuletzt in der Liste kommen, sind also die rechenaufwändigsten. Arbeitet man die Liste also rückwärts ab, so werden die zeitaufwändigen Aufgaben zuerst erledigt, was eine gute Lastverteilung gewährleistet.

2.1.2. Ergebnisse

Um die Auswirkung der Zweielektronenintegrale auf die magnetische Anisotropie zu untersuchen, wurden Testrechnungen an der Reihe der Dichalcogenide O_2 , S_2 , Se_2 und Te_2 durchgeführt. Diese bieten sich für solche Testrechnungen an, da es kleine Testmoleküle sind, bei denen die Rechnungen nur sehr kurze Zeit benötigen. In dieser homologen Reihe wird die Masse immer größer, so dass auch die SOC-Effekte immer größer werden und somit dieser Einfluss untersucht werden kann. Außerdem gibt es für alle Beispiele experimentelle D-Werte, mit denen man die berechneten Werte vergleichen kann.

Der jeweilige Abstand der beiden Atome voneinander ist folgender Quelle^[38] entommen. Für die Moleküle O_2 bis Se_2 wurde jeweils die QZVPP-Basis verwendet^[39,40]. Für Tellur wurde eine modifizierte Version der Huzinaga-Klobukowski-Basis^[41] verwendet, bei der eine steile p-Funktion so wie zwei Polarisationsfunktionen (d und f) hinzugefügt wurde und die neu kontrahiert wurde. Die Basis befindet sich im Anhang. Für die DKH-Rechnungen wurden die Basissätze komplett dekontrahiert, wobei Exponenten, die zu nahe beieinanderlagen, weggestrichen wurden, um eine (nahezu) lineare Abhängigkeit zu vermeiden. Auch die dekontrahierten Basen sind im Anhang zu finden.

Für die Rechnungen wurden verschiedene Operatoren verwandt, jeweils ausgehend von ZORA und Douglas-Kroll-Hess vierter Ordnung (DKH4). Beide Operatoren sind in der vorliegenden Version von TURBOMOLE mit einem Modellpotential (MP) implementiert. Hierbei wird als Dichte zur Berechnung der Coulomb- und Austauschbeiträge eine Superposition der Dichten der einzelnen Atome verwendet. Für den Austauschanteil wird dabei jedoch nur eine lokale DFT-Näherung verwandt. Die ZORA- und DKH-Rechnungen lassen sich aber auch

ohne dieses Modellpotential verwenden, womit man dann nur Einelektronenanteile miteinander bezieht.

Es wurden schließlich folgende Kombinationen ausgewählt:

- Nur Kernanteile.
- Kernanteile und SOMF-Zweielektronenbeiträge.
- Kernanteile und SOMF-Coulombbeitrag.
- Kernanteile und Zweielektronenbeiträge aus dem Modellpotential.
- Kernanteile und Coulombbeitrag aus dem Modellpotential.
- Kernanteile, Coulombbeitrag aus dem Modellpotential und SOMF-Austauschanteil.
- Kernanteile und Coulombbeitrag aus dem Modellpotential. Austauschanteil des Austausch-Korrelations-Funktional mit -2 multipliziert: $-2V(\text{Ex})$.

Tab. 2.1.: Axiale MAE-Parameter der Dichalcogenide in cm^{-1} aus DKH4-Rechnungen.

| | O ₂ | S ₂ | Se ₂ | Te ₂ |
|----------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Kern | 2.04 | 13.3 | 266.6 | 1255.0 |
| 2e(SOMF) | 0.86 | 8.67 | 214.5 | 1078.5 |
| Coulomb(SOMF) | 1.21 | 9.97 | 228.0 | 1124.7 |
| 2e(MP) | 1.36 | 10.5 | 233.9 | 1149.2 |
| Coulomb(MP) | 1.21 | 10.0 | 229.1 | 1134.4 |
| C(MP)+Ex(SOMF) | 0.86 | 8.69 | 215.6 | 1087.9 |
| -2V(Ex) | 0.95 | 9.05 | 220.0 | 1106.1 |
| Experiment | 2.87 ^[42] | 11.8 ^[43] | 255.0 ^[43] | 987.5 ^[43] |
| Exp - ssdip | 1.84 | 11.2 | 215.5 | 1087.8 |

Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in den Tabellen 2.1 und 2.2 zusammengefasst. Zuerst einmal sieht man, dass die Ergebnisse, die nur mit dem Kernpotential erhalten wurden, sehr viel höher sind als die, bei denen auch der Coulombanteil (und der Austauschanteil) miteinbezogen wurden. Dies ist verständlich, da der Coulombanteil die Kernladung abschirmt, und somit werden die Ergebnisse kleiner.

deutlich zwischen beiden Methoden. Der Austauschanteil aus dem Modellpotential ist dem Coulombteil stets entgegengerichtet und kompensiert diesen also bis zu einem gewissen Maße. Der Austauschanteil des SOMF-Operators hingegen trägt immer das gleiche Vorzeichen wie der Coulombanteil, verstärkt diesen also noch. Dies sieht man daran, dass 2e(SOMF) und 2e(MP) deutlich unterschiedliche Werte liefern. Kombiniert man jedoch den

Tab. 2.2.: Axiale MAE-Parameter der Dichalcogenide in cm^{-1} aus ZORA-Rechnungen.

| | O ₂ | S ₂ | Se ₂ | Te ₂ |
|----------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Kern | 2.00 | 13.3 | 215.2 | 1231.3 |
| 2e(SOMF) | 0.83 | 8.63 | 171.6 | 1059.6 |
| Coulomb(SOMF) | 1.18 | 9.94 | 182.3 | 1103.5 |
| 2e(MP) | 1.37 | 10.5 | 190.7 | 1114.4 |
| Coulomb(MP) | 1.22 | 9.97 | 187.0 | 1099.1 |
| C(MP)+Ex(SOMF) | 0.87 | 8.67 | 176.2 | 1056.1 |
| -2V(Ex) | 0.96 | 9.04 | 178.3 | 1077.7 |
| Experiment | 2.87 ^[42] | 11.8 ^[43] | 255.0 ^[43] | 987.5 ^[43] |
| Exp - ssdip | 1.84 | 11.2 | 215.5 | 1087.8 |

Coulomteil aus dem Modellpotential mit dem Austauschanteil aus dem SOMF-Operator, so erhält man fast denselben Wert wie mit 2e(SOMF). Das falsche Vorzeichen des Austauschanteils kann man auch damit ausgleichen, dass man den Austauschanteil des Austausch-Korrelations-Funktional mit -2 multipliziert (-2V(Ex)-Näherung).^[33] In den Tabellen 2.2 und 2.1 sieht man, dass dieser Operator eine gute Annäherung an den vollständigen SOMF-Operator ist, ohne die SOMF-Integrale berechnen zu müssen.

Beim Sauerstoffmolekül liegt bereits der Wert nur mit dem Kernpotential zu niedrig. Daraus folgt auch, dass die Werte mit Zweielektronenanteilen den experimentellen Wert extrem unterschätzen. Dies liegt jedoch daran, dass bei O₂ der spin-dipolare Anteil zur Nullfeld-aufspaltung sehr groß ist. In den Tabellen 2.1 und 2.2 sind in der letzten Zeile von den experimentellen Werten die berechneten spin-dipolaren Beiträge abgezogen, so dass man sie besser mit den berechneten reinen SOC-Beiträgen vergleichen kann. Hier zeigt sich nun, dass die reinen Kernanteile den experimentellen Wert überschätzen und die Hinzunahme der Zweielektronenbeiträge den Wert dann schließlich unterschätzt. Bei den schwereren Elementen sind die spin-dipolaren Beiträge so gering, dass sie nicht weiter diskutiert werden.

Bei S₂ liegen die Kernpotential-Ergebnisse über dem experimentellen Wert. Die Ergebnisse mit dem SOMF-Zweielektronenanteil liegen jedoch unter dem experimentellen Wert. Hier trifft man den experimentellen Wert am besten, wenn man nur den Coulombanteil verwendet. Bei Se₂ zeigen die DKH-Werte dieselbe Tendenz wie bei S₂. Die ZORA-Ergebnisse jedoch sind alle zu niedrig. Bei Te₂ schließlich überschätzen alle Rechenergebnisse den experimentellen Wert. Hier trifft man diesen also am besten, wenn man sowohl den Coulomb- also auch den (SOMF-)Austausch-Anteil verwendet.

Insgesamt ist es schwer, allgemeine Tendenzen zu erörtern, ob die Ergebnisse mit dem Zweielektronenanteil oder ohne ihn näher an den experimentellen Werten liegen. Hier gibt es verschiedene Effekte, die zu beachten sind. Von O₂ zu Te₂ werden auch SOC-Effekte höherer Ordnung immer wichtiger. Um diese zu betrachten, müssten 2c-Rechnungen durchgeführt

werden. Für diese ist der SOMF-Anteil jedoch nicht implementiert. Außerdem wurde Te_2 mit einer kleineren Basis berechnet.

Allgemein jedoch scheint es so, dass die mit der QZVPP-Basis erhaltenen Ergebnisse die MAE eher unterschätzen. Aus diesem Grund liefert die Miteinbeziehung der Zweielektronenteile Ergebnisse, die weiter von dem experimentellen Wert abweichen. Dennoch sollten diese Ergebnisse *physikalisch* genauer sein, und die Kernpotentialergebnisse liefern nur auf Grund der Fehlerkompensation „bessere“ Ergebnisse.

2.1.3. Effizienz der Parallelisierung

Schließlich sollte noch untersucht werden, wieviel Prozent der Dauer einer `sopt`-Rechnung der SOMF-Schritt ausmacht und vor allen Dingen, wie effizient die Parallelisierung ist. Zu diesem Zweck sind die Dichalcogenide jedoch zu klein. Selbst Te_2 benötigt auf 16 Kernen lediglich 28 Sekunden. Aus diesem Grund wurde als größeres Testsystem der Klassiker der Einzelmolekülmagnete $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$ ausgewählt^[1]. Es wurde dieselbe Geometrie verwandt, wie in einer Veröffentlichung von van Wüllen^[9]. Diese wurde dort aus der Kristallstruktur entnommen, wobei die Position der H-Atome auf DFT-Niveau nachoptimiert worden war. Es wurde das BP86-Funktional verwandt. Für die Mangan- und Sauerstoffatome wurde die TZVP-Basis^[44] und für die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome die SVP-Basis^[45]-Basis verwandt.

Für die folgenden `sopt`-Rechnungen wurde das PBE0-Funktional verwendet. Dieselben Basissätze fanden Verwendung, wobei am Manganatom eine für ZORA speziell kontrahierte TZVP-Basis verwandt wurde.^[9]

Die Testrechnungen wurden auf Intel Xeon E5-2670-Prozessoren mit 16 Prozessorkernen durchgeführt. Für die SMP-Testrechnungen wurde nur *ein* solcher Prozessor verwendet, wobei immer nur eine bestimmte Anzahl der Kerne verwendet wurde. Für die MPI-Rechnungen wurden bis zu 8 dieser Prozessoren gemeinsam verwendet.

Tab. 2.3.: CPU- und Wall-Zeiten der SOMF-Subroutine in Abhängigkeit der verwendeten Kerne (MPI) und die erreichte Beschleunigung. Rechnungen mit PBE0.

| #Kerne | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| CPU [h] | 32.6 | 32.8 | 33.5 | 34.1 | 34.9 | 35.3 | 35.8 | 35.8 |
| CPU/CPU _{ges} | 66.4% | 66.4% | 66.3% | 66.3% | 66.3% | 66.2% | 66.1% | 66.0% |
| Wall [h] | 16.3 | 8.20 | 5.59 | 4.27 | 3.49 | 2.95 | 2.56 | 2.24 |
| Wall/Wall _{ges} | 66.3% | 66.1% | 66.0% | 65.8% | 65.7% | 65.6% | 65.3% | 65.2% |
| Beschleunigung | 2.0 | 4.0 | 6.0 | 8.0 | 10.0 | 12.0 | 14.0 | 16.0 |

Man sieht, dass die benötigte CPU-Zeit für alle Rechnungen in etwa gleich ist. Es gibt kleine Schwankungen, die aber kaum ins Gewicht fallen. Weiterhin sieht man, dass die Berechnung

Tab. 2.4.: CPU- und Wall-Zeiten der SOMF-Subroutine in Abhängigkeit der verwendeten Kerne (MPI) und die erreichte Beschleunigung. Rechnungen mit PBE0.

| #Kerne | 16 | 32 | 48 | 64 | 80 | 96 | 112 | 128 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| CPU [h] | 35.8 | 37.0 | 36.6 | 36.5 | 36.2 | 36.3 | 36.2 | 36.2 |
| CPU/CPU _{ges} | 65.8% | 66.1% | 66.0% | 66.0% | 66.0% | 65.8% | 65.8% | 65.7% |
| Wall [h] | 2.24 | 1.17 | 0.77 | 0.58 | 0.47 | 0.39 | 0.34 | 0.29 |
| Wall/Wall _{ges} | 64.8% | 61.8% | 59.7% | 57.7% | 55.4% | 54.0% | 52.4% | 51.5% |
| Beschleunigung | 16.0 | 31.7 | 47.3 | 62.7 | 77.8 | 93.0 | 107.8 | 122.6 |

der SOMF-Integrale etwa zwei Drittel der gesamten CPU-Zeit ausmachen. Das restliche Drittel wird von dem iterativen Lösen des CHF-Systems dominiert. Wenn man Rechnung mit reinen Dichtefunktionalen durchführt, bei denen der CHF-Schritt wegfällt, sollte die Subroutine `tesoc` fast die gesamte Rechenzeit ausmachen.

Man sieht durch die Parallelisierung eine sehr gute Beschleunigung. Bei bis zu 16 Prozessoren wird eine Beschleunigung von 16 beobachtet, was genau der theoretisch möglichen Beschleunigung entspricht. Bei größerer Anzahl an Kernen liegt die tatsächliche Beschleunigung etwas unter der theoretischen Beschleunigung. Weiterhin sieht man, dass mit steigender Kernanzahl der prozentuale Anteil der Wall-Zeit, die für die Berechnung der SOMF-Integrale verwandt wird, immer weiter abnimmt. Dies ist dadurch zu erklären, dass es im gesamten `sopt`-Programm auch serielle, nicht parallelisierte Anteile gibt. Während die parallelisierten Teile immer schneller ablaufen, benötigen letztere immer die gleiche Zeit. Somit verschieben sich die prozentualen Anteile.

Um die Effektivität der Parallelisierung zu visualisieren, wurde die effektive Beschleunigung (S^{eff}) bestimmt als Quotient aus tatsächlicher Beschleunigung (S^{tats}) und theoretischer Beschleunigung (S^{theo}).

$$S^{\text{eff}} = \frac{S^{\text{tats}}}{S^{\text{theo}}} * 100\% \quad (2.1)$$

In Abbildung 2.1 ist S^{eff} in Abhängigkeit von der Anzahl der verwendeten Prozessorkerne aufgetragen.

Man sieht, dass die effektive Beschleunigung mit steigender Prozessoranzahl sinkt, was schon aus den Tabellen 2.3 und 2.4 erkennen konnte. Dennoch sinkt die effektive Parallelisierung auf lediglich 95%, was bedeutet, dass die Parallelisierung sehr effektiv ist. Es gibt mehrere Erklärungen für diesen Abfall der Effektivität. Einerseits können nicht-parallelisierte Anteile in `tesoc` eine Rolle spielen, da diese eben nicht schneller werden bei Vergrößerung

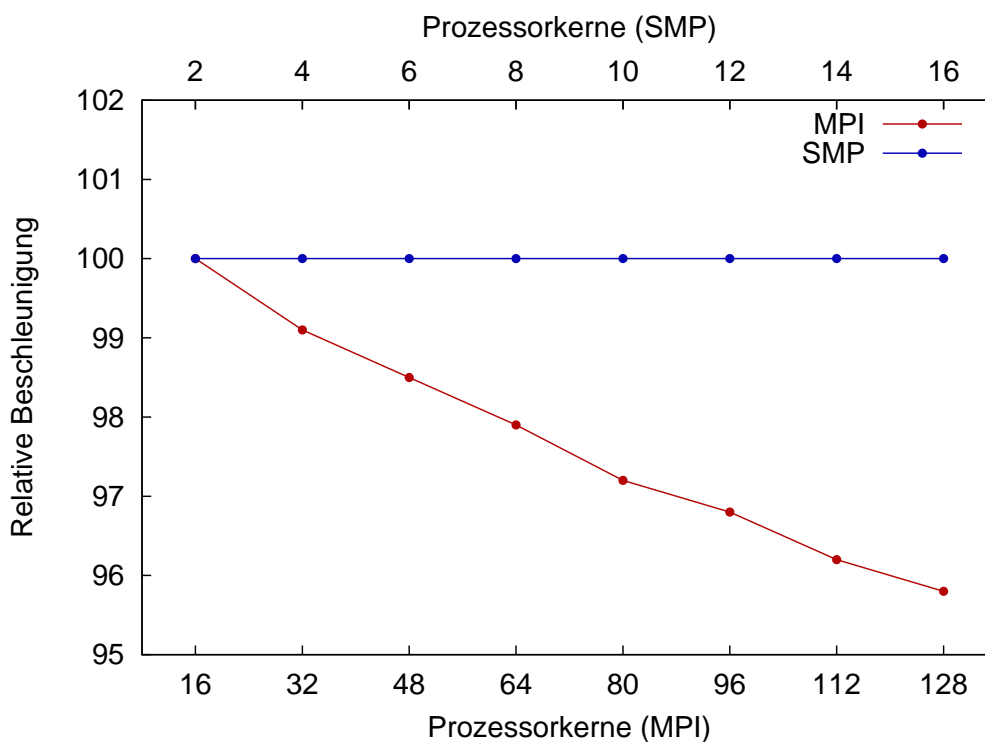


Abb. 2.1.: Effektive Beschleunigung der SOMF-Routine in Abhängigkeit der Anzahl der verwendeten Prozessorkerne. Rechnungen an $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$ mit PBE0.

der Prozessoranzahl und somit einen immer größeren Teil ausmachen. Diese nicht-parallelen Anteil sollten in `tesoc` jedoch nur einen verschwindend geringen Teil ausmachen.

Wahrscheinlicher ist, dass bei großer Prozessoranzahl die Lastverteilung nicht mehr perfekt funktioniert. Bei einer bestimmten Molekülgröße ist es ab einer bestimmten Anzahl von Arbeitern nicht mehr möglich, allen Arbeitern genau gleich viel Arbeit zu geben. Es gibt also für jedes System eine gewisse maximale Anzahl an Prozessoren, ab der, wenn man sie überschreitet, die Parallelisierung nicht mehr sehr effektiv ist.

Alles in allem ist die Parallelisierung jedoch in dem hier verwendeten Bereich verwendeter Prozessorkerne sehr effektiv. Durch die Parallelisierung lassen sich also auch große Moleküle in relativ kurzer Zeit berechnen, was die Menge der Moleküle, die auch unter Miteinbeziehung der Zweielektronenintegrale untersucht werden können, sehr groß gestaltet.

2.2. Implementierung von EITs mittels lokalisierter Orbitale

In Abschnitt 1.1.7.3 wurde bereits gezeigt, dass man bei der Verwendung lokalisierter Orbitale bequem Einzelionentensoren aus MAE-Rechnungen extrahieren kann, wenn die lokalisierten Orbitale den einzelnen Spinzentren zugeordnet werden können. Eine solche Methode der Generierung von EITs wurde im Laufe der vorliegenden Arbeit in das Programm `sopt` eingebaut.

Es ist sehr ineffizient, die Coupled-Hartree-Fock-Gleichungen, die bei der Verwendung von Funktionalen mit HF-Austausch auftauchen, in der Basis der lokalisierten Orbitale zu lösen. Aus diesem Grund wurde hier eine andere Strategie gewählt. Die eigentliche Rechnung wird komplett in der Basis der kanonischen Orbitale durchgeführt, jedoch wird die Transformationsmatrix \mathbf{X} aufgestellt, die die kanonische Basis in die lokalisierte Basis transformieren würde.

Mit Hilfe von \mathbf{X} können dann die \mathbf{h} - und die \mathbf{U} -Matrizen in die lokalisierte Basis transformiert werden. Aus $\tilde{\mathbf{h}}$ und $\tilde{\mathbf{U}}$ können dann die EITs extrahiert werden. Im Detail läuft der Algorithmus dann wie folgt ab. Zuerst führt man eine `dscf`-Rechnung in der kanonischen Basis durch und startet danach eine `sopt`-Rechnung mit folgendem Ablauf:

1. Start in kanonischer Basis.
2. Die kanonischen Orbitale werden auf einem zusätzlichen Feld gespeichert als Sicherungskopie.
3. Die Orbitale werden lokalisiert und die Transformationsmatrix wird gespeichert.
4. Die kanonischen Orbitale werden von der Sicherungskopie wiederhergestellt und der Rest der Rechnung (CHF) wird in kanonischen Orbitalen durchgeführt.
5. \mathbf{h} und die \mathbf{U} werden transformiert und die EITs werden extrahiert.

2.2.1. Zuordnung der lokalisierten Orbitale zu den Spinzentren

Um aus den Einzelorbitaltensoren (EOT) schließlich die Einzelionentensoren zu erhalten, braucht man noch eine Möglichkeit, die lokalisierten Orbitale den Spinzentren zuzuordnen. Die erste Version eines solchen Zuordnungsschemas zog folgende Parameter in Betracht:

- die beiden Atome, die am nächsten am Schwerpunkt des Orbitals sind (Z_1 und Z_2)
- die jeweiligen Abstände der Atome vom Schwerpunkt des Orbitals, gewichtet mit dem Abstand der Atome voneinander (r_1 und r_2)

Die Zuordnung zu den Spinzentren erfolgt dann nach folgendem Muster:

Rumpfelektronen($r_1 \approx 0, r_2 \approx 1$): In diesem Fall ist das Orbital fast genau an einem Atom zentriert. Somit ist dieses Orbital klar diesem Atom zuzuordnen und entspricht *Kern-elektronen*. Ist Z_1 ein Spinzentrum (also in unserem Fall meist ein Metallzentrum), werden die zugehörigen EOTs diesem Spinzentrum zugeordnet. Ist Z_1 kein Spinzentrum, werden die EOTs verworfen.

Bindungselektronen($0 \leq r_1 \leq 1, 0 \leq r_2 \leq 1, r_1 + r_2 \approx 1$): In diesem Fall ist das Orbital zwischen zwei Zentren lokalisiert. Solche Orbitale sind also *Bindungsorbitale*. Auch deren Zuordnung kann einfach vorgenommen werden. Ist entweder Z_1 oder Z_2 ein Spinzentrum, so werden die EOTs dem Spinzentrum zugeordnet. Ist weder Z_1 noch Z_2 ein Spinzentrum, so werden die EOTs verworfen. Der Fall, dass sowohl Z_1 als auch Z_2 ein Spinzentrum ist, wenn also eine Metall-Metall-Bindung vorliegt, ist im derzeitigen Programm noch nicht berücksichtigt, da solche Fälle bisher nicht untersucht werden. Hier müsste man das Schema noch erweitern, wie man solche Orbitale zuordnen kann.

freie Elektronenpaare($0 \leq r_1 \leq 1, 0 \leq r_2 \leq 1, r_1 + r_2 > 1$): Der Schwerpunkt dieser Orbital liegt wie auch im zweiten Fall nicht genau auf einem Atom. Allerdings liegt er auch nicht **zwischen** Z_1 und Z_2 , sondern er liegt näher an Z_1 , zeigt aber von Z_2 weg. Dieser Fall wird *freien Elektronenpaaren* zugeordnet.

In vielen Fällen liefert dieses Zuordnungsschema zufriedenstellende Ergebnisse. Es gibt jedoch auch Moleküle, bei denen es nicht mehr funktioniert. Dies liegt an der Zuordnung der Bindungselektronen nur über die Abstände. Als Beispiel soll hier ein Metallatom mit einem Hydroxoliganden dienen (siehe dazu Bild a) in Abbildung 2.2). Hierbei sollen die beiden Elektronen den Schwerpunkt des Orbitals darstellen, das im wesentlichen ein zum Metallatom gerichtetes freies Elektronenpaar des Sauerstoffs ist.

In diesem Fall sind beide Bedingungen ($0 \leq r_1 \leq 1, 0 \leq r_2 \leq 1$ sowie $r_1 + r_2 \approx 1$) erfüllt, allerdings ist der zweitnächste Nachbar Z_2 **nicht** das Metallatom, sondern das Wasserstoffatom. Dieses Orbital würde also nicht dem Metallzentrum zugeordnet, hat aber meist einen deutlichen Beitrag zum gesamten MAE-Tensor.

Eine Möglichkeit, dieses Problem zu lösen, wäre es, alle freien Elektronenpaare der ersten Koordinationssphäre eines Spinzentrums diesem Spinzentrum zuzuordnen. In Abbildung 2.2 Teil a) würde dies das Problem lösen. Wenn man sich jedoch einen mehrkernigen Metallkomplex mit einem verbrückendem Oxoliganden betrachtet, so wird ersichtlich, dass dies hier nicht angewandt werden kann, denn dann würden die Bindungselektronen des Oxoliganden doppelt gezählt werden. Der chemisch intuitive Zugang hier wäre es, jedem Spinzentrum **ein** Bindungsorbital zuzuordnen.

Dieser Fall taucht zum Beispiel in dem von uns untersuchten zweikernigen Chromkomplex $[\text{LCr}(\text{OH})_3\text{CrL}]\text{X}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = 1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazanonan}$, $\text{X}=\text{I}$ oder ClO_4) auf.^[46]

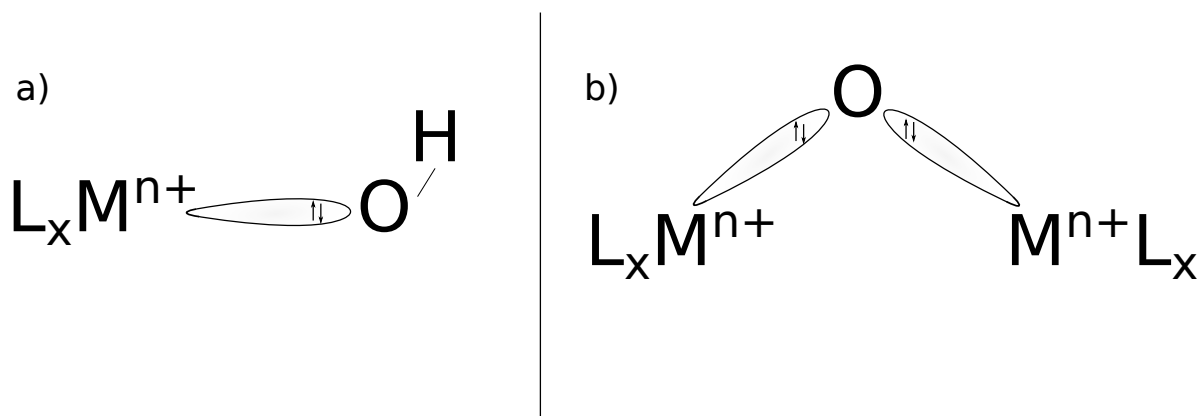


Abb. 2.2.: Darstellung der Bindungsorbitale zwischen Metallion und Sauerstoffligand a) Metallkomplex mit Hydroxoligand; b) zweikerniger Metallkomplex mit verbrückendem Oxoligand.

Dieses Problem lässt sich lösen, wenn man neben den Abständen auch Winkel als Kriterium hinzunimmt. Bei allen Bindungselektronen (mit dem Schwerpunkt O) werden alle Nachbarn (N_i) ermittelt und jeweils die Verbindungsachse zwischen dem Atom, das am nächsten zum Orbitalschwerpunkt ist (Z_1), und seinen Nachbarn. Wenn das Bindungsorbital in etwa auf der Verbindungsachse zwischen dem Metall und dem Liganden liegt, wird es diesem Metallzentrum zugeordnet. Dies läuft wie folgt ab:

- bestimme Z_1 und alle N_i
- bestimme alle Winkel $\angle N_i O Z_1$
- wenn der kleinste Winkel für $N_i = \text{Spinzentrum}$ ist, und dieser Winkel $\alpha < 60^\circ$ ($\cos(\alpha) > 0.5$) ist, dann wird das Orbital diesem Spinzentrum zugeordnet

Letztendlich wurde also folgendes Zuordnungsschema programmiert. Die Kernelektronen werden den Spinzentren wie oben beschrieben zugeordnet. Die Bindungselektronen werden den Metallzentren über die Abstände und die Winkel zugeordnet. Alle anderen Orbitale werden nicht zur Berechnung der EITs verwendet.

Die Berechnung von EITs kann einfach angefordert werden, wenn in der Datei `control` folgende Zeile vorhanden ist:

```
$sopt on= <sz1> <sz2> ... <szn>
```

wobei man für `<sz1>` bis `<szn>` jeweils die Nummer des Zentrums eingibt, für das man den EIT berechnen möchte. Dann können mit `sopt` alle EITs in einer Rechnung bestimmt werden.

2.2.2. Beispielrechnungen

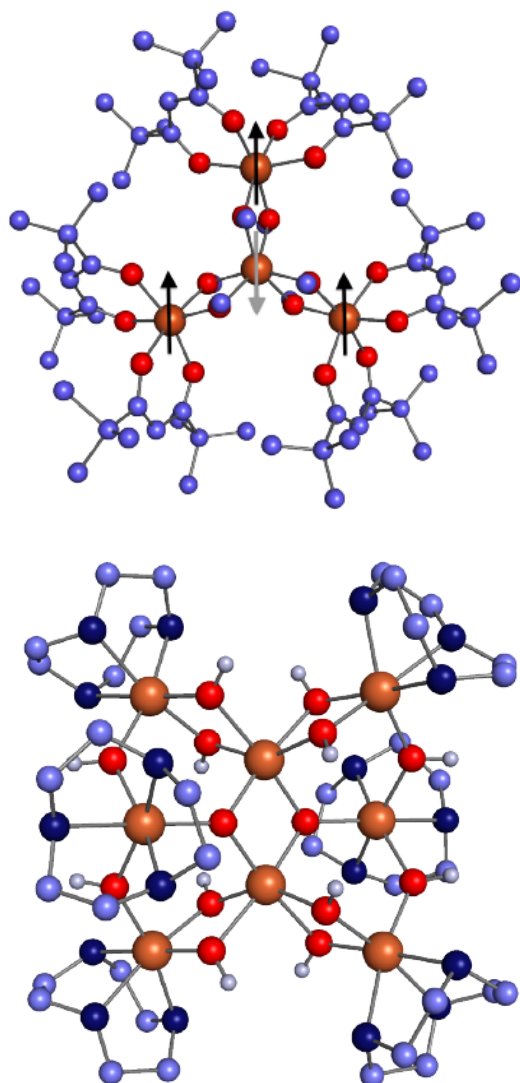


Abb. 2.3.: Vereinfachte Darstellung der Moleküle Fe_4 und Fe_8 .^[30]

ten.^[30] Aufgrund der schon vorhandenen Daten eignen sich diese Moleküle also sehr gut, da somit einerseits die Additivität der EITs getestet werden kann, andererseits jedoch kann die schließlich resultierende magnetische Anisotropie sowohl mit früheren Rechnungen wie auch mit experimentellen Werten verglichen werden.

Die untersuchten Komplexe sind

- $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{salox})_6(\text{EtOH})_4]^{[5]}(\text{Mn}_6\text{H})$ (salox=Salicylaldoxim-Dianion)

Es wird noch ein Kriterium benötigt, mit dem man evaluieren kann, ob die berechneten EITs zufriedenstellende Ergebnisse liefern. Experimentell sind EITs leider nicht sehr gut zugänglich. Es soll jedoch geprüft werden, ob die Summe der EITs aller Spinzentren möglichst genau den gesamten ZFS-Tensor wiedergibt. Dafür wurde von Eva Kessler ein Maß eingeführt:^[46]

$$\Delta = \sqrt{\frac{\sum_{\kappa\lambda} (D_{\kappa\lambda}^{\text{Summe}} - D_{\kappa\lambda})^2}{\sum_{\kappa\lambda} D_{\kappa\lambda}^2}} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

hierbei laufen κ und λ über x, y, z , $\mathbf{D}^{\text{Summe}}$ ist die Summe der EITs aller Spinzentren und \mathbf{D} ist der Gesamtensor. Als Grenze für ein zufriedenstellendes Ergebnis wurde 5% vorgeschlagen. Weiterhin soll ein besonderes Augenmerk darauf gerichtet werden, ob den Metallzentren die korrekte Anzahl an Bindungselektronenpaaren zugeordnet wird, also ob diese Anzahl mit der Koordinationszahl übereinstimmt.

Als Testmoleküle wurden vier Moleküle ausgewählt, die bereits in der Diplomarbeit von Eva Kessler vorgestellt und untersucht wurden, dort jedoch mit der Methode, die SOC an einigen Metallzentren auszuschalten.

- $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{salox})_6(\text{MeOH})_4]^{[47]}(\text{Mn}_6\text{Me})$
- $[\text{Fe}_4(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3)_2(\text{dpm})_6]^{[4]}(\text{Fe}_4)$ (dpm=Dipivaloylmethan)
- $[\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]^{+ [2]}(\text{Fe}_8)$ (tacn=1,4,7-Triazacyclononan)

Diese Komplexe sind schematisch in den Abbildungen 2.3 und 2.4 dargestellt.

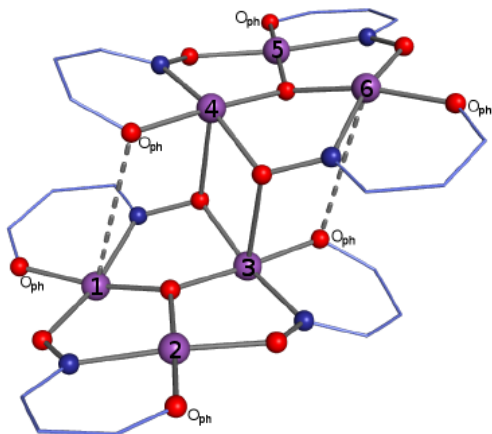


Abb. 2.4.: Vereinfachte Darstellung des Moleküles $\text{Mn}_6^{[30]}$

Für die Rechnungen wurden dieselben Geometrien verwendet wie in der Diplomarbeit von Eva Kessler. Diese wurden dort optimiert unter Verwendung des Berny-Algorithmus^[48], implementiert im Programmpaket GAUSSIAN03^[49]. Die DFT-Energien sowie die Gradienten wurden mit dem TURBOMOLE-Programmpaket berechnet. Verwendet wurde das BP86-Funktional^[50,51] sowie der TZVP-Basissatz^[44]. Außerdem fand die RI-Methode Anwendung^[52].

Für die störungstheoretische Berechnung der ZFS-Parameter durch das Programm `sopt` wurden zum Vergleich die Funktionale BP86, PBE^[53], B3LYP^[50,54-56] sowie PBE0^[57,58] verwendet. Wiederum fand der TZVP-Basissatz Anwendung. Die Rechnungen wurden mit dem ZORA-Operator durchgeführt.

In Tabelle 2.5 sind die Ergebnisse der Testrechnungen dargestellt. Dort findet sich der axiale MAE-Parameter der Systeme berechnet sowohl mit lokalisierten Orbitalen, als auch mit der bereits bekannten Methode, die SOC an einigen Zentren auszuschalten. Weiterhin ist die prozentuale Abweichung der Summe der EITs vom Gesamtensor angegeben. Zum Vergleich sind auch die experimentellen Werte angegeben.

Zunächst lässt sich feststellen, dass die errechneten Parameter sehr ähnlich für beide Methoden sind. Bis auf Fe_8 gibt es zwischen beiden Methoden kaum Unterschiede. Hier sind für beide Methoden fast alle Abweichungen unter 5%, was dafür spricht, dass sie gute Werte liefern. Lediglich für Fe_4 sind die Abweichungen bei der Verwendung lokalisierter Orbitale etwas höher. Dies ist aber nicht dramatisch und die berechneten MAE-Werte sind dennoch im Rahmen der zu erwartenden Genauigkeit.

Im Fall von Fe_8 sind die Abweichungen größer als bei den anderen Molekülen. Allerdings wurde bereits in der Diplomarbeit von Eva Kessler festgestellt, dass dieses Molekül nur schlecht mit Einzelionentensoren beschrieben werden kann. Besonders evident wird dies,

wenn man die starke Abhängigkeit davon betrachtet, wieviel exakter Austausch dem Austauschfunktional zugemischt wird. Dieses Problem wird auch durch die Verwendung lokalisierter Orbitale nicht gelöst. Dies war aber auch nicht das Hauptaugenmerk dieser neuen Methode. Interessant ist, dass die Abweichung bei der Methode der lokalisierten Orbitale recht niedrig ist und teilweise sogar unter der 5%-Schwelle ist. Im Vergleich dazu sind die Abweichungen bei der Methode des Ausschaltens einzelner Spinzentren sehr groß. Die Additivität der Einzelionenbeiträge ist also bei der neuen Methode besser gewährleistet.

Tab. 2.5.: Axiale MAE Parameter: EITs über lokalisierte Orbitale und über das Ausschalten der SOC an einigen Atomen, die Abweichung nach Gl. 2.2, experimentelle Werte. Angaben in K.

| | BP86 | | | | PBE | | | | exptl. |
|---------------------|-----------------|----------|---------------|-----------------|-----------------|----------|---------------|-----------------|--------|
| | lokal. Orbitale | | ausschalten | | lokal. Orbitale | | ausschalten | | |
| | D^{MAE} | Δ | $D^{MAE[30]}$ | $\Delta^{[30]}$ | D^{MAE} | Δ | $D^{MAE[30]}$ | $\Delta^{[30]}$ | |
| Fe ₄ | -13.9 | 6,8% | -13.0 | 4% | -14.3 | 6,6% | -13.3 | 5% | -14.4 |
| Fe ₈ | -17.8 | 5.1% | -14.7 | 24% | -18.6 | 4.3% | -15.2 | 24% | -27.4 |
| Mn ₆ -H | -29.9 | 3.9% | -29.0 | 1% | -30.2 | 3.8% | -29.4 | 1% | -42.7 |
| Mn ₆ -Me | -30.0 | 3.6% | -29.0 | 1% | -30.4 | 3.5% | -29.3 | 1% | -24.6 |

| | B3LYP | | | | PBE0 | | | | exptl. |
|---------------------|-----------------|----------|---------------|-----------------|-----------------|----------|---------------|-----------------|--------|
| | lokal. Orbitale | | ausschalten | | lokal. Orbitale | | ausschalten | | |
| | D^{MAE} | Δ | $D^{MAE[30]}$ | $\Delta^{[30]}$ | D^{MAE} | Δ | $D^{MAE[30]}$ | $\Delta^{[30]}$ | |
| Fe ₄ | -12.8 | 4.2% | -11.6 | 5% | -9.8 | 4.2% | -8.9 | 5% | -14.4 |
| Fe ₈ | 7.8 | 6.0% | 8.6 | 20% | 5.6 | 7.3% | 6.3 | 17% | -27.4 |
| Mn ₆ -H | -36.4 | 1.7% | -35.9 | 1% | -34.4 | 1.5% | -34.0 | 1% | -42.7 |
| Mn ₆ -Me | -37.2 | 1.5% | -36.6 | 1% | -35.3 | 1.3% | -34.7 | 1% | -24.6 |

Zum Vergleich mit den experimentellen Werten lässt sich folgendes sagen:

Fe₄: Die GGA-Funktionale BP86 und PBE treffen die experimentellen Werte recht gut, die Hybridfunktionale B3LYP und PBE0 sind etwas zu niedrig. Die guten Ergebnisse der GGA-Funktionale sind jedoch auf Fehlerkompensation zurückzuführen, da die Hybridfunktionale die chemische Situation besser beschreiben.

Fe₈: Die GGA-Funktionale gehen in die richtige Richtung, wohl auch aufgrund von Fehlerkompensation. Die Hybridfunktionale sind zu klein und haben das falsche Vorzeichen. Die magnetische Anisotropie dieses Systems ist nicht mit diesem einfachen Ansatz zu beschreiben, es müssen verfeinerte Modelle angewandt werden (z.B. anisotroper Austausch).

Mn₆: Bei Mn₆-Me lässt sich dasselbe sagen wie zu Fe₄. Bei Mn₆-H liegen die Werte deutlich zu niedrig. Allerdings muss dazu gesagt werden, dass die experimentelle Methode, die verwendet wurde, um die magnetische Anisotropie zu extrahieren, sich in beiden Fällen unterscheiden. Für Mn₆-Me wurden magnetische Suszeptibilitätsmessungen verwandt, für Mn₆-H inelastische Neutronenstreuung. Letztere Methode gilt im Allgemeinen als genauer. Die magnetische Suszeptibilitätsmessung liefert für Mn₆-H einen axialen MAE-Parameter von -28.0cm^{-1} . Dies ist dann also sehr vergleichbar mit Mn₆-Me.

Weiterhin wurde analysiert, ob die extrahierten EITs der Bindungssituation in den Molekülen entsprechen, ob also dem Metallzentrum für jede Bindung zu einem Ligandatom ein lokalisiertes Bindungsorbital zugeordnet wird. Dazu sind in Tabelle 2.6 die Anzahl an zugeordneten Bindungsorbitalen, aufgeteilt in α - und β -Spin, zusammengefasst.

Tab. 2.6.: Anzahl an Bindungsorbitalen, die dem Spinzentrum M_n zugeordnet werden. Extrahiert aus PBE0-Rechnungen.

| | | $M(1)$ | $M(2)$ | $M(3)$ | $M(4)$ | $M(5)$ | $M(6)$ | $M(7)$ | $M(8)$ |
|---------------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fe ₄ | α | 6 | 6 | 6 | 6 | - | - | - | - |
| | β | 6 | 6 | 6 | 6 | - | - | - | - |
| Fe ₈ | α | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| | β | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| Mn ₆ -H | α | 5 | 6 | 6 | 6 | 6 | 5 | - | - |
| | β | 5 | 6 | 6 | 6 | 6 | 5 | - | - |
| Mn ₆ -Me | α | 5 | 5 | 6 | 6 | 5 | 5 | - | - |
| | β | 5 | 5 | 6 | 6 | 6 | 5 | - | - |

Bei Fe₄ und Fe₈ entsprechen die gefundenen, zugeordneten Bindungsorbitale der chemischen Intuition. Bei Fe₄ ist jedes Eisen von sechs Sauerstoffligandatomten oktaedrisch koordiniert und so werden auch jedem Eisen sechs α - und sechs β -Bindungsorbitale zugeordnet. Bei Fe₈ ist jedes Eisen von drei Sauerstoff- und von drei Stickstoffligandatomten oktaedrisch umgeben und auch hier findet man jeweils 6 α - und β -Bindungsorbitale.

Bei Mn₆-H ist die Bindungssituation nicht bei allen Manganatomen gleich. Abbildung 2.4 ist nur schematisch. Hier fehlt, dass Mn(1) und Mn(3) noch über eine HCOO⁻-Gruppe verbrückt sind, genau so Mn(4) und Mn(6). Mn(2) und Mn(5) besitzen jeweils zwei zusätzliche Ethanolliganden, wobei deren Koordinationssphäre ein insgesamt recht verzerrter Oktaeder ist. Somit ergeben sich für Mn(2) und Mn(5) fünf Bindungspartner, für alle anderen Manganatome sechs. Dies wird exakt von den zugewiesenen Bindungsorbitalen abgebildet.

Mn₆-Me unterscheidet sich von Mn₆-H dadurch, dass die HCOO⁻-Brücken durch Acetatreste ersetzt wurden. Außerdem ist der Ethanolligand, der vorher an Mn(2) gebunden war,

nun durch eine Wasserstoffbrückenbindung an einen der Liganden gebunden. Somit lässt sich erklären, warum Mn(2) nun fünf statt vorher sechs Bindungsorbitale hat. Mn(5) sollte eigentlich immer noch sechs α - und β -Bindungsorbitale besitzen, doch das α -Bindungsorbital kann nicht erfasst werden. Dies liegt vermutlich daran, dass die oktaedrische Koordinationsgeometrie an Mn(5) sehr stark verzerrt ist, deutlich verzerrter als bei Mn₆-H. Der Winkel zwischen den beiden Ethanol-Sauerstoffatomen und Mn(5) beträgt bei Mn₆-Me 164°. Bei solch einer starken Verzerrung kann also die Zuordnung wohl von der chemischen Intuition abweichen.¹

Eine Analyse ergibt, dass der Winkel zwischen der Verbindungslinie Orbitalschwerpunkt-Sauerstoff und der Verbindungslinie Sauerstoff-Mangan $\alpha = 62.2^\circ$ beträgt. Die Grenze, damit das Orbital noch dem Mangan zugerechnet wird, beträgt $\alpha = 60^\circ$ ($\cos(\alpha) = 0.5$). Das Orbital wird also nur knapp nicht zugerechnet. Die Grenze zu lockern liefert aber keine zufriedenstellenden Ergebnisse, weil sonst in anderen Fällen zu viele Elektronen zugerechnet werden.

Betrachtet man die Ergebnisse der GGA-Funktionale ohne exakten Austausch, so sieht man, dass das Bindungsmuster nicht exakt abgebildet wird. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass die Orbitale ohne exakten Austausch weniger gut lokalisierbar sind und diese Ungenauigkeit führt dann dazu, dass die Zuweisung der Orbitale zu Spinzentren nicht ganz funktioniert. Darauf soll hier nicht genauer eingegangen werden. Zur Berechnung von magnetischen Anisotropien sollten ohnehin Hybridfunktionale verwendet werden, da sie im Allgemeinen bessere Werte liefern. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse mit den reinen Dichtefunktionalen hier nicht angegeben.

Abschließend lässt sich zu den Testrechnungen sagen, dass die Erzeugung von EITs mit Hilfe von lokalisierten Orbitalen zufriedenstellende Ergebnisse liefert. Die Genauigkeit befindet sich ungefähr im selben Bereich wie für die Berechnung der EITs über das Ausschalten der SOC an einzelnen Spinzentren. Die Probleme, die bei Letzterer bestehen, können durch die Lokalisierung auch nicht gelöst werden. Die neue Methode hat jedoch den Vorteil, dass sie einfacher anzuwenden ist, weil man aus *einer* Rechnung **alle** gewünschten EITs extrahieren kann. Dies macht sich besonders bei Fe₈ bemerkbar, wo man vorher acht Rechnungen durchführen musste und nun nur noch eine einzige benötigt. Somit ist die Methode auch weniger anfällig dafür, dass man bei der Präparierung der Rechnungen Fehler macht. Die neue Methode beschreibt in den meisten Fällen die zugrunde liegende Bindungsstruktur qualitativ richtig und entspricht somit der chemischen Intuition.

¹Die Nummerierung der Mn-Atome in Mn₆-Me wurde so abgeändert, dass äquivalente Manganatomen dieselbe Nummer haben wie in Mn₆-H.

Das Ziel, eine neue, einfach zu handhabende Methode für die Erzeugung von EITs zu entwickeln, konnte also somit erreicht werden. Soweit in der weiteren Arbeit EITs für `sopt`-Rechnungen verwendet wurden, sind sie mit dieser Methode berechnet.

2.3. Untersuchungen von Molekülen

2.3.1. Verwendete Rechenmethoden

Geometrieoptimierungen: Die Geometrieoptimierungen wurden mit einer Kombination aus GAUSSIAN09 und einer lokalen Variante des TURBOMOLE-Programmpaketes durchgeführt. Abweichungen von dieser Regel sind im Anhang vermerkt. Die DFT-Energien sowie die Gradienten wurden mit TURBOMOLE berechnet, die Geometrieschritte dann schließlich mit dem in GAUSSIAN09 implementierten Berny-Algorithmus. Bei allen Leichtatomen sowie 3d-Übergangsmetallen wurde die TZVP-Basis verwandt, bei 4d- und 5d-Metallen wurde eine Kombination aus dem ECP def2-ecp und dem def2-TZVP-Basissatz verwandt. Als Funktional fand das PBE-Funktional Verwendung.

Berechnung der magnetischen Austauschkopplungskonstanten: Um die Kopplungskonstanten zu berechnen wurde zuerst eine Highspin-Rechnung zur Konvergenz gebracht und davon ausgehend mit dem Programm `canossa` die Broken-Symmetry-Startorbitale erzeugt und ebenfalls zur Konvergenz gebracht. Bei Leichtatomen und 3d-Metallen fand der TZVP-Basissatz Verwendung und bei 4d- und 5d-Metallen der HiraoNakajima-Basissatz^[59]. Der HiraoNakajima-Basissatz wurde kontrahiert. Der kontrahierte Basissatz findet sich im Anhang. Die verwendeten Funktionale sind bei den Rechnungen angegeben.

Berechnung der MAE: Bei Leichtatomen und 3d-Metallen wurde der TZVP-Basissatz verwendet und für schwerere Metalle eine kontrahierte Version der HiraoNakajima-Basis. Die störungstheoretische Berechnung der MAE wurde mit dem Programm `sopt` durchgeführt, die selbstkonsistente, zweikomponentige Berechnung erfolgte mit dem Programm `dscf`. Als quasirelativistischer Operator fand der ZORA-Operator Verwendung.

2.3.2. Tripelsalen-Komplexe

2.3.2.1. Einleitung

Ein insbesondere von Glaser und Mitarbeitern viel verwendeter Baustein für Einzelmolekülmagnete ist der Tripelsalenligand „H₆talen“^[60]. Dieser ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

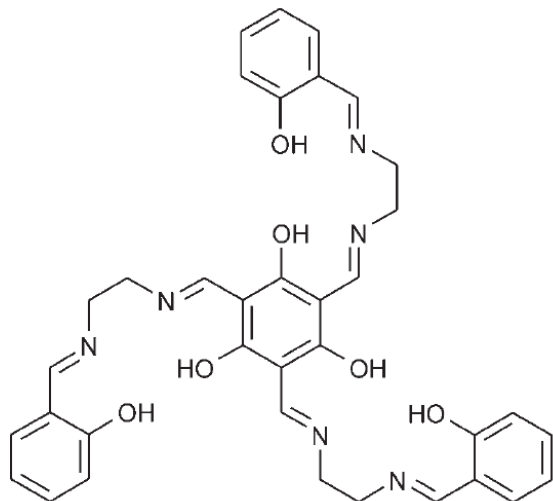


Abb. 2.5.: Struktur des Tripelsalenliganden H₆talen.

„Tripelsalenschale“ als Deckel auf den Oktaeder setzen, so dass man insgesamt einen siebenkernigen Komplex erhält. Durch die C_3 -Symmetrie der einzelnen Bausteine ist auch der Gesamtkomplex C_3 -symmetrisch.

Der siebenkernige Komplex mit zwei Deckeln ist in Abbildung 2.7 gezeigt. Von Glaser und Mitarbeitern wurden bereits Komplexe mit folgenden Zentralionen dargestellt: Cr³⁺^[61,62], Mn³⁺^[63] und Fe³⁺^[64]. Vor dem Beginn der vorliegenden Arbeit lagen noch keine Komplexe vor, in denen 4d- oder 5d-Metalle Verwendung fanden. Aus diesem Grunde war es das Vorhaben der vorliegenden Arbeit, die Metalle in den siebenkernigen Tripelsalenkomplexen zu substituieren und vor allen Dingen die Auswirkung der Substitution durch schwerere Metalle zu studieren.

Die Tripelsalenkomplexe scheinen ein vielversprechendes System zu sein, um strukturiert mehrkernige Komplexe mit unterschiedlichen Metallen zu synthetisieren. Im Allgemeinen

Durch Abgabe der 6 H⁺-Ionen der Hydroxygruppen entsteht der talen⁶⁻-Ligand, der drei Koordinationstaschen bildet, die ein Metallatom jeweils quadratisch (planar) koordinieren. Dabei klappen die aromatischen Ringe jeweils ein bisschen hoch und bilden somit eine Art Schale. Dies ist in Abbildung 2.6 dargestellt. In der Arbeitsgruppe Glaser wurden mit diesem Liganden bereits Komplexe mit Cu, Ni, V und Mn vorgestellt. Das Interessante jedoch ist, dass man im Falle von Mn(III) einen M(CN)₆ⁿ⁻-Oktaeder an den Mn-Atomen koordinieren kann, so dass der Oktaeder quasi in der Schale sitzt. Schließlich lässt sich dann noch eine weitere

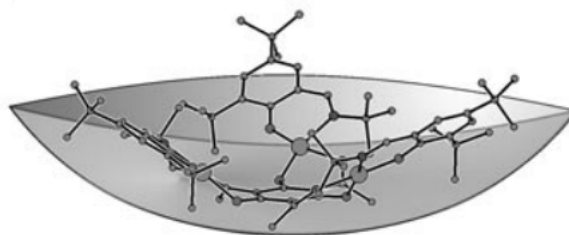


Abb. 2.6.: Struktur von Mn₃talen als „Schale“.^[61]

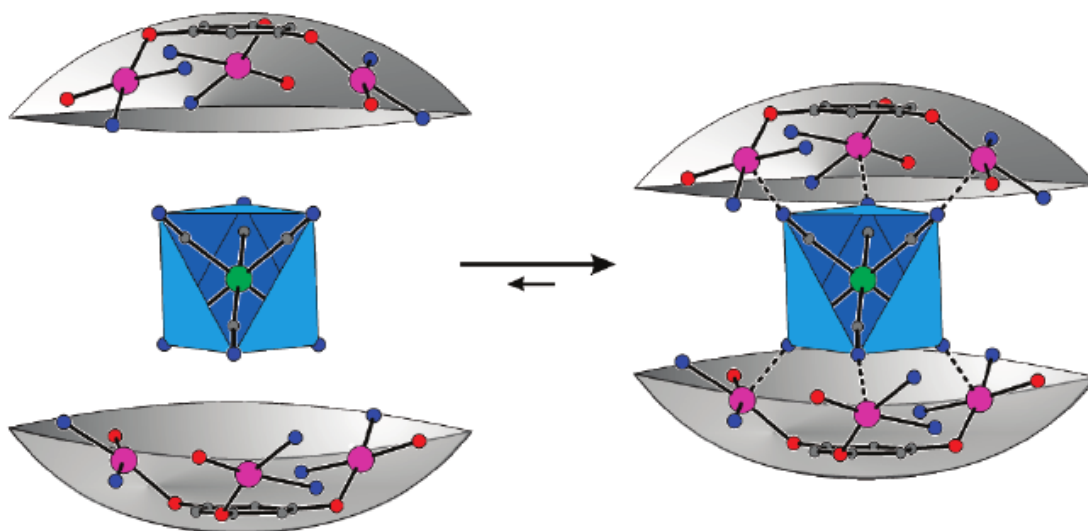


Abb. 2.7.: Komplex aus $M(CN)_6^{n-}$ und zwei Mn_3 alen-Schalen.^[65]

sind die Manganatome in der Schale über die Cyanobrücken antiferromagnetisch zu dem Zentralatom gekoppelt. Die Manganatome untereinander sind leicht antiferromagnetisch gekoppelt. Da die Kopplung mit dem Zentralatom jedoch viel stärker ist, sind die Spins an allen Manganzentren im Grundzustand parallel ausgerichtet, was pro Schale zu einem Spin von $S = 12/2$ führt. Mit einem d^3 -Ion in der Mitte, führt dies zu einem Gesamtspin von $S = 21/2$.

Somit würde diese Art von Komplex mit einem schweren Zentralion kombiniert genau den gewünschten Anforderungen entsprechen (siehe Kapitel 1.1.3):

- Es werden leichte (3d) mit schweren (5d) Metallionen kombiniert
- Der Gesamtspin ist recht hoch
- Die Metallzentren sind genügend stark gekoppelt
- Durch die (nahezu) C_3 -Symmetrie wird der rhombische ZFS-Parameter E (nahezu) null.

Freilich muss überprüft werden, ob all diese Eigenschaften auch bei Verwendung der schwereren Homologe bestehen bleiben, und ob diese Komplexe *in silico* überhaupt stabil sind, oder ob beispielsweise die Redoxpotentiale der verwendeten Metalle nicht zusammenpassen und somit andere Oxidationszustände der Metallzentren angenommen werden.

Der Hexacyanometallo-Komplex dürfte in der Tripelsalenschale nicht sehr starr gebunden sein. Aus diesem Grund liegt die Vermutung nahe, dass auch Komplexe mit schwereren (und

somit auch größeren) Metallionen stabile Komplexe liefern könnten, weil eine Ausdehnung der Metall-Cyano-Bindung gut abgefedert werden könnte.

Als die vorliegende Arbeit bereits fast abgeschlossen war, erschien eine Publikation von Glaser und Mitarbeitern, die die Darstellung des ersten Tripelsalenkomplexes mit einem 5d-Element, in diesem Fall Osmium, als Zentralatom beschreibt.^[66] Dies bestärkt also die Hoffnung, dass es stabile Komplexe mit 5d-Metallen und zwei Tripelsaleneinheiten gibt.

2.3.2.2. Komplexe der Struktur $[\text{Mn}_3\text{talen}][\text{M}(\text{CN})_6]$ (Mn_3M)

Um sich einen ersten Überblick über das Verhalten der Tripelsalenkomplexe zu verschaffen, wurde das System zuerst vereinfacht, in dem ein „Deckel“ abgenommen wurde. Somit blieb nur noch eine Tripelsaleneinheit mit drei Manganatomen übrig, indem ein Hexacyanometallat-Cluster sitzt. Als Zentralatome sollten hier Cr^{3+} , Mo^{3+} , W^{3+} und Re^{4+} untersucht werden. Dies sind alles d^3 -Systeme und können somit gut mit DFT beschrieben werden, da es keine räumliche Entartung der Spins gibt.

Zuerst wurde die Geometrie der Komplexe optimiert. In Tabelle 2.7 sind ausgewählte Geometrieparameter angegeben und in Abbildung 2.8 ist exemplarisch die Geometrie des Chromkomplexes gezeigt. Hierbei ist $\angle(C_3 - \text{CN})$ der Winkel, den die C_3 -Achse mit der Bindungsachse des Zentralatoms zu den Kohlenstoffatomen der Cyanogruppen einschließt. Es wurde über die drei Werte der freien Cyanogruppen und über die drei Werte der gebundenen Cyanogruppen gemittelt.

Tab. 2.7.: Ausgewählte Geometrieparameter für die Mn_3M -Komplexe. Abstände in Angstrom.

| | Cr | Mo | W | Re |
|---|-------|-------|-------|-------|
| M–C | 2.04 | 2.15 | 2.15 | 2.09 |
| N–C(frei) | 1.18 | 1.18 | 1.18 | 1.18 |
| N–C(gebunden) | 1.18 | 1.18 | 1.18 | 1.17 |
| $\angle(\text{Mn} - \text{N} - \text{C})$ | 161° | 163° | 163 | 165° |
| Mn–N(Cyano) | 2.04 | 2.06 | 2.07 | 2.13 |
| Mn–O | 1.90 | 1.90 | 1.90 | 1.88 |
| Mn–N(talen) | 1.99 | 2.00 | 2.00 | 1.98 |
| $\angle(C_3 - \text{CN})_{\text{geb.}}$ | 52.9° | 51.3° | 51.0° | 51.5° |
| $\angle(C_3 - \text{CN})_{\text{fr.}}$ | 59.7° | 62.1° | 62.3° | 60.3° |

Man kann erkennen, dass die Geometrien aller vier vorgestellten Komplexe sehr ähnlich sind. Der größere Ionenradius der 4d- und 5d-Metalle hat also keinen großen Einfluss auf die Tripelsalenschale. Wie zu erwarten war, kann die recht flexible Bindung des Hexacyanometallats in der Schale die Vergrößerung des Ionenradius ausgleichen. Beim Molybdän- und beim Wolframkomplex ist der Metall-Cyanoligand-Abstand genau gleich. Der Übergang

von einem 4d- zu einem 5d-Metall liefert hier also kaum eine geometrische Änderung. Dass Rhenium einen geringere Bindungslänge aufweist als Wolfram ist damit zu erklären, dass Rhenium vierfach positiv geladen ist und Wolfram nur dreifach. Die größere positive Ladung kontrahiert also den Hexacyanometallatoktaeder etwas.

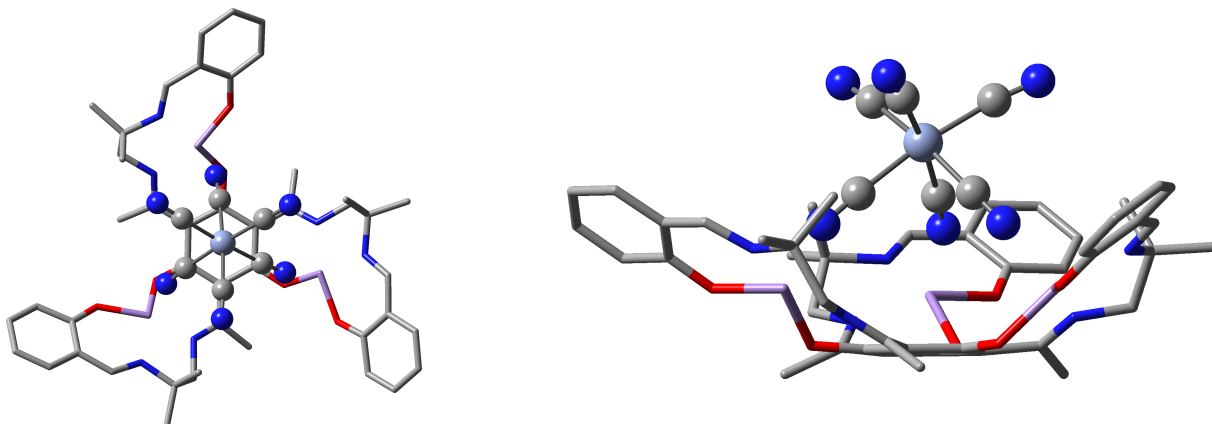


Abb. 2.8.: Struktur des Mn_3Cr Komplexes. Der Übersichtlichkeit halber sind die Protonen nicht dargestellt.

Durch die Einführung größerer Metallionen verzerrt sich die Tripelsalenschale also nicht (zu) sehr. Dies spricht dafür, dass diese Komplexe auch in der Realität stabil sein könnten und nicht nur *in silico*.

Schließlich wurden die Kopplungskonstanten berechnet. Für die Komplexe wurde ein Kopplungsschema mit zwei Kopplungskonstanten angenommen: J_1 ist die Kopplungskonstante zwischen dem Zentralatom und den Manganatomen, J_2 ist die Kopplungskonstante der Manganatome untereinander. Die Manganatome seien nun mit 1 bis 3 durchnummeriert und das Zentralatom mit 4. Somit ergibt sich für den Heisenbergoperator dieses Systems

$$\hat{H}_{\text{Heisenberg}} = -J_1(\hat{S}_1\hat{S}_4 + \hat{S}_2\hat{S}_4 + \hat{S}_3\hat{S}_4) - J_2(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_2\hat{S}_3). \quad (2.3)$$

Zur Bestimmung der Kopplungskonstanten genügt die Energie der HS-Determinante sowie dreier BS-Konfigurationen. Die Konfigurationen werden mit $|m_{s1}m_{s2}m_{s3}m_{s4}\rangle$, wobei m_{sn} die m_s Quantenzahl des n ten Spinzentriums ist.

$$UUUU = |4/2 \ 4/2 \ 4/2 \ 3/2\rangle \quad (2.4)$$

$$DUUU = |-4/2 \ 4/2 \ 4/2 \ 3/2\rangle$$

$$UUUD = |4/2 \ 4/2 \ 4/2 \ -3/2\rangle$$

$$UUDD = |4/2 \ 4/2 - 4/2 - 3/2\rangle$$

Damit erhält man für die Energieerwartungswerte der verschiedenen Konfigurationen mit dem Heisenbergoperator:

$$\begin{aligned}\langle UUUU \rangle &= E_0 - 9J_1 - 12J_2 \\ \langle DUUU \rangle &= E_0 - 3J_1 + 4J_2 \\ \langle UUUD \rangle &= E_0 + 9J_1 - 12J_2 \\ \langle UUDD \rangle &= E_0 + 3J_1 + 4J_2\end{aligned}\tag{2.5}$$

Hierbei wurde die Symmetrie ausgenutzt, dass gilt

$$\begin{aligned}\langle DUUU \rangle &= \langle UDUU \rangle = \langle UUDU \rangle \\ \langle UUDD \rangle &= \langle UDUD \rangle = \langle DUUD \rangle\end{aligned}\tag{2.6}$$

Dieses überbestimmte Gleichungssystem lässt sich durch die Methode der kleinsten Quadrate lösen, wobei sich dann für E_0 , J_1 und J_2 ergibt:

$$\begin{aligned}E_0 &= \frac{1}{8}(UUUU + 3DUUU + UUUD + 3UUDD) \\ J_1 &= \frac{1}{60}(-3UUUU - DUUU + 3UUUD + UUDD) \\ J_2 &= \frac{1}{32}(-UUUU + DUUU - UUUD + UUDD)\end{aligned}\tag{2.7}$$

In dem Faktor drei in der Gleichung für E_0 spiegelt sich genau die Symmetrie von $DUUU$ und $UUDD$ wider und dass diese beiden Konfigurationen jeweils nur ein Repräsentant von drei symmetrieäquivalenten Konfigurationen sind. Die berechneten Energien aller Konfigurationen befinden sich im Anhang. Die daraus ermittelten Kopplungskonstanten sind in Tabelle 2.8 aufgeführt.

Wenn man die Kopplungskonstanten betrachtet, fallen mehrere Aspekte ins Auge. Zuerst einmal sind die Ergebnisse mit PBE um etwa einen Faktor 2-3 größer als die Ergebnisse mit PBE0. Es ist bekannt, dass GGA-Funktionale ohne exakten Austausch die Kopplungskonstanten deutlich überschätzen. Dies bildet sich also auch hier ab. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Kopplungskonstanten von Chrom über Molybdän zu Wolfram ansteigen. Die Kopplungskonstanten des Rheniumkomplexes sind jedoch wieder geringer, ungefähr im Bereich

Tab. 2.8.: Kopplungskonstanten der Mn_3M -Komplexe in cm^{-1} .

| | | Cr | Mo | W | Re |
|------|-------|-------|--------|--------|-------|
| PBE | J_1 | -75.0 | -132.0 | -171.0 | -51.0 |
| | J_2 | -8.02 | -13.4 | -21.1 | -5.72 |
| PBE0 | J_1 | -23.9 | -44.5 | -58.2 | -21.0 |
| | J_2 | -0.47 | -0.48 | -5.72 | -0.95 |

des Chromkomplexes. Man würde vielleicht erwarten, dass dieser sich ähnlich verhielte wie der Wolframkomplex. Das beobachtete Verhalten jedoch ist dadurch zu erklären, dass die ersten drei Metallzentren in derselben Periode stehen und in diesem Komplex dreifach positiv geladen sind. Rhenium ist vierfach positiv geladen und dies beeinflusst auch die Kopplungskonstanten.

Der Trend, dass die schwereren Metallzentren eine stärkere Kopplung zeigen, ist wohl darauf zurückzuführen, dass bei 4d- und 5d-Elementen die Valenzorbitale diffuser sind und somit der Superaustausch sehr viel stärker wird. Durch die größere positive Ladung am Rheniumzentrum werden die Orbitale etwas kompakter und die Kopplung wird wieder schwächer.

Wie schon in den Experimenten aus der Arbeitsgruppe Glaser zeigt sich, dass die Manganatome untereinander nur schwach antiferromagnetisch koppeln, wohingegen die Manganatome mit dem Zentralatom recht stark antiferromagnetisch koppeln. Es ist somit ein Grundzustand mit $S = \frac{9}{2}$ zu erwarten, wobei die Spins an den Manganzentren parallel ausgerichtet sind und die Spins am Zentralatom antiparallel dazu.

Im nächsten Schritt wurden `sopt`-Rechnungen an der HS-Konfiguration durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.9 zusammengefasst.

Tab. 2.9.: Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mn_3M -Komplexe (HS-Konfiguration) in cm^{-1} .

| | | Cr | Mo | W | Re |
|------|-------------|-------|--------|--------|-------|
| PBE | axial | -8.84 | -5.93 | 100.6 | -67.9 |
| | Rhombizität | 0.2% | 4.8% | 10% | <0.1% |
| PBE0 | axial | -9.74 | -13.79 | -53.31 | -64.8 |
| | Rhombizität | 0.2% | 0.1% | 3.3% | <0.1% |

Zunächst zu den Ergebnissen für PBE0, die recht plausibel aussehen. Je schwerer das Zentralatom ist, desto stärker ist die SOC und desto größer sollte auch der axiale MAE-Parameter sein. Dies spiegeln die Ergebnisse für PBE0 gut wider. Für alle Komplexe ist die Rhombizität fast null. Lediglich der Wolframkomplex weist eine Rhombizität von 3.3% auf, was aber noch im akzeptablen Rahmen liegt.

Betrachtet man sich jedoch die PBE-Ergebnisse, so fallen einige Ungereimtheiten auf. Einerseits ist der axiale MAE-Parameter bei Molybdän kleiner als bei Chrom, obwohl Molybdän schwerer ist. Für Wolfram ergibt sich ein physikalisch unsinniges, positives Ergebnis von 100.6 cm^{-1} . Dies liegt daran, dass bei PBE die Orbitale sehr viel schlechter lokalisierbar sind, als für PBE0, was am fehlenden Hartree-Fock-Austausch liegt. In Tabelle 2.10 sind die Abstände der einfach besetzten, lokalisierten Orbitale (SOMO) vom nächsten Metallzentrum angegeben.

Tab. 2.10.: Abstand des lokalisierten, einzel besetzten Orbitals zum nächsten Atom im Komplex Mn_3W in atomaren Einheiten.

| Atom | PBE | PBE0 |
|-----------------|--------------|--------------|
| W | 0.232 | 0.225 |
| W | 0.225 | 0.190 |
| W | 1.162 | 0.207 |
| Mn ₁ | 0.328 | 0.173 |
| Mn ₁ | 0.199 | 0.201 |
| Mn ₁ | 0.197 | 0.124 |
| Mn ₁ | 0.351 | 0.116 |
| Mn ₂ | 0.214 | 0.182 |
| Mn ₂ | 0.359 | 0.130 |
| Mn ₂ | 0.208 | 0.112 |
| Mn ₂ | 0.374 | 0.207 |
| Mn ₃ | 0.356 | 0.112 |
| Mn ₃ | 0.367 | 0.182 |
| Mn ₃ | 0.215 | 0.207 |
| Mn ₃ | 0.210 | 0.130 |
| ∅ | 0.33 | 0.16 |

Aus Tabelle 2.10 ist ersichtlich, dass bei Verwendung des PBE-Funktional die SOMOs sehr viel schlechter lokalisiert sind. Besonders das dritte Orbital am Wolframzentrum ist sehr weit von selbigem entfernt ($1.162 a_0$). Dies entspricht wohl schon einer Zwischenstufe zu einer intramolekularen Redoxreaktion. Bei PBE0 tritt dieses Problem nicht auf. Insgesamt sieht man, dass die Orbitale bei PBE im Durchschnitt nur halb so gut lokalisiert sind. Diese fehlende Lokalisierung führt auch zu dem nicht im Trend liegenden axialen MAE-Parameter bei dem Wolframkomplex.

In Tabelle 2.11 sind für alle Moleküle der durchschnittliche sowie der maximale Abstand der einzel besetzten, lokalisierten Orbitale vom nächsten Metallzentrum angegeben. Man sieht, dass bei dem Rheniumkomplex die durchschnittliche Abweichung sogar größer ist als bei dem Wolframkomplex. Allerdings ist dort der maximale Wert lediglich 0.62 bei PBE und 0.52 bei PBE0. Es ist anzunehmen, dass die maximale Abweichung relevant dafür ist, ob eine Rechnung als plausibel anzusehen ist oder nicht. Allgemein lässt sich sagen, dass es zu erwarten ist, dass die Abweichung für die schweren Metallionen größer sein sollte. Diese haben einen größeren Ionenradius und somit ist es auch plausibel, dass dort die Orbitale weiter von einem Metallzentrum entfernt sein können und dennoch eindeutig diesem Metallzentrum zugeordnet werden können.

Weiterhin ist es auffällig, dass bei dem Wolframkomplex ein einziger Abstand heraussticht, wohingegen bei dem Rheniumkomplex alle drei SOMOs, die am Rheniumatom sitzen, fast die gleiche Abweichung aufweisen. Dies spricht also dafür, dass es sich beim Wolframkomplex wirklich um einen partiellen, intramolekularen Redoxprozess handelt.

Tab. 2.11.: Durchschnittlicher und maximaler Abstand des Schwerpunkts der lokalisierten SOMOs vom nächsten Metallzentrum der Mn_3M -Komplexe in atomaren Einheiten.

| | | Cr | Mo | W | Re |
|------|-------------|------|------|------|------|
| PBE | \emptyset | 0.26 | 0.28 | 0.33 | 0.35 |
| | max. | 0.37 | 0.38 | 1.16 | 0.62 |
| PBE0 | \emptyset | 0.14 | 0.16 | 0.16 | 0.22 |
| | max. | 0.21 | 0.21 | 0.22 | 0.52 |

An den HS-Konfigurationen wurde auch der Einfluss der unterschiedlichen Zweielektronenbeiträge zum quasirelativistischen Operator untersucht. Es wurden für verschiedene Operator-Kombinationen `dscf` und anschließend `sopt`-Rechnungen durchgeführt. Hierfür fand nur das PBE0-Funktional Verwendung. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 2.12.

Tab. 2.12.: Axiale MAE-Parameter der Mn_3M -Komplexe in cm^{-1} . Verschiedene Zweielektronenbeiträge.

| | Cr | Mo | W | Re |
|----------------|-------|-------|-------|--------|
| Kern | -23.7 | -30.3 | -83.7 | -100.2 |
| 2e(SOMF) | -6.61 | -10.0 | -45.7 | -55.9 |
| Coulomb(SOMF) | -8.84 | -12.7 | -50.6 | -61.6 |
| 2e(MP) | -9.74 | -13.8 | -53.3 | -64.8 |
| Coulomb(MP) | -8.91 | -12.8 | -51.6 | -62.9 |
| C(MP)+Ex(SOMF) | -6.68 | -10.2 | -46.8 | -57.2 |

Die Ergebnisse zeigen genau dieselben Tendenzen wie die Testuntersuchungen an den Dichalcogeniden. Zieht man nur die Kernanteile in Betracht werden die Ergebnisse deutlich überschätzt. Die Zweielektronenanteile schirmen das Kernpotential ab und führen zu kleineren axialen MAE-Parametern. Die Coulombbeiträge aus dem Modellpotential und die SOMF-Coulombbeiträge sind nahezu identisch. Die Austauschbeiträge unterscheiden sich jedoch im Vorzeichen, je nachdem ob man diejenigen aus dem Modellpotential oder aus dem SOMF-Operator verwendet. Aus diesem Grund unterscheiden sich die Modellpotential-Ergebnisse von denen des vollen SOMF-Operators.

In Tabelle 2.13 ist die prozentuale Abweichung des axialen MAE-Parameters bei Benutzung des vollen SOMF-Operators im Vergleich zum vollen Modellpotential angegeben.

Tab. 2.13.: Prozentualer Unterschied des axialen MAE-Parameters der Mn_3M -Komplexe zwischen dem vollen SOMF-Operator und dem vollen Modellpotential.

| Cr | Mo | W | Re |
|-------|-------|-------|-------|
| 32.1% | 27.5% | 14.2% | 13.7% |

Der Unterschied durch Benutzung des vollen SOMF-Operators ist also am wichtigsten bei dem leichtesten Element. Dort beträgt der Unterschied fast ein Drittel. Für den Rheniumkomplex nur noch in etwa 14%. Die meisten Rechnungen an den Tripelsalenkomplexen wurden nur mit dem Modellpotential durchgeführt, da dies die Rechnungen sehr viel effizienter macht. Obige Operatorstudie soll dabei helfen, die Güte dieser Rechnungen abzuschätzen.

Die Ergebnisse in Tabelle 2.12 zeigen, dass bei Verwendung des SOMF-Operators der Unterschied der MAE-Parameter von leichten und schweren Elementen deutlich stärker variieren als bei Verwendung des Modellpotentials. Dies bedeutet also, dass durch das Einbauen der 5d-Metalle noch mehr MAE gewonnen werden kann.

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss des anisotropen Austauschs bestimmt. Hierzu müssen zuerst die Gleichungen für die Tensoren der magnetischen Anisotropie der BS-Konfigurationen aufgestellt werden, wobei sich folgende Gleichungen ergeben:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{M}_{UUUU} &= \sum_{i=1}^4 \mathbf{M}_i + \mathbf{M}_{12} + \mathbf{M}_{13} + \mathbf{M}_{23} + \mathbf{M}_{14} + \mathbf{M}_{24} + \mathbf{M}_{34} \\
 \mathbf{M}_{DUUU} &= \sum_{i=1}^4 \mathbf{M}_i - \mathbf{M}_{12} - \mathbf{M}_{13} + \mathbf{M}_{23} - \mathbf{M}_{14} + \mathbf{M}_{24} + \mathbf{M}_{34} \\
 \mathbf{M}_{UDUU} &= \sum_{i=1}^4 \mathbf{M}_i - \mathbf{M}_{12} + \mathbf{M}_{13} - \mathbf{M}_{23} + \mathbf{M}_{14} - \mathbf{M}_{24} + \mathbf{M}_{34} \\
 \mathbf{M}_{UUUD} &= \sum_{i=1}^4 \mathbf{M}_i + \mathbf{M}_{12} - \mathbf{M}_{13} - \mathbf{M}_{23} + \mathbf{M}_{14} + \mathbf{M}_{24} - \mathbf{M}_{34} \\
 \mathbf{M}_{UUUD} &= \sum_{i=1}^4 \mathbf{M}_i + \mathbf{M}_{12} + \mathbf{M}_{13} + \mathbf{M}_{23} - \mathbf{M}_{14} - \mathbf{M}_{24} - \mathbf{M}_{34} \\
 \mathbf{M}_{DUUD} &= \sum_{i=1}^4 \mathbf{M}_i - \mathbf{M}_{12} - \mathbf{M}_{13} + \mathbf{M}_{23} + \mathbf{M}_{14} - \mathbf{M}_{24} - \mathbf{M}_{34} \\
 \mathbf{M}_{UDUD} &= \sum_{i=1}^4 \mathbf{M}_i - \mathbf{M}_{12} + \mathbf{M}_{13} - \mathbf{M}_{23} - \mathbf{M}_{14} + \mathbf{M}_{24} - \mathbf{M}_{34} \\
 \mathbf{M}_{UUDD} &= \sum_{i=1}^4 \mathbf{M}_i + \mathbf{M}_{12} - \mathbf{M}_{13} - \mathbf{M}_{23} - \mathbf{M}_{14} - \mathbf{M}_{24} + \mathbf{M}_{34}.
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

Zur Berechnung des anisotropen Austauschs kann man nicht ohne Weiteres dieselben Symmetrien ausnutzen wie zur Berechnung der Austauschkopplungskonstanten. Dies liegt daran, dass die MAE-Tensoren als tensorielle Größen für symmetrieäquivalente Konfigurationen zwar ebenfalls symmetrieäquivalent, aber nicht gleich sind.

Löst man das Gleichungssystem mit der Methode der kleinsten Quadrate, so ergeben sich folgende Lösungen:

$$\begin{aligned}
\sum_{i=1}^4 \mathbf{M}_i &= \frac{1}{8}(\mathbf{M}_{UUUU} + \mathbf{M}_{DUUU} + \mathbf{M}_{UDUU} + \mathbf{M}_{UUUD} \\
&\quad + \mathbf{M}_{UUUD} + \mathbf{M}_{DUUD} + \mathbf{M}_{UDUD} + \mathbf{M}_{UUDD}) \\
\mathbf{M}_{12} &= \frac{1}{8}(\mathbf{M}_{UUUU} - \mathbf{M}_{DUUU} - \mathbf{M}_{UDUU} + \mathbf{M}_{UUUD} \\
&\quad + \mathbf{M}_{UUUD} - \mathbf{M}_{DUUD} - \mathbf{M}_{UDUD} + \mathbf{M}_{UUDD}) \\
\mathbf{M}_{13} &= \frac{1}{8}(\mathbf{M}_{UUUU} - \mathbf{M}_{DUUU} + \mathbf{M}_{UDUU} - \mathbf{M}_{UUUD} \\
&\quad + \mathbf{M}_{UUUD} - \mathbf{M}_{DUUD} + \mathbf{M}_{UDUD} - \mathbf{M}_{UUDD}) \\
\mathbf{M}_{23} &= \frac{1}{8}(\mathbf{M}_{UUUU} + \mathbf{M}_{DUUU} - \mathbf{M}_{UDUU} - \mathbf{M}_{UUUD} \\
&\quad + \mathbf{M}_{UUUD} + \mathbf{M}_{DUUD} - \mathbf{M}_{UDUD} - \mathbf{M}_{UUDD}) \\
\mathbf{M}_{14} &= \frac{1}{8}(\mathbf{M}_{UUUU} - \mathbf{M}_{DUUU} + \mathbf{M}_{UDUU} + \mathbf{M}_{UUUD} \\
&\quad - \mathbf{M}_{UUUD} + \mathbf{M}_{DUUD} - \mathbf{M}_{UDUD} - \mathbf{M}_{UUDD}) \\
\mathbf{M}_{24} &= \frac{1}{8}(\mathbf{M}_{UUUU} + \mathbf{M}_{DUUU} - \mathbf{M}_{UDUU} + \mathbf{M}_{UUUD} \\
&\quad - \mathbf{M}_{UUUD} - \mathbf{M}_{DUUD} + \mathbf{M}_{UDUD} - \mathbf{M}_{UUDD}) \\
\mathbf{M}_{34} &= \frac{1}{8}(\mathbf{M}_{UUUU} + \mathbf{M}_{DUUU} + \mathbf{M}_{UDUU} - \mathbf{M}_{UUUD} \\
&\quad - \mathbf{M}_{UUUD} - \mathbf{M}_{DUUD} - \mathbf{M}_{UDUD} + \mathbf{M}_{UUDD})
\end{aligned} \tag{2.9}$$

Die erste Gleichung ergibt die Summe der Einzelionentensoren. Diese entsprechen jedoch nicht genau den Einzelionentensoren, die aus einer einzelnen Rechnung an der HS-Konfiguration extrahiert werden (siehe Abschnitt 2.2). Letztere enthalten bereits Anteile des anisotropen Austauschs. Mittelt man jedoch über alle Konfigurationen, so ergeben sich die „wahren“ Einzelionentensoren. Wenn man nun in 2.9 in der ersten Gleichung anstatt der gesamten MAE-Tensoren der BS-Konfigurationen die Einzelionentensoren des i ten Atoms der jeweiligen Konfigurationen einsetzt, so erhält man den „wahren“ Einzelionentensor des i ten Atoms:

$$\begin{aligned}
\mathbf{M}_i &= \frac{1}{8}(\mathbf{M}_{UUUU}(i) + \mathbf{M}_{DUUU}(i) + \mathbf{M}_{UDUU}(i) + \mathbf{M}_{UUUD}(i) \\
&\quad + \mathbf{M}_{UUUD}(i) + \mathbf{M}_{DUUD}(i) + \mathbf{M}_{UDUD}(i) + \mathbf{M}_{UUDD}(i))
\end{aligned} \tag{2.10}$$

Man muss also aus allen BS-Rechnungen die Einzelionentensoren extrahieren, und dann daraus durch Mittlung über alle Konfigurationen die „wahren“ Einzelionentensoren berechnen.

Nun kann man schließlich mit `spinh_david` die MAE-Parameter der LS-Grundzustandskonfiguration bestimmen. In Tabelle 2.14 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Zunächst wurden nur die „wahren“ Einzelionentensoren verwendet und die Zweizentrenbeiträge M_{ij} vernachlässigt (1 zentr). Diese Werte sind also ohne den Einfluss des anisotropen Austauschs. Schließlich wurde dann noch die MAE unter Einbeziehung des anisotropen Austausch berücksichtigt (1+2 zentr).

Tab. 2.14.: Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mn_3M -Komplexe (LS-Grundzustand) unter Einbeziehung des anisotropen Austausches in cm^{-1} .

| | | Cr | Mo | W | Re | |
|------|------------|-------------|-------|-------|-------|-------|
| PBE | 1 zentr. | axial | -7.48 | -9.28 | - | -37.6 |
| | | Rhombizität | 0.2% | 0.3% | - | <0.1% |
| | 1+2 zentr. | axial | -7.44 | -7.79 | - | -35.4 |
| | | Rhombizität | 0.2% | 0.6% | - | <0.1% |
| PBE0 | 1 zentr. | axial | -8.38 | -10.4 | -30.7 | -38.8 |
| | | Rhombizität | 0.2% | 0.2% | 0.7% | <0.1% |
| | 1+2 zentr. | axial | -8.38 | -10.4 | -30.0 | -38.5 |
| | | Rhombizität | 0.2% | 0.2% | 0.7% | <0.1% |

Die MAE-Parameter der Grundzustandskonfiguration verhalten sich sehr ähnlich wie die der HS-Konfiguration, nur dass alle Werte kleiner sind. Sie betragen nur in etwa 60-85% der HS-Werte, wobei der Unterschied bei Mn_3Cr am geringsten und bei Mn_3W und Mn_3Re am höchsten ist. Der deutliche Unterschied der MAE-Parameter im Vergleich zu den HS-Werten ist zu erwarten, da der Spin bei den LS-Komplexen viel kleiner ist. Die HS-Komplexe weisen einen $S=\frac{15}{2}$ -Spin auf, wohingegen die LS-Komplexe lediglich einen Spin von $S=\frac{9}{2}$ aufweisen.

Die Miteinbeziehung des anisotropen Austauschs ändert die MAE-Parameter bei PBE0 nur wenig. Bei Mn_3Cr und Mn_3Mo sind die Auswirkungen marginal und außerhalb der angegebenen Genauigkeit, bei Mn_3W und Mn_3Re verringert der anisotrope Austausch etwas den axialen MAE-Parameter. Die Rhombizität bleibt dabei im Wesentlichen unverändert. Insgesamt lässt sich also sagen, dass der Effekt des anisotropen Austausches bei den Mn_3M -Komplexen gering ist.

Bei Verwendung des PBE-Funktional zeigt sich bei Mn_3Mo und Mn_3Re ein deutlicher Effekt bei Miteinbeziehung der Zweizentrenbeiträge. Bei Mn_3Cr ist der Effekt weiterhin sehr gering. Für Wolfram wurden keine sinnvollen Werte erhalten, da hier die einzel besetzten Molekülorbitale schlecht lokalisiert wurden (s.o.). Dies führte zu sehr großen Unterschieden

der MAE-Parameter der verschiedenen BS-Konfigurationen einschließlich Vorzeichenwechsel. Aus diesem Grund wurde hier kein Wert angegeben, da dieser nicht aussagekräftig wäre. Insgesamt scheint der anisotrope Austausch deutlich überschätzt zu werden bei der Verwendung des PBE-Funktional. Dieses Verhalten ist vom isotropen Anteil bereits bekannt.

Bei einem Molekül dieser Größe ist es noch vertretbar, alle Konfigurationen zu berechnen. Bei größeren Molekülen jedoch wäre dies zu rechenaufwändig. Hier wäre es hilfreich, die Symmetrie auszunutzen zu können. Bevor jedoch ein solches Verfahren zur Ausnutzung der Symmetrie entworfen wird, soll zunächst überprüft werden, ob die MAE-Tensoren der BS-Konfigurationen sowie die ermittelten Zweizentrenbeiträge die gewünschte Symmetrie aufweisen.

Die Konfigurationen DUUU, UDUU und UUDU sollten bei einer Drehung um 120° um die z-Achse ineinander übergehen. Selbiges gilt für DUUD, UDUD, UUDD. Ebenso sollten M_{12} , M_{13} und M_{23} , sowie M_{14} , M_{24} und M_{34} ineinander übergehen.

Bei einer Symmetrieeoperation, ausgedrückt durch eine 3×3 -Matrix \mathbf{R} , sollte sich ein Tensor \mathbf{M} wie folgt transformieren:

$$\mathbf{M}' = \mathbf{RMR}^\dagger \quad (2.11)$$

wobei für eine Drehung um die z-Achse um 120° gilt:

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} -0.5 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -0.5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

Im Folgenden wurden nun folgende Matrixpaare miteinander verglichen: $(M_{DUUU}^{120^\circ}, M_{UDUU})$, $(M_{DUUU}^{240^\circ}, M_{UUDU})$, $(M_{DUUD}^{120^\circ}, M_{UDUD})$, $(M_{DUUU}^{240^\circ}, M_{UUDD})$, $(M_{12}^{120^\circ}, M_{23})$, $(M_{12}^{240^\circ}, M_{13})$, $(M_{14}^{120^\circ}, M_{24})$, $(M_{14}^{240^\circ}, M_{34})$. Hierbei bedeutet M^{120° die um 120° um die z-Achse gedrehte Matrix und dementsprechend für 240° , also

$$\begin{aligned} \mathbf{M}^{120^\circ} &= \mathbf{RMR}^\dagger \\ \mathbf{M}^{240^\circ} &= \mathbf{RRMR}^\dagger \mathbf{R}^\dagger \end{aligned} \quad (2.13)$$

Als Maß für die jeweilige Übereinstimmung der zwei Matrizen M^{rot} und M soll folgende Maßzahl gelten:

$$\Delta = \sqrt{\frac{\sum_{\kappa\lambda} (M_{\kappa\lambda}^{rot} - M_{\kappa\lambda})^2}{\sum_{\kappa\lambda} M_{\kappa\lambda}^2}} \cdot 100\% \quad (2.14)$$

In Tabelle 2.15 sind diese Abweichungen aufgeführt. Hierbei wurden jeweils über die vier Werte zu den BS-Konfigurationen und über die vier Werte zu den M_{ij} gemittelt, um die Menge der zu vergleichenden Zahlen zu verringern.

Tab. 2.15.: Übereinstimmung der rotierten MAE-Tensoren und Zweielektronenbeiträge der Mn_3M -Komplexe mit den dazu symmetrieäquivalenten Tensoren. PBE0-Rechnungen.

| | Cr | Mo | W | Re |
|--------------------|-------|------|-------|------|
| BS-Konfigurationen | 1.2% | 0.6% | 12.2% | 0.5% |
| M_{ij} | 56.9% | 1.7% | 17.4% | 1.2% |

Bei Mn_3Mo und Mn_3Re zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der symmetrieäquivalenten Tensoren. Bei Mn_3Cr stimmen die Tensoren der einzelnen BS-Konfigurationen noch sehr gut überein, bei den M_{ij} zeigt sich jedoch eine sehr große Abweichung von 50%. Dies liegt wohl daran, dass hier die absoluten Werte der M_{ij} sehr klein sind, sich aber aus der Differenz großer Zahlen ergeben. Deswegen fallen auch kleine Abweichungen prozentual sehr stark ins Gewicht. Bei Mn_3W zeigt sich bei beiden Tensorgruppen eine mittelstarke Abweichung. Dies liegt wohl daran, dass die Elektronen bei Mn_3W nicht so gut lokalisiert sind, wie bei den anderen Komplexen. Dies führte auch bereits bei der Berechnung der MAE-Parameter der HS-Konfiguration zu Fehlern.

Die Symmetrie kann man nun folgendermaßen ausnutzen: Es werden zunächst nur die Tensoren der vier Konfigurationen berechnet, die auch zur Bestimmung der Kopplungskonstanten verwandt wurden. Die Tensoren der Konfigurationen UDUU, UUDU, DUUD und UDUD ergeben sich dann aus den Tensoren von DUUU und UUDU durch die Multiplikation mit der Rotationsmatrix \mathbf{R} nach obigem Schema. Anschließend werden dann die Ein- und Zweizentrenbeiträge gemäß der Gleichungen 2.9 bestimmt. Bei der Rotation der Einzelionentensoren muss man jedoch noch etwas beachten. Hier gilt nämlich beispielsweise:

$$\mathbf{M}_{UDUU}(\mathbf{2}) = \mathbf{R}\mathbf{M}_{DUUU}(\mathbf{1})\mathbf{R}^\dagger \quad (2.15)$$

Hierbei zeigt die Zahl in Klammern an, zu welchem Zentrum der Einzelionentensor gehört. Durch die Rotation ändert sich also auch die Zuordnung des Einzelionentensors zu den jeweiligen Zentren.

Dadurch, dass die Moleküle nicht perfekt symmetrisch sind, sind auch die M_{ij} , die sich nach Gleichung 2.9 ergeben, nicht perfekt symmetrisch. Um dies auszugleichen wurden diese schließlich noch symmetrisiert. Dies erfolgte nach folgender Gleichung, wobei hier exemplarisch nur die Symmetrisierung von M_{14} gezeigt ist. Die anderen Gleichungen ergeben sich aber analog dazu.

$$M'_{14} = \frac{1}{3}(M_{14} + M_{34}^{120^\circ} + M_{24}^{240^\circ}) \quad (2.16)$$

Die sich so ergebenden M'_{ij} sind dann perfekt symmetrisch und gehen bei Rotation um die z-Achse paarweise ineinander über.

In Tabelle 2.16 sind die MAE-Parameter aufgeführt, die sich durch die Ausnutzung der Symmetrie ergeben.

Tab. 2.16.: Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mn_3M -Komplexe (LS-Grundzustand) unter Einbeziehung des anisotropen Austausches und Nutzung der Symmetrieäquivalenz in cm^{-1} .

| | | Cr | Mo | W | Re | |
|------|------------|-------------|-------|-------|-------|-------|
| PBE | 1 zentr. | axial | -7.48 | -9.27 | - | -37.6 |
| | | Rhombizität | <0.1% | 0.2% | - | <0.1% |
| PBE0 | 1+2 zentr. | axial | -7.44 | -7.78 | - | -35.4 |
| | | Rhombizität | <0.1% | 0.3% | - | <0.1% |
| PBE0 | 1 zentr. | axial | -8.38 | -10.4 | -30.7 | -38.8 |
| | | Rhombizität | <0.1% | <0.1% | 2.7% | <0.1% |
| PBE0 | 1+2 zentr. | axial | -8.37 | -10.4 | -29.8 | -38.5 |
| | | Rhombizität | <0.1% | <0.1% | 2.4% | <0.1% |

Es zeigt sich, dass sich die Ergebnisse bei Mn_3Cr , Mn_3Mo und Mn_3Re kaum durch die Ausnutzung der Symmetrie ändern. Dies sieht bei Mn_3W jedoch anders aus. Durch die aufgezwungene Symmetrieäquivalenz der Tensoren der einzelnen BS-Konfigurationen ist die Rhombizität bei Ausnutzung der Symmetrie hier sehr viel geringer.

Bei den Mn_3M -Komplexen zeigt sich also, dass die Symmetrie ausgenutzt werden kann, um auch mit vier berechneten BS-Konfigurationen den anisotropen Austausch zu bestimmen.

Man kann nun auch Experimente durchführen, bei denen man die Kopplungskonstanten manuell verändert, um zu untersuchen, ob kleine Veränderungen einen Einfluss auf die sich ergebenden MAE-Parameter haben. Zu diesem Zweck wurden `spinh_david`-Rechnungen mit den PBE0-Kopplungskonstanten (ohne anisotropen Austausch) durchgeführt, wobei die Kopplungskonstante J_2 einmal auf $-5cm^{-1}$ und einmal auf $+5cm^{-1}$ gesetzt wurde. In diesem Bereich änderte sich bei keinem der Komplexe etwas an dem resultierenden MAE-Parameter.

Es ist nicht notwendig, auch die Kopplungskonstante J_1 zu variieren, da es nur auf das Verhältnis der beiden Kopplungskonstanten ankommt. J_1 kleiner zu machen hat genau denselben Effekt wie J_2 größer zu machen und J_1 größer zu machen kann nicht zu einer Änderung führen, da es nur die Grundzustandsfunktion noch stabiler macht. Das Vorzeichen von J_1 zu ändern würde sicherlich zu einem anderen Kopplungsmuster führen.

Diese Experimente zeigen also, dass eine kleine Änderung an den Kopplungskonstanten an dem Ergebnis nichts ändert. Somit ist es nicht so wichtig, ob die bestimmten Kopplungskonstanten ganz der Realität entsprechen, um die MAE zu bestimmen.

Schließlich können noch Experimente durchgeführt werden, bei denen die EITs teilweise null gesetzt werden, so dass man die Beiträge einzelner Ionen zur MAE bestimmen kann. In Tabelle 2.17 sind die einzelnen Beiträge der EITs zum gesamten MAE-Parameter angegeben, sowie der Beitrag aller Manganzentren gemeinsam. Ebenso ist das prozentuale Gewicht von Zentralatom und Manganzentren angegeben.

Tab. 2.17.: Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mn_3M -Komplexe in cm^{-1} . Beitrag der einzelnen Metallzentren (1Mn steht für ein einzelnes Manganzentrum, 3Mn steht für alle drei Manganzentren gemeinsam). Rechnungen mit PBE0.

| | Cr | Mo | W | Re |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| M | -0.20 | -2.26 | -21.9 | -28.8 |
| 1Mn | -6.09 | -6.12 | -6.25 | -6.09 |
| 3Mn | -8.18 | -8.17 | -8.82 | -10.0 |
| ges | -8.38 | -10.4 | -30.7 | -38.8 |
| M(%) | 2.4% | 21.7% | 71.3% | 74.2% |
| Mn(%) | 97.6% | 78.3% | 28.7% | 25.8% |

Man sieht, dass sowohl beim Chrom- als auch beim Molybdänkomplex deutlich der Beitrag der Manganzentren überwiegt. Das Chrom liefert sogar einen fast verschwindenden Beitrag. Bei den 5d-Elementen hingegen überwiegt klar der Beitrag des Zentralatoms, das dort fast 75% ausmacht. Weiterhin sieht man, dass der Beitrag aller drei Manganzentren gemeinsam sehr viel kleiner ist als dreimal der Beitrag eines einzelnen Manganzentrums. Dies liegt daran, dass die MAE-Tensoren der Manganzentren etwas schräg zum gesamten MAE-Tensor stehen und somit liefert jedes Manganzentrum nur einen Bruchteil seines möglichen Beitrags zum Gesamttensor.

Besonders bei den 5d-Elementen ist die SOC sehr groß und somit wird auch der Fehler dadurch, dass man die Störungstheorie nur auf die zweite Ordnung beschränkt, größer. Aus diesem Grunde sollten auch zweikomponentige Rechnungen durchgeführt werden, um zu überprüfen, wie groß der Fehler ist, den man durch die Beschränkung auf die Störungstheorie erhält. Die 2c-Rechnungen wurden nur an der HS-Konfiguration durchgeführt, um den

Rechenaufwand gering zu halten. Durch den Vergleich mit den störungstheoretisch erhaltenen Werten der HS-Konfigurationen lässt sich jedoch abschätzen, wie groß der Einfluss ist, wenn man 2c-Rechnungen durchführt. Somit ist eine zweikomponentige Untersuchung des LS-Grundzustandes nicht notwendig.

In Tabelle 2.18 sind die axialen MAE-Parameter sowie die Rhombizität für die Mn_3M -Komplexe zusammengefasst.

Tab. 2.18.: Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mn_3M -Komplexe in cm^{-1} ; zweikomponentige Rechnungen mit PBE0 an den HS-Konfigurationen.

| | Cr | Mo | W | Re |
|--------------|-------|-------|-------|-------|
| axial | -10.0 | -14.0 | -51.5 | -62.0 |
| Rhombizität | 0.3% | 0.1% | 3.7% | 0.1% |
| 2c-Korrektur | 2.6% | 1.5% | 3.4% | 4.3% |

Man sieht im Vergleich, dass der axiale MAE-Parameter beim 2c-Ansatz ca. 2-5% geringer ist. Bei Chrom und Molybdän sind die Korrekturen geringer als bei Wolfram und Rhenium, weil erstere leichter sind. Wenn man nur eine Abschätzung haben möchte, in welchem Bereich sich die MAE bei den 5d-Metallen befindet, dürfte es hier wohl ausreichen, störungstheoretische Rechnungen durchzuführen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Mn_3M -Komplexe gute Eigenschaften für einen Einzelmolekülemagneten zeigen. Mit Rhenium werden *in silico* stabile Komplexe gebildet. Durch die Einführung dieses schwereren Elementes kann die magnetische Anisotropie fast verfünffacht werden im Vergleich zum Chromkomplex. Dieser Komplex weist auch nahezu keine Rhombizität auf.

Nach der Betrachtung dieser vereinfachten Systeme sollen nun Komplexe mit zwei Tripelsalenschalen untersucht werden, wie sie auch im Arbeitskreis Glaser synthetisiert und untersucht werden.

2.3.2.3. Komplexe der Struktur $[\text{Mn}_3\text{alen}]_2[\text{M}(\text{CN})_6]$ (Mn_6M)

Die Komplexe mit zwei Tripelsaleneinheiten wurden auch mit den im vorherigen Abschnitt vorgestellten Metallionen untersucht. Zuerst wurde wieder eine Geometrieoptimierung durchgeführt. In Abbildung 2.9 ist exemplarisch die Struktur von $[\text{Mn}_3\text{alen}]_2[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3+}$ dargestellt.

Für diese Komplexe wurden dann die Kopplungskonstanten bestimmt. Der Heisenbergoperator für diese Systeme hat folgende Gestalt:

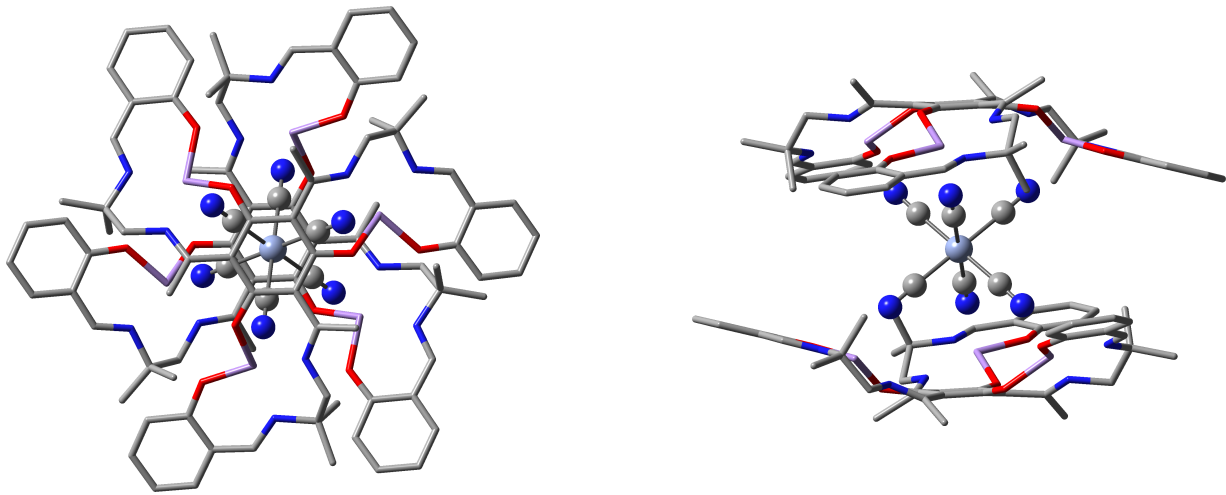


Abb. 2.9.: Struktur des Mn_6Cr -Komplexes. Der Übersichtlichkeit halber sind die Protonen nicht dargestellt.

$$\begin{aligned} \hat{H}_{Heisenberg} = & -J_1(\hat{S}_1\hat{S}_7 + \hat{S}_2\hat{S}_7 + \hat{S}_3\hat{S}_7 + \hat{S}_4\hat{S}_7 + \hat{S}_5\hat{S}_7 + \hat{S}_6\hat{S}_7) \\ & -J_2(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_4\hat{S}_5 + \hat{S}_4\hat{S}_6 + \hat{S}_5\hat{S}_6) \end{aligned} \quad (2.17)$$

Wobei die Atome 1-3 die Manganatome in einer Schale sind, Atome 4-6 die Manganatome in der anderen Schale und das 7. Atom ist das Metallatom in der Mitte. Hier wurde eine Kopplung der Manganatome einer Schale mit denen der anderen Schale vernachlässigt und es wurden nur Kopplungen innerhalb einer Schale und von einer Schale zum Metallzentrum berücksichtigt. Insgesamt gibt es bei einem System mit 7 Zentren $2^7 = 128$ Konfigurationen. Durch Ausnutzung der Symmetrie genügen jedoch 10 Konfigurationen zur Bestimmung der Kopplungskonstanten:

$$\begin{aligned} UUUUUUU &= |4/2 \ 4/2 \ 4/2 \ 4/2 \ 4/2 \ 4/2 \ 3/2\rangle \\ DUUDUUU &= |-4/2 \ 4/2 \ 4/2 \ -4/2 \ 4/2 \ 4/2 \ 3/2\rangle \\ UUUUUUD &= |4/2 \ 4/2 \ 4/2 \ 4/2 \ 4/2 \ 4/2 \ -3/2\rangle \\ UUDUUDD &= |4/2 \ 4/2 \ -4/2 \ 4/2 \ 4/2 \ -4/2 \ -3/2\rangle \\ DUUUUUU &= |-4/2 \ 4/2 \ 4/2 \ 4/2 \ 4/2 \ 4/2 \ 3/2\rangle \\ DUUUUUD &= |-4/2 \ 4/2 \ 4/2 \ 4/2 \ 4/2 \ 4/2 \ -3/2\rangle \\ DDUDUUU &= |-4/2 \ -4/2 \ 4/2 \ -4/2 \ 4/2 \ 4/2 \ 3/2\rangle \\ DDUUUUU &= |-4/2 \ -4/2 \ 4/2 \ 4/2 \ 4/2 \ 4/2 \ 3/2\rangle \end{aligned} \quad (2.18)$$

$$DDUUUUD = |-4/2 - 4/2 \ 4/2 \ 4/2 \ 4/2 \ 4/2 - 3/2\rangle$$

$$DDDUUUU = |-4/2 - 4/2 - 4/2 \ 4/2 \ 4/2 \ 4/2 \ 3/2\rangle$$

Als Erwartungswerte mit dem Heisenbergoperator erhält man für die Konfigurationen dann folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} E_1 &= \langle UUUUUUU \rangle = E_0 - 18J_1 - 24J_2 \\ E_2 &= \langle DUUDUUU \rangle = E_0 - 6J_1 + 8J_2 \\ E_3 &= \langle UUUUUUD \rangle = E_0 + 18J_1 - 24J_2 \\ E_4 &= \langle UUDUUD D \rangle = E_0 + 6J_1 + 8J_2 \\ E_5 &= \langle DUUUUUU \rangle = E_0 - 12J_1 - 8J_2 \\ E_6 &= \langle DUUUUUD \rangle = E_0 + 12J_1 - 8J_2 \\ E_7 &= \langle DDUDUUU \rangle = E_0 + 8J_2 \\ E_8 &= \langle DDUUUUU \rangle = E_0 - 6J_1 - 8J_2 \\ E_9 &= \langle DDUUUUD \rangle = E_0 + 6J_1 - 8J_2 \\ E_{10} &= \langle DDDUUUU \rangle = E_0 - 24J_2 \end{aligned} \tag{2.19}$$

Hierbei wurde beispielsweise die folgende Symmetrie ausgenutzt:

$$\begin{aligned} \langle DUUDUUU \rangle &= \langle DUUUDUU \rangle = \langle DUUUUDU \rangle = \\ \langle UDUUUUU \rangle &= \langle UDUUDUU \rangle = \langle UDUUUUD \rangle = \\ \langle UUDUUUU \rangle &= \langle UUDUUDU \rangle = \langle UUDUUUD \rangle \end{aligned} \tag{2.20}$$

Dies soll nur exemplarisch die Symmetrieeigenschaften zeigen. Die weiteren Symmetriebeziehungen dieser Konfigurationen sollen hier nicht aufgeführt werden. Sie ergeben sich daraus, dass man einerseits die Indizes 1-3 untereinander vertauschen kann, sowie die Indizes 4-6. Ebenso kann man komplett die Indizes 1-3 mit Indizes 4-6 tauschen. Nach der Methode der kleinsten Quadrate ergibt sich schließlich für die Kopplungskonstanten:

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{1}{64}(E_1 + 9 \cdot E_2 + E_3 + 9 \cdot E_4 + 6 \cdot E_5 \\ &\quad + 6 \cdot E_6 + 18 \cdot E_7 + 6 \cdot E_8 + 6 \cdot E_9 + 2 \cdot E_{10}) \\ J_1 &= \frac{1}{180}(-3 \cdot E_1 - E_2 + 3 \cdot E_3 + E_4 \end{aligned} \tag{2.21}$$

$$- 2 \cdot E5 + 2 \cdot E6 - E8 + E9)$$

$$J_2 = \frac{1}{96}(-E1 + E2 - E3 + E4 + E7 - E10)$$

Auch hier spiegelt sich in den Koeffizienten in der Formel für E_0 wider, für wieviele symmetrieäquivalente Konfigurationen ein Repräsentant steht. Die sich daraus ergebenden Kopplungskonstanten sind in Tabelle 2.19 zusammengefasst.

Tab. 2.19.: Kopplungskonstanten der Mn_6M -Komplexe in cm^{-1} .

| | | Cr | Mo | W | Re |
|------|-------|-------|-------|-------|--------|
| PBE | J_1 | -28.0 | -51.2 | -63.8 | -107.3 |
| | J_2 | -5.88 | -6.06 | -6.19 | -9.84 |
| PBE0 | J_1 | -11.1 | -23.1 | -29.5 | -36.9 |
| | J_2 | -1.25 | -1.33 | -1.33 | -1.7 |

Die Kopplungskonstanten sind kleiner als bei den Komplexen mit nur einer Tripelsaleneinheit. Die Art der Kopplung ist jedoch dieselbe: Die Manganatome innerhalb einer Schale sind schwach antiferromagnetisch gekoppelt und die Manganatome sind mit dem Zentralatom sehr viel stärker antiferromagnetisch gekoppelt, was zu einem ferrimagnetischen Grundzustand führt. Im Vergleich zu den Komplexen mit nur einer Tripelsaleneinheit fällt hier jedoch auf, dass die Kopplung beim Rheniumkomplex in derselben Größenordnung liegt wie bei dem Wolframkomplex, sogar etwas größer. Bei den Komplexen mit nur einer Tripelsaleneinheit war die Kopplung bei Rhenium eher im Bereich des Chromkomplexes. Insgesamt ist ein Faktor zwei bei diesen Kopplungen jedoch nicht sehr relevant, so dass diese Diskrepanz hier nicht weiter diskutiert werden soll.

Das Gleichungssystem 2.19 ist deutlich überbestimmt. Es wurde keine Kopplung zwischen einem Manganatom einer Schale mit einem Manganatom der anderen Schale angenommen, da diese zu weit voneinander entfernt sind. Da die beiden Tripelsaleneinheiten somit unabhängig voneinander sind, sollte man auch nur mit Konfigurationen auskommen, bei denen beide Tripelsaleneinheiten dasselbe Spinmuster aufweisen (wie beispielsweise DUUDUUU). Nicht gebraucht werden dann Konfigurationen wie DUUUUUU.

Das sich ergebende Gleichungssystem ist dann dasselbe wie für die Mn_3M -Komplexe, wobei folgende Substitution erfolgt:

- UUUUUUUU \rightarrow UUUU
- DUUDUUUU \rightarrow DUUU
- DUUDUUDU \rightarrow DUUD

- UUUUUUD \rightarrow UUUD

Zusätzlich müssen die Ergebnisse noch halbiert werden. Dies wird ersichtlich, wenn man das Gleichungssystem komplett aufstellt für die siebenkernigen Komplexe. Die sich ergebenden Kopplungskonstanten sind dann genau dieselben wie die in Tabelle 2.19 aufgeführten. Es ist somit ersichtlich, dass man auch bei den Mn_6M -Komplexen mit *vier* Konfigurationen auskommt.

Im nächsten Schritt wurden `sopt`-Rechnungen an den HS-Konfigurationen durchgeführt. Die MAE-Parameter der HS-Konfigurationen sind in Tabelle 2.20 angegeben.

Tab. 2.20.: Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mn_6M -Komplexe (HS-Konfiguration) in cm^{-1} .

| | | Cr | Mo | W | Re |
|------|-------------|-------|-------|-------|--------|
| PBE | axial | -22.2 | -23.4 | -10.3 | 2923.3 |
| | Rhombizität | <0.1% | <0.1% | <0.1% | 0.2% |
| PBE0 | axial | -26.2 | -27.2 | -31.2 | 11.8 |
| | Rhombizität | <0.1% | <0.1% | <0.1% | 3.0% |

Die MAE-Parameter für den Chrom- und den Molybdänkomplex sind vergleichbar mit den korrespondierenden Komplexen mit nur einer Tripelsaleneinheit, wobei die Komplexe mit zwei Tripelsaleneinheiten etwa um einen Faktor zwei bis drei größer sind. Die magnetische Anisotropie dürfte deshalb größer sein, da der Komplex mehr Metallzentren beinhaltet. Die deutliche Vergrößerung um einen Faktor zwei bis drei liefert bereits einen Hinweis darauf, dass auch hier der größte Teil der magnetischen Anisotropie von den Manganzentren verursacht wird.

Der Wolframkomplex mit zwei Tripelsaleneinheiten weist eine deutlich geringere MAE auf als der entsprechende Komplex mit einer Tripelsaleneinheit. Auch ist hier der PBE-Wert deutlich kleiner als der Wert für PBE0. Dies liegt wohl erneut daran, dass die Orbitale bei Benutzung des PBE-Funktional deutlich schlechter lokalisiert werden können. Aber immerhin wechselt der MAE-Parameter in diesem Fall von PBE zu PBE0 nicht das Vorzeichen.

Durch das Hinzufügen der zweiten Tripelsaleneinheit, kommen aber nicht nur mehr Spinzentren hinzu, sondern es ändert sich auch die Geometrie des $M(CN)_6$ -Oktaeders. Wenn dieser nur an einer Tripelsaleneinheit koordiniert ist, dann können sich drei Cyanoeinheiten frei ausrichten. Sobald die zweite Tripelsaleneinheit hinzukommt, dann werden diese drei Cyanogruppen auch in einer bestimmten Geometrie fixiert, die von den Manganionen in der Tripelsaleneinheit vorgegeben ist. Aus diesem Grund soll nun diskutiert werden, wie sich die Geometrie des Oktaeders ändert, wenn man von einer zu zwei Tripelsaleneinheiten übergeht. Dazu sind in Tabelle 2.21 einige Geometrieparameter angeführt. Hierbei ist $\angle(C_3 - CN)$ der

Winkel, den die C_3 -Achse mit der Bindungsachse des Zentralatoms zu den Kohlenstoffatomen der Cyanogruppen einschließt. Bei den Mn_3M -Komplexen wurde hierbei über die drei Werte der freien Cyanogruppen und über die drei Werte der gebundenen Cyanogruppen gemittelt. Bei den Mn_6M -Komplexen wurde über alle sechs Werte gemittelt.

Tab. 2.21.: Ausgewählte Geometrieparameter für die Komplexe der Struktur Mn_3M und Mn_6M im Vergleich. Abstände in Angstrom.

| | Cr | | Mo | | W | | Re | |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Mn_3 | Mn_6 | Mn_3 | Mn_6 | Mn_3 | Mn_6 | Mn_3 | Mn_6 |
| M–C(frei) | 2.03 | - | 2.13 | - | 2.13 | - | 2.05 | - |
| N–C(gebunden) | 2.04 | 2.06 | 2.17 | 2.17 | 2.17 | 2.16 | 2.13 | 2.09 |
| $\angle(C_3 - CN)_{geb.}$ | 52.9° | 54.6° | 51.3° | 54.2° | 51.0° | 54.3° | 51.5° | 54.5° |
| $\angle(C_3 - CN)_{fr.}$ | 59.7° | - | 62.1° | - | 62.3° | - | 60.3° | - |

Wie zu erwarten war, ist der Oktaeder bei den Komplexen mit einer Tripelsaleneinheit verzerrt und bei den Komplexen mit zwei Tripelsaleneinheiten ist es ein nahezu perfekter Oktaeder. Die deutlichsten Unterschiede ergeben sich bei den jeweiligen Winkeln. Diese fehlende Verzerrung des Oktaeders wird sich dann vermutlich auch in der Verringerung des MAE-Parameters der Mn_6M -Komplexe niederschlagen.

Insgesamt sieht man, dass die Verzerrung beim Chromkomplex am geringsten ist und somit eine geringere Auswirkung auf den MAE-Parameter erwartet wird. Bei Molybdän und bei Wolfram ist die Verzerrung fast gleich, was die Winkel anbelangt. Nur über die fehlende Verzerrung ist also nicht zu erklären, warum der Wolframkomplex mit zwei Tripelsaleneinheiten einen solch niedrigen MAE-Parameter aufweist. Allerdings zeigte sich bei dem Komplex Mn_6W , dass die Orbitale sehr schlecht lokalisierbar waren. Dies könnte auch hier zu einem nicht zuverlässigen Ergebnis führen.

Für den Rheniumkomplex ergibt sich ein völlig unplausibler Wert. Mit beiden Funktionalen ist der axiale MAE-Parameter positiv und PBE liefert viel zu große Werte. Hier liegt die Vermutung nahe, dass die SOMOs bei Rhenium nicht gut lokalisierbar sind. In Tabelle 2.22 sind die Abstände der Orbitale von den Spinzentren in Mn_6Re angegeben.

Erstaunlicherweise sind die drei Orbitale, die dem Rhenium zugeordnet werden exakt an der Position des Rheniums lokalisiert. Für die Orbitale an den Manganzentren ergeben sich größere Abweichungen. Für PBE sind diese Abweichungen schon deutlich, aber für PBE0 sind die Abweichungen relativ gering. Dennoch ergibt sich für PBE0 ein unplausibler Wert.

Die obigen Werte geben jedoch nur die Abweichung des Schwerpunktes der Orbitale von dem jeweiligen Spinzentrum an, sagen aber nichts über die Ausdehnung aus. Die Orbitale könnten also dennoch sehr diffus sein und nur ihr Schwerpunkt fällt auf das Rheniumatom. In Abbildung 2.10 sind die am Rhenium lokalisierten SOMOs dargestellt. Man sieht, dass

Tab. 2.22.: Abstand des lokalisierten, einzel besetzten Orbitals zum nächsten Atom im Komplex Mn_6Re in atomaren Einheiten.

| Atom | PBE | PBE0 | Atom | PBE | PBE0 |
|---------------|-------|-------|---------------|-------|-------|
| Re | 0.000 | 0.000 | Mn_4 | 0.419 | 0.080 |
| Re | 0.000 | 0.000 | Mn_4 | 0.217 | 0.135 |
| Re | 0.000 | 0.000 | Mn_4 | 0.316 | 0.156 |
| Mn_1 | 0.125 | 0.135 | Mn_4 | 0.125 | 0.216 |
| Mn_1 | 0.316 | 0.156 | Mn_5 | 0.216 | 0.080 |
| Mn_1 | 0.419 | 0.080 | Mn_5 | 0.419 | 0.216 |
| Mn_1 | 0.217 | 0.216 | Mn_5 | 0.316 | 0.156 |
| Mn_2 | 0.216 | 0.216 | Mn_5 | 0.125 | 0.135 |
| Mn_2 | 0.125 | 0.135 | Mn_6 | 0.316 | 0.156 |
| Mn_2 | 0.316 | 0.080 | Mn_6 | 0.419 | 0.216 |
| Mn_2 | 0.419 | 0.156 | Mn_6 | 0.216 | 0.134 |
| Mn_3 | 0.316 | 0.134 | Mn_6 | 0.125 | 0.080 |
| Mn_3 | 0.216 | 0.216 | | | |
| Mn_3 | 0.419 | 0.080 | | | |
| Mn_3 | 0.125 | 0.156 | | | |

dies normale d-artige Orbitale sind und dass sie nicht sehr diffus sind. Es befindet sich lediglich etwas Spindichte auf den Cyanoliganden, aber dieser Effekt ist nicht sehr stark. Die unphysikalischen Werte können also nicht davon kommen, dass die Elektronen nicht am Rhenium lokalisiert sind. Die Rechnungen legen nahe, dass das Rhenium wirklich als Re^{4+} also als d^3 -System vorliegt.

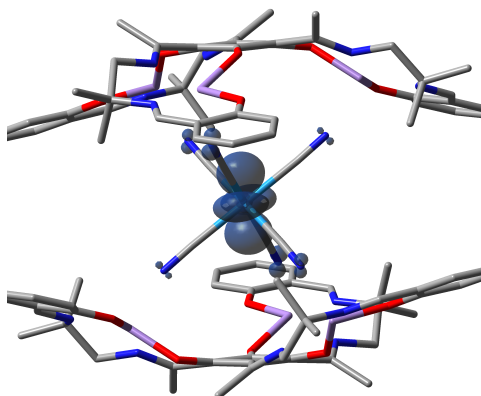


Abb. 2.11.: Lokalisierte SOMOs am Wolframzentrum des Mn_6W -Moleküls.

In Abbildung 2.11 ist eines der entsprechenden SOMOs des Wolframkomplexes dargestellt. Man sieht, dass es in etwa dieselbe Ausdehnung aufweist wie die SOMOs beim Rheniumkomplex. Die anderen beiden Orbitale beim Wolframkomplex verhalten sich in etwa genau so wie der dargestellte Repräsentant. Aus diesem Grund wird hier auf die Darstellung der anderen SOMOs verzichtet. Es muss also ein anderer Grund für die unphysikalischen Werte des Rheniumkomplexes gesucht werden.

Man kann den gesamten MAE-Tensor in die verschiedenen Spinkanäle ($\alpha\alpha, \beta\beta, \alpha\beta, \beta\alpha$) aufschlüsseln, um zu sehen, welche Art von Anregungen am meis-

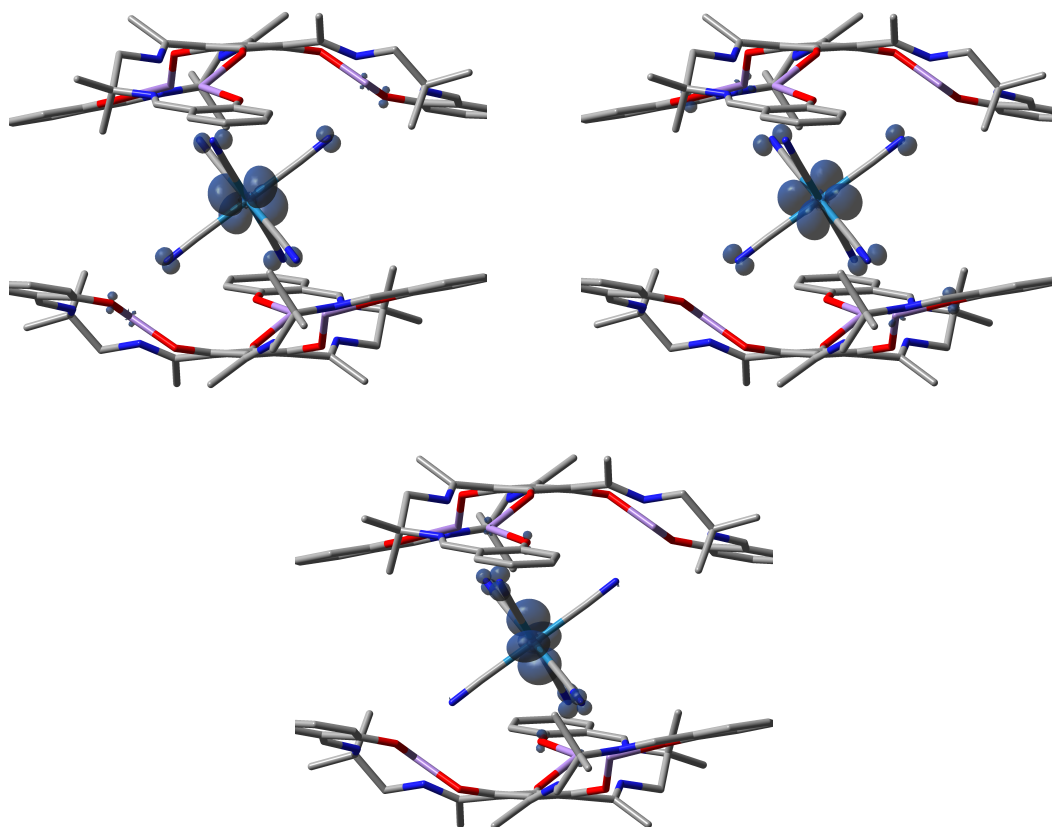


Abb. 2.10.: Lokalisierte SOMOs am Rheniumzentrum des Mn6Re-Moleküls.

ten beitragen. Für den Rheniumkomplex ergeben sich folgende Werte (in cm^{-1} , PBE-Funktional): ²

$$MAE_{tot}^{ax} = 2777.4; \quad \alpha\alpha = -8.8; \quad \beta\beta = 22.1; \quad \alpha\beta = 2766.8; \quad \beta\alpha = -2.6 \quad (2.22)$$

Es ist also ersichtlich, dass der zu hohe Beitrag aus den $\alpha\beta$ -Anregungen stammt. Die dazu entsprechende niedrigste Orbitalenergiedifferenz ergibt sich aus der **dscf**-Rechnung wie folgt:

$$\text{LUMO}_{\beta} - \text{HOMO}_{\alpha} = 0.0068E_H \quad (2.23)$$

Man sieht also, dass diese Energiedifferenz sehr niedrig ist. Beim äquivalenten Wolframkomplex beträgt sie $0.11E_H$. Die HOMO-LUMO-Differenz hängt stark von dem Anteil des exakten Austausches ab. Aus diesem Grund wurde eine Untersuchung angestellt, wie sich die

²Es handelt sich nicht wirklich um Anregungen, sondern eher um Orbitalenergiedifferenzen aus der Grundzustandswellenfunktion. Der Einfachheit halber soll dies jedoch hier als Anregung bezeichnet werden.

MAE-Parameter entwickeln wenn man Rechnungen mit dem PBE0-Funktional durchführt, aber den prozentualen Anteil des exakten Austauschs größer als 25% wählt. In Abbildung 2.12 ist die Abhängigkeit sowohl des axialen MAE-Parameters als auch der kleinsten Orbitalenergiedifferenz vom exakten Austausch dargestellt.

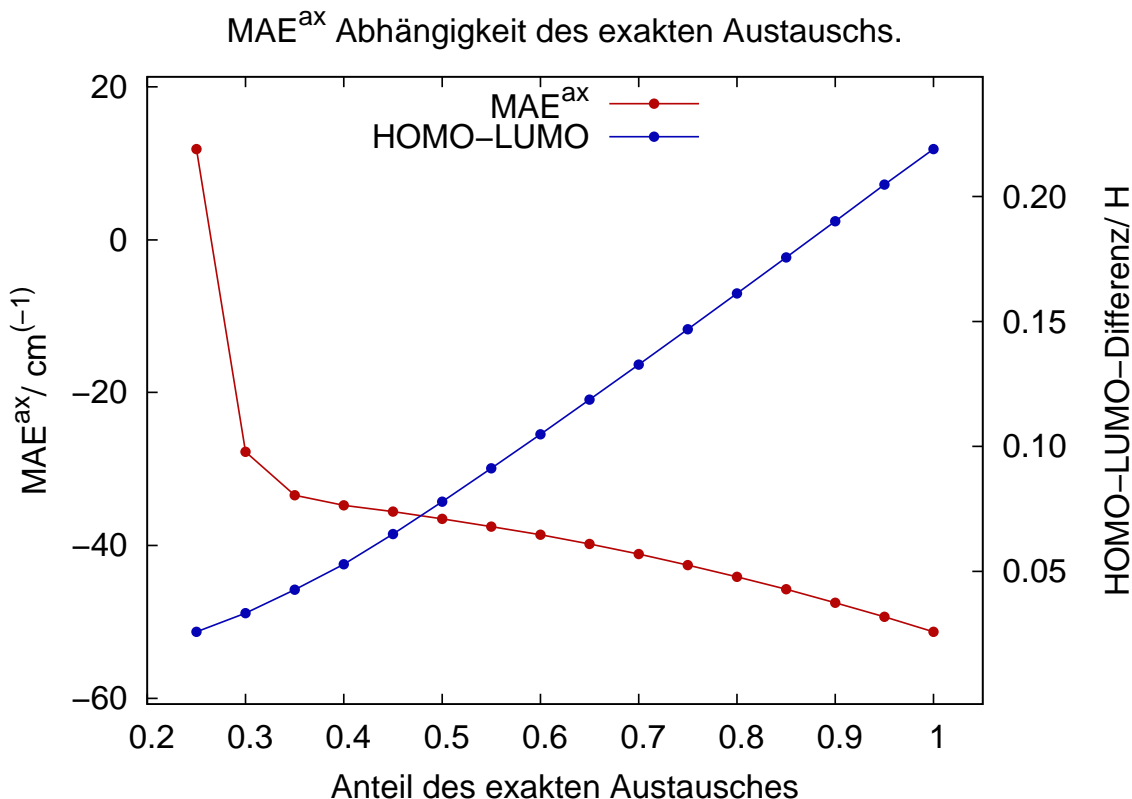


Abb. 2.12.: Abhängigkeit der magnetischen Anisotropie des Komplexes $[\text{Mn}_3\text{alen}]_2[\text{Re}(\text{CN})_6]^{4+}$ vom exakten Austausch und von der HOMO-LUMO-Energiedifferenz.

Wie zu erwarten wird der HOMO-LUMO-Abstand mit steigendem Anteil an exaktem Austausch immer größer, wohingegen der MAE-Parameter abnimmt. Der HOMO-LUMO-Abstand und der MAE-Parameter verhalten sich also antiproportional zueinander. Etwa ab 30% exaktem Austausch liegen die MAE-Parameter in dem Bereich, in dem man sie erwarten könnte. Unterhalb von 30% sieht man eine sehr starke Varianz der magnetischen Anisotropie mit dem exakten Austauschanteil. Hier bricht die Störungstheorie zusammen.

Die Analyse zeigt also deutlich, dass der unplausible MAE-Parameter bei den Rechnungen am Rheniumkomplex **nicht** daran liegt, dass Rhenium nicht als d^3 -System vorläge, sondern daran, dass der HOMO-LUMO-Abstand zu klein wird, wenn man dem DFT-Funktional zu wenig exakten Austausch beimischt. Bei solch kleinen Orbitalenergiedifferenzen bricht dann die störungstheoretische Beschreibung der MAE zusammen. Es besteht also die Möglichkeit, dass der Komplex in der Realität stabil ist und einen MAE-Parameter im Bereich von -40 bis -50cm^{-1} aufweist, man das aber mit DFT-Methoden nicht beschreiben kann.

Danach wurde der Einfluss des anisotropen Austausches ermittelt. Würde man bei den Mn_6M -Komplexen *alle* möglichen Konfigurationen mit einbeziehen, dann müsste man 64 Konfigurationen berechnen. Dies ist sowohl hinsichtlich der Rechenzeit als auch der aufzustellenden Gleichungssysteme ein sehr aufwändiges Unterfangen. Somit soll auch hier die Rotationssymmetrie ausgenutzt werden.

Hier sollen die schon bei der Bestimmung der Kopplungskonstanten getätigten Überlegungen ausgenutzt werden. Dort ergab sich, dass man zur Bestimmung der Kopplungskonstanten der Mn_6M -Komplexe dieselben Gleichungen wie bei den Mn_3M -Komplexen verwenden kann, wenn man annimmt, dass die Tripelsaleneinheiten nicht miteinander koppeln. Somit sollten auch hier die Gleichungen der Mn_3M -Komplexe Verwendung finden können.

Es werden die MAE-Tensoren der Konfigurationen UUUUUUU, DUUDUUU, DUUDUUD und UUUUUUD bestimmt. Aus DUUDUUU und DUUDUUD werden durch Multiplikation mit der Rotationsmatrix die weiteren vier Konfigurationen gebildet. Schließlich werden dann zur Bestimmung des anisotropen Austauschs die Gleichungen 2.9 verwendet (die Substitution der Konfigurationen erfolgt wie bei der Bestimmung der Kopplungskonstanten).

Da die Geometrien der Komplexe ohne Verwendung von Symmetrie optimiert wurden, lagen die Komplexe Mn_6Mo und Mn_6W nicht so im Koordinatensystem, dass die C_3 -Achse auf der z-Achse liegt. Die Abweichungen waren zwar gering, aber dennoch wurden diese Moleküle so gedreht und verschoben, dass das Zentralatom im Ursprung liegt und dass die C_3 -Achse auf der z-Achse liegt. Die modifizierten Geometrien sind im Anhang zu finden.

In Tabelle 2.23 sind schließlich die MAE-Parameter verzeichnet, die sich unter Miteinbeziehung des anisotropen Austausches ergeben. Es können hier leider keine Werte für den Mn_6Re -Komplex angegeben werden. Bei diesem Komplex konnte die UUUUUUD-Konfiguration nicht zur Konvergenz gebracht werden.

Tab. 2.23.: Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mn_6M -Komplexe (LS-Grundzustand) in cm^{-1} .

| | | Cr | Mo | W | Re | |
|------|------------|-------------|--------|--------|--------|---|
| PBE | 1 zentr. | axial | -21.07 | -22.36 | -23.59 | - |
| | | Rhombizität | 0.6% | <0.1% | <0.1% | - |
| | 1+2 zentr. | axial | -21.13 | -22.36 | -23.87 | - |
| | | Rhombizität | 0.5% | <0.1% | <0.1% | - |
| PBE0 | 1 zentr. | axial | -24.59 | -26.34 | -29.06 | - |
| | | Rhombizität | 0.6% | <0.1% | <0.1% | - |
| | 1+2 zentr. | axial | -24.59 | -26.34 | -28.99 | - |
| | | Rhombizität | 0.6% | <0.1% | <0.1% | - |

Wie auch bei den Komplexen mit nur einer Tripelsaleneinheit ist der axiale MAE-Parameter des ferrimagnetischen Grundzustands etwas geringer als der der High-Spin-Konfiguration. Al-

lerdings fällt der Effekt hier sehr viel geringer aus (die LS-Werte sind in etwa 92-95% der HS-Werte). Dass hier dieser Effekt geringer ausfällt, kann man dadurch erklären, dass der Unterschied des Gesamtspins des HS-Zustandes im Vergleich zum LS-Zustand geringer ist als bei den Mn_3M -Komplexen. Dort änderte sich der Spin von $S=\frac{15}{2}$ auf $S=\frac{9}{2}$ und hier von $S=\frac{27}{2}$ auf $S=\frac{21}{2}$.

Der Einfluss des anisotropen Austausch ist marginal, sowohl bei Verwendung des PBE als auch des PBE0-Funktional. Aus diesem Grunde wurden die Ergebnisse mit einer Nachkommastelle mehr angegeben, um überhaupt einen Effekt zu sehen. Der anisotrope Austausch ist bei den Mn_6M -Komplexen also völlig vernachlässigbar.

Nun wurden erneut Experimente durchgeführt, wie die MAE-Parameter auf eine Änderung der Kopplungskonstanten J_2 reagieren. Bei den Komplexen mit Molybdän, Wolfram und Rhenium änderten sich die MAE-Parameter nicht, wenn J_2 auf -5cm^{-1} oder $+5\text{cm}^{-1}$ gesetzt wurde. Beim Chromkomplex sind die beiden Kopplungskonstanten sehr ähnlich, somit konnte J_2 nur auf -2.75cm^{-1} oder $+2.75\text{cm}^{-1}$ gesetzt werden. Aber dennoch ändert eine Abweichung von fast einem Faktor zwei bei der Kopplungskonstanten J_2 nichts an den Ergebnissen.

Schließlich wurden auch die Einzelbeiträge der Spinzentren ermittelt, wie dies bei den Komplexen mit nur einer Tripelsaleneinheit geschah. Die Ergebnisse dazu sind in Tabelle 2.24 zusammengefasst.

Tab. 2.24.: Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mn_6M -Komplexe in cm^{-1} . Beitrag der einzelnen Metallzentren. Rechnungen mit PBE0.

| | Cr | Mo | W | Re |
|-------|-------|-------|-------|----|
| M | -0.07 | -0.18 | -2.80 | - |
| 1Mn | -4.49 | -4.38 | -4.37 | - |
| 3Mn | -11.8 | -13.1 | -13.1 | - |
| 6Mn | -24.5 | -26.2 | -26.3 | - |
| ges | -24.6 | -26.3 | -29.0 | - |
| M(%) | 0.3% | 0.7% | 9.6% | - |
| Mn(%) | 99.7% | 99.3% | 90.4% | - |

Im Vergleich zu den Komplexen mit nur einer Tripelsaleneinheit sieht man, dass hier die Zentralmetallionen nur wenig zur gesamten MAE beisteuern. Bei Chrom und Molybdän ist ihr Beitrag vernachlässigbar, bei Wolfram machen diese auch nur lediglich 10% des gesamten Effekts aus. Dies ist damit zu erklären, dass der Hexacyanooktaeder bei den Komplexen mit zwei Tripelsaleneinheiten nicht so verzerrt ist, wie bei den vierkernigen Komplexen. Bei den Mn_3M -Komplexen kommt also die höhere magnetische Anisotropie durch die Verzerrung des Oktaeders. Bei den Mn_6M -Komplexen kommt sie hauptsächlich von den Manganionen in

den Tripelsalenliganden. Dadurch ist die magnetische Anisotropie aller Mn_6M -Komplexen sehr ähnlich.

Zuletzt sollte schließlich noch untersucht werden, wie genau die Störungstheorie die Mn_6M -Moleküle beschreibt im Vergleich zu zweikomponentigen Rechnungen. Die Ergebnisse der 2c-Rechnungen finden sich in Tabelle 2.25.

Tab. 2.25.: Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mn_6M -Komplexe in cm^{-1} ; zweikomponentige Rechnungen mit PBE0 an den HS-Konfigurationen.

| | Cr | Mo | W | Re |
|--------------|-------|-------|-------|-------|
| axial | -26.7 | -27.8 | -32.6 | -37.7 |
| Rhombizität | <0.1% | <0.1% | <0.1% | 0.1% |
| 2c-Korrektur | 1.9% | 2.2% | 4.3% | 3.2% |

Der Unterschied zwischen den `sopt`- und den 2c-Ergebnissen ist ähnlich gering wie bei den Mn_3M -Komplexen. Somit ist bei den Mn_6M -Komplexen eine zweikomponentige Berechnung nicht vonnöten.

Vergleich mit der Literatur: Der Komplex Mn_6Cr wurde bereits von Glaser et al. dargestellt und experimentell untersucht.^[61] Daher können die Rechenergebnisse mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden. Glaser et al. erhielten für die Kopplungskonstanten $J_1 = -10\text{cm}^{-1}$ und $J_2 = -2.06\text{cm}^{-1}$ und für den axialen MAE-Parameter -16.8cm^{-1} . Die Ergebnisse aus den DFT-Rechnungen liefern $J_1 = -11.1\text{cm}^{-1}$ und $J_2 = -1.25\text{cm}^{-1}$ und einen axialen MAE-Parameter -24.6cm^{-1} . Im Großen und Ganzen lassen sich die experimentellen Werte recht gut reproduzieren. J_1 stimmt recht gut mit dem experimentellen Wert überein, J_2 wird etwas überschätzt. Es wurde jedoch bereits weiter oben gezeigt, dass ein Faktor 2 bei den Kopplungskonstanten die MAE-Werte nicht nachhaltig beeinflusst.

Auch der axiale MAE-Parameter wird durch die DFT-Methoden überschätzt. Dennoch stimmt das qualitative Gesamtbild. Die Kopplung wird richtig beschrieben und es ergibt sich bei der theoretischen Beschreibung die richtige Spinmultiplizität des Grundzustandes, und der theoretische bestimmte MAE-Parameter ist im selben Bereich wie der experimentell bestimmte. Diese Übereinstimmung lässt also die Vermutung zu, dass auch die Rechnungen zu den anderen Komplexen adäquat die Realität beschreiben.

In der Arbeitsgruppe Glaser wurde auch der Mn_6Mo -Komplex dargestellt. Der Komplex zeigte experimentell eine magnetische Anisotropie im selben Bereich wie der Mn_6Cr -Komplex. Die Ergebnisse dazu sind jedoch nicht publiziert.^[67] Dieser experimentelle Fund stimmt gut mit den Ergebnissen aus den Rechnungen überein.

2.3.2.4. Komplexe der Struktur $[\text{Mo}_3\text{talen}][\text{M}(\text{CN})_6]$ (Mo_3M)

Nachdem bisher nur das Zentralatom gegen schwerere Metallionen ausgetauscht wurde, sollten auch Komplexe untersucht werden, in denen die Manganionen in der Tripelsaleneinheit durch Mo(III)-Ionen ersetzt wurden. Um den Rechenaufwand nicht zu sehr zu erhöhen, wurden erneut Komplexe mit nur einer Tripelsaleneinheit untersucht. Zuerst wurde erneut eine Geometrieoptimierung durchgeführt. In Abbildung 2.13 ist exemplarisch die Struktur von $[\text{Mo}_3\text{talen}][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ dargestellt.

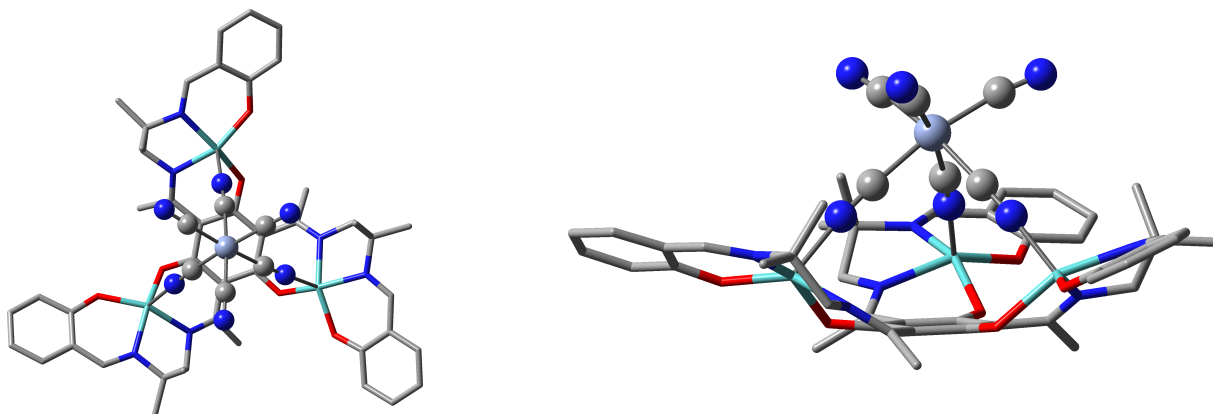


Abb. 2.13.: Struktur des Komplexes Mo_3Cr -Komplexes. Der Übersichtlichkeit halber sind die Protonen nicht dargestellt.

Es stellt sich die Fragen, ob die Tripelsaleneinheit auch mit Molybdänionen stabil ist, da diese größer sind als Manganionen. In Tabelle 2.26 sind ausgewählte Bindungsparameter zusammengefasst.

Tab. 2.26.: Ausgewählte Geometrieparameter für die Komplexe der Struktur Mo_3M . Abstände in Angstrom.

| | Cr | Mo | W | Re |
|--|-------|-------|-------|-------|
| M–C | 2.02 | 2.18 | 2.17 | 2.03 |
| N–C(frei) | 1.17 | 1.17 | 1.17 | 1.18 |
| N–C(gebunden) | 1.18 | 1.18 | 1.18 | 1.17 |
| $\angle(\text{Mn} - \text{N} - \text{C})$ | 173° | 174° | 173° | 174° |
| Mo–N(Cyano) | 2.00 | 2.00 | 2.01 | 2.03 |
| Mo–O | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 1.98 |
| Mo–N(talen) | 2.07 | 2.07 | 2.07 | 2.08 |
| $\angle(\text{C}_3 - \text{CN})_{\text{geb.}}$ | 52.3° | 51.4° | 51.5° | 51.2° |
| $\angle(\text{C}_3 - \text{CN})_{\text{fr.}}$ | 61.5° | 63.0° | 62.3° | 61.0° |

Man sieht, dass die Bindungsparameter denen der Komplexe mit Manganionen im Tripelsaleneinheit sehr ähnlich sind. Die Abstände des Molybdäns von den Ligandenatomen sind

erwartungsgemäß etwas größer. Dies führt aber zu keiner großen Verzerrung im Liganden. Bei den Mo_3M -Komplexen ist die Mo-N-C-M -Bindungslinie linearer als bei den entsprechenden Mn_3M -Komplexen. Die Rechnungen legen also nahe, dass diese Komplexe auch mit Molybdänionen in den Tripelsalen-Bindungstaschen stabil sein könnten.

Im nächsten Schritt wurden die Kopplungskonstanten berechnet. Das Kopplungsmuster ist hier genau dasselbe wie bei den Mangankomplexen. Die Energieerwartungswerte mit dem Heisenbergoperator lauten hier:

$$\begin{aligned}\langle UUUU \rangle &= E_0 - 27/4J_1 - 27/4J_2 \\ \langle DUUU \rangle &= E_0 - 9/4J_1 + 9/4J_2 \\ \langle UUUD \rangle &= E_0 + 27/4J_1 - 27/4J_2 \\ \langle UUDD \rangle &= E_0 + 9/4J_1 + 9/4J_2\end{aligned}\tag{2.24}$$

Damit ergeben sich nach der Methode der kleinsten Quadrate:

$$\begin{aligned}E_0 &= \frac{1}{8}(UUUU + 3DUUU + UUUD + 3UUDD) \\ J_1 &= \frac{1}{45}(-3UUUU - DUUU + 3UUUD + UUDD) \\ J_2 &= \frac{1}{18}(-UUUU + DUUU - UUUD + UUDD)\end{aligned}\tag{2.25}$$

Somit lassen sich die Kopplungskonstanten berechnen, die in Tabelle 2.27 dargestellt sind. Für alle Komplexe außer Mo_3Cr konnten mit dem PBE-Funktional keine Ergebnisse erhalten werden, da eine oder mehrere BS-Konfigurationen nicht zur gewünschten Besetzung durch die Elektronen konvergiert werden konnten. Die Orbitale aus den PBE-Rechnungen sind nicht lokalisiert genug. Aus diesem Grunde wurden hier die Ergebnisse für das PBE-Funktional komplett ausgelassen.

Tab. 2.27.: Kopplungskonstanten der Mo_3M -Komplexe in cm^{-1} .

| | | Cr | Mo | W | Re |
|------|-------|--------|--------|--------|--------|
| PBE0 | J_1 | -130.0 | -233.8 | -348.2 | -329.2 |
| | J_2 | 3.9 | 0.52 | -4.02 | -11.9 |

Man sieht, dass die Kopplungskonstanten sehr viel größer sind als bei den Mangankomplexen. Dort war jedoch schon festzustellen, dass die schwereren Metallatome stärker koppeln als die leichten. So könnte vielleicht die Kombination von 4d- und 5d-Metallen durchaus zu

solch starken Kopplungen führen. Außerdem ist, wie oben schon erwähnt, die Verbindungsachse Mo–N–C–M linearer. Auch dies verstärkt die Kopplung. Um jedoch auszuschließen, dass es sich hier um physikalisch unsinnige Ergebnisse handelt, soll überprüft werden, wie gut die SOMOs lokalisiert sind. Dazu sind in Tabelle 2.28 die Abstände der lokalisierten SOMOs vom nächsten Metallzentrum aufgeführt.

Tab. 2.28.: Abstand des lokalisierten, einzel besetzten Orbitals zum nächsten Atom in den Mo₃M-Komplexen in atomaren Einheiten. Rechnungen mit PBE0.

| Atom | Cr | Mo | W | Re |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| M | 0.158 | 0.273 | 0.229 | 0.739 |
| M | 0.158 | 0.273 | 0.230 | 0.739 |
| M | 0.158 | 0.273 | 0.229 | 0.739 |
| Mo ₁ | 0.481 | 0.624 | 0.676 | 0.138 |
| Mo ₁ | 0.630 | 0.484 | 0.555 | 0.601 |
| Mo ₁ | 0.122 | 0.121 | 0.106 | 0.408 |
| Mo ₂ | 0.481 | 0.484 | 0.675 | 0.138 |
| Mo ₂ | 0.630 | 0.624 | 0.555 | 0.408 |
| Mo ₂ | 0.122 | 0.121 | 0.106 | 0.601 |
| Mo ₃ | 0.122 | 0.485 | 0.554 | 0.408 |
| Mo ₃ | 0.481 | 0.121 | 0.677 | 0.138 |
| Mo ₃ | 0.630 | 0.624 | 0.106 | 0.601 |
| ∅ | 0.34 | 0.37 | 0.39 | 0.47 |

Der durchschnittliche Abstand ist bei den Mo₃M-Komplexen um einiges größer als bei den Mn₃M-Komplexen. Allerdings sieht man, dass es bei keinem Komplex ein Orbital gibt, das mit einem besonders großen Abstand herausstechen würde, wie das bei Mn₃W der Fall war. Es spricht also einiges dafür, dass die Abweichungen hier nicht auf intramolekulare Redoxprozesse schließen lassen, sondern lediglich daran liegen, dass die Orbitale der Metallatome aufgrund des Ionenradius diffuser sind.

Im nächsten Schritt wurde eine **sopt**-Rechnung an der HS-Konfiguration durchgeführt.

Tab. 2.29.: Axiale MAE-Parameter und Rhombizität Mo₃M-Komplexe (HS-Konfiguration) in cm^{-1} .

| | | Cr | Mo | W | Re |
|------|-------------|-------|-------|-------|--------|
| PBE | axial | -29.5 | -38.3 | 95.5 | -452.1 |
| | Rhombizität | <0.1% | <0.1% | 1.1% | 0.5% |
| PBE0 | axial | -27.6 | -32.9 | -82.0 | -110.8 |
| | Rhombizität | <0.1% | <0.1% | <0.1% | <0.1% |

Die mit dem PBE-Funktional ermittelten Werte für den Wolfram- und den Rheniumkomplex scheinen physikalisch nicht sinnvoll zu sein: Bei Wolfram ergibt sich ein positiver axialer

MAE-Parameter und bei Rhenium ist der Wert viel zu groß. Um dies zu analysieren, sind in Tabelle 2.30 die Abstände der lokalisierten SOMOs von dem jeweils nächsten Spinzentrum angegeben, wie sie sich aus der PBE-Rechnung ergeben. Hierbei sind jeweils nur die Orbitale eines Molybdänatoms angegeben. Für die anderen Molybdänzentren ergeben sich fast genau dieselben Werte.

Tab. 2.30.: Abstand des lokalisierten, einzel besetzten Orbitals zum nächsten Atom in den Mo_3M -Komplexen in atomaren Einheiten. Rechnungen mit PBE.

| Atom | Cr | Mo | W | Re |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| M | 0.208 | 0.270 | 0.238 | 0.715 |
| M | 0.208 | 0.270 | 0.238 | 0.715 |
| M | 0.208 | 0.270 | 0.238 | 0.715 |
| Mo | 1.085 | 0.141 | 1.128 | 1.013 |
| Mo | 0.822 | 0.849 | 0.139 | 0.176 |
| Mo | 0.141 | 1.101 | 0.886 | 0.595 |

Die Abweichung an den Zentralmetallatomen ist nicht problematisch, allerdings zeigen sich recht große Abstände der lokalisierten SOMOs von den Molybdänzentren. Hier ist davon auszugehen, dass beim PBE-Funktional bereits eine partielle Redoxreaktion stattgefunden hat. Dennoch liefert PBE für die Komplexe mit Chrom und Molybdän physikalisch plausible Werte.

In einem nächsten Schritt wurde der Einfluss des anisotropen Austausches bestimmt. Da die Mo_3M -Komplexe genau dasselbe Kopplungsmuster aufweisen wie die Mn_3M -Komplexe, können auch dieselben Gleichungen zur Bestimmung des anisotropen Austausches benutzt werden. Die sich damit ergebenden MAE-Parameter finden sich in Tabelle 2.31. Es wurde erneut nur das PBE0-Funktional benutzt.

Tab. 2.31.: Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mo_3M -Komplexe (LS-Grundzustand) unter Einbeziehung des anisotropen Austausches in cm^{-1} .

| | | Cr | Mo | W | Re |
|------------|-------------|--------|--------|--------|--------|
| 1 zentr. | axial | -19.46 | -20.01 | -37.92 | -51.91 |
| | Rhombizität | <0.1% | <0.1% | <0.1% | <0.1% |
| 1+2 zentr. | axial | -19.35 | -20.45 | -33.92 | -48.06 |
| | Rhombizität | <0.1% | <0.1% | <0.1% | <0.1% |

Als Grundzustand ergibt sich hier wie auch bei den Mn_3M -Komplexen ein ferrimagnetisch gekoppelter Grundzustand, bei dem die Spins an allen Molybdänzentren parallel stehen und die Spins am Zentralatom dazu antiparallel. Dabei ergibt sich ein Gesamtspin von $S = 6/2$. Man sieht, dass die Werte der LS-Grundzustandskonfiguration deutlich kleiner sind, als die

der HS-Konfiguration. Dieser Unterschied ist hier um einiges größer als bei den bisher betrachteten Komplexen (Die MAE-Parameter der LS-Konfigurationen betragen ca. 45-70% derjenigen der HS-Konfigurationen). Dies ist verständlich, da hier der Unterschied des Gesamtspins zwischen der HS- und LS-Konfiguration am größten ist.

Bei Chrom und Molybdän wirkt sich der anisotrope Austausch erneut nur marginal aus. Bei Wolfram und Rhenium jedoch nimmt der axiale MAE-Parameter durch den anisotropen Austausch deutlich ab. Vielleicht liegt dies daran, dass in diesen Komplexen auch die Kopplungen stärker sind.

Im nächsten Schritt wurde untersucht, inwieweit man die Kopplungskonstanten variieren kann, ohne dass sich die MAE-Parameter ändern. Man kann für J_2 sowohl 30 cm^{-1} als auch -30 cm^{-1} einsetzen, so dass die MAE-Parameter invariant bleiben. Auch bei diesen Komplexen ist also eine gewisse Ungenauigkeit der berechneten Kopplungskonstanten nicht kritisch, da sie sich erst bei einer größeren Variation auf die MAE-Parameter auswirken.

Schließlich wurden erneut die Beiträge der einzelnen Spinzentren zum Gesamt-MAE-Tensor betrachtet. Die Ergebnisse dazu sind in Tabelle 2.32 zusammengefasst (PBE0-Funktional).

Tab. 2.32.: Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mo_3M -Komplexe in cm^{-1} . Beitrag der einzelnen Metallzentren. Rechnungen mit PBE0.

| | Cr | Mo | W | Re |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| M | -0.23 | -2.19 | -18.5 | -28.3 |
| 1Mo | 11.3 | 11.1 | 10.6 | 12.3 |
| 3Mo | -19.2 | -18.8 | -19.4 | -23.6 |
| ges | -19.5 | -21.0 | -37.9 | -51.9 |
| M(%) | 1.2% | 10.4% | 48.8% | 54.5% |
| Mn(%) | 98.8% | 89.6% | 51.2% | 45.5% |

Es ist ersichtlich, dass bei den Mo_3M -Komplexen die Zentralatome prozentual einen geringeren Beitrag liefern als bei den vergleichbaren Mangankomplexen. Molybdän liefert nur 11% (statt vorher 22%) und Wolfram und Rhenium liefern beide nur etwa die Hälfte des Gesamt-MAE-Tensors (vorher ca. 75%). Dies ist aber nicht verwunderlich, da Molybdän als 4d-Element einen größeren MAE-Parameter liefern sollte als das 3d-Element Mangan.

Interessant ist, dass ein einzelnes Molybdänatom einen **positiven** MAE-Parameter aufweist, insgesamt addieren sich alle Molybdänzentren jedoch zu einem negativen MAE-Parameter auf.

Bei den Mo_3M -Komplexen könnten die 2c-Korrekturen wichtiger sein, als bei den anderen Molekülen, da hier mehr als nur ein schweres Übergangsmetallzentrum in einem Komplex vorliegt. Zu diesem Zweck wurden auch zweikomponentige Rechnungen durchgeführt. Es

wurden erneut nur Rechnungen an der HS-Konfiguration durchgeführt. Die Ergebnisse der 2c-Rechnungen sind in Tabelle 2.33 zusammengefasst.

Tab. 2.33.: Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mo_3M -Komplexe in cm^{-1} ; zweikomponentige Rechnungen mit PBE0.

| | Cr | Mo | W | Re |
|--------------|-------|-------|-------|--------|
| axial | -27.5 | -32.7 | -77.8 | -103.2 |
| Rhombizität | <0.1% | <0.1% | <0.1% | <0.1% |
| 2c-Korrektur | 0.4% | 0.6% | 5.1% | 6.8% |

Die Korrekturen durch die zweikomponentigen Rechnungen sind bei den Mo_3M -Komplexen etwas größer als bei den Mn_3M -Komplexen. Die Tendenz ist jedoch dieselbe: Die höheren Ordnungen der Störungstheorie verringern etwas den axialen MAE-Parameter, aber konzeptionell ändert sich nichts an den Ergebnissen. Lediglich bei den 5d-Metallen sind 2c-Rechnungen notwendig. Bei Chrom und Molybdän sind die Korrekturen vernachlässigbar.

2.3.2.5. Vergleich der Tripelsalenkomplexe

Zum Ende des Abschnittes über die Tripelsalenkomplexe sollen die drei Arten von Tripelsalenkomplexen noch einmal verglichen werden. In Tabelle 2.34 sind zu diesem Zweck die MAE-Parameter aller berechneten Komplexe aufgeführt (PBE0-Funktional, LS-Grundzustandskonfiguration, `sopt`-Rechnungen). Da bei allen Beispielen die Rhombizität vernachlässigbar war, ist nur jeweils der axiale MAE-Parameter aufgeführt.

Tab. 2.34.: Axiale MAE-Parameter in cm^{-1} aus Rechnungen an der LS-Grundzustandskonfiguration mit PBE0 und mit anisotropem Austausch. Alle Tripelsalenkomplexe im Vergleich. Mn_6Re nur HS-Konfiguration aus PBE0-Rechnung mit 50% exaktem Austausch.

| | Cr | Mo | W | Re |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Mn_3Talen | -8.37 | -10.4 | -29.8 | -38.5 |
| Mn_6Talen | -24.6 | -26.3 | -29.0 | -36.5 |
| Mo_3Talen | -19.4 | -20.5 | -33.9 | -48.1 |

Bei den Komplexen mit nur einer Tripelsaleneinheit sieht man, dass man durch die Substitution des Chromzentrums durch schwerere Metallionen die magnetische Anisotropie deutlich vergrößern kann. Der Rheniumkomplex liefert einen ca. fünfmal so großen Wert. Wenn man die zweite Tripelsaleneinheit mit hinzunimmt, ändert sich dies jedoch. Hier wird die magnetische Anisotropie fast nur durch die Manganzentren getragen. Dies hat zur Folge, dass bei Chrom und Molybdän der MAE-Parameter zwar deutlich steigt, wohingegen er bei Wolfram und Rhenium sogar sinkt.

Insgesamt ist die magnetische Anisotropie für alle Zentralionen bei zwei Tripelsaleneinheiten fast gleich. Dadurch, dass der gesamte MAE-Tensor von den Manganzentren dominiert wird, lässt er sich also zumindest durch die in dieser Arbeit untersuchten d^3 -Systeme kaum vergrößern.

Die Komplexe, bei denen die Manganionen in der Tripelsaleneinheit durch Molybdänionen substituiert wurden, zeigen wieder eine größere Varianz der MAE bei Veränderung des Zentralions, wenn auch nicht so stark wie bei den entsprechenden Manganomplexen. Da hier erneut nur eine Tripelsaleneinheit an den Hexacyanooktaeder koordiniert ist, weist selbiger eine größere Verzerrung auf und somit zeigt auch das Zentralion eine stärkere Anisotropie. Allerdings tragen hier auch die Molybdänzentren mehr bei im Vergleich zu den Manganzentren. Diese beiden Effekte erklären, dass hier eine größere Varianz als bei den Mn_6M -Komplexen beobachtbar ist, aber eine Geringere als bei den Mn_3M -Komplexen.

Mit den Mo_3M -Komplexen lässt sich mit den Zentralionen Wolfram und Rhenium eine beachtliche MAE erreichen mit Werten von etwa -40 bis -50 cm^{-1} . Allerdings besteht die Frage, ob solche Komplexe im Labor überhaupt zu verwirklichen sind.

Es muss noch gesagt werden, dass alle hier vorgestellten Moleküle, bis auf den Mn_6Cr -Komplex bisher nur *in silico* vorliegen, und somit noch keine Aussagen darüber gemacht werden können, ob sie auch in der Realität stabile Komplexe bilden. Die Wahrscheinlichkeit, dass auch die anderen Mn_6M -Komplexe stabil sind, ist recht hoch. Die Geometrieoptimierungen zeigen, dass größere Metallatome ohne große Verzerrung des Ligandengerüsts eingebaut werden können, und ein solcher Komplex mit Osmium wurde bereits experimentell verwirklicht.

Bei den Rechnungen mit Wolfram und dem PBE-Funktional waren die SOMOs nicht sehr gut lokalisierbar. Die Abstände der SOMOs vom Wolframion waren aber dennoch zu klein, um von einer Redoxreaktion zu sprechen. Trotzdem war dies ein Indikator, dass den berechneten MAE-Werten nicht zu trauen war. Beim PBE0-Funktional war dies nicht der Fall. Hier lässt sich nicht sagen, wie dies in der Realität aussähe.

Die Mn_3M -Komplexe, die teilweise eine höhere Anisotropie aufweisen als die Mn_6M -Komplexe, sind nur als Modellkomplexe zur einfacheren Analyse gedacht, aber könnten eventuell auch experimentell verwirklicht werden. Mit den dreiwertigen Metallionen entstünden neutrale Komplexe, mit Re^{4+} entstünde ein einfach positiver Komplex. Die Ladung spräche also nicht gegen stabile Komplexe. Es wäre denkbar, dass bei einer geeigneten Syntheseroute und dem richtigen Verhältnis von Mn_3M zu $M(CN)_6^{n-}$ solche Komplexe entstehen könnten.

Die Mo_3M -Komplexe sind am weitesten von den schon verwirklichten Komplexen entfernt. Dadurch, dass hier die Ionen in dem etwas starrerem Tripelsalenliganden durch Größere ersetzt wurden, wird die Geometrie etwas weiter aufgeweicht. Ebenso stellt sich die Frage, ob für das eher weichere Molybdänion nicht das C-Ende der Cyanoliganden der passendere Bin-

dungspartner wäre. Außerdem zeigten die Mo_3M -Komplexe bei den Rechnungen die größte Tendenz zu schlecht lokalisierbaren SOMOs.

Abschließend lässt sich sagen, dass die Systeme mit Tripelsalenliganden ein interessantes Feld zur Untersuchung von Einzelmolekülmagneten darstellen. Die Symmetrie des Liganden ermöglicht es, Komplexe zu synthetisieren, die nahezu keine Rhombizität aufweisen. Durch die Kombination verschiedener Metallionen lassen sich dort noch viele weitere Aspekte untersuchen. Diese Arbeit musste sich jedoch leider auf d^3 -Systeme beschränken, da mit DFT für die 4d- und 5d-Metalle nur räumlich nicht entartete Systeme untersucht werden können. Um auch andere Systeme zu untersuchen, muss man wellenfunktionsbasierte Methoden verwenden. Allerdings wird es dann sicherlich schwierig solch große Komplexe zu untersuchen. Man kann jedoch geeignete Modellsysteme finden, an denen man mit Wellenfunktions-Methoden auch nicht- d^3 -Systeme untersuchen kann.

Es gibt auf diesem Gebiet also noch regen Bedarf zu weiterer Forschung sowohl auf der experimentellen als auch auf der theoretischen Ebene, ebenso die Möglichkeit einer fruchtbaren Zusammenarbeit beider Felder.

2.3.3. Oxol-Komplexe

2.3.3.1. Einleitung

Als Ausgangspunkt für eine weitere untersuchte Molekülklasse wurde ein dreikerniger Mangankomplex herangezogen, der 2013 von Habib et al. synthetisiert und charakterisiert wurde^[68].

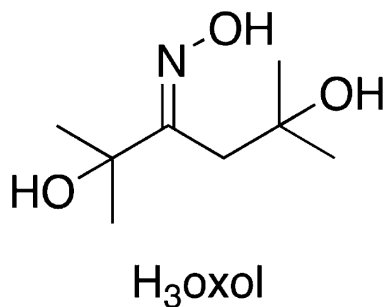


Abb. 2.14.: Struktur des Oxolliganden H₃oxol.

Der verbrückende Ligand dieser Komplexe ist der (E)-2,5-Dihydroxy-2,5-dimethylhexan-3-on-oxim-Ligand (H₃oxol). Dieser ist in Abbildung 2.14 dargestellt. Mit diesem Liganden wurde von Habib et al. ein Komplex der Struktur Na[Mn^{IV}₂Mn^{III}(Hoxol)₆] synthetisiert. Hierbei sitzt das dreiwertige Manganion in der Mitte und ist von zwei vierwertigen Manganionen umgeben, wobei die drei Manganzentren linear angeordnet sind. Die vereinfachte Koordinationsstruktur ist in Abbildung 2.15 abgebildet. Die Manganzentren sind ferromagnetisch untereinander gekoppelt, so dass sich ein Grundzustand von $S = \frac{10}{2}$ ergibt.

Von Habib et al. wurde noch ein strukturähnlicher dreikerniger Komplex synthetisiert, der drei Mangan(IV)-Ionen enthält. In der oben zitierten Veröffentlichung wurde diskutiert, wie sich durch die Substitution eines der Mangan(IV)-Ionen durch ein Mangan(III)-Ion magnetische Anisotropie anschalten lässt. Die experimentellen Werte konnten jedoch nicht eindeutig angepasst werden, so dass keine ZFS-Parameter bestimmt werden konnten.

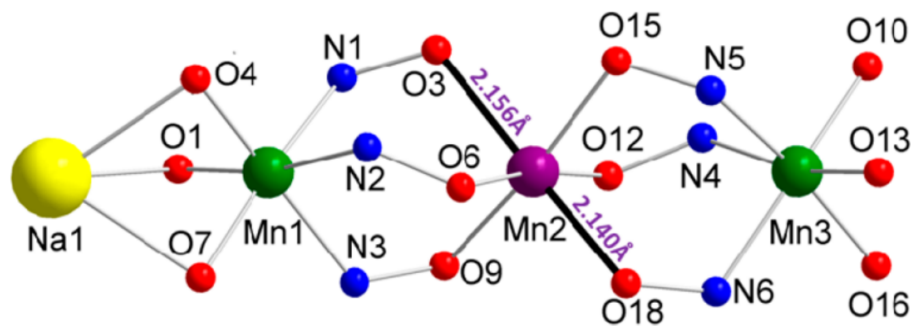


Abb. 2.15.: Vereinfachte Struktur des Mn₃(Hoxol)₆-Komplexes.^[68]

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den oben dargestellten Komplex (Mn₂Mn) auf seine magnetische Anisotropie hin zu untersuchen. Danach sollte dieser Komplex als Ausgangspunkt genutzt werden, den Effekt einer Substitution der Metallionen durch 4d- und 5d-

Metalle zu untersuchen. Da der Komplex mit lediglich Mangan(IV)-Ionen keine Anisotropie aufweist, wurde er in dieser Arbeit nicht untersucht.

Der vorliegende Komplex war aus mehreren Gründen interessant. Im Rahmen des Transregio Sonderforschungsbereiches 3MET sind besonders dreikernige Komplexe von Interesse. Die Oxolkomplexe sind mit lediglich 93 Atomen einfache Vertreter solcher dreikerniger Komplexe. Diese Systeme lassen sich also auch mit schweren Metallatomen auf DFT-Niveau in relativ kurzer Zeit untersuchen.

Weiterhin ist dieses Ligandensystem etwas starrer als die Tripelsalenkomplexe. Somit lässt sich auch gut untersuchen, wie sich die Geometrie des Ligandenkäfigs verändert, wenn man größere Metallionen einführt. Diese Punkte ließen diese Komplexklasse also als lohnenswertes Untersuchungsobjekt erscheinen.

2.3.3.2. Komplexe der Struktur $\text{Mn}_2\text{M}(\text{Hoxol})_6$ (Mn_2M)

Zuerst wurden Untersuchungen an dem ursprünglichen Komplex sowie an Komplexen, bei denen das Mangan(III)-Ion durch Molybdän(III), Wolfram(III) oder Rhenium(IV) ersetzt wurde, durchgeführt. Es zeigte sich, dass der oben gezeigte Oxolligand nicht gut geeignet ist, um größere Ionen zu komplexieren, da in diesem Fall das Ligandrückgrat nicht mehr so gekrümmt ist, und es somit zu einer sterischen Hinderung kommt. Aus diesem Grunde wurde der Ligand insofern vereinfacht, dass die vier Methylsubstituenten durch einfache Wasserstoffe ersetzt wurden. Schließlich wurden die Geometrien der Komplexe optimiert. In Abbildung 2.16 ist als Beispiel die Struktur des Mn_2Mn -Komplexes dargestellt.

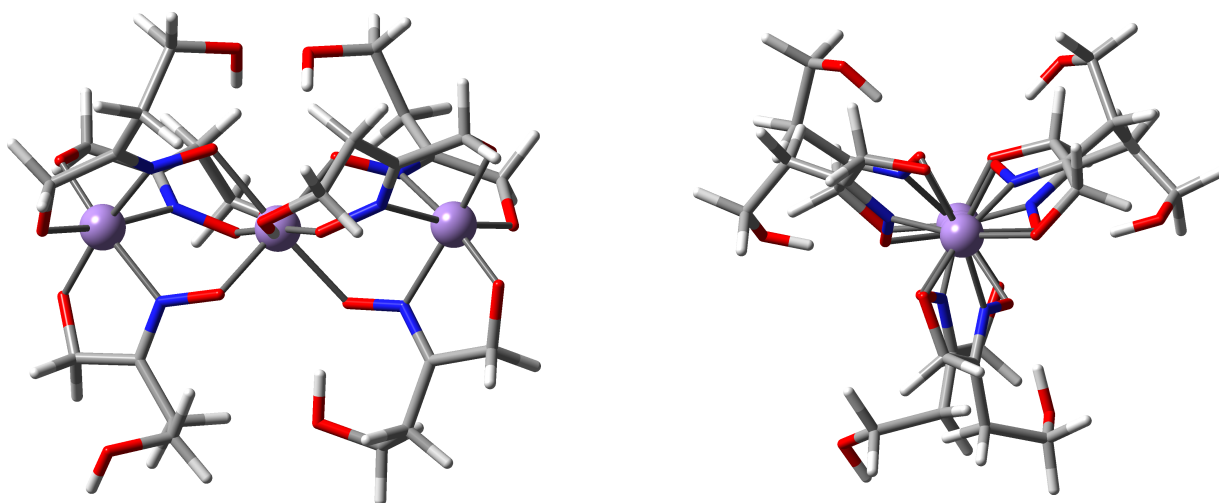


Abb. 2.16.: Struktur des Komplexes Mn_2Mn .

Im nächsten Schritt wurde die Kopplung der Komplexe untersucht. Als Kopplungsmuster wurden drei Kopplungskonstanten angenommen: J_1 für die Kopplung zwischen dem ers-

ten Manganatom und dem Zentralatom und J_2 für die Kopplung zwischen dem zweiten Manganatom und dem Zentralatom und J' für die Kopplung zwischen den beiden äußeren Manganatomen.

Der Heisenbergoperator für das System hat dann folgende Gestalt:

$$\hat{H}_{\text{Heisenberg}} = -J_1 \hat{S}_1 \hat{S}_2 - J_2 \hat{S}_2 \hat{S}_3 - J' \hat{S}_1 \hat{S}_3 \quad (2.26)$$

Zur Bestimmung der Kopplungskonstanten werden alle vier möglichen (BS)-Konfigurationen benötigt:

$$UUU = | \begin{smallmatrix} 3/2 & 3/2 & 3/2 \end{smallmatrix} \rangle \quad (2.27)$$

$$DUU = | \begin{smallmatrix} -3/2 & 3/2 & 3/2 \end{smallmatrix} \rangle$$

$$UDU = | \begin{smallmatrix} 3/2 & -3/2 & 3/2 \end{smallmatrix} \rangle$$

$$UUD = | \begin{smallmatrix} 3/2 & 3/2 & -3/2 \end{smallmatrix} \rangle$$

Und für die Energieerwartungswerte mit dem Isingoperator erhält man dann folgende Gleichungen:

$$\langle UUU \rangle = E_0 - \frac{9}{4} J_1 - \frac{9}{4} J_2 - \frac{9}{4} J' \quad (2.28)$$

$$\langle DUU \rangle = E_0 + \frac{9}{4} J_1 - \frac{9}{4} J_2 + \frac{9}{4} J'$$

$$\langle UDU \rangle = E_0 + \frac{9}{4} J_1 + \frac{9}{4} J_2 - \frac{9}{4} J'$$

$$\langle UUD \rangle = E_0 - \frac{9}{4} J_1 + \frac{9}{4} J_2 + \frac{9}{4} J'$$

Die Kopplungskonstanten ergeben sich dann als:

$$E_0 = \frac{1}{4}(UUU + DUU + UDU + UUD) \quad (2.29)$$

$$J_1 = \frac{1}{9}(-UUU + DUU + UDU - UUD)$$

$$J_2 = \frac{1}{9}(-UUU - DUU + UDU + UUD)$$

$$J' = \frac{1}{9}(-UUU + DUU - UDU + UUD)$$

Die sich damit ergebenden Kopplungskonstanten sind in Tabelle 2.35

Tab. 2.35.: Kopplungskonstanten der Mn_2M -Komplexe in cm^{-1} .

| | | Mn | Mo | W | Re |
|------|-------|------|-------|-------|-------|
| PBE | J_1 | 31.5 | -23.8 | 31.3 | 22.4 |
| | J_2 | 31.5 | -2.6 | 31.0 | 24.1 |
| | J' | 1.82 | 0.92 | 3.73 | -0.43 |
| PBE0 | J_1 | 21.4 | 54.8 | 102.0 | 19.7 |
| | J_2 | 21.4 | 53.3 | 84.2 | 21.3 |
| | J' | 0.44 | -0.26 | -2.26 | -0.25 |

Zuerst sollen die mit dem PBE0-Funktional erhaltenen Ergebnisse diskutiert werden. Man sieht, dass wie zu erwarten die Kopplungskonstanten J_1 und J_2 sehr nahe beieinander liegen. Wäre das Molekül perfekt symmetrisch, so wären sie exakt gleich. Durch eine kleine Verzerrung in der Symmetrie, weichen sie jedoch etwas voneinander ab. Wie schon im Experiment sind auch hier die Manganatome am Rand ferromagnetisch zum Zentralatom gekoppelt. Die beiden Randzentren sind zueinander ganz schwach antiferromagnetisch gekoppelt (bei Mn_2Mn sind sie ganz schwach ferromagnetisch gekoppelt).

Wie auch bei den Tripelsalenkomplexen sieht man hier dieselbe Tendenz bei Substitution des Zentralions. Von Mangan über Molybdän zu Wolfram wird die Kopplung deutlich stärker, bei Rhenium sinkt die Kopplung wieder auf den Wert von Mangan ab.

Die Ergebnisse mit dem PBE-Funktional sehen für den Mangan- und den Rheniumkomplex wie zu erwarten aus. Die PBE-Kopplungen sind ein wenig stärker als die PBE0-Kopplungen, aber ansonsten ergeben sich die ähnlichen Tendenzen. Es zeigt sich lediglich, dass der Unterschied zwischen PBE und PBE0 bei Mn_2Re recht gering ausfällt.

Auffällig sind jedoch die Werte des Molybdän- und des Wolframkomplexes. Bei Wolfram ist auffällig, dass die PBE-Kopplungskonstanten niedriger sind als die mit PBE0 berechneten, aber dennoch stimmt das Verhältnis der Kopplungskonstanten untereinander. Beim Molybdänkomplex zeigen die PBE-Ergebnisse ein ganz anderes Muster. Hier sind die Kopplungskonstanten negativ und nicht positiv, außerdem ist J_2 sehr viel kleiner als J_1 , was physikalisch nicht sinnvoll erscheint, weil das Molekül fast perfekt symmetrisch ist. Bei den PBE0-Ergebnissen spiegelt sich diese Symmetrie auch in sehr ähnlichen Werten für J_1 und J_2 wider.

Da beim Molybdänkomplex die Kopplung so stark vom Austauschanteil abzuhängen scheint, wurden hier weitere Untersuchungen angestellt. In Abbildung 2.17 ist die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten im Mn_2Mo -Komplex in Abhängigkeit des prozentualen Anteils des exakten Austauschs graphisch dargestellt.

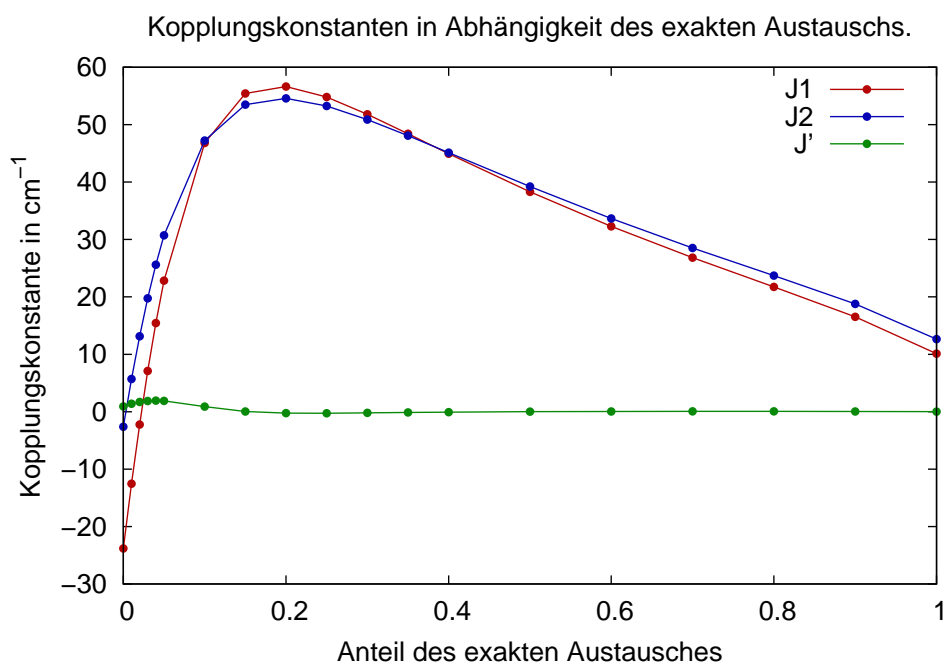


Abb. 2.17.: Abhängigkeit der Kopplungskonstanten des Komplexes $\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{Hoxol})_6$ vom Anteil des exakten Austauschs in cm^{-1} .

Wie von den beiden Werten für PBE und PBE0 schon zu erwarten war, zeigt die Kopplung in diesem Komplex eine starke Abhängigkeit vom Anteil des exakten Austausches. Die Kopplungskonstanten J_1 und J_2 steigen bis zu einem Austauschanteil von 20% stark an, wobei der Abstand zwischen den beiden Kopplungskonstanten immer kleiner wird. Danach werden die Kopplungskonstanten wieder kleiner, aber gehen nicht mehr in den negativen Bereich.

Bei dieser starken Abhängigkeit ist es sehr schwierig vorherzusagen, welcher prozentuale Anteil an exaktem Austausch die Realität am besten beschreibt. Die Ergebnisse mit PBE0 liegen aber recht gut im Trend der anderen Moleküle, so dass diese Ergebnisse plausibel erscheinen.

In einem nächsten Schritt wurden `sopt`-Rechnungen an den HS-Konfigurationen durchgeführt. Die sich dabei ergebenden MAE-Parameter sind in Tabelle 2.36 aufgeführt.

Tab. 2.36.: Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mn_2M -Komplexe (HS-Konfiguration) in cm^{-1} .

| | | Mn | Mo | W | Re |
|------|-------------|-------|-------|--------|-------|
| PBE | axial | -7.38 | -1.85 | -63.4 | 55.4 |
| | Rhombizität | 19.4% | 13.4% | 3.6% | 11.4% |
| PBE0 | axial | -8.28 | -0.73 | -365.5 | 62.6 |
| | Rhombizität | 16.1% | 19.9% | 2.2% | 9.6% |

Wiederum sehen die Ergebnisse für Mangan und Rhenium physikalisch sinnvoll aus. Der Mangankomplex weist eine ähnlich starke Anisotropie auf wie der Mn_3Cr -Komplex und der Rheniumkomplex liegt auch ungefähr im selben Bereich wie der Mn_3Re -Komplex. Allerdings weist der Rheniumkomplex hier einen positiven axialen MAE-Parameter auf, was bedeutet, dass er eine Vorzugsebene und keine Vorzugsachse aufweist.

Der Molybdänkomplex weist eine geringere Anisotropie auf als der Mangankomplex. Molybdän ist zwar schwerer als Mangan, allerdings liegt Mangan als d^4 - und Molybdän als d^3 -System vor. Bei Mn_2Mn kommt es somit zu einer Jahn-Teller-Verzerrung. Dies führt zu einer größeren Anisotropie bei Mn_2Mn im Vergleich zu Mn_2Mo . Auffällig ist auch, dass bei Mangan und bei Rhenium der mit dem PBE-Funktional erhaltene MAE-Parameter geringer ist als der mit PBE0 erhaltene, wohingegen dieses Verhältnis bei Molybdän genau umgekehrt ist. Die Werte bei Molybdän sind jedoch sehr gering, so dass dies hier nicht weiter diskutiert werden soll.

Auffällig sind jedoch die Ergebnisse für den Wolframkomplex. Hier ergibt sich ein sehr großer Unterschied zwischen dem PBE- und dem PBE0-Funktional, wobei das PBE0-Funktional den viel zu großen, unphysikalischen Wert liefert. Bisher war es meist so, dass PBE einen zu großen Wert lieferte, und PBE0 bessere Werte ergab. Um dies weiter zu untersuchen, wurden Rechnungen durchgeführt, bei denen verschiedene Werte für den Anteil des exakten Austauschs verwandt wurden. In Tabelle 2.37 sind für diese Rechnungen der Abstand der lokalisierten SOMOs vom Wolframzentrum angegeben (wobei hierbei 0% den PBE- und 25% den PBE0-Rechnungen entsprechen).

Tab. 2.37.: Abstand des Schwerpunkts der lokalisierten SOMOs des Wolframzentrums von Mn_2W in atomaren Einheiten.

| | 0% | 5% | 10% | 15% | 20% | 25% | 30% | 35% | 40% |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| r_1 | 0.208 | 0.178 | 0.148 | 0.121 | 0.098 | 0.083 | 0.071 | 0.059 | 0.056 |
| r_2 | 0.194 | 0.139 | 0.105 | 0.088 | 0.078 | 0.070 | 0.063 | 0.055 | 0.053 |
| r_3 | 0.267 | 0.305 | 0.353 | 0.411 | 0.496 | 0.579 | 0.650 | 0.535 | 0.232 |

Es ist auffällig, dass der Abstand der ersten beiden SOMOs mit steigendem exaktem Austausch immer mehr abnimmt, wobei der Abstand des dritten SOMOs zuerst immer weiter ansteigt und schließlich ab 35% exaktem Austausch wieder abnimmt. Es sieht also so aus, als würde mit steigendem exaktem Austauschanteil die Tendenz steigen, dass das Wolfram ein Elektron abgibt. Um den Zusammenhang dieser Tendenz mit den MAE-Parametern zu untersuchen, ist in Abbildung 2.18 der axiale MAE-Parameter in Abhängigkeit von $\Delta r = r_3 - \frac{r_1+r_2}{2}$ aufgetragen.

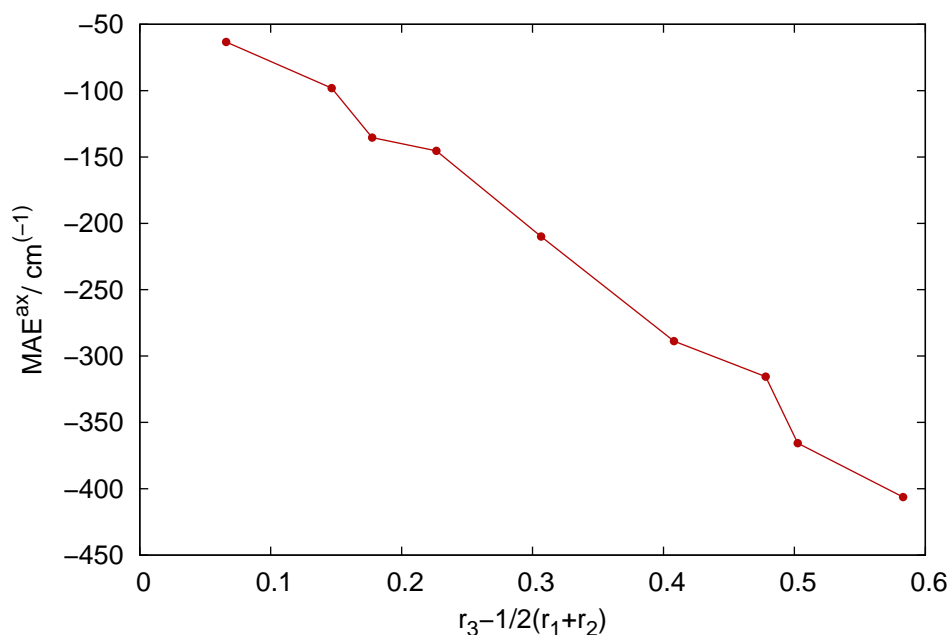


Abb. 2.18.: Zusammenhang zwischen dem axialen MAE-Parameter und dem Unterschied der Abstände der SOMOs vom nächsten Metallzentrum in Mn_2W .

Es lässt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem MAE-Parameter und Δr erkennen. Es ist nicht ganz klar, was es physikalisch bedeutet, dass einer der Abstände deutlich größer ist als die anderen, da die hier betrachteten Abstände alle im Bereich des Atomrumpfes liegen. Es ist jedoch auffällig, dass in diesem Fall die Rechnungen mit dem PBE-Funktional besser lokalisierte Orbitale ergeben als die Rechnungen mit dem PBE0-Funktional.

Um diese Vermutung noch zu untermauern, wurden die lokalisierten SOMOs auch für den Molybdän- und den Rheniumkomplex untersucht, ob dort die Orbitalschwerpunkte näher beisammen liegen.

Tab. 2.38.: Abstand des Schwerpunkts der lokalisierten SOMOs vom nächsten Metallzentrum sowie die Abweichung der Abstände voneinander in atomaren Einheiten in Mn_2Mo und Mn_2Re .

| | PBE | | PBE0 | |
|------------|-------|-------|-------|-------|
| | Mo | Re | Mo | Re |
| r_1 | 0.192 | 0.260 | 0.086 | 0.152 |
| r_2 | 0.186 | 0.239 | 0.081 | 0.134 |
| r_3 | 0.223 | 0.319 | 0.114 | 0.198 |
| Δr | 0.034 | 0.069 | 0.031 | 0.055 |

Bei allen Komplexen ist Δr sowohl mit dem PBE- als auch mit dem PBE0-Funktional klein. Dies bekräftigt die Annahme, dass die delokalisierten SOMOs bei Mn_2W für die phy-

sikalisch nicht sinnvollen MAE-Werte verantwortlich sind. Weiterhin sieht man hier auch die zu erwartende Tendenz, dass die Orbitale mit PBE0 besser lokalisiert sind als mit PBE.

Beim Wolframkomplex ist der absolute Abstand der SOMOs vom jeweiligen Zentrum teilweise nicht sehr groß, und dennoch tauchen hier Probleme und unphysikalische Werte auf. Dieses Beispiel zeigt also, dass es wichtig ist, den relativen Abstand der SOMOs an einem Zentrum zueinander zu betrachten. Ist ein Orbital deutlich weiter entfernt, als die anderen, sollte man mit den Ergebnissen vorsichtig umgehen.

Der MAE-Wert des Wolframkomplexes mit dem PBE-Funktional liegt zwar in einem plausiblen Größenordnungsbereich, allerdings fällt es dennoch auf, dass der axiale MAE-Parameter bei Rhenium und Wolfram jeweils ein unterschiedliches Vorzeichen aufweisen. Solch ein drastischer Unterschied ist überraschend, da sich die beiden Komplexe nur dadurch unterscheiden, dass der Rheniumkomplex neutral ist, und der Wolframkomplex einfach negativ geladen. Aus diesem Grund wurde dieses Verhalten weiter untersucht.

Zuerst wurde untersucht, wie sehr sich die unterschiedliche Geometrie der Komplexe auf dieses Verhalten auswirkt. Zu diesem Zweck wurden `sopt`-Rechnungen an den Komplexen durchgeführt, wobei ausgehend von der Geometrie des Wolframkomplexes, das Zentralatom durch Rhenium ausgetauscht wurde, ohne die Geometrie erneut zu optimieren, und umgekehrt. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabelle 2.39 aufgeführt.

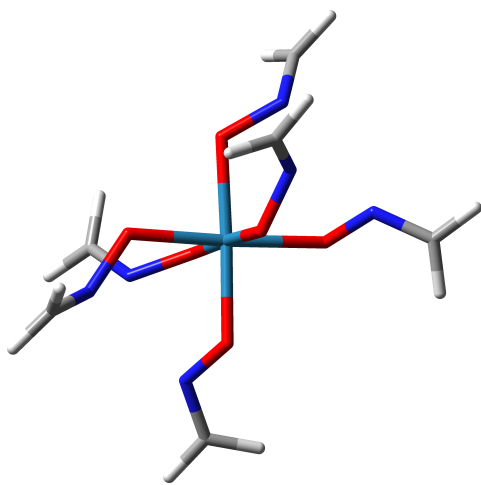


Abb. 2.19.: Struktur von $\text{Re}(\text{forma})_6^{2-}$.

Hier sind dieselben Tendenzen erkennbar wie bei den Komplexen mit den vollständig optimierten Strukturen. Allerdings erreicht beim Wolframkomplex die Rhombizität mit dem PBE-Funktional fast den maximalen Wert von 30%, womit ohnehin keine Aussage über das Vorzeichen des axialen Parameters getätigt werden kann. Dennoch sieht man deutlich die Tendenz, dass der axiale MAE-Parameter mit dem PBE-Funktional plausible Werte annimmt, sich mit dem PBE0-Funktional aber physikalisch unsinnige Werte ergeben. Daraus lässt sich schließen, dass der beobachtete Effekt, dass der Wolfram- und der Rheniumkomplex sich stark unterschiedlich verhalten, nicht auf die Geometrien zurückzuführen ist.

Danach wurde untersucht, wie sich die umgebenden Manganzentren auf die beiden Komplexe auswirken. Dafür wurden Rechnungen an Komplexen durchgeführt, die nur das zentrale Metallzentrum beinhalten, das von 6 Formaldoximatliganden umgeben ist. Um für beide Metallzentren eine gleiche Geometrie zu verwenden, wurde die Rheniumgeometrie als Ausgangspunkt benutzt. Die Koordinaten aller Atome bis auf Wasserstoff wurden festgehalten.

Tab. 2.39.: Axiale MAE-Parameter und Rhombizität von Mn_2W und Mn_2Re bei vertauschter Geometrie in cm^{-1} .

| | | W | Re |
|------|-------------|---------|-------|
| PBE | axial | -82.6 | 68.3 |
| | Rhombizität | 29.8% | 11.3% |
| PBE0 | axial | -1551.8 | 76.5 |
| | Rhombizität | 1.7% | 10.0% |

Letztere wurden manuell hinzugefügt. Die genaue Position der Wasserstoffatome sollte sich aber nur marginal auf die MAE auswirken. In Abbildung 2.19 ist exemplarisch die Struktur des Rheniumkomplexes gezeigt.

Tab. 2.40.: Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der $\text{M}(\text{forma})_6$ -Gerüste von Mn_2W und Mn_2Re in cm^{-1} .

| | | W | Re |
|------|-------------|------|-------|
| PBE | axial | 37.0 | 111.0 |
| | Rhombizität | 8.2% | 5.4% |
| PBE0 | axial | 43.0 | 127.7 |
| | Rhombizität | 6.7% | 5.0 % |

In Tabelle 2.40 sind schließlich die berechneten MAE-Parameter angeführt. Wie man sieht, unterscheiden sich die Ergebnisse zwar ca. um einen Faktor drei, aber alle Werte sind positiv. Außerdem sind hier auch die Ergebnisse für den Wolframkomplex mit PBE und PBE0 sehr ähnlich. Die bei den Mn_2M -Komplexen beobachteten Effekte finden sich also in den einkernigen Komplexen nicht wieder.

In einem nächsten Schritt wurde untersucht, welchen rein elektrostatischen Einfluss nun die Manganzentren auf diese Ergebnisse haben. Hierfür wurden auf der ursprünglichen Position der Manganionen positive Punktladungen positioniert und damit erneut **dscf** und **sopt**-Rechnungen durchgeführt. Es ist nicht ganz klar, wie groß die Ladung sein muss, da die Ladung der Manganzentren noch durch die Liganden abgeschwächt werden. Aus diesem Grund wurde eine ganze Serie von Rechnungen mit steigender Ladung durchgeführt, wodurch man die Entwicklung der MAE beim Einschalten einer Punktladung untersuchen kann. In Tabelle 2.41 finden sich die berechneten axialen MAE-Parameter bei Anschalten **einer** Punktladung.

Man sieht, dass die beiden Komplexe ganz unterschiedlich auf das Anschalten einer Punktladung reagieren. Bei beiden Komplexen wird die Anisotropie bei steigender Ladung kleiner. Allerdings fällt dieser Effekt beim Wolframkomplex viel stärker aus. Bei der Verwendung des PBE-Funktional geht es schwach in den negativen Bereich und bei PBE0 sogar stark in

Tab. 2.41.: Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der $M(\text{forma})_6$ -Gerüste von Mn_2W und Mn_2Re mit einer Punktladung in cm^{-1} .

| Ladung | | 0.0 | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 | 1.0 |
|--------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| W | PBE | 37.0 | 35.5 | 30.7 | 23.0 | 13.2 | -4.5 |
| | PBE0 | 43.0 | 40.4 | 30.7 | 13.0 | -14.1 | -51.0 |
| Re | PBE | 127.7 | 125.6 | 122.2 | 117.5 | 111.0 | 102.3 |
| | PBE0 | 111.0 | 109.6 | 107.9 | 105.8 | 103.0 | 99.6 |

den negativen Bereich. Dies erinnert also stark an das Verhalten der gesamten, dreikernigen Komplexe.

Allerdings ist das Einschalten lediglich einer Punktladung weit von der Realität entfernt, da im dreikernigen Komplex das Zentralion nahezu symmetrisch von zwei positiv geladenen Zentren umgeben ist. Daher wurden auch Rechnungen durchgeführt, bei denen sich auf der Position **beider** Manganzentren jeweils eine Punktladung befindet. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabelle 2.42 zusammengefasst.

Tab. 2.42.: Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der $M(\text{forma})_6$ -Gerüste von Mn_2W und Mn_2Re mit zwei Punktladung in cm^{-1} .

| Ladung | | 0.0 | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 | 1.0 |
|--------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| W | PBE | 37.0 | 36.7 | 35.9 | 34.6 | 32.7 | 30.2 |
| | PBE0 | 43.0 | 42.3 | 41.4 | 40.5 | 39.5 | 39.0 |
| Re | PBE | 127.7 | 124.1 | 119.7 | 114.3 | 107.3 | 97.3 |
| | PBE0 | 111.0 | 108.7 | 106.1 | 103.2 | 99.7 | 95.4 |

Bei Rhenium unterscheiden sich diese Ergebnisse kaum von denen mit nur einer Punktladung. Die Werte nehmen lediglich marginal schneller ab. Beim Wolframkomplex jedoch sind die Ergebnisse mit zwei Punktladungen sehr verschieden von denen mit nur einer. Auch hier nimmt die Anisotropie zwar ab, aber sehr viel langsamer, so dass die Werte auch nicht mehr in den negativen Bereich gehen. Man sieht hier also **nicht** dieselben Effekte wie bei den vollständigen dreikernigen Komplexen.

Die Rechnungen mit nur einer Punktladung lassen sich natürlich nicht mit denen der Mn_2M -Komplexe vergleichen, da bei Ersteren eine unsymmetrische Ladungsverteilung und bei Zweiteren eine symmetrische vorliegt. Dennoch ist es eine interessante Beobachtung, dass der Wolframkomplex sehr viel stärker auf eine Punktladung reagiert als der Rheniumkomplex. Ein Erklärungsansatz hierfür wäre, dass die Orbitale des vierfach positiv geladenen Rheniums kompakter sind und die des dreifach positiv geladenen Wolframs etwas diffuser. Somit lassen sich Letztere durch externe Felder leichter polarisieren.

Schließlich wurden noch Rechnungen an den dreikernigen Komplexen durchgeführt, bei denen die Mn^{4+} durch Ti^{4+} -Zentren ersetzt wurden. Die Ti^{4+} -Ionen sollten gut in die Bindungstaschen der Manganionen passen, da ihr Ionenradius recht ähnlich ist (Mn^{4+} : 53pm, Ti^{4+} : 61pm)^[69] und dadurch, dass beide Ionen dieselbe Ladung haben, bleibt auch die Ladung des gesamten Komplexes gleich. Ti^{4+} besitzt jedoch Edelgaskonfiguration und somit keine Elektronen in der d-Schale. Diese Modellkomplexe sollen also dazu dienen, den rein elektrostatischen Einfluss der Manganzentren zu untersuchen, ohne den Einfluss der Valenzelektronen in der d-Schale zu berücksichtigen. Die Ergebnisse dieser Rechnungen finden sich in Tabelle 2.43.

Tab. 2.43.: Axiale MAE-Parameter und Rhombizität von Ti_2W und Ti_2Re in cm^{-1} .

| | | W | Re |
|------|-------------|------|-------|
| PBE | axial | 71.2 | 86.9 |
| | Rhombizität | 3.7% | 6.3% |
| PBE0 | axial | 78.2 | 78.9 |
| | Rhombizität | 3.2% | 7.3 % |

Bei diesen Komplexen sind die Unterschiede zwischen Wolfram und Rhenium sehr gering und ebenso sind die Unterschiede beim Wolframkomplex zwischen dem PBE- und dem PBE0-Funktional sehr gering. Es tritt also das Problem, das bei denselben Komplexen mit Manganzentren gefunden wurde, nicht auf. Die MAE-Parameter sind hier alle in etwa in dem Bereich von Mn_2Re .

Aus all diesen Untersuchungen kann man zumindest schließen, dass das merkwürdige Verhalten des Mn_2W -Komplexes wohl nicht allein durch den elektrostatischen Einfluss der Manganzentren zu erklären ist. Entweder spielen durch die Valenzelektronen des Mangans ausgelöste Effekte eine Rolle, oder es handelt sich tatsächlich nur um ein Artefakt der DFT-Rechnungen. Welche Effekte genau bei Mn_2W zu beobachten sind, lässt sich nicht abschließend beurteilen. Hier wäre es vonnöten, wellenfunktionsbasierte Rechnungen zu Rate zu ziehen, um dieses Problem weiter zu untersuchen. Es scheint jedoch so, dass die berechneten MAE-Parameter von Mn_2W keinen physikalischen Wert haben und eher ein Artefakt der DFT-Rechnungen sind.

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss der SOMF-Zweielektronenbeiträge untersucht. Hierzu wurden wie bei den Mn_3M -Komplexen Rechnungen mit unterschiedlichen Operatorkombinationen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.44 zusammengefasst.

Diese Rechnungen zeigen ähnliche Tendenzen wie die äquivalenten Rechnungen an den Mn_3M -Komplexen. Der größte Unterschied ist erneut, dass der Austauschbeitrag aus dem SOMF-Operator im Vergleich zu dem aus den MP-Beiträgen das unterschiedliche Vorzeichen

Tab. 2.44.: Axiale MAE-Parameter der Mn_2M -Komplexe in cm^{-1} . Verschiedene Zweielektronenbeiträge.

| | Mn | Mo | W | Re |
|---------------------------------|-------|-------|-------|------|
| Kern | -17.7 | -1.06 | -97.0 | 89.8 |
| 2e(SOMF) | -5.03 | -0.65 | -61.5 | 58.9 |
| Coulomb(SOMF) | -6.67 | -0.67 | -65.7 | 62.6 |
| 2e(MP) | -7.37 | -0.73 | -63.3 | 62.6 |
| Coulomb(MP) | -6.75 | -0.73 | -61.8 | 61.3 |
| C(MP)+Ex(SOMF) | -5.10 | -0.71 | -58.0 | 57.7 |
| $\Delta(\text{SOMF}/\text{MP})$ | 31.7% | 11.0% | 2.8% | 5.9% |

trägt. Bei Mn_2Mn ist der Coulombanteil bei SOMF und MP fast gleich. Bei Wolfram und Rhenium jedoch unterscheidet sich bereits der Coulombanteil beider Operatoren, wobei der Coulombbeitrag aus dem Modellpotential größer ist als der aus dem SOMF-Operator.

Der Unterschied zwischen dem vollen SOMF-Operator und dem vollen MP-Beitrag ist erneut für das leichteste Metall am größten. Hierbei fällt auf, dass der Unterschied bei Mn_2W und Mn_2Re um einiges geringer ist als bei den entsprechenden Tripelsalenkomplexen. Dies lässt sich dadurch erklären, dass hier zwei Effekte vorliegen, die sich zu einem gewissen Maß kompensieren. Bei den Tripelsalenkomplexen liegt der unterschied (fast) nur in dem unterschiedlichen Austauschanteil. Bei Mn_2W und Mn_2Re gibt es jedoch noch den Effekt, dass der Coulombanteil bei Verwendung des Modellpotentials etwas größer ist. Dieser Effekt ist ersterem Effekt entgegengesetzt und verringert ihn somit.

Bei Mn_2Mo ist der Unterschied zwischen SOMF und MP auch sehr viel kleiner als bei Mn_3Mo . Hierzu muss jedoch gesagt werden, dass die absoluten Werte bei Mn_2Mo sehr gering sind, so dass die prozentualen Unterschiede nicht sehr aussagekräftig sind.

Da die Komplexe ferromagnetisch gekoppelt sind, lässt sich die magnetische Anisotropie einfach durch Rechnungen an der HS-Konfiguration ermitteln. Dennoch kann auch der anisotrope Austausch eine Rolle spielen. Für die einzelnen BS-Konfigurationen ergeben sich folgende Gleichungen.

$$\begin{aligned}
 \mathbf{M}_{UUU} &= \sum_{i=1}^3 \mathbf{M}_i + \mathbf{M}_{12} + \mathbf{M}_{13} + \mathbf{M}_{23} \\
 \mathbf{M}_{DUU} &= \sum_{i=1}^3 \mathbf{M}_i - \mathbf{M}_{12} - \mathbf{M}_{13} + \mathbf{M}_{23} \\
 \mathbf{M}_{UDU} &= \sum_{i=1}^3 \mathbf{M}_i - \mathbf{M}_{12} + \mathbf{M}_{13} - \mathbf{M}_{23}
 \end{aligned} \tag{2.30}$$

$$\mathbf{M}_{UUD} = \sum_{i=1}^3 \mathbf{M}_i + \mathbf{M}_{12} - \mathbf{M}_{13} - \mathbf{M}_{23}$$

Löst man das Gleichungssystem mit der Methode der kleinsten Quadrate, so ergeben sich folgende Lösungen:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^3 \mathbf{M}_i &= \frac{1}{4}(\mathbf{M}_{UUU} + \mathbf{M}_{DUU} + \mathbf{M}_{UDU} + \mathbf{M}_{UUD}) \\ \mathbf{M}_{12} &= \frac{1}{4}(\mathbf{M}_{UUU} - \mathbf{M}_{DUU} - \mathbf{M}_{UDU} + \mathbf{M}_{UUD}) \\ \mathbf{M}_{13} &= \frac{1}{4}(\mathbf{M}_{UUU} - \mathbf{M}_{DUU} + \mathbf{M}_{UDU} - \mathbf{M}_{UUD}) \\ \mathbf{M}_{23} &= \frac{1}{4}(\mathbf{M}_{UUU} + \mathbf{M}_{DUU} - \mathbf{M}_{UDU} - \mathbf{M}_{UUD}) \end{aligned} \quad (2.31)$$

Aus der Gleichung für $\sum_{i=1}^3 \mathbf{M}_i$ ergeben sich, wenn man die Einzelionentensoren der BS-Konfigurationen einsetzt, die Einzelionentensoren, die für das Programm `spinh_david` benötigt werden. Mit diesen Einzelionentensoren, den Kopplungskonstanten und den \mathbf{M}_{ij} wurden schließlich mit Hilfe des Programmes `spinh_david` die MAE-Parameter berechnet. Diese sind in Tabelle 2.45 aufgeführt.

Tab. 2.45.: Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mn_2M -Komplexe (LS-Grundzustand) unter Einbeziehung des anisotropen Austausches in cm^{-1} .

| | | Mn | Mo | W | Re | |
|------|------------|-------------|-------|-------|--------|------|
| PBE | 1 zentr. | axial | -7.02 | 0.92 | -48.2 | 59.8 |
| | | Rhombizität | 12.3% | 24.9% | 6.0% | 7.3% |
| | 1+2 zentr. | axial | -6.71 | -1.34 | -60.5 | 54.4 |
| | | Rhombizität | 14.0% | 15.3% | 2.9% | 8.4% |
| PBE0 | 1 zentr. | axial | -7.92 | 2.59 | -208.7 | 66.4 |
| | | Rhombizität | 11.5% | 10.7% | 2.7% | 8.2% |
| | 1+2 zentr. | axial | -7.58 | 0.82 | -357.7 | 63.8 |
| | | Rhombizität | 12.6% | 31.9% | 2.1% | 8.5% |

Im Falle der Mn_2M -Komplexe wirkt sich der anisotrope Austausch je nach Zentralatom ganz unterschiedlich aus. Bei Mn_2Mn , Mn_2Mo und Mn_2Re verringert der anisotrope Austausch den axialen MAE-Parameter. Bei Mn_2W hingegen erhöht der anisotrope Austausch den axialen MAE-Parameter, was ungewöhnlich ist. Bei diesem Komplex ist aber ohnehin nicht klar, wie gut die Beschreibung hier durch DFT-Methoden möglich ist (siehe oben). Bei Mn_2Mo findet durch Miteinbeziehung des anisotropen Austausches gar ein Vorzeichenwech-

sel des axialen MAE-Parameters statt. Bei diesem Komplex sind jedoch die absoluten Werte sehr gering, so dass dieses Verhalten nicht überinterpretiert werden sollte. Außerdem ist hier auch die Rhombizität sehr hoch, wodurch das Vorzeichen des axialen Parameters ohnehin seine Aussagekraft verliert.

In dem hier vorliegenden HS-Fall ergibt sich der MAE-Tensor bei Einbeziehung des anisotropen Austauschs als:

$$M_{\text{aniso}}^{\text{HS}} = \sum_{i=1}^3 \mathbf{M}_i + \mathbf{M}_{12} + \mathbf{M}_{13} + \mathbf{M}_{23}. \quad (2.32)$$

Setzt man in dieser Gleichung für die einzelnen Terme die Lösungen aus Gleichung 2.31 ein. So ergibt sich:

$$M_{\text{aniso}}^{\text{HS}} = \mathbf{M}_{UUU}. \quad (2.33)$$

Es sollten sich also als Lösungen aus dem Programm `spinh_david` exakt die MAE-Tensoren aus den HS-Rechnungen (siehe Tabelle 2.36) ergeben. Diese Werte stimmen in diesem Fall allerdings nicht komplett überein. Dies liegt daran, dass die Summe über die Einzelionentensoren eigentlich über *alle* Atome des Moleküls laufen müsste. Als Eingabe für `spinh_david` werden jedoch nur die Einzelionentensoren der drei Metallzentren verwandt. Daher kommen die Unterschiede zwischen $M_{\text{aniso}}^{\text{HS}}$ und \mathbf{M}_{UUU} . Diese Unterschiede sind bis auf Mn_2Mo gering. Da bei Mn_2Mo jedoch die Rhombizität fast den Maximalwert erreicht, sollte dieser Unterschied nicht überinterpretiert werden. Gleichung 2.33 kann man als Methodenkontrolle verwenden. Wenn $M_{\text{aniso}}^{\text{HS}}$ stark verschieden von \mathbf{M}_{UUU} ist, dann war die Aufteilung des Gesamt-MAE-Tensors in Einzelionentensoren wohl fehlerhaft.

Schließlich wurden noch die Beiträge der einzelnen Zentren zum gesamten MAE-Tensor bestimmt. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 2.46 aufgeschlüsselt.

Bei Mn_2W und Mn_2Re ergibt sich das zu erwartende Bild. Fast die gesamte magnetische Anisotropie kommt von dem Zentralion und die beiden äußeren Manganionen steuern nur einen geringen Teil bei. Bei Mn_2Mo ist der Beitrag der Manganionen entgegengesetzt zum Beitrag des Molybdänions. Außerdem liefern die Manganionen hier prozentual einen deutlich größeren Beitrag, fast ein Drittel des Betrages des vom Zentralion beigesteuerten Beitrages. Dies dürfte allerdings vor allen Dingen daran liegen, dass das Molybdänion eine deutlich kleinere magnetische Anisotropie aufweist als die 5d-Ionen Wolfram und Rhenium. Absolut gesehen ist der Beitrag der Manganionen in Mn_2Mo nicht sehr viel größer als der Beitrag der Manganionen in Mn_2W .

Tab. 2.46.: Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mn_2M -Komplexe in cm^{-1} . Beitrag der einzelnen Metallzentren. Rechnungen mit PBE0 (Mn_2W mit PBE).

| | Mn | Mo | W | Re |
|-------|-------|--------|-------|-------|
| M | -8.29 | 3.71 | -47.3 | 66.0 |
| 1Mn | -0.67 | -0.59 | -0.57 | -0.16 |
| 2Mn | -1.33 | -1.12 | -0.95 | 0.42 |
| ges | -7.92 | 2.59 | -48.2 | 66.4 |
| M(%) | - | 143.2% | 98.1% | 99.4% |
| Mn(%) | - | -43.2% | 1.9% | 0.6% |

Für Mn_2Mn sind keine prozentualen Werte angegeben. In diesem Komplex sind die MAE-Tensoren des Zentralions und der Manganionen deutlich unterschiedlich ausgerichtet und somit ergibt sich der Gesamttensor nicht aus der Summe der einzelnen Beiträge, wie dies bei den anderen Komplexen der Fall ist. Somit ist es nicht sinnvoll, die Beiträge prozentual aufzuschlüsseln. Man sieht jedoch, dass das zentrale Manganion den größten Beitrag liefert, der schließlich durch die beiden umgebenden Manganionen etwas abgeschwächt wird.

Schließlich wurden noch zweikomponentige Rechnungen durchgeführt und diese mit den störungstheoretischen Rechnungen verglichen. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 2.47.

Tab. 2.47.: Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mn_2M -Komplexe in cm^{-1} ; zweikomponentige Rechnungen mit PBE0 (Mn_2W mit PBE).

| | Cr | Mo | W | Re |
|--------------|-------|-------|-------|-------|
| axial | -7.58 | -0.57 | -79.9 | 12.5 |
| Rhombizität | 13.9% | 9.6% | 3.9% | 13.9% |
| 2c-Korrektur | 8.5% | 21.8% | 20.7% | 80.0% |

Insgesamt zeigt sich, dass sich bei den Mn_2M -Komplexen die Ergebnisse aus den zweikomponentigen Rechnungen deutlich stärker von denen aus den **sopt**-Rechnungen unterscheiden, als dies bei den Talenkomplexen der Fall war. Bei Mn_2Re ist der Unterschied besonders groß, weswegen hier weitere Untersuchungen durchgeführt werden sollten. Dazu wurden sowohl **sopt**- als auch 2c-Rechnungen durchgeführt, wobei der Anteil des exakten Austausches variiert wurde. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabelle 2.48 zusammengefasst.

Tab. 2.48.: Axiale MAE-Parameter von Mn_2Re in cm^{-1} ; **sopt**- und 2c-Rechnungen mit PBE0 (unterschiedlicher Anteil an exaktem Austausch).

| | 0.2% | 0.3% | 0.4% | 0.5% |
|-------------|------|------|-------|-------|
| sopt | 62.4 | 62.4 | 61.6 | 60.3 |
| 2c | 15.1 | 10.4 | -12.2 | -13.8 |

Die zweikomponentigen Rechnungen zeigen eine große Abhängigkeit der Ergebnisse vom Anteil des exakten Austauschs, wohingegen die störungstheoretischen Rechnungen kaum eine Abhängigkeit aufweisen. Bei einer solch großen Abhängigkeit vom exakten Austausch ist es schwer abzuschätzen, wie gut die 2c-Rechnungen die realen Verhältnisse beschreiben, da bereits eine geringe Änderung des exakten Austauschs das Ergebnis stark verändert. Somit sollte auch der Unterschied zwischen `sopt`- und 2c-Rechnungen im Fall von Mn_2Re nicht überbewertet werden.

2.3.3.3. Komplexe der Struktur $\text{Mo}_2\text{M}(\text{Hoxol})_6$ (Mo_2M)

Auch bei den Oxolkomplexen wurden Computereperimente durchgeführt, bei denen die äußeren Manganzentren durch Mo(III)-Ionen ersetzt wurden. Hierzu wurden zuerst die Geometrien mit den verschiedenen Zentralionen optimiert. In Abbildung 2.20 ist exemplarisch die Struktur von $\text{Mo}(\text{III})_2\text{Mn}(\text{IV})(\text{Hoxol})_6^{2-}$ dargestellt.

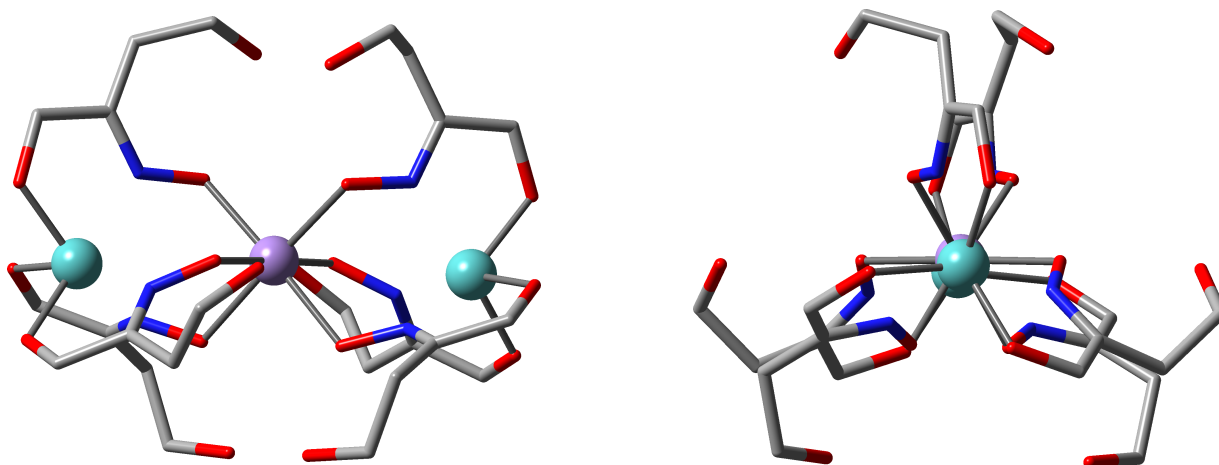


Abb. 2.20.: Vereinfachte Struktur des Komplexes Mo_2Mn .

Das Kopplungsmuster ist genau dasselbe wie bei den Komplexen der Struktur Mn_2M , womit dieselben Gleichungen zur Bestimmung der Kopplungskonstanten verwendet werden können. Die sich damit ergebenden Kopplungskonstanten finden sich in Tabelle 2.49.

Tab. 2.49.: Kopplungskonstanten der Komplexe Mo_2M in cm^{-1} .

| | | Mn | Mo | W | Re |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| PBE | J_1 | 17.8 | -69.0 | -95.4 | - |
| | J_2 | 17.1 | -67.6 | -95.4 | - |
| | J' | -0.10 | -3.24 | -3.72 | - |
| PBE0 | J_1 | 15.0 | -8.70 | -4.77 | -9.65 |
| | J_2 | 14.4 | -9.28 | -4.77 | -11.3 |
| | J' | -0.07 | -0.28 | -0.39 | -0.11 |

Beim Wolframkomplex konnte bei beiden verwendeten Funktionalen die DUU-Konfiguration nicht zur Konvergenz gebracht werden. Aus den DUU-Startorbitalen entwickelte sich eine Mischung aus DUU und UUD. Die Spindichte dieser Konfiguration ist in Abbildung 2.21 zu sehen. Diese Energie war also nicht zur Berechnung der Kopplungskonstanten geeignet.

Aus Symmetriegründen sollten die Energien der DUU- und der UUD-Konfigurationen jedoch sehr ähnlich sein. Um dennoch zumindest eine Abschätzung für die Kopplungskonstan-

ten des Wolframkomplexes zu erhalten wurde $E(\text{DUU})$ gleich $E(\text{UUD})$ gesetzt. Aus diesem Grund sind die beiden Kopplungskonstanten J_1 und J_2 beim Wolframkomplex exakt gleich.

Die BS-Rechnungen an Mo_2Re konnten bei Verwendung des PBE-Funktional nicht zur gewünschten Elektronenkonfiguration konvergiert werden. Es ergaben sich dort Systeme mit d^2 -Konfiguration an den Molybdänionen. Somit fand also eine intramolekulare Redoxreaktion statt. Aus diesem Grund konnten für Mo_2Re mit PBE keine Kopplungskonstanten bestimmt werden.

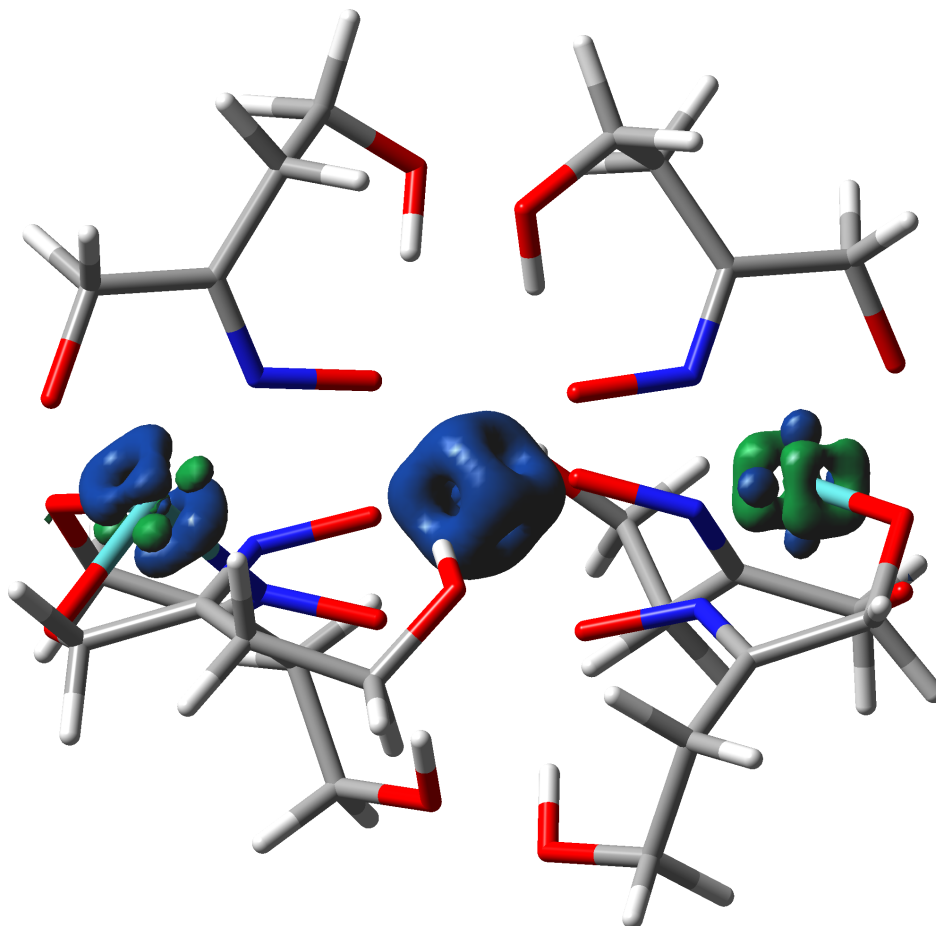


Abb. 2.21.: Spindichte der „DUU“-Konfiguration von Mo_2W aus PBE-Rechnung.

Es fällt auf, dass die Kopplungskonstanten der Mo_2M -Komplexe sehr viel kleiner sind als die der Mn_2M -Komplexe. Mit dem PBE0-Funktional befinden sie sich alle im Bereich von in etwa 10 cm^{-1} . Außerdem sind alle Komplexe bis auf den Mangankomplex antiferromagnetisch gekoppelt, wohingegen die Mn_2M -Komplexe ferromagnetisch gekoppelt sind.

Der Mangankomplex ist hier ein Sonderfall, da er nicht die gewünschten Oxidationszustände der Metalle aufweist. Die Molybdänionen liegen als Mo^{4+} (d^2) vor und Mangan als Mn^{2+} (d^5). Die Erfahrung zeigt, dass zumindest 5d-Elemente mit räumlicher Entartung der d-Elektronen (beispielsweise d^2 oder d^4) mit DFT-Methoden nicht adäquat beschrieben

werden können und mit Wellenfunktionsbasierten Methoden untersucht werden müssen.^[70] Allerdings besteht hier mit 4d-Elementen bislang keine Erfahrung. Da die Ergebnisse für den Mo₂Mn-Komplex auf den ersten Blick nicht unplausibel erscheinen, werden die weiteren Rechnungen auch an Mo₂Mn durchgeführt, wobei diese Ergebnisse mit Vorsicht und Skepsis behandelt werden müssen.

Schließlich wurden `sopt`-Rechnungen an den HS-Konfigurationen durchgeführt. Die sich ergebenden MAE-Parameter finden sich in Tabelle 2.50 wieder.

Tab. 2.50.: Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mo₂M-Komplexe (HS-Konfiguration) in cm^{-1} .

| | | Mn | Mo | W | Re |
|------|-------------|-------|-------|------|-------|
| PBE | axial | -30.8 | -3.26 | 41.8 | 11.7 |
| | Rhombizität | 5.8% | 6.0% | 1.1% | 27.4% |
| PBE0 | axial | -31.7 | -1.51 | 39.0 | 11.4 |
| | Rhombizität | 8.7% | 20.6% | 1.8% | 16.0% |

Der Mo₂Mn-Komplex weist eine deutlich größere Anisotropie auf als der entsprechende Mn₂Mn-Komplex. Diese Anisotropie kommt wohl von den Molybdänzentren, da das Mn²⁺ als d⁵-System eine sehr geringe Anisotropie aufweisen sollte. Der Mo₂Mo-Komplex weist eine sehr geringe aber negative Anisotropie auf. Sowohl der Wolfram- als auch der Rheniumkomplex weisen beide einen positiven MAE-Parameter auf. In diesem Fall verhält sich der Wolframkomplex auch eher so, wie man es erwarten würde: Die Werte für das PBE- und das PBE0-Funktional sind sehr ähnlich und der axiale MAE-Parameter weist dasselbe Vorzeichen auf wie der des Rheniumkomplexes. Es tritt also nicht derselbe Effekt auf wie beim Mn₂W-Komplex.

Dennoch ist es auffällig, dass der Wolframkomplex eine um fast einen Faktor vier größere Anisotropie aufweist. Ebenso fällt auf, dass der Wolframkomplex fast keine Rhombizität aufweist, wohingegen die Rhombizität beim Rheniumkomplex sehr groß ist. Um diesen Unterschied zu analysieren, wurden Rechnungen durchgeführt, bei denen für den Wolframkomplex die Koordinaten des Rheniumkomplexes verwendet wurden und umgekehrt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.51 zusammengefasst.

Wenn man die mit dem PBE0-Funktional erhaltenen Werte betrachtet, erkennt man, dass die MAE-Parameter für Wolfram kleiner werden, sich also den ursprünglichen Rheniumwerten angleichen. Die MAE-Parameter des Rheniums hingegen werden größer und gleichen sich so den ursprünglichen Werten für Wolfram an. Dies legt also die Vermutung sehr nahe, dass die unterschiedlichen MAE-Werte von Mn₂W und Mn₂Re durch die unterschiedlichen Geometrien zustande kommen.

Tab. 2.51.: Axiale MAE-Parameter und Rhombizität von Mo₂W und Mo₂Re bei vertauschter Geometrie in cm⁻¹.

| | | W | Re |
|------|-------------|--------|--------|
| PBE | axial | -232.9 | -617.1 |
| | Rhombizität | 26.5% | 31.2% |
| PBE0 | axial | 17.5 | 44.0 |
| | Rhombizität | 13.2% | 2.2 % |

Dies wird auch daran deutlich, dass sich nicht nur die axialen MAE-Parameter angleichen, sondern auch die Rhombizität. Die Rhombizität hängt stark von der räumlichen Symmetrie der Komplexe ab und ist somit auch ein Indikator für die Geometrie.

Die PBE-Werte sind physikalisch unplausibel, weil sie deutlich zu groß sind. Dies liegt wohl daran, dass die Geometrie für die Metallzentren nicht optimal ist und PBE (wohl wegen der größeren Diffusität der Dichte) darauf stärker reagiert.

Zur Bestimmung des anisotropen Austauschs können dieselben Gleichungen verwendet werden wie im Fall der Mn₂M-Komplexe. In Tabelle 2.52 sind die MAE-Parameter zusammengefasst, die sich aus `spinh_david` ergeben.

Tab. 2.52.: Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mo₂M-Komplexe (Grundzustand) in cm⁻¹.

| | | Mn | Mo | W | Re | |
|------|------------|-------------|-------|-------|------|-------|
| PBE | 1 zentr. | axial | -29.2 | -0.33 | 6.27 | - |
| | | Rhombizität | 8.5% | 15.3% | 7.0% | - |
| PBE0 | 1+2 zentr. | axial | -29.8 | 0.42 | 6.03 | - |
| | | Rhombizität | 6.8% | 23.8% | 8.1% | - |
| PBE0 | 1 zentr. | axial | -30.5 | -1.29 | 7.36 | 2.52 |
| | | Rhombizität | 8.6% | 10.8% | 4.2% | 24.5% |
| PBE0 | 1+2 zentr. | axial | -30.8 | -1.12 | 6.80 | 3.02 |
| | | Rhombizität | 8.5% | 12.5% | 5.4% | 24.1% |

Bei den Komplexen Mo₂Mo, Mo₂W und Mo₂Re ergibt sich ein $S=\frac{3}{2}$ Grundzustand. Dies ist eine sehr große Erniedrigung im Vergleich zum $S=\frac{9}{2}$ HS-Zustand. Dadurch sind die axialen MAE-Parameter des LS-Grundzustandes von Mo₂W und Mo₂Re deutlich kleiner als die des HS-Zustandes (nur ca. 20%). Bei Mo₂Mo fällt dieser Effekt deutlich geringer aus, was aber an den kleinen Absolutwerten in diesem Fall liegen könnte. Im Mo₂Mn-Komplex sind alle Metallzentren ferromagnetisch gekoppelt und somit ist der $S=\frac{9}{2}$ HS-Zustand der Grundzustand.

Die Miteinbeziehung des anisotropen Austauschs führt bei Mo_2Mn und Mo_2Re zu einer leichten Erhöhung des axialen MAE-Parameters. Bei Mo_2Mo und Mo_2W hingegen kommt es zu einer Erniedrigung desselben.

Letztendlich sind in Tabelle 2.53 noch die Beiträge der einzelnen Zentren zum gesamten MAE-Parameter aufgeschlüsselt.

Tab. 2.53.: Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mo_2M -Komplexe in cm^{-1} . Beitrag der einzelnen Metallzentren. Rechnungen mit PBE0.

| | Mn | Mo | W | Re |
|-------|-------|-------|--------|-------|
| M | -0.27 | -0.94 | 9.37 | 2.42 |
| 1Mo | 21.4 | -1.02 | -1.12 | -1.84 |
| 2Mo | -30.2 | -0.35 | -2.06 | -3.34 |
| ges | -30.5 | -1.29 | 7.36 | 2.52 |
| M(%) | 0.9% | 72.9% | 128.2% | - |
| Mn(%) | 99.1% | 27.1% | -28.2% | - |

Bei Mo_2Mn stammt die magnetische Anisotropie fast ausschließlich von den Molybdänionen. Bei Mo_2Mo liefert das Zentralion den größeren Beitrag. Die äußeren Molybdänionen liefern aber dennoch fast ein Drittel der gesamten magnetischen Anisotropie, so wie es auch bei Mn_2Mo der Fall ist, wobei bei Mo_2Mo beide Beiträge dasselbe Vorzeichen aufweisen.

Sowohl bei Mo_2W als auch bei Mo_2Re weisen die Beiträge des Zentralions und der äußeren Ionen ein umgekehrtes Vorzeichen auf, wobei der Beitrag des Wolframions deutlich größer ist als der des Rheniumzentrums. Dies war bereits bei den HS-Rechnungen sichtbar. Bei Mo_2Re sind keine Prozentzahlen angegeben, da hier erneut die Tensoren des Zentralions und der Molybdänionen zu unterschiedlich ausgerichtet sind, so dass sich die einzelnen Beiträge nicht zum Gesamtbeitrag aufaddieren lassen.

Zuletzt wurden auch bei den Mo_2M -Komplexen zweikomponentige Rechnungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 2.54 wiederfinden.

Tab. 2.54.: Axiale MAE-Parameter und Rhombizität der Mo_2M -Komplexe in cm^{-1} ; zweikomponentige Rechnungen mit PBE0.

| | Cr | Mo | W | Re |
|--------------|-------|-------|-------|--------|
| axial | -30.4 | -2.53 | 6.99 | -110.1 |
| Rhombizität | 8.1% | 14.7% | 15.7% | 3.8% |
| 2c-Korrektur | 4.1% | 40.3% | 82.1% | 110% |

Bei Mo_2Mo , Mo_2W und Mo_2Re ist die 2c-Korrektur deutlich größer als bei den entsprechenden Mn_2M -Komplexen. Die absoluten Werte im Fall von Mo_2Mo sind recht klein, womit die prozentualen Unterschiede hier nicht weiter untersucht werden sollen. Für Mo_2W und

Mo₂Re wurden jedoch wie im Fall von Mn₂M Rechnungen mit unterschiedlichem Anteil an exaktem Austausch durchgeführt und die Ergebnisse in Tabelle 2.55 zusammengefasst.

Tab. 2.55.: Axiale MAE-Parameter und Rhombizität von Mo₂W und Mo₂Re in cm^{-1} ; **sopt**- und 2c-Rechnungen mit PBE0 (unterschiedlicher Anteil an exaktem Austausch).

| | | 20% | 30% | 40% | 50% |
|--------------------|------|--------|-------|-------|-------|
| Mo ₂ W | sopt | 39.8 | 38.1 | 36.0 | 33.7 |
| | E/D | 1.6% | 7.4% | 8.1% | 2.5% |
| | 2c | 6.2 | 7.2 | 6.2 | 5.1 |
| | E/D | 16.7% | 15.9% | 18.3% | 24.4% |
| Mo ₂ Re | sopt | -18.0 | 8.8 | 10.2 | 12.1 |
| | E/D | 33.0% | 23.4% | 27.6% | 22.3% |
| | 2c | -139.0 | -92.5 | -71.5 | -60.2 |
| | E/D | 3.7% | 4.1% | 4.6% | 5.1% |

Bei Mo₂W zeigt sich sowohl bei den **sopt**- als auch bei den 2c-Rechnungen keine große Abhängigkeit vom exakten Austausch. Was jedoch auffällt, ist, dass die Rhombizität bei den 2c-Rechnungen sehr viel höher ist. Bei Mo₂Re zeigt sich bei beiden verwendeten Methoden eine große Abhängigkeit vom exakten Austausch. Hier jedoch ist die Rhombizität bei der störungstheoretischen Berechnung sehr viel größer, wobei bei 20% exaktem Austausch sogar der Maximalwert von 33% erreicht wird.

Die starke Abhängigkeit der Ergebnisse des Mo₂Re-Komplexes vom exakten Austausch legt nahe, dass man den erhaltenen Ergebnissen misstrauen sollte. Man kann nicht genau sagen, welcher der Werte aus dem großen Spektrum realistisch ist. Eine Beschreibung dieses Komplexes mit DFT-Methoden ist also schwierig.

Bei Mo₂W kann man auf Grund der Abhängigkeit vom exakten Austausch keine der beiden Methoden (2c oder **sopt**) als plausibler als die andere ansehen. Welches Ergebnis der Realität am nächsten kommt, ist somit schwer vorherzusagen.

2.3.3.4. Vergleich der Oxokomplexe

Für den Ausgangskomplex konnte die in der Veröffentlichung von Habib et al. postulierte magnetische Anisotropie nachgewiesen und quantifiziert werden. Sie ist etwa in dem Bereich, den man für ein Mn(III)-Ion erwartet. Ausgehend davon wurden die Manganionen durch eine Kombination verschiedener Metallionen substituiert und die daraus entstehenden Komplexe studiert.

Mit Mo(III), W(III) und Re(IV) wurden *in silico* stabile Komplexe erhalten und auf ihre Eignung als SMM hin untersucht. Leider zeigten die Rechnungen, dass diese Komplexe sich dafür wenig eignen.

Komplexe der Klasse Mn_2M : Hier gab es sowohl bei Mn_2Mo als auch bei Mn_2W Probleme mit den DFT-Rechnungen. Bei dem Molybdänkomplex zeigte sich bei den Kopplungskonstanten eine große Abhängigkeit vom prozentualen Anteil des exakten Austausches und bei dem Wolframkomplex zeigte sich eine solche Abhängigkeit bei der Berechnung der MAE-Tensoren. Somit ist es schwer, diese Ergebnisse einzuordnen und einzuschätzen, inwiefern sie die Realität korrekt beschreiben.

Für Mn_2Re wurden plausible Ergebnisse erhalten. Diese allerdings zeigen, dass der axiale MAE-Parameter dieses Komplexes positiv ist und er somit eine Vorzugsebene und nicht eine Vorzugsachse besitzt. Somit ist er als SMM ungeeignet.

Komplexe der Klasse Mo_2M : Mo_2Mo liefert zwar einen negativen axialen MAE-Parameter, der jedoch sehr gering ist, deutlich geringer als bei Mn_2Mn . Für den Wolfram- und den Rheniumkomplex konnten hier auch plausible Ergebnisse erhalten werden, die jedoch einen positiven axialen MAE-Parameter nahelegen, der zudem geringer ist als für Mn_2W und Mn_2Re . Der einzige Komplex, der hier vielversprechende Ergebnisse liefert, ist Mo_2Mn . Allerdings liegen hier die Molybdänionen als d^2 -System vor. Es ist nicht ganz klar, ob DFT solche Systeme adäquat beschreibt. Somit sind diese Ergebnisse mit Vorsicht zu genießen.

Das Problem bei den Komplexen dieser Struktur ist die fehlende Verzerrung der Geometrie des Zentralions. Bei dem d^4 -System $Mn(III)$ im Ursprungskomplex kommt es zu einer leichten Jahn-Teller-Verzerrung der Geometrie und man erreicht somit eine recht hohe magnetische Anisotropie. Bei den d^3 -Systemen jedoch tritt diese Verzerrung nicht auf und das führt besonders bei Molybdän zu sehr kleinen magnetischen Anisotropie. Bei den 5d-Metallen ist die SOC so groß, dass es hier dennoch zu einer nennenswerten magnetischen Anisotropie kommt, die jedoch das falsche Vorzeichen trägt.

3. Zusammenfassung und Ausblick

3.1. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten sowohl konzeptionelle Beiträge zur Berechnung der magnetischen Anisotropie von mehrkernigen Übergangsmetallkomplexen mittels DFT-Methoden geleistet, sowie zwei Molekülsysteme eingehend untersucht werden.

Auf der Ebene der Methodenweiterentwicklung konnten die Matrixelemente des Spin-Bahn mean-field-Operators als effektivem Einteilchenoperator implementiert werden. Diese wurden sowohl mit SMP als auch mit MPI parallelisiert, so dass eine sehr effektive Berechnung auch bei großen Systemen möglich ist. Bei Verwendung von Hybridfunktionalen erhöht sich die Rechenzeit einer `sopt`-Rechnung durch die Berechnung dieser Integrale um etwa einen Faktor drei. Die restliche Rechenzeit wird durch das Lösen des CHF-Systems dominiert.

Bei Verwendung reiner Dichtefunktionale dauern die Rechnungen sehr viel kürzer, da hier kein CHF-System zu lösen ist. Dadurch verteuert die Berechnung der SOMF-Matrixelemente diese Rechnungen prozentual deutlich mehr, aber dennoch sind Rechnungen mit reinen Dichtefunktionalen sehr viel schneller fertig als mit Hybridfunktionalen.

Weiterhin konnte eine neue Methode zur Berechnung von Einzelionentensoren entworfen und implementiert werden, die mit lokalisierten Orbitalen arbeitet. Diese Methode konnte mit der bereits bestehenden Methode, bei der die SOC an einzelnen Zentren „ausgeschaltet“ wird, verglichen werden. Die Ergebnisse besitzen in etwa dieselbe Qualität.

Für die Zuordnung einzelner, lokalisierter Orbitale gibt es keine physikalisch eindeutige Lösung. Es konnte jedoch ein Zuordnungsschema auf der Basis von Abständen und Winkeln entwickelt werden, das in den meisten Fällen der chemischen Intuition entspricht, so dass einem oktaedrisch koordinierten Metallzentrum sechs Bindungselektronenpaare zugeordnet werden.

Die so entwickelte Methode liefert eine bequeme und einfache Möglichkeit zur Berechnung aller benötigter Einzelionentensoren im Zuge einer einzigen Rechnung ohne nennenswerten Mehraufwand. So wurde sie bei den weiteren Untersuchungen der beiden Molekülsysteme ausgiebig genutzt.

Schließlich wurden zwei Komplexsysteme eingehend analysiert und mit verschiedenen Übergangsmetallkombinationen untersucht. Es wurde hierbei ein breites Spektrum an Analyse-

werkzeugen eingesetzt, sodass die erhaltenen Ergebnisse nicht nur nähere Einsichten zu den konkret untersuchten Komplexen liefern, sondern auch allgemein wertvolle Erfahrungen zur Untersuchung der magnetischen Anisotropie an mehrkernigen Übergangsmetallkomplexen mit DFT-Methoden liefern.

Zuerst wurden Komplexe mit Tripelsalenliganden untersucht, wie sie in der Arbeitsgruppe von Thorsten Glaser synthetisiert und charakterisiert werden. Der Einfachheit halber wurden zunächst Komplexe mit nur einer Tripelsaleneinheit untersucht, wobei als Metallionen in der Tripelsaleneinheit Mn(III)-Ionen verwendet wurden. Hierbei zeigte sich, dass durch die Substitution von Chrom(III) als Zentralion durch Wolfram(III) bzw. Rhenium(IV) eine deutliche Steigerung der magnetischen Anisotropie erreicht werden kann.

In einem nächsten Schritt wurden diese Komplexe durch eine weitere Tripelsaleneinheit erweitert. Diese Komplexe sind also von der Struktur, wie sie auch in der Arbeitsgruppe Glaser synthetisiert werden. Es zeigt sich, dass die Mn_6M -Komplexe eine sehr viel geringere Anisotropie aufweisen. Dies liegt daran, dass bei den Mn_3M -Komplexen die oktaedrische Koordinationsumgebung um das Zentralion verzerrt ist, da nur 3 der 6 Cyanoliganden an der Koordination der Tripelsaleneinheit beteiligt sind. Durch diese starke Verzerrung erreicht man bei Verwendung von 5d-Elementen hohe Anisotropien. Bei den Mn_6M -Komplexen ergibt sich die Anisotropie hauptsächlich aus den Beiträgen der Manganionen.

Schließlich wurden Komplexe mit nur einer Tripelsaleneinheit untersucht, bei denen jedoch in der Tripelsaleneinheit Mo(III)-Ionen koordiniert sind. Hier konnte gezeigt werden, dass durch die Molybdänionen eine höhere Anisotropie erhalten werden kann als bei den entsprechenden Mn_3M -Komplexen. Bei den leichten Zentralionen (Chrom und Molybdän) jedoch war die Anisotropie geringer als bei den Mn_6M -Komplexen. Dies liegt daran, dass bei diesen Komplexen der Beitrag der Ionen der Tripelsaleneinheit überwiegt und somit macht sich bemerkbar, dass bei den Mn_6M -Komplexen 6 Ionen in der Tripelsaleneinheit koordiniert sind und bei den Mo_3M -Komplexen lediglich 3.

Bei der Untersuchung der Tripelsalenkomplexe konnte ein Verfahren vorgestellt werden, wie man sich die Symmetrie von Komplexen bei der Berechnung des anisotropen Austauschs zu Nutze machen kann, um die Anzahl zu berechnender Konfigurationen zu minimieren.

Als zweites Komplexsystem wurde ein von Habib et al. vorgestellter Oximligand gewählt, der als Chelatligand fungiert. Der ursprünglich synthetisierte Komplex enthielt zwei Mn(IV)-Ionen außen und in der Mitte ein Mn(III)-Ion. Auch hier wurde die Kombination verschiedener Metallzentren analysiert.

Für den Ursprungskomplex konnte ein axialer MAE-Parameter nachgewiesen, der im normalen Rahmen für Mn(III)-Komplexe liegt. Die Substitution des zentralen Manganzentrums durch schwerere Metallzentren führt hier jedoch nicht zum gewünschten Ergebnis. Der Molybdänkomplex liefert eine sehr geringe Anisotropie und der Rheniumkomplex weist einen

positiven axialen MAE-Parameter auf. Für den Wolframkomplex hingegen erhält man un-plausible Ergebnisse.

Im nächsten Schritt wurden die äußeren Manganzentren durch Mo(III) ersetzt. Bei Molybdän, Wolfram und Rhenium ergeben sich genau dieselben Probleme wie bei den Mn_2M -Komplexen. Der Komplex Mo_2Mn -Komplex hingegen weist eine deutlich höhere Anisotropie auf als der Mn_2Mn . Allerdings liegen hierbei die Molybdänionen als d^2 -Systeme vor, womit nicht ganz klar ist, ob man den DFT-Ergebnissen trauen kann.

Allgemein wurden bei der Untersuchung der Moleküle folgende Erfahrungen gesammelt:

- Besonders bei 5d-Übergangsmetallen kann es zu dem Problem kommen, dass sich bei der `sopt`-Rechnung physikalisch unplausible Werte ergeben. Es gibt verschiedene Möglichkeiten dies zu detektieren. Ein erster Indikator dafür kann sein, dass der Unterschied zwischen den Ergebnissen mit Hybridfunktionalen und reinen Dichtefunktionalen sehr groß wird und sich unter Umständen sogar das Vorzeichen ändert.

Prinzipiell sind die Ergebnisse mit Hybridfunktionalen besser, so dass es nicht notwendig wäre, auch reine Dichtefunktionale zu verwenden. Zu Diagnosezwecken ist es aber aus eben genanntem Grund durchaus hilfreich, sowohl ein Hybridfunktional als auch ein reines Dichtefunktional zu verwenden. Der Mehraufwand ist nicht sehr groß, da die Rechnungen mit reinen Dichtefunktionalen weniger Zeit benötigen.

Ein weiteres Diagnosewerkzeug ist das Programm `canossa`, mit dem die einzel besetzten Orbitale lokalisiert und die Abstände vom nächsten Atom angegeben werden. Als Warnsignal stellte sich hier heraus, dass beispielsweise bei d^3 -Systemen zwei Orbitale einen geringen Abstand zum Metallzentrum haben und das dritte einen größeren Abstand. In solchen Fällen ergeben sich meist unplausible magnetische Anisotropien.

Der absolute Abstand ist hierbei nicht so aussagekräftig wie die relativen Unterschiede zwischen den einzelnen Abständen der Orbitale eines Zentrums. Hierbei kann es schon zu Problemen kommen, wenn eines der Orbitale 0.3-0.4 atomare Einheiten weiter vom Zentrum entfernt ist als die anderen. Was hierbei physikalisch geschieht, konnte nicht abschließend geklärt werden. Diese Abstände sind immer noch zu gering, um von einer intramolekularen Redoxreaktion zu sprechen. Die Orbitale selbst sehen auch immer noch sehr Atomzentriert mit einer leichten Verzerrung aus. Gleichzeitig gibt es Fälle in denen alle drei Orbitale einen Abstand von 0.6-0.9 atomaren Einheiten aufweisen, bei denen die `sopt`-Rechnungen aber keine Auffälligkeiten anzeigen. Dennoch kann man den Fall, dass ein einziges Orbital weiter entfernt ist als die anderen, als Warnhinweis auffassen, ohne genau zu wissen, was dies physikalisch bedeutet.

- Zumindest in den hier untersuchten Komplexen brachte die Substitution von 3d-Übergangsmetallen durch 4d-Übergangsmetalle keine Verbesserung der magnetischen Anisotropie. Entweder blieb sie fast gleich oder sank sogar. Erst 5d-Übergangsmetalle brachten eine deutliche Steigerung der magnetischen Anisotropie mit sich. Dies lässt sich aber nicht ohne weiteres verallgemeinern. Einerseits wurden hier nur zwei Ligandenkombinationen untersucht und außerdem wurden nur 4d-Metalle mit d^3 -Konfiguration untersucht. Bei anderen Konfigurationen könnten 4d-Metalle einen größeren Effekt herbeiführen.
- Unter den 5d-Metallen mit d^3 -Konfiguration eignet sich besonders Rhenium(IV). In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen führten Komplexe mit W(III) sehr viel häufiger zu Problemen und unplausiblen Beiträgen.
- Besonders bei d^3 -Zentralionen spielt die Symmetrie eine essentielle Rolle. Einerseits muss die Symmetrie groß genug sein (z.B. eine C_3 -Achse), so dass die Rhombizität klein ist. Andererseits darf die oktaedrische Koordinationsumgebung jedoch nicht perfekt sein, da sonst die magnetische Anisotropie zu klein wird. Dies kann dadurch erreicht werden, dass nicht sechs gleiche Liganden verwendet werden. Aber auch mit sechs gleichen Liganden kann die Symmetrie verzerrt sein, wie beispielsweise bei den Mn_3M -Komplexen, bei denen die oktaedrische Geometrie entlang der C_3 -Achse verzerrt ist. Bei den Mn_2M fehlt genau diese Symmetrieverringerng, weswegen hier keine großen magnetischen Anisotropien erreicht werden.
- Die Untersuchung der beiden Komplexsysteme und die dabei auftretenden Probleme zeigen deutlich, dass man bei der Verwendung von DFT-Methoden zur Berechnung der magnetischen Anisotropie vorsichtig sein muss und nicht vorschnell den Ergebnissen trauen darf. Es bedarf in einigen Fällen einer Vielzahl von Diagnosewerkzeugen, um die Validität eines Ergebnisses zu analysieren. DFT-Methoden haben normalerweise den großen Vorteil, dass sie sehr robust sind und verlässliche Ergebnisse in einem bestimmten Fehlerrahmen liefern (wenn man von bestimmten Problemfällen absieht, wie beispielsweise Charge-Transfer-Anregungen, die mit DFT-Methoden schlecht beschrieben werden können). Diese Robustheit trifft jedoch nicht auf die Berechnung der magnetischen Anisotropie zu, was dazu führt, dass man eine gewisse Erfahrung benötigt, um DFT-Methoden in diesem Bereich zu nutzen, abgesehen davon, dass es viele Fälle gibt, in denen man DFT-Methoden gar nicht verwenden kann.

3.2. Ausblick und weitere Arbeiten

Es gibt viele Anknüpfungspunkte, an denen es lohnenswert wäre, die begonnenen Arbeiten fortzusetzen. Auf der Ebene der Methodenentwicklung gibt es zwei interessante Punkte. Bisher können die SOMF-Integrale lediglich in `sopt`-Rechnungen verwendet werden. Man könnte sie auch in das zweikomponentige `dscf`-Programm einbauen und sie somit für variationelle, selbstkonsistente Rechnungen benutzen. Eigentlich ist der Pauli-Operator variationell nicht stabil. Reviakine et al. berichten jedoch, dass er zumindest in einigen Fällen auch variationell stabil sei^[43].

Außerdem könnte man den Coulombanteil des SOMF-Operators auch mit dem Douglas-Kroll-Hess-Operator kombinieren. Dazu müsste man die entsprechenden SOMF-Matrixelemente berechnen, bevor die DKH-Integrale berechnet werden. Die SOMF-Coulombintegrale würden dann auch der DKH-Transformation unterzogen werden anstelle der Verwendung des Modellpotentials. Damit könnte man den Coulombanteil exakter beschreiben, und vor allen Dingen in etwa auf demselben Niveau wie das Kernpotential. Da der Coulombanteil das Kernpotential abschirmt, ist es anstrebenswert, diese beiden Anteile auf demselben Niveau zu beschreiben.

Dies dürfte aber nur zu geringen Veränderungen in der magnetischen Anisotropie führen. Da die DFT-Rechnungen ohnehin recht hohe Ungenauigkeiten aufweisen, ist es fraglich, ob eine solche Behandlung wirklich zu genaueren Ergebnissen beitrüge.

Auch bezüglich der Untersuchung der beiden Molekülsysteme gibt es ein fruchtbares Gebiet weiterführender Arbeiten. Zuerst einmal besteht das Problem, dass einige Moleküle der vorliegenden Arbeit unplausible Werte ergaben. Hier wäre es interessant, mit wellenfunktionsbasierten Methoden, beispielsweise Spin-Bahn-Configuration-Interaction (SOC) zu analysieren, worin hierbei das Problem liegt.

Dies ist jedoch nicht ohne weiteres möglich, da die Komplexe zu groß sind, um sie zeiteffizient mit SOC zu untersuchen. Hier müssen geeignete Minimalbeispiele gefunden werden, bei denen dennoch die beobachteten Probleme auftauchen. Bei Mn_2W und Mn_2Re jedoch zeigte sich, dass es nicht so einfach ist, solche Minimalbeispiele zu finden.

Weiterhin ist die Vielfalt der in dieser Arbeit untersuchten Komplexe sehr eingeschränkt, da mit DFT nur räumlich nicht entartete Spinkonfigurationen an den schweren Metallelementen untersucht werden können, beispielsweise d^3 . Auch hierbei wäre es interessant, mit wellenfunktionsbasierten Methoden das Verhalten anderer d-Konfigurationen (beispielsweise d^2 oder d^4) zu untersuchen, auch im Hinblick darauf, wie hoch die magnetische Anisotropie von 4d-Metallen mit diesen Konfigurationen wäre.

Literatur

- [1] T. Lis, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **1980**, *36*, 2042.
- [2] K. Wieghardt, K. Pohl, I. Jibril, G. Huttner, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1984**, *23*, 77.
- [3] S. Wang, H.-L. Tsai, E. Libby, K. Folting, W. E. Streib, D. Hendrickson, G. Christo, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7578.
- [4] S. Accorsi, A. L. Barra, A. Caneschi, G. Chastanet, A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, C. Mortalo, E. Olivieri, F. Parenti, P. Rosa, R. Sessoli, L. Sorace, W. Wernsdorfer, L. Zobbi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4742.
- [5] C. J. Milios, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, F. Lloret, R. Vicente, S. Perlepes, A. Escuer, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2004**, *43*, 210.
- [6] P. D. W. Boyd, Q. Y. LI, J. B. Vincent, K. Folting, H. R. Chang, W. E. Streib, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8537.
- [7] R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Y. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1804.
- [8] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chemie* **2003**, *115*, 278.
- [9] C. van Wüllen, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 194109.
- [10] M. R. Pederson, S. N. Khanna, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 9566.
- [11] M. E. Elzain, D. E. Ellis, *J. Magn. Magn. Mater.* **1987**, *65*, 128.
- [12] S. Schmitt, P. Jost, C. van Wüllen, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 194113.
- [13] C. van Wüllen, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *219*, 8.
- [14] C. van Wüllen, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 392.
- [15] C. van Wüllen, *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 51.
- [16] B. A. Hess, *Phys. Rev. A* **1986**, *33*, 3742.
- [17] C. van Wüllen, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 7307.
- [18] A. V. Mitin, C. van Wüllen, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 064305.

- [19] W. K. P. T. of Relativistic Effects. in Relativistic Electronic Structure Theory: Part 1. Fundamentals, (Hrsg.: P. Schwerdtfeger), Elsevier, Amsterdam, **2002**, S. 664–757.
- [20] C. Chang, M. Pelissier, P. Durand, *Phys. Scr.* **1986**, *34*, 394.
- [21] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597.
- [22] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9783.
- [23] E. van Lenthe, R. van Leeuwen, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *57*, 281.
- [24] M. Reiher, *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *116*, 241.
- [25] T. Nakajima, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7786.
- [26] A. Wolf, M. Reiher, B. A. Hess, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9215.
- [27] C. van Wüllen, *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 779.
- [28] R. McWeeny, *Spins in Chemistry*, Academic Press, New York, **1970**.
- [29] F. Illas, I. d. P. R. Moreira, C. De Graaf, V. Barone, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 265.
- [30] E. Keßler, Diploma thesis, University of Kaiserslautern, **2011**.
- [31] C. van Wüllen, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11535.
- [32] B. A. Hess, C. M. Marian, U. Wahlgren, O. Gropen, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *251*, 365.
- [33] F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 034107.
- [34] C. van Wüllen, Notes to the lecture Algorithms in Quantum Chemistry University of Kaiserslautern, **2010**.
- [35] M. Dupuis, J. Rys, H. F. King, *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 111.
- [36] J. Rys, M. Dupuis, H. F. King, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 154.
- [37] C. van Wüllen, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1195.
- [38] K. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1979**.
- [39] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [40] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
- [41] S. Huzinaga, M. Klobukowski, *Theochem-J. Mol. Struct.* **1988**, *167*, 1.
- [42] F. X. Powell, D. R. L. Jr., *J. Chem. Phys.* **1964**, 1413.

- [43] R. Reviakine, A. V. Arbuznikov, J. C. Tremblay, C. Remenyi, O. L. Malkina, V. G. Malkin, M. Kaupp, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 054110.
- [44] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [45] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- [46] E. M. V. Kessler, S. Schmitt, van Wüllen, *Chem. Phys.* **2013**, *139*, 184110.
- [47] C. J. Milios, R. Inglis, A. Vinslava, R. Bagai, W. Wernsdorfer, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12505.
- [48] C. Peng, P. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 49.
- [49] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [50] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [51] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [52] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Oehm, M. Haeser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652.
- [53] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [54] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [55] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- [56] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [57] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [58] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.

- [59] T. Tsuchiya, M. Abe, T. Nakajima, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4463.
- [60] T. Glaser, M. Heidemeier, T. Lugger, *Dalton Trans.* **2003**, *2003*, 2381.
- [61] T. Glaser, M. Heidemeier, T. Weyhermüller, R. D. Hoffmann, H. Rupp, P. Müller, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2006**, *45*, 6033.
- [62] V. Hoeke, M. Heidemeier, E. Krickemeyer, A. Stammler, H. Bögge, J. Schnack, A. Postnikov, T. Glaser, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 10929.
- [63] V. Hoeke, K. Gieb., P. Müller, L. Ungur, L. F. Chibotaru, M. Heidemeier, E. Krickemeyer, A. Stammler, H. Bögge, C. Schröder, J. Schnack, T. Glaser, *Chem. Sci* **2012**, *3*, 2868.
- [64] V. H. E. Krickemeyer, M. Heidemeier, H. Theil, A. Stammler, H. Bögge, T. Weyhermüller, J. Schnack, T. Glaser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4398.
- [65] T. Glaser, M. Heidemeier, E. Krickemeyer, H. Bögge, A. Stammler, R. Fröhlich, E. Bill, J. Schnack, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 607.
- [66] V. Hoeke, A. Stammler, H. Bögge, J. Schnack, T. Glaser, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 257.
- [67] T. Glaser, persönliche Mitteilung.
- [68] F. Habib, G. Brunet, F. Loiseau, T. Pathmalingham, T. J. Burchell, A. M. Beauchemin, W. Wernsdorfer, R. Clerac, M. Murugesu, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1296.
- [69] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, **2007**.
- [70] C. van Wüllen, *Mol. Phys.* **2013**, *111*, 2392.

4. Danksagung

Ich möchte Herrn Prof. Dr. Christoph van Wüllen danken für die Betreuung meiner Dissertation, für die Unterstützung bei schwierigen Fragen und dafür, dass er es stets verstand, meine Motivation neu zu entfachen.

Danken möchte ich auch Herrn Prof. Dr. Markus Gerhards für die Übernahme des Zweitgutachtens und Frau Prof. Dr. Elke Richling für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Auch danken möchte ich dem ganzen Arbeitskreis Theoretische Chemie der TU Kaiserslautern für die tatkräftige Unterstützung, ohne die ich diese Dissertation nicht hätte abschließen können. Vielmehr jedoch als die fachliche Unterstützung möchte ich mich für die außerfachlichen Gespräche und Aktivitäten bedanken, die mir viele schöne und interessante Stunden bescherten.

Vor allen Dingen möchte ich Dipl.-Chem. Patrick Jost und Dipl.-Chem. Eva Kessler danken, da sie mir besonders mit der Durchsicht und der Korrektur meiner Arbeit geholfen haben. Ebenso meinen (ehemaligen) Büronachbarn Dipl.-Chem. Sandro Kowolik und Dipl.-Chem. Thorsten Bonck, die mich stets ertragen haben und immer mit Rat und Tat zur Seite standen, wenn ich Probleme hatte.

Danken möchte ich auch Sibylle Heieck und Hilde Seelos, den guten Seelen der Theoretischen und Physikalischen Chemie, die mir bei allen verwaltungsbezogenen Fragen immer kompetent und mit einem Lächeln geholfen haben.

Ich möchte auch meinen Eltern danken, die immer für mich da sind und mir helfen und die mir diese Ausbildung ermöglicht haben, ohne die ich diese Arbeit nicht hätte fertigstellen können. An dieser Stelle möchte ich es auch nicht missen, meinen Schwiegereltern zu danken, die mich liebevoll in ihre Familie aufgenommen haben und mit regem Interesse die Entwicklung meiner Doktorarbeit unterstützt haben.

Besonders möchte ich mich bei meiner geliebten Frau Nina bedanken, die mir durch ihre bedingungslose und aufopfernde Liebe immer wieder neue Kraft gegeben hat. Gleichzeitig fand sie stets zur rechten Zeit auch strenge Worte.

Zuletzt und doch am meisten möchte ich dem in der allerheiligsten Dreieit angebeteten Gott danken. Er hat mich geschaffen und ins Leben gebracht, mich bis zu diesem Punkt meines Lebens stets bewahrt und behütet, mir immer wieder die Kraft, Einsicht und Stärke gegeben, diese Arbeit durch Seine Gnade fertigzustellen, und Er hat mich trotz meiner

Schwächen und Fehler nie verworfen. Ihm sei alle Verherrlichung, Ehre und Anbetung, jetzt und immerdar und von Ewigkeit zu Ewigkeit. Amen

A. Verwandte Geometrien

Struktur von $[(\text{Mn}_3\text{talen})\text{Cr}(\text{CN})_6]$

Anzahl der Atome: 121

Spinzentren: Mn(1), Mn(2), Mn(3), Cr(16)

optimiert mit GAUSSIAN03/TURBOMOLE6.5

| | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|----|
| 2.26245552324500 | 6.75938396491500 | -1.64598487883600 | mn |
| -6.98329690117300 | -1.42006855970700 | -1.63765528935000 | mn |
| 4.72660405591200 | -5.34022664030100 | -1.66032734218600 | mn |
| 2.92055607539200 | 4.26272579130500 | -4.16214115719900 | o |
| 5.69488527709800 | 7.85896264297900 | -1.60997636304200 | o |
| -5.15440196270100 | 0.39100342621900 | -4.16175870692200 | o |
| -9.64791209313600 | 1.00720389011700 | -1.61295526174200 | o |
| 2.23311780774500 | -4.66476604127700 | -4.17692821664300 | o |
| 3.95200305416800 | -8.85988276022900 | -1.61256246698700 | o |
| -1.32029100755900 | 6.72888130031700 | -2.84301996117400 | n |
| 1.16020628035300 | 9.91155192500100 | 0.07910108368300 | n |
| -5.15883746265600 | -4.50975180415300 | -2.82352378320100 | n |
| -9.16867559439400 | -3.94843855090100 | 0.08172248266600 | n |
| 6.49168833292000 | -2.22340339274400 | -2.86700120773100 | n |
| 8.01172896373300 | -5.96310766140100 | 0.05301084204600 | n |
| 0.00840199356200 | -0.00256681024400 | 5.06723907861000 | cr |
| 2.18101366545300 | 4.28476418617200 | 1.33079970780500 | n |
| -4.79880577653300 | -0.24530538430600 | 1.33670758659200 | n |
| 2.63405734222500 | -4.02085859619500 | 1.31971082770400 | n |
| 1.49189702303000 | 2.70203913574000 | 2.73646789498500 | c |
| -3.08259314770700 | -0.05887510926300 | 2.74273655171000 | c |
| 1.60934799743900 | -2.63626510867000 | 2.72992120451900 | c |
| 1.49990244862200 | 2.23373440023800 | -4.31983651185800 | c |
| -1.19311204548600 | 2.43640302006500 | -4.34923734822600 | c |
| -2.68604424689200 | 0.17883360424500 | -4.31539650141900 | c |
| -1.51454343852900 | -2.25327930973100 | -4.34754267535000 | c |

| | | | |
|--------------------|-------------------|-------------------|---|
| 1.18524541548400 | -2.41841922259400 | -4.32531809395400 | c |
| 2.70716641202700 | -0.18802135240500 | -4.36220323754800 | c |
| -2.42855310172900 | 4.88682941989300 | -4.09239004652700 | c |
| -4.97450060619400 | 5.34121819926500 | -5.29474160775900 | c |
| -6.50287396705400 | 5.18769454404600 | -3.88995010279000 | h |
| -5.37107698282500 | 3.93498244105200 | -6.75183292450300 | h |
| -5.02906963456700 | 7.24011124718600 | -6.13632109604900 | h |
| -2.57548753982200 | 9.15894201132500 | -2.38769105171700 | c |
| -4.64031963674800 | 8.94852397933200 | -2.31869461290500 | h |
| -2.10526996584800 | 10.48939315299800 | -3.92703341416700 | h |
| -1.65229982888300 | 10.24478428065300 | 0.15464473689800 | c |
| -2.46221053676600 | 13.02148916151200 | 0.33457745630300 | c |
| -2.09635380804900 | 13.81185358607500 | 2.21926706298600 | h |
| -4.51282521272200 | 13.15348792735900 | 0.02678169363900 | h |
| -1.51187756298600 | 14.20026996953100 | -1.09059710608000 | h |
| -2.72565616248500 | 8.71955048661300 | 2.38232277270100 | c |
| -2.27710292410700 | 6.70181812588300 | 2.24057950569100 | h |
| -4.79243138164000 | 8.92953830754600 | 2.44999216603100 | h |
| -1.95259172892000 | 9.38485106952400 | 4.18971307714700 | h |
| 2.66803739428800 | 11.46203655790800 | 1.25930937073800 | c |
| 1.81453922305400 | 13.03191672747100 | 2.31352910425600 | h |
| 6.77134195402100 | 9.61237222761300 | -0.22142498614900 | c |
| 5.36891126339800 | 11.37736163034000 | 1.28911897197400 | c |
| 6.68162268892000 | 13.20856141724300 | 2.73958307234300 | c |
| 5.58054499074300 | 14.52686364109300 | 3.88703808445300 | h |
| 9.29120092408900 | 13.33310818166800 | 2.73563916085600 | c |
| 10.66066753579800 | 11.62070102548600 | 1.22464653193200 | c |
| 12.72298417010200 | 11.70836374747700 | 1.19969541018400 | h |
| 9.44061772060100 | 9.82013375070400 | -0.23563995731100 | c |
| -3.01833159297800 | -4.54790297839600 | -4.08801971420500 | c |
| -2.15107134631300 | -6.97570273168500 | -5.30858822115000 | c |
| -1.23035342631500 | -8.22658924332700 | -3.92335634910800 | h |
| -0.75809072855800 | -6.60554115025300 | -6.78567922677800 | h |
| -3.77794261917800 | -7.97189251471600 | -6.13214081443700 | h |
| -6.63591248769100 | -6.81248264422900 | -2.36800629955400 | c |
| -5.41897217151800 | -8.49290708375400 | -2.28605199773900 | h |
| -8.01459574624400 | -7.07906924257300 | -3.91395302255000 | h |
| -8.05144813743400 | -6.55039058100400 | 0.16731553685300 | c |
| -10.05242297657300 | -8.63919825783800 | 0.33899098487700 | c |

| | | | |
|--------------------|--------------------|-------------------|---|
| -10.91485340291700 | -8.73009105735600 | 2.22485072604000 | h |
| -9.14312846389300 | -10.47873130520700 | 0.01491121015900 | h |
| -11.55097412934600 | -8.39400759570700 | -1.08173306165300 | h |
| -6.20328478697800 | -6.71111893541400 | 2.40353529238300 | c |
| -4.66683067202000 | -5.32980325270800 | 2.25269811227400 | h |
| -5.36939246077900 | -8.61203490993600 | 2.49394221772300 | h |
| -7.16950737342900 | -6.34688749798400 | 4.20427487340300 | h |
| -11.27513854678100 | -3.41835923895800 | 1.24426229130800 | c |
| -12.21653535496500 | -4.94283098474000 | 2.29057095728000 | h |
| -11.71434244198600 | 1.06238693210900 | -0.23861525552900 | c |
| -12.55396178891000 | -1.03673272562000 | 1.26291405583200 | c |
| -14.80830907886300 | -0.81626205124200 | 2.69488164905400 | c |
| -15.40859829833500 | -2.42976837699100 | 3.83625498598400 | h |
| -16.22256924479800 | 1.38117229175900 | 2.67922907363700 | c |
| -15.41316867314800 | 3.42422805284300 | 1.17501311558700 | c |
| -16.52091538969300 | 5.16545613657200 | 1.13997735568300 | h |
| -13.22922365955300 | 3.27024302165900 | -0.26401756793600 | c |
| 5.44784093747100 | -0.34485477535000 | -4.11723010591000 | c |
| 7.11100179779400 | 1.62812829807400 | -5.33347299354900 | c |
| 7.74921609831600 | 3.03440353622500 | -3.93749652764700 | h |
| 6.08432501153700 | 2.66729602416800 | -6.79149828870700 | h |
| 8.77799088004200 | 0.72263613842500 | -6.17998576266100 | h |
| 9.22585271695400 | -2.35391238257500 | -2.42252415461300 | c |
| 10.07764685138900 | -0.46181473187600 | -2.35438613482900 | h |
| 10.13625054477400 | -3.42615865922800 | -3.96634203943900 | h |
| 9.71179110279900 | -3.69778247774200 | 0.11841442763100 | c |
| 12.52034874248500 | -4.39187189841200 | 0.28730876192500 | c |
| 13.03287608782200 | -5.08589424947500 | 2.17510285777800 | h |
| 13.66120722367500 | -2.68809742014100 | -0.04643547342900 | h |
| 13.05205483586500 | -5.81877530309900 | -1.12872850048200 | h |
| 8.93680448568200 | -2.00300919760800 | 2.34861717595500 | c |
| 6.97466377173300 | -1.35550820574200 | 2.19679328128000 | h |
| 10.17461507746500 | -0.33562601518400 | 2.42959716475700 | h |
| 9.10118928580800 | -3.01498882286200 | 4.15294343032200 | h |
| 8.59944959369700 | -8.04144829547300 | 1.23857242191500 | c |
| 10.38998976324000 | -8.08858952790600 | 2.28435330058700 | h |
| 4.93056888786800 | -10.66552570509000 | -0.21720064905800 | c |
| 7.16862299021500 | -10.33439681487000 | 1.28229549303600 | c |
| 8.09788137140400 | -12.38436829178800 | 2.73682555696100 | c |

| | | | |
|--------------------|--------------------|-------------------|---|
| 9.79694370733900 | -12.09177406997300 | 3.87492789619900 | h |
| 6.89238881264300 | -14.70262510886000 | 2.74806278165100 | c |
| 4.71624354826400 | -15.03118117976700 | 1.24854839878300 | c |
| 3.75352018308900 | -16.85711031245200 | 1.23693131783300 | h |
| 3.76690541270700 | -13.07678571228100 | -0.21505652755000 | c |
| 2.07940544859300 | -13.32822214172600 | -1.37117169310400 | h |
| 7.61267179876600 | -16.25382664077600 | 3.89625414185100 | h |
| 10.27635062667500 | 14.73441584227200 | 3.87960436165300 | h |
| 10.49989222074200 | 8.48961361330200 | -1.39995413005700 | h |
| -12.59905162145800 | 4.85201125754800 | -1.42518531424700 | h |
| -17.93733907875900 | 1.53272723491600 | 3.81016702599500 | h |
| -1.50667540084000 | 2.94052303822000 | 7.01367943772200 | c |
| -2.39419810398400 | 4.76993351942000 | 7.90830405028100 | n |
| -1.78121972072100 | -2.79792843387300 | 6.99959924658300 | c |
| -2.92918892139900 | -4.48182068633900 | 7.88372997110900 | n |
| 3.31701160210600 | -0.15928544259500 | 7.01029455706800 | c |
| 5.34398148584600 | -0.29959403988300 | 7.90828078079200 | n |

Struktur von [(Mn₃talen)Mo(CN)₆]

Anzahl der Atome: 121

Spinzentren: Mn(1), Mn(2), Mn(3), Mo(4)

| | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|----|
| 2.43715292590600 | 6.71705067293400 | -1.90152457744400 | mn |
| -7.04736221091600 | -1.25235943950200 | -1.87505575377300 | mn |
| 4.60449991790400 | -5.46444558589100 | -1.89041711305400 | mn |
| 0.00865664036200 | 0.00674633081700 | 5.20869463054400 | mo |
| 3.01291931452200 | 4.19035705323200 | -4.40443471988800 | o |
| 5.88817013662600 | 7.74662444003400 | -1.86756365239900 | o |
| -5.15395054714900 | 0.51855046826500 | -4.37696591582300 | o |
| -9.65806954629300 | 1.22785942604400 | -1.82961359115200 | o |
| 2.11083833411300 | -4.71769848958600 | -4.38323421673300 | o |
| 3.77557878362800 | -8.96901316090400 | -1.83675665766600 | o |
| -1.15766201123100 | 6.76269382021900 | -3.06997869686700 | n |
| 1.40414038574100 | 9.85965851464300 | -0.12392815585700 | n |
| -5.29061996379500 | -4.38381443860800 | -3.05513213551800 | n |
| -9.26537819601100 | -3.72606224188600 | -0.12124823629000 | n |
| 6.42984203090700 | -2.37732929965400 | -3.08482476316100 | n |
| 7.85941986329000 | -6.13204586350900 | -0.13789374609500 | n |
| 2.33827906281400 | 4.22798850968500 | 1.10889004752200 | n |
| -4.83581345824300 | -0.10579901480700 | 1.13627981110600 | n |
| 2.51296216587200 | -4.13026839844200 | 1.12724287394200 | n |
| 1.66698154776600 | 2.74544413589500 | 2.63026762056900 | c |
| -3.20630697736600 | 0.06419916695600 | 2.64598850173600 | c |
| 1.55644636039900 | -2.80526065116100 | 2.64136339930900 | c |
| 1.54317213699000 | 2.19526324826200 | -4.54578221380900 | c |
| -1.14447268371500 | 2.46488269629400 | -4.56819761071800 | c |
| -2.69194285638300 | 0.24466318830000 | -4.52984858939600 | c |
| -1.58100726921000 | -2.21793739170600 | -4.56112872396600 | c |
| 1.11560282508400 | -2.44886202136600 | -4.53538136566900 | c |
| 2.69147463562600 | -0.25519646307600 | -4.57874398165200 | c |
| -2.31565913254200 | 4.94762788530000 | -4.31350441357200 | c |
| -4.85119988320400 | 5.46624846556000 | -5.51490411050200 | c |
| -6.38610865529100 | 5.33054699008200 | -4.11578159130700 | h |
| -5.27092809877300 | 4.08304807653700 | -6.98910317080700 | h |
| -4.86471544920200 | 7.37316099256100 | -6.33986167596700 | h |
| -2.34540625624300 | 9.22501724003400 | -2.60728091104500 | c |
| -4.41580009735300 | 9.07654998199900 | -2.54555179084200 | h |

| | | | |
|--------------------|--------------------|-------------------|---|
| -1.82919721715500 | 10.54986312582000 | -4.13750097677400 | h |
| -1.39945576822200 | 10.26815206532500 | -0.05311306682600 | c |
| -2.12693891104300 | 13.06706346889100 | 0.14244055518700 | c |
| -1.75765853619700 | 13.82985905787900 | 2.03751995138000 | h |
| -4.16890023654600 | 13.26259141929500 | -0.18606786359600 | h |
| -1.12652788934600 | 14.22781844519700 | -1.26332342589100 | h |
| -2.52396163208900 | 8.75490505844400 | 2.15752917525500 | c |
| -2.14923121201000 | 6.72449496298500 | 1.98491120010100 | h |
| -4.58156110402800 | 9.04078898441800 | 2.23019073658400 | h |
| -1.72868339702000 | 9.36189520222000 | 3.97613942791500 | h |
| 2.94600434630500 | 11.32890135764300 | 1.11445781428400 | c |
| 2.12873002615700 | 12.88767206878100 | 2.21347020188800 | h |
| 7.00615964430400 | 9.42074996117400 | -0.41206261447500 | c |
| 5.64407577611000 | 11.16738167164700 | 1.15566001737700 | c |
| 6.99824655088000 | 12.90487186965600 | 2.68090179161100 | c |
| 5.92811366205800 | 14.20953999573400 | 3.87266895647500 | h |
| 9.61083148714800 | 12.95616740266700 | 2.69338243006000 | c |
| 10.94100108634100 | 11.26792261207400 | 1.12189836709600 | c |
| 13.00511569975700 | 11.29927327311200 | 1.10982818953200 | h |
| 9.67943433165400 | 9.55868242835400 | -0.41191444143800 | c |
| -3.14381230391800 | -4.47395954819600 | -4.30659403487700 | c |
| -2.32824489629300 | -6.92481123450400 | -5.51863322205600 | c |
| -1.44170787490700 | -8.19206902783500 | -4.12573191051800 | h |
| -0.92305055779800 | -6.59176981819200 | -6.99416088814800 | h |
| -3.97484482579600 | -7.88604623667900 | -6.34436019158300 | h |
| -6.82663145460700 | -6.64719644434600 | -2.60046560686900 | c |
| -5.65871166348700 | -8.36312270194600 | -2.53599071822500 | h |
| -8.22524776133100 | -6.86495723398600 | -4.13676759722200 | h |
| -8.21327134790200 | -6.35676694086500 | -0.05164233608800 | c |
| -10.26909085895400 | -8.39185382913400 | 0.13220943549600 | c |
| -11.12119530033100 | -8.45986755175700 | 2.02406120028700 | h |
| -9.41112154825900 | -10.25498222891100 | -0.19719130778000 | h |
| -11.77003836895400 | -8.10728303851300 | -1.27878992668400 | h |
| -6.34838434359600 | -6.57408139422100 | 2.16579730137000 | c |
| -4.78205705366400 | -5.22741904962900 | 2.00414617931000 | h |
| -5.55952347681600 | -8.49597551826200 | 2.23515865912100 | h |
| -7.28209976513900 | -6.19923470102700 | 3.98124322142900 | h |
| -11.32479138609400 | -3.13628830161200 | 1.09549545093200 | c |
| -12.27646168569800 | -4.63161718389000 | 2.17423168726700 | h |

| | | | |
|--------------------|--------------------|-------------------|---|
| -11.68646059314500 | 1.34511559232100 | -0.40083940546400 | c |
| -12.53799203008300 | -0.72117589783700 | 1.13812068291600 | c |
| -14.74036044730500 | -0.43146070756100 | 2.63648475802000 | c |
| -15.35017554360900 | -2.02119475123800 | 3.80637046586700 | h |
| -16.09233554243200 | 1.80466311085500 | 2.65029423766300 | c |
| -15.27480586711500 | 3.81473600300400 | 1.10729480664700 | c |
| -16.33417066726300 | 5.58651163753800 | 1.09679684346700 | h |
| -13.14327030173800 | 3.59100380940000 | -0.40002455265900 | c |
| 5.42814826354200 | -0.47811500768200 | -4.33812200595500 | c |
| 7.13618478632900 | 1.45060302402800 | -5.56430140210500 | c |
| 7.79586771223900 | 2.85715107612900 | -4.17924609487400 | h |
| 6.13754879946100 | 2.49534321158900 | -7.03877022624800 | h |
| 8.78859422651200 | 0.50338355212700 | -6.39461691487400 | h |
| 9.15927538677600 | -2.57034601937000 | -2.63656341795400 | c |
| 10.05970938760900 | -0.69969365665900 | -2.58519304896600 | h |
| 10.04447234620100 | -3.68115687429000 | -4.16823171545000 | h |
| 9.60665033275400 | -3.90122581188800 | -0.08084307932600 | c |
| 12.39861183839400 | -4.65699626559600 | 0.10560917642200 | c |
| 12.88613896847900 | -5.34900438725400 | 2.00121769251900 | h |
| 13.57918172266000 | -2.98168237780500 | -0.23389423567900 | h |
| 12.90496942743300 | -6.10611360022600 | -1.29745358999600 | h |
| 8.86035197599100 | -2.16646329018600 | 2.12740979216300 | c |
| 6.91174858480000 | -1.48237173852400 | 1.95968640221300 | h |
| 10.13136725012100 | -0.52285438085200 | 2.19038255003000 | h |
| 8.99884791764600 | -3.15319504513800 | 3.94826356287800 | h |
| 8.38175609597900 | -8.20179530582200 | 1.09198470379600 | c |
| 10.15197190803000 | -8.26815645939500 | 2.17234271238000 | h |
| 4.68967069400700 | -10.77310064272900 | -0.39456644636600 | c |
| 6.90122338216100 | -10.46252614037600 | 1.14692188474700 | c |
| 7.75310931351500 | -12.50282059615400 | 2.66044214034700 | c |
| 9.43155503500900 | -12.22436898696200 | 3.83219353811200 | h |
| 6.49770734781100 | -14.79441054737200 | 2.68664026568200 | c |
| 4.35223881456200 | -15.10649259496000 | 1.14093113725500 | c |
| 3.35178769180200 | -16.91227144233100 | 1.14007614246500 | h |
| 3.47895125977700 | -13.16059714120000 | -0.38109391138500 | c |
| 1.81444678783500 | -13.39806443872600 | -1.57357096578500 | h |
| 7.15535858353000 | -16.33626001397000 | 3.88431752561600 | h |
| 10.62738171303600 | 14.28088572015400 | 3.89995292959600 | h |
| 10.70711252478200 | 8.24666927026900 | -1.62493161144400 | h |

| | | | |
|--------------------|-------------------|-------------------|---|
| -12.50508788747200 | 5.14816209390100 | -1.59035913277900 | h |
| -17.76412315140200 | 2.01155530080200 | 3.83619986946500 | h |
| -1.42452706814000 | 3.28035030537800 | 7.09574128814100 | c |
| -2.20331787360300 | 5.22125350409000 | 7.86269421124500 | n |
| -2.09930379798300 | -2.87371197373000 | 7.10318115530400 | c |
| -3.38384894568000 | -4.52262663061500 | 7.87313299586500 | n |
| 3.56246089041300 | -0.37671706610600 | 7.09371837979000 | c |
| 5.63447515719000 | -0.66302506210000 | 7.85958058678600 | n |

Struktur von [(Mn₃talen)W(CN)₆]

Anzahl der Atome: 121

Spinzentren: W(1), Mn(2), Mn(3), Mn(4)

| | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|----|
| 0.07670580842100 | 0.02088011650600 | 5.01862427701200 | w |
| -6.84263732696600 | -2.09507730091500 | -2.04591687720900 | mn |
| 5.24074506618100 | -4.88359245756100 | -2.13848351951500 | mn |
| 1.57625801092100 | 6.98094860394200 | -2.16878282402700 | mn |
| -5.18492347168000 | -0.11334199601600 | -4.62771306226500 | o |
| -9.71307683654100 | 0.10835005577400 | -1.92730557422500 | o |
| 2.64660084233400 | -4.43870948435600 | -4.59025661252000 | o |
| 4.81211003327800 | -8.46249999999700 | -2.05962661923800 | o |
| 2.48064595994400 | 4.51825918507100 | -4.63136311520100 | o |
| 4.88402612234300 | 8.40937137710300 | -2.10068669955000 | o |
| -4.72320580807500 | -5.00752488920500 | -3.28017998768300 | n |
| -8.84358235515100 | -4.87745285358500 | -0.44037482680400 | n |
| 6.68055064947200 | -1.60861924605300 | -3.36248311474900 | n |
| 8.59913289227200 | -5.18360310871400 | -0.46092635552500 | n |
| -1.98818386408200 | 6.58402266482200 | -3.36100497916800 | n |
| 0.15665569125400 | 10.01130278325900 | -0.44847366788000 | n |
| -4.69280759025600 | -0.72915797572300 | 0.93693145610000 | n |
| 3.06255955761900 | -3.76916044010100 | 0.93239167799400 | n |
| 1.70802554205200 | 4.50331530369100 | 0.87085844510400 | n |
| -3.09301794543500 | -0.36777136685100 | 2.44431820511200 | c |
| 1.96513092551400 | -2.56829305432600 | 2.45552652516300 | c |
| 1.25870072673900 | 2.95222078738600 | 2.40554873698400 | c |
| -2.71663537171100 | -0.08771886211200 | -4.77790281075600 | c |
| -1.31038308798700 | -2.39829011816100 | -4.78640636581500 | c |
| 1.39004373288700 | -2.30219546300300 | -4.75047599134900 | c |
| 2.69766951962200 | 0.06443999019900 | -4.80435787714800 | c |
| 1.26013656744100 | 2.35940158140200 | -4.77689833533600 | c |
| -1.43836317107700 | 2.30421639366600 | -4.81551437456800 | c |
| -2.59119633436200 | -4.82975939207800 | -4.54342247372300 | c |
| -1.49758086702200 | -7.15112456554100 | -5.79201514876400 | c |
| -0.48493794073900 | -8.33715055967400 | -4.41371437025900 | h |
| -0.13040408433700 | -6.63706966941200 | -7.25116344942900 | h |
| -3.02168209318400 | -8.27646113572100 | -6.64627106787400 | h |
| -5.99117457991200 | -7.44015666094600 | -2.88372127542100 | c |
| -4.63008955428000 | -9.00752369489900 | -2.80115339152600 | h |

| | | | |
|--------------------|--------------------|-------------------|---|
| -7.31023046538300 | -7.80619840317600 | -4.46202422919800 | h |
| -7.47943429130700 | -7.35664819249900 | -0.37606853270100 | c |
| -9.26546628242400 | -9.63772734231100 | -0.27782752645600 | c |
| -10.16136253258200 | -9.84017227946100 | 1.58402910732200 | h |
| -8.17068437610800 | -11.37377045586800 | -0.60041891939500 | h |
| -10.74666681899400 | -9.52276193330100 | -1.73285699456500 | h |
| -5.66679775470800 | -7.37463049976300 | 1.89622751816800 | c |
| -4.28697347062200 | -5.83059422328000 | 1.80588162635200 | h |
| -4.63291573553400 | -9.17665535086300 | 1.96160851816500 | h |
| -6.70440711615100 | -7.16414048958400 | 3.68189367969400 | h |
| -10.99792883746500 | -4.57006089391800 | 0.71607748886200 | c |
| -11.80744558699000 | -6.19696767967100 | 1.71959259349900 | h |
| -11.79423707905400 | -0.07601738375000 | -0.58857029628400 | c |
| -12.48153647078700 | -2.31071821733000 | 0.79270311868600 | c |
| -14.76491613646900 | -2.34488555454500 | 2.19535384628500 | c |
| -15.24766560750500 | -4.05825108612700 | 3.24428720455300 | h |
| -16.35378063630300 | -0.27160204298000 | 2.26600298870200 | c |
| -15.69027316263600 | 1.90685416225700 | 0.88574234441300 | c |
| -16.93298093495100 | 3.55491716799900 | 0.92403931283900 | h |
| -13.48186221247700 | 2.00312819227500 | -0.52006481901300 | c |
| 5.44024980583800 | 0.16822685532300 | -4.58703139620200 | c |
| 6.89439159384800 | 2.29527482488000 | -5.81495706225300 | c |
| 7.40577596112900 | 3.75726602595000 | -4.42467713260100 | h |
| 5.76114850879100 | 3.22888341102100 | -7.26611258600400 | h |
| 8.63422852335500 | 1.55507082256900 | -6.67655220256300 | h |
| 9.42118112525500 | -1.48264925401200 | -2.96521836013200 | c |
| 10.09839441984100 | 0.47995629269900 | -2.91325117140400 | h |
| 10.40115387746600 | -2.47028861424500 | -4.52353597458800 | h |
| 10.07991271145300 | -2.76907595527500 | -0.43210576988200 | c |
| 12.94458406566500 | -3.19715101589800 | -0.31905340155800 | c |
| 13.55738535862000 | -3.83999363718400 | 1.55742555077400 | h |
| 13.91536602872300 | -1.39489352320500 | -0.67316535387900 | h |
| 13.57913867193700 | -4.56976107427800 | -1.74655276708500 | h |
| 9.19398279360000 | -1.14461277052500 | 1.80866049247700 | c |
| 7.17253094816000 | -0.70272065229400 | 1.70004949914300 | h |
| 10.25697337515600 | 0.64107861694000 | 1.84952886693000 | h |
| 9.50804990785800 | -2.11848472882000 | 3.61453031831400 | h |
| 9.39030593353600 | -7.18626269776800 | 0.73639475468800 | c |
| 11.18736483873800 | -7.05677975334600 | 1.76612681384000 | h |

| | | | |
|--------------------|--------------------|-------------------|---|
| 5.96585754183600 | -10.15337131481100 | -0.65450216053700 | c |
| 8.17809906964100 | -9.60087265239900 | 0.81745332577200 | c |
| 9.30241584272600 | -11.53771213461700 | 2.28888467137700 | c |
| 10.97825609381500 | -11.07680654270900 | 3.40568608973100 | h |
| 8.31245533312500 | -13.95530984702400 | 2.34241563767100 | c |
| 6.16278784483200 | -14.50072279624100 | 0.86843101670900 | c |
| 5.36947326153700 | -16.40645799351500 | 0.89066406866000 | h |
| 5.02758769535300 | -12.66075983782700 | -0.61127699298300 | c |
| -2.90322631965800 | 4.62590556548000 | -4.59378681955100 | c |
| -5.47310981916000 | 4.81965574250300 | -5.81809309836300 | c |
| -6.99116934067800 | 4.51553629505600 | -4.42682024803200 | h |
| -5.71140606226000 | 3.37649365146600 | -7.27514000857100 | h |
| -5.70997237809700 | 6.70099487950300 | -6.66801681778400 | h |
| -3.47120225509500 | 8.88745984797000 | -2.94061537996000 | c |
| -5.50818360548500 | 8.48632888631700 | -2.88514773854700 | h |
| -3.11497007369100 | 10.24671019689200 | -4.48634310489100 | h |
| -2.67552227925600 | 10.07475480082300 | -0.39783832924700 | c |
| -3.74610472372900 | 12.76398424832100 | -0.24494242110300 | c |
| -3.48621643378800 | 13.59429815891800 | 1.63999203591000 | h |
| -5.79437478924200 | 12.69981451349200 | -0.58599789955500 | h |
| -2.88917329952000 | 14.02016048757000 | -1.66336869109700 | h |
| -3.61838220452600 | 8.46512536599700 | 1.83088221986600 | c |
| -2.98897345834500 | 6.49601278598300 | 1.69046136345200 | h |
| -5.69606377359800 | 8.49045469089500 | 1.88749402958200 | h |
| -2.91747858729800 | 9.20148645794200 | 3.64078307828500 | h |
| 1.49786876932300 | 11.69170275397000 | 0.75507548480300 | c |
| 0.48829506598700 | 13.16746431753400 | 1.80813559502500 | h |
| 5.77499045060000 | 10.24564927901400 | -0.68609323116700 | c |
| 4.19471371313200 | 11.86205657655900 | 0.81551446544300 | c |
| 5.31259232636400 | 13.79486006757400 | 2.29716973109600 | c |
| 4.07916356500800 | 14.99764066398000 | 3.43734281066700 | h |
| 7.89979120448300 | 14.15909238776200 | 2.33161850376000 | c |
| 9.44212115263800 | 12.59361484911200 | 0.82786501859000 | c |
| 11.48785867543900 | 12.87012828409200 | 0.83494789151600 | h |
| 8.41325271057200 | 10.70028778387400 | -0.66236483683900 | c |
| 9.60530807487100 | 9.48302718439000 | -1.82256892235100 | h |
| 8.73549398025300 | 15.63295198224900 | 3.50359074065400 | h |
| -18.09003801706000 | -0.31802024656600 | 3.37402038000300 | h |
| -12.96221883266700 | 3.69105338690100 | -1.58307546529300 | h |

| | | | |
|-------------------|--------------------|-------------------|---|
| 3.35994182129600 | -13.07856175609900 | -1.74842973029000 | h |
| 9.17916933279300 | -15.41765682184100 | 3.50624498704700 | h |
| -1.61609639246500 | -3.08547660828800 | 6.95161012856700 | c |
| -2.65840352154600 | -4.87402350377400 | 7.77757376066800 | n |
| 3.69383804543200 | 0.23152647739800 | 6.79026776441000 | c |
| 5.79811619593100 | 0.29045581420900 | 7.52215335143900 | n |
| -1.80093324415500 | 3.03350506926900 | 6.93398380049700 | c |
| -2.84788861081600 | 4.82739939929300 | 7.74201757660700 | n |

Struktur von $[(\text{Mn}_3\text{talen})\text{Re}(\text{CN})_6]^+$

Anzahl der Atome: 121

Spinzentren: Re(1), Mn(2), Mn(3), Mn(4)

optimiert mit GAUSSIAN09/TURBOMOLE6.5

| | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|----|
| 0.00614935557300 | -0.00738486653700 | 5.12329512117500 | re |
| -6.41844877146300 | -3.40866486078200 | -2.04657905029500 | mn |
| 6.16622855062000 | -3.85024422727100 | -2.05813283587100 | mn |
| 0.25110118932000 | 7.26430040555800 | -2.03448291331800 | mn |
| -5.07303703449500 | -0.92030639558900 | -4.28679079932000 | o |
| -9.43381412586700 | -1.58465512496100 | -1.53758698558000 | o |
| 3.33645499109400 | -3.92932643978400 | -4.29531913335800 | o |
| 6.08958902812000 | -7.37143005550900 | -1.54098282344100 | o |
| 1.73639079403000 | 4.85733720709800 | -4.27659005765500 | o |
| 3.33669221307700 | 8.96534267417400 | -1.52330065601600 | o |
| -3.89167295072000 | -5.80182647501800 | -3.47863052133100 | n |
| -7.99955257240700 | -6.56011491633400 | -0.75782929136800 | n |
| 6.97632997577100 | -0.46738009156900 | -3.49303779336800 | n |
| 9.68870180401200 | -3.64548459034000 | -0.77280159151900 | n |
| -3.08384276926500 | 6.27152525072900 | -3.46845623583100 | n |
| -1.68899455006700 | 10.20980411657400 | -0.74847325728400 | n |
| -4.30823600798700 | -2.12788894251900 | 1.13761893224800 | n |
| 4.00269638639200 | -2.66418656998600 | 1.12577979802600 | n |
| 0.30961550343900 | 4.79569443169800 | 1.14620395807000 | n |
| -2.84994961800300 | -1.34877851542100 | 2.61104217751100 | c |
| 2.59947346331100 | -1.79513469785500 | 2.60252140237800 | c |
| 0.26071840174500 | 3.14157969076600 | 2.61778094090100 | c |
| -2.64087025708600 | -0.51675570157700 | -4.52573533046700 | c |
| -0.88613973619400 | -2.56582078911300 | -4.60880580154300 | c |
| 1.76989099567000 | -2.02540902673400 | -4.53022343003300 | c |
| 2.66697663775700 | 0.51961755135900 | -4.60783448231000 | c |
| 0.87161762088200 | 2.54926819344400 | -4.52043275893800 | c |
| -1.78108482617100 | 2.05338604326800 | -4.60132815523500 | c |
| -1.75510982177100 | -5.17707003791600 | -4.59266565064200 | c |
| -0.25621947235200 | -7.17921189307000 | -5.96643796773900 | c |
| 0.80240334772200 | -8.37467008469400 | -4.63141637472300 | h |
| 1.12652121581800 | -6.33674512473300 | -7.24549154187800 | h |
| -1.54065998524000 | -8.39173872204300 | -7.06018310756200 | h |
| -4.80663681492900 | -8.42145244913100 | -3.41352567660000 | c |

| | | | |
|--------------------|--------------------|-------------------|---|
| -3.23881075610700 | -9.78062602844700 | -3.47408384025500 | h |
| -6.02952805780700 | -8.76849976378200 | -5.06918466148800 | h |
| -6.33450470865900 | -8.84637371433500 | -0.96951641277400 | c |
| -7.81574650390200 | -11.32454330577000 | -1.21255975990200 | c |
| -8.71250794671200 | -11.87752829767800 | 0.57574288170500 | h |
| -6.50474198482600 | -12.85614175509600 | -1.71277971590800 | h |
| -9.27082599349600 | -11.21123235415600 | -2.69209815893200 | h |
| -4.57526740361000 | -8.92297086629300 | 1.34364821361200 | c |
| -3.42595839101300 | -7.20351039150500 | 1.49524204399200 | h |
| -3.30446528501400 | -10.56214703060200 | 1.21212705421600 | h |
| -5.67906774547800 | -9.10266214627500 | 3.09265589001300 | h |
| -10.20131001052200 | -6.68791891213100 | 0.35372273780500 | c |
| -10.80893451467500 | -8.53223341597500 | 1.08269026274400 | h |
| -11.51372003793700 | -2.19200916645500 | -0.30606380313600 | c |
| -11.95428213244600 | -4.66891553215000 | 0.70164588530900 | c |
| -14.24465190160900 | -5.17641178303100 | 2.00111039140900 | c |
| -14.55125083406300 | -7.07265019089300 | 2.75980141869200 | h |
| -16.05815800523200 | -3.32399535127700 | 2.32040607772600 | c |
| -15.62330875456800 | -0.90029818556500 | 1.30857111713400 | c |
| -17.04819765161800 | 0.57275671477300 | 1.54852287230900 | h |
| -13.41525323474800 | -0.34367733568000 | 0.00834505140200 | c |
| 5.36322602373700 | 1.07223444098800 | -4.59921166196600 | c |
| 6.34155306208400 | 3.37331129082300 | -5.97395907774800 | c |
| 6.85255318290100 | 4.88531816821800 | -4.63858032649200 | h |
| 4.91577728296100 | 4.15047262451400 | -7.24726788444300 | h |
| 8.02953858507000 | 2.86895914003000 | -7.07564673650700 | h |
| 9.70340203920000 | 0.04601650995500 | -3.43713591490500 | c |
| 10.09994558807800 | 2.08277591676300 | -3.50222375210000 | h |
| 10.60782479975300 | -0.84224513421600 | -5.09569940885900 | h |
| 10.84352983587600 | -1.06461495907300 | -0.99678516087100 | c |
| 13.72934551548500 | -1.11733747681700 | -1.25156370728500 | c |
| 14.66232294728000 | -1.61728406107000 | 0.53471881708600 | h |
| 14.40441263057200 | 0.78103100315100 | -1.75680844507800 | h |
| 14.34876217570700 | -2.43851229430400 | -2.73078463232400 | h |
| 10.04543364492300 | 0.50289132997200 | 1.31872839509800 | c |
| 7.98203523521100 | 0.64645828595600 | 1.47880331636200 | h |
| 10.83594542702300 | 2.41992829727500 | 1.18359218960900 | h |
| 10.75674464166900 | -0.36487480156000 | 3.06593894194600 | h |
| 10.89474940592000 | -5.48633816134500 | 0.34849575532100 | c |

| | | | |
|--------------------|--------------------|-------------------|---|
| 12.79661775833400 | -5.09231150244700 | 1.07650518911100 | h |
| 7.64892883844400 | -8.86586672124600 | -0.29722366428600 | c |
| 10.01456477241700 | -8.00923739997800 | 0.71062397416600 | c |
| 11.59022971179600 | -9.73517066839800 | 2.02692216065800 | c |
| 13.38584664222800 | -9.05337610505700 | 2.78645978524900 | h |
| 10.88344348126800 | -12.22726187024100 | 2.36245248418300 | c |
| 8.56701342692200 | -13.06185164435200 | 1.35005816465500 | c |
| 7.99614797933700 | -15.02857577184100 | 1.60284493972500 | h |
| 6.99048794902100 | -11.43257600525100 | 0.03256000206800 | c |
| -3.60906891541000 | 4.10952772104000 | -4.58430928168200 | c |
| -6.09013949474400 | 3.81185305145300 | -5.96108815305700 | c |
| -7.65527798195700 | 3.49109419811800 | -4.62739692723800 | h |
| -6.04978974982600 | 2.19364971774100 | -7.24088816901900 | h |
| -6.49754150397800 | 5.53087863774900 | -7.05457440039900 | h |
| -4.89598673264200 | 8.37332132467300 | -3.40468364802500 | c |
| -6.85715320862700 | 7.69428806857700 | -3.46434986094400 | h |
| -4.58585936136200 | 9.60421372891200 | -5.06201881999300 | h |
| -4.50122640312300 | 9.91203012425600 | -0.96273418568300 | c |
| -5.90484193873900 | 12.43480211064000 | -1.21307565513700 | c |
| -5.93822528496500 | 13.48952145758500 | 0.57403078982900 | h |
| -7.88614196016500 | 12.06632202921900 | -1.71857550595700 | h |
| -5.07457410050600 | 13.63708733381800 | -2.69158415342300 | h |
| -5.45100874062600 | 8.43269592007900 | 1.35331416278200 | c |
| -4.53912298263300 | 6.57655458143200 | 1.50880082899600 | h |
| -7.50582007787500 | 8.15433643566900 | 1.22303644318100 | h |
| -5.05342477226400 | 9.48262525499500 | 3.10004093974000 | h |
| -0.69983267275800 | 12.18028506137100 | 0.36445827196600 | c |
| -1.99381001052600 | 13.62870964480400 | 1.09210487833800 | h |
| 3.84978630052800 | 11.06830477457100 | -0.28869344052200 | c |
| 1.92437042111400 | 12.68856669033700 | 0.71606449570300 | c |
| 2.62889141647900 | 14.92515739839300 | 2.01700109846000 | c |
| 1.13946333905800 | 16.13988090937300 | 2.77340744684900 | h |
| 5.13925693083400 | 15.56761919961500 | 2.34149164191700 | c |
| 7.02146136098500 | 13.97798081475500 | 1.33347581783900 | c |
| 9.00971909964800 | 14.47361700899200 | 1.57776449448900 | h |
| 6.40090508137000 | 11.78821829422500 | 0.03182867805500 | c |
| 7.85839357140700 | 10.55572467517300 | -0.74494513859400 | h |
| 5.65882439671100 | 17.27955370457800 | 3.36191351805700 | h |
| -17.80152709301700 | -3.72983910871200 | 3.33930105515100 | h |

| | | | |
|--------------------|--------------------|-------------------|---|
| -13.07755447068100 | 1.53337566934200 | -0.77186995653500 | h |
| 5.19638732305200 | -12.07825785407200 | -0.74837877097700 | h |
| 12.09881118015400 | -13.53097938929800 | 3.39470404591500 | h |
| -0.43987490869500 | -3.35067225636400 | 7.03798075682400 | c |
| -0.74647425783500 | -5.35291296199100 | 7.97307393916000 | n |
| 3.12170417126000 | 1.26739849780500 | 7.04759001421000 | c |
| 5.00770136266400 | 1.99838549959000 | 7.98878512222900 | n |
| -2.65664380848400 | 2.04492630944200 | 7.05590102974200 | c |
| -4.23290069217600 | 3.30881207072900 | 8.00212280927500 | n |

Struktur von $[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3+}$

Anzahl der Atome: 229

Spinzentren: Cr(1), Mn(2), Mn(3), Mn(4), Mn(109), Mn(113), Mn(114)

| | | | |
|--------------------|-------------------|--------------------|----|
| -0.00008279995600 | 0.00004557386000 | 0.00000222233700 | cr |
| -7.27855813907900 | 0.91847278608300 | -6.87529295812800 | mn |
| 2.85646591341500 | -6.77428280917900 | -6.86118548661700 | mn |
| 4.45266951027200 | 5.84815459904600 | -6.86107944657800 | mn |
| -4.61621981582700 | 2.24499090008000 | -8.92670451170100 | o |
| -8.52832576905900 | 4.16977363076600 | -6.14260172147000 | o |
| 0.37966311898800 | -5.13541548564800 | -8.91844905959600 | o |
| 0.66443303068300 | -9.48019170798700 | -6.12456081843200 | o |
| 4.27381132685300 | 2.88067979131200 | -8.91415216050500 | o |
| 7.89081653691000 | 5.30281170654000 | -6.11850318761900 | o |
| -6.61958655100600 | -2.41475531363900 | -8.48208675385700 | n |
| -10.65263091305200 | -0.60565114073000 | -6.18074997945000 | n |
| 5.41589363853900 | -4.54094607102500 | -8.46982720460600 | n |
| 5.86250261579400 | -8.93347556720900 | -6.15934850854000 | n |
| 1.24042418878100 | 6.94576885952700 | -8.47523015007000 | n |
| 4.81973843552800 | 9.53184594196600 | -6.16459436607200 | n |
| -4.91702403205700 | 0.39592438714700 | -3.61184589919500 | n |
| 2.12317536254300 | -4.45962027619000 | -3.60322087366800 | n |
| 2.80969770850100 | 4.06310923937600 | -3.60217815812800 | n |
| -3.16424940281400 | 0.25150794019300 | -2.26357925333600 | c |
| 1.36885642157800 | -2.86818659207700 | -2.25809806269100 | c |
| 1.80456903030500 | 2.61656125779100 | -2.25747551102400 | c |
| -2.42620061867400 | 1.13242096540600 | -9.20990780397600 | c |
| -2.21708529220000 | -1.55523967165300 | -9.31874275584700 | c |
| 0.24890462842100 | -2.68293949245400 | -9.20582929713700 | c |
| 2.47214372935400 | -1.15825765443900 | -9.31317807283600 | c |
| 2.21554114757900 | 1.54131988894600 | -9.20361710356000 | c |
| -0.21631411844200 | 2.70437396634700 | -9.31679702921600 | c |
| -4.45344274737700 | -3.14194018238700 | -9.47643319950800 | c |
| -4.34632934955900 | -5.58304386903500 | -10.94987048074500 | c |
| -4.36764089582700 | -7.23041345058300 | -9.67866986098300 | h |
| -2.62657590427700 | -5.70886916060700 | -12.08210076740900 | h |
| -5.99091162585600 | -5.71263300654000 | -12.21367522721200 | h |
| -8.92175985346200 | -3.94717115803200 | -8.73224940959300 | c |
| -8.48266763151300 | -5.97570790505400 | -8.79092841906800 | h |

| | | | |
|--------------------|--------------------|--------------------|---|
| -9.89598298445500 | -3.44750930279900 | -10.50914028226400 | h |
| -10.68704710709300 | -3.42467401586200 | -6.47716460196800 | c |
| -13.30647824443300 | -4.51116276704600 | -7.06308661092800 | c |
| -14.57224412310700 | -4.43728138510300 | -5.41867370647700 | h |
| -13.11112093408600 | -6.51576079020400 | -7.56973398342800 | h |
| -14.21431834069600 | -3.53871850873700 | -8.65979582756500 | h |
| -9.61537318695900 | -4.60113110894600 | -4.04213117504400 | c |
| -7.69502530765300 | -3.92139656891800 | -3.64481826465200 | h |
| -9.56603552638500 | -6.67080463882400 | -4.22311183329700 | h |
| -10.82027443143800 | -4.12321430411700 | -2.41909134294300 | h |
| -12.68997490758400 | 0.63970409386500 | -5.54710428173300 | c |
| -14.44036846213700 | -0.44080077522400 | -5.28515266515900 | h |
| -10.80230160716500 | 4.97408481848200 | -5.52058081892900 | c |
| -12.90790275192000 | 3.30345237931200 | -5.18155634990000 | c |
| -15.30621059396000 | 4.31513153931600 | -4.53177046932000 | c |
| -16.89883691369700 | 3.02011240103600 | -4.30095572521200 | h |
| -15.64990315519700 | 6.88597934063500 | -4.21665668231100 | c |
| -13.57456981531700 | 8.51936533264700 | -4.55794488093500 | c |
| -13.83801382605700 | 10.55470368353500 | -4.33955650722500 | h |
| -11.20315258303900 | 7.59580430451100 | -5.19475232247200 | c |
| 4.96432770804500 | -2.30230085756000 | -9.46688076798600 | c |
| 7.02679453120800 | -0.99103863651900 | -10.93935124816000 | c |
| 8.46410215394000 | -0.18704898363200 | -9.66734780937400 | h |
| 6.27790737936000 | 0.56175453898900 | -12.07218530811800 | h |
| 7.96085704367000 | -2.35123885644600 | -12.20258802219200 | h |
| 7.89346701206300 | -5.77041979596300 | -8.71682874956000 | c |
| 9.43159234754300 | -4.37700133936200 | -8.77857149097100 | h |
| 7.94750678716500 | -6.86819516431700 | -10.49109335438900 | h |
| 8.32175569947400 | -7.55527885055300 | -6.45738760754700 | c |
| 10.57195079518400 | -9.28278325448900 | -7.03809679040600 | c |
| 11.13900678593100 | -10.41333331497500 | -5.39132082334700 | h |
| 12.21132955603500 | -8.11304451356900 | -7.54554995693000 | h |
| 8.80361417501700 | -6.03328083325800 | -4.02559800960200 | c |
| 7.25515094155000 | -4.70821466049700 | -3.63298949598800 | h |
| 10.57205853371600 | -4.95711292740900 | -4.20759388429400 | h |
| 8.98993351175800 | -7.31169768045700 | -2.39918464251600 | h |
| 5.80150481285600 | -11.31890447618200 | -5.51971709252800 | c |
| 7.61196882958000 | -12.29443996838200 | -5.25410268265500 | h |
| 1.10383999839600 | -11.85007873092400 | -5.49591958128300 | c |

| | | | |
|-------------------|--------------------|--------------------|----|
| 3.60288434786900 | -12.83796587245400 | -5.15208328127300 | c |
| 3.92480087981700 | -15.41915106856300 | -4.49522947007900 | c |
| 5.84234321749400 | -16.15049288938500 | -4.26083172064600 | h |
| 1.86968173311800 | -17.00105467242000 | -4.17778500270600 | c |
| -0.58198727255600 | -16.02089203257500 | -4.52414617099300 | c |
| -2.21337329461300 | -17.26586187130500 | -4.30407355117000 | h |
| -0.96679564463600 | -13.50700402712500 | -5.16789715389800 | c |
| -0.47120472782100 | 5.43457811333800 | -9.47342486472500 | c |
| -2.63611519023900 | 6.56383412492000 | -10.94977832264400 | c |
| -4.05401467076300 | 7.40533272260200 | -9.68019941850700 | h |
| -3.60344986799200 | 5.13803811780900 | -12.08415665364800 | h |
| -1.92410465007300 | 8.05335462880400 | -12.21181259040700 | h |
| 1.06642934761100 | 9.70584260469900 | -8.72515492588000 | c |
| -0.90943575927500 | 10.34082579550200 | -8.78766389640900 | h |
| 1.99008361232100 | 10.29955287352700 | -10.50010072371900 | h |
| 2.39722157811900 | 10.97252315651300 | -6.46715257422700 | c |
| 2.76928186808600 | 13.78387339076100 | -7.05299257608900 | c |
| 3.46249732009400 | 14.84352804706600 | -5.40730626471200 | h |
| 0.93738771650900 | 14.61780892053400 | -7.56499657936700 | h |
| 4.06977991526600 | 14.08232092310700 | -8.64640683779400 | h |
| 0.83652884392600 | 10.63418938747800 | -4.03575314868300 | c |
| 0.46187752402100 | 8.63168814120800 | -3.63916249333300 | h |
| -0.97904900420200 | 11.62819377993900 | -4.22106869623100 | h |
| 1.84994710773700 | 11.43779412439600 | -2.41043241564200 | h |
| 6.91562955078600 | 10.67230769417600 | -5.52451981543800 | c |
| 6.85537684788300 | 12.72838430526600 | -5.26193415973900 | h |
| 9.72333561252600 | 6.86878378092200 | -5.49031545314400 | c |
| 9.32973187442900 | 9.52778696486200 | -5.15203340934200 | c |
| 11.40375930229200 | 11.09778786634900 | -4.49547678073900 | c |
| 11.07879811494500 | 13.12465685315200 | -4.26530996448900 | h |
| 13.80054489159500 | 10.10878941742300 | -4.17299887169100 | c |
| 14.17707004753700 | 7.49465862092600 | -4.51363183943100 | c |
| 16.07038422882700 | 6.70416799378400 | -4.28947128690600 | h |
| 12.19277098530700 | 5.90379110994700 | -5.15697934589800 | c |
| 7.27854144273500 | -0.91879626193600 | 6.87507169233100 | mn |
| -7.96059399307800 | 2.35140054342200 | 12.20286823003800 | h |
| -7.89312596517800 | 5.77070464245000 | 8.71723983930600 | c |
| -9.43131586395600 | 4.37735871730400 | 8.77901749815200 | h |
| -2.85615023770300 | 6.77435673395400 | 6.86142075112200 | mn |

| | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|----|
| -4.45289617695100 | -5.84796438794800 | 6.86111703440600 | mn |
| 4.61621552196700 | -2.24526088156400 | 8.92654205430800 | o |
| 8.52813553555300 | -4.17012518505400 | 6.14221981957900 | o |
| -0.37934683085100 | 5.13535865008500 | 8.91858042975800 | o |
| -0.66401040172500 | 9.48017037112700 | 6.12476030750800 | o |
| -4.27384614944900 | -2.88055870121900 | 8.91426175290600 | o |
| -7.89102708846100 | -5.30240618853800 | 6.11864211193700 | o |
| 6.61976281384600 | 2.41441849107100 | 8.48196564568800 | n |
| 10.65264904861900 | 0.60520828907900 | 6.18043559232600 | n |
| -5.41562150487100 | 4.54111780349900 | 8.47011965576500 | n |
| -5.86210891518500 | 8.93370591181500 | 6.15973497251100 | n |
| -1.24066446343600 | -6.94577785156900 | 8.47515546229000 | n |
| -4.82018726675400 | -9.53161709013800 | 6.16456517539700 | n |
| 4.91691839688700 | -0.39603216881000 | 3.61173786275200 | n |
| -2.12311256049900 | 4.45972102344000 | 3.60336547516600 | n |
| -2.80990800041700 | -4.06294826634500 | 3.60221824366900 | n |
| 3.16410429413600 | -0.25151827167200 | 2.26353514648600 | c |
| -1.36889512593200 | 2.86831163545600 | 2.25815391978200 | c |
| -1.80478910763600 | -2.61640469891100 | 2.25750568231000 | c |
| 2.42625298872100 | -1.13260300634600 | 9.20983588063700 | c |
| 2.21725267582400 | 1.55506613622500 | 9.31873546513200 | c |
| -0.24869254082800 | 2.68287069763400 | 9.20591135765300 | c |
| -2.47199279343300 | 1.15828198503000 | 9.31330862789900 | c |
| -2.21550613818600 | -1.54130266590700 | 9.20369576972200 | c |
| 0.21630280462700 | -2.70446610262500 | 9.31676317746800 | c |
| 4.45367741870100 | 3.14167694540500 | 9.47637838651200 | c |
| 4.34670536525500 | 5.58276158895300 | 10.94985271217600 | c |
| 4.36809604525400 | 7.23014926939300 | 9.67867774669100 | h |
| 2.62697084769300 | 5.70866235244100 | 12.08210361905300 | h |
| 5.99131047769600 | 5.71224124116900 | 12.21364197732400 | h |
| 8.92200269260400 | 3.94674256505700 | 8.73207354980100 | c |
| 8.48299125177700 | 5.97529471769100 | 8.79081285644800 | h |
| 9.89627290903800 | 3.44700665037000 | 10.50891549387400 | h |
| 10.68718418434000 | 3.42422170409400 | 6.47690825298700 | c |
| 13.30668096276200 | 4.51059484394500 | 7.06274062601700 | c |
| 14.57238499324400 | 4.43665337051400 | 5.41828365023700 | h |
| 13.11142770730900 | 6.51520199031300 | 7.56939206050900 | h |
| 14.21453271166200 | 3.53811327590700 | 8.65941983518900 | h |
| 9.61546422050000 | 4.60075302427000 | 4.04193098016100 | c |

| | | | |
|--------------------|--------------------|-------------------|---|
| 7.69509459143600 | 3.92106066643400 | 3.64465390662900 | h |
| 9.56617262718500 | 6.67042422386400 | 4.22295412730400 | h |
| 10.82031142982500 | 4.12284596228900 | 2.41884805566400 | h |
| 12.68991359986700 | -0.64020846587100 | 5.54666164820300 | c |
| 14.44034413993700 | 0.44023281393000 | 5.28468348160000 | h |
| 10.80203994171900 | -4.97450173599300 | 5.52002692233000 | c |
| 12.90770624987100 | -3.30395190544200 | 5.18099577111700 | c |
| 15.30593717406200 | -4.31571226721500 | 4.53104895627900 | c |
| 16.89861690322700 | -3.02075857029200 | 4.30023263743600 | h |
| 15.64949403509800 | -6.88656051878500 | 4.21578412921300 | c |
| 13.57409717691500 | -8.51986367529500 | 4.55707839172200 | c |
| 13.83742963962100 | -10.55520313921300 | 4.33856591776200 | h |
| 11.20275315791200 | -7.59622288963800 | 5.19404148926200 | c |
| -4.96412613555700 | 2.30242300598500 | 9.46709093255900 | c |
| -7.02661615280500 | 0.99120305573500 | 10.93956608518100 | c |
| -8.46398205201600 | 0.18731279689800 | 9.66756654814000 | h |
| -6.27776878426700 | -0.56165877070500 | 12.07233439176900 | h |
| -7.94703989871700 | 6.86845003293200 | 10.49152599740900 | h |
| -8.32141640724900 | 7.55562254801600 | 6.45784373156000 | c |
| -10.57151007354800 | 9.28322382282300 | 7.03865742299000 | c |
| -11.13860892173400 | 10.41378058005200 | 5.39189943352400 | h |
| -12.21091099095700 | 8.11355552267600 | 7.54620641187000 | h |
| -10.18364100391300 | 10.55828115369700 | 8.63335867379100 | h |
| -8.80342688983800 | 6.03368362189600 | 4.02604635166300 | c |
| -7.25505804972300 | 4.70851834953800 | 3.63340132573200 | h |
| -10.57194065865200 | 4.95763273972300 | 4.20805555397700 | h |
| -8.98968422968500 | 7.31212929810600 | 2.39964881450700 | h |
| -5.80102240017000 | 11.31913886139900 | 5.52013586291800 | c |
| -7.61145128514900 | 12.29476623431700 | 5.25461343964400 | h |
| -1.10332866491900 | 11.85008959854300 | 5.49618345993700 | c |
| -3.60233966968600 | 12.83810236414300 | 5.15245698366100 | c |
| -3.92415714915600 | 15.41932077915300 | 4.49568367550700 | c |
| -5.84167328860100 | 16.15075942578900 | 4.26137447359600 | h |
| -1.86897531629100 | 17.00114302125700 | 4.17822846510900 | c |
| 0.58265865164600 | 16.02086581613800 | 4.52450863772600 | c |
| 2.21409265777300 | 17.26577394425200 | 4.30444751560500 | h |
| 0.96737223136100 | 13.50694034715300 | 5.16817596098900 | c |
| 0.47107128479900 | -5.43468732196700 | 9.47332183379400 | c |
| 2.63599225072300 | -6.56407258647100 | 10.94956011491600 | c |

| | | | |
|--------------------|--------------------|-------------------|---|
| 4.05377182002000 | -7.40565801542400 | 9.67990644970000 | h |
| 3.60347126931000 | -5.13833621728200 | 12.08388976055700 | h |
| 1.92395990207000 | -8.05355129897700 | 12.21162992137400 | h |
| -1.06680143930000 | -9.70586980940700 | 8.72500316965500 | c |
| 0.90903240437200 | -10.34096013874900 | 8.78743049056500 | h |
| -1.99042806551200 | -10.29957324360500 | 10.49996642848700 | h |
| -2.39773910862400 | -10.97243298920300 | 6.46701551735800 | c |
| -2.76994582681800 | -13.78377255388500 | 7.05280147074300 | c |
| -3.46331159029500 | -14.84333824049100 | 5.40711907776200 | h |
| -0.93807772471600 | -14.61783695681300 | 7.56468620155100 | h |
| -4.07038260505400 | -14.08218369364200 | 8.64627191539500 | h |
| -0.83710354883800 | -10.63415015669500 | 4.03556978449300 | c |
| -0.46238966908000 | -8.63166474241000 | 3.63896261725300 | h |
| 0.97844254907700 | -11.62822013077100 | 4.22083386347000 | h |
| -1.85059611089400 | -11.43771856531000 | 2.41027843303000 | h |
| -6.91616309767200 | -10.67194883351000 | 5.52453727435400 | c |
| -6.85603674572000 | -12.72802571357700 | 5.26191467756200 | h |
| -9.72365420193500 | -6.86826193503100 | 5.49048012924100 | c |
| -9.33021179653900 | -9.52728194192600 | 5.15214562083500 | c |
| -11.40434492032400 | -11.09715274010800 | 4.49561465607700 | c |
| -11.07950294808900 | -13.12403478849300 | 4.26539773046500 | h |
| -13.80108310795600 | -10.10801295519100 | 4.17322729177500 | c |
| -14.17745239043200 | -7.49386657318400 | 4.51392082186100 | c |
| -16.07072703518900 | -6.70326516134600 | 4.28982799449800 | h |
| -12.19304422806700 | -5.90312142668000 | 5.15723331969700 | c |
| -17.50418671628100 | 7.64369116105700 | -3.73671606937100 | h |
| 2.13973644005600 | -18.98459885794000 | -3.69242797228200 | h |
| -2.86314505451100 | -12.75178362959200 | -5.45338483359600 | h |
| -9.60027796018000 | 8.86052049911100 | -5.47646007594200 | h |
| -12.48666020677300 | -3.88253337760100 | 5.43842924236100 | h |
| -15.38367006587800 | -11.33400696621700 | 3.68819937844200 | h |
| 17.50372060211800 | -7.64433571814600 | 3.73572638600600 | h |
| 9.59982979624200 | -8.86087911326400 | 5.47576018068500 | h |
| 15.38304865361400 | 11.33488085571700 | -3.68794812972200 | h |
| 12.48651138902600 | 3.88321513961700 | -5.43813940032900 | h |
| -2.13895539457300 | 18.98471449558000 | 3.69294251680100 | h |
| 2.86369350427800 | 12.75163310400000 | 5.45361276630400 | h |
| 10.18421629441500 | -10.55784298154800 | -8.63282794365300 | h |

Struktur von $[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3+}$

Anzahl der Atome: 229

Spinzentren: Mo(1), Mn(2), Mn(3), Mn(4), Mn(109), Mn(113), Mn(114)

| | | | |
|--------------------|-------------------|-------------------|----|
| -0.03602073876500 | 0.02124858982200 | 0.00352002921000 | mo |
| -6.45318683209500 | -3.90694034620200 | 6.96503202907600 | mn |
| -0.77270571634500 | 7.55945475658700 | 6.91399808201600 | mn |
| 6.32076496164000 | -3.07958095683200 | 7.42763837852300 | mn |
| -3.50601721324100 | -3.84981307091300 | 9.05930286500600 | o |
| -6.09898066020700 | -7.38827412216900 | 6.31701895963100 | o |
| -2.34256221572600 | 4.98370093568800 | 8.90506852933600 | o |
| -3.90965748860800 | 8.98898395516600 | 6.03451269336400 | o |
| 4.72161744752700 | -0.43273696728800 | 9.29082873073600 | o |
| 9.19356775913400 | -1.07983183615800 | 6.77876376583200 | o |
| -7.38227954752400 | -0.59688411414400 | 8.48255040285100 | n |
| -10.14106529053400 | -4.07788461604000 | 6.22029104241800 | n |
| 2.44057445138900 | 6.71631978297900 | 8.67092428859600 | n |
| 0.97294979861400 | 10.83454581541200 | 6.27604154617700 | n |
| 3.86223583040400 | -5.43964992186200 | 9.00652661192300 | n |
| 8.30800476289900 | -6.23193388742900 | 6.89230457677200 | n |
| -4.53660600448000 | -2.46428757391200 | 3.68121225825600 | n |
| -0.24191007154600 | 5.16668379565700 | 3.66872098287400 | n |
| 4.23814119662200 | -2.35853620981400 | 4.00730376551600 | n |
| -2.99789784450700 | -1.61226240755000 | 2.32667488298900 | c |
| -0.16306155241400 | 3.40446805924100 | 2.32106606597100 | c |
| 2.76125654663400 | -1.56060206131500 | 2.55508395140800 | c |
| -2.05871157457100 | -1.86860129451500 | 9.35454157436600 | c |
| -3.07748298815300 | 0.63048031633100 | 9.37736493650300 | c |
| -1.37287913870900 | 2.74115852744200 | 9.27799827292300 | c |
| 1.29146494659000 | 2.37694022720300 | 9.49933469775600 | c |
| 2.27269056717600 | -0.15417445765800 | 9.47796544701600 | c |
| 0.61554221325100 | -2.28190481029500 | 9.57627985815700 | c |
| -5.78986618635100 | 1.04898231605400 | 9.46574410034900 | c |
| -6.81717721929800 | 3.31332887901900 | 10.86665091730100 | c |
| -7.55188569898500 | 4.74485097333600 | 9.54721859662800 | h |
| -5.35868480966400 | 4.22495985297700 | 12.00517603206200 | h |
| -8.36809818552100 | 2.72106121288700 | 12.11655379507700 | h |
| -10.13120616320500 | -0.25681929859100 | 8.68720468595100 | c |
| -10.65049263459700 | 1.75342599134800 | 8.68680608688600 | h |

| | | | |
|--------------------|--------------------|-------------------|---|
| -10.79952637566200 | -1.09419944113900 | 10.47841477406800 | h |
| -11.44745795106500 | -1.57268012026700 | 6.44974707297500 | c |
| -14.28065642623900 | -1.77468227140200 | 7.01593834754600 | c |
| -15.36353745697700 | -2.44346191767400 | 5.37533494672400 | h |
| -15.01523568239600 | 0.11163712262900 | 7.48009628693700 | h |
| -14.66423473198100 | -3.02155398180000 | 8.63374748952600 | h |
| -11.00134492171300 | -0.09385029183500 | 3.98499110147000 | c |
| -8.97724798920100 | 0.15639171948200 | 3.59942858813100 | h |
| -11.89219499116000 | 1.77904945880900 | 4.11677792674200 | h |
| -11.84760286541900 | -1.10033656045800 | 2.37725537095400 | h |
| -11.38846402815000 | -6.11596797742200 | 5.59286303711400 | c |
| -13.43272571996800 | -5.94204583489400 | 5.29065263565300 | h |
| -7.75429267778100 | -9.13761888570400 | 5.68061172733500 | c |
| -10.37868308310700 | -8.59726981576900 | 5.28055823078600 | c |
| -12.05171708702700 | -10.58725117397400 | 4.61880690665900 | c |
| -14.05096940567900 | -10.14961273573500 | 4.33972468603600 | h |
| -11.19580848124200 | -13.04107945498700 | 4.35026263714800 | c |
| -8.61523013610000 | -13.56167255743100 | 4.75150671849700 | c |
| -7.93018825817800 | -15.49976801929500 | 4.56791038946500 | h |
| -6.92630476206300 | -11.66269704723500 | 5.40246737074500 | c |
| 2.99790489181600 | 4.51868958039900 | 9.70664048942100 | c |
| 5.36272154333600 | 4.28510343645400 | 11.28673428916900 | c |
| 7.06277817674300 | 4.20034084634500 | 10.08979673853100 | h |
| 5.33993760338200 | 2.57190111517100 | 12.43537486487200 | h |
| 5.53164834456900 | 5.93081076382100 | 12.54429475512900 | h |
| 4.08961312206400 | 8.92880687978400 | 8.98575559310300 | c |
| 6.08516087003200 | 8.37475755662400 | 9.13355463167700 | h |
| 3.56896136963400 | 9.93457644526700 | 10.73891990526000 | h |
| 3.77164120640500 | 10.71598992913700 | 6.71054226147600 | c |
| 4.96730238475200 | 13.27419745511100 | 7.35393651686100 | c |
| 5.04486856257100 | 14.54002126999000 | 5.70983998014300 | h |
| 6.93045458714500 | 12.97190494641600 | 7.96036577316600 | h |
| 5.00648433617200 | 9.58046688672800 | 4.33435749771500 | c |
| 4.24013545553500 | 7.70154289995400 | 3.89798266213900 | h |
| 7.05854568795300 | 9.41496171758500 | 4.61802400899100 | h |
| 4.67838083794900 | 10.81088492974100 | 2.69346413272500 | h |
| -0.12045877806500 | 12.93005479470900 | 5.55610494615700 | c |
| 1.07090564957400 | 14.61223794847900 | 5.32995118362200 | h |
| -4.54926894969300 | 11.29266559885600 | 5.33461048174400 | c |

| | | | |
|-------------------|--------------------|--------------------|----|
| -2.74461770290900 | 13.29321945161600 | 5.05082636695800 | c |
| -3.58129470246600 | 15.73223043413400 | 4.31052726158200 | c |
| -2.18620961640400 | 17.24363743026300 | 4.12164118846800 | h |
| -6.10821100161100 | 16.21467045287300 | 3.85458967931300 | c |
| -7.87383606116200 | 14.24190649009800 | 4.14151706509700 | c |
| -9.87609829238400 | 14.61525421716300 | 3.80842191444500 | h |
| -7.12310585465000 | 11.83489233158900 | 4.86532067414500 | c |
| 1.60195096086200 | -4.82786843484100 | 9.86363785276200 | c |
| 0.09691119724200 | -6.76128261654600 | 11.32663524476600 | c |
| -0.71715519942400 | -8.19731919614600 | 10.05958807882800 | h |
| -1.47000828548800 | -5.88831129958900 | 12.34533706736900 | h |
| 1.33061104363900 | -7.72267558554000 | 12.69492815901400 | h |
| 4.93699896786900 | -7.96920923209500 | 9.40706234863600 | c |
| 3.45822127320400 | -9.42477903802800 | 9.47278250895400 | h |
| 5.95686735206000 | -8.00464842319300 | 11.22798874421200 | h |
| 6.78496215099200 | -8.59732659360400 | 7.24765818768000 | c |
| 8.36609055432100 | -10.90180640460300 | 8.00930042445100 | c |
| 9.51942755866800 | -11.61731894174800 | 6.43799854221000 | h |
| 7.09266087608500 | -12.44772642030100 | 8.55896278606400 | h |
| 9.60590416644300 | -10.49314288400200 | 9.62639867654100 | h |
| 5.33811605262400 | -9.11947692823500 | 4.77905468556600 | c |
| 4.12162942628900 | -7.52173436686700 | 4.25380031990100 | h |
| 4.15675421128100 | -10.81494175278400 | 4.99977333277200 | h |
| 6.66977532037200 | -9.45873374009700 | 3.22147542922500 | h |
| 10.69736942865500 | -6.33503042577000 | 6.27389661349100 | c |
| 11.56195856365900 | -8.20929030727600 | 6.07141953997700 | h |
| 11.52900316896300 | -1.68223928234200 | 6.15843412730800 | c |
| 12.35284618657600 | -4.24602328544800 | 5.85888976183600 | c |
| 14.90953874768700 | -4.74570852707600 | 5.21761290255900 | c |
| 15.51576530835000 | -6.71038032915700 | 5.01930324242400 | h |
| 16.62220692277100 | -2.80318668059900 | 4.86998928062400 | c |
| 15.80294083146600 | -0.28754912064000 | 5.17386485954900 | c |
| 17.15218027655500 | 1.25562926754100 | 4.93198640589600 | h |
| 13.31866086014800 | 0.27055221823500 | 5.80461473457400 | c |
| 6.46058756095200 | 3.91167552754200 | -6.90543202846700 | mn |
| -5.45578061565000 | -5.96249978688400 | -12.56245704325000 | h |
| -4.04928249723700 | -8.94417781689200 | -8.97651292131600 | c |
| -6.04362162854800 | -8.39297872951200 | -9.14900880434100 | h |
| 0.78551031990900 | -7.55772181401400 | -6.85193943375100 | mn |

| | | | |
|-------------------|--------------------|--------------------|----|
| -6.30867707600200 | 3.07764721930800 | -7.50364355993300 | mn |
| 3.53928786469200 | 3.83927179478500 | -9.03262126669800 | o |
| 6.10294090386200 | 7.39880558728300 | -6.29034770701300 | o |
| 2.37749288272800 | -4.99260916147700 | -8.83866327114300 | o |
| 3.91386716145800 | -8.97745162985600 | -5.92341868032600 | o |
| -4.68484780770200 | 0.41635775736000 | -9.32999870717900 | o |
| -9.17938122163300 | 1.07362552366600 | -6.86742830345800 | o |
| 7.40789855417400 | 0.59060341446700 | -8.38624794587000 | n |
| 10.13563188168900 | 4.08023550871700 | -6.09971598783000 | n |
| -2.40645155806100 | -6.72843603446600 | -8.65213151372900 | n |
| -0.96143783583100 | -10.83444621458800 | -6.22330233579100 | n |
| -3.83026706843000 | 5.42864907577500 | -9.06808561048800 | n |
| -8.32614232846500 | 6.22557942219500 | -7.06443855730800 | n |
| 4.50108233746300 | 2.49384766892200 | -3.63682724411700 | n |
| 0.21014053676300 | -5.14799323725200 | -3.62682034476800 | n |
| -4.27139057712900 | 2.37768246247900 | -4.05328903873600 | n |
| 2.94264748988200 | 1.64723781014200 | -2.30202298119400 | c |
| 0.10778994488800 | -3.37236978719800 | -2.29861935662900 | c |
| -2.82037294160600 | 1.58699897381700 | -2.57141137035600 | c |
| 2.09492144865800 | 1.85606587051400 | -9.33219193525900 | c |
| 3.11493629012500 | -0.64213805027700 | -9.32908190618000 | c |
| 1.41039440610400 | -2.75302833258500 | -9.23605015490700 | c |
| -1.25146118046700 | -2.39182409759700 | -9.48858553103300 | c |
| -2.23462167498300 | 0.13875790375200 | -9.49148052239700 | c |
| -0.57751005679200 | 2.26696455403700 | -9.58550556004300 | c |
| 5.82820926149700 | -1.06077087531200 | -9.38125370570400 | c |
| 6.87340815699500 | -3.33301520381000 | -10.75573864651800 | c |
| 7.58780767080500 | -4.75864755327700 | -9.41891542679700 | h |
| 5.43017094876700 | -4.24895389544600 | -11.91032685626100 | h |
| 8.44242378926200 | -2.74847398007800 | -11.98663428169600 | h |
| 10.15911651031100 | 0.24731610557800 | -8.54789406020800 | c |
| 10.67663922643200 | -1.76327997788300 | -8.53098170562500 | h |
| 10.85562577326300 | 1.07658809665900 | -10.33217736862300 | h |
| 11.44188380482800 | 1.57219969096900 | -6.29612693939800 | c |
| 14.28376592692900 | 1.76815934633700 | -6.81921402775600 | c |
| 15.34181408628100 | 2.44393233770400 | -5.16533339435400 | h |
| 15.02332242597300 | -0.12113129920500 | -7.26307009835900 | h |
| 14.69378194655800 | 3.00684897202000 | -8.43682568711700 | h |
| 10.95570955169600 | 0.10603720524000 | -3.83140556914200 | c |

| | | | |
|-------------------|--------------------|--------------------|---|
| 8.92560334364300 | -0.13908273730400 | -3.47542277795600 | h |
| 11.84536641793600 | -1.76891818419300 | -3.94041448949200 | h |
| 11.77903639532300 | 1.11875262475700 | -2.21570610472800 | h |
| 11.37521481952800 | 6.11962277501100 | -5.46065433102300 | c |
| 13.41358038417600 | 5.94402000434500 | -5.12202974329300 | h |
| 7.74922856207400 | 9.14783410984300 | -5.63064292416400 | c |
| 10.36440647182300 | 8.60411649469000 | -5.17809103072000 | c |
| 12.02851676485800 | 10.59388749783200 | -4.49349235746100 | c |
| 14.02128052948300 | 10.15374586970600 | -4.17465481144500 | h |
| 11.17242501246000 | 13.05047416342600 | -4.25170727195100 | c |
| 8.60106585962600 | 13.57431804369700 | -4.70478147797600 | c |
| 7.91642265687200 | 15.51446565771600 | -4.54266193128200 | h |
| 6.92128617391800 | 11.67582509942300 | -5.38004536113700 | c |
| -2.95394525946500 | -4.53571280055300 | -9.70386961531300 | c |
| -5.30176428800200 | -4.31118269663700 | -11.31029182695300 | c |
| -7.01457317190500 | -4.22291971233600 | -10.13196515220100 | h |
| -5.26813958976400 | -2.60289391383600 | -12.46596134659100 | h |
| -3.50777633203400 | -9.95633141806000 | -10.71970520309000 | h |
| -3.75509357971600 | -10.72188429572900 | -6.69069223921700 | c |
| -4.93973411854900 | -13.28430963188600 | -7.33740800013000 | c |
| -5.03394286305300 | -14.54388264001800 | -5.68934955892200 | h |
| -6.89644338087500 | -12.98721366057000 | -7.96689086414100 | h |
| -3.91919566290100 | -14.24956778392100 | -8.86901405630800 | h |
| -5.01854949908700 | -9.57835592280400 | -4.33349335689400 | c |
| -4.26046100000500 | -7.69613085462100 | -3.89692731549200 | h |
| -7.06755324528700 | -9.41786716661700 | -4.64085110801000 | h |
| -4.70658855968800 | -10.80103424424900 | -2.68367582447100 | h |
| 0.12754006179600 | -12.92641976934600 | -5.48690461671900 | c |
| -1.06308091810000 | -14.61043745058300 | -5.27078516595800 | h |
| 4.55040937049400 | -11.27973945829000 | -5.21712914990000 | c |
| 2.74688244531200 | -13.28376037409400 | -4.95182713281800 | c |
| 3.58041125448400 | -15.72076723450600 | -4.20161154545200 | c |
| 2.18641286348500 | -17.23490600649100 | -4.02721146135600 | h |
| 6.10339525755000 | -16.19837884633300 | -3.71915073162400 | c |
| 7.86827061617800 | -14.22261684616800 | -3.98916843806100 | c |
| 9.86798128707200 | -14.59273446418500 | -3.63722965637500 | h |
| 7.12038513239400 | -11.81707689007600 | -4.72096355668300 | c |
| -1.56312150876500 | 4.81086645888400 | -9.89982334724700 | c |
| -0.04815200846200 | 6.73512365921700 | -11.36481647908800 | c |

| | | | |
|--------------------|--------------------|--------------------|---|
| 0.76070507109100 | 8.17638577014600 | -10.10043685603300 | h |
| 1.52326431155300 | 5.85581650991800 | -12.37073988067700 | h |
| -1.27347603201900 | 7.69133664250100 | -12.74405125185500 | h |
| -4.89721544542000 | 7.95595828683400 | -9.50264770204800 | c |
| -3.41669767813300 | 9.41136311726700 | -9.53548922010300 | h |
| -5.87086532381800 | 7.98624938616700 | -11.34847630601500 | h |
| -6.79864422715200 | 8.59110104744300 | -7.39227142373800 | c |
| -8.36120886948000 | 10.89189662144000 | -8.20068691157700 | c |
| -9.55835547181500 | 11.60795239648500 | -6.66267785252000 | h |
| -7.07451537635800 | 12.43834270874000 | -8.71697667547100 | h |
| -9.55494803241900 | 10.48049384678500 | -9.85136441021700 | h |
| -5.41352458640200 | 9.12432215915200 | -4.89075424829800 | c |
| -4.20664669841900 | 7.53111723669500 | -4.33093157389000 | h |
| -4.23027315515000 | 10.82118618766000 | -5.08863894873200 | h |
| -6.78322382464500 | 9.46580275112800 | -3.36720249739500 | h |
| -10.73936566487000 | 6.32527977743400 | -6.54421175088100 | c |
| -11.62034248609200 | 8.19752751384500 | -6.40533776398000 | h |
| -11.54428801385900 | 1.67078081052300 | -6.36238161094800 | c |
| -12.39838951568500 | 4.23386615015500 | -6.16027448262400 | c |
| -14.98211699592600 | 4.72774066601500 | -5.63369029467900 | c |
| -15.60977253380000 | 6.69145445985800 | -5.50573562663700 | h |
| -16.69261483027400 | 2.77983687015700 | -5.30801911292500 | c |
| -15.84286563434900 | 0.26449960107100 | -5.51440720368800 | c |
| -17.18825745961800 | -1.28357413763300 | -5.28434870030100 | h |
| -13.33103558321300 | -0.28798064499600 | -6.03093146051400 | c |
| -12.50044731033600 | -14.55751241185500 | 3.85883709632400 | h |
| -6.73196341478800 | 18.09892550712000 | 3.30371998593300 | h |
| -8.49056222638200 | 10.31135507369400 | 5.10280864900900 | h |
| -4.93215838954900 | -12.06741892707600 | 5.72945687857200 | h |
| -12.67561952111400 | -2.23394040672100 | -6.20679405531200 | h |
| -18.67558306511600 | 3.18092667639500 | -4.92083979887400 | h |
| 12.47037059993400 | 14.56656766477400 | -3.74193441358200 | h |
| 4.93447988959000 | 12.08302084203400 | -5.74670559766300 | h |
| 18.58525537021100 | -3.20971122561400 | 4.39599240220300 | h |
| 12.68843400909000 | 2.21611662370400 | 6.06046224821600 | h |
| 6.72491588339400 | -18.08150425506200 | -3.16186201211700 | h |
| 8.48753519339200 | -10.29146322074800 | -4.94701724719100 | h |
| 3.96520558887300 | 14.23491622658700 | 8.90051839093000 | h |

Struktur von $[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3+}$: modifiziert

Anzahl der Atome: 229

Spinzentren: Mn(1), Mn(2), Mn(3), Mn(4), Mn(5), Mn(6), Mo(7)

| | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|----|
| -6.11250107917130 | -4.11690717012933 | 7.12472491643714 | mn |
| -0.43289660142013 | 7.35002797420049 | 7.13523632373337 | mn |
| 6.66998406739561 | -3.29483409416851 | 7.05668083041394 | mn |
| 6.19411925442231 | 4.07779731413892 | -7.07667837465228 | mn |
| 0.52001814500788 | -7.39220169789346 | -7.08504831291008 | mn |
| -6.58954907019194 | 3.25269159585727 | -7.14444519380222 | mn |
| 0.00000000000000 | 0.00000000000000 | 0.00000000000000 | mo |
| -3.07752058930871 | -4.11417286153788 | 9.09041196797907 | o |
| -5.78865536363690 | -7.57943383968561 | 6.36901695683168 | o |
| -1.91670484544106 | 4.72097375976177 | 9.12262152628869 | o |
| -3.60410670365597 | 8.80077759991683 | 6.43077582236829 | o |
| 5.15440876950143 | -0.69975805925467 | 9.05746575541133 | o |
| 9.51320864999514 | -1.27676383123339 | 6.33800547746630 | o |
| -6.97320707467942 | -0.84921268530997 | 8.76907846890011 | n |
| -9.82922479066482 | -4.26998363723090 | 6.53579384124014 | n |
| 2.85284111965952 | 6.46201059317064 | 8.72840478356887 | n |
| 1.28544520611405 | 10.64203717278406 | 6.51034095045047 | n |
| 4.28064076642818 | -5.69775835674617 | 8.67660920856801 | n |
| 8.63039805184020 | -6.43056950506105 | 6.35172104128665 | n |
| -4.33883333506281 | -2.58572981851191 | 3.80093303568302 | n |
| -0.04427346117304 | 5.04532383864744 | 3.80714042503906 | n |
| 4.44186720793545 | -2.48366636056585 | 3.75010991358191 | n |
| -2.85962586774845 | -1.69684824649470 | 2.40444659078568 | c |
| -0.02477717825898 | 3.31987323127684 | 2.41063311343515 | c |
| 2.90404744788059 | -1.64798720400977 | 2.38498037153829 | c |
| -1.61765786740247 | -2.14073987226766 | 9.37575481312559 | c |
| -2.63304271229401 | 0.35624338811244 | 9.50950837066461 | c |
| -0.93310581131241 | 2.46981189586777 | 9.39310048644126 | c |
| 1.73810429813407 | 2.10134059225146 | 9.48922044737373 | c |
| 2.71602276370691 | -0.42772492476188 | 9.35768442475455 | c |
| 1.06344162267222 | -2.55828379137757 | 9.47053334611556 | c |
| -5.33882685235035 | 0.77065767188147 | 9.72623349058770 | c |
| -6.30330597422726 | 2.99608357807143 | 11.23037078198903 | c |
| -7.09353628019169 | 4.46199734402008 | 9.98273919811796 | h |
| -4.79643188673619 | 3.87774512005680 | 12.32878451145110 | h |

| | | | |
|--------------------|--------------------|-------------------|---|
| -7.79908764278978 | 2.36966103078953 | 12.52984173334873 | h |
| -9.71051942238146 | -0.51634214834646 | 9.10140763341888 | c |
| -10.22817333095299 | 1.49289139004380 | 9.17728718044516 | h |
| -10.30126732074180 | -1.40177286476826 | 10.89676779938483 | h |
| -11.12302586116552 | -1.77257937480601 | 6.88851024406310 | c |
| -13.92921629708892 | -1.99131106685257 | 7.57103636332995 | c |
| -15.08239395168983 | -2.61654652431853 | 5.96145965543961 | h |
| -14.64195109982125 | -0.11852328672285 | 8.11685979230080 | h |
| -14.24322165502078 | -3.28127818942772 | 9.16994567014923 | h |
| -10.78302265873494 | -0.22802207035826 | 4.44725800996876 | c |
| -8.77734088369997 | 0.03362677866679 | 3.98139538912785 | h |
| -11.66625803474922 | 1.64016044597435 | 4.66753652064939 | h |
| -11.69857321921127 | -1.19158598556993 | 2.85123449894788 | h |
| -11.10376070985286 | -6.29125681780580 | 5.90852688451975 | c |
| -13.15907453496207 | -6.11048862657645 | 5.69973634042804 | h |
| -7.47094409483405 | -9.31206788461393 | 5.75814781398767 | c |
| -10.10986165204915 | -8.76272030605947 | 5.48653122437381 | c |
| -11.81109076833052 | -10.73523616983674 | 4.84467324440627 | c |
| -13.82028476075479 | -10.29143960400872 | 4.66409690141627 | h |
| -10.96901253621581 | -13.18049687806844 | 4.47376893003825 | c |
| -8.37380316436191 | -13.71015283653418 | 4.74899753514348 | c |
| -7.69846098236559 | -15.64223952557262 | 4.48412768765838 | h |
| -6.65721671456518 | -11.82831199892843 | 5.37695492780417 | c |
| 3.45315074728649 | 4.23775822922299 | 9.67984081382361 | c |
| 5.88392700087542 | 3.96331458510867 | 11.14940619854850 | c |
| 7.53060242729718 | 3.91161802338502 | 9.87825585784577 | h |
| 5.90982684533888 | 2.21995638249190 | 12.25167006756047 | h |
| 6.10801218505982 | 5.57485461530125 | 12.44210473504545 | h |
| 4.51522916496962 | 8.66622807007164 | 9.03078710838752 | c |
| 6.51497937641622 | 8.10957570059723 | 9.07729310472650 | h |
| 4.07143444608668 | 9.62438966748817 | 10.83112209757211 | h |
| 4.10023419877262 | 10.51350989223895 | 6.82011987527498 | c |
| 5.32407237545067 | 13.05426301292803 | 7.47949661453684 | c |
| 5.33122632820943 | 14.36370211724146 | 5.86807004797846 | h |
| 7.31142931022274 | 12.73697734457167 | 7.99218120181272 | h |
| 5.23054475225195 | 9.44273795992706 | 4.36322230966048 | c |
| 4.44496013478100 | 7.57572969399052 | 3.91022783478275 | h |
| 7.29285418359578 | 9.27088479666764 | 4.55338117290502 | h |
| 4.83252630210043 | 10.71646328282408 | 2.77158342653986 | h |

| | | | |
|-------------------|--------------------|--------------------|---|
| 0.16315040828907 | 12.75543871200994 | 5.89471552081286 | c |
| 1.34459871672432 | 14.44376378596920 | 5.66239745371687 | h |
| -4.27204206074609 | 11.12200341965043 | 5.82111595927452 | c |
| -2.48018728838477 | 13.13048328526854 | 5.51325544921432 | c |
| -3.34667186823737 | 15.58795745631551 | 4.87539371377818 | c |
| -1.96018124177556 | 17.10468773215560 | 4.66691549189010 | h |
| -5.89065581656445 | 16.08096966208049 | 4.54220097593580 | c |
| -7.64336891634332 | 14.10020814333877 | 4.85225776640978 | c |
| -9.65794217187861 | 14.48118166631073 | 4.61614695830438 | h |
| -6.86344532193275 | 11.67511124077838 | 5.47821754838847 | c |
| 2.05987576982060 | -5.11045685937078 | 9.64670339118768 | c |
| 0.61836755095120 | -7.08322401817288 | 11.12109715461439 | c |
| -0.25054268028520 | -8.48528818043710 | 9.85242745627142 | h |
| -0.90254368224692 | -6.23875188073027 | 12.22959326760895 | h |
| 1.90950713665729 | -8.08019680379219 | 12.40854404104494 | h |
| 5.37024876304583 | -8.23651244533606 | 8.96243032767721 | c |
| 3.89485176921107 | -9.69417597252605 | 9.05301515200407 | h |
| 6.46786003503660 | -8.32010810492542 | 10.73596344916919 | h |
| 7.12277119034636 | -8.80551060341773 | 6.70911527517525 | c |
| 8.73401165774940 | -11.12864225944183 | 7.33971296841426 | c |
| 9.81792991043680 | -11.80115442634423 | 5.70142702013799 | h |
| 7.48463873460704 | -12.68946339406252 | 7.90231740210488 | h |
| 10.04280840392863 | -10.76270924823115 | 8.91206562984716 | h |
| 5.57026000506316 | -9.26220840968393 | 4.29227016057368 | c |
| 4.33312988952988 | -7.65167897619998 | 3.86306665604093 | h |
| 4.39856228298517 | -10.96365905442840 | 4.51837209273145 | h |
| 6.83314491526562 | -9.55886410732172 | 2.67005555783687 | h |
| 10.99073568989509 | -6.51568579038659 | 5.62806255818733 | c |
| 11.84467802241712 | -8.38335025041007 | 5.33828408927607 | h |
| 11.81929520425116 | -1.86099154835245 | 5.60138882098924 | c |
| 12.62793404202248 | -4.41535697070332 | 5.19796635242372 | c |
| 15.15422483113039 | -4.89621030312999 | 4.43361547773441 | c |
| 15.75017395363391 | -6.85451545188499 | 4.15674680566784 | h |
| 16.85138920346816 | -2.94408542077930 | 4.06442046320375 | c |
| 16.04748236250653 | -0.43796248536267 | 4.47068144276181 | c |
| 17.38589780230184 | 1.11192022820769 | 4.21211203759619 | h |
| 13.59311521627293 | 0.10160979773114 | 5.22295286131548 | c |
| -5.96137371674087 | -5.64825366646126 | -12.47565497217222 | h |
| -4.40290043040707 | -8.72406931140528 | -9.03499465353065 | c |

| | | | |
|-------------------|--------------------|--------------------|---|
| -6.40251242835753 | -8.16960413473913 | -9.10629410578703 | h |
| 3.18355261792692 | 4.06068848763476 | -9.07676863032691 | o |
| 5.86541614745288 | 7.54699794358119 | -6.35355261361638 | o |
| 2.02611350130180 | -4.77388840848996 | -9.06933396380757 | o |
| 3.68476678300204 | -8.83447348116502 | -6.33098194527177 | o |
| -5.04773110948663 | 0.64220321439505 | -9.10989636285372 | o |
| -9.43122669027388 | 1.23069049317117 | -6.43861794735783 | o |
| 7.07460672749127 | 0.79811865423403 | -8.68545950183782 | n |
| 9.90065534414927 | 4.22685015600233 | -6.42636018529922 | n |
| -2.74629958491942 | -6.51685764046302 | -8.72271907663926 | n |
| -1.20001891153550 | -10.68559484925241 | -6.46944817510903 | n |
| -4.17972423769096 | 5.64617668647614 | -8.75104830959584 | n |
| -8.58431836621105 | 6.38656444967945 | -6.53430156852037 | n |
| 4.37692389693576 | 2.57181852333190 | -3.76556145981222 | n |
| 0.08600095257011 | -5.07003206866267 | -3.77470335715177 | n |
| -4.40541714345379 | 2.46176616916668 | -3.80536885642050 | n |
| 2.87715827847253 | 1.68886729334052 | -2.38778481694020 | c |
| 0.04219136115416 | -3.33067124486094 | -2.39624980210684 | c |
| -2.89215393012400 | 1.63252592515388 | -2.40930747558330 | c |
| 1.72643794880698 | 2.08537976770420 | -9.36661828728891 | c |
| 2.74418664442379 | -0.41141982895882 | -9.47450226177872 | c |
| 1.04403767554988 | -2.52503066277390 | -9.36442944982514 | c |
| -1.62603671014837 | -2.15873547119920 | -9.49189627477421 | c |
| -2.60693747035048 | 0.37044616868510 | -9.38452371699670 | c |
| -0.95420732909612 | 2.50136628198269 | -9.49307447327114 | c |
| 5.45242486168143 | -0.82693391846209 | -9.65510883758668 | c |
| 6.43591274048163 | -3.06095190677602 | -11.13384320180906 | c |
| 7.20660827382074 | -4.52145548921064 | -9.86780757205793 | h |
| 4.94358270252514 | -3.94648065525621 | -12.24907405886650 | h |
| 7.95058934738874 | -2.44275151486603 | -12.41532061719267 | h |
| 9.81606561126939 | 0.46087645660479 | -8.97502149378962 | c |
| 10.33267108532588 | -1.54915096796089 | -9.03434180219738 | h |
| 10.43527094539239 | 1.33803277647311 | -10.76489954671617 | h |
| 11.19574267806743 | 1.72573064192213 | -6.74614400179611 | c |
| 14.01246849713401 | 1.93727281430394 | -7.38615890156069 | c |
| 15.14141451259749 | 2.56912919298219 | -5.76206137508796 | h |
| 14.73105179961735 | 0.06097409865664 | -7.91200145711909 | h |
| 14.35289064748054 | 3.21907081307175 | -8.98623295564315 | h |
| 10.81572155044950 | 0.19381385733318 | -4.30285531377992 | c |

| | | | |
|-------------------|--------------------|--------------------|---|
| 8.80276038039889 | -0.06192617104292 | -3.86613720666598 | h |
| 11.69874831669676 | -1.67703418622659 | -4.50038885829932 | h |
| 11.70871032455243 | 1.16337815754139 | -2.69772028217313 | h |
| 11.16788643891933 | 6.24911072669166 | -5.78710184591745 | c |
| 13.21888282896946 | 6.06568401498933 | -5.54173435488008 | h |
| 7.53969590620100 | 9.27868678435900 | -5.71903442085733 | c |
| 10.17167708918133 | 8.72456075855245 | -5.39467932149188 | c |
| 11.86497838690535 | 10.69624937963845 | -4.72962342604505 | c |
| 13.86940702938448 | 10.24888221642390 | -4.50912973654368 | h |
| 11.02156200154224 | 13.14498392018070 | -4.38536188893632 | c |
| 8.43332451499267 | 13.67928271000483 | -4.71266503933964 | c |
| 7.75745340196058 | 15.61399613991969 | -4.46920646573809 | h |
| 6.72482487483957 | 11.79858034166103 | -5.36527665208371 | c |
| -3.33747712530706 | -4.29707576009845 | -9.69071290476715 | c |
| -5.75241504741841 | -4.03097005152239 | -11.18754992202308 | c |
| -7.41263330486970 | -3.97528338509034 | -9.93434137430931 | h |
| -5.76779097053853 | -2.29232912736226 | -12.29743384789338 | h |
| -3.93784341348325 | -9.68886760067124 | -10.82644298230678 | h |
| -4.01120219016650 | -10.56217577760173 | -6.81245191957686 | c |
| -5.22417606030283 | -13.10704986996723 | -7.47573522101662 | c |
| -5.24778212887223 | -14.41035614015667 | -5.85946505259101 | h |
| -7.20609567559288 | -12.79433782396558 | -8.01186125701946 | h |
| -4.27136081488618 | -14.03035785985927 | -9.07532351191455 | h |
| -5.17091488597063 | -9.48290956558689 | -4.37306439948506 | c |
| -4.39357274894204 | -7.61261130741399 | -3.91943348264149 | h |
| -7.23119662691174 | -9.31543485137594 | -4.58715035024117 | h |
| -4.78863363480888 | -10.74914626147083 | -2.77160781827848 | h |
| -0.08143700307347 | -12.79590558684019 | -5.83709672328805 | c |
| -1.26257739564661 | -14.48579540531248 | -5.61488124603379 | h |
| 4.34991268312926 | -11.15447880003673 | -5.71477302477987 | c |
| 2.55838020869005 | -13.16592892848989 | -5.42551213896994 | c |
| 3.42214938306318 | -15.62166705881039 | -4.77755699482324 | c |
| 2.03611663719363 | -17.14073960185798 | -4.58366614381707 | h |
| 5.96335408390697 | -16.11056509432092 | -4.41757606464469 | c |
| 7.71605091029580 | -14.12725984762055 | -4.71063236833872 | c |
| 9.72889145520317 | -14.50551048424427 | -4.45550551727426 | h |
| 6.93862305918705 | -11.70342097804359 | -5.34473576900057 | c |
| -1.95101156770893 | 5.05220074804674 | -9.69625909858888 | c |
| -0.49967447402365 | 7.01587340464245 | -11.17332047397666 | c |

| | | | |
|--------------------|--------------------|--------------------|---|
| 0.36391902184254 | 8.42322963538371 | -9.90694974591754 | h |
| 1.02627812201272 | 6.16472813962536 | -12.26941875342735 | h |
| -1.78292207515991 | 8.00796591071317 | -12.47219584632369 | h |
| -5.26299701261566 | 8.18359715039048 | -9.07124982996428 | c |
| -3.78444035461197 | 9.64021636123259 | -9.12907819694862 | h |
| -6.31551247555579 | 8.26274015312979 | -10.87178877337835 | h |
| -7.07105040961205 | 8.76090006452102 | -6.86439982490146 | c |
| -8.66576857274294 | 11.08161202829299 | -7.54261139316025 | c |
| -9.79489436479329 | 11.75553336393268 | -5.93566679057669 | h |
| -7.40170126459917 | 12.64207309276950 | -8.07244570972441 | h |
| -9.92998713723068 | 10.71386659913357 | -9.15056495635075 | h |
| -5.57877872639915 | 9.22774757813890 | -4.41171880091529 | c |
| -4.34975138000604 | 7.62082293667448 | -3.94745483588090 | h |
| -4.40420527989742 | 10.92998658288665 | -4.61506055189818 | h |
| -6.88113772952847 | 9.52751539790138 | -2.82178369051455 | h |
| -10.97273861654220 | 6.47090099912034 | -5.90775674665473 | c |
| -11.84580398200255 | 8.33824767700037 | -5.68084451619145 | h |
| -11.77174369041553 | 1.81273785698533 | -5.81600167720136 | c |
| -12.61482524881414 | 4.36899646785349 | -5.50860102179907 | c |
| -15.17308710513375 | 4.84709668607811 | -4.85778130569942 | c |
| -15.79348710615048 | 6.80631569055465 | -4.65027588286221 | h |
| -16.86903526726562 | 2.89018087490529 | -4.51074826154896 | c |
| -16.03045935370884 | 0.38176530588004 | -4.82095761951577 | c |
| -17.36554457226905 | -1.17269226368316 | -4.57449028379103 | h |
| -13.54362676137402 | -0.15523062301837 | -5.46019167606737 | c |
| -12.29455364378080 | -14.68398188313201 | 3.99877137977729 | h |
| -6.53654732739111 | 17.97893793261368 | 4.06946401251712 | h |
| -8.22023907632189 | 10.14496962190215 | 5.73371559782237 | h |
| -4.65103384132697 | -12.24048961791415 | 5.60647871376674 | h |
| -12.89755292684224 | -2.09540303677257 | -5.71626768585665 | h |
| -18.83317968317762 | 3.27961054228452 | -4.02760785079033 | h |
| 12.34120906720353 | 14.64763441983640 | -3.89176050983143 | h |
| 4.72426172955950 | 12.21429746933035 | -5.63467089369486 | h |
| 18.79187626464465 | -3.33663465524048 | 3.49529041721499 | h |
| 12.97566448744496 | 2.03925978953297 | 5.55781079455776 | h |
| 6.60729403712473 | -18.00757730291116 | -3.93830165418735 | h |
| 8.29560628563521 | -10.17151005211877 | -5.58874548759006 | h |
| 4.39032630861454 | 13.97264291757863 | 9.09312257475846 | h |

Struktur von $[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{W}(\text{CN})_6]^{3+}$

Anzahl der Atome: 229

Spinzentren: W(1), Mn(2), Mn(3), Mn(4), Mn(109), Mn(113), Mn(114)

| | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|----|
| 0.00417565202200 | -0.03909780485000 | 0.01185070306600 | w |
| 7.46875792334600 | 0.01731272874700 | 7.01484859468600 | mn |
| -3.87447374349400 | -5.89588300395800 | 7.45965511741800 | mn |
| -3.34952765892400 | 6.87248534575600 | 6.78571377894900 | mn |
| 5.04185287728700 | 1.89393021590500 | 8.92676579437100 | o |
| 9.23016544395600 | 2.96513950367500 | 6.08162546487700 | o |
| -1.09455499866700 | -4.55208025928400 | 9.33193384517800 | o |
| -2.19000409211500 | -8.98186124553100 | 6.90027779838400 | o |
| -3.62326854015500 | 3.98456584892400 | 8.94022841470700 | o |
| -6.83974851661500 | 6.86782102825700 | 6.08965570543800 | o |
| 6.26605396102300 | -3.04812061083100 | 8.82290173417000 | n |
| 10.54570573098700 | -2.07983026640700 | 6.45692322202800 | n |
| -5.97888688704200 | -3.17418729286200 | 8.96774113321400 | n |
| -7.21446259724900 | -7.52749979274200 | 6.87307247171100 | n |
| 0.02166460801200 | 7.48343092421300 | 8.32682832211300 | n |
| -3.11587754804700 | 10.53291684491600 | 5.93579340587200 | n |
| 5.08778092052100 | -0.32740766257000 | 3.73799385727400 | n |
| -2.88018058786400 | -3.98214165589600 | 4.00714095608600 | n |
| -2.07524667828300 | 4.74119000057800 | 3.56834397826500 | n |
| 3.33769126316500 | -0.23949673411600 | 2.37226953907200 | c |
| -1.88981978627600 | -2.63293190155600 | 2.54576313206400 | c |
| -1.35373400259100 | 3.09183859228800 | 2.26591380243000 | c |
| 2.70420860633200 | 1.17387958995300 | 9.28074389640000 | c |
| 2.05717883062100 | -1.43327840196200 | 9.54126168455000 | c |
| -0.56261551137300 | -2.14353075158800 | 9.49206713257900 | c |
| -2.50433410373400 | -0.27020968925600 | 9.53802235267600 | c |
| -1.80841973048700 | 2.34168033267500 | 9.28182126680100 | c |
| 0.78358602051300 | 3.09307049243500 | 9.31848487688000 | c |
| 4.00265678147400 | -3.35103259579200 | 9.82182189483100 | c |
| 3.49009795780300 | -5.64607918750600 | 11.43892589629600 | c |
| 3.25450467273700 | -7.35255869193600 | 10.27166402406800 | h |
| 1.76408393360200 | -5.42175176498900 | 12.54593732019400 | h |
| 5.08117698927500 | -5.95893672743800 | 12.73839431123900 | h |
| 8.29039379797800 | -4.90886534286100 | 9.21448656899800 | c |
| 7.53100992923900 | -6.83167888385400 | 9.40569548120000 | h |

| | | | |
|--------------------|--------------------|-------------------|---|
| 9.32252848016400 | -4.44690092749400 | 10.96878156979800 | h |
| 10.12952276279400 | -4.83880919991700 | 6.95927663609300 | c |
| 12.54119169522200 | -6.27636360327600 | 7.67026804104800 | c |
| 13.81145967494300 | -6.52980018071100 | 6.04739018349800 | h |
| 12.02916849145100 | -8.18038422281800 | 8.32290182109600 | h |
| 13.58295393450900 | -5.33756513774600 | 9.20403334058000 | h |
| 8.89952597129300 | -6.01016913154700 | 4.59780618646800 | c |
| 7.11436619700200 | -5.06620501514600 | 4.11803628706200 | h |
| 8.52078633854600 | -8.02663100710500 | 4.92788320112800 | h |
| 10.17492290545500 | -5.85093893804800 | 2.96612838085400 | h |
| 12.74862486989200 | -1.23295862868600 | 5.72652576367300 | c |
| 14.29671113397100 | -2.60064670842500 | 5.54499325463400 | h |
| 11.59069760311400 | 3.33742273801400 | 5.37973224985100 | c |
| 13.38991327577900 | 1.32425639963700 | 5.15658428921400 | c |
| 15.90746999720400 | 1.87858005582400 | 4.41389275484500 | c |
| 17.26376844088900 | 0.32705168367800 | 4.27287886860100 | h |
| 16.65697831823000 | 4.32738063664200 | 3.89589370991200 | c |
| 14.88118012397700 | 6.29879925916300 | 4.12264359646400 | c |
| 15.46657220336300 | 8.24102377042000 | 3.74211249745600 | h |
| 12.40461653754800 | 5.82613276816500 | 4.84723213888200 | c |
| -5.14395943863600 | -0.98015702134700 | 9.80505325715200 | c |
| -6.92693282311400 | 0.73604072903500 | 11.22674985198800 | c |
| -8.25173209850700 | 1.68391947511000 | 9.93185922478100 | h |
| -5.90728401441400 | 2.21260022298600 | 12.24388372841500 | h |
| -8.03138601298200 | -0.37524033503600 | 12.59186225866200 | h |
| -8.61250092403700 | -3.97130461498200 | 9.34392779435500 | c |
| -9.90345512367000 | -2.34599663690300 | 9.38461085123900 | h |
| -8.77674823388900 | -4.96954241956700 | 11.16950246455900 | h |
| -9.40715272092300 | -5.75660214365400 | 7.18644656481300 | c |
| -11.87697656611300 | -7.07734428607900 | 7.92561921820200 | c |
| -12.69287306464400 | -8.15655632469600 | 6.35057924144600 | h |
| -13.28444993858000 | -5.64304460877600 | 8.45055935652700 | h |
| -9.73802802766200 | -4.27860509130100 | 4.70318167463100 | c |
| -8.01297697270900 | -3.24168512889200 | 4.19645354387000 | h |
| -11.30175557897100 | -2.92301534554100 | 4.89303591557900 | h |
| -10.19395338385600 | -5.57621133676300 | 3.14660116989400 | h |
| -7.56522488072300 | -9.89155545404100 | 6.24612730130600 | c |
| -9.51808076800200 | -10.54557137505900 | 6.00311863631800 | h |
| -3.03086934680300 | -11.23210242487300 | 6.24207062902800 | c |

| | | | |
|--------------------|--------------------|--------------------|----|
| -5.66143490912800 | -11.76470278088100 | 5.86931529122500 | c |
| -6.42417779440500 | -14.24751268342200 | 5.19615118070800 | c |
| -8.43809260636900 | -14.63142608998800 | 4.94362421333300 | h |
| -4.67455575458400 | -16.16230550251000 | 4.88237066588900 | c |
| -2.09240449118300 | -15.62848979917400 | 5.25647890068200 | c |
| -0.70202143773800 | -17.13853709890100 | 5.04144299379500 | h |
| -1.27962981362100 | -13.22483343341900 | 5.92269536733600 | c |
| 1.48289685264900 | 5.74868857300100 | 9.36072296824400 | c |
| 3.82749554345800 | 6.56415764908300 | 10.76855779910900 | c |
| 5.34174300177500 | 7.11685455605600 | 9.45255037790900 | h |
| 4.56992605775100 | 5.04320116583700 | 11.94769744908800 | h |
| 3.38780369210000 | 8.19486850553400 | 11.97915862812700 | h |
| 0.64061020203600 | 10.18665858351100 | 8.47779557550600 | c |
| 2.69309017334000 | 10.49796051611200 | 8.50950623335300 | h |
| -0.15797409352800 | 10.98060695208800 | 10.23514011662500 | h |
| -0.49138397583300 | 11.57588155880800 | 6.18375726160300 | c |
| -0.40672053939000 | 14.42817944797800 | 6.67920981373600 | c |
| -0.92809634721700 | 15.53285714515900 | 5.00011872855500 | h |
| 1.53669107140500 | 14.97522394160100 | 7.16655631035700 | h |
| -1.63748546129100 | 14.97982155318700 | 8.26035971459300 | h |
| 0.97429844339900 | 10.91463887300400 | 3.75974357862700 | c |
| 1.01710851477800 | 8.86627900133100 | 3.42742091251900 | h |
| 2.92776910966100 | 11.60816878118700 | 3.90634933248700 | h |
| 0.08955087219900 | 11.81959658879300 | 2.11269714370200 | h |
| -4.99771453426700 | 11.96532513194800 | 5.22137028832900 | c |
| -4.60294306479400 | 13.96893054578400 | 4.86051935067900 | h |
| -8.38922091986300 | 8.67422932065100 | 5.35518496803300 | c |
| -7.56511066137500 | 11.21130566810100 | 4.88108346040800 | c |
| -9.35300054609500 | 13.06043419694500 | 4.11851610294700 | c |
| -8.70062675221600 | 14.99182472150500 | 3.78548546253400 | h |
| -11.87780314539000 | 12.45851155794700 | 3.81899637328500 | c |
| -12.67738454116400 | 9.96288476748600 | 4.29246687118500 | c |
| -14.67331023616500 | 9.47990900849700 | 4.08577277766900 | h |
| -10.98191455708300 | 8.10751845971300 | 5.04383371174300 | c |
| -7.46442041777300 | 0.00397935789400 | -6.99217687245600 | mn |
| 8.02689856336000 | 0.41618399513400 | -12.57589553473500 | h |
| 8.63485821731400 | 3.97569120167800 | -9.29030162433100 | c |
| 9.91983277493200 | 2.34533318915800 | -9.32602210726400 | h |
| 3.90369986741800 | 5.89465425213500 | -7.36568435554900 | mn |

| | | | |
|--------------------|--------------------|--------------------|----|
| 3.32332577908800 | -6.87859484045500 | -6.84487262854600 | mn |
| -5.04379857644300 | -1.84077624966000 | -8.93993167757000 | o |
| -9.23994586932000 | -2.95712262542300 | -6.12918481168700 | o |
| 1.11799116718200 | 4.59158424665600 | -9.26421609575500 | o |
| 2.21786988017100 | 8.96199347812200 | -6.71885536056900 | o |
| 3.61354065820300 | -3.95653700416200 | -8.95203711900100 | o |
| 6.81187999991500 | -6.89911961635900 | -6.14346544459000 | o |
| -6.24993411175400 | 3.10182098736300 | -8.73747268233400 | n |
| -10.53241138065600 | 2.10102006938000 | -6.38917980670800 | n |
| 5.99867585933600 | 3.18751068737100 | -8.91306242097500 | n |
| 7.24731017900000 | 7.53978051173600 | -6.82720612422100 | n |
| -0.04563039547000 | -7.45352313559200 | -8.40565682210200 | n |
| 3.07228517746000 | -10.54986491074600 | -6.04952511072000 | n |
| -5.08245122967400 | 0.28081442296100 | -3.70928856635100 | n |
| 2.90234532878900 | 3.91820172684300 | -3.95783540626400 | n |
| 2.05519662820100 | -4.79851832031000 | -3.58772562576000 | n |
| -3.33033161688100 | 0.17767384517100 | -2.34693986328000 | c |
| 1.90821518567600 | 2.55582698084300 | -2.51139226020900 | c |
| 1.35120384800700 | -3.16054974890800 | -2.26189147394700 | c |
| -2.70317853849700 | -1.12204467590000 | -9.27770272858800 | c |
| -2.04839070172500 | 1.48675567415700 | -9.49947591852800 | c |
| 0.57434912837000 | 2.18735350579300 | -9.44717873784900 | c |
| 2.50890476168500 | 0.30685990200400 | -9.51271023849400 | c |
| 1.80469148413100 | -2.30520122559100 | -9.28337664958600 | c |
| -0.78932912751200 | -3.04705327959200 | -9.33726226280600 | c |
| -3.98951134870100 | 3.41465299439600 | -9.74046377775100 | c |
| -3.47804965875200 | 5.73725486844400 | -11.31793585514600 | c |
| -3.22298511336100 | 7.41972887867100 | -10.12025596586500 | h |
| -1.76286687992100 | 5.52519097044800 | -12.44398867059200 | h |
| -5.07883295486400 | 6.08365369370300 | -12.59682118825300 | h |
| -8.26553876602900 | 4.98125895922700 | -9.08257694777000 | c |
| -7.49613616467500 | 6.90400548204800 | -9.23034896121100 | h |
| -9.30307304999700 | 4.56588951638800 | -10.84533203043200 | h |
| -10.10161109923600 | 4.86855992269800 | -6.82655439906600 | c |
| -12.50598609026100 | 6.33626601938000 | -7.49957443962500 | c |
| -13.77235582321000 | 6.55780435758100 | -5.86897066928100 | h |
| -11.98395351338400 | 8.25246161235400 | -8.10719207589700 | h |
| -13.55525636164600 | 5.44053903526100 | -9.05383737185000 | h |
| -8.86267122302500 | 5.97774335861900 | -4.43975366286500 | c |

| | | | |
|--------------------|-------------------|--------------------|---|
| -7.08187011063100 | 5.01392810280200 | -3.98413568422000 | h |
| -8.47420165009400 | 7.99950669316500 | -4.72287429606300 | h |
| -10.13724594570400 | 5.78683616334000 | -2.81081169134800 | h |
| -12.74064333581000 | 1.24721153354300 | -5.68313667739500 | c |
| -14.28266598506100 | 2.61741496780600 | -5.47131702995200 | h |
| -11.60460857095100 | -3.33559708597800 | -5.44433517068800 | c |
| -13.39519244995300 | -1.31999733637100 | -5.17717816728600 | c |
| -15.91803813765100 | -1.88083295052200 | -4.45738406335100 | c |
| -17.26767300123000 | -0.32691175519400 | -4.28263796380900 | h |
| -16.68084957180100 | -4.33824700343200 | -4.00386319497400 | c |
| -14.91327408588400 | -6.31177499454600 | -4.27302737229200 | c |
| -15.50887998674000 | -8.26009980940600 | -3.94281439111700 | h |
| -12.43181260222800 | -5.83280450693200 | -4.97623526556900 | c |
| 5.15114311400500 | 1.00731761203900 | -9.77405207294600 | c |
| 6.92278893326700 | -0.70275702271900 | -11.21677903220400 | c |
| 8.24846512944700 | -1.66673041615000 | -9.93480113072300 | h |
| 5.89390564924600 | -2.16647092219300 | -12.24329192917400 | h |
| 8.80376943044100 | 4.96848359229100 | -11.11846049223500 | h |
| 9.43529959719900 | 5.76367633852900 | -7.13728593772600 | c |
| 11.91023398396200 | 7.07342319230000 | -7.87719378404700 | c |
| 12.72335719787600 | 8.16124924262300 | -6.30655035455500 | h |
| 13.31525805598300 | 5.63142635999300 | -8.38705558318100 | h |
| 11.66616796677000 | 8.32978464922700 | -9.51460644958800 | h |
| 9.76093730344500 | 4.29078352661400 | -4.65013855317400 | c |
| 8.03371952934600 | 3.25802066498400 | -4.14190336950900 | h |
| 11.32163766334400 | 2.93123783426000 | -4.83589187777900 | h |
| 10.21869900161400 | 5.59110200882400 | -3.09641723555900 | h |
| 7.60362864252800 | 9.91638086988900 | -6.25424737258900 | c |
| 9.55873373518600 | 10.57955412853200 | -6.05951487273100 | h |
| 3.06440274509900 | 11.23375840490800 | -6.14837363945500 | c |
| 5.70171237227500 | 11.79142296806900 | -5.87642781662600 | c |
| 6.46913580958300 | 14.29304229648300 | -5.28451955602000 | c |
| 8.48742307997900 | 14.69425255066700 | -5.10505759820400 | h |
| 4.71760290248700 | 16.20427901352700 | -4.95905987659400 | c |
| 2.12831950913000 | 15.64592762117100 | -5.23364446625500 | c |
| 0.73549730102000 | 17.15198457691500 | -5.00639001827800 | h |
| 1.31052758869100 | 13.22209250820800 | -5.81513298190500 | c |
| -1.49763840782300 | -5.69920319882300 | -9.41911850360200 | c |
| -3.84031870253300 | -6.48549497319800 | -10.84668348449600 | c |

| | | | |
|--------------------|--------------------|--------------------|---|
| -5.36122786322300 | -7.05108504012800 | -9.54392465319700 | h |
| -4.57286413411500 | -4.94472532373200 | -12.00614462699500 | h |
| -3.40263247503900 | -8.10010826062300 | -12.07936335359500 | h |
| -0.67371648402100 | -10.15197747906200 | -8.59912308815600 | c |
| -2.72714785127300 | -10.45528434598300 | -8.64218095124100 | h |
| 0.12780210764800 | -10.92207728207700 | -10.36572584444600 | h |
| 0.44534468058100 | -11.58008154118800 | -6.32291732601900 | c |
| 0.35330162144000 | -14.42399165160100 | -6.86378052666000 | c |
| 0.86354084115700 | -15.55713103936600 | -5.20032471585700 | h |
| -1.58977226082000 | -14.95665188344400 | -7.36825283031800 | h |
| 1.58921731057500 | -14.95453141899700 | -8.44814493493700 | h |
| -1.02708813392100 | -10.95197479583100 | -3.89426119823200 | c |
| -1.06362336730900 | -8.90895233956400 | -3.52994730938200 | h |
| -2.98247261948600 | -11.63594282075200 | -4.05908914490300 | h |
| -0.15142048277600 | -11.88579797971100 | -2.25855197447600 | h |
| 4.94572282854700 | -11.99932957672900 | -5.34737161865400 | c |
| 4.54141362664500 | -14.00592506356500 | -5.01502393501700 | h |
| 8.35143528118700 | -8.72156713551000 | -5.42740976910700 | c |
| 7.51480993488200 | -11.26076422725200 | -4.98822743966500 | c |
| 9.29201441084100 | -13.12730809415300 | -4.24342304917800 | c |
| 8.62999684627000 | -15.05972218160800 | -3.93639317806600 | h |
| 11.81845470231500 | -12.54045177711200 | -3.92878027123800 | c |
| 12.63036656427400 | -10.04262901382500 | -4.36814821953800 | c |
| 14.62762653476800 | -9.57111230837200 | -4.14863795577400 | h |
| 10.94548066901500 | -8.17033067954200 | -5.10125081125300 | c |
| 18.59958887725300 | 4.73344782826600 | 3.34433557818800 | h |
| -5.28318361900500 | -18.06560441298600 | 4.38165401072900 | h |
| 0.71630946011500 | -12.81472649333300 | 6.23206873868200 | h |
| 11.03297017698300 | 7.35246162652600 | 5.03906724038400 | h |
| 11.57501690119000 | -6.24030069723200 | -5.45694884988500 | h |
| 13.16959205237500 | -13.99263292652700 | -3.37337362188000 | h |
| -18.62739454574100 | -4.74892469758600 | -3.46994019423900 | h |
| -11.06661636692400 | -7.36048532683700 | -5.20052558480100 | h |
| -13.23716136964100 | 13.89775473445100 | 3.25010054224900 | h |
| -11.60190192125500 | 6.17958232747800 | 5.42670759567400 | h |
| 5.32918985091900 | 18.12208938475700 | -4.52213922838500 | h |
| -0.69197415133500 | 12.79186943007600 | -6.04472508443100 | h |
| -11.62263847617500 | -8.34479551607100 | 9.55282712436100 | h |

Struktur von $[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{W}(\text{CN})_6]^{3+}$: modifiziert

Anzahl der Atome: 229

Spinzentren: Mn(1), Mn(2), Mn(3), Mn(4), Mn(5), Mn(6), W(7)

| | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|----|
| 7.38466436231976 | -0.27077942249624 | 7.08227316702277 | mn |
| -3.96132810780579 | -6.19525943933519 | 7.12335998453241 | mn |
| -3.43213597112131 | 6.59048562421396 | 7.04900226552909 | mn |
| -7.38869243631441 | 0.37020863697854 | -7.07872779423847 | mn |
| 3.98138434701040 | 6.26887500896019 | -7.04936047394143 | mn |
| 3.39850577543980 | -6.51462082947113 | -7.12881260691879 | mn |
| 0.00000000000000 | 0.00000000000000 | 0.00000000000000 | w |
| 4.93573606786521 | 1.51567859015212 | 9.05161501423356 | o |
| 9.15576674332277 | 2.71673384689412 | 6.30696706572637 | o |
| -1.20317599075898 | -4.94057253458025 | 9.08742277679183 | o |
| -2.26980903213928 | -9.25237867388601 | 6.44043877216715 | o |
| -3.72953412873120 | 3.60571617144791 | 9.06385809090728 | o |
| -6.91423776005023 | 6.61906516099494 | 6.31393851043016 | o |
| 6.16233878643566 | -3.41653956944527 | 8.73228526195053 | n |
| 10.46829547124420 | -2.34056466124958 | 6.46250866975460 | n |
| -6.08342769432422 | -3.54596937547259 | 8.73222837916382 | n |
| -7.29402050440657 | -7.79699958658028 | 6.42380790747713 | n |
| -0.07879917457815 | 7.12832693924488 | 8.65495742444520 | n |
| -3.18982572710323 | 10.28636929424054 | 6.37266408527109 | n |
| 5.04109537252937 | -0.46234997909875 | 3.76615369408307 | n |
| -2.92844575707498 | -4.12353822640698 | 3.77492749336211 | n |
| -2.12088493885004 | 4.61054286708588 | 3.75080214438611 | n |
| 3.30658408567468 | -0.31065966145545 | 2.38622342458459 | c |
| -1.92192945022875 | -2.70819067013601 | 2.38909863997520 | c |
| -1.38421227612524 | 3.02325536560727 | 2.38146120831750 | c |
| 2.59441646655009 | 0.78058490857127 | 9.34524258317961 | c |
| 1.94516029627532 | -1.83568577132149 | 9.47706895557214 | c |
| -0.67372127268617 | -2.54219734274749 | 9.36523960766428 | c |
| -2.61633031045920 | -0.67251986547454 | 9.47610196132139 | c |
| -1.91824287701086 | 1.94826442679119 | 9.34936150398442 | c |
| 0.67298316273694 | 2.69645857624098 | 9.45026917217108 | c |
| 3.88783695078087 | -3.76491015766443 | 9.69032835458347 | c |
| 3.35757503854455 | -6.13243051415208 | 11.19320743193626 | c |
| 3.13568503602069 | -7.78280843400177 | 9.94537262627003 | h |
| 1.61905712468362 | -5.95929105826485 | 12.28979375341126 | h |

| | | | |
|--------------------|-------------------|-------------------|---|
| 4.93389659034000 | -6.50570644085452 | 12.49470939402498 | h |
| 8.18259806227274 | -5.29399186938031 | 9.05998386425524 | c |
| 7.42160076954670 | -7.22340877846806 | 9.15308171658821 | h |
| 9.19464845245343 | -4.91425309572595 | 10.84542968685108 | h |
| 10.04716852615717 | -5.11978217005133 | 6.83146309255740 | c |
| 12.45099802851016 | -6.58943347155724 | 7.50224565229297 | c |
| 13.73965749227583 | -6.76757794524580 | 5.88386203892907 | h |
| 11.93210731857146 | -8.52156773898050 | 8.05991903037841 | h |
| 13.47505089381024 | -5.72313808620810 | 9.08966333675490 | h |
| 8.84434192902135 | -6.17990656865442 | 4.40435315586103 | c |
| 7.06448909663135 | -5.21421407073074 | 3.94871510214941 | h |
| 8.46241419107328 | -8.20941895672156 | 4.63612923192535 | h |
| 10.13812110443036 | -5.94542230125711 | 2.79639872499230 | h |
| 12.67913435078287 | -1.46127345083172 | 5.79725252567201 | c |
| 14.22954070959164 | -2.81946471887754 | 5.56998092432158 | h |
| 11.52401030337940 | 3.12058371527319 | 5.64993412817543 | c |
| 13.32617203619612 | 1.11947679704660 | 5.35397206868002 | c |
| 15.85184486491418 | 1.70702363571663 | 4.66642083562460 | c |
| 17.21006456871282 | 0.16335961438836 | 4.46891031055011 | h |
| 16.60653499002731 | 4.17703612081909 | 4.27121693734755 | c |
| 14.82775938367003 | 6.13626695617103 | 4.56910397177165 | c |
| 15.41691812770493 | 8.09391031866819 | 4.28582826683158 | h |
| 12.34326086949272 | 5.63111892910637 | 5.24282932919169 | c |
| -5.25862818575600 | -1.39340447234966 | 9.67992587826871 | c |
| -7.05806389057233 | 0.25539912542510 | 11.15946205446805 | c |
| -8.36834195251651 | 1.26272834721006 | 9.89503792676733 | h |
| -6.05040529035521 | 1.68286928677199 | 12.25555727863798 | h |
| -8.17763616217870 | -0.91777662649652 | 12.45888901055596 | h |
| -8.72092969188672 | -4.35899980675768 | 9.04110399963056 | c |
| -10.01269086031611 | -2.73699445383637 | 9.14256520682078 | h |
| -8.90560843185291 | -5.44088211663503 | 10.81637917269025 | h |
| -9.49059098110868 | -6.04198565125582 | 6.79418134782951 | c |
| -11.96829216116647 | -7.39497318031263 | 7.44317282328894 | c |
| -12.76598863078451 | -8.39967367355624 | 5.81056964765321 | h |
| -13.38200697092619 | -5.98622430397634 | 8.01814722444164 | h |
| -9.79367029897183 | -4.45019351537887 | 4.37862833111084 | c |
| -8.06325575002723 | -3.39131854071108 | 3.94019038144224 | h |
| -11.35980813808912 | -3.10446979994212 | 4.61347300696668 | h |
| -10.23157049240343 | -5.67400450838370 | 2.75840571955855 | h |

| | | | |
|--------------------|--------------------|--------------------|---|
| -7.63702694546986 | -10.12930171206259 | 5.68383352273930 | c |
| -9.58682940782681 | -10.77081408755230 | 5.38858690039806 | h |
| -3.10256249442838 | -11.46940845079756 | 5.66896419108068 | c |
| -5.72859170093351 | -11.98343333966761 | 5.24207043698450 | c |
| -6.48299688734447 | -14.43210699550726 | 4.44574343536431 | c |
| -8.49381757330105 | -14.80335026408159 | 4.15283825665766 | h |
| -4.72942361165588 | -16.33072523432476 | 4.06325761094810 | c |
| -2.15182126902253 | -15.81553637200426 | 4.49101005098590 | c |
| -0.75869053775218 | -17.31433607677786 | 4.22187472982834 | h |
| -1.34728784218103 | -13.44562143340091 | 5.27728954128342 | c |
| 1.37107053948775 | 5.34706575098853 | 9.62369568054215 | c |
| 3.69933719969232 | 6.09566877153577 | 11.09437666398281 | c |
| 5.22826774043045 | 6.70847509054489 | 9.82271016678469 | h |
| 4.42874756370131 | 4.52140814339835 | 12.20996803430744 | h |
| 3.24551372311273 | 7.66852539804827 | 12.37432399498745 | h |
| 0.53768240295863 | 9.82146499220758 | 8.93828795252265 | c |
| 2.58958931969391 | 10.13041789659452 | 9.00769511200360 | h |
| -0.28099104059013 | 10.53317022059238 | 10.72143119339064 | h |
| -0.56858724603543 | 11.31600375138188 | 6.69853731157031 | c |
| -0.49029991177432 | 14.14219683778547 | 7.32682139852412 | c |
| -0.99288979958386 | 15.32378331036147 | 5.69502852624626 | h |
| 1.44731587916072 | 14.66551062912163 | 7.86105257984492 | h |
| -1.73906414907776 | 14.62015216957534 | 8.91781902619792 | h |
| 0.92466774896411 | 10.76763997593146 | 4.26321465423283 | c |
| 0.97178380527687 | 8.73690942531358 | 3.83664812171582 | h |
| 2.87616790394427 | 11.45309971036156 | 4.46401023395812 | h |
| 0.05841853919843 | 11.74832980841839 | 2.65003521074115 | h |
| -5.06381692375504 | 11.75089978518790 | 5.70422393323525 | c |
| -4.66550596272302 | 13.76899425193594 | 5.44129398486072 | h |
| -8.45575681102144 | 8.45803538802192 | 5.64660872910593 | c |
| -7.62699064928606 | 11.01417048775878 | 5.30019711098988 | c |
| -9.40660451366848 | 12.89718224730692 | 4.60408236950648 | c |
| -8.75100421990051 | 14.84178012992501 | 4.36850946836985 | h |
| -11.92768987311405 | 12.31048154341682 | 4.24832127276110 | c |
| -12.73193250587679 | 9.79577411232740 | 4.59630538057260 | c |
| -14.72525894588991 | 9.32344253514317 | 4.34478506194282 | h |
| -11.04460395067126 | 7.90707571449772 | 5.27989458566149 | c |
| 8.16485456598422 | 1.03714986073914 | -12.46122860163891 | h |
| 8.73457363296757 | 4.44009974148110 | -9.00722014057329 | c |

| | | | |
|--------------------|--------------------|--------------------|---|
| 10.02030058911058 | 2.81282095686732 | -9.10402674732451 | h |
| -4.94564888282597 | -1.38275621233049 | -9.08245813927493 | o |
| -9.17311181436796 | -2.62730083516998 | -6.37434900242633 | o |
| 1.21772966503442 | 5.05609739447106 | -9.03782064093527 | o |
| 2.28751809123184 | 9.30331515084830 | -6.27996841430568 | o |
| 3.71183085596339 | -3.49795277065154 | -9.09460045777746 | o |
| 6.87888700296874 | -6.56861021031603 | -6.38959433506480 | o |
| -6.15530557769044 | 3.54542505839685 | -8.66441588077769 | n |
| -10.46387843201237 | 2.43779657838223 | -6.41384628414075 | n |
| 6.09448918685694 | 3.63594828009715 | -8.69690735683508 | n |
| 7.31823999145832 | 7.88634267520895 | -6.39718948543501 | n |
| 0.04761852442640 | -7.01557101454745 | -8.75271722250742 | n |
| 3.13942795290864 | -10.21879287260868 | -6.50768539772871 | n |
| -5.04418187022110 | 0.49368670570083 | -3.75972244049466 | n |
| 2.94196416197482 | 4.13658603658592 | -3.74853402986494 | n |
| 2.09296853596404 | -4.58769018286773 | -3.79318916389097 | n |
| -3.30759846064418 | 0.32693937327675 | -2.38384804646987 | c |
| 1.93185160644868 | 2.70878213250169 | -2.37827681035361 | c |
| 1.37355220755447 | -3.01286454272541 | -2.40080082518081 | c |
| -2.60153717138683 | -0.64973346779760 | -9.35992467766365 | c |
| -1.94496329510241 | 1.96637676890593 | -9.45288648946458 | c |
| 0.67683092818101 | 2.66309940283526 | -9.33837293014494 | c |
| 2.61250138144251 | 0.78716797445606 | -9.46920346321451 | c |
| 1.90642034042056 | -1.83253754353476 | -9.36940186148055 | c |
| -0.68662761880253 | -2.57040369791914 | -9.48709182780503 | c |
| -3.88373441071000 | 3.90389476961978 | -9.62609838435279 | c |
| -3.35502631101461 | 6.29710077921038 | -11.08812383524272 | c |
| -3.11400495918481 | 7.92208161119687 | -9.81079956511090 | h |
| -1.62712622022725 | 6.13709859675861 | -12.20328320927831 | h |
| -4.94129378799036 | 6.70292864450357 | -12.36761891782929 | h |
| -8.16736231891283 | 5.43938994528045 | -8.94472000641874 | c |
| -7.39683956118846 | 7.36672041130576 | -8.99432009076511 | h |
| -9.18472829012784 | 5.10659010734253 | -10.73651398824406 | h |
| -10.02887432865354 | 5.22254482843871 | -6.71733287116317 | c |
| -12.42584895621990 | 6.72055028470129 | -7.34870474161708 | c |
| -13.71068964315715 | 6.86647118226243 | -5.72404092948274 | h |
| -11.89746327659610 | 8.66275356639771 | -7.86073459897751 | h |
| -13.45718824452641 | 5.89823362770514 | -8.95468189283234 | h |
| -8.81737612444083 | 6.21938133176643 | -4.26770714375405 | c |

| | | | |
|--------------------|-------------------|--------------------|---|
| -7.04160252358611 | 5.23498168212764 | -3.83716456597368 | h |
| -8.42625302636534 | 8.25200662104027 | -4.45222399860293 | h |
| -10.11029376673749 | 5.95338105615423 | -2.66394691813828 | h |
| -12.67975174307147 | 1.55270817236690 | -5.77329898181020 | c |
| -14.22443904250597 | 2.91200419395627 | -5.51558929582910 | h |
| -11.54529071996246 | -3.03654279556087 | -5.73467447581110 | c |
| -13.33932098573138 | -1.03505078934912 | -5.39454278869432 | c |
| -15.87002103303498 | -1.62803799483734 | -4.73022516271184 | c |
| -17.22196079096717 | -0.08355173852824 | -4.49883430055665 | h |
| -16.63727986471760 | -4.10365730891376 | -4.39997656226169 | c |
| -14.86624483867906 | -6.06302369440354 | -4.74042060947862 | c |
| -15.46504445522193 | -8.02442172146498 | -4.50780459959245 | h |
| -12.37709289241255 | -5.55257250740785 | -5.39244149885897 | c |
| 5.25735008383630 | 1.49830835605162 | -9.66775579799934 | c |
| 7.04569585337320 | -0.14339926899628 | -11.16814246618690 | c |
| 8.35700147118248 | -1.16620644029772 | -9.91735366459917 | h |
| 6.02890635781868 | -1.55759977793406 | -12.27311427925613 | h |
| 8.92394672121566 | 5.51666127358151 | -10.78527650243787 | h |
| 9.51007407289756 | 6.12597611250022 | -6.76456747380414 | c |
| 11.99289670242491 | 7.46801300706712 | -7.41474587230175 | c |
| 12.78786765941640 | 8.48152308798108 | -5.78616570733227 | h |
| 13.40399338391304 | 6.05087581049513 | -7.97504434099309 | h |
| 11.76708619105263 | 8.79911130175820 | -8.99471986080954 | h |
| 9.80787074710964 | 4.53910381776488 | -4.34495880351529 | c |
| 8.07527143011423 | 3.48431205377823 | -3.90484707544953 | h |
| 11.37093611987387 | 3.18923880849210 | -4.57592526559434 | h |
| 10.24763887816025 | 5.76575639464289 | -2.72744534973649 | h |
| 7.66741124425976 | 10.23368118966335 | -5.71049432407666 | c |
| 9.62000788438939 | 10.88658198325911 | -5.46301798607498 | h |
| 3.12692807728612 | 11.54591721657485 | -5.59505534490939 | c |
| 5.76083765474678 | 12.08965826819827 | -5.26761561544102 | c |
| 6.52083970941308 | 14.56089268440768 | -4.55152514771727 | c |
| 8.53685669101522 | 14.95280553210022 | -4.33074875066601 | h |
| 4.76522416524407 | 16.45541687593579 | -4.15756029659306 | c |
| 2.17936785597160 | 15.91109960632895 | -4.48712297330175 | c |
| 0.78366059966124 | 17.40534658533775 | -4.20599601975102 | h |
| 1.36886187315857 | 13.51709493600594 | -5.18976519595015 | c |
| -1.39326444820701 | -5.21570453693707 | -9.70003222638890 | c |
| -3.71939675061958 | -5.93424613583366 | -11.18904429350923 | c |

| | | | |
|--------------------|--------------------|--------------------|---|
| -5.25483491028198 | -6.55931479052382 | -9.93128545162024 | h |
| -4.43915107038802 | -4.34111003510353 | -12.28394757288236 | h |
| -3.26733259889523 | -7.48999686280923 | -12.49032073500586 | h |
| -0.57752221327733 | -9.70196518420530 | -9.07838022149264 | c |
| -2.63025387595268 | -10.00240452683079 | -9.15876118086739 | h |
| 0.24418405843535 | -10.38941847672459 | -10.86963048178807 | h |
| 0.51602774352116 | -11.23451167008935 | -6.85839375383945 | c |
| 0.43087407855199 | -14.05021558147955 | -7.53173082212896 | c |
| 0.92251291862043 | -15.25950412432999 | -5.91700319051348 | h |
| -1.50621356105373 | -14.55836553721645 | -8.08239651708160 | h |
| 1.68481965145874 | -14.50694344668349 | -9.12490104354950 | h |
| -0.98402113747425 | -10.71946185973782 | -4.42004908283009 | c |
| -1.02522418294646 | -8.69555003170815 | -3.96170455248870 | h |
| -2.93723083957133 | -11.39452343317021 | -4.63862375716269 | h |
| -0.12671507958765 | -11.72845721340176 | -2.81963715163692 | h |
| 5.00516400291800 | -11.69978942340830 | -5.85238806921288 | c |
| 4.59763998027284 | -13.71954476380315 | -5.61817580415150 | h |
| 8.41070264872076 | -8.42274469837541 | -5.74151577542567 | c |
| 7.56981879839401 | -10.97937359312799 | -5.43022383491860 | c |
| 9.33895398670069 | -12.87895431574923 | -4.75278157456511 | c |
| 8.67400569957381 | -14.82336485099958 | -4.54333662616109 | h |
| 11.86150938325539 | -12.30800630022273 | -4.38259569875458 | c |
| 12.67769433685118 | -9.79269196050110 | -4.69627442505202 | c |
| 14.67221263003789 | -9.33240250291954 | -4.43246951758207 | h |
| 11.00073758626191 | -7.88793063841680 | -5.36071403029964 | c |
| 18.55516976239928 | 4.60776325378143 | 3.76117600708559 | h |
| -5.33183214919425 | -18.20856086924661 | 3.46783666769764 | h |
| 0.64490682622762 | -13.05084764543879 | 5.62798849387885 | h |
| 10.96912447642340 | 7.14725494548050 | 5.48975885074834 | h |
| 11.63375922328357 | -5.94363332293042 | -5.61925060834713 | h |
| 13.20664362712524 | -13.78476506504038 | -3.87992733688272 | h |
| -18.58964757487707 | -4.53817010039698 | -3.90780930335757 | h |
| -11.00903776142400 | -7.06855036980384 | -5.67192507140507 | h |
| -13.28088806741325 | 13.77494478986149 | 3.73148517454111 | h |
| -11.66838610016408 | 5.96360564795188 | 5.56578146847080 | h |
| 5.37131132299676 | 18.35070970357784 | -3.62515508739097 | h |
| -0.63079438892193 | 13.09852404887730 | -5.46178252737143 | h |
| -11.73209157464401 | -8.73667816184172 | 9.01255529875101 | h |

Struktur von $[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Re}(\text{CN})_6]^{4+}$

Anzahl der Atome: 229

Spinzentren: Re(1), Mn(2), Mn(3), Mn(4), Mn(109), Mn(113), Mn(114)

| | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|----|
| 0.00002774555900 | 0.00004847079500 | -0.00000961381900 | re |
| 7.24557406618000 | 1.31421572130300 | 6.98539524370700 | mn |
| -2.51773909372700 | -6.93870503393600 | 6.96716140416600 | mn |
| -4.78516137946700 | 5.64095919891700 | 6.95057800479400 | mn |
| 4.45567218368500 | 2.52605599215700 | 8.93329664014400 | o |
| 8.27856116709100 | 4.62789913256600 | 6.14467832015300 | o |
| -0.08241132523000 | -5.13187487086500 | 8.92961196756800 | o |
| -0.16075016631700 | -9.48878102762000 | 6.13243547380700 | o |
| -4.44549301748400 | 2.62659338437400 | 8.91118809476100 | o |
| -8.16786301709700 | 4.87349833909900 | 6.09937237442900 | o |
| 6.76167504126100 | -2.01001692236800 | 8.65992324789400 | n |
| 10.76199729005900 | 0.04231269073100 | 6.51456355301300 | n |
| -5.16224784781300 | -4.86059409498300 | 8.63338555718500 | n |
| -5.37570117229100 | -9.34721621573800 | 6.47971321473400 | n |
| -1.67063836805000 | 6.89087784883100 | 8.63145792466100 | n |
| -5.44331102421400 | 9.32044208601000 | 6.46756284365400 | n |
| 4.94598557916300 | 0.61282822480600 | 3.66898644362000 | n |
| -1.96019223809200 | -4.59151162289900 | 3.65682385908600 | n |
| -3.01457052302700 | 3.98934196348900 | 3.64626706258200 | n |
| 3.19948388642800 | 0.39393209698700 | 2.31142190368700 | c |
| -1.26956599216500 | -2.96878782630400 | 2.30369275607200 | c |
| -1.94750342278900 | 2.58198210298700 | 2.29649480145100 | c |
| 2.34111229084300 | 1.28466872313500 | 9.24783849682000 | c |
| 2.29335771215200 | -1.40914683664800 | 9.37422312909700 | c |
| -0.10154570086100 | -2.68008463032000 | 9.24595363319000 | c |
| -2.41106740228900 | -1.29196735717200 | 9.36282899017300 | c |
| -2.31380695135200 | 1.41754901150100 | 9.23623367971200 | c |
| 0.04256739418300 | 2.72373659578700 | 9.36426465465500 | c |
| 4.61708184491300 | -2.85427564073800 | 9.60977959456300 | c |
| 4.62210121051900 | -5.26338355814300 | 11.13662535462900 | c |
| 4.84312645638800 | -6.93198260525300 | 9.91311717324300 | h |
| 2.86502332801100 | -5.50030526442300 | 12.19054183845000 | h |
| 6.20579647838700 | -5.23545776944700 | 12.48244372519700 | h |
| 9.15320511700500 | -3.37295240489600 | 9.04643619521300 | c |
| 8.85176837205200 | -5.42574362300200 | 9.12171221357700 | h |

| | | | |
|--------------------|--------------------|-------------------|---|
| 9.99734033242400 | -2.78080242586800 | 10.86049416680400 | h |
| 10.99001353305700 | -2.76264045036100 | 6.87325126134600 | c |
| 13.64769053163700 | -3.64460864559200 | 7.60748797092500 | c |
| 14.98974804005200 | -3.49406333657000 | 6.03005950001000 | h |
| 13.57451827196400 | -5.65323141424600 | 8.12975619680700 | h |
| 14.39759715507900 | -2.59674071242800 | 9.23791039188400 | h |
| 10.13050719497100 | -4.04998726268400 | 4.41023510009300 | c |
| 8.18638085087800 | -3.52241189650000 | 3.90697182605600 | h |
| 10.22358365553700 | -6.11416999746600 | 4.62805126864700 | h |
| 11.37862502170000 | -3.50911454086000 | 2.84088566394100 | h |
| 12.74260961092800 | 1.43501038912500 | 6.02941108251900 | c |
| 14.58679539738400 | 0.49264922078600 | 5.93448876242100 | h |
| 10.52534458019800 | 5.60695454645500 | 5.72184649992100 | c |
| 12.78334958669600 | 4.10600381067500 | 5.63298081153000 | c |
| 15.13907810712800 | 5.30092065357200 | 5.19926102793300 | c |
| 16.85107868055200 | 4.14657404938700 | 5.15952868492600 | h |
| 15.30059348724300 | 7.89309202153900 | 4.85897477826700 | c |
| 13.07901793952600 | 9.35791062078300 | 4.94620958115500 | c |
| 13.20204321687600 | 11.40337670673700 | 4.70451782087400 | h |
| 10.73824395354300 | 8.24991642750500 | 5.36261853797400 | c |
| -4.82533952766600 | -2.58217658590200 | 9.58696601704500 | c |
| -6.92071801259600 | -1.38350191386200 | 11.10588598865700 | c |
| -8.47177890073200 | -0.74116711132800 | 9.87638703957400 | h |
| -6.25243080551000 | 0.25656842621900 | 12.16312263469800 | h |
| -7.69304774813900 | -2.76982738087600 | 12.44816332464800 | h |
| -7.53971401735700 | -6.25115801255600 | 9.00793561051800 | c |
| -9.16721924756800 | -4.96407614365700 | 9.07931391630600 | h |
| -7.45606482835600 | -7.28194458470000 | 10.82025652116000 | h |
| -7.92036679905500 | -8.14257311769100 | 6.82926102499400 | c |
| -10.01654561564800 | -10.00427970278500 | 7.55022401942000 | c |
| -10.54927368818700 | -11.23932483103400 | 5.96814810804400 | h |
| -11.72210717103400 | -8.93739271254300 | 8.06549437005300 | h |
| -8.59418466639700 | -6.74932752805700 | 4.36606716976600 | c |
| -7.16256311771100 | -5.32883596390900 | 3.87225042134900 | h |
| -10.42905309145000 | -5.79779310488000 | 4.57768172485400 | h |
| -8.74320409136900 | -8.09734047850100 | 2.79322669319400 | h |
| -5.15759622768500 | -11.75828582491400 | 5.99299964894800 | c |
| -6.89526365724300 | -12.88427801711400 | 5.88938383927100 | h |
| -0.43454767875200 | -11.92349987436800 | 5.70539540865900 | c |

| | | | |
|--------------------|--------------------|--------------------|----|
| -2.86295316388200 | -13.12843851428400 | 5.60494979162900 | c |
| -3.00407720915000 | -15.76551340936400 | 5.16748349966000 | c |
| -4.85964368944100 | -16.67081350977900 | 5.11895273311100 | h |
| -0.83855834197600 | -17.20109713186900 | 4.83437672589500 | c |
| 1.54037058527400 | -16.00958157947700 | 4.93289945138500 | c |
| 3.25133524482600 | -17.13846808095400 | 4.69687669608700 | h |
| 1.74938634243300 | -13.42891886360300 | 5.35331709450600 | c |
| 0.13083154675400 | 5.45949233772500 | 9.59078441617700 | c |
| 2.21017251013500 | 6.67426994776400 | 11.11901601808200 | c |
| 3.54688354607000 | 7.69727266646500 | 9.89561508193100 | h |
| 3.29233677636800 | 5.27493627539200 | 12.17962880299500 | h |
| 1.39012913032900 | 8.03528591781300 | 12.45887311288800 | h |
| -1.68910061358000 | 9.64457753869000 | 9.01010068449900 | c |
| 0.23860670511200 | 10.41151498919600 | 9.08891763760400 | h |
| -2.62961468951100 | 10.08397081615000 | 10.82018327817000 | h |
| -3.13057539045200 | 10.92317300568200 | 6.82920591812400 | c |
| -3.70009583088500 | 13.66714814402100 | 7.55475848690800 | c |
| -4.49783662557800 | 14.74942838665700 | 5.97225459408200 | h |
| -1.92635434031700 | 14.61100863014500 | 8.07982577861300 | h |
| -4.98735035624700 | 13.79564877975700 | 9.18115769694400 | h |
| -1.57866709678000 | 10.81730895457900 | 4.37100825180500 | c |
| -1.06147192670300 | 8.86881201761200 | 3.87390977730400 | h |
| 0.16146918821000 | 11.93103504570500 | 4.59132856705500 | h |
| -2.66674846619500 | 11.62382726284500 | 2.79658403738500 | h |
| -7.63896072683300 | 10.33622501934400 | 5.97256612107100 | c |
| -7.74630019505800 | 12.40416975348200 | 5.87200954177300 | h |
| -10.13887933308000 | 6.32704808397100 | 5.66624207729600 | c |
| -9.97000028678500 | 9.03293774943000 | 5.57151379340000 | c |
| -12.18238510673400 | 10.47267699691600 | 5.12658832432900 | c |
| -12.04011429710800 | 12.53249332408800 | 5.08240631134900 | h |
| -14.50589036929600 | 9.31376445242600 | 4.78091410170600 | c |
| -14.66170904030500 | 6.65748380269600 | 4.87397653634900 | c |
| -16.49303878287100 | 5.73920399284800 | 4.62804230140600 | h |
| -12.53204367003100 | 5.18708299798800 | 5.30139000307000 | c |
| -7.24563623306600 | -1.31407837387200 | -6.98530474977200 | mn |
| 7.69303765381300 | 2.76957017054000 | -12.44829294768800 | h |
| 7.53983107448800 | 6.25093006467300 | -9.00809690571600 | c |
| 9.16729767295800 | 4.96379960062900 | -9.07948131605400 | h |
| 2.51789535614400 | 6.93864303464100 | -6.96729315892700 | mn |

| | | | |
|--------------------|-------------------|--------------------|----|
| 4.78504750307800 | -5.64105927367500 | -6.95055831823400 | mn |
| -4.45576523172800 | -2.52599035512200 | -8.93320668185100 | o |
| -8.27870436315800 | -4.62774013050900 | -6.14461327196000 | o |
| 0.08249059819500 | 5.13183521190400 | -8.92966509911900 | o |
| 0.16098438407200 | 9.48883686843400 | -6.13265150075100 | o |
| 4.44539919590000 | -2.62672565779800 | -8.91121411898600 | o |
| 8.16779837584500 | -4.87366848039400 | -6.09948258955300 | o |
| -6.76166349402400 | 2.01013651309300 | -8.65985698913800 | n |
| -10.76202197830200 | -0.04208579284800 | -6.51445472990700 | n |
| 5.16232789982900 | 4.86043696654700 | -8.63351318867600 | n |
| 5.37593053813000 | 9.34706702148000 | -6.47987685187500 | n |
| 1.67045062138000 | -6.89094095085600 | -8.63133035730400 | n |
| 5.44309732803500 | -9.32054206830600 | -6.46742489845200 | n |
| -4.94600073692500 | -0.61275281754000 | -3.66891338458600 | n |
| 1.96028721049900 | 4.59153580599900 | -3.65690975041100 | n |
| 3.01459309524400 | -3.98930180763200 | -3.64624720490400 | n |
| -3.19947239955700 | -0.39383758097700 | -2.31138613411000 | c |
| 1.26964588013200 | 2.96883820522700 | -2.30375361155100 | c |
| 1.94754477331700 | -2.58190619433200 | -2.29649734287400 | c |
| -2.34118111323700 | -1.28465730960700 | -9.24779120236100 | c |
| -2.29336800603000 | 1.40915586685000 | -9.37421238014500 | c |
| 0.10156453317300 | 2.68004181484600 | -9.24598690016300 | c |
| 2.41105255834500 | 1.29186980251700 | -9.36288137697200 | c |
| 2.31373352306400 | -1.41764222706700 | -9.23624609552000 | c |
| -0.04267044776600 | -2.72377965108500 | -9.36421884304300 | c |
| -4.61706370394800 | 2.85433456548900 | -9.60975191703800 | c |
| -4.62204572891800 | 5.26342683955100 | -11.13662265291000 | c |
| -4.84299915095100 | 6.93204475781400 | -9.91312721328300 | h |
| -2.86498080337700 | 5.50028824215900 | -12.19057460499200 | h |
| -6.20576642902500 | 5.23553219533200 | -12.48241122208700 | h |
| -9.15316387777400 | 3.37313126448500 | -9.04634876368100 | c |
| -8.85167602773500 | 5.42591463988800 | -9.12163473779200 | h |
| -9.99733379543600 | 2.78099583151600 | -10.86039549559100 | h |
| -10.98996670069600 | 2.76287273513700 | -6.87314382343900 | c |
| -13.64762732940400 | 3.64491044060100 | -7.60735657627200 | c |
| -14.98967424537700 | 3.49440119125500 | -6.02991570768900 | h |
| -13.57440772699600 | 5.65353086452500 | -8.12962715063700 | h |
| -14.39757672452900 | 2.59706051445000 | -9.23777091575200 | h |
| -10.13040097443800 | 4.05020177117600 | -4.41013919483700 | c |

| | | | |
|--------------------|--------------------|--------------------|---|
| -8.18628483475700 | 3.52257195044100 | -3.90689259563100 | h |
| -10.22342014549900 | 6.11438651231800 | -4.62796023706700 | h |
| -11.37851905481200 | 3.50936997968600 | -2.84077565208400 | h |
| -12.74266670305200 | -1.43473300860100 | -6.02928771969900 | c |
| -14.58682715537200 | -0.49232376469600 | -5.93434996233700 | h |
| -10.52551177651700 | -5.60673701612600 | -5.72175982100800 | c |
| -12.78347358992600 | -4.10572550435400 | -5.63286150320000 | c |
| -15.13923144473200 | -5.30057976944200 | -5.19912295958800 | c |
| -16.85119922876800 | -4.14618533842700 | -5.15936693750700 | h |
| -15.30081500902200 | -7.89274775210000 | -4.85884893504400 | c |
| -13.07928082963800 | -9.35762645393900 | -4.94611760938500 | c |
| -13.20235946074800 | -11.40309082173000 | -4.70443781827100 | h |
| -10.73848035722000 | -8.24969406567600 | -5.36254601728000 | c |
| 4.82535146580900 | 2.58201757022600 | -9.58706669148300 | c |
| 6.92068119409900 | 1.38327494230400 | -11.10599990851000 | c |
| 8.47173466496800 | 0.74090157528800 | -9.87651189420800 | h |
| 6.25233616043500 | -0.25678233747400 | -12.16322059930000 | h |
| 7.45619458055900 | 7.28170664865500 | -10.82042416129200 | h |
| 7.92055944664500 | 8.14234724666500 | -6.82943888827300 | c |
| 10.01678619799000 | 10.00398760614900 | -7.55043538671000 | c |
| 10.54957224394400 | 11.23902225675900 | -5.96837081193800 | h |
| 11.72230862305000 | 8.93704591995400 | -8.06572250830200 | h |
| 9.49255559185100 | 11.17986053004000 | -9.18174748233700 | h |
| 8.59436394053700 | 6.74909941033800 | -4.36624207022100 | c |
| 7.16271115291900 | 5.32864696197700 | -3.87240420005900 | h |
| 10.42920700467700 | 5.79751844874300 | -4.57786730663900 | h |
| 8.74343071439900 | 8.09711775968200 | -2.79341071329900 | h |
| 5.15791001505900 | 11.75814897993700 | -5.99317515102100 | c |
| 6.89561822278000 | 12.88407842796800 | -5.88956753031900 | h |
| 0.43486739789800 | 11.92353791516200 | -5.70559829855100 | c |
| 2.86332059365700 | 13.12838706601000 | -5.60512979643900 | c |
| 3.00453933258000 | 15.76545374081000 | -5.16764314125800 | c |
| 4.86013884116000 | 16.67068463322300 | -5.11909222100200 | h |
| 0.83907210503800 | 17.20111301568000 | -4.83453762676100 | c |
| -1.53990387295300 | 16.00968627606800 | -4.93308571936100 | c |
| -3.25082586716700 | 17.13863705941800 | -4.69706221311100 | h |
| -1.74901472708100 | 13.42903806013900 | -5.35352608074200 | c |
| -0.13099938164500 | -5.45953927483300 | -9.59067057862300 | c |
| -2.21039023866100 | -6.67430867205500 | -11.11883985296700 | c |

| | | | |
|--------------------|--------------------|--------------------|---|
| -3.54712347628300 | -7.69722388053500 | -9.89538967039800 | h |
| -3.29252077633200 | -5.27497892539100 | -12.17949268986600 | h |
| -1.39040111890100 | -8.03539836028500 | -12.45865490113500 | h |
| 1.68883214532900 | -9.64465352922500 | -9.00988608993000 | c |
| -0.23889753663800 | -10.41154090171000 | -9.08864470414900 | h |
| 2.62930263983500 | -10.08413104791500 | -10.81997095809000 | h |
| 3.13030939456500 | -10.92321901224600 | -6.82897458332000 | c |
| 3.69974162827500 | -13.66723284389400 | -7.55445131264400 | c |
| 4.49747152115000 | -14.74948728936700 | -5.97192421680200 | h |
| 1.92596665918100 | -14.61105874130000 | -8.07946790701100 | h |
| 4.98697198524600 | -13.79581936535200 | -9.18086281441800 | h |
| 1.57844554365100 | -10.81723514713700 | -4.37075402876000 | c |
| 1.06130842868500 | -8.86870906723900 | -3.87370973367200 | h |
| -0.16172294642900 | -11.93092417004800 | -4.59100940865800 | h |
| 2.66653223033100 | -11.62373096269900 | -2.79632184612200 | h |
| 7.63872511740200 | -10.33637145653700 | -5.97242463653100 | c |
| 7.74600311509500 | -12.40431545684800 | -5.87178703570100 | h |
| 10.13877660718300 | -6.32725983428400 | -5.66632320919300 | c |
| 9.96981208886500 | -9.03314025740700 | -5.57146643035400 | c |
| 12.18215840933700 | -10.47292889130800 | -5.12651051739600 | c |
| 12.03982369399000 | -12.53273861963400 | -5.08223120814700 | h |
| 14.50570601719800 | -9.31407356030700 | -4.78092743677700 | c |
| 14.66160862897100 | -6.65780222962300 | -4.87411784357400 | c |
| 16.49297131961400 | -5.73956942343200 | -4.62825449147100 | h |
| 12.53198403356800 | -5.18735379002200 | -5.30156937164400 | c |
| 17.12813929681800 | 8.79244130724900 | 4.55141554628900 | h |
| -0.97206686542600 | -19.23308449479400 | 4.52372068675800 | h |
| 3.58752854266900 | -12.50183616349500 | 5.44974383126000 | h |
| 9.01601096532500 | 9.37852795874600 | 5.45040804015600 | h |
| 12.64693150822400 | -3.13166466939700 | -5.39391734243800 | h |
| 16.19821366719100 | -10.44488369763200 | -4.46469430641100 | h |
| -17.12838201628000 | -8.79204867285700 | -4.55127493589800 | h |
| -9.01628067309900 | -9.37835437351200 | -5.45036189267600 | h |
| -16.19842902959500 | 10.44453573589600 | 4.46470782844600 | h |
| -12.64692685253500 | 3.13138588215600 | 5.39364175546900 | h |
| 0.97265160833800 | 19.23309257167600 | -4.52386147883900 | h |
| -3.58719009547900 | 12.50202355705800 | -5.44997092953100 | h |
| -9.49229884610200 | -11.18014324912800 | 9.18153770263000 | h |

Struktur von [(Mo₃talen)Cr(CN)₆]

Anzahl der Atome: 121

Spinzentren: Mo(1), Mo(2), Mo(3), Cr(16)

| | | | |
|-------------------|--------------------|-------------------|----|
| -2.38063466124900 | -7.02245733598100 | -1.02057517709400 | mo |
| 7.27190718370200 | 1.44916257696300 | -1.01859662998000 | mo |
| -4.89085078042500 | 5.57305050764100 | -1.02068725611400 | mo |
| -3.08510511818800 | -4.15322732670600 | -3.53636052134000 | o |
| -5.83412000424200 | -8.53713226728900 | -1.38850175236800 | o |
| 5.14063005809500 | -0.59519055630900 | -3.53548360755000 | o |
| 10.31020086385800 | -0.78421237124900 | -1.38728304856900 | o |
| -2.05376487503400 | 4.74937312337300 | -3.53664662147400 | o |
| -4.47527985112700 | 9.32113929008600 | -1.38729770878600 | o |
| 1.31862189042500 | -6.81895209646700 | -2.33659358282100 | n |
| -1.11118828100300 | -10.52278192259500 | 0.22936935355700 | n |
| 5.24657614248800 | 4.55126575885700 | -2.33496878704600 | n |
| 9.66864377021900 | 4.29861388722700 | 0.23120978092900 | n |
| -6.56411222759300 | 2.26810165645400 | -2.33789851919100 | n |
| -8.55723189321000 | 6.22359732223500 | 0.22844501074500 | n |
| -0.00134680727400 | -0.00034856610300 | 5.54815690146100 | cr |
| -1.65945471109800 | -4.50261321173800 | 1.71420387171400 | n |
| 4.72781956050100 | 0.81361482402900 | 1.71514497421200 | n |
| -3.06953225587000 | 3.68773432869300 | 1.71369254845200 | n |
| -1.15682373639800 | -2.87134837774700 | 3.15458404056500 | c |
| 3.06333999539600 | 0.43364340165900 | 3.15512947698900 | c |
| -1.90875004435800 | 2.43600564785900 | 3.15387458975200 | c |
| -1.57065573666600 | -2.18150260476300 | -3.76127871937000 | c |
| 1.11345762974800 | -2.47999009323600 | -3.82044014870100 | c |
| 2.67579927284200 | -0.26965036521300 | -3.76072826688100 | c |
| 1.59225351647000 | 2.20407897575100 | -3.82043112391800 | c |
| -1.10314811061500 | 2.45202226961700 | -3.76139499220700 | c |
| -2.70359560110500 | 0.27675201688700 | -3.82132233233300 | c |
| 2.34079049833000 | -4.95497930764300 | -3.66197809319800 | c |
| 4.76180403770900 | -5.43265568165900 | -5.09227035276500 | c |
| 6.41932688750600 | -5.43917985836800 | -3.83424977362000 | h |
| 5.09097841402700 | -3.96708469242800 | -6.50918512886300 | h |
| 4.66045831268100 | -7.28368723829100 | -6.03911699489900 | h |
| 2.68489326949300 | -9.22980112880600 | -2.01598336888800 | c |
| 4.72483661614400 | -8.89422327160100 | -1.79943971406900 | h |

| | | | |
|--------------------|--------------------|-------------------|---|
| 2.41245248696200 | -10.42221182422500 | -3.70920820189100 | h |
| 1.73278178301200 | -10.68447352354400 | 0.34058192377700 | c |
| 2.76056359549600 | -13.38950192088300 | 0.18754502978000 | c |
| 2.38386554487200 | -14.45877919095000 | 1.92745152639800 | h |
| 4.82549457844600 | -13.31167841680100 | -0.02696540081400 | h |
| 1.98571656581900 | -14.43608716721500 | -1.43397985125600 | h |
| 2.63350856860900 | -9.41841528159800 | 2.79611121324000 | c |
| 2.07051830103700 | -7.42837828395800 | 2.91778193471000 | h |
| 4.70519186162700 | -9.51300872207800 | 2.92626628653600 | h |
| 1.84305698696800 | -10.39205864547700 | 4.45086449224500 | h |
| -2.51852100921100 | -12.51736093152300 | 0.71695619443500 | c |
| -1.57482842980600 | -14.27683705689800 | 1.26723283938100 | h |
| -6.77398499278600 | -10.70113733463500 | -0.50237304813300 | c |
| -5.22360935320300 | -12.65363592082300 | 0.56260219996600 | c |
| -6.40201432842100 | -14.91369397820800 | 1.39714231675100 | c |
| -5.21047821715700 | -16.40030262165900 | 2.19655456470700 | h |
| -8.99103226310500 | -15.25450855135900 | 1.24374696045700 | c |
| -10.49239191678800 | -13.32819137280900 | 0.19462039506900 | c |
| -12.53650762573100 | -13.57720097622900 | 0.05924786693900 | h |
| -9.40142699242800 | -11.10681931132600 | -0.67974688260300 | c |
| 3.12184772683400 | 4.50451140724000 | -3.66131053542900 | c |
| 2.32563201482000 | 6.84000919140700 | -5.09185892870700 | c |
| 1.50235278397200 | 8.27890441224600 | -3.83411747766300 | h |
| 0.89221399821000 | 6.39239166266400 | -6.50917152228600 | h |
| 3.97975328577600 | 7.67758563183600 | -6.03821590240700 | h |
| 6.65070353548000 | 6.94006033432500 | -2.01325658656500 | c |
| 5.33964058427400 | 8.53845155181600 | -1.79610242973000 | h |
| 7.81958992265300 | 7.30136770253600 | -3.70625823857700 | h |
| 8.38637008094000 | 6.84221241917200 | 0.34338125515800 | c |
| 10.21455024635700 | 9.08535185023400 | 0.19128882424500 | c |
| 11.32842940586000 | 9.29384920332000 | 1.93151035207800 | h |
| 9.11412328213700 | 10.83437329606900 | -0.02319343202700 | h |
| 11.50878731963900 | 8.93838793957600 | -1.42993990778200 | h |
| 6.83960133805300 | 6.98786731871200 | 2.79899735096700 | c |
| 5.39861136660300 | 5.50438685219600 | 2.92071656068500 | h |
| 5.88454240117600 | 8.82864631607400 | 2.92962209619800 | h |
| 8.07847935604600 | 6.79061583432200 | 4.45348621695100 | h |
| 12.10003302286000 | 4.07748044226000 | 0.71720797331900 | c |
| 13.15195652781200 | 5.77455840433400 | 1.26716663817800 | h |

| | | | |
|--------------------|--------------------|-------------------|---|
| 12.65490563146200 | -0.51572706874800 | -0.50307006456600 | c |
| 13.57097027418100 | 1.80328590448200 | 0.56134120492400 | c |
| 16.11821151001000 | 1.91332238469900 | 1.39349033513100 | c |
| 16.81022672179300 | 3.68862976685300 | 2.19238909858000 | h |
| 17.70830105469200 | -0.15796070179600 | 1.23826490781200 | c |
| 16.79034042461200 | -2.42145864532900 | 0.18977382135900 | c |
| 18.02840737848800 | -4.06683723220100 | 0.05289087477900 | h |
| 14.32030535947600 | -2.58787492103800 | -0.68225236032300 | c |
| -5.46069389993700 | 0.45124375217200 | -3.66353791079600 | c |
| -7.08448386516400 | -1.40616427018700 | -5.09475117743400 | c |
| -7.91969148004400 | -2.83840571123900 | -3.83731726562800 | h |
| -5.97932490332200 | -2.42395952284900 | -6.51129573439400 | h |
| -8.63630505998300 | -0.39250573941300 | -6.04213492416400 | h |
| -9.33511139565900 | 2.28999448760000 | -2.01768261246500 | c |
| -10.06428555874400 | 0.35545982302300 | -1.80145790436200 | h |
| -10.23135341782400 | 3.12228110114900 | -3.71091958858200 | h |
| -10.11930726913300 | 3.84148378868800 | 0.33895285845500 | c |
| -12.97585825580600 | 4.30371079027500 | 0.18517153087900 | c |
| -13.71446494107500 | 5.16358498870600 | 1.92518160647000 | h |
| -13.94052943950000 | 2.47644904781000 | -0.03062021508300 | h |
| -13.49443057882200 | 5.49866586328900 | -1.43601731970400 | h |
| -9.47394572376800 | 2.42813411113200 | 2.79451954942300 | c |
| -7.46916115785200 | 1.92025528697900 | 2.91695328427800 | h |
| -10.59203397735400 | 0.68149975314000 | 2.92438036481000 | h |
| -9.92216364981300 | 3.59957141730500 | 4.44919039542700 | h |
| -9.58125037549400 | 8.43963238208400 | 0.71552556453300 | c |
| -11.57711571149200 | 8.50195764246100 | 1.26488191028900 | h |
| -5.88010723191800 | 11.21697371185700 | -0.50203607680500 | c |
| -8.34681373438200 | 10.85052371117400 | 0.56151038761800 | c |
| -9.71555159016000 | 13.00112407430700 | 1.39485312447700 | c |
| -11.59926704247600 | 12.71250458237600 | 2.19308059572400 | h |
| -8.71635174366900 | 15.41377319593000 | 1.24160117060800 | c |
| -6.29679448815800 | 15.75084809202100 | 0.19396106582300 | c |
| -5.49048306969800 | 17.64565979355300 | 0.05865828119600 | h |
| -4.91780576397000 | 13.69529650812500 | -0.67913839033600 | c |
| -3.04342999911900 | 13.93430203391500 | -1.50363811275200 | h |
| -9.79413854434000 | 17.03320331932000 | 1.92207286360600 | h |
| -9.85493252695300 | -16.99705502562700 | 1.92526091257600 | h |
| -10.54537472487500 | -9.60344710500900 | -1.50525335699300 | h |

| | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|---|
| 13.59002055020300 | -4.33026907076800 | -1.50746462227100 | h |
| 19.65001830873400 | -0.03435259029800 | 1.91779079112800 | h |
| 1.87216468531500 | -2.78956961588200 | 7.37307352913600 | c |
| 2.98157336605200 | -4.53875548206700 | 8.17919912036500 | n |
| 1.47679662557600 | 3.01782518268900 | 7.37176043924300 | c |
| 2.43643809733300 | 4.85384327860200 | 8.17700258120900 | n |
| -3.35469085686800 | -0.22802023387800 | 7.37116293684400 | c |
| -5.42470497004500 | -0.31420055930800 | 8.17607801581700 | n |

Struktur von [(Mo₃talen)Mo(CN)₆]

Anzahl der Atome: 121

Spinzentren: Mo(1), Mo(2), Mo(3), Mo(16)

| | | | |
|--------------------|-------------------|-------------------|----|
| 1.00806855479900 | 7.38016997656500 | -1.18286584835600 | mo |
| -6.89614051144700 | -2.81699961806100 | -1.18157020050900 | mo |
| 5.88757514848700 | -4.56342986347600 | -1.18217835118600 | mo |
| 2.24555783960200 | 4.66112187128300 | -3.65722558516800 | o |
| 4.11477242296100 | 9.50916900749100 | -1.58136129909800 | o |
| -5.16057028209400 | -0.38598445467400 | -3.65641596637400 | o |
| -10.29338596266900 | -1.19187855522700 | -1.58205143649900 | o |
| 2.91333502376700 | -4.27654555916500 | -3.65588995702300 | o |
| 6.17901543190800 | -8.31831964559700 | -1.58129667098500 | o |
| -2.58356546104300 | 6.46113646229000 | -2.48713741083100 | n |
| -0.89718567139100 | 10.59703336319400 | 0.01051103833600 | n |
| -4.30454432813700 | -5.46813191670100 | -2.48535483466000 | n |
| -8.72931773052700 | -6.07536843453900 | 0.01252654949600 | n |
| 6.88696631529400 | -0.99354807649100 | -2.48694846687000 | n |
| 9.62639832181400 | -4.52100086328800 | 0.01076693699300 | n |
| 0.00053137886400 | 0.00037946799100 | 5.67266452805900 | mo |
| 0.81539876227100 | 4.81823341054000 | 1.60901575020400 | n |
| -4.58030148631100 | -1.70278937483900 | 1.61000755442700 | n |
| 3.76555246708700 | -3.11584008553300 | 1.61015856550000 | n |
| 0.63564692879300 | 3.15794356726500 | 3.09691445886600 | c |
| -3.05191513955100 | -1.02838191729400 | 3.09729077732300 | c |
| 2.41770533390800 | -2.12896054199200 | 3.09747898953100 | c |
| 1.13026107186000 | 2.43864841126400 | -3.87460836565500 | c |
| -1.56208793710400 | 2.22492274421000 | -3.93418962474400 | c |
| -2.67836084549100 | -0.24068113968900 | -3.87418102250400 | c |
| -1.14700572595600 | -2.46544909158300 | -3.93329988959000 | c |
| 1.54640089639000 | -2.19945182536700 | -3.87386060057300 | c |
| 2.70738287382300 | 0.23912540615700 | -3.93402220794800 | c |
| -3.23420665179000 | 4.42473377464700 | -3.79561184021100 | c |
| -5.69809644091700 | 4.42728768566000 | -5.23225714244200 | c |
| -7.33085580989700 | 4.12969052314000 | -3.97696191494200 | h |
| -5.74141155718300 | 2.91626785657900 | -6.63889525803800 | h |
| -5.94539119329000 | 6.25753878581100 | -6.19251199680600 | h |
| -4.38326820084300 | 8.57303883511800 | -2.19568833558200 | c |
| -6.32120181401600 | 7.85793787375400 | -1.96274162257400 | h |

| | | | |
|--------------------|--------------------|-------------------|---|
| -4.34786613628900 | 9.76799522920900 | -3.90849969827900 | h |
| -3.71999285432900 | 10.22025621713800 | 0.13198205185200 | c |
| -5.24194465623000 | 12.67867108536400 | -0.05746474626900 | c |
| -5.07221862513100 | 13.82693962739100 | 1.66451557150400 | h |
| -7.25500525870300 | 12.20778073883200 | -0.26228215758800 | h |
| -4.68128654851800 | 13.82752590645200 | -1.69776447079400 | h |
| -4.36016408911600 | 8.84559097694600 | 2.61052970040400 | c |
| -3.43079924257000 | 6.99934667444200 | 2.75408933224100 | h |
| -6.41212669371900 | 8.54996050674200 | 2.75105219089600 | h |
| -3.76231566954700 | 9.97524646395900 | 4.24680720881600 | h |
| 0.10842094358300 | 12.83089566609600 | 0.461414447925200 | c |
| -1.15086382486200 | 14.38858244835800 | 0.98700556661800 | h |
| 4.62977290183100 | 11.82824742217200 | -0.73865516049500 | c |
| 2.73821082894000 | 13.47285521738800 | 0.29473119228100 | c |
| 3.46978018489800 | 15.93016950598200 | 1.08274975239500 | c |
| 2.01929757667700 | 17.18074918242000 | 1.85800698910000 | h |
| 5.94827727388700 | 16.74951591267500 | 0.91443930183800 | c |
| 7.78656244896000 | 15.12109820492900 | -0.10269287107900 | c |
| 9.74722159259300 | 15.74801711925000 | -0.24889964278900 | h |
| 7.13376155058500 | 12.71751338282600 | -0.93141750365600 | c |
| -2.21587723214100 | -5.01347227093200 | -3.79421946325200 | c |
| -0.98639935452600 | -7.14855182861100 | -5.23118972783500 | c |
| 0.08794739369000 | -8.41390149311600 | -3.97625011154000 | h |
| 0.34361101605700 | -6.43046368374200 | -6.63802152562400 | h |
| -2.44796909665800 | -8.27775181382500 | -6.19135651809300 | h |
| -5.23338623900400 | -8.08268366462700 | -2.19325265530100 | c |
| -3.64493140271100 | -9.40316778040900 | -1.96008834261500 | h |
| -6.28583276130700 | -8.64996698846400 | -3.90599392308800 | h |
| -6.99158335404800 | -8.33157717193100 | 0.13447357929300 | c |
| -8.35955912572500 | -10.87893593049200 | -0.05484649813900 | c |
| -9.43894517835100 | -11.30614448617400 | 1.66706457210300 | h |
| -6.94511352093500 | -12.38678877533400 | -0.25942855648600 | h |
| -9.63472352501200 | -10.96807293137700 | -1.69522123673000 | h |
| -5.48102272280500 | -8.19881134462000 | 2.61308386886000 | c |
| -4.34691637625800 | -6.47082364595000 | 2.75728794661900 | h |
| -4.19871380086000 | -9.82785062909600 | 2.75318663055400 | h |
| -6.75820998051800 | -8.24661954353700 | 4.24939988202600 | h |
| -11.16681702248900 | -6.32170609768400 | 0.46232079727600 | c |
| -11.88602984490300 | -8.19113815760900 | 0.98808682041500 | h |

| | | | |
|--------------------|--------------------|-------------------|---|
| -12.55937759340200 | -1.90538411890100 | -0.73962054370000 | c |
| -13.03803777419500 | -4.36564466571200 | 0.29406473638100 | c |
| -15.53223570393200 | -4.96092908436400 | 1.08096381910700 | c |
| -15.89028459870200 | -6.84233335277400 | 1.85620353449900 | h |
| -17.48119545484400 | -3.22442101992200 | 0.91141561478800 | c |
| -16.98977471477100 | -0.81819974787200 | -0.10553354639500 | c |
| -18.51303062073900 | 0.56624164870000 | -0.25252767458900 | h |
| -14.58147658397600 | -0.18161881660800 | -0.93318930873100 | c |
| 5.44845938869300 | 0.58762423618600 | -3.79581587425200 | c |
| 6.68218197732100 | 2.71993630240100 | -5.23315524301700 | c |
| 7.24088895401600 | 4.28311703669600 | -3.97834407696700 | h |
| 5.39507279551600 | 3.51247151572400 | -6.63989203132800 | h |
| 8.39088433491400 | 2.01888176308900 | -6.19335312555800 | h |
| 9.61567406010000 | -0.49010615815300 | -2.19564893063400 | c |
| 9.96467795879900 | 1.54583390242100 | -1.96251007641000 | h |
| 10.63289687113500 | -1.11766700280700 | -3.90864768887200 | h |
| 10.71131291534500 | -1.88791568214200 | 0.13177386262700 | c |
| 13.60126647491200 | -1.79892717465200 | -0.05892717066300 | c |
| 14.51186991147000 | -2.51958328483700 | 1.66268927565300 | h |
| 14.19981020640500 | 0.17985107062500 | -0.26442825272700 | h |
| 14.31511390274100 | -2.85916119848400 | -1.69940158659600 | h |
| 9.84200941119700 | -0.64597627524900 | 2.61058661610600 | c |
| 7.77854391003300 | -0.52687747784000 | 2.75474126004000 | h |
| 10.61275636587000 | 1.27859363006000 | 2.75091619058600 | h |
| 10.52150543703400 | -1.72880851886800 | 4.24666709146600 | h |
| 11.05884535296200 | -6.50840586138500 | 0.46103124889400 | c |
| 13.03753691808200 | -6.19616456832500 | 0.98621311893400 | h |
| 7.93063496532500 | -9.92335087871900 | -0.73911288762300 | c |
| 10.30072761601300 | -9.10704308821300 | 0.29380115672600 | c |
| 12.06387788931700 | -10.96880881641800 | 1.08092078577600 | c |
| 13.87222758116600 | -10.33751455567000 | 1.85565557169300 | h |
| 11.53499497991600 | -13.52505478986600 | 0.91219641465200 | c |
| 9.20553466469100 | -14.30336775164300 | -0.10436091093900 | c |
| 8.76878963952600 | -16.31492507982000 | -0.25103410679300 | h |
| 7.44954583797000 | -12.53661903277400 | -0.93216328663500 | c |
| 5.64043085780200 | -13.11699661630700 | -1.73250643303000 | h |
| 12.91013384179100 | -14.91817559391800 | 1.55678206849000 | h |
| 6.46777952303000 | 18.63657054939100 | 1.55979905914700 | h |
| 8.54060827469200 | 11.44079079268300 | -1.73209480798600 | h |

| | | | |
|--------------------|-------------------|-------------------|---|
| -14.17898408114800 | 1.67503839722800 | -1.73390427617100 | h |
| -19.37548339433000 | -3.71820597813400 | 1.55577872539500 | h |
| -2.44760794205500 | 2.60689531756400 | 7.49246834218900 | c |
| -3.84410646223400 | 4.17525455634100 | 8.23739201134700 | n |
| -1.03363478244200 | -3.42232497788800 | 7.49321233216000 | c |
| -1.69478242794500 | -5.41539173413900 | 8.23849407372600 | n |
| 3.48130268999000 | 0.81726607149600 | 7.49359214546600 | c |
| 5.53727598949800 | 1.24266170526400 | 8.23981544004700 | n |

Struktur von $[(\text{Mo}_3\text{talen})\text{W}(\text{CN})_6]$

Anzahl der Atome: 121

Spinzentren: Mo(1), Mo(2), Mo(3), W(16)

| | | | |
|--------------------|--------------------|-------------------|----|
| -6.75480113158600 | 3.15494751640100 | -1.43348805764800 | mo |
| 0.64314974205500 | -7.42487500410600 | -1.43418896617400 | mo |
| 6.11043472676500 | 4.27097262362600 | -1.43554801137000 | mo |
| -3.78572680351300 | 3.52918859325700 | -3.90343632293000 | o |
| -7.86905913062500 | 6.74857055931800 | -1.85194971470400 | o |
| -1.16285834137900 | -5.04174851135400 | -3.90679245597000 | o |
| -1.91294638598800 | -10.18522627917000 | -1.85339665391900 | o |
| 4.94830991587900 | 1.51441968206700 | -3.90540148483200 | o |
| 9.77854042621500 | 3.43299657612400 | -1.85022512904500 | o |
| -6.93825851760600 | -0.54687597337300 | -2.73511915822500 | n |
| -10.39495501462100 | 2.29274725272400 | -0.25539534974800 | n |
| 3.94257156648300 | -5.73391317583100 | -2.73327205832700 | n |
| 3.20866284555700 | -10.14655677898400 | -0.25395661672000 | n |
| 2.99718361493600 | 6.28327485450800 | -2.73712772451300 | n |
| 7.18722462681400 | 7.85384913645700 | -0.25918365275100 | n |
| -0.00008558092200 | 0.00232964823000 | 5.39188101381100 | w |
| -4.35270729860200 | 2.23907933007300 | 1.36346340176900 | n |
| 0.23511794190900 | -4.88406064789800 | 1.36048614652100 | n |
| 4.11291825251800 | 2.65213280957300 | 1.36045290014200 | n |
| -2.81870798194300 | 1.54484336716800 | 2.83922755895100 | c |
| 0.07125945379600 | -3.20854280471500 | 2.83660855031400 | c |
| 2.74357486729200 | 1.67215649599200 | 2.83629450905200 | c |
| -1.99365304281600 | 1.80506217770900 | -4.11798754287700 | c |
| -2.58815684483100 | -0.82982590377300 | -4.17752440275700 | c |
| -0.56554984067700 | -2.62759488037300 | -4.12002967054500 | c |
| 2.01357276314300 | -1.82542220037100 | -4.17786955034000 | c |
| 2.55893262803200 | 0.82498255057400 | -4.11873253602600 | c |
| 0.57458269948400 | 2.65772704455900 | -4.17592731791400 | c |
| -5.18490042359500 | -1.77315109087400 | -4.04251233687000 | c |
| -5.91719392179100 | -4.12404611086900 | -5.48189684857400 | c |
| -6.12213286311800 | -5.77282471118100 | -4.22890522564500 | h |
| -4.48362912260700 | -4.61416164327100 | -6.88483773173500 | h |
| -7.73552345783800 | -3.81524969353800 | -6.44705848073400 | h |
| -9.48898215223100 | -1.64074090683200 | -2.44875518984700 | c |
| -9.37945249128100 | -3.70308380111600 | -2.21148322353200 | h |

| | | | |
|--------------------|--------------------|-------------------|---|
| -10.61533184093800 | -1.25665790875500 | -4.16522065204100 | h |
| -10.87168892097200 | -0.51433377195700 | -0.12770436188300 | c |
| -13.66995238646300 | -1.24224400748600 | -0.32106485017600 | c |
| -14.72100826182900 | -0.73602264929900 | 1.39695884723300 | h |
| -13.81459570566000 | -3.30507727932400 | -0.52102474345600 | h |
| -14.59821114310600 | -0.37143131885800 | -1.96567200489700 | h |
| -9.75240558903200 | -1.52595011980200 | 2.35551504461000 | c |
| -7.71384761329800 | -1.18346144720300 | 2.49901320199500 | h |
| -10.07729886516000 | -3.57302745987500 | 2.50228938334800 | h |
| -10.65648952817800 | -0.61454295464500 | 3.98737250514000 | h |
| -12.23459551791900 | 3.91627485183200 | 0.18454443523800 | c |
| -14.09595139585800 | 3.17538623790200 | 0.70809477409400 | h |
| -9.93660398686400 | 7.93194731806800 | -1.02696059919200 | c |
| -12.07067988140200 | 6.61680012044700 | 0.00575080155900 | c |
| -14.20453201483300 | 8.04750197258600 | 0.77763551412700 | c |
| -15.83112333623500 | 7.03661655870000 | 1.55299129141000 | h |
| -14.25363838159600 | 10.65638066838900 | 0.59259527275400 | c |
| -12.15102785731300 | 11.92503622239000 | -0.42498479071700 | c |
| -12.16987755185200 | 13.98241897752800 | -0.58445096253600 | h |
| -10.04494830904200 | 10.58526766763600 | -1.23784721007800 | c |
| 4.12875968188300 | -3.60293051919300 | -4.04137103237700 | c |
| 6.53167057812800 | -3.06394540936400 | -5.48007680705500 | c |
| 8.06071366187000 | -2.41367904063900 | -4.22739784372100 | h |
| 6.24032715036300 | -1.58092380059400 | -6.88698739248300 | h |
| 7.17435997220800 | -4.79548380314800 | -6.44033177009900 | h |
| 6.16483227396800 | -7.39648848941200 | -2.44598330627100 | c |
| 7.89644980780400 | -6.27119077888200 | -2.20736918878000 | h |
| 6.39621735303500 | -8.56289468983400 | -4.16313403153400 | h |
| 5.87920226856800 | -9.15876323024800 | -0.12605659311600 | c |
| 7.90446261452700 | -11.22159620568600 | -0.32376559925700 | c |
| 7.98854856312000 | -12.38934552975900 | 1.39141407723600 | h |
| 9.76517820200000 | -10.31890954338300 | -0.52055981580200 | h |
| 7.61173335419100 | -12.45603435553300 | -1.97147386583900 | h |
| 6.20190216449000 | -7.68813508791600 | 2.35927488113200 | c |
| 4.89058274729900 | -6.09064687581600 | 2.50812779902800 | h |
| 8.13929465342500 | -6.95101506080700 | 2.50429658415700 | h |
| 5.86480280575700 | -8.92847755386100 | 3.98995174070800 | h |
| 2.72138855133500 | -12.55157613864300 | 0.18519967013300 | c |
| 4.29316541202900 | -13.79342194936300 | 0.70976773548100 | h |

| | | | |
|--------------------|--------------------|-------------------|---|
| -1.90474695251900 | -12.56765607244000 | -1.02877281504200 | c |
| 0.30072472050900 | -13.75923225277300 | 0.00384785245500 | c |
| 0.12811977961000 | -16.32300673679300 | 0.77388736681200 | c |
| 1.81665192366600 | -17.22668267672500 | 1.54911276418300 | h |
| -2.10683769688400 | -17.66942740030900 | 0.58761972829100 | c |
| -4.25663505354800 | -16.48170545760000 | -0.42912844051400 | c |
| -6.02913326087300 | -17.52633495761200 | -0.58931117711600 | h |
| -4.14887442108700 | -13.98726321459100 | -1.24014824655000 | c |
| 1.05651342801200 | 5.37814906121900 | -4.04144050613900 | c |
| -0.61624825502400 | 7.18690355730700 | -5.47853668747300 | c |
| -1.94207633717300 | 8.18624819708000 | -4.22402537093700 | h |
| -1.75731034918700 | 6.18986354752800 | -6.88129185614500 | h |
| 0.55803700279400 | 8.60892448801900 | -6.44367517506200 | h |
| 3.32818921443900 | 9.03897662840300 | -2.45187061407800 | c |
| 1.48850746616300 | 9.97731688577400 | -2.21417590172400 | h |
| 4.22486073830100 | 9.82131266742300 | -4.16844508025900 | h |
| 4.99612001056900 | 9.67186635872100 | -0.13123283462600 | c |
| 5.76689922576500 | 12.45839053213200 | -0.32560444599600 | c |
| 6.73276205491700 | 13.11542581687100 | 1.39134567671900 | h |
| 4.05350711183700 | 13.61636085911000 | -0.52446934604900 | h |
| 6.98404361252400 | 12.82533367645500 | -1.97137292945000 | h |
| 3.56038360790200 | 9.20936203619200 | 2.35206087524400 | c |
| 2.83366897289900 | 7.27401328790000 | 2.49398225571500 | h |
| 1.95253799127100 | 10.51721734778500 | 2.50008180131000 | h |
| 4.80283208478900 | 9.53332262094600 | 3.98365257789200 | h |
| 9.51396863564200 | 8.63339706647800 | 0.17936329376600 | c |
| 9.80472323332900 | 10.61605966520200 | 0.70098786778800 | h |
| 11.83830911661000 | 4.63087458568000 | -1.02660497649500 | c |
| 11.76909260646100 | 7.13861536300900 | 0.00151218474200 | c |
| 14.07643320347800 | 8.26999002084800 | 0.77098703069500 | c |
| 14.01636611042500 | 10.18569930264200 | 1.54254539901800 | h |
| 16.35889143332400 | 7.00514000197900 | 0.58848930728000 | c |
| 16.40361223239200 | 4.54780749676100 | -0.42409041206600 | c |
| 18.19359206033000 | 3.53299898299600 | -0.58143176919600 | h |
| 14.18890547450800 | 3.39484306696100 | -1.23466227650900 | c |
| 14.20006319218900 | 1.49359102851300 | -2.03184585449800 | h |
| 18.10196069663100 | 7.90555312504900 | 1.21963813583100 | h |
| -15.90505486588400 | 11.71464585426400 | 1.22534285747300 | h |
| -8.40636756258000 | 11.54652273134500 | -2.03874694708600 | h |

| | | | |
|-------------------|--------------------|-------------------|---|
| -5.80039417236800 | -13.04785017777900 | -2.04042685564800 | h |
| -2.19772789261500 | -19.62931025324400 | 1.21844779801800 | h |
| -3.20050788633900 | -1.54933811184300 | 7.25841093362400 | c |
| -5.09793421003800 | -2.40796168703000 | 8.05329260753400 | n |
| 2.94468439686800 | -1.99760541849600 | 7.25361885845500 | c |
| 4.63722019727000 | -3.21374558079500 | 8.04454073896400 | n |
| 0.25998465099800 | 3.54934143720000 | 7.25894886787100 | c |
| 0.46738103596800 | 5.62179026744900 | 8.05354480178600 | n |

Struktur von $[(\text{Mo}_3\text{talen})\text{Re}(\text{CN})_6]^+$

Anzahl der Atome: 121

Spinzentren: Mo(1), Mo(2), Mo(3), Re(16)

| | | | |
|--------------------|-------------------|-------------------|----|
| 3.21670136175600 | 6.75579254687200 | -1.35327523651800 | mo |
| -7.46123486606000 | -0.59249252836500 | -1.35559513901600 | mo |
| 4.24476213090200 | -6.16244392814900 | -1.35580860079200 | mo |
| 3.61787654404300 | 3.67486111915700 | -3.67858746505500 | o |
| 6.82292308946300 | 7.75097631413800 | -1.69301844693500 | o |
| -4.99307949074300 | 1.29702527094700 | -3.67906013600100 | o |
| -10.12819973113400 | 2.03153034599300 | -1.69344157197200 | o |
| 1.37337384968900 | -4.97090917233200 | -3.67947663932100 | o |
| 3.30755301829600 | -9.78422035813600 | -1.69294936403500 | o |
| -0.41728422829800 | 7.01755080769600 | -2.84623873635400 | n |
| 2.43545235826900 | 10.49750992673600 | -0.39590247582100 | n |
| -5.86924903866500 | -3.86983971034100 | -2.84874847233900 | n |
| -10.30929021461000 | -3.14210574331000 | -0.39857881356000 | n |
| 6.28556289943600 | -3.14466432839200 | -2.84988163962700 | n |
| 7.87742298045600 | -7.35229686997200 | -0.39824674514500 | n |
| -0.00234793250600 | -0.00145331683600 | 5.44321505916700 | re |
| 1.96424524984100 | 4.41821733514900 | 1.43065971593100 | n |
| -4.81190946820600 | -0.50678630301400 | 1.42914257208000 | n |
| 2.84441922310700 | -3.91088040213300 | 1.42875360202100 | n |
| 1.30994165870100 | 2.87998291853500 | 2.89873431048300 | c |
| -3.15269269046200 | -0.30491985822600 | 2.89738206373000 | c |
| 1.83830354240200 | -2.57645526998300 | 2.89731364000200 | c |
| 1.84841052298000 | 1.95032457377100 | -3.99203880282300 | c |
| -0.76912350143800 | 2.60996639297300 | -4.08919992877400 | c |
| -2.61463441785500 | 0.62741134917900 | -3.99218963103100 | c |
| -1.87679308454400 | -1.96941364045100 | -4.09068461598500 | c |
| 0.76297867444700 | -2.57654616795000 | -3.99283531223900 | c |
| 2.64237638240200 | -0.63893868807600 | -4.09106488936900 | c |
| -1.65908698681400 | 5.22890838705200 | -4.08132754144800 | c |
| -3.96060562709900 | 5.93306279229000 | -5.61045314081000 | c |
| -5.61132383734800 | 6.30789265120000 | -4.40086384402400 | h |
| -4.49157903288100 | 4.41718463578800 | -6.90731977993800 | h |
| -3.56597321492300 | 7.65357975598200 | -6.71245369123700 | h |
| -1.40043535185100 | 9.62968125742200 | -2.77569150978500 | c |
| -3.47573151904200 | 9.63453314693200 | -2.67138133127100 | h |

| | | | |
|--------------------|-------------------|-------------------|---|
| -0.84971089078800 | 10.62600848764400 | -4.52565885221600 | h |
| -0.35189368033300 | 11.09555062181900 | -0.46965608206100 | c |
| -0.94528448071900 | 13.90465017089900 | -0.85156339153500 | c |
| -0.49373557398700 | 15.03047692366600 | 0.83373220589800 | h |
| -2.98415103531900 | 14.12473668705000 | -1.18234871957500 | h |
| 0.05615788935600 | 14.70361777562400 | -2.48876112656500 | h |
| -1.55298134255900 | 10.15366278539300 | 2.00320695277900 | c |
| -1.30007473580700 | 8.11164409226300 | 2.25947900092700 | h |
| -3.58918263522000 | 10.56665679240700 | 2.00601514617800 | h |
| -0.70000374598800 | 11.11519127199500 | 3.63400153159900 | h |
| 4.10543092185800 | 12.29144509331500 | 0.03289492884600 | c |
| 3.41340712934800 | 14.20452683284900 | 0.42018964242400 | h |
| 8.06933148783700 | 9.80087559096200 | -0.89649233604900 | c |
| 6.80067823962100 | 12.02048865162900 | -0.00510476076500 | c |
| 8.27817102944400 | 14.13103836979800 | 0.74293863652700 | c |
| 7.30484962678000 | 15.82879546841700 | 1.40342423550000 | h |
| 10.89131431147500 | 14.06501034173900 | 0.67017830808300 | c |
| 12.11242213637000 | 11.87475387162900 | -0.21113735211900 | c |
| 14.17316095663600 | 11.81025037578000 | -0.28635568189900 | h |
| 10.72645617955200 | 9.78916737279400 | -1.00238490895000 | c |
| -3.69971794631600 | -4.04980987832200 | -4.08445541615000 | c |
| -3.15938361130900 | -6.39341950813000 | -5.61628553999600 | c |
| -2.65883599220200 | -8.01211602273400 | -4.40880232748500 | h |
| -1.58117616940800 | -6.09394411493500 | -6.91293862478600 | h |
| -4.84697807262700 | -6.91011829069900 | -6.71882878108300 | h |
| -7.63869422584900 | -6.02825453834000 | -2.77802335117000 | c |
| -6.60430351832400 | -7.82750690654300 | -2.67474286128700 | h |
| -8.77783633490300 | -6.04943441744800 | -4.52730968342000 | h |
| -9.43089200297200 | -5.85405893935000 | -0.47081450442700 | c |
| -11.56567063474100 | -7.77455294649100 | -0.84961177611300 | c |
| -12.76415179283700 | -7.94690096881200 | 0.83732814234900 | h |
| -10.73581136208500 | -9.64982896539500 | -1.18100649189700 | h |
| -12.76093633749500 | -7.30832586342700 | -2.48529414953600 | h |
| -8.01200904138900 | -6.41933585825600 | 2.00156473024600 | c |
| -6.37205766485600 | -5.17617932536900 | 2.25577958995700 | h |
| -7.34800213402800 | -8.38799878869300 | 2.00552319106000 | h |
| -9.27033912250000 | -6.16211048936900 | 3.63309861576400 | h |
| -12.69863738720400 | -2.59522818505500 | 0.02900123101600 | c |
| -14.00804632171300 | -4.15234795663700 | 0.41589012947600 | h |

| | | | |
|--------------------|--------------------|-------------------|---|
| -12.52744836060800 | 2.08318803858800 | -0.89936832781100 | c |
| -13.81416430000700 | -0.12685013236000 | -0.01010912561500 | c |
| -16.38198381766200 | 0.09445428947700 | 0.73460441130300 | c |
| -17.36476399737500 | -1.59857080118300 | 1.39340284372800 | h |
| -17.63394397725000 | 2.38907594276300 | 0.66034759381500 | c |
| -16.34881477748500 | 4.54328872481700 | -0.21873317094200 | c |
| -17.32532792223800 | 6.35903692207400 | -0.29511335037500 | h |
| -13.84834819648700 | 4.38877309145300 | -1.00633977606300 | c |
| 5.35556136594900 | -1.17613097619000 | -4.08526123835400 | c |
| 7.11359855018200 | 0.46602507815600 | -5.61624115172800 | c |
| 8.26395645179800 | 1.70896077510800 | -4.40787885089200 | h |
| 6.06396798425900 | 1.68316171327600 | -6.91187273108700 | h |
| 8.40575088072600 | -0.73517978882500 | -6.71985032036300 | h |
| 9.03964932777900 | -3.59660624291300 | -2.77995557377800 | c |
| 10.08000613062300 | -1.80080349400600 | -2.67746245181800 | h |
| 9.62700418572400 | -4.57239087386000 | -4.52952864853100 | h |
| 9.78689989508800 | -5.23545708393600 | -0.47307625309200 | c |
| 12.51696283952600 | -6.12415212963600 | -0.85538459095900 | c |
| 13.26705300112000 | -7.07714109211400 | 0.83010550670700 | h |
| 13.72578638948800 | -4.46767180732300 | -1.18668002008300 | h |
| 12.70913978204700 | -7.39112634502500 | -2.49222782199900 | h |
| 9.57215183001800 | -3.72317816651900 | 1.99950567205100 | c |
| 7.67673258990900 | -2.92322749359700 | 2.25839115138000 | h |
| 10.94588416078500 | -2.16443563526300 | 2.00001090442600 | h |
| 9.98188193128800 | -4.94121728286300 | 3.63047363576100 | h |
| 8.59883708190100 | -9.69445766306300 | 0.03155591754400 | c |
| 10.60203696049300 | -10.04933445584700 | 0.41896176360700 | h |
| 4.46239548296000 | -11.88707271942900 | -0.89634719462700 | c |
| 7.01926657404500 | -11.89503417430100 | -0.00565449082100 | c |
| 8.11141741004000 | -14.22840053156500 | 0.74248016411300 | c |
| 10.06872291768600 | -14.23192772372800 | 1.40234966412900 | h |
| 6.75034702156800 | -16.46008287090200 | 0.67048862512100 | c |
| 4.24269425840900 | -16.42561157186800 | -0.21011838348600 | c |
| 3.15865286309000 | -18.17939323928100 | -0.28460226923900 | h |
| 3.12647914781900 | -14.18402810710700 | -1.00130918387500 | c |
| 1.18885636069900 | -14.14132780778700 | -1.70291605948900 | h |
| 7.61572173507500 | -18.22797091314000 | 1.27933391198600 | h |
| 11.99181011860100 | 15.69694791482300 | 1.27888127275300 | h |
| 11.65602928168300 | 8.08890161475500 | -1.70468974020600 | h |

| | | | |
|--------------------|-------------------|-------------------|---|
| -12.84150553036300 | 6.04520252728300 | -1.70693256383000 | h |
| -19.59857554914400 | 2.52380786872000 | 1.26617450438500 | h |
| -1.83954283697200 | 2.82373741160500 | 7.31497758710300 | c |
| -2.91800704210700 | 4.54399946469300 | 8.24544703149600 | n |
| -1.53226270213900 | -3.00603925026600 | 7.31183628813400 | c |
| -2.48369675375400 | -4.80066530540500 | 8.24037849544900 | n |
| 3.36287276087100 | 0.17502178755100 | 7.31516886261200 | c |
| 5.39191077640100 | 0.24757435661500 | 8.24569128219400 | n |

Struktur von $\text{Mn}_3(\text{HOxol})_6^-$

Anzahl der Atome: 93

Spinzentren: Mn(1), Mn(2), Mn(3)

| | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|----|
| 6.93836730941400 | -0.37017693582100 | 0.23854628808100 | mn |
| 0.08863401577200 | 0.04112059465200 | -0.06102340277000 | mn |
| -6.72747056382000 | 0.57284835784700 | -0.19036832051100 | mn |
| 4.79628513708200 | -2.24089838936700 | -2.36108709149000 | n |
| 4.75362352949100 | 2.72932408099200 | -0.40936229819700 | n |
| 4.36744958091300 | -1.32972573289000 | 2.92935709746200 | n |
| -4.50447828840200 | -2.39972050027800 | -1.19641531905000 | n |
| -4.13652731436200 | 2.76141588467000 | -2.02618982966300 | n |
| -4.59751987291200 | 0.89732484107800 | 2.98472504478700 | n |
| 8.71877781954300 | -3.40614627039800 | 0.22416045348000 | o |
| 1.07541870095900 | -4.06886427760400 | -7.14569781260400 | o |
| 1.26573524580500 | -2.84223653433100 | -5.72620660777700 | h |
| 2.56615204129100 | -1.38569485563600 | -3.12793717805300 | o |
| 9.01998871619700 | 1.24865469687900 | -2.10364383079100 | o |
| 1.22232016196200 | 8.05271923762700 | 0.55537710296100 | o |
| 1.23115876350700 | 6.20734765189500 | 0.84407129121100 | h |
| 2.36293743433000 | 2.98310419044700 | 0.44383380820200 | o |
| 8.61949602561600 | 0.90005940627300 | 3.08914144147500 | o |
| 0.14583267774200 | -4.63679129671300 | 6.50765706346500 | o |
| 0.41225084578600 | -3.91194574454400 | 4.80518451333000 | h |
| 2.00061027444300 | -2.10139973650800 | 2.39054399521700 | o |
| -8.49616379092500 | -0.49551727935100 | -3.07336694218400 | o |
| -6.48387949687600 | -9.45460883658200 | -1.33230584249300 | o |
| -7.25989630528500 | -9.98418478330300 | -2.91238455958000 | h |
| -2.18137373807200 | -2.86603489903700 | -0.28426440485200 | o |
| -8.38339277482100 | 3.67396768990500 | 0.08579919649300 | o |
| -0.02632819238300 | 5.05125978564700 | -6.43708754139300 | o |
| -0.31121687125600 | 3.63096883371300 | -5.25451478520200 | h |
| -1.81327559273100 | 1.94922282234600 | -2.70600562025000 | o |
| -8.85177534768700 | -1.16362150831600 | 2.00734586479800 | o |
| -0.85967260853500 | 2.92264351036200 | 7.68833606337000 | o |
| -1.03346090987300 | 2.70397738484200 | 5.82576960181400 | h |
| -2.22541823376100 | 1.73998661599400 | 2.93126682053400 | o |
| 8.28599845980300 | -4.91947396551200 | -1.89662386878500 | c |
| 5.80908003880000 | -4.33272575194000 | -3.16884195992100 | c |

| | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|---|
| 4.72319801923800 | -6.15018794921600 | -5.06464971759800 | c |
| 3.27008718215600 | -7.32079941047900 | -4.12076597165600 | h |
| 6.26283520193800 | -7.45113598081600 | -5.60521773396200 | h |
| 3.53861156527300 | -5.05614971979100 | -7.49191416868300 | c |
| 8.48516502281600 | 3.80501532877400 | -2.47868055835500 | c |
| 5.84947515686200 | 4.51781291897000 | -1.68030602551700 | c |
| 4.73628369669300 | 7.02100389017800 | -2.40422064889400 | c |
| 3.19879032525100 | 6.69428971697300 | -3.78609733794400 | h |
| 6.22723952691400 | 8.08513464439200 | -3.39951081243400 | h |
| 3.70540361905200 | 8.68247718649100 | -0.23648724631100 | c |
| 7.81059130954300 | -0.12140988204900 | 5.38022173735900 | c |
| 5.15591658974000 | -1.13763740000600 | 5.24539514163500 | c |
| 3.68472892279500 | -1.72213533863100 | 7.59475836398000 | c |
| 2.17095008093700 | -0.29133272484700 | 7.81776001756300 | h |
| 4.98674425431000 | -1.47057265729100 | 9.20363615058000 | h |
| 2.49119144371400 | -4.37981797019500 | 7.78052941090200 | c |
| -8.05288787919000 | -3.01526715751000 | -3.72864621101500 | c |
| -5.49709290900100 | -3.90301427134500 | -2.86479864866100 | c |
| -4.20595023280800 | -6.21400631281600 | -3.84997623752800 | c |
| -2.26646784133800 | -5.70192958684200 | -4.43068160938200 | h |
| -5.18965462577400 | -6.86006107701500 | -5.57309793868300 | h |
| -4.06150638940400 | -8.40274996176200 | -1.95021571244800 | c |
| -7.51479941901900 | 5.54474470165600 | -1.55800910373100 | c |
| -4.89692333944300 | 5.03388829787000 | -2.54796083171700 | c |
| -3.43835028577300 | 7.05954124187700 | -3.89151260770400 | c |
| -1.87115456467700 | 7.67871028601900 | -2.65021750675600 | h |
| -4.71970263748800 | 8.69044585794000 | -4.10411741585100 | h |
| -2.34544034873400 | 6.39677858532000 | -6.51426919106500 | c |
| -8.31744008519600 | -0.87294599510500 | 4.57819018808000 | c |
| -5.69465791997200 | 0.11585894109300 | 5.04348193225200 | c |
| -4.53764707154800 | 0.00041677757900 | 7.63315052165100 | c |
| -3.10025746388100 | -1.52145016131900 | 7.64574133561300 | h |
| -6.04607448517100 | -0.58404637152400 | 8.94962075300000 | h |
| -3.30907493872700 | 2.43464897527300 | 8.66450060286000 | c |
| 7.86752696404800 | 1.33719388916300 | 6.89136263846700 | h |
| 9.08321069422100 | -1.67780193885000 | 6.02015281621100 | h |
| 8.29108270512200 | -6.94678938679700 | -1.34031438696400 | h |
| 9.83714473371200 | -4.69865153440500 | -3.30905230687900 | h |
| 3.87968100265300 | -5.80780543836800 | 7.12402566999000 | h |

| | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|---|
| 2.10775256172700 | -4.77367541103900 | 9.78951858453100 | h |
| -8.51348855869800 | -2.71973811283100 | 5.56181174431700 | h |
| -9.70461569470300 | 0.42609624898200 | 5.49217089011800 | h |
| -3.09490822893300 | 2.23092767169300 | 10.72744526569200 | h |
| -4.59977341963100 | 4.05377308227900 | 8.33269709569900 | h |
| 3.61390138642600 | 10.64870547986600 | -0.91673570504200 | h |
| 5.05185890611100 | 8.64299370777100 | 1.36906363364800 | h |
| -8.80527347771500 | 5.76324726005600 | -3.21287269480400 | h |
| -7.48876206204400 | 7.41101353730600 | -0.59126131008700 | h |
| -3.78960629006900 | 5.36403614635700 | -7.62806300909500 | h |
| -1.94927447558100 | 8.17792498453300 | -7.51838476004700 | h |
| 8.70737929532000 | 4.30766886065200 | -4.50718529391800 | h |
| 9.84016998201000 | 5.02861922450200 | -1.42209130021700 | h |
| -9.50723723819500 | -4.29629810559500 | -2.89801315736200 | h |
| -8.16560590421000 | -3.25655410937400 | -5.81239910405700 | h |
| -3.25345902117200 | -7.73901182328600 | -0.15921648917900 | h |
| -2.79107418946700 | -9.87332333226300 | -2.72696014642200 | h |
| 3.37149905094800 | -6.59863076993100 | -8.88253870440600 | h |
| 4.83859635601100 | -3.62544415817200 | -8.30210076473100 | h |

Struktur von $\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{HOxol})_6^-$

Anzahl der Atome: 93

Spinzentren: Mn(1), Mn(2), Mo(3)

optimiert mit GAUSSIAN09/TURBOMOLE6.5

| | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|----|
| 7.05214403353600 | -0.49559912249200 | -0.00028661140800 | mn |
| -6.83279908718900 | 0.66429583882100 | 0.06691910110300 | mn |
| 0.09273619053200 | -0.02297807911600 | -0.02455553447600 | mo |
| 4.60918309010800 | -2.55089632423700 | -2.20023737213300 | n |
| 4.96192371096400 | 2.62762044512300 | -0.85198683061400 | n |
| 4.67769944023600 | -1.12913664189200 | 2.97414503674200 | n |
| -4.82192561896400 | -2.46392566231300 | -0.94745254959000 | n |
| -4.33427925000100 | 2.74428356723200 | -2.02048173081400 | n |
| -4.43469443933000 | 1.02038816274800 | 3.07068145463100 | n |
| 8.70577291159300 | -3.62181937831700 | 0.13213325886600 | o |
| 0.78846120935700 | -4.53921346342200 | -6.96164077854100 | o |
| 1.01422947695200 | -3.22699906579100 | -5.64358563243200 | h |
| 2.29050701691400 | -1.74841371985900 | -2.90934317092200 | o |
| 9.01231034421300 | 0.74940662700200 | -2.66554316439400 | o |
| 1.78521239864400 | 8.15570574865900 | -0.28179866828500 | o |
| 1.80145871103900 | 6.34526781972500 | 0.19581094194500 | h |
| 2.63641269982200 | 3.07763231226600 | 0.10732833755200 | o |
| 8.98475758099600 | 0.99197220440900 | 2.55369506881300 | o |
| 0.89330804205400 | -4.09691553979600 | 7.19287830568300 | o |
| 1.07524726355500 | -3.57187372833200 | 5.40376067630300 | h |
| 2.27078854432500 | -1.96164174427200 | 2.72116826372600 | o |
| -8.84501350915200 | -0.41004986310800 | -2.62476423179600 | o |
| -7.23038415311700 | -9.44265652491000 | -1.04606847533100 | o |
| -8.07162470516400 | -9.89294137731700 | -2.61747165559100 | h |
| -2.48034064376400 | -3.03215495487400 | -0.14345600793800 | o |
| -8.37343556200300 | 3.83625769155700 | 0.37564757131400 | o |
| -0.58071293365300 | 4.76287275333000 | -6.79924253236400 | o |
| -0.84953523130200 | 3.41559248562400 | -5.52552241093500 | h |
| -2.05780573691500 | 1.86976703149000 | -2.81076534432900 | o |
| -8.82449680229700 | -0.89301638177300 | 2.53337055764800 | o |
| -0.53303193575400 | 3.52651996492500 | 7.48198163372000 | o |
| -0.74792405172500 | 3.16464439130400 | 5.65689138178000 | h |
| -1.99227021516600 | 1.77078327139800 | 2.86424277702700 | o |
| 8.03154892477000 | -5.30005191734200 | -1.78646975489300 | c |

| | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|---|
| 5.44717162701400 | -4.76079317233900 | -2.85280217301400 | c |
| 4.06955988280700 | -6.70413500472800 | -4.39709583775500 | c |
| 2.42859614655700 | -7.38873090614700 | -3.30014250382000 | h |
| 5.35732340851800 | -8.32513486546400 | -4.63498236255500 | h |
| 3.10317012444200 | -5.88210012533900 | -7.02550158283000 | c |
| 8.54208181333200 | 3.25805421460100 | -3.33540739015600 | c |
| 5.99796484178600 | 4.17214049929900 | -2.45183837323000 | c |
| 4.86226068792600 | 6.56580774666300 | -3.46519253022700 | c |
| 3.16408191040200 | 6.09211685305900 | -4.59239897655900 | h |
| 6.25061753353100 | 7.39203079585500 | -4.78299917097700 | h |
| 4.12936141128900 | 8.60128397496000 | -1.50654990443500 | c |
| 8.29158687061700 | 0.33621899488800 | 5.01430820507600 | c |
| 5.62956339219600 | -0.64941509579000 | 5.18283515200600 | c |
| 4.31309078514600 | -0.89984428180100 | 7.68245688594600 | c |
| 2.75262769565800 | 0.49360053040800 | 7.76961638577700 | h |
| 5.68700266578000 | -0.35787364157800 | 9.15343716518900 | h |
| 3.24517028951800 | -3.53069247437600 | 8.35110618929600 | c |
| -8.53545146277800 | -2.95597765473700 | -3.27770144013200 | c |
| -5.97401121231500 | -3.93404663463000 | -2.54257220480900 | c |
| -4.82734297891800 | -6.30219795677100 | -3.57587742129300 | c |
| -2.87233511201900 | -5.88842771231000 | -4.17901523879000 | h |
| -5.87303886292700 | -6.87996421098300 | -5.28778667202500 | h |
| -4.76713601088700 | -8.51594423445200 | -1.70249386617900 | c |
| -7.59145054889900 | 5.63576402824200 | -1.38662008067700 | c |
| -5.05299849810200 | 5.03412554859600 | -2.52337817247100 | c |
| -3.58700733390300 | 6.99656099988100 | -3.95454437393600 | c |
| -1.88105871969400 | 7.50407902273000 | -2.85278376398700 | h |
| -4.77806033244100 | 8.70503101404200 | -4.04059011019500 | h |
| -2.76505948174200 | 6.31331983606100 | -6.66835103251100 | c |
| -8.08433677549800 | -0.46676640262100 | 5.02832468609800 | c |
| -5.38599467806900 | 0.40355073584400 | 5.24452296617600 | c |
| -4.03927378528800 | 0.40056520399400 | 7.74113851302000 | c |
| -2.51713606600100 | -1.03530285718000 | 7.69204219970800 | h |
| -5.41498899627300 | -0.22626252053000 | 9.17617723244900 | h |
| -2.88977499373000 | 2.93371553476700 | 8.61751694449900 | c |
| 8.44886960391100 | 2.00400314909200 | 6.28244362121500 | h |
| 9.59030229470300 | -1.12484444094100 | 5.80687044425400 | h |
| 8.04489752249100 | -7.27349931986800 | -1.06369326738600 | h |
| 9.42405349076200 | -5.24997632282000 | -3.37135436840900 | h |

| | | | |
|-------------------|--------------------|-------------------|---|
| 4.68381733593700 | -4.99127716683300 | 7.90965431662200 | h |
| 2.91767640403100 | -3.59141361097100 | 10.40775814554900 | h |
| -8.28987632293700 | -2.22571251636500 | 6.15929778710300 | h |
| -9.31985690193300 | 0.97053800672800 | 5.95506017578600 | h |
| -2.54051972065500 | 2.81218653104800 | 10.66769822558900 | h |
| -4.28743146247900 | 4.46698538991500 | 8.31565038439400 | h |
| 3.93617623075500 | 10.42061451979000 | -2.50286179940400 | h |
| 5.68581715180300 | 8.81743812222600 | -0.11840084819700 | h |
| -8.98761196339200 | 5.82649416152400 | -2.95675201203700 | h |
| -7.46778367047100 | 7.53145970079200 | -0.48783549202200 | h |
| -4.38063720225600 | 5.44099877870600 | -7.68071877981100 | h |
| -2.29375978330700 | 8.08038461164700 | -7.66687698858300 | h |
| 8.62802478579700 | 3.48308692227400 | -5.42356873664500 | h |
| 10.01808662200100 | 4.54467792346200 | -2.55077777144300 | h |
| -9.99722798732300 | -4.16289743970800 | -2.35664805904300 | h |
| -8.77968376671300 | -3.19995517870100 | -5.34991225015500 | h |
| -3.89165168415200 | -7.91141776652000 | 0.07792297411700 | h |
| -3.59375846204300 | -10.04735205328300 | -2.51529112930900 | h |
| 2.75925684902800 | -7.59622826514300 | -8.15876700785300 | h |
| 4.60697431681600 | -4.78896162999400 | -7.99397852654900 | h |

Struktur von $\text{Mn}_2\text{W}(\text{HOxol})_6^-$

Anzahl der Atome: 93

Spinzentren: Mn(1), Mn(2), W(3)

optimiert mit GAUSSIAN09/TURBOMOLE6.5

| | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|----|
| -7.10632543769000 | 0.49668676902800 | 0.08316321314200 | mn |
| 6.86886755692300 | -0.71019368144200 | 0.00742058288600 | mn |
| -0.09791692731900 | 0.05493192177600 | -0.02242206677300 | w |
| -4.63224576349300 | 2.76324806397700 | -1.95750063145000 | n |
| -4.96571281402900 | -2.54849557553300 | -1.05301352139200 | n |
| -4.68359113889600 | 0.87600105833800 | 3.10368023101400 | n |
| 4.85703915415400 | 2.56385549431300 | -0.56842824052000 | n |
| 4.33465389325500 | -2.43781560613900 | -2.38760255673400 | n |
| 4.41661070996300 | -1.48589677177300 | 2.92202415722600 | n |
| -8.76436849204500 | 3.62871417910500 | 0.43068996195300 | o |
| -0.65780407067800 | 5.27901949780500 | -6.38788132310800 | o |
| -0.86665402592500 | 3.83424017388900 | -5.21867671285800 | h |
| -2.26176484388900 | 2.06988330415000 | -2.68012378743700 | o |
| -9.06091234799300 | -0.57035328087800 | -2.68248512096600 | o |
| -1.56636220004800 | -8.02142704832900 | -1.16938853076000 | o |
| -1.60273994417400 | -6.28274399646900 | -0.48336199715700 | h |
| -2.58640866102600 | -3.03754510460100 | -0.20184163766500 | o |
| -9.01966941229000 | -1.19113819453400 | 2.55832237548100 | o |
| -0.69960929650200 | 3.25741606999000 | 7.57317508782900 | o |
| -0.89666445337100 | 2.94377987534500 | 5.73998248142600 | h |
| -2.23687025218500 | 1.66173225125500 | 2.91157345760100 | o |
| 8.91940971751000 | 0.76905822451000 | -2.47495522441400 | o |
| 7.46244837273500 | 9.50453508427700 | 0.11737568578500 | o |
| 8.25465417917600 | 10.12509613205800 | -1.42126914243400 | h |
| 2.47172056914400 | 3.01853026732400 | 0.23695340313300 | o |
| 8.37172856382900 | -3.92294513416600 | -0.18777537876000 | o |
| 0.40812065290700 | -3.79934626853400 | -7.31798677059700 | o |
| 0.68454945395600 | -2.62945402301800 | -5.88557759628400 | h |
| 2.02604783384900 | -1.46905744167000 | -3.00882836294800 | o |
| 8.84697359479200 | 0.41261915861400 | 2.72545275688000 | o |
| 0.30375651276000 | -4.41373781612400 | 6.93584475480000 | o |
| 0.53102564959700 | -3.82430240735100 | 5.17661778987200 | h |
| 1.93402333126900 | -2.10144056484200 | 2.60589947105900 | o |
| -8.11728335636600 | 5.40694703567600 | -1.39606833148200 | c |

| | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|---|
| -5.50688974368000 | 4.99235422112800 | -2.47060739347700 | c |
| -4.18709246004700 | 7.08161387174100 | -3.86842103493900 | c |
| -2.64405822778600 | 7.82332170815300 | -2.67153688000800 | h |
| -5.56832606325700 | 8.62741902503700 | -4.09046239230900 | h |
| -3.06403207763200 | 6.45113186484800 | -6.48562168446600 | c |
| -8.57506963145300 | -3.01682913220800 | -3.52828588302700 | c |
| -5.99816300150400 | -3.96228802739100 | -2.76776365338000 | c |
| -4.85520604712800 | -6.23454185844500 | -4.02485663401400 | c |
| -3.23158920187000 | -5.61954538139300 | -5.19274796440700 | h |
| -6.29041640918200 | -6.98749852465700 | -5.33744460834900 | h |
| -3.97604684730000 | -8.40470115172200 | -2.28445767126500 | c |
| -8.30793086911900 | -0.69901117298300 | 5.04536455473200 | c |
| -5.62477789552600 | 0.22818364933200 | 5.27148409966800 | c |
| -4.30148189366300 | 0.23080804900100 | 7.77971954672200 | c |
| -2.81742056174200 | -1.24589464408900 | 7.75864888174600 | h |
| -5.70807847196700 | -0.35008066191500 | 9.20473598412600 | h |
| -3.10432682665800 | 2.74473831188800 | 8.64639673643900 | c |
| 8.60730594022500 | 3.37929645418900 | -2.74715637355100 | c |
| 6.02495818101900 | 4.23985769091100 | -1.92970051563600 | c |
| 4.89118021840700 | 6.72483079456100 | -2.65502981136100 | c |
| 2.90880805439700 | 6.41567493852500 | -3.22389702039600 | h |
| 5.89054691711300 | 7.47193776457500 | -4.32773767311600 | h |
| 4.95371057103200 | 8.71528522387200 | -0.54409051379200 | c |
| 7.59389642846100 | -5.39130072607900 | -2.23042197655500 | c |
| 5.04798466222500 | -4.61854297227200 | -3.24747090399200 | c |
| 3.58807290520800 | -6.34706776153700 | -4.95807962700100 | c |
| 1.93544750727000 | -7.08888840221100 | -3.90927310820800 | h |
| 4.82437342484400 | -7.97581651073600 | -5.36619015778800 | h |
| 2.66257793900500 | -5.24261305514900 | -7.49466637588400 | c |
| 8.09034001488400 | -0.43640280915000 | 5.10057525873600 | c |
| 5.36158381703900 | -1.24453306154400 | 5.16953617733500 | c |
| 4.00167879637800 | -1.58439838258900 | 7.63565769977200 | c |
| 2.56150265492600 | -0.07763929593800 | 7.82673499103900 | h |
| 5.40127894798100 | -1.27468096312500 | 9.14895956594400 | h |
| 2.71173636879600 | -4.16177631622100 | 8.09059548932600 | c |
| -8.48522803326000 | -2.43420230745600 | 6.21888163520000 | h |
| -9.57176680541000 | 0.73599432103900 | 5.93999514718200 | h |
| -8.18064075568700 | 7.34783880010500 | -0.58792200567100 | h |
| -9.48790756664100 | 5.40434257023300 | -3.00271190881500 | h |

| | | | |
|--------------------|--------------------|-------------------|---|
| -4.45063116118100 | 4.31070601606700 | 8.28420505232800 | h |
| -2.81429095114500 | 2.64441394609000 | 10.70626995851300 | h |
| 8.35170435259000 | 1.07649937663700 | 6.53711584174400 | h |
| 9.27040773379900 | -2.06160750164400 | 5.75030562840500 | h |
| 2.40073042384600 | -4.37742178507900 | 10.13867754917000 | h |
| 4.00638733339600 | -5.69820728212500 | 7.49339392709800 | h |
| -3.81665371544200 | -10.13303994446200 | -3.43581331068900 | h |
| -5.44079143984300 | -8.76042586040700 | -0.82849454103100 | h |
| 8.98364573236400 | -5.30380936852200 | -3.81718102815300 | h |
| 7.47702783721900 | -7.41621882639200 | -1.67742520610300 | h |
| 4.21027249134900 | -4.13340511714000 | -8.37213904856100 | h |
| 2.23967591461500 | -6.83064820788600 | -8.77408240940100 | h |
| -8.70028289310100 | -3.10881066538900 | -5.62574952577200 | h |
| -10.01185800135900 | -4.38331719499400 | -2.80487272492600 | h |
| 10.04136335550700 | 4.44775096611500 | -1.63197108604700 | h |
| 8.88558575852200 | 3.93448014123500 | -4.75533394442000 | h |
| 4.12563706014500 | 7.93854409858200 | 1.19158180273100 | h |
| 3.79448582112100 | 10.35391433889900 | -1.13762484043600 | h |
| -2.80370579951900 | 8.23586398682600 | -7.52656374574600 | h |
| -4.44295576535900 | 5.29704160747300 | -7.56192707788000 | h |

Struktur von $\text{Mn}_2\text{Re}(\text{HOxol})_6$

Anzahl der Atome: 93

Spinzentren: Mn(1), Mn(2), Re(69)

optimiert mit GAUSSIAN09/TURBOMOLE6.5

| | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|----|
| 7.01116812657200 | -0.57981385959000 | -0.12538343224000 | mn |
| -6.77441700845700 | 0.75623838678100 | 0.19637187410000 | mn |
| 4.57147118508100 | -1.66427976799200 | -2.93073557857100 | n |
| 4.95841765258300 | 2.65606610228200 | 0.15752199122800 | n |
| 4.57652414632000 | -2.16247880790200 | 2.39118592080300 | n |
| -4.79190359919700 | -1.95216648383700 | -1.68658224474600 | n |
| -4.20372731559300 | 3.28897751369200 | -1.14714985450600 | n |
| -4.39193593603700 | 0.13229820618400 | 3.15606454484100 | n |
| 8.59899854040800 | -3.53159246354700 | -1.14137401728800 | o |
| 0.29349704930600 | -2.20219359148500 | -7.82734589779300 | o |
| 0.49309347414900 | -1.31653654934200 | -6.20556649764900 | h |
| 2.21022775200800 | -0.65493533699400 | -3.25734594358100 | o |
| 8.99563779054000 | 1.51326514845400 | -2.11087843815800 | o |
| 1.49756296752700 | 7.69899465325900 | 2.41882152546900 | o |
| 1.47848604802800 | 5.84239329380700 | 2.35220803421000 | h |
| 2.56082257757000 | 2.73361001513000 | 1.13590775860200 | o |
| 8.89071636698600 | -0.16787855491100 | 2.79689137712600 | o |
| 0.37372985850600 | -6.15100957566600 | 5.36341512022400 | o |
| 0.58194479840300 | -5.16621254182000 | 3.80116741174400 | h |
| 2.11135092802800 | -2.73654797606300 | 1.81995072134700 | o |
| -8.76030142604700 | 0.50324701890800 | -2.67386606227700 | o |
| -7.41773586932900 | -8.55143414023100 | -3.07154908190900 | o |
| -8.29821492848800 | -8.96527899067200 | -4.63117565763700 | h |
| -2.39852402009300 | -2.73020661737200 | -1.09873851493100 | o |
| -8.23286231490300 | 3.71736834170600 | 1.37595481756900 | o |
| -0.00705280799500 | 6.60953650283300 | -4.88150529902500 | o |
| -0.31646585154000 | 4.90644696706100 | -4.20592751728700 | h |
| -1.87523608157400 | 2.61171155667800 | -2.08335807866400 | o |
| -8.78722247541200 | -1.38561688311400 | 2.09627086028700 | o |
| -0.19670504746200 | 0.87656881304800 | 8.09100844624300 | o |
| -0.38171135267300 | 1.23191963871400 | 6.27716852072500 | h |
| -1.88212157764000 | 0.80585651914400 | 3.13587449946000 | o |
| 8.03438027022600 | -4.24941681073300 | -3.62186493386200 | c |
| 5.44355023887500 | -3.38025762655800 | -4.44171754165800 | c |

| | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|----|
| 4.19749068153000 | -4.56557052795200 | -6.69912926495100 | c |
| 2.85629874398000 | -6.01632429722400 | -6.01996713118500 | h |
| 5.68971188933300 | -5.59452046449100 | -7.72851424488200 | h |
| 2.78458311557400 | -2.84544850946500 | -8.58364952461000 | c |
| 8.61916642463300 | 4.10717969952000 | -1.73633143878500 | c |
| 6.04712039641500 | 4.68987557501000 | -0.66397911809300 | c |
| 4.99788735897800 | 7.31962915205000 | -0.71788753307400 | c |
| 3.44632677831400 | 7.38321910378000 | -2.12393035566600 | h |
| 6.50883547754500 | 8.56026293279700 | -1.43607223576700 | h |
| 4.00780407554500 | 8.42719051072100 | 1.79756284134000 | c |
| 8.18706092749500 | -1.73207970649500 | 4.81314611415300 | c |
| 5.48706294016200 | -2.61495025466800 | 4.61900488953100 | c |
| 4.15298854078600 | -3.74706079876900 | 6.84453440638300 | c |
| 2.74133686190600 | -2.36272538496400 | 7.53614397853600 | h |
| 5.57095844750400 | -3.96277891153000 | 8.35501285712700 | h |
| 2.82302080396900 | -6.31784227042000 | 6.45500393296000 | c |
| -8.54644974057500 | -1.82529379460600 | -3.93218110966400 | c |
| -5.98958043446300 | -3.00402573220100 | -3.54716789973000 | c |
| -4.97240813604700 | -5.11613048492100 | -5.11753121832400 | c |
| -3.02761049088500 | -4.64296166066000 | -5.70855777594000 | h |
| -6.11225608134600 | -5.28116919020900 | -6.85298334574400 | h |
| -4.94796869696900 | -7.67419380203000 | -3.72674630289700 | c |
| -7.44403143484800 | 5.91943843211000 | 0.14279591114900 | c |
| -4.87627001908700 | 5.64133801747000 | -1.05737699626200 | c |
| -3.39543468391300 | 7.91368266960400 | -1.87204697549400 | c |
| -1.80790306323100 | 8.17618019312700 | -0.53108592221200 | h |
| -4.64765551873700 | 9.56237712529000 | -1.64405070912400 | h |
| -2.32669976019400 | 7.93492945183500 | -4.58950622386800 | c |
| -8.08992357973000 | -1.66270108256600 | 4.63102907146300 | c |
| -5.35682283011600 | -1.01310340161000 | 5.09255386657900 | c |
| -4.05455632594300 | -1.77048313354000 | 7.49076481498200 | c |
| -2.68501338666100 | -3.29005352160900 | 7.04998527913900 | h |
| -5.50538986273900 | -2.61058797676600 | 8.72647470473200 | h |
| -2.66926195222500 | 0.32160035109000 | 8.98618585973500 | c |
| 0.10377610242300 | -0.01793535916400 | -0.06237683959900 | re |
| 8.41662393618500 | -0.70600301204700 | 6.62637071108300 | h |
| 9.42736055851500 | -3.42824437172800 | 4.92586962434600 | h |
| 8.12796481097700 | -6.33627857871300 | -3.80115831135200 | h |
| 9.44218263329400 | -3.46994186597700 | -4.97989163777500 | h |

| | | | |
|-------------------|-------------------|--------------------|---|
| 4.06345717181400 | -7.58960269335700 | 5.34826128414600 | h |
| 2.55870978969600 | -7.18591925526200 | 8.32504072269700 | h |
| -8.40675227265700 | -3.64172908468000 | 5.24742409734300 | h |
| -9.27348562574900 | -0.45346960399600 | 5.88296913741200 | h |
| -2.43352456980800 | -0.34355269030500 | 10.94155922508600 | h |
| -3.85552515208200 | 2.04357279469400 | 9.05230202236100 | h |
| 3.97310600545400 | 10.49718321349000 | 1.61104722396500 | h |
| 5.33799511991800 | 7.96254275196300 | 3.34424450848000 | h |
| -8.81017168234100 | 6.48449617938600 | -1.35560201739600 | h |
| -7.36461526194100 | 7.51319824401900 | 1.50309721841600 | h |
| -3.77659062976600 | 7.22925831625600 | -5.92332006783700 | h |
| -1.92605721670900 | 9.90985235875800 | -5.09963652591400 | h |
| 8.82514487519500 | 5.13046654384200 | -3.55388366514700 | h |
| 10.07097992058700 | 4.90281178953500 | -0.43669939117800 | h |
| -9.99732460852000 | -3.19189651831700 | -3.26048854900400 | h |
| -8.86823994024100 | -1.55181877810700 | -5.98376151908400 | h |
| -3.91356063610600 | -7.49580991181100 | -1.93734076425500 | h |
| -3.93838732090200 | -9.06401635757100 | -4.91685397038200 | h |
| 2.59320470768300 | -3.88868087514600 | -10.37128651838500 | h |
| 3.93431807405600 | -1.14222991513500 | -8.97503786434200 | h |

Struktur von $\text{Mo}_2\text{Mn}(\text{HOxol})_6^{2-}$

Anzahl der Atome: 93

Spinzentren: Mo(1), Mo(2), Mn(3)

| | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|----|
| 7.11929297027900 | 0.38050556911200 | -0.10967645043300 | mo |
| -7.15556050588000 | -0.23074487213400 | -0.16701625180500 | mo |
| -0.02922599796300 | -0.01556612398200 | 0.15388406735500 | mn |
| 4.88127207477100 | -1.60271117501300 | 2.71996988957300 | n |
| 4.75179546717300 | -1.51789133538600 | -2.80741752917700 | n |
| 4.53309361238900 | 3.51979425192900 | 0.06802649446200 | n |
| -4.92229991053100 | -0.15774447359700 | 3.32824821937100 | n |
| -4.59665752773700 | -2.87029485569400 | -1.88480503852300 | n |
| -4.83569902745000 | 2.90408977045500 | -1.27410336336500 | n |
| 9.30367569743500 | 0.40546710897300 | 2.90829902726200 | o |
| 1.72468295864200 | -6.22578725991300 | 5.63404643271700 | o |
| 1.76750147990700 | -4.96611598928800 | 4.22252985636100 | h |
| 2.50725092608000 | -2.41632958836200 | 2.32420425523900 | o |
| 9.28546790650000 | -2.57588179035700 | -1.40977728103600 | o |
| 1.16370274461400 | -2.21629200945300 | -7.89051246329200 | o |
| 1.40140321830800 | -1.39498915309000 | -6.19591036088600 | h |
| 2.40676749254600 | -0.64758413029400 | -3.22591926038100 | o |
| 8.82029177698500 | 2.99001983458200 | -2.31181685428300 | o |
| 0.92603479578700 | 8.05465870104600 | 2.48529314220400 | o |
| 1.20311325463700 | 6.19352093491200 | 2.22297482190300 | h |
| 2.25515355814400 | 3.36090177076700 | 1.16715250297600 | o |
| -9.32129733061200 | -1.98076800591600 | 2.30575073329800 | o |
| -0.71502155401200 | 0.47853852484800 | 8.10316085950300 | o |
| -1.05679630937100 | 0.85860951670200 | 6.27818244773300 | h |
| -2.54700223924400 | 0.71439498946600 | 3.39894736039800 | o |
| -8.97366058409100 | -1.15536556067600 | -3.38297908079700 | o |
| -0.93459877769400 | -7.92768143787900 | -2.65851731708000 | o |
| -1.21143391135200 | -6.27618210865600 | -1.76646559774400 | h |
| -2.29341103186700 | -3.35322440184000 | -0.94937611622400 | o |
| -9.31584189248500 | 2.93205894974900 | 0.59472305806600 | o |
| -1.34859245372300 | 6.45253750927800 | -5.08248336789100 | o |
| -1.55723565745900 | 4.79474677586500 | -4.18453540577000 | h |
| -2.51078466134900 | 2.44891357741900 | -2.17653658989800 | o |
| 8.53756626237100 | -0.80040130440000 | 5.13935074906100 | c |
| 5.90455901823500 | -1.84486115050900 | 4.96117956859700 | c |

| | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|---|
| 4.62774625120600 | -2.91745191234900 | 7.25306812657800 | c |
| 2.90634896888200 | -1.79693261769400 | 7.65764465577600 | h |
| 5.92435414293700 | -2.66339239765300 | 8.87002251107300 | h |
| 3.89949389287300 | -5.73561889893000 | 7.11026655685400 | c |
| 8.29837236411200 | -4.16660691891000 | -3.24183778104400 | c |
| 5.63144528540400 | -3.50911151011100 | -3.96587078743000 | c |
| 4.18412478569100 | -5.12178218988000 | -5.78985349690200 | c |
| 2.51967107816800 | -5.93566688901100 | -4.81807715752200 | h |
| 5.41904267152100 | -6.71962274297800 | -6.31873795554500 | h |
| 3.28768178828800 | -3.80816101033500 | -8.23107325215500 | c |
| 7.79303403472500 | 5.41319369104700 | -2.33677664535300 | c |
| 5.27205090522300 | 5.60866580990200 | -1.04181013688600 | c |
| 3.74905753253200 | 7.98867637306500 | -1.26006558154000 | c |
| 2.02939477248000 | 7.58304140159200 | -2.38426898066100 | h |
| 4.88239664866200 | 9.35391355262100 | -2.36037286613800 | h |
| 2.95926521724600 | 9.26154183335700 | 1.23992805721700 | c |
| -8.67771080683500 | -2.00122355851400 | 4.86888669418000 | c |
| -6.05490338999200 | -1.01057465036900 | 5.35723056601300 | c |
| -5.14998268209500 | -0.95631306171300 | 8.05131099545700 | c |
| -6.35097011397400 | -2.29693616588100 | 9.11471128630300 | h |
| -5.53738249222000 | 0.93693645610000 | 8.85922577782000 | h |
| -2.36484298925300 | -1.57053462885500 | 8.62013362073000 | c |
| -7.93506879689600 | -3.07755469029300 | -4.85317612301600 | c |
| -5.37118564256500 | -3.93662633294700 | -3.98569495619000 | c |
| -3.86043654783700 | -5.72177367546900 | -5.58537552057200 | c |
| -2.16676048736300 | -4.71745380488200 | -6.29842134845000 | h |
| -5.02517356314400 | -6.20226210517300 | -7.25018063866700 | h |
| -3.01201141552000 | -8.20449139913700 | -4.31534495396000 | c |
| -8.36143454825700 | 5.29409813219700 | -0.00142455212800 | c |
| -5.71788480665700 | 5.19474801761200 | -1.03264078014600 | c |
| -4.28884998318300 | 7.57111707698700 | -1.60624566593200 | c |
| -2.59367164407000 | 7.66543317835200 | -0.38359939854400 | h |
| -5.51372530908200 | 9.17430916327900 | -1.07037621241100 | h |
| -3.46160363035100 | 7.93455532903400 | -4.37641167795200 | c |
| 7.53769494472200 | 6.07686104684000 | -4.31847309928100 | h |
| 9.12203006250000 | 6.79314560932700 | -1.45296119951800 | h |
| 8.62704161113600 | 0.55201430807300 | 6.74919437215200 | h |
| 9.88296632665800 | -2.35112372708800 | 5.61415497584400 | h |
| 4.64728006358500 | 9.41022093051400 | 2.48591941694100 | h |

| | | | |
|--------------------|-------------------|-------------------|---|
| 2.34650472174300 | 11.21397174655000 | 0.81412242416000 | h |
| -8.34131483326700 | 6.57094186008000 | 1.68501480173400 | h |
| -9.57851624558100 | 6.28796912419000 | -1.42187311194900 | h |
| -2.92318030279700 | 9.93594402151000 | -4.64752263801100 | h |
| -5.10809110965900 | 7.56829984577600 | -5.63083419170600 | h |
| 2.73518380522700 | -5.28035861665000 | -9.60840436380900 | h |
| 4.90396099229800 | -2.75931859531000 | -9.07152961679600 | h |
| -9.22771164492900 | -4.74327457374800 | -4.91241798482300 | h |
| -7.75055224935000 | -2.44466155015700 | -6.85241131092100 | h |
| -4.66525428893600 | -9.06722671557000 | -3.34269852593600 | h |
| -2.42618072959200 | -9.53812562385600 | -5.81400134364300 | h |
| 8.30888372999500 | -6.18181895164100 | -2.60111887942800 | h |
| 9.47852435090500 | -4.14517425683200 | -4.99941539789400 | h |
| -10.07103373928600 | -0.86122265112000 | 5.96724069266600 | h |
| -8.81644056731100 | -3.96185314643100 | 5.62314917349400 | h |
| -1.79022249586200 | -3.30497006469200 | 7.59937966259100 | h |
| -2.20280790666600 | -1.95941501871600 | 10.66431146589000 | h |
| 3.49276440073400 | -6.41051397857000 | 9.04772593448600 | h |
| 5.55831673628100 | -6.82842995439100 | 6.41787394570900 | h |

Struktur von $\text{Mo}_2\text{Mo}(\text{HOxol})_6^{3-}$

Anzahl der Atome: 93

Spinzentren: Mo(1), Mo(2), Mo(3)

| | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|----|
| 7.01828058124100 | 0.22351970514700 | 0.02473343164400 | mo |
| -7.05997788759700 | -0.15179738002100 | -0.05340892328600 | mo |
| -0.03165416846400 | -0.00103383707600 | 0.06372271874200 | mo |
| 4.80949930226200 | -2.48691448882500 | 1.99237992356200 | n |
| 4.69797511652300 | -0.31652810350300 | -3.18341159874100 | n |
| 4.61337181436100 | 3.15964373386800 | 1.26908114849000 | n |
| -4.81106823234400 | -1.11700226327300 | 3.14941745433500 | n |
| -4.67292539511700 | -2.14960646275100 | -2.54180740904500 | n |
| -4.80325174770400 | 3.12112286669700 | -0.50789343458400 | n |
| 9.19899639959200 | -0.52314282487100 | 3.16991376673100 | o |
| 1.45850881350000 | -7.76218989455900 | 3.15029254717400 | o |
| 1.50708079928600 | -6.07440903563300 | 2.29759888486400 | h |
| 2.30784342177000 | -2.99626371237700 | 1.46554858877000 | o |
| 9.19740703133100 | -2.11876923114100 | -2.22653011766400 | o |
| 1.10994885854900 | 0.87317351897900 | -8.23644126550400 | o |
| 1.28923353002900 | 0.93499138854100 | -6.34936655932400 | h |
| 2.18948783002200 | 0.39717693833900 | -3.28405956201300 | o |
| 9.03548788681300 | 3.43383132983600 | -0.92131535841800 | o |
| 0.98062926146100 | 6.75526795795100 | 4.97022687849300 | o |
| 1.20798792703200 | 5.10593493504600 | 4.05784385403900 | h |
| 2.14658463158100 | 2.77897104876200 | 2.03618020438600 | o |
| -9.17043344270600 | -2.94136094678300 | 1.65282123924300 | o |
| -0.47105773491800 | -2.06395733511600 | 7.84238515491600 | o |
| -0.76963725058800 | -1.18949561976600 | 6.19019086438600 | h |
| -2.32140355020600 | -0.43786819231000 | 3.40427464003600 | o |
| -9.14729505547400 | -0.21285250277200 | -3.35243957939500 | o |
| -0.97549535831900 | -6.63537651883400 | -5.02561590345700 | o |
| -1.21343996927200 | -5.31806027677800 | -3.68158009705200 | h |
| -2.19100763261400 | -2.73635123557400 | -1.98716507498100 | o |
| -9.25594616931900 | 2.64838652807600 | 1.59139190862000 | o |
| -1.31921307164300 | 7.69167485915600 | -3.12198013690900 | o |
| -1.46691059774100 | 5.85879331170500 | -2.65536405220900 | h |
| -2.31131482827600 | 3.05439658935700 | -1.27979082298200 | o |
| 8.52761524643400 | -2.69446476088700 | 4.47177791056100 | c |
| 5.85386407254700 | -3.58561090166800 | 3.95451289038200 | c |

| | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|---|
| 4.57081577019200 | -5.38166427340900 | 5.73443398240100 | c |
| 2.92174825470600 | -4.42692390753400 | 6.60127935803700 | h |
| 5.92380443657600 | -5.79291489557100 | 7.27386185101100 | h |
| 3.69776945952600 | -7.91756224100100 | 4.60258458105700 | c |
| 8.30230455414700 | -2.52515969008200 | -4.65114189067200 | c |
| 5.59659430444600 | -1.68250273285700 | -5.05054419019600 | c |
| 4.10788061496200 | -2.60462813946900 | -7.28118637351800 | c |
| 2.45796567592500 | -3.70530146394400 | -6.61466765270400 | h |
| 5.33319152038300 | -3.92672281323800 | -8.33868837215200 | h |
| 3.17832465161600 | -0.56332388406000 | -9.13466625124800 | c |
| 8.06830463216400 | 5.69391392509900 | -0.02273699404000 | c |
| 5.40582237720200 | 5.49774141882500 | 1.01010697397800 | c |
| 3.83271157373300 | 7.82476095451100 | 1.40328365668800 | c |
| 2.14780846055700 | 7.74558628987000 | 0.16492804184800 | h |
| 4.97409176957200 | 9.45701042445800 | 0.76992098847200 | h |
| 2.96076348137300 | 8.34367817367400 | 4.13073645518100 | c |
| -8.59987841275100 | -3.26222607158800 | 4.18645071456900 | c |
| -5.93993311607100 | -2.45053027158600 | 4.91060963431600 | c |
| -5.00213080729600 | -3.11789043560100 | 7.50751812190000 | c |
| -6.29264720682600 | -4.59352004574500 | 8.23883724088600 | h |
| -5.22374064194100 | -1.46450141987500 | 8.77757324620400 | h |
| -2.26639959366100 | -4.05385064565400 | 7.82851632745200 | c |
| -8.17173969741800 | -1.67629032164700 | -5.29183070746500 | c |
| -5.48993048269000 | -2.57219539134000 | -4.84808589733300 | c |
| -3.93571364225700 | -3.57887280828100 | -6.99593530887200 | c |
| -2.28020472984700 | -2.33677636310700 | -7.30379229102200 | h |
| -5.11288050595400 | -3.45655605738800 | -8.71870298279900 | h |
| -3.00468511396300 | -6.32358475837800 | -6.73695231788900 | c |
| -8.39107479240300 | 5.09812040285100 | 1.29941354075100 | c |
| -5.71404023713300 | 5.28167028597200 | 0.30420563766700 | c |
| -4.25161811544800 | 7.70048117152000 | 0.53797749188100 | c |
| -2.57412446831500 | 7.38866559832200 | 1.74894496853100 | h |
| -5.47591564364200 | 9.06848104643300 | 1.53680622089600 | h |
| -3.38373196416100 | 8.92494572347600 | -1.95486184454300 | c |
| 8.01541365924900 | 7.17234364899600 | -1.54142657098700 | h |
| 9.30581933978300 | 6.52942725634300 | 1.49178141531100 | h |
| 8.67344125193200 | -2.40981727629400 | 6.56552174339600 | h |
| 9.85190411941400 | -4.30375353340800 | 4.05104186055300 | h |
| 4.63326900521700 | 8.21444476126000 | 5.40361179097200 | h |

| | | | |
|-------------------|-------------------|--------------------|---|
| 2.26205726372500 | 10.31713119142900 | 4.24094229202300 | h |
| -8.41597366413200 | 6.15780105020700 | 3.13716828084800 | h |
| -9.65294246196300 | 6.23271210396200 | 0.01642314585700 | h |
| -2.78441267454300 | 10.89346668421600 | -1.55487546167800 | h |
| -5.03683392373500 | 9.04043583496000 | -3.25407378977800 | h |
| 2.55870037095300 | -1.50293142033300 | -10.90309684886900 | h |
| 4.80508864092800 | 0.67561922445600 | -9.63691290470400 | h |
| -9.38550845450800 | -3.38046740587000 | -5.67173204167700 | h |
| -8.15370284033200 | -0.61722212117600 | -7.12858253068400 | h |
| -4.64166548533400 | -7.53923879483500 | -6.21082454497000 | h |
| -2.33693045131900 | -6.97878167045100 | -8.61267079874500 | h |
| 8.37267392855200 | -4.57957767808900 | -5.17048909539800 | h |
| 9.51718662968900 | -1.56487714131500 | -6.10940197773200 | h |
| -9.96392547018800 | -2.21384632084500 | 5.43617626854100 | h |
| -8.78704685256000 | -5.29308144988400 | 4.76048534255400 | h |
| -1.82631773028100 | -5.48303325405200 | 6.36302184993700 | h |
| -2.11809895613400 | -4.98914063325100 | 9.69231439396800 | h |
| 3.31293436606800 | -9.24878665416800 | 6.17468496909000 | h |
| 5.28182805846600 | -8.73473035072800 | 3.48224985951000 | h |

Struktur von $\text{Mo}_2\text{W}(\text{HOxol})_6^{3-}$

Anzahl der Atome: 93

Spinzentren: Mo(1), Mo(2), W(3)

| | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|----|
| 7.04840099427100 | 0.22789405426400 | 0.00859563028400 | mo |
| -7.08733771427900 | -0.14194369913500 | -0.05171065926600 | mo |
| -0.03032375466600 | -0.00519922095000 | 0.06583383054500 | w |
| 4.84467728263600 | -2.46841122401300 | 2.00008898725600 | n |
| 4.71883551913700 | -0.33582094002900 | -3.18948199795100 | n |
| 4.64111083991300 | 3.16654551897700 | 1.24376388315800 | n |
| -4.83603700866200 | -1.11405521540200 | 3.14758656193900 | n |
| -4.70275497052500 | -2.15195978635100 | -2.53391891819400 | n |
| -4.82160023467700 | 3.12413227682800 | -0.51489357508700 | n |
| 9.24269649011900 | -0.51137452137100 | 3.14625082504800 | o |
| 1.51528074093400 | -7.75323156706300 | 3.18379736233300 | o |
| 1.55079819183000 | -6.06567541303500 | 2.33427777194100 | h |
| 2.32314848928100 | -2.96009136373600 | 1.51266589103900 | o |
| 9.22707348685300 | -2.11627880226100 | -2.24192108034900 | o |
| 1.11789952619400 | 0.82113088923800 | -8.25080141013200 | o |
| 1.29209790183400 | 0.88683777504400 | -6.36538701677500 | h |
| 2.19061617893100 | 0.34213332657200 | -3.28191665688400 | o |
| 9.06186570264300 | 3.43850515892600 | -0.94624834547700 | o |
| 1.01358061770700 | 6.77739148700500 | 4.94883138060500 | o |
| 1.23050766493600 | 5.12970388962600 | 4.03495998193600 | h |
| 2.15572283203000 | 2.79597528514300 | 1.98943248654300 | o |
| -9.21191700347900 | -2.90929444166500 | 1.67240326181600 | o |
| -0.48827403064800 | -2.06727055305600 | 7.85062307423600 | o |
| -0.77232233875100 | -1.19192229111600 | 6.19892840849700 | h |
| -2.32488804504000 | -0.48044351021800 | 3.38320568964700 | o |
| -9.17637950199600 | -0.21990121618400 | -3.34991789033700 | o |
| -1.01619796916200 | -6.66784588900200 | -4.99976905621500 | o |
| -1.24089278740300 | -5.33734919751700 | -3.66924623202100 | h |
| -2.20117967583300 | -2.71575663055700 | -1.99713918109800 | o |
| -9.27864465341400 | 2.67290889453200 | 1.57578398794000 | o |
| -1.33364892858400 | 7.68631102364300 | -3.15838437196500 | o |
| -1.47493098519800 | 5.85850045815200 | -2.67850920887900 | h |
| -2.31064493064500 | 3.05236223745800 | -1.25597770784600 | o |
| 8.58489782241500 | -2.69135743954800 | 4.44246787814500 | c |
| 5.89955646319300 | -3.56739615047300 | 3.95859041279200 | c |

| | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|---|
| 4.61486380839200 | -5.34327719397600 | 5.75685818227400 | c |
| 2.95976641725800 | -4.38506050949600 | 6.60892826145800 | h |
| 5.96435678163000 | -5.73704623038200 | 7.30384591185400 | h |
| 3.74875917226500 | -7.89197421876300 | 4.64850052599500 | c |
| 8.33465456995400 | -2.51561999412600 | -4.66927019735000 | c |
| 5.61818271604800 | -1.70142426294600 | -5.05788950517800 | c |
| 4.12067302868500 | -2.64737189880800 | -7.27215365656800 | c |
| 2.47202479776200 | -3.73974063330500 | -6.58861749993600 | h |
| 5.34149772697700 | -3.97960021991400 | -8.32210160313000 | h |
| 3.18310342113900 | -0.62522835606000 | -9.14258280946500 | c |
| 8.10623896567400 | 5.69567948020900 | -0.02717638020900 | c |
| 5.43641887877500 | 5.50510541588200 | 0.98971039218100 | c |
| 3.86093166063200 | 7.83192064984800 | 1.37190089965900 | c |
| 2.17385907039200 | 7.74421291638500 | 0.13691944811900 | h |
| 4.99935479694200 | 9.46275680779600 | 0.72954190212800 | h |
| 2.99101232654300 | 8.36398429026400 | 4.09760502788400 | c |
| -8.64654317229400 | -3.20292377626300 | 4.21165306536400 | c |
| -5.96942490877000 | -2.43279975068000 | 4.92013009250900 | c |
| -5.02184483355800 | -3.11680182821600 | 7.50872765298100 | c |
| -6.31067647491800 | -4.59635555257000 | 8.23543250739600 | h |
| -5.23756564220500 | -1.47258136385500 | 8.79270705912900 | h |
| -2.28538109066300 | -4.05644225088100 | 7.81709154621300 | c |
| -8.21736686625100 | -1.72096444158400 | -5.26912657455100 | c |
| -5.52743808795900 | -2.59878120942100 | -4.83380544675400 | c |
| -3.97469919374500 | -3.61325682855200 | -6.97878391773400 | c |
| -2.31638037178500 | -2.37569012397300 | -7.29036278379000 | h |
| -5.15153464470800 | -3.49590025223500 | -8.70214137640500 | h |
| -3.04701848594400 | -6.35851171755100 | -6.71069607034200 | c |
| -8.41958482395800 | 5.12063287744300 | 1.24818332679700 | c |
| -5.73298197353800 | 5.29374977140300 | 0.27533030087000 | c |
| -4.26375597826500 | 7.70833484195900 | 0.50504071310500 | c |
| -2.58460192181000 | 7.39360713051200 | 1.71307384459700 | h |
| -5.48275111702700 | 9.08198420867700 | 1.50266340793600 | h |
| -3.39455544435200 | 8.92663783277300 | -1.99066738846900 | c |
| 8.07137095633300 | 7.19055308429400 | -1.52998942246800 | h |
| 9.34259483622600 | 6.50503806720300 | 1.50242651287500 | h |
| 8.76397333685400 | -2.42183606694600 | 6.53547991013500 | h |
| 9.89900403711500 | -4.29970035826100 | 3.98859135684900 | h |
| 4.66471597209800 | 8.24249006839400 | 5.36933017087600 | h |

| | | | |
|-------------------|-------------------|--------------------|---|
| 2.28995828316000 | 10.33707487252600 | 4.19858441508600 | h |
| -8.46580860479000 | 6.21233296692800 | 3.06659102647800 | h |
| -9.67378579843600 | 6.22696131245600 | -0.06675535112100 | h |
| -2.78990531157800 | 10.89441143546300 | -1.59509507593100 | h |
| -5.04795359477600 | 9.04300141668300 | -3.28907712966500 | h |
| 2.55659005853100 | -1.58255472309800 | -10.89901001345200 | h |
| 4.80708158971600 | 0.60953089263000 | -9.66292502967300 | h |
| -9.43064115260600 | -3.43575709575100 | -5.60045144634700 | h |
| -8.22194175051500 | -0.69952783712800 | -7.12697357628200 | h |
| -4.68484234554200 | -7.56955193260900 | -6.17736228675300 | h |
| -2.38208905370200 | -7.02211737531600 | -8.58441061693100 | h |
| 8.42883367921000 | -4.56532726223600 | -5.20299268385500 | h |
| 9.53781066609600 | -1.53053421880600 | -6.12071377040700 | h |
| -9.99061172745400 | -2.10873630638800 | 5.44342811945000 | h |
| -8.87366279879300 | -5.22085552276400 | 4.81505768754400 | h |
| -1.84465606058700 | -5.47066086782900 | 6.33791255511600 | h |
| -2.13538078314600 | -5.00966138290100 | 9.67144177636000 | h |
| 3.35814924279700 | -9.20800903422600 | 6.23204097018900 | h |
| 5.33720689526500 | -8.71875401719300 | 3.54189779485600 | h |

Struktur von $\text{Mo}_2\text{Re}(\text{HOxol})_6^{2-}$

Anzahl der Atome: 93

Spinzentren: Mo(1), Mo(2), Re(3)

| | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|----|
| 6.96748167162700 | 0.24385526852300 | 0.06106506673900 | mo |
| -7.00265812616500 | -0.17627502575700 | -0.06897573278500 | mo |
| -0.02726600154200 | 0.02685298014100 | 0.06347813827700 | re |
| 4.71765311832800 | -2.48147578409900 | 1.92972591380100 | n |
| 4.64219113170500 | -0.23574579799100 | -3.13243797699200 | n |
| 4.54129018782900 | 3.12993439044000 | 1.31412989614800 | n |
| -4.71580976206200 | -0.87040452016900 | 3.14670744305100 | n |
| -4.57827963267900 | -2.29537703101400 | -2.38089400151200 | n |
| -4.74353018579300 | 3.03809313646100 | -0.73154658535300 | n |
| 9.07437311649800 | -0.63440890381600 | 3.17146855881000 | o |
| 0.91278444426500 | -7.64404439487800 | 3.17330566238900 | o |
| 0.98688214766600 | -6.02777021483600 | 2.23784050929400 | h |
| 2.16040669204400 | -2.89463984968500 | 1.39284126265000 | o |
| 9.09818477998100 | -2.03206181808900 | -2.23489181563400 | o |
| 0.64214103116000 | 0.72981302992900 | -8.14423234582300 | o |
| 0.86419636035700 | 0.94945489422400 | -6.29724657508300 | h |
| 2.07910051537500 | 0.43809433770900 | -3.16627061455900 | o |
| 8.95018675100300 | 3.45677456454400 | -0.77082025157100 | o |
| 0.46690022396500 | 6.77028644361500 | 4.79696083264600 | o |
| 0.75179263636800 | 5.07788902976600 | 4.04340699915700 | h |
| 2.01559705693200 | 2.70083477832900 | 1.99660645040800 | o |
| -9.03141796765700 | -2.80880109670500 | 1.88594912465800 | o |
| -0.12184112163000 | -1.94242383125600 | 7.78793699683600 | o |
| -0.38674093944900 | -1.08392910447700 | 6.14622422083400 | h |
| -2.17691190898300 | -0.18776283635000 | 3.31844147262000 | o |
| -9.04051122561700 | -0.53583614189800 | -3.33058435242400 | o |
| -0.40630804139100 | -6.67881309083000 | -4.72996804937000 | o |
| -0.70823931319600 | -5.43124695089000 | -3.36551142248200 | h |
| -2.04065040714700 | -2.74514765725800 | -1.76420247632100 | o |
| -9.16705029101400 | 2.72178366734300 | 1.33084331610900 | o |
| -0.84495220091800 | 7.51456799478500 | -3.34257894888400 | o |
| -1.03740666873700 | 5.69405785615900 | -2.94444236465200 | h |
| -2.18966877222000 | 2.88768536448800 | -1.42114219826000 | o |
| 8.40967679693800 | -2.87672721130900 | 4.36190916129500 | c |
| 5.71943629521200 | -3.71426957716900 | 3.82883317927800 | c |

| | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|---|
| 4.45857286785600 | -5.61206866660900 | 5.51195846861300 | c |
| 2.93993525064200 | -4.65953383482100 | 6.59152702558500 | h |
| 5.89330247502200 | -6.23026069965800 | 6.89658612728800 | h |
| 3.35228225617700 | -7.98621323493700 | 4.23105571262500 | c |
| 8.22615325225200 | -2.35202750552500 | -4.68592950536600 | c |
| 5.50477457251600 | -1.54180362338700 | -5.05661261054400 | c |
| 4.04416236160000 | -2.41593690774400 | -7.32194344912900 | c |
| 2.50354279575200 | -3.69376003285000 | -6.71132608766600 | h |
| 5.35233676697100 | -3.56789533873200 | -8.47025590818300 | h |
| 2.92828606381300 | -0.34573347154100 | -9.04178449136600 | c |
| 7.97861429550900 | 5.70309877828500 | 0.17223084565100 | c |
| 5.29019964310400 | 5.48855165553600 | 1.13528470160500 | c |
| 3.72847670107100 | 7.81353386993100 | 1.56661245534300 | c |
| 2.14426252986500 | 7.85640368081800 | 0.20021273544300 | h |
| 4.94685354451900 | 9.44740742236500 | 1.11552515659000 | h |
| 2.66767581088000 | 8.20240411592500 | 4.25260667102500 | c |
| -8.43922665540700 | -2.92842204185600 | 4.43686285628400 | c |
| -5.78185700858400 | -2.03159473296000 | 5.05661632283000 | c |
| -4.76718863592200 | -2.43914715925600 | 7.67289983922600 | c |
| -6.18060816128300 | -3.60094850025900 | 8.67847311677000 | h |
| -4.68219060306100 | -0.60646044258800 | 8.67854242276500 | h |
| -2.15416021254300 | -3.68918618284100 | 7.98182631126200 | c |
| -8.05026086793300 | -2.14633775136700 | -5.14951408829800 | c |
| -5.34207469400300 | -2.93436600180000 | -4.65376749259600 | c |
| -3.79183616982100 | -4.09235983158500 | -6.72348082537200 | c |
| -2.25247080184100 | -2.78063837067700 | -7.26074766697400 | h |
| -5.04159804717900 | -4.25517055812300 | -8.38766974287100 | h |
| -2.64847325016000 | -6.72048273478100 | -6.19861419201800 | c |
| -8.32680381417700 | 5.15260781087200 | 0.83255392340200 | c |
| -5.62486664485600 | 5.27044254293400 | -0.10702375040600 | c |
| -4.18614299532300 | 7.71090779652000 | -0.03547174500500 | c |
| -2.61399755009200 | 7.55736161569700 | 1.33696538606100 | h |
| -5.49245219632100 | 9.15578712070700 | 0.71449172387400 | h |
| -3.12914676802400 | 8.68580821283600 | -2.56981443440200 | c |
| 7.97223969056600 | 7.21395788430700 | -1.30409514764500 | h |
| 9.17822009446700 | 6.47334102687200 | 1.74004232239700 | h |
| 8.58779337734600 | -2.70475052251200 | 6.45727652572700 | h |
| 9.70438613409900 | -4.46351442580400 | 3.81989172175400 | h |
| 4.19002716463700 | 7.81898480066500 | 5.64706639015500 | h |

| | | | |
|-------------------|-------------------|--------------------|---|
| 2.12884299222100 | 10.20869934761400 | 4.46401294064500 | h |
| -8.41319334253000 | 6.36578561203600 | 2.56054320188100 | h |
| -9.55905483621200 | 6.13369976388800 | -0.58594193413500 | h |
| -2.70620179457700 | 10.72056468600100 | -2.36838477753000 | h |
| -4.61503350859200 | 8.50404646791400 | -4.04214966657800 | h |
| 2.48652682022400 | -1.19700837200400 | -10.89649985392400 | h |
| 4.38715505465600 | 1.12864807880200 | -9.36782641666100 | h |
| -9.21837766837500 | -3.90240142122300 | -5.35044308334700 | h |
| -8.07725837317300 | -1.25020688748000 | -7.06228233250700 | h |
| -4.11395386834000 | -7.93941577249700 | -5.31884753816800 | h |
| -2.13495570442200 | -7.59238107378100 | -8.02482640920600 | h |
| 8.33890774023700 | -4.37525600678400 | -5.28184601997400 | h |
| 9.42047078032800 | -1.30009071398200 | -6.08590332474200 | h |
| -9.79486543650200 | -1.79647565292400 | 5.60690423862900 | h |
| -8.59377449407800 | -4.90616119366000 | 5.15959468098500 | h |
| -1.94529886358600 | -5.26443775495000 | 6.62019199636700 | h |
| -2.03820493065500 | -4.48663915021200 | 9.90540308828400 | h |
| 3.15035130546900 | -9.47740826466900 | 5.67736098145000 | h |
| 4.71506804751700 | -8.69111585843800 | 2.79869336168000 | h |

B. Energien der BS-Konfigurationen

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3+}$$

| | PBE | PBE0 |
|------|-------------------|-------------------|
| UUUU | -7574.99172975630 | -7620.93856388462 |
| DUUU | -7574.99438744291 | -7620.93925262185 |
| UUUD | -7574.99789534877 | -7620.94052693714 |
| UUDD | -7574.99640727371 | -7620.93990658902 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3+}$$

| | PBE | PBE0 |
|------|--------------------|--------------------|
| UUUU | -10507.74998718783 | -10507.99324504274 |
| DUUU | -10507.75465750730 | -10507.99450112754 |
| UUUD | -10507.76085476405 | -10507.99690470846 |
| UUDD | -10507.75813489571 | -10507.99571838306 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})\text{W}(\text{CN})_6]^{3+}$$

| | PBE | PBE0 |
|------|--------------------|--------------------|
| UUUU | -10507.74998718783 | -10507.99324504274 |
| DUUU | -10507.75465750730 | -10507.99450112754 |
| UUUD | -10507.76085476405 | -10507.99690470846 |
| UUDD | -10507.75813489571 | -10507.99571838306 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})\text{Re}(\text{CN})_6]^{4+}$$

| | PBE | PBE0 |
|------|--------------------|--------------------|
| UUUU | -23784.39141688661 | -23784.51022537996 |
| DUUU | -23784.39323066894 | -23784.51086869482 |
| UUUD | -23784.39559898365 | -23784.51194520220 |
| UUDD | -23784.39461923959 | -23784.51144110426 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Cr}(\text{CN})_6]$$

| | PBE | PBE0 |
|---------|--------------------|--------------------|
| UUUUUUU | -13548.47452283277 | -13548.78777978352 |
| DUUDUUU | -13548.47692886478 | -13548.78856967004 |
| UUUUUUD | -13548.47911324914 | -13548.78959604820 |
| UUDUDD | -13548.47844795776 | -13548.78917205078 |
| DUUUUUU | -13548.47573552717 | -13548.78817549091 |
| DUUUUUD | -13548.47879110840 | -13548.78938481474 |
| DDUDUUU | -13548.47770035036 | -13548.78887243387 |
| DDUUUUU | -13548.47651434024 | -13548.78847909280 |
| DDUUUUD | -13548.47804695047 | -13548.78908475267 |
| DDDUUUU | -13548.47687012264 | -13548.78869290539 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Mo}(\text{CN})_6]$$

| | PBE | PBE0 |
|---------|--------------------|--------------------|
| UUUUUUU | -16481.23055139173 | -16481.64550211494 |
| DUUDUUU | -16481.23426299335 | -16481.64696465150 |
| UUUUUUD | -16481.23895565804 | -16481.64929723458 |
| UUDUDD | -16481.23704972633 | -16481.64822237018 |
| DUUUUUU | -16481.23243284354 | -16481.64623734939 |
| DUUUUUD | -16481.23802032058 | -16481.64875982286 |
| DDUDUUU | -16481.23568717507 | -16481.64760090204 |
| DDUUUUU | -16481.23386661895 | -16481.64687491811 |
| DDUUUUD | -16481.23665576697 | -16481.64813038666 |
| DDDUUUU | -16481.23484103789 | -16481.64740545083 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{W}(\text{CN})_6]$$

| | PBE | PBE0 |
|---------|--------------------|--------------------|
| UUUUUUU | -27789.65917521637 | -27790.11977608236 |
| DUUDUUU | -27789.66362127120 | -27790.12159466223 |
| UUUUUUD | -27789.66965591240 | -27790.12461878191 |
| UUDUDD | -27789.66708252107 | -27790.12319693706 |
| DUUUUUU | -27789.66143779953 | -27790.12069146361 |
| DUUUUUD | -27789.66839831285 | -27790.12390949022 |
| DDUDUUU | -27789.66539100943 | -27790.12239864966 |
| DDUUUUU | -27789.66322222030 | -27790.12149748751 |
| DDUUUUD | -27789.66670377187 | -27790.12311230969 |
| DDDUUUU | -27789.66455788227 | -27790.12221208026 |

| $[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Re}(\text{CN})_6]^+$ | | |
|---|--------------------|--------------------|
| | PBE | PBE0 |
| UUUUUUU | -28285.56370956757 | -28286.00535784596 |
| DUUDUUU | -28285.57139070395 | -28286.00735971064 |
| UUUUUUD | -28285.58139878010 | -28286.01130032456 |
| UUDUDD | -28285.57719262833 | -28286.00947757920 |
| DUUUUUU | -28285.56789991048 | -28286.00624915165 |
| DUUUUUD | -28285.57955238075 | -28286.01036852031 |
| DDUDUUU | -28285.57449182828 | -28286.00828964646 |
| DDUUUUU | -28285.57116913680 | -28286.00705301498 |
| DDUUUUD | -28285.57698632329 | -28286.00914086329 |
| DDDUUUU | -28285.57366470143 | -28286.00771310406 |

| $[(\text{Mo}_3\text{talen})\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3+}$ | | |
|--|--------------------|--------------------|
| | PBE | PBE0 |
| UUUU | -16053.64918577288 | -16054.06860211944 |
| DUUU | -16053.65427541930 | -16054.07110787417 |
| UUUD | -16053.66326761018 | -16054.07659915115 |
| UUDD | -16053.65893738471 | -16054.07377299657 |

| $[(\text{Mo}_3\text{talen})\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3+}$ | | |
|--|--------------------|--------------------|
| | PBE | PBE0 |
| UUUU | -18986.40663509586 | -18986.92647410086 |
| DUUU | -18986.41600710972 | -18986.93124853427 |
| UUUD | -18986.43109318402 | -18986.94085569356 |
| UUDD | -18986.42412048873 | -18986.93603779593 |

| $[(\text{Mo}_3\text{talen})\text{W}(\text{CN})_6]^{3+}$ | | |
|---|--------------------|--------------------|
| | PBE | PBE0 |
| UUUU | -31979.32477844613 | -31979.65225862963 |
| DUUU | -31979.33868657963 | -31979.65957059011 |
| UUUD | -31979.35954448058 | -31979.67368286134 |
| UUDD | -31979.35025570924 | -31979.66670068978 |

| $[(\text{Mo}_3\text{talen})\text{Re}(\text{CN})_6]^{4+}$ | | |
|--|--------------------|--------------------|
| | PBE | PBE0 |
| UUUU | -30790.93894803077 | -30791.51351767196 |
| DUUU | -30790.95863464140 | -30791.52081408922 |
| UUUD | -30790.97951146701 | -30791.53379662462 |
| UUDD | -30790.97030738385 | -30791.52747984095 |

$\text{Mn}_2\text{Mn}(\text{HOxol})_6^-$

| | PBE | PBE0 |
|-----|-------------------|-------------------|
| UUU | -6072.88307582455 | -6072.83598873438 |
| DUU | -6072.88217667368 | -6072.83539400983 |
| UDU | -6072.88135213962 | -6072.83481720859 |
| UUD | -6072.88217669765 | -6072.83539400332 |

 $\text{Mn}_2\text{Mo}(\text{HOxol})_6^-$

| | PBE | PBE0 |
|-----|-------------------|-------------------|
| UUU | -8899.11827712121 | -8899.17222596497 |
| DUU | -8899.11874669930 | -8899.17110743878 |
| UDU | -8899.11881914887 | -8899.17001008771 |
| UUD | -8899.11831181893 | -8899.17113940937 |

 $\text{Mn}_2\text{W}(\text{HOxol})_6^-$

| | PBE | PBE0 |
|-----|--------------------|--------------------|
| UUU | -20207.54664240936 | -20207.64260315704 |
| DUU | -20207.54592336748 | -20207.64055880127 |
| UDU | -20207.54536327587 | -20207.63878695301 |
| UUD | -20207.54592928614 | -20207.64092382085 |

 $\text{Mn}_2\text{Re}(\text{HOxol})_6$

| | PBE | PBE0 |
|-----|--------------------|--------------------|
| UUU | -20703.73016047295 | -20703.83996295047 |
| DUU | -20703.72970901003 | -20703.83956204890 |
| UDU | -20703.72920602588 | -20703.83912283457 |
| UUD | -20703.72967506664 | -20703.83953072668 |

 $\text{Mo}_2\text{Mn}(\text{HOxol})_6^{2-}$

| | PBE | PBE0 |
|-----|--------------------|--------------------|
| UUU | -11725.38400776056 | -11725.59571338638 |
| DUU | -11725.38360412332 | -11725.59537132441 |
| UDU | -11725.38321450982 | -11725.59504215290 |
| UUD | -11725.38361989221 | -11725.59538556236 |

$$\text{Mo}_2\text{Mo}(\text{HOxol})_6^{3-}$$

| | PBE | PBE0 |
|-----|--------------------|--------------------|
| UUU | -14551.49898271808 | -14551.79748170190 |
| DUU | -14551.50046380475 | -14551.79766580903 |
| UDU | -14551.50178417204 | -14551.79785050350 |
| UUD | -14551.50043584162 | -14551.79767769017 |

$$\text{Mo}_2\text{W}(\text{HOxol})_6^{3-}$$

| | PBE | PBE0 |
|-----|--------------------|--------------------|
| UUU | -25859.91619596703 | -25860.26067531144 |
| DUU | -25859.89283529025 | -25860.22045752380 |
| UDU | -25859.92010712353 | -25860.26087073411 |
| UUD | -25859.91822774473 | -25860.26078110634 |

$$\text{Mo}_2\text{Re}(\text{HOxol})_6^{2-}$$

| | PBE | PBE0 |
|-----|--------------------|--------------------|
| UUU | -26356.29143174376 | -26356.64005272032 |
| DUU | -26356.29862418828 | -26356.64025292890 |
| UDU | -26356.29884165021 | -26356.64028660253 |
| UUD | -26356.30436152598 | -26356.64048227703 |

C. MAE-Tensoren

C.1. Mn₃M-Komplexe

| [(Mn ₃ talen)Cr(CN) ₆] PBE | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UUUD | UUDD |
| xx | 2.9654033 | 2.9391794 | 2.7778373 | 3.0477159 |
| yy | 2.9326553 | 2.8730946 | 3.0323801 | 2.7645903 |
| zz | -5.8980584 | -5.8122740 | -5.8102174 | -5.8123059 |
| xy | -0.0085273 | -0.1648940 | 0.0533206 | 0.0854240 |
| xz | 0.0012245 | -0.1030187 | 0.1936244 | -0.0893307 |
| yz | -0.0222576 | -0.1864150 | -0.0294596 | 0.1492317 |
| | DUUD | UDUD | UUDD | UUUD |
| xx | 2.8932815 | 2.9833698 | 2.8308587 | 2.8900089 |
| yy | 2.8798869 | 2.7912281 | 2.9423189 | 2.8586314 |
| zz | -5.7731681 | -5.7745981 | -5.7731776 | -5.7486405 |
| xy | 0.0802392 | -0.0448558 | -0.0616038 | -0.0087722 |
| xz | 0.0642518 | -0.1081197 | 0.0440667 | 0.0000683 |
| yz | 0.06669823 | -0.0124384 | -0.1219387 | -0.0225820 |

| [(Mn ₃ talen)Cr(CN) ₆] PBE0 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UUUD | UUDD |
| xx | 3.2670381 | 3.2709286 | 3.2726498 | 3.2695842 |
| yy | 3.2276685 | 3.2315590 | 3.2300475 | 3.2330673 |
| zz | -6.4947066 | -6.5024877 | -6.5026970 | -6.5026512 |
| xy | -0.0108281 | -0.0092690 | -0.0118061 | -0.0112645 |
| xz | -0.0006019 | -0.0067579 | 0.0027932 | 0.0018937 |
| yz | -0.0243442 | -0.0250385 | -0.0293709 | -0.0191989 |
| | DUUD | UDUD | UUDD | UUUD |
| xx | 3.2777672 | 3.2699306 | 3.2750237 | 3.2709875 |
| yy | 3.2271976 | 3.2354517 | 3.2412124 | 3.2313201 |
| zz | -6.5049648 | -6.5053821 | -6.5162363 | -6.5023074 |
| xy | -0.0104830 | -0.0155065 | -0.0057203 | -0.0107723 |
| xz | 0.0083174 | -0.0033273 | -0.0071099 | -0.0006597 |
| yz | -0.0265650 | -0.0160329 | -0.0314583 | -0.0246751 |

| [(Mn ₃ talen)Cr(CN) ₆] PBE: EIT Atom 1 | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UDUU | UUUD |
| xx | 1.8523886 | 1.9009275 | 1.8561037 | 1.8563424 |
| yy | 0.0089154 | -0.0100231 | -0.0046155 | -0.0058347 |
| zz | -1.8613040 | -1.8909043 | -1.8514882 | -1.8505077 |
| xy | -0.1744329 | -0.2152007 | -0.1729597 | -0.1914318 |
| xz | 0.3941126 | 0.3204931 | 0.3789845 | 0.3669016 |
| yz | 3.0051539 | 2.9371822 | 2.9917202 | 2.9864633 |
| | DUUD | UDUD | UDDU | UUUD |
| xx | 1.8644670 | 1.8767289 | 1.8643577 | 1.8501327 |
| yy | -0.0183704 | 0.0012663 | 0.0112296 | 0.0229959 |
| zz | -1.8460966 | -1.8779953 | -1.8755873 | -1.8731287 |
| xy | -0.1882757 | -0.1960802 | -0.2056749 | -0.1860080 |
| xz | 0.3618996 | 0.3271942 | 0.3129431 | 0.3197555 |
| yz | 2.9765966 | 2.9486992 | 2.9606645 | 2.9586787 |

| [(Mn ₃ talen)Cr(CN) ₆] PBE: EIT Atom 2 | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UDUU | UUUD |
| xx | 0.3257520 | 0.3058324 | 0.2937612 | 0.3229349 |
| yy | 1.5440052 | 1.5524102 | 1.6041877 | 1.5361477 |
| zz | -1.8697572 | -1.8582426 | -1.8979489 | -1.8590826 |
| xy | -0.7181997 | -0.7236591 | -0.7331748 | -0.7319044 |
| xz | -2.7974586 | -2.7563367 | -2.6919389 | -2.7669680 |
| yz | -1.1773198 | -1.1872623 | -1.2028980 | -1.1799040 |
| | DUUD | UDUD | UDDU | UUUD |
| xx | 0.3141508 | 0.3012316 | 0.3187786 | 0.3255332 |
| yy | 1.5677373 | 1.5524579 | 1.5656689 | 1.5545571 |
| zz | -1.8818880 | -1.8536896 | -1.8844475 | -1.8800904 |
| xy | -0.7184326 | -0.7341343 | -0.7327897 | -0.7060440 |
| xz | -2.6953871 | -2.7454345 | -2.6922793 | -2.7214055 |
| yz | -1.2170724 | -1.1868451 | -1.1987973 | -1.2181749 |

| [(Mn ₃ talen)Cr(CN) ₆] PBE: EIT Atom 3 | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UDUU | UUUD |
| xx | 0.6422293 | 0.6332768 | 0.6388656 | 0.6499650 |
| yy | 1.2289399 | 1.2285810 | 1.2210206 | 1.2403374 |
| zz | -1.8711692 | -1.8618578 | -1.8598862 | -1.8903024 |
| xy | 0.8902626 | 0.8975159 | 0.9049153 | 0.9324869 |
| xz | 2.4015367 | 2.3993967 | 2.3899004 | 2.3624609 |
| yz | -1.8615303 | -1.8432528 | -1.8207742 | -1.7428485 |
| | DUUD | UDUD | UDDU | UUUD |
| xx | 0.6533179 | 0.6659988 | 0.6287390 | 0.6615228 |
| yy | 1.2338862 | 1.2189441 | 1.2267706 | 1.2210879 |
| zz | -1.8872041 | -1.8849429 | -1.8555096 | -1.8826107 |
| xy | 0.9135207 | 0.9084053 | 0.9123938 | 0.8894185 |
| xz | 2.3780038 | 2.3957303 | 2.3838265 | 2.3994341 |
| yz | -1.7685819 | -1.7624205 | -1.8114071 | -1.7750620 |

| [(Mn ₃ talen)Cr(CN) ₆] PBE: EIT Atom 16 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UDUU | UUUD |
| xx | 0.1509031 | 0.1208100 | 0.0104453 | 0.2010771 |
| yy | 0.1528840 | 0.1035925 | 0.2127678 | 0.0233498 |
| zz | -0.3037871 | -0.2244025 | -0.2232131 | -0.2244269 |
| xy | -0.0010542 | -0.1110866 | 0.0452019 | 0.0625840 |
| xz | 0.0001020 | -0.0328152 | 0.0771576 | -0.0446345 |
| yz | -0.0001963 | -0.0705505 | 0.0070391 | 0.0639708 |
| | DUUD | UDUD | UDDU | UUUD |
| xx | 0.0833946 | 0.1531804 | 0.0307647 | 0.0748944 |
| yy | 0.0974644 | 0.0281186 | 0.1498693 | 0.0778960 |
| zz | -0.1808590 | -0.1812990 | -0.1806340 | -0.1527903 |
| xy | 0.0699529 | -0.0313557 | -0.0418247 | -0.0010903 |
| xz | 0.0168581 | -0.0555324 | 0.0375482 | -0.0006285 |
| yz | 0.0543471 | -0.0119810 | -0.0415774 | 0.0002991 |

| [(Mn ₃ talen)Cr(CN) ₆] PBE0: EIT Atom 1 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UDUU | UUUD |
| xx | 2.0340548 | 2.0453331 | 2.0376601 | 2.0389907 |
| yy | 0.0585538 | 0.0563673 | 0.0472001 | 0.0560627 |
| zz | -2.0926085 | -2.1017003 | -2.0848601 | -2.0950537 |
| xy | -0.2771257 | -0.2613641 | -0.2732406 | -0.2680333 |
| xz | 0.3149413 | 0.3027495 | 0.3158108 | 0.3109104 |
| yz | 3.4769413 | 3.4581006 | 3.4772954 | 3.4641690 |
| | DUUD | UDUD | UDDU | UUUD |
| xx | 2.0413318 | 2.0378380 | 2.0366349 | 2.0289001 |
| yy | 0.0433291 | 0.0542716 | 0.0570312 | 0.0583700 |
| zz | -2.0846608 | -2.0921094 | -2.0936663 | -2.0872700 |
| xy | -0.2752150 | -0.2571934 | -0.2686056 | -0.2686133 |
| xz | 0.3152230 | 0.3023845 | 0.3097266 | 0.3042360 |
| yz | 3.4773321 | 3.4589715 | 3.4802768 | 3.4716101 |

| [(Mn ₃ talen)Cr(CN) ₆] PBE0: EIT Atom 2 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UDUU | UUUD |
| xx | 0.3274374 | 0.3212446 | 0.3284262 | 0.3370106 |
| yy | 1.7721444 | 1.7690532 | 1.7685362 | 1.7668616 |
| zz | -2.0995817 | -2.0902977 | -2.0969625 | -2.1038721 |
| xy | -0.7307800 | -0.7358638 | -0.7418316 | -0.7421139 |
| xz | -3.1549554 | -3.1543589 | -3.1462774 | -3.1427801 |
| yz | -1.4788874 | -1.4795793 | -1.4836773 | -1.4744195 |
| | DUUD | UDUD | UDDU | UUUD |
| xx | 0.3300518 | 0.3196883 | 0.3357123 | 0.3440789 |
| yy | 1.7645596 | 1.7721640 | 1.7663449 | 1.7526532 |
| zz | -2.0946114 | -2.0918522 | -2.1020572 | -2.0967324 |
| xy | -0.7357304 | -0.7414824 | -0.7404146 | -0.7377147 |
| xz | -3.1451607 | -3.1555486 | -3.1563511 | -3.1330624 |
| yz | -1.4853753 | -1.4788469 | -1.4833037 | -1.4826785 |

| [(Mn ₃ talen)Cr(CN) ₆] PBE0: EIT Atom 3 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UDUU | UUUD |
| xx | 0.7911997 | 0.7955585 | 0.7902004 | 0.7947010 |
| yy | 1.3048540 | 1.2993739 | 1.3059080 | 1.3053850 |
| zz | -2.0960536 | -2.0949323 | -2.0961084 | -2.1000860 |
| xy | 0.9904544 | 1.0014871 | 0.9947350 | 1.0008690 |
| xz | 2.8312366 | 2.8389249 | 2.8305845 | 2.8390009 |
| yz | -2.0125117 | -2.0231392 | -2.0117989 | -2.0124605 |
| | DUUD | UDUD | UDDU | UUUD |
| xx | 0.7948953 | 0.7973714 | 0.7872847 | 0.7977054 |
| yy | 1.3046173 | 1.3005705 | 1.3163302 | 1.2995706 |
| zz | -2.0995126 | -2.0979419 | -2.1036150 | -2.0972760 |
| xy | 0.9966900 | 0.9952533 | 0.9985827 | 0.9906886 |
| xz | 2.8389237 | 2.8401949 | 2.8339031 | 2.8402207 |
| yz | -2.0123789 | -2.0107994 | -2.0208130 | -2.0106194 |

| [(Mn ₃ talen)Cr(CN) ₆] PBE0: EIT Atom 16 | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UDUU | UUUD |
| xx | 0.1198306 | 0.1202572 | 0.1154859 | 0.1224260 |
| yy | 0.1219590 | 0.1205614 | 0.1254121 | 0.1184959 |
| zz | -0.2417896 | -0.2408186 | -0.2408980 | -0.2409219 |
| xy | -0.0013114 | -0.0053161 | -0.0000784 | 0.0014616 |
| xz | -0.0002103 | 0.0015877 | -0.0071082 | 0.0047295 |
| yz | -0.0002595 | 0.0066482 | -0.0021359 | -0.0052984 |
| | DUUD | UDUD | UDDU | UUUD |
| xx | 0.1181837 | 0.1231837 | 0.1186118 | 0.1195168 |
| yy | 0.1225231 | 0.1174358 | 0.1260776 | 0.1216245 |
| zz | -0.2407068 | -0.2406195 | -0.2446894 | -0.2411412 |
| xy | 0.0025503 | -0.0023562 | -0.0039709 | -0.0013186 |
| xz | -0.0021362 | 0.0066086 | -0.0053140 | -0.0003535 |
| yz | -0.0072846 | 0.0016629 | 0.0045804 | -0.0002709 |

| [(Mn ₃ talen)Cr(CN) ₆] Zweielektronenbeiträge | | | | | | |
|--|-----------|-----------|-------------|------------|------------|------------|
| | xx | yy | zz | xy | xz | yz |
| Kern | 7.9524975 | 7.8598428 | -15.8123407 | -0.0280501 | -0.0029209 | -0.0582855 |
| 2e(SOMF) | 2.2192607 | 2.1921847 | -4.4114456 | -0.0072993 | -0.0004419 | -0.0165646 |
| Coulomb(SOMF) | 2.9660020 | 2.9301863 | -5.8961878 | -0.0098914 | -0.0006763 | -0.0220163 |
| 2e(MP) | 3.2670004 | 3.2276030 | -6.4946036 | -0.0108099 | -0.0005938 | -0.0243470 |
| Coulomb(MP) | 2.9870961 | 2.9509816 | -5.9380774 | -0.0098460 | -0.0005074 | -0.0222754 |
| C(MP)+Ex(SOMF) | 2.2399435 | 2.2125757 | -4.4525189 | -0.0072717 | -0.0003094 | -0.0167993 |

| [(Mn ₃ talen)Mo(CN) ₆] PBE | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UUUD | UUDD |
| xx | 2.3811648 | 4.7615237 | 2.6600232 | 6.3721833 |
| yy | 1.8142054 | 4.4167762 | 6.5141816 | 2.8095100 |
| zz | -4.1953702 | -9.1782999 | -9.1742048 | -9.1816931 |
| xy | -0.0454799 | -2.1049657 | 0.9186787 | 1.2123457 |
| xz | -0.1025682 | -0.2303618 | 0.8172630 | -0.6614076 |
| yz | -0.3710812 | -0.8343957 | 0.2505382 | 0.6199345 |
| | DUUD | UDUD | UUDD | UUUD |
| xx | 4.1634216 | 5.0928869 | 3.3511264 | 4.0369272 |
| yy | 4.2326512 | 3.3032885 | 5.0476093 | 4.0285773 |
| zz | -8.3960733 | -8.3961754 | -8.3987360 | -8.0655050 |
| xy | 1.0005183 | -0.4448937 | -0.5220531 | 0.0107677 |
| xz | 0.0663607 | -0.4701724 | 0.3426689 | -0.0204564 |
| yz | 0.4809725 | -0.1389969 | -0.2946950 | 0.0165106 |

| [(Mn ₃ talen)Mo(CN) ₆] PBE0 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UUUD | UUDD |
| xx | 4.6165943 | 4.5822234 | 4.5127659 | 4.6792436 |
| yy | 4.5812802 | 4.5651941 | 4.6346431 | 4.4678416 |
| zz | -9.1978741 | -9.1474171 | -9.1474094 | -9.1470852 |
| xy | 0.0119878 | -0.0843227 | 0.0669083 | 0.0520092 |
| xz | -0.0310276 | -0.0153042 | -0.0980055 | 0.0205488 |
| yz | 0.0126793 | 0.0812954 | -0.0081390 | -0.0349693 |
| | DUUD | UDUD | UUDD | UUUD |
| xx | 4.5804601 | 4.6432085 | 4.4812746 | 4.5468884 |
| yy | 4.5203395 | 4.4575438 | 4.6198592 | 4.5108604 |
| zz | -9.1007996 | -9.1007519 | -9.1011333 | -9.0577488 |
| xy | 0.1042920 | -0.0452901 | -0.0254716 | 0.0108935 |
| xz | -0.0425396 | 0.0322056 | -0.0821238 | -0.0307207 |
| yz | -0.0534408 | 0.0357317 | 0.0557224 | 0.0125402 |

| [(Mn ₃ talen)Mo(CN) ₆] PBE: EIT Atom 1 | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UDUU | UUUD |
| xx | 1.3507054 | 1.9459963 | 1.9068831 | 1.9247487 |
| yy | -0.1678758 | -0.0517366 | -0.0230037 | -0.0446002 |
| zz | -1.1828296 | -1.8942597 | -1.8838793 | -1.8801484 |
| xy | -1.1077399 | -0.2388895 | -0.0977773 | -0.1330910 |
| xz | -0.5125155 | 0.3145957 | 0.5090872 | 0.5076305 |
| yz | 2.4805999 | 2.9542761 | 3.1373875 | 3.1465335 |
| | DUUD | UDUD | UDDU | UUUD |
| xx | 1.8839548 | 1.9069628 | 1.8916687 | 1.8607459 |
| yy | -0.0301014 | -0.0263692 | -0.0028668 | 0.0107165 |
| zz | -1.8538533 | -1.8805935 | -1.8888019 | -1.8714623 |
| xy | -0.1606537 | -0.2197772 | -0.2311349 | -0.2135504 |
| xz | 0.4468141 | 0.3441105 | 0.3235311 | 0.3405489 |
| yz | 3.0871086 | 2.9773321 | 2.9829657 | 2.9996219 |

| [(Mn ₃ talen)Mo(CN) ₆] PBE: EIT Atom 2 | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UDUU | UUUD |
| xx | -0.5521335 | 0.3302545 | 0.2335315 | 0.3729587 |
| yy | 1.8735451 | 1.5629138 | 1.6879725 | 1.5252178 |
| zz | -1.3214116 | -1.8931683 | -1.9215041 | -1.8981764 |
| xy | -0.1637838 | -0.7825052 | -0.7345740 | -0.7844607 |
| xz | -2.0367231 | -2.9783764 | -2.7281225 | -2.9724450 |
| yz | -1.6300765 | -1.1081594 | -1.1806350 | -1.1016839 |
| | DUUD | UDUD | UDDU | UUUD |
| xx | 0.2639020 | 0.3068430 | 0.2643732 | 0.2861028 |
| yy | 1.6320119 | 1.5612032 | 1.6417496 | 1.6013200 |
| zz | -1.8959140 | -1.8680464 | -1.9061228 | -1.8874227 |
| xy | -0.6988716 | -0.7453855 | -0.7212598 | -0.6909750 |
| xz | -2.7528007 | -2.8953230 | -2.7510152 | -2.7660923 |
| yz | -1.1942184 | -1.1316167 | -1.1631703 | -1.1812778 |

| [(Mn ₃ talen)Mo(CN) ₆] PBE: EIT Atom 3 | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UDUU | UUUD |
| xx | 1.1406817 | 0.5806540 | 0.6002953 | 0.6831672 |
| yy | 0.0486608 | 1.3344471 | 1.3098881 | 1.2320108 |
| zz | -1.1893426 | -1.9151012 | -1.9101834 | -1.9151779 |
| xy | 1.1667826 | 0.8855691 | 0.9208681 | 0.9843862 |
| xz | 2.4237525 | 2.4386268 | 2.4468393 | 2.3783071 |
| yz | -0.9229381 | -2.0346808 | -2.0357707 | -1.7633939 |
| | DUUD | UDUD | UDDU | UUUD |
| xx | 0.6760523 | 0.6978264 | 0.6153264 | 0.6803056 |
| yy | 1.2249354 | 1.2028666 | 1.2582732 | 1.2108907 |
| zz | -1.9009877 | -1.9006929 | -1.8735996 | -1.8911963 |
| xy | 0.9462690 | 0.9341669 | 0.9070357 | 0.9056338 |
| xz | 2.3841498 | 2.4102211 | 2.4290221 | 2.3971455 |
| yz | -1.8002104 | -1.7900118 | -1.9455483 | -1.7993561 |

| [(Mn ₃ talen)Mo(CN) ₆] PBE: EIT Atom 4 | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UDUU | UUUD |
| xx | 0.6179621 | 1.8518716 | 0.0305371 | 3.1856313 |
| yy | 0.3120374 | 1.5270064 | 3.3421857 | 0.1939857 |
| zz | -0.9299995 | -3.3788781 | -3.3727231 | -3.3796170 |
| xy | 0.0492489 | -1.7880236 | 0.7616512 | 1.0485467 |
| xz | 0.0210348 | 0.0352097 | 0.4706198 | -0.5216284 |
| yz | -0.2472059 | -0.5620741 | 0.3192925 | 0.2554131 |
| | DUUD | UDUD | UDDU | UUUD |
| xx | 1.3232507 | 2.1043608 | 0.6246466 | 1.2067915 |
| yy | 1.3843430 | 0.6048459 | 2.0864801 | 1.2147903 |
| zz | -2.7075937 | -2.7092066 | -2.7111268 | -2.4215820 |
| xy | 0.8484411 | -0.3845753 | -0.4386869 | 0.0074724 |
| xz | -0.0511815 | -0.2643298 | 0.3081902 | -0.0026579 |
| yz | 0.3337894 | -0.1988185 | -0.1164581 | 0.0067103 |

| [(Mn ₃ talen)Mo(CN) ₆] PBE0: EIT Atom 1 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UDUU | UUUD |
| xx | 2.0243647 | 2.0413132 | 2.0302639 | 2.0271094 |
| yy | 0.0494794 | 0.0429864 | 0.0451022 | 0.0440236 |
| zz | -2.0738440 | -2.0842996 | -2.0753663 | -2.0711329 |
| xy | -0.2955523 | -0.2786420 | -0.2830494 | -0.2974414 |
| xz | 0.3674490 | 0.3476828 | 0.3633436 | 0.3669372 |
| yz | 3.5050442 | 3.4883912 | 3.4930098 | 3.5048840 |
| | DUUD | UDUD | UDDU | UUUD |
| xx | 2.0324109 | 2.0400088 | 2.0317411 | 2.0300951 |
| yy | 0.0404345 | 0.0519559 | 0.0466622 | 0.0562170 |
| zz | -2.0728452 | -2.0919645 | -2.0784032 | -2.0863123 |
| xy | -0.2845263 | -0.2809730 | -0.2900904 | -0.2918123 |
| xz | 0.3623115 | 0.3481362 | 0.3504995 | 0.3506669 |
| yz | 3.4923587 | 3.4882946 | 3.5003705 | 3.4999723 |

| [(Mn ₃ talen)Mo(CN) ₆] PBE0: EIT Atom 2 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UDUU | UUUD |
| xx | 0.2975142 | 0.2930359 | 0.3016476 | 0.2856349 |
| yy | 1.7979412 | 1.7996925 | 1.8025501 | 1.8069350 |
| zz | -2.0954554 | -2.0927284 | -2.1041977 | -2.0925696 |
| xy | -0.7087499 | -0.7114842 | -0.7222300 | -0.7093614 |
| xz | -3.2049744 | -3.2038081 | -3.1933162 | -3.2181494 |
| yz | -1.4049548 | -1.4052339 | -1.4162277 | -1.4073223 |
| | DUUD | UDUD | UDDU | UUUD |
| xx | 0.2921083 | 0.2809571 | 0.3059664 | 0.2947671 |
| yy | 1.8061380 | 1.8090616 | 1.8056502 | 1.8015592 |
| zz | -2.0982463 | -2.0900187 | -2.1116166 | -2.0963264 |
| xy | -0.7107122 | -0.7113747 | -0.7166007 | -0.7073417 |
| xz | -3.2049303 | -3.2178738 | -3.1933813 | -3.2041025 |
| yz | -1.4198709 | -1.4080344 | -1.4156795 | -1.4198911 |

| [(Mn ₃ talen)Mo(CN) ₆] PBE0: EIT Atom 3 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UDUU | UUUD |
| xx | 0.8333403 | 0.8206646 | 0.8315291 | 0.8346759 |
| yy | 1.2651731 | 1.2794455 | 1.2642291 | 1.2821333 |
| zz | -2.0985134 | -2.1001101 | -2.0957582 | -2.1168091 |
| xy | 1.0024512 | 1.0006796 | 1.0069264 | 1.0111725 |
| xz | 2.8272295 | 2.8189790 | 2.8273957 | 2.8316419 |
| yz | -2.0859859 | -2.0766723 | -2.0854475 | -2.0717144 |
| | DUUD | UDUD | UDDU | UUUD |
| xx | 0.8347440 | 0.8288924 | 0.8356387 | 0.8289474 |
| yy | 1.2799475 | 1.2863222 | 1.2695971 | 1.2725474 |
| zz | -2.1146915 | -2.1152146 | -2.1052356 | -2.1014948 |
| xy | 1.0067225 | 0.9991259 | 1.0113769 | 0.9992706 |
| xz | 2.8310125 | 2.8230724 | 2.8277750 | 2.8313625 |
| yz | -2.0709097 | -2.0594120 | -2.0868425 | -2.0679998 |

| [(Mn ₃ talen)Mo(CN) ₆] PBE0: EIT Atom 4 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UDUU | UUUD |
| xx | 1.4240181 | 1.3855253 | 1.3199643 | 1.4880520 |
| yy | 1.4163939 | 1.4016846 | 1.4665138 | 1.2997078 |
| zz | -2.8404121 | -2.7872100 | -2.7864780 | -2.7877598 |
| xy | 0.0087116 | -0.0894679 | 0.0663798 | 0.0459986 |
| xz | -0.0091407 | 0.0216370 | -0.0862764 | 0.0367790 |
| yz | 0.0020194 | 0.0723845 | -0.0064298 | -0.0605683 |
| | DUUD | UDUD | UDDU | UUUD |
| xx | 1.3862056 | 1.4511825 | 1.2928748 | 1.3583238 |
| yy | 1.3569417 | 1.2935152 | 1.4531106 | 1.3491338 |
| zz | -2.7431474 | -2.7446978 | -2.7459855 | -2.7074575 |
| xy | 0.0990132 | -0.0468095 | -0.0315175 | 0.0062474 |
| xz | -0.0402465 | 0.0659899 | -0.0541441 | -0.0095878 |
| yz | -0.0675538 | 0.0096524 | 0.0622536 | 0.0013358 |

| [(Mn ₃ talen)Mo(CN) ₆] Zweielektronenbeiträge | | | | | | |
|--|------------|------------|-------------|-----------|------------|-----------|
| | xx | yy | zz | xy | xz | yz |
| Kern | 10.1279631 | 10.0477371 | -20.1757011 | 0.0219931 | -0.0691069 | 0.0299948 |
| 2e(SOMF) | 3.3613145 | 3.3358703 | -6.6971850 | 0.0096440 | -0.0226348 | 0.0089370 |
| Coulomb(SOMF) | 4.2453904 | 4.2127361 | -8.4581270 | 0.0112349 | -0.0286261 | 0.0116120 |
| 2e(MP) | 4.6165762 | 4.5812602 | -9.1978369 | 0.0119882 | -0.0310273 | 0.0126790 |
| Coulomb(MP) | 4.2889881 | 4.2563305 | -8.5453186 | 0.0114022 | -0.0288133 | 0.0117064 |
| C(MP)+Ex(SOMF) | 3.4042602 | 3.3787582 | -6.7830186 | 0.0098130 | -0.0228387 | 0.0090290 |

[(Mn₃talen)W(CN)₆] PBE

| xx | yy | zz | xy | xz | yz |
|-----------|-------------|------------|------------|-------------|-----------|
| 4.8463941 | -30.5230997 | 25.6767056 | 11.3029244 | -50.4461158 | 1.7753001 |

[(Mn₃talen)W(CN)₆] PBE0

| | UUUU | DUUU | UUUD | UUDD |
|----|-------------|-------------|-------------|-------------|
| xx | 18.2304096 | 15.6048355 | 19.1252422 | 18.3972168 |
| yy | 17.2753716 | 18.7661705 | 15.6498260 | 16.2982998 |
| zz | -35.5057831 | -34.3710060 | -34.7750702 | -34.6955185 |
| xy | 1.7286254 | 1.9973313 | 3.1318822 | -0.1950004 |
| xz | -1.3258787 | -2.6572618 | -0.4921660 | -0.7552695 |
| yz | 0.4204307 | 0.2297080 | -0.6561799 | 1.6409891 |
| | DUUD | UDUD | UUDD | UUUD |
| xx | 19.2093315 | 16.0348530 | 16.6512337 | 16.9523125 |
| yy | 14.9109068 | 17.7234421 | 17.1650600 | 16.3532162 |
| zz | -34.1202393 | -33.7582970 | -33.8162918 | -33.3055267 |
| xy | 1.2742388 | 0.1984462 | 3.1897702 | 1.4666197 |
| xz | -0.0285564 | -2.0669467 | -1.8065319 | -1.3091443 |
| yz | 0.5628371 | 1.3736656 | -0.7708237 | 0.3705693 |

[(Mn₃talen)W(CN)₆] PBE0: EIT Atom 1

| | UUUU | DUUU | UDUU | UUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 0.5388041 | 0.5394597 | 0.5387225 | 0.5237184 |
| yy | 1.7726085 | 1.7779301 | 1.7632300 | 1.7767220 |
| zz | -2.3114128 | -2.3173900 | -2.3019526 | -2.3004403 |
| xy | -0.9730689 | -1.0076846 | -0.9871725 | -0.9796507 |
| xz | -3.0589421 | -3.0508606 | -3.0559182 | -3.0541546 |
| yz | -1.5749016 | -1.6096904 | -1.5805991 | -1.5762688 |
| | DUUD | UDUD | UUDD | UUUD |
| xx | 0.5369228 | 0.5352053 | 0.5382722 | 0.5347878 |
| yy | 1.7520448 | 1.7638775 | 1.7674818 | 1.7539548 |
| zz | -2.2889676 | -2.2990828 | -2.3057539 | -2.2887425 |
| xy | -0.9941838 | -1.0011764 | -0.9964864 | -0.9902723 |
| xz | -3.0399263 | -3.0452452 | -3.0451343 | -3.0407104 |
| yz | -1.5780512 | -1.6106920 | -1.6084769 | -1.6105996 |

| [(Mn ₃ talen)W(CN) ₆] PBE0: EIT Atom 2 | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UDUU | UUUD |
| xx | 0.7115248 | 0.7028735 | 0.6943112 | 0.6969172 |
| yy | 1.5449642 | 1.5390764 | 1.5726485 | 1.5503011 |
| zz | -2.2564888 | -2.2419500 | -2.2669597 | -2.2472184 |
| xy | 0.9275727 | 0.9345546 | 0.9388583 | 0.9294163 |
| xz | 3.0289979 | 3.0297613 | 3.0424969 | 3.0301130 |
| yz | -1.8280982 | -1.8242522 | -1.8141782 | -1.8244894 |
| | DUUD | UDUD | UDDU | UUUD |
| xx | 0.7089617 | 0.6988228 | 0.6943695 | 0.7034026 |
| yy | 1.5557051 | 1.5458901 | 1.5634744 | 1.5545461 |
| zz | -2.2646668 | -2.2447128 | -2.2578440 | -2.2579486 |
| xy | 0.9405290 | 0.9360302 | 0.9333087 | 0.9272491 |
| xz | 3.0471544 | 3.0294111 | 3.0389841 | 3.0351658 |
| yz | -1.8206069 | -1.8222204 | -1.8103621 | -1.8076571 |

| [(Mn ₃ talen)W(CN) ₆] PBE0: EIT Atom 3 | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UDUU | UUUD |
| xx | 2.1431699 | 2.1466925 | 2.1430852 | 2.1724241 |
| yy | 0.0738435 | 0.0726129 | 0.0588590 | 0.0486149 |
| zz | -2.2170136 | -2.2193055 | -2.2019441 | -2.2210391 |
| xy | -0.0658411 | -0.0517733 | -0.0683932 | -0.0715679 |
| xz | 0.0199793 | 0.0162410 | 0.0169437 | 0.0012119 |
| yz | 3.5689819 | 3.5540609 | 3.5664768 | 3.5810680 |
| | DUUD | UDUD | UDDU | UUUD |
| xx | 2.1608851 | 2.1587639 | 2.1427703 | 2.1479070 |
| yy | 0.0514446 | 0.0627399 | 0.0526032 | 0.0659548 |
| zz | -2.2123296 | -2.2215037 | -2.1953733 | -2.2138619 |
| xy | -0.0720425 | -0.0650229 | -0.0619942 | -0.0659248 |
| xz | -0.0003146 | -0.0012506 | 0.0161449 | -0.0029139 |
| yz | 3.5760465 | 3.5617013 | 3.5652268 | 3.5580182 |

| [(Mn ₃ talen)W(CN) ₆] PBE0: EIT Atom 4 | | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | UUUU | DUUU | UDUU | UUUD |
| xx | 14.3925991 | 11.9166050 | 15.2661247 | 14.5730619 |
| yy | 13.4685183 | 14.9058599 | 11.9334068 | 12.5587626 |
| zz | -27.8611164 | -26.8224640 | -27.1995316 | -27.1318245 |
| xy | 1.7724215 | 2.0403414 | 3.1139367 | -0.0496346 |
| xz | -1.2861151 | -2.5869455 | -0.5062412 | -0.7118924 |
| yz | 0.2419093 | 0.0993172 | -0.8082986 | 1.4187351 |
| | DUUD | UDUD | UDDU | UUUD |
| xx | 15.3573523 | 12.3342104 | 12.9241114 | 13.2128801 |
| yy | 11.2467213 | 13.9337215 | 13.3906174 | 12.6355448 |
| zz | -26.6040745 | -26.2679329 | -26.3147278 | -25.8484249 |
| xy | 1.3502860 | 0.3276477 | 3.1773293 | 1.5374093 |
| xz | -0.0264145 | -1.9907219 | -1.7923412 | -1.2780520 |
| yz | 0.3626935 | 1.2083035 | -0.8831647 | 0.2203353 |

[(Mn₃talen)W(CN)₆] Zweielektronenbeiträge

| | xx | yy | zz | xy | xz | yz |
|----------------|------------|------------|-------------|-----------|------------|-----------|
| Kern | 28.5275669 | 27.2540150 | -55.7815819 | 2.2528977 | -1.8041627 | 0.8743540 |
| 2e(SOMF) | 15.6494083 | 14.8157387 | -30.4651470 | 1.5770205 | -1.1874490 | 0.3522453 |
| Coulomb(SOMF) | 17.2830944 | 16.3974323 | -33.6805267 | 1.6585383 | -1.2627754 | 0.4124267 |
| 2e(MP) | 18.2300186 | 17.2754574 | -35.5054779 | 1.7285792 | -1.3257496 | 0.4201822 |
| Coulomb(MP) | 17.6607189 | 16.7213860 | -34.3821068 | 1.7034366 | -1.3017015 | 0.3985219 |
| C(MP)+Ex(SOMF) | 16.0296612 | 15.1430454 | -31.1727066 | 1.6224741 | -1.2262633 | 0.3395993 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})\text{Re}(\text{CN})_6]^+ \text{ PBE}$$

| | UUUU | DUUU | UUUD | UUDD |
|----|-------------|-------------|-------------|-------------|
| xx | 22.6337490 | 21.3264351 | 21.5709877 | 20.2801704 |
| yy | 22.6555080 | 20.8207512 | 20.5737076 | 21.8352299 |
| zz | -45.2892570 | -42.1471863 | -42.1446953 | -42.1154022 |
| xy | -0.0406619 | 0.7074005 | -0.6339669 | -0.1922594 |
| xz | -0.0276323 | 1.6683896 | -0.4454050 | -1.2949804 |
| yz | -0.0820539 | -0.5536988 | 1.6323845 | -1.3036162 |
| | DUUD | UDUD | UUDD | UUUD |
| xx | 19.8123569 | 19.5420666 | 20.5792713 | 19.3565121 |
| yy | 20.1464214 | 20.4191685 | 19.4078178 | 19.3658466 |
| zz | -39.9587784 | -39.9612350 | -39.9870872 | -38.7223587 |
| xy | -0.6371427 | 0.3917540 | 0.1285806 | -0.0385341 |
| xz | -1.6464447 | 0.4215799 | 1.1597017 | -0.0205034 |
| yz | 0.3424163 | -1.6861472 | 1.1311502 | -0.0695558 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})\text{Re}(\text{CN})_6]^+ \text{ PBE0}$$

| | UUUU | DUUU | UUUD | UUDD |
|----|-------------|-------------|-------------|-------------|
| xx | 21.6044865 | 21.3656406 | 21.5933018 | 21.3611469 |
| yy | 21.6177597 | 21.5292263 | 21.3007965 | 21.5279236 |
| zz | -43.2222481 | -42.8948669 | -42.8941002 | -42.8890724 |
| xy | -0.0428112 | 0.0912540 | -0.0423777 | -0.1771246 |
| xz | -0.0249816 | 0.3114780 | -0.0877499 | -0.2977104 |
| yz | -0.0732942 | -0.1911981 | 0.2781406 | -0.3042826 |
| | DUUD | UDUD | UUDD | UUUD |
| xx | 21.3829823 | 21.1641598 | 21.3808327 | 21.2125416 |
| yy | 21.2455711 | 21.4645443 | 21.2536812 | 21.2241402 |
| zz | -42.6285515 | -42.6287041 | -42.6345139 | -42.4366837 |
| xy | -0.1671920 | -0.0470647 | 0.0861804 | -0.0426082 |
| xz | -0.3595913 | 0.0460172 | 0.2399941 | -0.0244633 |
| yz | 0.0376825 | -0.4167982 | 0.1635671 | -0.0714001 |

| [(Mn ₃ talen)Re(CN) ₆] ⁺ PBE: EIT Atom 1 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UDUU | UUUD |
| xx | 0.0107380 | -0.1036450 | -0.0019369 | -0.0140496 |
| yy | 2.1902490 | 1.3610241 | 2.1444452 | 2.1763337 |
| zz | -2.2009871 | -1.2573792 | -2.1425083 | -2.1622839 |
| xy | 0.4798495 | 0.4610698 | 0.4615342 | 0.4653521 |
| xz | 2.7585702 | 2.6674998 | 2.7425604 | 2.7596591 |
| yz | -0.9018434 | -0.8005227 | -0.9266675 | -0.8819006 |
| | DUUD | UDUD | UDDU | UUUD |
| xx | -0.0268434 | -0.0909278 | -0.1675897 | -0.1451544 |
| yy | 2.1339748 | 1.4717925 | 1.5439233 | 1.6381702 |
| zz | -2.1071312 | -1.3808647 | -1.3763335 | -1.4930160 |
| xy | 0.4507500 | 0.5101416 | 0.4668274 | 0.5159101 |
| xz | 2.7442498 | 2.6243985 | 2.6036580 | 2.5504239 |
| yz | -0.9084365 | -0.8047322 | -0.7812600 | -0.7836107 |

| [(Mn ₃ talen)Re(CN) ₆] ⁺ PBE: EIT Atom 2 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UDUU | UUUD |
| xx | 2.0629036 | 2.0336025 | 1.3952996 | 2.0094974 |
| yy | 0.1402877 | 0.1308322 | -0.1370460 | 0.1352668 |
| zz | -2.2031913 | -2.1644347 | -1.2582535 | -2.1447642 |
| xy | 0.7050816 | 0.7170054 | 0.4037500 | 0.6998528 |
| xz | -0.5925333 | -0.6100706 | -0.6294845 | -0.5623814 |
| yz | 2.8420081 | 2.8330674 | 2.7144494 | 2.8407032 |
| | DUUD | UDUD | UDDU | UUUD |
| xx | 1.5221986 | 1.9859149 | 1.5240943 | 1.6410288 |
| yy | -0.1444658 | 0.1234921 | -0.1426384 | -0.1468681 |
| zz | -1.3777329 | -2.1094072 | -1.3814561 | -1.4941607 |
| xy | 0.5081908 | 0.7115027 | 0.4214311 | 0.5145560 |
| xz | -0.6149402 | -0.5788471 | -0.6052211 | -0.5871979 |
| yz | 2.6487753 | 2.8331788 | 2.6790628 | 2.6036737 |

| [(Mn ₃ talen)Re(CN) ₆] ⁺ PBE: EIT Atom 3 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UDUU | UUUD |
| xx | 1.2341655 | 1.2122873 | 1.2300100 | 0.5994561 |
| yy | 0.9692664 | 0.9325900 | 0.9345514 | 0.6549297 |
| zz | -2.2034321 | -2.1448772 | -2.1645615 | -1.2543858 |
| xy | -1.1838986 | -1.1603523 | -1.1813734 | -0.8645604 |
| xz | -2.1570821 | -2.1708355 | -2.1404417 | -2.0251169 |
| yz | -1.9363139 | -1.9094222 | -1.9469249 | -1.9049201 |
| | DUUD | UDUD | UDDU | UUUD |
| xx | 0.6424745 | 0.7160352 | 1.2075773 | 0.7489851 |
| yy | 0.7354812 | 0.6582400 | 0.9018487 | 0.7420247 |
| zz | -1.3779558 | -1.3742753 | -2.1094260 | -1.4910098 |
| xy | -0.9314128 | -0.9751189 | -1.1612265 | -1.0307760 |
| xz | -2.0067725 | -1.9759331 | -2.1558511 | -1.9508307 |
| yz | -1.8663512 | -1.8592678 | -1.9199170 | -1.8126619 |

| [(Mn ₃ talen)Re(CN) ₆] ⁺ PBE: EIT Atom 4 | | | | |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | UUUU | DUUU | UDUU | UUUD |
| xx | 19.8987808 | 18.7732296 | 19.8310928 | 18.4592686 |
| yy | 19.9300652 | 19.3017960 | 18.2513752 | 19.5934429 |
| zz | -39.8288460 | -38.0750275 | -38.0824661 | -38.0527115 |
| xy | -0.0426231 | 0.7471197 | -0.2128541 | -0.6612322 |
| xz | -0.0381029 | 1.5915340 | -0.3659225 | -1.3330045 |
| yz | -0.0898130 | -0.6370341 | 1.5994836 | -1.2202564 |
| | DUUD | UDUD | UDDU | UUUD |
| xx | 18.6512928 | 17.6368599 | 18.8675213 | 17.9487915 |
| yy | 18.1365604 | 19.1523380 | 17.9444065 | 18.0206127 |
| zz | -36.7878532 | -36.7891960 | -36.8119278 | -35.9694023 |
| xy | -0.7509374 | 0.0722250 | 0.5539902 | -0.0409754 |
| xz | -1.6088442 | 0.2962002 | 1.2068429 | -0.0410235 |
| yz | 0.4338243 | -1.7057824 | 1.0221612 | -0.0710336 |

| [(Mn ₃ talen)Re(CN) ₆] ⁺ PBE0: EIT Atom 1 | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UDUU | UUUD |
| xx | 0.2768041 | 0.2914692 | 0.2723919 | 0.2718835 |
| yy | 2.2944767 | 2.2612362 | 2.2953725 | 2.2965798 |
| zz | -2.5712810 | -2.5527053 | -2.5677643 | -2.5684631 |
| xy | 0.4144433 | 0.3853950 | 0.4128286 | 0.4222472 |
| xz | 3.1013193 | 3.0541239 | 3.0998521 | 3.1087372 |
| yz | -0.9284010 | -0.9146890 | -0.9300891 | -0.9311572 |
| | DUUD | UDUD | UDDU | UUUD |
| xx | 0.2676691 | 0.2918503 | 0.3015038 | 0.2952746 |
| yy | 2.2972276 | 2.2622664 | 2.2643175 | 2.2600429 |
| zz | -2.5648966 | -2.5541167 | -2.5658214 | -2.5553176 |
| xy | 0.4214554 | 0.3934994 | 0.3984136 | 0.3933736 |
| xz | 3.1080272 | 3.0630257 | 3.0601406 | 3.0626609 |
| yz | -0.9329232 | -0.9192458 | -0.9232362 | -0.9182378 |

| [(Mn ₃ talen)Re(CN) ₆] ⁺ PBE0: EIT Atom 2 | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UDUU | UUUD |
| xx | 2.1582038 | 2.1667819 | 2.1049061 | 2.1493640 |
| yy | 0.4150055 | 0.4152071 | 0.4495995 | 0.4202975 |
| zz | -2.5732093 | -2.5819890 | -2.5545056 | -2.5696616 |
| xy | 0.6651344 | 0.6626138 | 0.6615221 | 0.6711042 |
| xz | -0.7391535 | -0.7338147 | -0.7267975 | -0.7364244 |
| yz | 3.1604550 | 3.1599059 | 3.1040449 | 3.1513956 |
| | DUUD | UDUD | UDDU | UUUD |
| xx | 2.1045616 | 2.1655414 | 2.1129479 | 2.1126456 |
| yy | 0.4510992 | 0.4128513 | 0.4542414 | 0.4560270 |
| zz | -2.5556607 | -2.5783925 | -2.5671895 | -2.5686727 |
| xy | 0.6590064 | 0.6651010 | 0.6555849 | 0.6527288 |
| xz | -0.7274972 | -0.7319146 | -0.7211062 | -0.7218393 |
| yz | 3.1036081 | 3.1601026 | 3.1056595 | 3.1056242 |

[(Mn₃talen)Re(CN)₆]⁺ PBE0: EIT Atom 3

| | UUUU | DUUU | UDUU | UUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 1.4309030 | 1.4309309 | 1.4300199 | 1.4406210 |
| yy | 1.1554829 | 1.1404880 | 1.1421000 | 1.1272173 |
| zz | -2.5863857 | -2.5714188 | -2.5721200 | -2.5678382 |
| xy | -1.0855170 | -1.0875109 | -1.0876285 | -1.0453444 |
| xz | -2.3634832 | -2.3616259 | -2.3591464 | -2.3209472 |
| yz | -2.2191017 | -2.2226768 | -2.2245464 | -2.1808276 |
| | DUUD | UDUD | UDDU | UUUD |
| xx | 1.4345455 | 1.4389329 | 1.4373839 | 1.4387624 |
| yy | 1.1346866 | 1.1185735 | 1.1425816 | 1.1199777 |
| zz | -2.5692320 | -2.5575066 | -2.5799656 | -2.5587401 |
| xy | -1.0495895 | -1.0433980 | -1.0840117 | -1.0420909 |
| xz | -2.3292785 | -2.3169734 | -2.3554220 | -2.3179069 |
| yz | -2.1861882 | -2.1857150 | -2.2124333 | -2.1863580 |

[(Mn₃talen)Re(CN)₆]⁺ PBE0: EIT Atom 4

| | UUUU | DUUU | UDUU | UUUD |
|----|-------------|-------------|-------------|-------------|
| xx | 17.7820702 | 17.5116138 | 17.8512993 | 17.5299244 |
| yy | 17.8006306 | 17.7744255 | 17.4359283 | 17.7476845 |
| zz | -35.5826988 | -35.2860374 | -35.2872276 | -35.2776108 |
| xy | -0.0432218 | 0.1402139 | -0.0296111 | -0.2447528 |
| xz | -0.0349099 | 0.3436376 | -0.1122950 | -0.3332127 |
| yz | -0.0811186 | -0.2050264 | 0.3123659 | -0.3422744 |
| | DUUD | UDUD | UDDU | UUUD |
| xx | 17.6301708 | 17.2937012 | 17.5979519 | 17.3922558 |
| yy | 17.3967094 | 17.7393398 | 17.4317684 | 17.4413071 |
| zz | -35.0268822 | -35.0330391 | -35.0297203 | -34.8335648 |
| xy | -0.2308032 | -0.0647558 | 0.1543224 | -0.0455185 |
| xz | -0.3998631 | 0.0464542 | 0.2582845 | -0.0384508 |
| yz | 0.0439370 | -0.4617591 | 0.1824255 | -0.0673262 |

[(Mn₃talen)Re(CN)₆]⁺ Zweielektronenbeiträge

| | xx | yy | zz | xy | xz | yz |
|----------------|------------|------------|-------------|------------|------------|------------|
| Kern | 33.4116020 | 33.4179955 | -66.8295975 | -0.0589368 | -0.0225467 | -0.0927909 |
| 2e(SOMF) | 18.6396656 | 18.6534348 | -37.2930984 | -0.0396466 | -0.0239143 | -0.0664665 |
| Coulomb(SOMF) | 20.5288181 | 20.5415478 | -41.0703659 | -0.0419750 | -0.0237702 | -0.0699111 |
| 2e(MP) | 21.6045475 | 21.6178150 | -43.2223625 | -0.0427847 | -0.0249505 | -0.0732865 |
| Coulomb(MP) | 20.9464111 | 20.9601479 | -41.9065590 | -0.0419677 | -0.0251365 | -0.0722283 |
| C(MP)+Ex(SOMF) | 19.0635090 | 19.0782566 | -38.1417656 | -0.0397081 | -0.0252482 | -0.0687805 |

C.2. Mn₆M-Komplexe
$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|-------------|-------------|-------------|-------------|
| xx | 7.4030418 | 7.2894778 | 7.3604507 | 7.2895045 |
| yy | 7.4015336 | 7.4128098 | 7.3588610 | 7.4128327 |
| zz | -14.8045750 | -14.7022877 | -14.7193117 | -14.7023373 |
| xy | -0.0042217 | 0.0389379 | -0.0041422 | 0.0389325 |
| xz | 0.0247306 | 0.0255762 | 0.0247280 | 0.0255811 |
| yz | -0.0143527 | -0.0147923 | -0.0145947 | -0.0147940 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE0}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|-------------|-------------|-------------|-------------|
| xx | 8.7382946 | 8.7436113 | 8.7457132 | 8.7318058 |
| yy | 8.7373533 | 8.7318172 | 8.7447491 | 8.7486534 |
| zz | -17.4756470 | -17.4754295 | -17.4904633 | -17.4804592 |
| xy | -0.0047112 | -0.0055368 | -0.0046795 | -0.0035297 |
| xz | 0.0297615 | 0.0341526 | 0.0297878 | 0.0369900 |
| yz | -0.0171885 | -0.0129054 | -0.0172817 | -0.0178293 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE: EIT Atom 1}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 0.4877977 | 0.4540247 | 0.5056611 | 0.4576372 |
| yy | 2.0298953 | 2.0514362 | 2.0066743 | 2.0452447 |
| zz | -2.5176930 | -2.5054610 | -2.5123353 | -2.5028820 |
| xy | 0.2617858 | 0.2592473 | 0.2544280 | 0.2675581 |
| xz | -2.3399017 | -2.3231647 | -2.3279035 | -2.3196800 |
| yz | 1.0849859 | 1.0621767 | 1.0809658 | 1.0799451 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE: EIT Atom 2}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 1.8680565 | 1.8562118 | 1.8520809 | 1.8562269 |
| yy | 0.6407792 | 0.6433390 | 0.6487172 | 0.6433339 |
| zz | -2.5088358 | -2.4995508 | -2.5007982 | -2.4995608 |
| xy | 0.5475788 | 0.5395400 | 0.5252294 | 0.5395393 |
| xz | 0.2498387 | 0.2463605 | 0.2304164 | 0.2463579 |
| yz | -2.5688345 | -2.5457938 | -2.5625944 | -2.5457940 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE: EIT Atom 3}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 1.4056215 | 1.4104353 | 1.4099852 | 1.4104354 |
| yy | 1.1002527 | 1.0828505 | 1.0930010 | 1.0828590 |
| zz | -2.5058744 | -2.4932859 | -2.5029862 | -2.4932945 |
| xy | -0.8032844 | -0.7939009 | -0.7822155 | -0.7939101 |
| xz | 2.1199615 | 2.0924327 | 2.0975292 | 2.0924366 |
| yz | 1.4821527 | 1.4760948 | 1.4852340 | 1.4760959 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE: EIT Atom 4}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 0.4841755 | 0.4573405 | 0.5016609 | 0.4573379 |
| yy | 2.0360355 | 2.0452104 | 2.0128777 | 2.0452194 |
| zz | -2.5202110 | -2.5025508 | -2.5145385 | -2.5025575 |
| xy | 0.2538079 | 0.2675942 | 0.2465335 | 0.2676001 |
| xz | -2.3432443 | -2.3197918 | -2.3312624 | -2.3197939 |
| yz | 1.0676072 | 1.0800765 | 1.0643669 | 1.0800771 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE: EIT Atom 5}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 1.8681158 | 1.8562768 | 1.8488779 | 1.8562858 |
| yy | 0.6407884 | 0.6433474 | 0.6544070 | 0.6433464 |
| zz | -2.5089042 | -2.4996243 | -2.5032847 | -2.4996324 |
| xy | 0.5474389 | 0.5393930 | 0.5335181 | 0.5393916 |
| xz | 0.2495667 | 0.2460764 | 0.2463590 | 0.2460719 |
| yz | -2.5688231 | -2.5457735 | -2.5570242 | -2.5457733 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE: EIT Atom 6}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 1.4166629 | 1.4104615 | 1.4100136 | 1.4104621 |
| yy | 1.0919554 | 1.0828513 | 1.0929964 | 1.0828563 |
| zz | -2.5086184 | -2.4933128 | -2.5030098 | -2.4933186 |
| xy | -0.8034970 | -0.7939366 | -0.7822531 | -0.7939478 |
| xz | 2.1062641 | 2.0923929 | 2.0974905 | 2.0923972 |
| yz | 1.4939042 | 1.4760828 | 1.4852278 | 1.4760907 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE: EIT Atom 7}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 0.0303272 | 0.0185570 | 0.0162266 | 0.0185775 |
| yy | 0.0294515 | 0.0154331 | 0.0153935 | 0.0154178 |
| zz | -0.0597787 | -0.0339901 | -0.0316201 | -0.0339953 |
| xy | -0.0000470 | 0.0063108 | -0.0000618 | 0.0062940 |
| xz | -0.0002113 | -0.0024310 | -0.0002611 | -0.0024422 |
| yz | 0.0000580 | -0.0048085 | 0.0000812 | -0.0048154 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE0: EIT Atom 1}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 0.6435027 | 0.6469631 | 0.6479745 | 0.6369265 |
| yy | 2.2817326 | 2.2824907 | 2.2798619 | 2.2859511 |
| zz | -2.9252353 | -2.9294538 | -2.9278364 | -2.9228776 |
| xy | 0.3118846 | 0.3146681 | 0.3121543 | 0.3113495 |
| xz | -2.6907506 | -2.6807075 | -2.6904435 | -2.6872795 |
| yz | 1.1639445 | 1.1682359 | 1.1638557 | 1.1629987 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE0: EIT Atom 2}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 2.1420236 | 2.1432338 | 2.1420245 | 2.1457956 |
| yy | 0.7697574 | 0.7674784 | 0.7723530 | 0.7715276 |
| zz | -2.9117808 | -2.9107120 | -2.9143777 | -2.9173231 |
| xy | 0.5564002 | 0.5577443 | 0.5535523 | 0.5503059 |
| xz | 0.3405913 | 0.3407786 | 0.3405092 | 0.3330786 |
| yz | -2.9194775 | -2.9169962 | -2.9192076 | -2.9139616 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE0: EIT Atom 3}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 1.5888007 | 1.5885906 | 1.5857124 | 1.5905323 |
| yy | 1.3229610 | 1.3256001 | 1.3323381 | 1.3225954 |
| zz | -2.9117618 | -2.9141908 | -2.9180505 | -2.9131277 |
| xy | -0.8706948 | -0.8712774 | -0.8664270 | -0.8705155 |
| xz | 2.3654549 | 2.3662472 | 2.3664227 | 2.3648305 |
| yz | 1.7466570 | 1.7370648 | 1.7385955 | 1.7447979 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE0: EIT Atom 4}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 0.6423475 | 0.6413128 | 0.6532405 | 0.6422214 |
| yy | 2.2827201 | 2.2842135 | 2.2779808 | 2.2840767 |
| zz | -2.9250677 | -2.9255264 | -2.9312212 | -2.9262981 |
| xy | 0.3173374 | 0.3118817 | 0.3152984 | 0.3145350 |
| xz | -2.6956079 | -2.6869757 | -2.6843367 | -2.6810756 |
| yz | 1.1668726 | 1.1635731 | 1.1690922 | 1.1683841 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE0: EIT Atom 5}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 2.1420970 | 2.1433072 | 2.1420896 | 2.1432559 |
| yy | 0.7697727 | 0.7674891 | 0.7723740 | 0.7704521 |
| zz | -2.9118698 | -2.9107964 | -2.9144638 | -2.9137080 |
| xy | 0.5562361 | 0.5575829 | 0.5533904 | 0.5547925 |
| xz | 0.3402736 | 0.3404672 | 0.3401908 | 0.3401278 |
| yz | -2.9194686 | -2.9169886 | -2.9191897 | -2.9168203 |

$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3+}$ PBE0: EIT Atom 6

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 1.5888318 | 1.5864549 | 1.5883170 | 1.5880097 |
| yy | 1.3229632 | 1.3241599 | 1.3260926 | 1.3288203 |
| zz | -2.9117949 | -2.9106147 | -2.9144094 | -2.9168301 |
| xy | -0.8707361 | -0.8771395 | -0.8681593 | -0.8688515 |
| xz | 2.3654203 | 2.3704412 | 2.3651805 | 2.3659861 |
| yz | 1.7466599 | 1.7483976 | 1.7464238 | 1.7369614 |

$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3+}$ PBE0: EIT Atom 7

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 0.0252694 | 0.0247022 | 0.0257299 | 0.0250538 |
| yy | 0.0243537 | 0.0241092 | 0.0248653 | 0.0240839 |
| zz | -0.0496231 | -0.0488115 | -0.0505952 | -0.0491377 |
| xy | -0.0000586 | -0.0014529 | -0.0000630 | 0.0013932 |
| xz | -0.0002367 | -0.0035133 | -0.0002416 | 0.0029244 |
| yz | 0.0000661 | 0.0022162 | 0.0000828 | -0.0020293 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|-------------|-------------|-------------|-------------|
| xx | 7.7911124 | 7.6061211 | 7.4556561 | 7.6061211 |
| yy | 7.8151369 | 7.3884268 | 7.4879336 | 7.3884268 |
| zz | -15.6062489 | -14.9945478 | -14.9435892 | -14.9945478 |
| xy | 0.0038532 | -0.1193255 | 0.0042990 | -0.1193255 |
| xz | 0.9697965 | 0.9375981 | 0.9285553 | 0.9375981 |
| yz | -0.5726231 | -0.6437000 | -0.5468933 | -0.6437000 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE0}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|-------------|-------------|-------------|-------------|
| xx | 9.0409803 | 9.0014200 | 9.0286217 | 9.0508366 |
| yy | 9.0941143 | 9.1088982 | 9.0807590 | 9.0522556 |
| zz | -18.1350956 | -18.1103191 | -18.1093807 | -18.1030922 |
| xy | 0.0065373 | 0.0005301 | 0.0062555 | 0.0082768 |
| xz | 1.1327267 | 1.1555234 | 1.1316761 | 1.0965477 |
| yz | -0.6524623 | -0.6046497 | -0.6506877 | -0.6969050 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE: EIT Atom 1}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 0.9571079 | 0.9393217 | 0.9319538 | 0.9393374 |
| yy | 1.6248651 | 1.6227926 | 1.5974574 | 1.6227860 |
| zz | -2.5819731 | -2.5621142 | -2.5294113 | -2.5621235 |
| xy | -0.7641395 | -0.7811330 | -0.7115041 | -0.7811373 |
| xz | 1.6869278 | 1.6705080 | 1.6394614 | 1.6704977 |
| yz | 1.9110243 | 1.8970536 | 1.8804913 | 1.8970577 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE: EIT Atom 2}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 1.9771945 | 1.9073697 | 1.9060427 | 1.9073685 |
| yy | 0.4472619 | 0.4580762 | 0.4668212 | 0.4580746 |
| zz | -2.4244566 | -2.3654459 | -2.3728640 | -2.3654432 |
| xy | 0.2727740 | 0.2450426 | 0.2437800 | 0.2450422 |
| xz | 1.1376224 | 1.1190165 | 1.1253086 | 1.1190176 |
| yz | -2.4179180 | -2.3570724 | -2.3628922 | -2.3570635 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE: EIT Atom 3}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 0.9656255 | 0.9653990 | 0.9734755 | 0.9653988 |
| yy | 1.8276472 | 1.7528698 | 1.7601479 | 1.7528712 |
| zz | -2.7932727 | -2.7182689 | -2.7336235 | -2.7182698 |
| xy | 0.4889411 | 0.4739801 | 0.4592810 | 0.4739798 |
| xz | -2.4295783 | -2.3756249 | -2.3859162 | -2.3756280 |
| yz | 0.2893196 | 0.2650933 | 0.2528649 | 0.2650951 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE: EIT Atom 4}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 0.9131641 | 0.8956287 | 0.8891361 | 0.8956297 |
| yy | 1.6475930 | 1.6453354 | 1.6195560 | 1.6453357 |
| zz | -2.5607572 | -2.5409641 | -2.5086920 | -2.5409653 |
| xy | -0.7745781 | -0.7915463 | -0.7222694 | -0.7915465 |
| xz | 1.7529174 | 1.7363156 | 1.7042918 | 1.7363150 |
| yz | 1.8692960 | 1.8551631 | 1.8398564 | 1.8551627 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE: EIT Atom 5}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 1.9472686 | 1.8783712 | 1.8768620 | 1.8783702 |
| yy | 0.4209730 | 0.4327362 | 0.4413890 | 0.4327362 |
| zz | -2.3682415 | -2.3111074 | -2.3182509 | -2.3111064 |
| xy | 0.3125206 | 0.2850451 | 0.2838475 | 0.2850443 |
| xz | 1.1942225 | 1.1745383 | 1.1806773 | 1.1745383 |
| yz | -2.4254005 | -2.3654613 | -2.3715119 | -2.3654585 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE: EIT Atom 6}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 1.0404789 | 1.0393544 | 1.0530219 | 1.0393513 |
| yy | 1.8367428 | 1.7599826 | 1.7622215 | 1.7599735 |
| zz | -2.8772216 | -2.7993369 | -2.8152435 | -2.7993248 |
| xy | 0.4747826 | 0.4599375 | 0.4522128 | 0.4599411 |
| xz | -2.3579435 | -2.3041778 | -2.3065722 | -2.3041511 |
| yz | 0.2266863 | 0.2036508 | 0.2078672 | 0.2036312 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE: EIT Atom 7}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 0.1416845 | 0.1332890 | 0.0199655 | 0.1328866 |
| yy | 0.1684447 | -0.0598205 | 0.0496783 | -0.0594585 |
| zz | -0.3101292 | -0.0734685 | -0.0696438 | -0.0734281 |
| xy | -0.0080512 | 0.0328788 | -0.0090570 | 0.0328477 |
| xz | 0.0145256 | -0.0635122 | -0.0007284 | -0.0635567 |
| yz | -0.0236034 | -0.1355023 | -0.0119027 | -0.1357351 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE0: EIT Atom 1}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 1.1696835 | 1.1664193 | 1.1736658 | 1.1619036 |
| yy | 1.8137155 | 1.8149735 | 1.8093922 | 1.8182056 |
| zz | -2.9833989 | -2.9813929 | -2.9830582 | -2.9801092 |
| xy | -0.8326381 | -0.8274423 | -0.8265679 | -0.8327598 |
| xz | 1.9564514 | 1.9475831 | 1.9526871 | 1.9513803 |
| yz | 2.1435244 | 2.1352086 | 2.1406257 | 2.1367126 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE: EIT Atom 2}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 2.2167985 | 2.2180924 | 2.2096460 | 2.2131288 |
| yy | 0.5935887 | 0.5910539 | 0.6008111 | 0.5968416 |
| zz | -2.8103871 | -2.8091464 | -2.8104570 | -2.8099704 |
| xy | 0.3399451 | 0.3405050 | 0.3400789 | 0.3452213 |
| xz | 1.2473221 | 1.2454842 | 1.2460241 | 1.2476748 |
| yz | -2.7618680 | -2.7596474 | -2.7574043 | -2.7598438 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE: EIT Atom 3}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 1.1148572 | 1.1143841 | 1.1190912 | 1.1174176 |
| yy | 2.1078141 | 2.1063423 | 2.1080368 | 2.1039569 |
| zz | -3.2226713 | -3.2207263 | -3.2271278 | -3.2213745 |
| xy | 0.4883231 | 0.4918572 | 0.4784261 | 0.4859224 |
| xz | -2.7416148 | -2.7406218 | -2.7343068 | -2.7358167 |
| yz | 0.3724146 | 0.3717453 | 0.3623701 | 0.3696811 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE: EIT Atom 4}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 1.1268952 | 1.1165965 | 1.1238197 | 1.1160296 |
| yy | 1.8345317 | 1.8382480 | 1.8326675 | 1.8375678 |
| zz | -2.9614270 | -2.9548445 | -2.9564872 | -2.9535973 |
| xy | -0.8451118 | -0.8403839 | -0.8396446 | -0.8505191 |
| xz | 2.0251098 | 2.0237308 | 2.0290005 | 2.0313499 |
| yz | 2.0972691 | 2.0867765 | 2.0923755 | 2.0936282 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE: EIT Atom 5}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 2.1839378 | 2.1853342 | 2.1768272 | 2.1787753 |
| yy | 0.5636756 | 0.5611384 | 0.5710194 | 0.5688080 |
| zz | -2.7476134 | -2.7464726 | -2.7478466 | -2.7475832 |
| xy | 0.3837214 | 0.3842922 | 0.3839432 | 0.3838994 |
| xz | 1.3125798 | 1.3107597 | 1.3111087 | 1.3103623 |
| yz | -2.7713003 | -2.7690361 | -2.7667551 | -2.7646673 |

$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3+}$ PBE: EIT Atom 6

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 1.2087874 | 1.2078000 | 1.2076215 | 1.2057242 |
| yy | 2.1169994 | 2.1126218 | 2.1147332 | 2.1154823 |
| zz | -3.3257866 | -3.3204217 | -3.3223546 | -3.3212066 |
| xy | 0.4674572 | 0.4747353 | 0.4639010 | 0.4673796 |
| xz | -2.6590755 | -2.6606030 | -2.6607864 | -2.6614122 |
| yz | 0.2889970 | 0.2968593 | 0.2956551 | 0.2949231 |

$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3+}$ PBE: EIT Atom 7

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 0.0743549 | 0.0303792 | 0.0621966 | 0.0945060 |
| yy | 0.1015029 | 0.1263449 | 0.0897041 | 0.0561392 |
| zz | -0.1758578 | -0.1567241 | -0.1519007 | -0.1506452 |
| xy | -0.0081697 | -0.0280347 | -0.0086961 | 0.0102473 |
| xz | 0.0056308 | 0.0443732 | 0.0044055 | -0.0342662 |
| yz | -0.0173941 | 0.0328294 | -0.0155583 | -0.0631544 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{W}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|-------------|-------------|-------------|-------------|
| xx | 9.8248672 | 8.7795763 | 7.8288856 | 8.7795410 |
| yy | 9.8425026 | 6.8992267 | 7.8129225 | 6.8991842 |
| zz | -19.6673698 | -15.6788025 | -15.6418076 | -15.6787252 |
| xy | 0.0159424 | -1.5896014 | 0.0015966 | -1.5896573 |
| xz | 0.0302320 | 2.2269039 | 0.0133634 | 2.2269542 |
| yz | 0.0283366 | 1.1121643 | -0.0067091 | 1.1122203 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{W}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE0}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|-------------|-------------|-------------|-------------|
| xx | 10.4309778 | 9.8637218 | 10.2482672 | 10.6379185 |
| yy | 10.4026175 | 10.6920710 | 10.2119026 | 9.8017273 |
| zz | -20.8335953 | -20.5557938 | -20.4601707 | -20.4396458 |
| xy | 0.0113315 | 0.3940485 | 0.0135343 | -0.3472037 |
| xz | 0.0448935 | -0.9074398 | 0.0394872 | 0.9551222 |
| yz | 0.0165954 | -0.2628575 | 0.0055489 | 0.2602508 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{W}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE: EIT Atom 1}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 0.4826716 | 0.4542102 | 0.4954418 | 0.4542106 |
| yy | 2.1391380 | 2.1049805 | 1.8808298 | 2.1049855 |
| zz | -2.6218095 | -2.5591908 | -2.3762715 | -2.5591960 |
| xy | -0.0359475 | -0.0329442 | 0.0497516 | -0.0329419 |
| xz | -2.5340652 | -2.5135794 | -2.3377001 | -2.5135858 |
| yz | -0.7532169 | -0.7529072 | -0.7729771 | -0.7529084 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{W}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE: EIT Atom 2}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 1.7371124 | 1.4424322 | 1.4698099 | 1.4518110 |
| yy | 0.9174550 | 0.9250862 | 0.9271471 | 0.9185098 |
| zz | -2.6545675 | -2.3675184 | -2.3969569 | -2.3703208 |
| xy | -0.6959056 | -0.6093689 | -0.6236873 | -0.6025642 |
| xz | 0.7227197 | 0.6175679 | 0.6011054 | 0.6022510 |
| yz | 2.5356448 | 2.3851161 | 2.3753796 | 2.3944294 |

| [(Mn₃talen)₂W(CN)₆]³⁺ PBE: EIT Atom 3 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
| xx | 1.7337002 | 1.5789173 | 1.6105334 | 1.5789108 |
| yy | 0.8795176 | 0.7515895 | 0.7605723 | 0.7515805 |
| zz | -2.6132176 | -2.3305068 | -2.3711057 | -2.3304913 |
| xy | 0.7439850 | 0.5866842 | 0.5877793 | 0.5866889 |
| xz | 1.8647188 | 1.8014531 | 1.7847925 | 1.8014538 |
| yz | -1.8787836 | -1.7057941 | -1.6966981 | -1.7057945 |

| [(Mn₃talen)₂W(CN)₆]³⁺ PBE: EIT Atom 4 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
| xx | 0.4879744 | 0.4594748 | 0.5009791 | 0.4594784 |
| yy | 2.1673884 | 2.1325378 | 1.9065827 | 2.1325419 |
| zz | -2.6553628 | -2.5920126 | -2.4075618 | -2.5920205 |
| xy | 0.0191841 | 0.0220438 | 0.0831314 | 0.0220409 |
| xz | -2.5395663 | -2.5192344 | -2.3406355 | -2.5192425 |
| yz | -0.6382667 | -0.6374007 | -0.6801610 | -0.6374035 |

| [(Mn₃talen)₂W(CN)₆]³⁺ PBE: EIT Atom 5 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
| xx | 1.7466918 | 1.4695833 | 1.4888065 | 1.4617358 |
| yy | 0.8502870 | 0.8560406 | 0.8658363 | 0.8634898 |
| zz | -2.5969789 | -2.3256240 | -2.3546429 | -2.3252256 |
| xy | -0.7163098 | -0.6168281 | -0.6387303 | -0.6250115 |
| xz | 0.6524872 | 0.5374760 | 0.5369879 | 0.5527909 |
| yz | 2.5797794 | 2.4367764 | 2.4192495 | 2.4282768 |

| [(Mn₃talen)₂W(CN)₆]³⁺ PBE: EIT Atom 6 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
| xx | 1.7284153 | 1.5776662 | 1.6096154 | 1.5776697 |
| yy | 0.9314395 | 0.7914273 | 0.8003313 | 0.7913953 |
| zz | -2.6598547 | -2.3690934 | -2.4099469 | -2.3690648 |
| xy | 0.7127499 | 0.5534915 | 0.5547928 | 0.5534889 |
| xz | 1.8740478 | 1.8106142 | 1.7938941 | 1.8106014 |
| yz | -1.8292006 | -1.6571597 | -1.6476469 | -1.6571565 |

| [(Mn₃talen)₂W(CN)₆]³⁺ PBE: EIT Atom 7 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
| xx | 1.9873120 | 2.1978374 | 0.9408972 | 2.1979613 |
| yy | 2.0355003 | -0.4661144 | 0.9547275 | -0.4660193 |
| zz | -4.0228124 | -1.7317230 | -1.8956248 | -1.7319422 |
| xy | -0.0124773 | -1.2749213 | -0.0239441 | -1.2745539 |
| xz | 0.0056561 | 2.3973889 | -0.0105892 | 2.3974845 |
| yz | -0.0011017 | 0.8690937 | -0.0332091 | 0.8693434 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{W}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE0: EIT Atom 1}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 0.6796977 | 0.6956558 | 0.6989271 | 0.6756078 |
| yy | 2.3354533 | 2.3099408 | 2.3072193 | 2.3323758 |
| zz | -3.0151510 | -3.0055964 | -3.0061462 | -3.0079834 |
| xy | -0.0874702 | -0.0791127 | -0.0849258 | -0.0812242 |
| xz | -2.8372908 | -2.8135252 | -2.8178694 | -2.8285246 |
| yz | -0.8400171 | -0.8427893 | -0.8437190 | -0.8366265 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{W}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE0: EIT Atom 2}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 1.9794906 | 1.9846351 | 1.9603024 | 1.9660610 |
| yy | 1.0650129 | 1.0569519 | 1.0759763 | 1.0707371 |
| zz | -3.0445035 | -3.0415869 | -3.0362785 | -3.0367982 |
| xy | -0.6699223 | -0.6705884 | -0.6501731 | -0.6527440 |
| xz | 0.8166730 | 0.8184630 | 0.8022133 | 0.8025970 |
| yz | 2.8293571 | 2.8313885 | 2.8145669 | 2.8195195 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{W}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE0: EIT Atom 3}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 1.8910724 | 1.8925813 | 1.8765465 | 1.8793623 |
| yy | 1.1117367 | 1.1062740 | 1.1174816 | 1.1140862 |
| zz | -3.0028093 | -2.9988554 | -2.9940281 | -2.9934485 |
| xy | 0.7655769 | 0.7650522 | 0.7438473 | 0.7458246 |
| xz | 2.0772481 | 2.0768018 | 2.0709753 | 2.0712767 |
| yz | -2.1048465 | -2.1025786 | -2.0866292 | -2.0863914 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{W}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE0: EIT Atom 4}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 0.6879201 | 0.7020692 | 0.7050906 | 0.6819165 |
| yy | 2.3630593 | 2.3397813 | 2.3372078 | 2.3619144 |
| zz | -3.0509794 | -3.0418503 | -3.0422983 | -3.0438309 |
| xy | -0.0226019 | -0.0180696 | -0.0239800 | -0.0201861 |
| xz | -2.8386621 | -2.8187230 | -2.8233113 | -2.8339565 |
| yz | -0.7045239 | -0.7089964 | -0.7100230 | -0.7027577 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{W}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE0: EIT Atom 5}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 1.9866509 | 1.9817029 | 1.9637880 | 1.9639806 |
| yy | 0.9985867 | 1.0002761 | 1.0125892 | 1.0125535 |
| zz | -2.9852378 | -2.9819789 | -2.9763772 | -2.9765339 |
| xy | -0.6925921 | -0.6935214 | -0.6732201 | -0.6753776 |
| xz | 0.7366577 | 0.7368225 | 0.7233324 | 0.7227888 |
| yz | 2.8856149 | 2.8773630 | 2.8664663 | 2.8658192 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{W}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE0: EIT Atom 6}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 1.8830466 | 1.8868064 | 1.8689914 | 1.8712343 |
| yy | 1.1746604 | 1.1666539 | 1.1796206 | 1.1769763 |
| zz | -3.0577071 | -3.0534604 | -3.0486121 | -3.0482104 |
| xy | 0.7358957 | 0.7317214 | 0.7140183 | 0.7170319 |
| xz | 2.0933824 | 2.0893738 | 2.0870388 | 2.0883756 |
| yz | -2.0498154 | -2.0448143 | -2.0306933 | -2.0313184 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{W}(\text{CN})_6]^{3+} \text{ PBE0: EIT Atom 7}$$

| | UUUUUUU | DUUDUUU | UUUUUUD | DUUDUUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 1.3452681 | 0.7317917 | 1.1755230 | 1.6353244 |
| yy | 1.3770293 | 1.7468175 | 1.1967759 | 0.7334613 |
| zz | -2.7222974 | -2.4786091 | -2.3722990 | -2.3687854 |
| xy | -0.0141792 | 0.3406036 | -0.0141660 | -0.3451237 |
| xz | 0.0033947 | -0.9599101 | -0.0015829 | 0.9200262 |
| yz | -0.0094142 | -0.2459347 | -0.0211557 | 0.1980252 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Re}(\text{CN})_6]^{4+}$$

| | xx | yy | zz | xy | xz | yz |
|------|-------------|--------------|--------------|-----------|------------|-------------|
| PBE | 838.0839281 | -755.5061701 | 1593.5900982 | 7.2620372 | 28.4705414 | 478.2380264 |
| PBE0 | -4.0679587 | -4.8131084 | 8.8810671 | 0.0249451 | 0.1746833 | 0.1214916 |

C.3. Mo₃M-Komplexe

| [(Mo ₃ talen)M(CN) ₆] PBE | | | | | | |
|--|------------|-------------|-------------|------------|------------|------------|
| | xx | yy | zz | xy | xz | yz |
| Cr | 9.8534813 | 9.8507919 | -19.7042732 | -0.0020619 | 0.0015513 | 0.0049134 |
| Mo | 12.7742691 | 12.7704468 | -25.5447159 | 0.0012596 | 0.0013537 | -0.0034588 |
| W | 31.6077347 | -32.0805244 | 63.6882591 | -1.0252403 | -0.0835748 | 0.0841365 |
| Re | 48.9944077 | 152.4041595 | 301.3985596 | 1.5484760 | 1.6064972 | -0.7649978 |

| [(Mo ₃ talen)Cr(CN) ₆] PBE0 | | | | |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | UUUU | DUUU | UUUD | UUDD |
| xx | 9.2241783 | 9.2789516 | 8.9799824 | 8.6905050 |
| yy | 9.2170982 | 8.9176416 | 8.9726887 | 9.3441248 |
| zz | -18.4412766 | -18.1965942 | -17.9526711 | -18.0346298 |
| xy | -0.0012443 | -0.4254671 | -0.0011633 | 0.4673568 |
| xz | 0.0012326 | -0.1931074 | 0.0010632 | 0.2239028 |
| yz | 0.0046163 | -0.3232256 | 0.0043727 | 0.3729623 |

| [(Mo ₃ talen)Cr(CN) ₆] PBE0: EIT Atom 1 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UUUD | UUDD |
| xx | -0.8540970 | -0.7754100 | -0.6986070 | -0.9171217 |
| yy | 6.5231924 | 6.2672067 | 6.2462091 | 6.5707541 |
| zz | -5.6690955 | -5.4917965 | -5.5476022 | -5.6536322 |
| xy | 5.7036204 | 5.3766999 | 5.3069911 | 5.7839842 |
| xz | 3.7433298 | 3.6032743 | 3.5874288 | 3.7762733 |
| yz | 1.1190826 | 0.8108160 | 0.7895436 | 1.1305526 |

| [(Mo ₃ talen)Cr(CN) ₆] PBE0: EIT Atom 2 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UUUD | UUDD |
| xx | 9.6257534 | 9.6546068 | 9.1065197 | 9.1085615 |
| yy | -3.9501905 | -3.9772193 | -3.5608785 | -3.5862238 |
| zz | -5.6755633 | -5.6773872 | -5.5456414 | -5.5223379 |
| xy | 0.3422306 | 0.3497986 | 0.3494158 | 0.3458647 |
| xz | -2.8385677 | -2.8519006 | -2.4901795 | -2.5099580 |
| yz | 2.6831262 | 2.6876090 | 2.6881101 | 2.7050834 |

| [(Mo ₃ talen)Cr(CN) ₆] PBE0: EIT Atom 3 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UUUD | UUDD |
| xx | -0.2607551 | -0.3038506 | -0.0933724 | -0.1263552 |
| yy | 5.9468665 | 5.9732113 | 5.6494431 | 5.6446476 |
| zz | -5.6861115 | -5.6693606 | -5.5560708 | -5.5182924 |
| xy | -6.0424051 | -6.0989351 | -5.6523995 | -5.7233400 |
| xz | -0.9014857 | -0.9131557 | -1.0792764 | -1.0945717 |
| yz | -3.7944546 | -3.8172593 | -3.4951470 | -3.4990008 |

[(Mo₃talen)Cr(CN)₆] PBE0: EIT Atom 16

| | UUUU | DUUU | UUUD | UUDD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 0.1918143 | 0.1979224 | 0.1773211 | 0.1655815 |
| yy | 0.1919951 | 0.1743747 | 0.1774090 | 0.1969404 |
| zz | -0.3838095 | -0.3722971 | -0.3547301 | -0.3625219 |
| xy | -0.0000604 | -0.0321647 | -0.0000440 | 0.0348960 |
| xz | 0.0000828 | -0.0100925 | 0.0000703 | 0.0112265 |
| yz | -0.0000917 | -0.0319434 | -0.0000906 | 0.0318835 |

| [(Mo ₃ talen)Mo(CN) ₆] PBE0 | | | | |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | UUUU | DUUU | UUUD | UUDD |
| xx | 10.9767847 | 11.4080315 | 10.1194992 | 9.4856625 |
| yy | 10.9695873 | 9.8601360 | 10.1117172 | 11.2157888 |
| zz | -21.9463711 | -21.2681675 | -20.2312164 | -20.7014503 |
| xy | 0.0024409 | -0.7977358 | 0.0033331 | 0.7364319 |
| xz | 0.0029936 | 0.2741311 | 0.0032927 | -0.2776647 |
| yz | -0.0034952 | 0.8204351 | -0.0028260 | -0.7865911 |

| [(Mo ₃ talen)Mo(CN) ₆] PBE0: EIT Atom 1 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UUUD | UUDD |
| xx | -2.8746130 | -2.4735253 | -2.4000530 | -2.9397361 |
| yy | 8.4895325 | 7.7661214 | 7.7710381 | 8.5651197 |
| zz | -5.6149192 | -5.2925959 | -5.3709850 | -5.6253834 |
| xy | 3.8068731 | 3.3417037 | 3.3193963 | 3.8553920 |
| xz | -3.3553033 | -3.1796448 | -3.1749873 | -3.4174366 |
| yz | -2.0610294 | -1.5139871 | -1.5225083 | -2.0469477 |

| [(Mo ₃ talen)Mo(CN) ₆] PBE0: EIT Atom 2 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UUUD | UUDD |
| xx | 8.9639063 | 8.9742765 | 8.0939064 | 8.0870667 |
| yy | -3.3221214 | -3.3587291 | -2.7338378 | -2.7327368 |
| zz | -5.6417851 | -5.6155472 | -5.3600683 | -5.3543296 |
| xy | 3.0109723 | 3.0447018 | 2.7507272 | 2.7141142 |
| xz | 3.4558959 | 3.4714725 | 2.9130967 | 2.9187093 |
| yz | -1.9052533 | -1.9021454 | -1.9982858 | -2.0213442 |

| [(Mo ₃ talen)Mo(CN) ₆] PBE0: EIT Atom 3 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UUUD | UUDD |
| xx | 2.3516526 | 2.3348348 | 2.3654466 | 2.3427012 |
| yy | 3.2605760 | 3.2877226 | 2.9962883 | 2.9677629 |
| zz | -5.6122289 | -5.6225572 | -5.3617349 | -5.3104644 |
| xy | -6.8184566 | -6.8584418 | -6.0617223 | -6.1155586 |
| xz | -0.1090622 | -0.0848125 | 0.2967378 | 0.2556594 |
| yz | 3.9398024 | 3.9742644 | 3.5225537 | 3.4961150 |

| [(Mo ₃ talen)Mo(CN) ₆] PBE0: EIT Atom 16 | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UUUD | UUDD |
| xx | 1.9491709 | 1.9626490 | 1.5730844 | 1.5300964 |
| yy | 1.9462045 | 1.6535776 | 1.5708243 | 1.8358656 |
| zz | -3.8953755 | -3.6162267 | -3.1439085 | -3.3659620 |
| xy | 0.0004898 | -0.2597710 | 0.0005339 | 0.2330161 |
| xz | 0.0003035 | 0.0516805 | 0.0002296 | -0.0459003 |
| yz | -0.0010881 | 0.2047570 | -0.0007039 | -0.1637013 |

| [(Mo ₃ talen)W(CN) ₆] PBE0 | | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | UUUU | DUUU | UUUD | UUDD |
| xx | 27.3361320 | 24.3543205 | 21.4114552 | 23.9522629 |
| yy | 27.3648567 | 25.7828045 | 21.4428749 | 22.2538109 |
| zz | -54.7009888 | -50.1371269 | -42.8543320 | -46.2060738 |
| xy | 0.0296262 | 5.8270359 | 0.0306403 | -5.0254812 |
| xz | -0.0102715 | -3.7185864 | -0.0010031 | 2.7705767 |
| yz | 0.0113969 | 2.6930263 | 0.0062620 | -2.0867660 |

| [(Mo ₃ talen)W(CN) ₆] PBE0: EIT Atom 1 | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UUUD | UUDD |
| xx | 5.3729701 | 4.9586897 | 5.0556049 | 5.4311471 |
| yy | 0.5455623 | 0.4057076 | 0.3739125 | 0.4499507 |
| zz | -5.9185324 | -5.3643970 | -5.4295173 | -5.8810978 |
| xy | -6.0812225 | -5.1801386 | -5.2095075 | -6.2111678 |
| xz | 0.4720039 | 0.0315099 | 0.1160704 | 0.5729113 |
| yz | -3.2904375 | -3.0573854 | -3.1280107 | -3.4385781 |

| [(Mo ₃ talen)W(CN) ₆] PBE0: EIT Atom 2 | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UUUD | UUDD |
| xx | -3.5228565 | -3.6034431 | -2.9683046 | -2.8819931 |
| yy | 9.4433126 | 9.4792385 | 8.4137011 | 8.3144770 |
| zz | -5.9204564 | -5.8757958 | -5.4453964 | -5.4324837 |
| xy | 0.9489591 | 0.9379001 | 0.5831839 | 0.6118735 |
| xz | 2.6298480 | 2.5885224 | 2.6625278 | 2.7018225 |
| yz | 2.0550141 | 2.1534007 | 1.6632620 | 1.5969750 |

| [(Mo ₃ talen)W(CN) ₆] PBE0: EIT Atom 3 | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUUU | DUUU | UUUD | UUDD |
| xx | 7.0343189 | 7.0850034 | 6.0996771 | 6.0762959 |
| yy | -1.1218725 | -1.1722827 | -0.6464265 | -0.6795847 |
| zz | -5.9124465 | -5.9127207 | -5.4532504 | -5.3967109 |
| xy | 5.1350737 | 5.1799150 | 4.6231480 | 4.6593270 |
| xz | -3.0858285 | -3.2106614 | -2.7594199 | -2.6969502 |
| yz | 1.2467124 | 1.2712369 | 1.4671220 | 1.4638255 |

| [(Mo ₃ talen)W(CN) ₆] PBE0: EIT Atom 16 | | | | |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | UUUU | DUUU | UUUD | UUDD |
| xx | 17.3410664 | 14.9608088 | 12.5103188 | 14.4717255 |
| yy | 17.4049873 | 16.1194515 | 12.5709438 | 13.3859272 |
| zz | -34.7460556 | -31.0802612 | -25.0812626 | -27.8576527 |
| xy | 0.0226317 | 4.5563145 | 0.0258578 | -3.8336389 |
| xz | -0.0275980 | -2.9328778 | -0.0175655 | 2.0604887 |
| yz | 0.0043869 | 2.2234108 | 0.0009972 | -1.6306969 |

$$[(\text{Mo}_3\text{talen})\text{Re}(\text{CN})_6]^+ \text{ PBE0}$$

| | UUUU | DUUU | UUUD | UUDD |
|----|-------------|-------------|-------------|-------------|
| xx | 37.0163269 | 34.4639130 | 30.7474766 | 31.9934616 |
| yy | 36.8979492 | 34.1622009 | 30.6366138 | 32.5674973 |
| zz | -73.9142761 | -68.6261139 | -61.3840904 | -64.5609589 |
| xy | -0.0189414 | -7.0624847 | -0.0191550 | 6.3995991 |
| xz | -0.0086389 | 0.6170009 | -0.0146920 | -1.0918585 |
| yz | 0.0355073 | 7.2766619 | 0.0235208 | -5.3471832 |

$$[(\text{Mo}_3\text{talen})\text{Re}(\text{CN})_6]^+ \text{ PBE0: EIT Atom 1}$$

| | UUUU | DUUU | UUUD | UUDD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 2.2815289 | 0.7844589 | 1.1623009 | 2.0208602 |
| yy | 5.3536458 | 5.3287301 | 5.2793350 | 5.3138833 |
| zz | -7.6351743 | -6.1131892 | -6.4416356 | -7.3347435 |
| xy | 7.1217756 | 6.0974102 | 6.3183427 | 7.4359336 |
| xz | -3.5184598 | -4.3251901 | -4.1031308 | -3.9383149 |
| yz | 0.4176196 | 0.8735911 | 0.4993068 | 0.0192581 |

$$[(\text{Mo}_3\text{talen})\text{Re}(\text{CN})_6]^+ \text{ PBE0: EIT Atom 2}$$

| | UUUU | DUUU | UUUD | UUDD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 10.7575493 | 10.7823610 | 9.7216063 | 9.6420527 |
| yy | -3.1427174 | -3.3697762 | -3.2915375 | -3.3771777 |
| zz | -7.6148319 | -7.4125848 | -6.4300690 | -6.2648754 |
| xy | -2.2249782 | -2.2625785 | -1.3414609 | -1.1922112 |
| xz | 1.4140803 | 1.7413021 | 1.6017944 | 1.5159440 |
| yz | -3.2304330 | -3.3167899 | -3.8109791 | -3.9338205 |

$$[(\text{Mo}_3\text{talen})\text{Re}(\text{CN})_6]^+ \text{ PBE0: EIT Atom 3}$$

| | UUUU | DUUU | UUUD | UUDD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | -1.5838932 | -1.8165443 | -1.1937273 | -1.1451591 |
| yy | 9.2211227 | 9.2630215 | 7.6301994 | 7.4906006 |
| zz | -7.6372299 | -7.4464769 | -6.4364724 | -6.3454413 |
| xy | -4.9022307 | -5.1014314 | -4.9664760 | -4.9337215 |
| xz | 2.0886862 | 2.0476327 | 2.4990075 | 2.6018629 |
| yz | 2.8360054 | 3.2363875 | 3.2929208 | 3.3037598 |

$$[(\text{Mo}_3\text{talen})\text{Re}(\text{CN})_6]^+ \text{ PBE0: EIT Atom 16}$$

| | UUUU | DUUU | UUUD | UUDD |
|----|-------------|-------------|-------------|-------------|
| xx | 24.8961430 | 24.4215221 | 20.6469479 | 20.8188152 |
| yy | 24.8246117 | 22.2296028 | 20.5761185 | 22.8841496 |
| zz | -49.7207565 | -46.6511269 | -41.2230682 | -43.7029648 |
| xy | -0.0110549 | -5.3053083 | -0.0161776 | 4.4964762 |
| xz | -0.0003499 | 1.3819101 | -0.0068274 | -1.3419716 |
| yz | 0.0331061 | 5.5023217 | 0.0250567 | -4.1337719 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Re}(\text{CN})_6]^{4+} \text{ PBE0}$$

unterschiedlicher Anteil an exaktem Austausch.

| | 25% | 30% | 35% | 40% | 45% | 50% |
|----|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| xx | -3.5897937 | 9.3563299 | 11.1917181 | 11.6253490 | 11.9102364 | 12.2099438 |
| yy | -4.3063769 | 9.1502647 | 11.0838022 | 11.5345688 | 11.8229189 | 12.1235561 |
| zz | 7.8961706 | -18.5065956 | -22.2755203 | -23.1599178 | -23.7331543 | -24.3334999 |
| xy | 0.0314435 | 0.0142045 | 0.0145299 | 0.0151830 | 0.0154154 | 0.0154388 |
| xz | 0.1905626 | 0.0995378 | 0.0712871 | 0.0661658 | 0.0667163 | 0.0688892 |
| yz | 0.1322844 | 0.0162723 | -0.0075603 | -0.0126064 | -0.0139294 | -0.0144525 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Re}(\text{CN})_6]^{4+} \text{ PBE0}$$

unterschiedlicher Anteil an exaktem Austausch.

| | 55% | 60% | 65% | 70% | 75% | 80% |
|----|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| xx | 12.5434971 | 12.9128752 | 13.3179884 | 13.7584229 | 14.2335196 | 14.7436838 |
| yy | 12.4574776 | 12.8269978 | 13.2323742 | 13.6729708 | 14.1484175 | 14.6589937 |
| zz | -25.0009747 | -25.7398720 | -26.5503635 | -27.4313927 | -28.3819370 | -29.4026775 |
| xy | 0.0154010 | 0.0153310 | 0.0152471 | 0.0151634 | 0.0150789 | 0.0149998 |
| xz | 0.0717687 | 0.0751040 | 0.0788128 | 0.0828570 | 0.0872218 | 0.0918934 |
| yz | -0.0147790 | -0.0150629 | -0.0153529 | -0.0156646 | -0.0160079 | -0.0163842 |

$$[(\text{Mn}_3\text{talen})_2\text{Re}(\text{CN})_6]^{4+} \text{ PBE0}$$

unterschiedlicher Anteil an exaktem Austausch.

| | 85% | 90% | 95% | 100% |
|----|-------------|-------------|-------------|-------------|
| xx | 15.2887106 | 15.8703604 | 16.4889927 | 17.1410770 |
| yy | 15.2044230 | 15.7863188 | 16.4054928 | 17.0579796 |
| zz | -30.4931335 | -31.6566792 | -32.8944855 | -34.1990547 |
| xy | 0.0149027 | 0.0148493 | 0.0147368 | 0.0145878 |
| xz | 0.0968482 | 0.1021252 | 0.1077470 | 0.1136257 |
| yz | -0.0167960 | -0.0172404 | -0.0177168 | -0.0182375 |

C.4. Mn₂M-Komplexe

| [Mn ₂ Mn(Hoxol) ₆] ⁻ PBE | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | -0.7289001 | -0.7359361 | -0.7080783 | -0.7359360 |
| yy | 2.1701510 | 2.2357583 | 2.1762505 | 2.2357583 |
| zz | -1.4412509 | -1.4998223 | -1.4681721 | -1.4998223 |
| xy | 1.6706856 | 1.6915449 | 1.8830096 | 1.6915448 |
| xz | 2.1056848 | 2.3491917 | 2.4738922 | 2.3491917 |
| yz | -1.7686357 | -1.7208875 | -1.7698653 | -1.7208875 |

| [Mn ₂ Mn(Hoxol) ₆] ⁻ PBE: EIT Atom 1 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | -0.3428886 | -0.3521439 | -0.3517913 | -0.3521439 |
| yy | 0.1546549 | 0.1669938 | 0.1673235 | 0.1669938 |
| zz | 0.1882337 | 0.1851501 | 0.1844678 | 0.1851501 |
| xy | -0.0169796 | -0.0137068 | -0.0137276 | -0.0137068 |
| xz | -0.1792941 | -0.1004870 | -0.1016936 | -0.1004870 |
| yz | 0.0380838 | 0.0663703 | 0.0676821 | 0.0663703 |

| [Mn ₂ Mn(Hoxol) ₆] ⁻ PBE: EIT Atom 2 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | 0.2630967 | 0.2644315 | 0.2774312 | 0.2644315 |
| yy | 1.8104800 | 1.8436894 | 1.8149616 | 1.8436894 |
| zz | -2.0735767 | -2.1081212 | -2.0923927 | -2.1081209 |
| xy | 1.8741598 | 1.9059435 | 1.9982204 | 1.9059434 |
| xz | 2.6250682 | 2.7679157 | 2.8568232 | 2.7679157 |
| yz | -1.9447944 | -1.9261135 | -1.9452642 | -1.9261136 |

| [Mn ₂ Mn(Hoxol) ₆] ⁻ PBE: EIT Atom 3 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | -0.3783803 | -0.3749825 | -0.3735576 | -0.3749825 |
| yy | 0.1744086 | 0.1723518 | 0.1439747 | 0.1723517 |
| zz | 0.2039718 | 0.2026308 | 0.2295829 | 0.2026308 |
| xy | -0.0761054 | -0.0757965 | -0.0072123 | -0.0757965 |
| xz | -0.1172705 | -0.1179905 | -0.0750771 | -0.1179905 |
| yz | 0.0067601 | 0.0061146 | -0.0080575 | 0.0061146 |

[Mn₂Mn(Hoxol)₆]⁻ PBE0

| | UUU | DUU | UDU | UUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | -0.7335387 | -0.7682166 | -0.7776011 | -0.7682170 |
| yy | 2.3658750 | 2.4136660 | 2.4172072 | 2.4136591 |
| zz | -1.6323363 | -1.6454495 | -1.6396062 | -1.6454422 |
| xy | 1.9840891 | 1.9792584 | 2.0854075 | 1.9792445 |
| xz | 2.5924511 | 2.7014391 | 2.7390599 | 2.7014644 |
| yz | -2.0199797 | -2.0247269 | -2.0461557 | -2.0247524 |

[Mn₂Mn(Hoxol)₆]⁻ PBE0: EIT Atom 1

| | UUU | DUU | UDU | UUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | -0.4042761 | -0.4239146 | -0.4240071 | -0.4239111 |
| yy | 0.1879622 | 0.2034951 | 0.2036713 | 0.2034926 |
| zz | 0.2163139 | 0.2204195 | 0.2203358 | 0.2204185 |
| xy | -0.0194674 | -0.0330099 | -0.0329359 | -0.0330084 |
| xz | -0.1685615 | -0.1190791 | -0.1193059 | -0.1190770 |
| yz | 0.0067652 | 0.0231878 | 0.0231077 | 0.0231893 |

[Mn₂Mn(Hoxol)₆]⁻ PBE: EIT Atom 2

| | UUU | DUU | UDU | UUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 0.3194417 | 0.3110276 | 0.3124168 | 0.3110234 |
| yy | 1.9184557 | 1.9425851 | 1.9514573 | 1.9425832 |
| zz | -2.2378974 | -2.2536125 | -2.2638741 | -2.2536066 |
| xy | 2.1518495 | 2.1678975 | 2.2106574 | 2.1678846 |
| xz | 3.0677776 | 3.1190445 | 3.1524024 | 3.1190684 |
| yz | -2.1063712 | -2.1189494 | -2.1277053 | -2.1189790 |

[Mn₂Mn(Hoxol)₆]⁻ PBE: EIT Atom 3

| | UUU | DUU | UDU | UUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | -0.4260496 | -0.4248289 | -0.4330222 | -0.4248298 |
| yy | 0.2136357 | 0.2130572 | 0.1983742 | 0.2130566 |
| zz | 0.2124139 | 0.2117717 | 0.2346480 | 0.2117732 |
| xy | -0.0434315 | -0.0429804 | 0.0092136 | -0.0429805 |
| xz | -0.1041460 | -0.1042455 | -0.0934007 | -0.1042462 |
| yz | -0.0031181 | -0.0033034 | -0.0091088 | -0.0033027 |

[Mn₂Mn(Hoxol)₆]⁻ Zweielektronenbeiträge

| | xx | yy | zz | xy | xz | yz |
|----------------|------------|-----------|------------|-----------|-----------|------------|
| Kern | -1.3470664 | 5.4655414 | -4.1184754 | 4.7518725 | 6.2474966 | -4.8341908 |
| 2e(SOMF) | -0.4913628 | 1.6082993 | -1.1169364 | 1.3542923 | 1.7729161 | -1.3791980 |
| Coulomb(SOMF) | -0.6551642 | 2.1383650 | -1.4832008 | 1.7971716 | 2.3465660 | -1.8303052 |
| 2e(MP) | -0.7335893 | 2.3658040 | -1.6322145 | 1.9838049 | 2.5928583 | -2.0205109 |
| Coulomb(MP) | -0.6692215 | 2.1655636 | -1.4963422 | 1.8180867 | 2.3768110 | -1.8505073 |
| C(MP)+Ex(SOMF) | -0.5039516 | 1.6326411 | -1.1286896 | 1.3728971 | 1.7996536 | -1.3974780 |

| [Mn₂Mo(Hoxol)₆]⁻ PBE | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | -1.1951911 | 0.9235936 | 0.6081626 | 0.6081398 |
| yy | 0.4226124 | -0.6002306 | -0.6550489 | -0.6539921 |
| zz | 0.7725788 | -0.3233630 | 0.0468862 | 0.0458522 |
| xy | 0.1107062 | -0.1491070 | 0.2017427 | 0.2013420 |
| xz | -0.2439841 | -0.1013909 | -0.1385096 | -0.1376004 |
| yz | 0.1838807 | 0.1633376 | 0.1873269 | 0.1881943 |

| [Mn₂Mo(Hoxol)₆]⁻ PBE: EIT Atom 1 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | -0.3389897 | -0.3858256 | -0.3248304 | -0.3248568 |
| yy | 0.1189851 | 0.1446111 | 0.1128982 | 0.1129113 |
| zz | 0.2200047 | 0.2412145 | 0.2119322 | 0.2119455 |
| xy | 0.0432596 | 0.0203408 | 0.0398656 | 0.0398493 |
| xz | -0.0160007 | -0.0081523 | -0.0119795 | -0.0120162 |
| yz | 0.0031180 | -0.0027488 | -0.0033978 | -0.0033630 |

| [Mn₂Mo(Hoxol)₆]⁻ PBE: EIT Atom 2 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | 0.0138152 | 1.7914093 | 1.5716189 | 1.5715998 |
| yy | -0.0616568 | -0.9567029 | -0.9529452 | -0.9523126 |
| zz | 0.0478416 | -0.8347064 | -0.6186736 | -0.6192873 |
| xy | -0.1085167 | -0.2694943 | -0.0497629 | -0.0501017 |
| xz | -0.2019257 | -0.0535838 | -0.1406985 | -0.1399008 |
| yz | 0.1073735 | 0.1116977 | 0.1352280 | 0.1359866 |

| [Mn₂Mo(Hoxol)₆]⁻ PBE: EIT Atom 3 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | -0.3049781 | -0.2877518 | -0.3286208 | -0.3286032 |
| yy | 0.1383755 | 0.1320032 | 0.1365299 | 0.1365788 |
| zz | 0.1666026 | 0.1557486 | 0.1920909 | 0.1920244 |
| xy | 0.0747618 | 0.0704042 | 0.0701865 | 0.0702474 |
| xz | -0.0095890 | -0.0077001 | -0.0050258 | -0.0049391 |
| yz | 0.0359671 | 0.0364635 | 0.0507809 | 0.0507560 |

| [Mn₂Mo(Hoxol)₆]⁻ PBE0 | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | 0.3461148 | 1.6496218 | 2.7454882 | 1.3485227 |
| yy | -0.3425043 | -1.0121419 | -1.5406128 | -0.8238144 |
| zz | -0.0036104 | -0.6374798 | -1.2048753 | -0.5247083 |
| xy | -0.1716409 | -0.3714676 | -0.5449987 | -0.3309381 |
| xz | 0.0819818 | 0.1019507 | 0.0164691 | -0.0032052 |
| yz | 0.2113491 | 0.2088697 | 0.2619464 | 0.2599133 |

[Mn₂Mo(Hoxol)₆]⁻ PBE0: EIT Atom 1

| | UUU | DUU | UDU | UUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | -0.3774886 | -0.4121185 | -0.4110261 | -0.3738372 |
| yy | 0.1288714 | 0.1452084 | 0.1447943 | 0.1272495 |
| zz | 0.2486172 | 0.2669101 | 0.2662318 | 0.2465877 |
| xy | 0.0216642 | 0.0163150 | 0.0162259 | 0.0223253 |
| xz | -0.0285113 | -0.0208826 | -0.0208615 | -0.0294608 |
| yz | -0.0111338 | -0.0085065 | -0.0084015 | -0.0115990 |

[Mn₂Mo(Hoxol)₆]⁻ PBE0: EIT Atom 2

| | UUU | DUU | UDU | UUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 1.2918394 | 2.5277095 | 3.5698502 | 2.2509463 |
| yy | -0.7058388 | -1.3409367 | -1.8496717 | -1.1724641 |
| zz | -0.5860006 | -1.1867729 | -1.7201785 | -1.0784820 |
| xy | -0.3250599 | -0.5037146 | -0.6608553 | -0.4710528 |
| xz | 0.0966583 | 0.1098094 | 0.0240202 | 0.0122714 |
| yz | 0.1715092 | 0.1682566 | 0.2055955 | 0.2066384 |

[Mn₂Mo(Hoxol)₆]⁻ PBE0: EIT Atom 3

| | UUU | DUU | UDU | UUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | -0.3250113 | -0.3206360 | -0.3599772 | -0.3617274 |
| yy | 0.1437286 | 0.1412728 | 0.1633029 | 0.1644881 |
| zz | 0.1812827 | 0.1793632 | 0.1966743 | 0.1972393 |
| xy | 0.0858100 | 0.0857074 | 0.0833203 | 0.0833669 |
| xz | 0.0035544 | 0.0029244 | 0.0091233 | 0.0091789 |
| yz | 0.0305490 | 0.0299760 | 0.0469078 | 0.0467277 |

[Mn₂Mo(Hoxol)₆]⁻ Zweielektronenbeiträge

| | xx | yy | zz | xy | xz | yz |
|----------------|-----------|------------|------------|------------|-----------|-----------|
| Kern | 0.2582587 | -0.4809252 | 0.2226665 | -0.2299561 | 0.1028466 | 0.3699538 |
| 2e(SOMF) | 0.3576030 | -0.3079308 | -0.0496721 | -0.1583504 | 0.0758568 | 0.1742747 |
| Coulomb(SOMF) | 0.2998089 | -0.3080456 | 0.0082367 | -0.1604322 | 0.0803320 | 0.1976085 |
| 2e(MP) | 0.3457093 | -0.3423092 | -0.0034001 | -0.1716021 | 0.0820010 | 0.2113414 |
| Coulomb(MP) | 0.3710618 | -0.3443730 | -0.0266888 | -0.1716550 | 0.0804934 | 0.2028984 |
| C(MP)+Ex(SOMF) | 0.4212393 | -0.3410238 | -0.0802155 | -0.1684878 | 0.0760352 | 0.1790637 |

| [Mn₂W(Hoxol)₆]⁻ PBE | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | 42.1687164 | 31.2161198 | 30.1232986 | 32.2727089 |
| yy | 19.6483746 | 12.3007002 | 12.8355484 | 13.3449736 |
| zz | 22.5203419 | 18.9154186 | 17.2877502 | 18.9277344 |
| xy | 2.0855730 | 3.3917513 | 2.0955613 | 2.4259255 |
| xz | -0.0270035 | -0.8251419 | -0.9614111 | 0.6527939 |
| yz | -1.8576868 | -2.9214103 | -3.5119703 | -1.2976630 |

| [Mn₂W(Hoxol)₆]⁻ PBE: EIT Atom 1 | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | -0.2978359 | -0.5069705 | -0.4425446 | -0.2585684 |
| yy | 0.1319573 | 0.2197565 | 0.1900815 | 0.0935487 |
| zz | 0.1658786 | 0.2872140 | 0.2524631 | 0.1650197 |
| xy | 0.0660616 | -0.0161239 | -0.0151302 | 0.0737500 |
| xz | 0.0777756 | -0.0204416 | -0.0210278 | 0.0701681 |
| yz | 0.0001755 | -0.0124641 | -0.0255420 | 0.0120722 |

| [Mn₂W(Hoxol)₆]⁻ PBE: EIT Atom 2 | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | -0.1855382 | -0.3510951 | -0.1482162 | -0.2899654 |
| yy | 0.0603649 | 0.2188690 | 0.0534335 | 0.1804735 |
| zz | 0.1251733 | 0.1322261 | 0.0947827 | 0.1094918 |
| xy | 0.0495835 | 0.0810640 | 0.0641288 | 0.0516249 |
| xz | 0.0377547 | 0.0132383 | 0.0120806 | 0.0391262 |
| yz | -0.0093880 | -0.0332549 | -0.0059222 | -0.0420155 |

| [Mn₂W(Hoxol)₆]⁻ PBE: EIT Atom 3 | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | 39.0636864 | 29.2442303 | 27.8689404 | 29.5062904 |
| yy | 18.2358093 | 11.7704821 | 12.0757952 | 12.2730331 |
| zz | 20.8278751 | 17.4737473 | 15.7931452 | 17.2332573 |
| xy | 1.7427903 | 3.0869153 | 1.8111376 | 1.9918175 |
| xz | -0.3854333 | -0.9494506 | -1.1629272 | 0.3577158 |
| yz | -1.4155663 | -2.4004691 | -2.9905517 | -0.8978814 |

| [Mn₂W(Hoxol)₆]⁻ PBE0 | | | | |
|--|-------------|-------------|------------|-------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | 41.8623810 | 39.9425278 | 27.1813564 | 43.8586235 |
| yy | 112.2922974 | -19.5441704 | 12.0945988 | 157.0311127 |
| zz | 129.5700836 | -20.3983555 | 15.0867577 | 186.8275146 |
| xy | 23.9184914 | -5.7641354 | 2.3514612 | 33.7740211 |
| xz | 2.8882151 | -3.1617928 | -6.1037583 | 10.4604807 |
| yz | -1.2396268 | -2.8967330 | -1.5596178 | -1.6548144 |

[Mn₂W(Hoxol)₆]⁻ PBE0: EIT Atom 1

| | UUU | DUU | UDU | UUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | -0.8950319 | -0.4907117 | -0.5136477 | -1.3612099 |
| yy | 0.4065758 | 0.1848695 | 0.1976536 | 0.6692762 |
| zz | 0.4884561 | 0.3058421 | 0.3159941 | 0.6919337 |
| xy | 0.1695457 | 0.0094994 | 0.0148292 | 0.3312803 |
| xz | 0.4151406 | 0.0316989 | 0.0280066 | 0.5615374 |
| yz | 0.1349614 | -0.0394956 | -0.0385425 | 0.2696336 |

[Mn₂W(Hoxol)₆]⁻ PBE0: EIT Atom 2

| | UUU | DUU | UDU | UUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | -0.7720639 | -0.3596141 | -0.1762321 | -0.6439440 |
| yy | 0.3137940 | 0.1983643 | 0.0145281 | 0.3401412 |
| zz | 0.4582700 | 0.1612498 | 0.1617040 | 0.3038028 |
| xy | 0.2139647 | 0.0835153 | 0.1531572 | 0.1918367 |
| xz | 0.0539395 | 0.0180383 | -0.0071146 | 0.1070039 |
| yz | -0.0728140 | -0.0442868 | -0.0554333 | -0.0602334 |

[Mn₂W(Hoxol)₆]⁻ PBE0: EIT Atom 3

| | UUU | DUU | UDU | UUD |
|----|-------------|-------------|------------|-------------|
| xx | 33.3014526 | 39.7970963 | 24.7868366 | 29.5736027 |
| yy | 108.6265564 | -19.4937973 | 11.0881414 | 150.7736664 |
| zz | 124.6748962 | -20.3033009 | 13.6986952 | 178.7999420 |
| xy | 22.9215755 | -5.7965188 | 1.8694541 | 31.7904091 |
| xz | 1.7037261 | -3.1504128 | -6.0437403 | 7.7952695 |
| yz | -0.8763456 | -2.4248126 | -1.0691144 | -1.1924070 |

[Mn₂W(Hoxol)₆]⁻ Zweielektronenbeiträge

| | xx | yy | zz | xy | xz | yz |
|----------------|-------------|------------|------------|-----------|------------|------------|
| Kern | -64.5598679 | 29.7495213 | 34.8103447 | 3.5105693 | 0.4819311 | -2.6589932 |
| 2e(SOMF) | -40.8933678 | 19.1368408 | 21.7565269 | 2.0953724 | -0.2364536 | -1.6753566 |
| Coulomb(SOMF) | -43.6869736 | 20.3781776 | 23.3087959 | 2.2627087 | -0.1258855 | -1.7958155 |
| 2e(MP) | -42.1333504 | 19.6337986 | 22.4995518 | 2.0885084 | -0.0332976 | -1.8479428 |
| Coulomb(MP) | -41.1363068 | 19.1866131 | 21.9496956 | 2.0141001 | -0.0699912 | -1.8157839 |
| C(MP)+Ex(SOMF) | -38.5738449 | 18.0604801 | 20.5133648 | 1.8652527 | -0.1897366 | -1.6865287 |

[Mn₂Re(Hoxol)₆] PBE

| | UUU | DUU | UDU | UUD |
|----|-------------|-------------|-------------|-------------|
| xx | 36.1842918 | 41.0375481 | 41.0473175 | 40.6537132 |
| yy | -19.0906906 | -21.5186768 | -21.5238056 | -21.3380890 |
| zz | -17.0935993 | -19.5188713 | -19.5235119 | -19.3156223 |
| xy | -6.3719196 | -7.0961547 | -7.0971823 | -6.7490196 |
| xz | 1.7226636 | 1.7506093 | 1.7503837 | 1.4310313 |
| yz | 6.0185895 | 5.6076550 | 5.6068225 | 6.0746961 |

[Mn₂Re(Hoxol)₆] PBE: EIT Atom 1

| | UUU | DUU | UDU | UUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 0.6769447 | 0.4695589 | 0.4697359 | 0.6689749 |
| yy | -0.4341705 | -0.3081809 | -0.3082577 | -0.4284838 |
| zz | -0.2427742 | -0.1613780 | -0.1614782 | -0.2404911 |
| xy | -0.1170157 | -0.0872089 | -0.0872251 | -0.1147518 |
| xz | -0.0416981 | -0.0290078 | -0.0290132 | -0.0395564 |
| yz | 0.0193655 | 0.0060954 | 0.0060938 | 0.0194081 |

[Mn₂Re(Hoxol)₆] PBE: EIT Atom 2

| | UUU | DUU | UDU | UUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 0.8752323 | 0.8615641 | 0.8614973 | 0.6476340 |
| yy | -0.3081245 | -0.3023053 | -0.3022811 | -0.2135652 |
| zz | -0.5671078 | -0.5592589 | -0.5592162 | -0.4340688 |
| xy | -0.1415578 | -0.1404058 | -0.1403854 | -0.0841629 |
| xz | -0.0383372 | -0.0398425 | -0.0398342 | -0.0246564 |
| yz | 0.0260262 | 0.0262985 | 0.0262986 | 0.0610646 |

[Mn₂Re(Hoxol)₆] PBE: EIT Atom 69

| | UUU | DUU | UDU | UUD |
|----|-------------|-------------|-------------|-------------|
| xx | 34.6586723 | 39.2000847 | 39.2089119 | 38.7197571 |
| yy | -18.0429955 | -20.2878456 | -20.2924786 | -20.0477905 |
| zz | -16.6156750 | -18.9122391 | -18.9164333 | -18.6719666 |
| xy | -4.9587326 | -5.5839524 | -5.5848241 | -5.4315233 |
| xz | 0.8898707 | 0.9193044 | 0.9191060 | 0.6863864 |
| yz | 4.3456287 | 3.9659047 | 3.9651215 | 4.4231081 |

[Mn₂Re(Hoxol)₆] PBE0

| | UUU | DUU | UDU | UUD |
|----|-------------|-------------|-------------|-------------|
| xx | 40.6999702 | 43.0672684 | 43.0687180 | 42.9699631 |
| yy | -21.8253918 | -23.0532780 | -23.0539703 | -22.9626427 |
| zz | -18.8745785 | -20.0139904 | -20.0147476 | -20.0073185 |
| xy | -7.8842373 | -8.2363815 | -8.2365189 | -8.1725311 |
| xz | 1.9525613 | 2.0020323 | 2.0020700 | 1.7448055 |
| yz | 5.5035462 | 5.3967881 | 5.3969593 | 5.6461110 |

[Mn₂Re(Hoxol)₆] PBE0: EIT Atom 1

| | UUU | DUU | UDU | UUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 0.1442287 | -0.0720771 | -0.0720805 | 0.1443773 |
| yy | -0.1505998 | -0.0357712 | -0.0357624 | -0.1505556 |
| zz | 0.0063711 | 0.1078483 | 0.1078429 | 0.0061783 |
| xy | -0.0623516 | -0.0291609 | -0.0291619 | -0.0620037 |
| xz | -0.0372407 | -0.0313650 | -0.0313727 | -0.0368251 |
| yz | -0.0076777 | -0.0099130 | -0.0099073 | -0.0076747 |

[Mn₂Re(Hoxol)₆] PBE0: EIT Atom 2

| | UUU | DUU | UDU | UUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 0.2824432 | 0.2819253 | 0.2819150 | 0.0371912 |
| yy | -0.0835828 | -0.0832613 | -0.0832607 | 0.0330801 |
| zz | -0.1988604 | -0.1986640 | -0.1986543 | -0.0702713 |
| xy | -0.0427333 | -0.0426562 | -0.0426479 | 0.0099006 |
| xz | -0.0153234 | -0.0158417 | -0.0158364 | -0.0087842 |
| yz | 0.0251002 | 0.0253736 | 0.0253773 | 0.0397896 |

[Mn₂Re(Hoxol)₆] PBE0: EIT Atom 69

| | UUU | DUU | UDU | UUD |
|----|-------------|-------------|-------------|-------------|
| xx | 41.0972176 | 43.5433769 | 43.5447578 | 43.4898148 |
| yy | -21.3991737 | -22.6534328 | -22.6540909 | -22.6228333 |
| zz | -19.6980457 | -20.8899460 | -20.8906670 | -20.8669796 |
| xy | -8.1811619 | -8.5290241 | -8.5291719 | -8.5027437 |
| xz | 1.7796714 | 1.8088106 | 1.8088486 | 1.6076694 |
| yz | 5.0676031 | 4.9580660 | 4.9582262 | 5.2209415 |

Mn₂W-Experimente

| PBE | | | | | | |
|--------------|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | xx | yy | zz | xy | xz | yz |
| Re-Geometrie | -2.0832169 | -31.6169357 | 33.7001534 | -16.0502014 | -25.8814335 | -29.8047848 |
| forma | 24.1458721 | -13.9543867 | -10.1914845 | -4.5290475 | -0.2469327 | 2.2196052 |
| Titan | 46.8100357 | -25.1876030 | -21.6224327 | -6.9208741 | -1.3962495 | -1.4664150 |
| PBE0 | | | | | | |
| | xx | yy | zz | xy | xz | yz |
| Re-Geometrie | -1018.9590336 | 485.2881165 | 533.6708984 | 153.1103363 | 14.3230600 | -22.7068882 |
| forma | 28.1306000 | -16.5419827 | -11.5886183 | -4.8609343 | -0.2496468 | 0.9067877 |
| Titan | 51.3449020 | -25.4612560 | -25.8836479 | -7.3587003 | -2.8579450 | -2.2179904 |

Mn₂Re-Experimente

| PBE | | | | | | |
|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|------------|------------|
| | xx | yy | zz | xy | xz | yz |
| W-Geometrie | 50.0380020 | -22.2462883 | -27.7917118 | -6.4750829 | -6.0316372 | -6.6491895 |
| forma | 83.4751205 | -43.0896149 | -40.3855019 | -14.6084061 | -0.8723681 | 6.1229243 |
| Titan | 56.9388847 | -29.1607189 | -27.7781677 | -9.3285389 | 0.9145555 | 5.2896223 |
| PBE0 | | | | | | |
| | xx | yy | zz | xy | xz | yz |
| W-Geometrie | 44.8054008 | -18.8163090 | -25.9890900 | -5.2603621 | -5.3665743 | -6.4709973 |
| forma | 72.3817062 | -37.0173492 | -35.3643532 | -13.3543730 | 0.1974599 | 5.7889967 |
| Titan | 51.4595947 | -26.9822216 | -24.4773750 | -9.4201126 | 1.5242933 | 5.2877674 |

Mn₂W 1 Punktladung

| PBE | | | | | | |
|------|-------------|-------------|-------------|------------|------------|------------|
| | xx | yy | zz | xy | xz | yz |
| 0.0 | 24.1426182 | -13.9521580 | -10.1904612 | -4.5288682 | -0.2461429 | 2.2199001 |
| 0.2 | 23.1851501 | -12.9720144 | -10.2131357 | -4.1576796 | -0.0894875 | 1.8648815 |
| 0.4 | 20.0595341 | -10.8568172 | -9.2027159 | -3.4723592 | 0.0980310 | 1.6771007 |
| 0.6 | 15.0472765 | -7.8229527 | -7.2243242 | -2.5347216 | 0.3484384 | 1.6556380 |
| 0.8 | 8.6347857 | -4.1818266 | -4.4529591 | -1.4414508 | 0.6841083 | 1.7678993 |
| 1.0 | 1.3984137 | -0.2533087 | -1.1451050 | -0.3061189 | 1.1296129 | 1.9548686 |
| PBE0 | | | | | | |
| | xx | yy | zz | xy | xz | yz |
| 0.0 | 28.1306000 | -16.5419827 | -11.5886183 | -4.8609343 | -0.2496468 | 0.9067877 |
| 0.2 | 26.5065651 | -14.6172466 | -11.8893185 | -4.3363175 | -0.0434493 | 0.7269156 |
| 0.4 | 20.1901741 | -10.4858694 | -9.7043047 | -3.0459020 | 0.1698102 | 0.3978085 |
| 0.6 | 8.6159248 | -3.8772895 | -4.7386351 | -0.8607459 | 0.4188998 | -0.0974653 |
| 0.8 | -8.9601488 | 5.5657539 | 3.3943951 | 2.3930538 | 0.7594209 | -0.7777627 |
| 1.0 | -33.0603523 | 18.0761318 | 14.9842215 | 6.8832498 | 1.3169202 | -1.6825376 |

Mn₂Re 1 Punktladung

| PBE | | | | | | |
|------|------------|-------------|-------------|-------------|------------|-----------|
| | xx | yy | zz | xy | xz | yz |
| 0.0 | 83.4751205 | -43.0896149 | -40.3855019 | -14.6084061 | -0.8723681 | 6.1229243 |
| 0.2 | 82.0281525 | -42.0059509 | -40.0221977 | -14.5365944 | -0.7445259 | 6.3103690 |
| 0.4 | 79.7904816 | -40.5609169 | -39.2295647 | -14.3364687 | -0.6336415 | 6.5000448 |
| 0.6 | 76.6327972 | -38.6720428 | -37.9607506 | -13.9929247 | -0.5320684 | 6.7104583 |
| 0.8 | 72.3432922 | -36.2209587 | -36.1223335 | -13.4798393 | -0.4284760 | 6.9722648 |
| 1.0 | 66.5476685 | -33.0111313 | -33.5365334 | -12.7480831 | -0.3014033 | 7.3549175 |
| PBE0 | | | | | | |
| | xx | yy | zz | xy | xz | yz |
| 0.0 | 72.3817062 | -37.0173492 | -35.3643532 | -13.3543730 | 0.1974599 | 5.7889967 |
| 0.2 | 71.4704056 | -36.5193062 | -34.9511032 | -13.2917271 | 0.2974173 | 5.8828397 |
| 0.4 | 70.3236237 | -35.9079437 | -34.4156799 | -13.1871433 | 0.3925315 | 5.9779062 |
| 0.6 | 68.8913116 | -35.1563911 | -33.7349243 | -13.0350895 | 0.4874215 | 6.0795832 |
| 0.8 | 67.0994797 | -34.2265015 | -32.8729820 | -12.8259583 | 0.5862283 | 6.1946926 |
| 1.0 | 64.8318481 | -33.0604630 | -31.7713871 | -12.5423145 | 0.6946316 | 6.3363581 |

Mn₂W 2 Punktladungen

| PBE | | | | | | |
|------|------------|-------------|-------------|------------|------------|-----------|
| | xx | yy | zz | xy | xz | yz |
| 0.0 | 24.1422577 | -13.9520531 | -10.1902056 | -4.5287757 | -0.2460586 | 2.2198691 |
| 0.2 | 23.9102459 | -13.8443460 | -10.0658989 | -4.5955563 | -0.1327808 | 2.4837637 |
| 0.4 | 23.3481464 | -13.5897036 | -9.7584419 | -4.6108479 | -0.0055254 | 2.7611332 |
| 0.6 | 22.4633503 | -13.1974936 | -9.2658567 | -4.5794587 | 0.1424699 | 3.0677364 |
| 0.8 | 21.2062931 | -12.6639471 | -8.5423470 | -4.4856591 | 0.3319194 | 3.4234376 |
| 1.0 | 19.5426407 | -12.0189342 | -7.5237069 | -4.3180037 | 0.5961001 | 3.9102466 |
| PBE0 | | | | | | |
| | xx | yy | zz | xy | xz | yz |
| 0.0 | 28.1306000 | -16.5419827 | -11.5886183 | -4.8609343 | -0.2496468 | 0.9067877 |
| 0.2 | 27.6781197 | -16.3790894 | -11.2990303 | -4.8558412 | -0.1976406 | 1.0888548 |
| 0.4 | 27.0955963 | -16.1612911 | -10.9343042 | -4.8249431 | -0.1424610 | 1.2928547 |
| 0.6 | 26.4404583 | -15.9072771 | -10.5331812 | -4.7692132 | -0.0817070 | 1.5213194 |
| 0.8 | 25.8034267 | -15.6769066 | -10.1265211 | -4.6894021 | -0.0284557 | 1.8017385 |
| 1.0 | 25.4314613 | -15.6005030 | -9.8309584 | -4.5724049 | -0.0169270 | 2.1781371 |

Mn₂Re 2 Punktladungen

| PBE | | | | | | |
|------|------------|-------------|-------------|-------------|------------|-----------|
| | xx | yy | zz | xy | xz | yz |
| 0.0 | 83.4751205 | -43.0896149 | -40.3855019 | -14.6084061 | -0.8723681 | 6.1229243 |
| 0.2 | 81.0427856 | -41.9403496 | -39.1024399 | -14.3449192 | -0.6134230 | 6.3652186 |
| 0.4 | 78.1327133 | -40.5632019 | -37.5695114 | -14.0121260 | -0.3431844 | 6.6513748 |
| 0.6 | 74.5617065 | -38.8716698 | -35.6900368 | -13.5829573 | -0.0492014 | 7.0076733 |
| 0.8 | 69.9966660 | -36.7092705 | -33.2873955 | -13.0089607 | 0.2914096 | 7.4793410 |
| 1.0 | 63.7390556 | -33.7509384 | -29.9881172 | -12.1867418 | 0.7244728 | 8.1674967 |
| PBE0 | | | | | | |
| | xx | yy | zz | xy | xz | yz |
| 0.0 | 72.3817062 | -37.0173492 | -35.3643532 | -13.3543730 | 0.1974599 | 5.7889967 |
| 0.2 | 70.8713684 | -36.3038712 | -34.5675011 | -13.1676378 | 0.3145703 | 5.9030929 |
| 0.4 | 69.1773148 | -35.5009918 | -33.6763191 | -12.9539375 | 0.4381813 | 6.0335078 |
| 0.6 | 67.2310791 | -34.5750656 | -32.6560135 | -12.7038593 | 0.5732313 | 6.1887927 |
| 0.8 | 64.9297943 | -33.4783096 | -31.4514866 | -12.4026718 | 0.7275849 | 6.3812280 |
| 1.0 | 62.0855141 | -32.1221619 | -29.9633484 | -12.0222063 | 0.9143530 | 6.6330204 |

[Mn₂Re(Hoxol)₆] Zweielektronenbeiträge

| | xx | yy | zz | xy | xz | yz |
|----------------|------------|-------------|-------------|-------------|-----------|-----------|
| Kern | 58.3791695 | -31.3389645 | -27.0402050 | -11.3909655 | 2.6720145 | 7.5949764 |
| 2e(SOMF) | 38.3237686 | -20.5178661 | -17.8059006 | -7.4415345 | 1.7086561 | 4.9297180 |
| Coulomb(SOMF) | 40.7491455 | -21.8263855 | -18.9227581 | -7.9043608 | 1.8237550 | 5.2488232 |
| 2e(MP) | 40.7019920 | -21.8263035 | -18.8756866 | -7.8844652 | 1.9528856 | 5.5036879 |
| Coulomb(MP) | 39.8569336 | -21.3734741 | -18.4834595 | -7.7234583 | 1.9162076 | 5.3944359 |
| C(MP)+Ex(SOMF) | 37.5496216 | -20.1266422 | -17.4229813 | -7.2845645 | 1.7983752 | 5.0753212 |

| [Mn ₂ Re(Hoxol) ₆] PBE | | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | 20% | 30% | 40% | 50% |
| xx | 40.6489258 | 40.5679588 | 39.9601173 | 39.0645676 |
| yy | -21.7681122 | -21.7728634 | -21.4604130 | -20.9700394 |
| zz | -18.8808117 | -18.7950935 | -18.4997044 | -18.0945263 |
| xy | -7.7394843 | -7.9897447 | -8.1197233 | -8.1713057 |
| xz | 1.9314474 | 1.9644858 | 1.9679973 | 1.9502941 |
| yz | 5.5455666 | 5.4700236 | 5.4280872 | 5.4029217 |

C.5. Mo₂M-Komplexe

| $[\text{Mo}_2\text{Mn}(\text{Hoxol})_6]^{2-}$ PBE | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | 19.7896385 | 18.9551563 | 18.7709618 | 18.8512783 |
| yy | 11.0915880 | 11.0042744 | 10.5575562 | 10.3803358 |
| zz | 8.6980495 | 7.9508820 | 8.2134056 | 8.4709425 |
| xy | -4.8782110 | -4.7251377 | -7.8872824 | -4.7105637 |
| xz | -0.4678146 | -0.4585035 | -0.7926247 | -0.3597205 |
| yz | 0.7760057 | 0.3649943 | 3.1089139 | 1.2224813 |

| $[\text{Mo}_2\text{Mn}(\text{Hoxol})_6]^{2-}$ PBE: EIT Atom 1 | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | -9.0577555 | -8.6338711 | -7.2612834 | -9.0718908 |
| yy | 9.6826649 | 9.6413879 | 8.3059959 | 9.6970167 |
| zz | -0.6249098 | -1.0075167 | -1.0447122 | -0.6251251 |
| xy | -3.2190619 | -3.1230016 | -3.0996938 | -3.2236011 |
| xz | 1.3236037 | 1.3552823 | 0.5434371 | 1.3209252 |
| yz | -6.5406146 | -6.7747259 | -5.7481837 | -6.5230527 |

| $[\text{Mo}_2\text{Mn}(\text{Hoxol})_6]^{2-}$ PBE: EIT Atom 2 | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | -0.6838184 | -0.3439669 | -2.5349681 | -0.3200040 |
| yy | 0.2142310 | 0.1253093 | 2.3991549 | 0.0060824 |
| zz | 0.4695874 | 0.2186576 | 0.1358132 | 0.3139216 |
| xy | 0.0195520 | 0.0776156 | -3.2838981 | 0.0336420 |
| xz | 0.0022141 | -0.0428342 | 0.1577391 | 0.0712702 |
| yz | -0.0318013 | -0.1249226 | 1.2776887 | 0.0769788 |

| $[\text{Mo}_2\text{Mn}(\text{Hoxol})_6]^{2-}$ PBE: EIT Atom 3 | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | -9.2635298 | -9.2798243 | -8.3515625 | -8.7683868 |
| yy | 0.9133195 | 0.9389004 | -0.0080482 | 0.5061558 |
| zz | 8.3502102 | 8.3409243 | 8.3596106 | 8.2622318 |
| xy | -1.6898373 | -1.6933358 | -1.6083403 | -1.5551301 |
| xz | -1.8310707 | -1.8343656 | -1.6903462 | -1.7642609 |
| yz | 7.5059948 | 7.5100975 | 7.6256223 | 7.7264395 |

$$[\text{Mo}_2\text{Mn}(\text{Hoxol})_6]^{2-} \text{ PBE0}$$

| | UUU | DUU | UDU | UUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | 20.2087250 | 20.0317440 | 19.8112831 | 19.9947357 |
| yy | 11.9617290 | 11.9542437 | 11.7752953 | 11.7867346 |
| zz | 8.2469959 | 8.0775003 | 8.0359879 | 8.2080011 |
| xy | -5.5355515 | -5.4808998 | -5.4283729 | -5.4801736 |
| xz | -0.4268577 | -0.4291091 | -0.3821683 | -0.3801325 |
| yz | 1.3195581 | 1.2109239 | 1.3249897 | 1.4350786 |

$$[\text{Mo}_2\text{Mn}(\text{Hoxol})_6]^{2-} \text{ PBE0: EIT Atom 1}$$

| | UUU | DUU | UDU | UUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | -9.5467081 | -9.3678150 | -9.3655968 | -9.4894524 |
| yy | 10.4821272 | 10.4294901 | 10.4294634 | 10.4379873 |
| zz | -0.9354187 | -1.0616752 | -1.0638669 | -0.9485349 |
| xy | -3.3770826 | -3.3306391 | -3.3324361 | -3.3760388 |
| xz | 0.8909476 | 0.9361399 | 0.9354690 | 0.9247933 |
| yz | -6.9985719 | -7.0269284 | -7.0252204 | -6.9354124 |

$$[\text{Mo}_2\text{Mn}(\text{Hoxol})_6]^{2-} \text{ PBE0: EIT Atom 2}$$

| | UUU | DUU | UDU | UUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | -0.2091637 | -0.1702394 | -0.1294527 | -0.1667220 |
| yy | 0.0339626 | 0.0197372 | 0.0056311 | 0.0115097 |
| zz | 0.1752011 | 0.1505022 | 0.1238216 | 0.1552123 |
| xy | 0.0457575 | 0.0506529 | 0.0442104 | 0.0424956 |
| xz | 0.0152068 | -0.0102981 | 0.0167764 | 0.0294215 |
| yz | -0.0295102 | -0.0267963 | -0.0173183 | -0.0179958 |

$$[\text{Mo}_2\text{Mn}(\text{Hoxol})_6]^{2-} \text{ PBE0: EIT Atom 3}$$

| | UUU | DUU | UDU | UUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | -9.8279371 | -9.8290606 | -9.6477194 | -9.6494894 |
| yy | 1.0139508 | 1.0165914 | 0.9141513 | 0.9148099 |
| zz | 8.8139858 | 8.8124695 | 8.7335682 | 8.7346792 |
| xy | -2.2284694 | -2.2290425 | -2.1447594 | -2.1442137 |
| xz | -1.3920795 | -1.3920594 | -1.3539979 | -1.3542255 |
| yz | 8.3061743 | 8.3073092 | 8.3520222 | 8.3521032 |

| $[\text{Mo}_2\text{Mo}(\text{Hoxol})_6]^{3-}$ PBE | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | -2.0485096 | -1.1549777 | -0.1418080 | -1.0238541 |
| yy | 0.7838916 | 0.3665425 | -0.2559682 | 0.1591846 |
| zz | 1.2646182 | 0.7884353 | 0.3977762 | 0.8646695 |
| xy | -0.5710014 | -0.5864575 | -0.7087524 | -0.7298287 |
| xz | -0.2266418 | -0.2834475 | -0.3081074 | -0.2815053 |
| yz | -0.0095837 | -0.1109381 | -0.1482465 | -0.0329717 |

| $[\text{Mo}_2\text{Mo}(\text{Hoxol})_6]^{3-}$ PBE: EIT Atom 1 | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | -2.1097825 | -1.8282032 | -1.7944738 | -2.1045735 |
| yy | 1.2703499 | 1.1418819 | 1.1198348 | 1.2719332 |
| zz | 0.8394325 | 0.6863213 | 0.6746390 | 0.8326404 |
| xy | -0.1369881 | -0.1210386 | -0.1180525 | -0.1356887 |
| xz | -0.0869211 | -0.1327134 | -0.1075721 | -0.0765845 |
| yz | -0.1021729 | -0.1478781 | -0.1390745 | -0.0989920 |

| $[\text{Mo}_2\text{Mo}(\text{Hoxol})_6]^{3-}$ PBE: EIT Atom 2 | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | 2.2139621 | 2.7549415 | 3.2963271 | 2.8208344 |
| yy | -1.1166908 | -1.3688674 | -1.7404706 | -1.5189430 |
| zz | -1.0972712 | -1.3860742 | -1.5558563 | -1.3018914 |
| xy | 0.0105318 | -0.0263773 | -0.0766211 | -0.0587874 |
| xz | 0.0028494 | -0.0028530 | -0.0659555 | -0.0764805 |
| yz | 0.1089923 | 0.0451784 | 0.0018751 | 0.0876146 |

| $[\text{Mo}_2\text{Mo}(\text{Hoxol})_6]^{3-}$ PBE: EIT Atom 3 | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | -1.9982966 | -1.9958787 | -1.6422603 | -1.6733786 |
| yy | 0.5752226 | 0.5739849 | 0.3786125 | 0.3855136 |
| zz | 1.4230740 | 1.4218938 | 1.2636478 | 1.2878650 |
| xy | -0.3810221 | -0.3709870 | -0.4316006 | -0.4542343 |
| xz | -0.1084752 | -0.1089788 | -0.0855680 | -0.0799340 |
| yz | -0.0019308 | 0.0043457 | -0.0241446 | -0.0342549 |

| $[\text{Mo}_2\text{Mo}(\text{Hoxol})_6]^{3-}$ PBE0 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | -0.8359128 | -0.4008560 | 0.0840169 | -0.3609315 |
| yy | 0.0483765 | -0.1358525 | -0.4407465 | -0.2529254 |
| zz | 0.7875363 | 0.5367085 | 0.3567296 | 0.6138569 |
| xy | -0.3839716 | -0.4005421 | -0.4103056 | -0.3974944 |
| xz | -0.1978585 | -0.2013546 | -0.2423913 | -0.2422675 |
| yz | -0.0952462 | -0.1344886 | -0.1246631 | -0.0894755 |

| $[\text{Mo}_2\text{Mo}(\text{Hoxol})_6]^{3-}$ PBE0: EIT Atom 1 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | -1.4326777 | -1.2832451 | -1.2790828 | -1.4357255 |
| yy | 0.9380393 | 0.8726966 | 0.8696836 | 0.9396788 |
| zz | 0.4946384 | 0.4105485 | 0.4093992 | 0.4960467 |
| xy | -0.1214344 | -0.1177190 | -0.1170108 | -0.1215667 |
| xz | -0.0411354 | -0.0551914 | -0.0526409 | -0.0403099 |
| yz | -0.1306674 | -0.1419867 | -0.1394136 | -0.1307029 |

| $[\text{Mo}_2\text{Mo}(\text{Hoxol})_6]^{3-}$ PBE0: EIT Atom 2 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | 2.0167854 | 2.2613397 | 2.5043783 | 2.2816744 |
| yy | -1.0377034 | -1.1304756 | -1.3053527 | -1.2240752 |
| zz | -0.9790819 | -1.1308641 | -1.1990255 | -1.0575994 |
| xy | 0.0221709 | 0.0101832 | 0.0092831 | 0.0306701 |
| xz | 0.0287393 | 0.0400261 | 0.0033434 | -0.0094598 |
| yz | 0.0980697 | 0.0762078 | 0.0815468 | 0.0943077 |

| $[\text{Mo}_2\text{Mo}(\text{Hoxol})_6]^{3-}$ PBE0: EIT Atom 3 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | -1.3885581 | -1.3918376 | -1.2145700 | -1.2180870 |
| yy | 0.1672938 | 0.1686774 | 0.0722180 | 0.0730925 |
| zz | 1.2212642 | 1.2231601 | 1.1423520 | 1.1449945 |
| xy | -0.2444920 | -0.2436153 | -0.2582814 | -0.2613608 |
| xz | -0.1519217 | -0.1521363 | -0.1521723 | -0.1523864 |
| yz | -0.0253387 | -0.0251705 | -0.0216892 | -0.0242371 |

| [Mo₂W(Hoxol)₆]³⁻ PBE | | | | |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | 27.8590031 | 28.7636375 | 30.3504410 | 28.7621059 |
| yy | -14.1696539 | -16.6512165 | -17.2322559 | -16.6496468 |
| zz | -13.6893501 | -12.1124201 | -13.1181850 | -12.1124582 |
| xy | 0.9099077 | -4.2475762 | -4.3523974 | -4.2473636 |
| xz | 0.8105566 | -1.7727760 | -2.1773305 | -1.7723669 |
| yz | -0.3904142 | 0.7213743 | -0.8441038 | 0.7213772 |

| [Mo₂W(Hoxol)₆]³⁻ PBE: EIT Atom 1 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | -3.1823528 | -2.9143307 | -2.3839221 | -2.9142046 |
| yy | 1.8529204 | 1.7215682 | 1.4308298 | 1.7214696 |
| zz | 1.3294324 | 1.1927626 | 0.9530923 | 1.1927348 |
| xy | -0.2992817 | -0.2573521 | -0.1971406 | -0.2573242 |
| xz | -0.2859970 | -0.1526557 | -0.2217371 | -0.1526461 |
| yz | -0.0463196 | 0.0198151 | -0.1823898 | 0.0198008 |

| [Mo₂W(Hoxol)₆]³⁻ PBE: EIT Atom 2 | | | | |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | 32.9553452 | 32.8699341 | 33.9507980 | 32.8677368 |
| yy | -16.4801254 | -18.3326416 | -18.6897202 | -18.3308239 |
| zz | -16.4752216 | -14.5372944 | -15.2610779 | -14.5369139 |
| xy | 2.1305070 | -2.6471756 | -2.8848562 | -2.6472726 |
| xz | 1.2960758 | -1.2964844 | -1.6710525 | -1.2961904 |
| yz | -0.4203170 | 0.2715769 | -1.0920659 | 0.2717664 |

| [Mo₂W(Hoxol)₆]³⁻ PBE: EIT Atom 3 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | -3.1454897 | -2.3082862 | -2.2001996 | -2.3077126 |
| yy | 1.1442995 | 0.6536976 | 0.5953115 | 0.6535019 |
| zz | 2.0011902 | 1.6545886 | 1.6048880 | 1.6542106 |
| xy | -0.6757533 | -0.7653422 | -0.6904173 | -0.7651564 |
| xz | -0.2027121 | -0.1623302 | -0.1412509 | -0.1622622 |
| yz | 0.0527038 | -0.0738303 | -0.0779044 | -0.0737963 |

| $[\text{Mo}_2\text{W}(\text{Hoxol})_6]^{3-}$ PBE0 | | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | 26.0015354 | 30.0677605 | 33.6168594 | 30.0677605 |
| yy | -13.6056585 | -16.5485935 | -17.9531784 | -16.5485935 |
| zz | -12.3958769 | -13.5191669 | -15.6636801 | -13.5191669 |
| xy | 0.1470513 | -0.1223137 | -0.3456404 | -0.1223137 |
| xz | 0.3466514 | -0.1062120 | -0.0799460 | -0.1062120 |
| yz | 0.3335362 | 0.3854807 | -0.0239059 | 0.3854807 |

| $[\text{Mo}_2\text{W}(\text{Hoxol})_6]^{3-}$ PBE0: EIT Atom 1 | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | -1.6558059 | -1.6516554 | -1.2059112 | -1.6516554 |
| yy | 1.0510238 | 1.0475887 | 0.8308887 | 1.0475887 |
| zz | 0.6047820 | 0.6040666 | 0.3750224 | 0.6040666 |
| xy | -0.1363674 | -0.1343144 | -0.1293159 | -0.1343144 |
| xz | -0.0639992 | -0.0611521 | -0.0801248 | -0.0611521 |
| yz | -0.1148204 | -0.1125584 | -0.1671133 | -0.1125584 |

| $[\text{Mo}_2\text{W}(\text{Hoxol})_6]^{3-}$ PBE0: EIT Atom 2 | | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | 27.9551926 | 31.3118496 | 34.3447609 | 31.3118496 |
| yy | -14.1820698 | -16.6591530 | -17.8611889 | -16.6591530 |
| zz | -13.7731228 | -14.6526966 | -16.4835720 | -14.6526966 |
| xy | 0.6900013 | 0.4230845 | 0.2756389 | 0.4230845 |
| xz | 0.5954606 | 0.2215075 | 0.2128014 | 0.2215075 |
| yz | 0.4505552 | 0.5278207 | 0.1073619 | 0.5278207 |

| $[\text{Mo}_2\text{W}(\text{Hoxol})_6]^{3-}$ PBE0: EIT Atom 3 | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | -1.6163017 | -1.1299752 | -1.1303895 | -1.1299752 |
| yy | 0.2745627 | -0.0121856 | -0.0103928 | -0.0121856 |
| zz | 1.3417389 | 1.1421609 | 1.1407824 | 1.1421609 |
| xy | -0.2697310 | -0.3130516 | -0.3089725 | -0.3130516 |
| xz | -0.1560008 | -0.1587995 | -0.1592083 | -0.1587995 |
| yz | -0.0239933 | -0.0562459 | -0.0554681 | -0.0562459 |

$$[\text{Mo}_2\text{Re}(\text{Hoxol})_6]^{2-} \text{ PBE}$$

| | UUU | DUU | UDU | UUD |
|----|------------|-------------|-------------|-------------|
| xx | 5.6400552 | 23.3759346 | 23.9575348 | 34.0502319 |
| yy | -5.1670527 | -4.6846924 | 37.6023369 | -9.6749029 |
| zz | -0.4730024 | -18.6912422 | -13.6448011 | -24.3753281 |
| xy | -4.6277452 | 9.1095161 | -7.7612300 | -25.6965446 |
| xz | -1.3395610 | -19.9400196 | 130.0720367 | -3.4501727 |
| yz | 1.7088734 | 6.7342415 | 17.5915871 | 13.1070108 |

$$[\text{Mo}_2\text{Re}(\text{Hoxol})_6]^{2-} \text{ PBE: EIT Atom 1}$$

| | UUU | DUU | UDU | UUD |
|----|------------|------------|-------------|------------|
| xx | -1.7984453 | -7.9535766 | 51.6680031 | -1.3116235 |
| yy | 0.2408849 | 8.7790947 | 35.5378571 | -0.1154246 |
| zz | 1.5575604 | -0.8255184 | 16.1301460 | 1.4270478 |
| xy | -0.2104024 | 18.6923771 | -10.9227724 | 0.0339642 |
| xz | -0.1661185 | 0.1534452 | 68.7808151 | -0.1479801 |
| yz | -0.4810090 | 0.0446533 | 11.7437773 | -1.1529779 |

$$[\text{Mo}_2\text{Re}(\text{Hoxol})_6]^{2-} \text{ PBE: EIT Atom 2}$$

| | UUU | DUU | UDU | UUD |
|----|------------|------------|------------|------------|
| xx | -1.0800312 | -0.7619872 | 43.0871086 | 0.8763189 |
| yy | 0.1918061 | -0.4062819 | 24.4327374 | 4.2388511 |
| zz | 0.8882250 | 1.1682692 | 18.6543713 | -5.1151700 |
| xy | -0.7201024 | -0.4722550 | -6.6877308 | -5.1737461 |
| xz | 0.0820539 | 0.1268282 | 35.4877510 | 2.6236138 |
| yz | -1.0231931 | -1.4800490 | 0.0706628 | 1.0397635 |

$$[\text{Mo}_2\text{Re}(\text{Hoxol})_6]^{2-} \text{ PBE: EIT Atom 3}$$

| | UUU | DUU | UDU | UUD |
|----|------------|-------------|-------------|-------------|
| xx | 6.0161223 | 24.9955864 | 42.4945107 | 28.7551308 |
| yy | -4.1109195 | -9.7043056 | -13.6816626 | -11.4246902 |
| zz | -1.9052031 | -15.2912807 | -28.8128471 | -17.3304405 |
| xy | -5.2868590 | -13.5709553 | -9.3300915 | -17.9383011 |
| xz | -2.8683414 | -12.3014879 | -11.3235941 | -9.3006496 |
| yz | 2.3303325 | 8.4673710 | 3.7803781 | 11.4125643 |

| [Mo₂Re(Hoxol)₆]²⁻ PBE0 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | -3.2500789 | 0.9673275 | 5.6438684 | 1.5691653 |
| yy | 2.7295599 | 1.1733261 | -2.4910550 | -0.9971082 |
| zz | 0.5205189 | -2.1406536 | -3.1528132 | -0.5720571 |
| xy | -4.1884465 | -4.9243402 | -5.4451995 | -4.8102050 |
| xz | -1.1524590 | -1.2725751 | -2.5708899 | -2.5642500 |
| yz | 4.2897429 | 3.4911039 | 3.9489670 | 4.8106050 |

| [Mo₂Re(Hoxol)₆]²⁻ PBE0: EIT Atom 1 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | -2.9663494 | -1.6563818 | -1.6492305 | -2.9655252 |
| yy | 1.9903990 | 1.2099373 | 1.2121576 | 1.9969558 |
| zz | 0.9759503 | 0.4464445 | 0.4370729 | 0.9685694 |
| xy | -0.2415646 | -0.3366172 | -0.3173980 | -0.2422987 |
| xz | -0.1618881 | -0.3002333 | -0.2734279 | -0.1613287 |
| yz | -0.0347900 | -0.2460984 | -0.2525446 | -0.0187449 |

| [Mo₂Re(Hoxol)₆]²⁻ PBE0: EIT Atom 2 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | -2.8554077 | -2.8535166 | -1.4901023 | -1.4968047 |
| yy | 1.1179531 | 1.1147420 | 0.3579722 | 0.3655500 |
| zz | 1.7374545 | 1.7387745 | 1.1321301 | 1.1312547 |
| xy | -0.5150027 | -0.5110768 | -0.7009369 | -0.7263257 |
| xz | -0.1576724 | -0.1602647 | -0.4182001 | -0.4329249 |
| yz | 0.2479261 | 0.2581804 | 0.1160725 | 0.1138003 |

| [Mo₂Re(Hoxol)₆]²⁻ PBE0: EIT Atom 3 | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | UUU | DUU | UDU | UUD |
| xx | 3.5719614 | 6.3418379 | 9.3823853 | 6.7988987 |
| yy | -1.1146692 | -1.9596916 | -4.6616054 | -3.9065981 |
| zz | -2.4572923 | -4.3821464 | -4.7207804 | -2.8923006 |
| xy | -2.8598213 | -3.4652309 | -3.8017626 | -3.2455206 |
| xz | -0.9982857 | -0.9552011 | -2.0266769 | -2.1365981 |
| yz | 3.5935585 | 2.9551916 | 3.1103957 | 3.7692852 |

Mo₂W in Mo₂Re-Geometrie

| | xx | yy | zz | xy | xz | yz |
|------|-------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|
| PBE | -87.8589859 | 53.5469131 | 34.3120689 | 105.3758240 | -64.7992401 | 26.4902630 |
| PBE0 | 11.5692577 | -5.7650242 | -5.8042331 | -1.2344565 | 0.2642287 | 2.2968419 |

Mo₂Re in Mo₂W-Geometrie

| | xx | yy | zz | xy | xz | yz |
|------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| PBE | 14.0102892 | 302.3033142 | 316.3135986 | -78.0642929 | 150.4073334 | 198.7950897 |
| PBE0 | 29.2838955 | -14.6102304 | -14.6736660 | -1.7032641 | -0.7034209 | 1.0290126 |

| $[\text{Mo}_2\text{W}(\text{Hoxol})_6]^{3-}$ PBE | | | | |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | 20% | 30% | 40% | 50% |
| xx | 26.5414600 | 25.3867550 | 23.9939384 | 22.4772778 |
| yy | -13.7890635 | -13.3703318 | -12.7759886 | -12.0746555 |
| zz | -12.7523966 | -12.0164223 | -11.2179489 | -10.4026222 |
| xy | 0.1132632 | 0.1789199 | 0.2235903 | 0.2392058 |
| xz | 0.3168041 | 0.3681239 | 0.3883755 | 0.3880172 |
| yz | 0.3642999 | 0.2976916 | 0.2362949 | 0.1990105 |

| $[\text{Mo}_2\text{Re}(\text{Hoxol})_6]^{2-}$ PBE | | | | |
|---|-------------|------------|------------|------------|
| | 20% | 30% | 40% | 50% |
| xx | -10.7233496 | 0.9979553 | 5.5091128 | 7.3501024 |
| yy | 7.4015927 | 0.0564336 | -2.8310354 | -4.0918365 |
| zz | 3.3217571 | -1.0543890 | -2.6780775 | -3.2582660 |
| xy | -4.9251175 | -3.7048013 | -3.0673265 | -2.6760581 |
| xz | -1.5401326 | -0.9012112 | -0.5750334 | -0.3818603 |
| yz | 5.0747867 | 3.7862110 | 3.1476204 | 2.7632570 |

C.6. Zweikomponentige Rechnungen

Mn₃M-Komplexe zweikomponentig

| | Cr | Mo | W | Re |
|----|--------|---------|---------|---------|
| xx | 3.348 | 6.735 | 17.957 | 29.798 |
| yy | 3.294 | 6.688 | 16.244 | 29.643 |
| zz | -6.642 | -13.423 | -34.201 | -59.441 |
| xy | -0.014 | 0.014 | 1.695 | -0.065 |
| xz | -0.008 | -0.069 | -2.270 | -0.441 |
| yz | -0.019 | -0.025 | 0.811 | -0.081 |

Mn₆M-Komplexe zweikomponentig

| | Cr | Mo | W | Re |
|----|---------|---------|---------|---------|
| xx | 8.907 | 9.222 | 10.886 | 12.619 |
| yy | 8.908 | 9.277 | 10.803 | 12.531 |
| zz | -17.815 | -18.500 | -21.689 | -25.151 |
| xy | -0.002 | 0.009 | -0.004 | 0.022 |
| xz | 0.032 | 1.156 | -0.322 | -0.207 |
| yz | -0.020 | -0.665 | -1.476 | -0.127 |

Mo₃M-Komplexe zweikomponentig

| | Cr | Mo | W | Re |
|----|---------|---------|---------|---------|
| xx | 9.173 | 10.910 | 25.936 | 49.581 |
| yy | 9.174 | 10.887 | 25.944 | 49.429 |
| zz | -18.347 | -21.797 | -51.880 | -99.010 |
| xy | -0.005 | 0.003 | 0.019 | -0.001 |
| xz | -0.020 | -0.001 | -0.200 | -0.550 |
| yz | -0.006 | -0.014 | -0.150 | -0.465 |

Mn₂M-Komplexe zweikomponentig

| | Mn | Mo | W | Re |
|----|--------|--------|----------|--------|
| xx | -0.752 | 0.080 | -189.079 | -3.726 |
| yy | 2.431 | -0.228 | 86.503 | -1.777 |
| zz | -1.679 | 0.149 | 102.576 | 5.503 |
| xy | 2.044 | -0.144 | 0.829 | -0.550 |
| xz | 2.668 | 0.073 | -16.995 | 2.785 |
| yz | -2.077 | 0.213 | -1.545 | 4.810 |

Mo₂M-Komplexe zweikomponentig

| | Mn | Mo | W | Re |
|----|---------|--------|--------|---------|
| xx | -19.323 | -1.588 | 4.614 | -72.608 |
| yy | 11.314 | 0.399 | -3.392 | 36.342 |
| zz | 8.009 | 1.189 | -1.222 | 36.266 |
| xy | -5.368 | -0.409 | -0.508 | -8.813 |
| xz | -0.441 | -0.218 | -0.261 | -3.636 |
| yz | 1.218 | -0.118 | 0.099 | 3.936 |

[Mn₂Re(Hoxol)₆] PBE0: 2c

| | 20% | 30% | 40% | 50% |
|----|--------|--------|--------|--------|
| xx | -7.130 | -1.052 | 2.569 | 4.633 |
| yy | -0.138 | -3.033 | -4.689 | -5.569 |
| zz | 7.268 | 4.085 | 2.120 | 0.936 |
| xy | 0.281 | -1.295 | -2.356 | -3.069 |
| xz | 2.913 | 2.679 | 2.532 | 2.411 |
| yz | 4.841 | 4.801 | 4.788 | 4.793 |

[Mo₂W(Hoxol)₆]³⁻ PBE0: 2c

| | 20% | 30% | 40% | 50% |
|----|--------|--------|--------|--------|
| xx | 4.099 | 4.775 | 4.381 | 3.369 |
| yy | -3.071 | -3.523 | -3.396 | -2.926 |
| zz | -1.027 | -1.252 | -0.985 | -0.443 |
| xy | -0.531 | -0.480 | -0.441 | -0.439 |
| xz | -0.276 | -0.242 | -0.221 | -0.221 |
| yz | 0.133 | 0.065 | 0.003 | -0.036 |

[Mo₂Re(Hoxol)₆]²⁻ PBE0: 2c

| | 20% | 30% | 40% | 50% |
|----|---------|---------|---------|---------|
| xx | -91.604 | -60.953 | -47.066 | -39.543 |
| yy | 46.714 | 29.994 | 22.523 | 18.495 |
| zz | 44.889 | 30.959 | 24.544 | 21.048 |
| xy | -11.093 | -7.587 | -6.202 | -5.497 |
| xz | -4.869 | -3.089 | -2.451 | -2.131 |
| yz | 4.537 | 3.507 | 2.989 | 2.676 |

D. Verwandte Basissätze

te HK

te (21s23p13d1f) / [16s15p10d1f] {6111111111111111/5511111111111111/41111111

*

6 s

15585405.0000 0.623481137605E-06

2681902.90000 0.167542672815E-05

700814.660000 0.447459008878E-05

202109.770000 0.131145465894E-04

61920.1860000 0.398564602761E-04

19827.3630000 0.122144385106E-03

1 s

6826.00020000 0.338051258657E-03

1 s

2567.87930000 1.000000000000

1 s

1045.29190000 1.000000000000

1 s

454.114010000 1.000000000000

1 s

204.896580000 1.000000000000

1 s

94.6095340000 1.000000000000

1 s

44.3181800000 1.000000000000

1 s

20.7237710000 1.000000000000

1 s

9.84853400000 1.000000000000

1 s

4.60195270000 1.000000000000

1 s

2.16589190000 1.000000000000

1 s

| | |
|--------------------|---------------------|
| 1.00181370000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 0.421014750000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 0.213993420000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 0.963055000000E-01 | 1.000000000000 |
| 5 p | |
| 61920.1860000 | 0.170206543784E-03 |
| 19827.3630000 | 0.266898499649E-03 |
| 6826.00020000 | 0.972526161502E-03 |
| 2567.87930000 | 0.275477895739E-02 |
| 1045.29190000 | 0.853862191605E-02 |
| 5 p | |
| 61920.1860000 | -0.630746622708E-04 |
| 19827.3630000 | -0.279662688939E-03 |
| 6826.00020000 | -0.148717327544E-02 |
| 2567.87930000 | -0.654897018727E-02 |
| 1045.29190000 | -0.244581208076E-01 |
| 1 p | |
| 454.114010000 | 0.102707700000 |
| 1 p | |
| 204.896580000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 94.6095340000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 44.3181800000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 20.7237710000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 9.84853400000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 4.60195270000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 2.16589190000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 1.00181370000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 0.421014750000 | 1.000000000000 |

| | |
|--------------------|--------------------|
| 1 p | |
| 0.213993420000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 0.963055000000E-01 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 0.389044900000E-01 | 1.000000000000 |
| 4 d | |
| 2567.87930000 | 0.156111063943E-03 |
| 1045.29190000 | 0.687526523000E-03 |
| 454.114010000 | 0.353125770669E-02 |
| 204.896580000 | 0.156438835186E-01 |
| 1 d | |
| 94.6095340000 | 0.907779000000E-01 |
| 1 d | |
| 44.3181800000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 20.7237710000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 9.84853400000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 4.60195270000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 2.16589190000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 1.00181370000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 0.421014750000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 0.165100000000 | 1.000000000000 |
| 1 f | |
| 0.349400000000 | 1.000000000000 |

o QZVPP

o (15s8p3d2f1g) / [7s4p3d2f1g] {82111111/5111/111/11/1}

*

| | |
|---------------|-------------------|
| 1 s | |
| 116506.46908 | 0.40383857939E-04 |
| 1 s | |
| 17504.349724 | 0.31255139004E-03 |
| 1 s | |
| 3993.4513230 | 0.16341473495E-02 |
| 1 s | |
| 1133.0063186 | 0.68283224757E-02 |
| 1 s | |
| 369.99569594 | 0.24124410221E-01 |
| 1 s | |
| 133.62074349 | 0.72730206154E-01 |
| 1 s | |
| 52.035643649 | 0.17934429892 |
| 1 s | |
| 21.461939313 | 0.33059588895 |
| 1 s | |
| 89.835051252 | 0.96468652996E-01 |
| 1 s | |
| 9.2822824649 | 1.00000000000 |
| 1 s | |
| 4.0947728533 | 1.00000000000 |
| 1 s | |
| 1.3255349078 | 1.00000000000 |
| 1 s | |
| 0.51877230787 | 1.00000000000 |
| 1 s | |
| 0.19772676454 | 1.00000000000 |
| 1 p | |
| 191.15255810 | 0.25115697705E-02 |
| 1 p | |
| 45.233356739 | 0.20039240864E-01 |
| 1 p | |
| 14.353465922 | 0.93609064762E-01 |
| 1 p | |
| 5.2422371832 | 0.30618127124 |

| | | |
|---------------|---------------|--|
| 1 p | | |
| 2.0792418599 | 0.67810501439 | |
| 1 p | | |
| 0.84282371424 | 1.00000000000 | |
| 1 p | | |
| 0.33617694891 | 1.00000000000 | |
| 1 p | | |
| 0.12863997974 | 1.00000000000 | |
| 1 d | | |
| 3.77500000000 | 1.00000000000 | |
| 1 d | | |
| 1.30000000000 | 1.00000000000 | |
| 1 d | | |
| 0.44400000000 | 1.00000000000 | |
| 1 f | | |
| 2.66600000000 | 1.00000000000 | |
| 1 f | | |
| 0.85900000000 | 1.00000000000 | |
| 1 g | | |
| 1.84600000000 | 1.00000000000 | |

s QZVPP

s (20s14p4d2f1g) / [9s6p4d2f1g] {*31111111/821111/1111/11/1}

*

| | |
|---------------|-------------------|
| 1 s | |
| 1273410.9023 | 0.11767088246E-04 |
| 1 s | |
| 190697.83007 | 0.91478610166E-04 |
| 1 s | |
| 43397.885330 | 0.48090078640E-03 |
| 1 s | |
| 12291.809677 | 0.20257193592E-02 |
| 1 s | |
| 4009.7420824 | 0.73190096406E-02 |
| 1 s | |
| 1447.3531030 | 0.23300499900E-01 |
| 1 s | |
| 564.30102913 | 0.65386213610E-01 |
| 1 s | |
| 233.74506243 | 0.15614449910 |
| 1 s | |
| 101.56402814 | 0.29318563787 |
| 1 s | |
| 45.805907187 | 0.36287914289 |
| 1 s | |
| 394.27281503 | 0.18753305081E-01 |
| 1 s | |
| 121.72249591 | 0.16870726663 |
| 1 s | |
| 20.923008254 | 1.00000000000 |
| 1 s | |
| 8.2685567800 | 1.00000000000 |
| 1 s | |
| 3.8629345671 | 1.00000000000 |
| 1 s | |
| 1.7794684781 | 1.00000000000 |
| 1 s | |
| 0.61064260103 | 1.00000000000 |
| 1 s | |
| 0.27412269445 | 1.00000000000 |

| | |
|-------------------|--------------------|
| 1 s | |
| 0.11325939107 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 2189.8930459 | 0.23912552864E-03 |
| 1 p | |
| 518.94596592 | 0.20772032158E-02 |
| 1 p | |
| 168.19560151 | 0.11242420571E-01 |
| 1 p | |
| 63.745282788 | 0.44069933941E-01 |
| 1 p | |
| 26.597033077 | 0.12918778608 |
| 1 p | |
| 11.774251449 | 0.26910820167 |
| 1 p | |
| 5.3534379024 | 0.37855928620 |
| 1 p | |
| 2.4701911802 | 0.29692134655 |
| 1 p | |
| 82.120288349 | -0.39420318847E-01 |
| 1 p | |
| 4.9523532869 | 0.64048403090 |
| 1 p | |
| 1.0828262029 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 0.49271277356 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 0.20483450942 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 0.80743615716E-01 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 4.1590000000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 1.0190000000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 0.46400000000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 0.19400000000 | 1.000000000000 |
| 1 f | |

| | |
|---------------|---------------|
| 0.33500000000 | 1.00000000000 |
| 1 f | |
| 0.86900000000 | 1.00000000000 |
| 1 g | |
| 0.68300000000 | 1.00000000000 |

se QZVPP

se (24s20p10d4f1g) / [11s7p4d4f1g] {(11)411111111111/*511111/7111/1111/1}

*

1 s

9520446.7743 0.63309690150E-05

1 s

1424984.0802 0.49267697990E-04

1 s

324127.57682 0.25920249744E-03

1 s

91774.876950 0.10943145743E-02

1 s

29932.725725 0.39706139067E-02

1 s

10804.617905 0.12801187916E-01

1 s

4214.0134779 0.36980379417E-01

1 s

1747.8116633 0.94461349896E-01

1 s

762.12160878 0.20274705434

1 s

346.45604141 0.32878956424

1 s

163.11569304 0.32300252609

1 s

2614.5153067 0.79113928518E-02

1 s

818.68552756 0.77187739408E-01

1 s

318.63398991 0.35672061949

1 s

139.04844125 0.75846750004

1 s

78.348734788 1.00000000000

1 s

31.704290663 1.00000000000

1 s

15.505859269 1.00000000000

| | |
|---------------|--------------------|
| 1 s | |
| 7.3227423625 | 1.00000000000 |
| 1 s | |
| 3.4969483549 | 1.00000000000 |
| 1 s | |
| 1.6121546085 | 1.00000000000 |
| 1 s | |
| 0.49587158541 | 1.00000000000 |
| 1 s | |
| 0.24092138175 | 1.00000000000 |
| 1 s | |
| 0.10231739397 | 1.00000000000 |
| 1 p | |
| 25360.215615 | 0.60531790911E-04 |
| 1 p | |
| 5993.7896610 | 0.53987774437E-03 |
| 1 p | |
| 1943.0741755 | 0.31130456170E-02 |
| 1 p | |
| 742.35316156 | 0.13599674694E-01 |
| 1 p | |
| 314.62114597 | 0.47298958377E-01 |
| 1 p | |
| 143.34748044 | 0.12981487726 |
| 1 p | |
| 68.673617552 | 0.26569982215 |
| 1 p | |
| 34.013554117 | 0.36723195311 |
| 1 p | |
| 17.198099621 | 0.27478356345 |
| 1 p | |
| 8.5830329629 | 0.79256169683E-01 |
| 1 p | |
| 236.58209146 | -0.12271649354E-02 |
| 1 p | |
| 90.576183214 | -0.92584627774E-02 |
| 1 p | |
| 39.086689301 | -0.28428728384E-01 |
| 1 p | |

| | |
|-------------------|-------------------|
| 4.6169923084 | 0.47117589805 |
| 1 p | |
| 2.2653477506 | 1.00000000000 |
| 1 p | |
| 1.0800000000 | 1.00000000000 |
| 1 p | |
| 0.47939328581 | 1.00000000000 |
| 1 p | |
| 0.19619983845 | 1.00000000000 |
| 1 p | |
| 0.76256339275E-01 | 1.00000000000 |
| 1 d | |
| 539.48700124 | 0.66722955533E-03 |
| 1 d | |
| 162.13394435 | 0.60399330928E-02 |
| 1 d | |
| 62.661795641 | 0.30238666507E-01 |
| 1 d | |
| 27.077272889 | 0.99267892065E-01 |
| 1 d | |
| 12.483003929 | 0.22358036310 |
| 1 d | |
| 5.8864623136 | 0.33574682762 |
| 1 d | |
| 2.7519131105 | 0.34554856483 |
| 1 d | |
| 1.2500769617 | 0.21216654622 |
| 1 d | |
| 0.51172841843 | 1.00000000000 |
| 1 d | |
| 0.20000000000 | 1.00000000000 |
| 1 f | |
| 11.333391939 | 1.00000000000 |
| 1 f | |
| 3.5185505690 | 1.00000000000 |
| 1 f | |
| 0.28400000000 | 1.00000000000 |
| 1 f | |
| 0.70970000000 | 1.00000000000 |

1 g
0.5730000000 1.0000000000

te HK-zora-2c-P

te (21s23p13d1f) / [16s15p10d1f] {6111111111111111/55111111111111/4111111

*

| | |
|---------------|--------------------|
| 1 s | |
| 15585405.0000 | 0.623481137605E-06 |
| 1 s | |
| 2681902.90000 | 0.167542672815E-05 |
| 1 s | |
| 700814.660000 | 0.447459008878E-05 |
| 1 s | |
| 202109.770000 | 0.131145465894E-04 |
| 1 s | |
| 61920.1860000 | 0.398564602761E-04 |
| 1 s | |
| 19827.3630000 | 0.122144385106E-03 |
| 1 s | |
| 6826.00020000 | 0.338051258657E-03 |
| 1 s | |
| 2567.87930000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 1045.29190000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 454.114010000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 204.896580000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 94.6095340000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 44.3181800000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 20.7237710000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 9.84853400000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 4.60195270000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 2.16589190000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 1.00181370000 | 1.000000000000 |

| | |
|--------------------|--------------------|
| 1 s | |
| 0.421014750000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 0.213993420000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 0.963055000000E-01 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 61920.1860000 | 0.170206543784E-03 |
| 1 p | |
| 19827.3630000 | 0.266898499649E-03 |
| 1 p | |
| 6826.00020000 | 0.972526161502E-03 |
| 1 p | |
| 2567.87930000 | 0.275477895739E-02 |
| 1 p | |
| 1045.29190000 | 0.853862191605E-02 |
| 1 p | |
| 454.114010000 | 0.102707700000 |
| 1 p | |
| 204.896580000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 94.6095340000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 44.3181800000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 20.7237710000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 9.84853400000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 4.60195270000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 2.16589190000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 1.00181370000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 0.421014750000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 0.213993420000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |

| | |
|--------------------|--------------------|
| 0.963055000000E-01 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 0.389044900000E-01 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 2567.87930000 | 0.156111063943E-03 |
| 1 d | |
| 1045.29190000 | 0.687526523000E-03 |
| 1 d | |
| 454.114010000 | 0.353125770669E-02 |
| 1 d | |
| 204.896580000 | 0.156438835186E-01 |
| 1 d | |
| 94.6095340000 | 0.907779000000E-01 |
| 1 d | |
| 44.3181800000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 20.7237710000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 9.84853400000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 4.60195270000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 2.16589190000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 1.00181370000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 0.421014750000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 0.165100000000 | 1.000000000000 |
| 1 f | |
| 0.349400000000 | 1.000000000000 |

mo HiraoNakajimaCont

mo (23s20p13d2f) / [16s16p9d2f] {8111111111111111/5111111111111111/51111111

*

8 s

1442301000.00 0.262043618757E-05

138509200.000 0.116351520793E-04

22330600.0000 0.377932788339E-04

4876005.00000 0.110136108937E-03

1246686.00000 0.317533687332E-03

359225.700000 0.906496130379E-03

114565.300000 0.256203799261E-02

40226.9500000 0.699966660753E-02

1 s

15261.2700000 0.187853773942E-01

1 s

6067.03100000 0.492246410316E-01

1 s

2490.05600000 1.000000000000

1 s

1053.13000000 1.000000000000

1 s

461.451700000 1.000000000000

1 s

207.219800000 1.000000000000

1 s

90.0514000000 1.000000000000

1 s

43.0630200000 1.000000000000

1 s

20.3969700000 1.000000000000

1 s

7.85123200000 1.000000000000

1 s

3.71850100000 1.000000000000

1 s

1.14534900000 1.000000000000

1 s

0.505370800000 1.000000000000

1 s

| | |
|--------------------|--------------------|
| 0.104564600000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 0.405249800000E-01 | 1.000000000000 |
| 5 p | |
| 1417679.00000 | 0.567967514811E-05 |
| 208654.400000 | 0.327022577718E-04 |
| 46272.2500000 | 0.139886290174E-03 |
| 13257.5100000 | 0.564618242374E-03 |
| 4567.90900000 | 0.223673915593E-02 |
| 1 p | |
| 1779.36700000 | 0.840585172677E-02 |
| 1 p | |
| 756.736400000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 343.516700000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 164.409700000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 81.9168100000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 42.0787800000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 21.9057300000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 11.2824500000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 5.86904700000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 3.08508700000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 1.59874700000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 0.800732400000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 0.385526600000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 0.161872800000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 0.500000000000E-01 | 1.000000000000 |

| | |
|--------------------|--------------------|
| 5 d | |
| 2582.40300000 | 0.111295708192E-03 |
| 693.015700000 | 0.116035226420E-02 |
| 255.477000000 | 0.710587130908E-02 |
| 107.517700000 | 0.326270597687E-01 |
| 48.4750400000 | 0.106132779223 |
| 1 d | |
| 22.8314300000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 10.8897900000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 5.14584100000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 2.34261600000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 0.940594100000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 0.350138500000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 0.117278500000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 0.370000000000E-01 | 1.000000000000 |
| 1 f | |
| 0.650000000000 | 1.000000000000 |
| 1 f | |
| 0.200000000000 | 1.000000000000 |

w HiraoNakajimaCont

w (27s24p16d11f) / [17s19p11d6f] {(11)1111111111111111/611111111111111111

*

| | |
|---------------|--------------------|
| 11 s | |
| 77444361000.0 | 0.286817376986E-05 |
| 7806101500.00 | 0.107635752759E-04 |
| 1276308000.00 | 0.306982541726E-04 |
| 262134210.000 | 0.821124008194E-04 |
| 60304759.0000 | 0.206831489721E-03 |
| 15700853.0000 | 0.481680774753E-03 |
| 4543868.90000 | 0.108214683221E-02 |
| 1419907.10000 | 0.242960154422E-02 |
| 468492.150000 | 0.551189042160E-02 |
| 163105.180000 | 0.125458652714E-01 |
| 59928.4410000 | 0.286447300352E-01 |
| 1 s | |
| 23169.3830000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 9430.44540000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 4023.14470000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 1782.93510000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 814.631790000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 378.589950000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 180.515980000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 87.5136970000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 37.7596650000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 19.5951900000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 8.12672250000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 4.02323410000 | 1.000000000000 |

| | |
|--------------------|--------------------|
| 1 s | |
| 1.22039910000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 0.564096490000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 0.111773500000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 0.419667780000E-01 | 1.000000000000 |
| 6 p | |
| 54530298.0000 | 0.108512452483E-05 |
| 7750741.80000 | 0.695391043353E-05 |
| 1593586.30000 | 0.318585692948E-04 |
| 403604.950000 | 0.120935710901E-03 |
| 118839.300000 | 0.406098194661E-03 |
| 39486.3370000 | 0.129038524720E-02 |
| 1 p | |
| 14526.3320000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 5821.52130000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 2503.74060000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 1143.72990000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 550.540380000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 276.814220000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 144.344620000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 77.0873920000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 41.6277550000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 23.0410880000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 12.7250480000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 6.85701170000 | 1.000000000000 |

| | |
|--------------------|--------------------|
| 1 p | |
| 3.68648940000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 1.90737530000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 0.970477030000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 0.469913390000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 0.196198570000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 0.700000000000E-01 | 1.000000000000 |
| 6 d | |
| 16747.2850000 | 0.767478177868E-04 |
| 4399.56330000 | 0.612421891587E-03 |
| 1566.35600000 | 0.364035572962E-02 |
| 649.369000000 | 0.171496325951E-01 |
| 296.995480000 | 0.620146899500E-01 |
| 144.637460000 | 0.166769841800 |
| 1 d | |
| 72.8465080000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 37.3469070000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 19.2718270000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 9.75999960000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 4.82197400000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 2.28866070000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 0.922591240000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 0.354845420000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 0.122759260000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 0.500000000000E-01 | 1.000000000000 |

| | |
|----------------|--------------------|
| 6 f | |
| 632.135200000 | 0.480000570473E-03 |
| 254.950320000 | 0.276022996996E-02 |
| 130.404760000 | 0.103061486820E-01 |
| 65.6409060000 | 0.431672313992E-01 |
| 32.0422390000 | 0.126674241081 |
| 15.7309000000 | 0.259011595603 |
| 1 f | |
| 7.62333400000 | 1.000000000000 |
| 1 f | |
| 3.58449360000 | 1.000000000000 |
| 1 f | |
| 1.58576100000 | 1.000000000000 |
| 1 f | |
| 0.622388640000 | 1.000000000000 |
| 1 f | |
| 0.250000000000 | 1.000000000000 |

re HiraonakajimaCont

re (27s24p16d11f) / [17s19p11d6f] {(11)1111111111111111/611111111111111111

*

11 s

| | |
|---------------|--------------------|
| 101052140000. | 0.261751502280E-05 |
| 9917840200.00 | 0.104716738566E-04 |
| 1400404800.00 | 0.341723141370E-04 |
| 257114100.000 | 0.918450682678E-04 |
| 59901854.0000 | 0.219314342583E-03 |
| 15843201.0000 | 0.510699582142E-03 |
| 4598973.80000 | 0.114368091780E-02 |
| 1435915.80000 | 0.257478191418E-02 |
| 470030.330000 | 0.586582662718E-02 |
| 162694.480000 | 0.132981085050E-01 |
| 59724.3370000 | 0.300763285665E-01 |

1 s

23161.2220000 1.000000000000

1 s

9432.74510000 1.000000000000

1 s

4016.69270000 1.000000000000

1 s

1781.42940000 1.000000000000

1 s

814.886140000 1.000000000000

1 s

377.883450000 1.000000000000

1 s

182.250260000 1.000000000000

1 s

89.0863660000 1.000000000000

1 s

38.4815580000 1.000000000000

1 s

20.1170400000 1.000000000000

1 s

8.49704810000 1.000000000000

1 s

4.22174710000 1.000000000000

| | |
|--------------------|--------------------|
| 1 s | |
| 1.27151090000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 0.584891440000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 0.114533930000 | 1.000000000000 |
| 1 s | |
| 0.422568620000E-01 | 1.000000000000 |
| 6 p | |
| 54553082.0000 | 0.115251306693E-05 |
| 7750741.80000 | 0.737750917901E-05 |
| 1593433.40000 | 0.337606028395E-04 |
| 403663.730000 | 0.128095733502E-03 |
| 118839.300000 | 0.430314046319E-03 |
| 39486.3370000 | 0.136547804760E-02 |
| 1 p | |
| 14537.2950000 | 0.424720507952E-02 |
| 1 p | |
| 5825.78650000 | 0.131266802773E-01 |
| 1 p | |
| 2504.04190000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 1143.49140000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 550.399360000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 276.808650000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 144.304100000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 76.9447280000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 41.6031490000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 23.0221370000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 12.6962950000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 6.84695800000 | 1.000000000000 |

| | |
|--------------------|--------------------|
| 1 p | |
| 3.68411900000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 1.90416620000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 0.971022010000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 0.472045990000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 0.196618700000 | 1.000000000000 |
| 1 p | |
| 0.600000000000E-01 | 1.000000000000 |
| 6 d | |
| 17746.3590000 | 0.771071690899E-04 |
| 4446.91440000 | 0.662876929417E-03 |
| 1561.62270000 | 0.390346563706E-02 |
| 650.621710000 | 0.181320497901E-01 |
| 297.560380000 | 0.653746565669E-01 |
| 144.724880000 | 0.174058833576 |
| 1 d | |
| 72.9108630000 | 0.329997909347 |
| 1 d | |
| 37.4175310000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 19.2947080000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 9.75179510000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 4.81212840000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 2.28345780000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 0.958002440000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 0.380570950000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 0.135859560000 | 1.000000000000 |
| 1 d | |
| 0.400000000000E-01 | 1.000000000000 |

| | |
|----------------|--------------------|
| 6 f | |
| 852.067560000 | 0.257665236016E-03 |
| 319.046140000 | 0.219443106422E-02 |
| 138.970680000 | 0.119439741690E-01 |
| 66.1087540000 | 0.465062013425E-01 |
| 33.2681710000 | 0.120599827530 |
| 17.2620900000 | 0.235970693502 |
| 1 f | |
| 8.76274370000 | 1.000000000000 |
| 1 f | |
| 4.24407770000 | 1.000000000000 |
| 1 f | |
| 1.91917910000 | 1.000000000000 |
| 1 f | |
| 0.763953470000 | 1.000000000000 |
| 1 f | |
| 0.250000000000 | 1.000000000000 |

Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Veröffentlichungen:

- „Zero-field splittings from density functional calculations: Analysis and improvement of known methods“
S. Schmitt, P. Jost, C. van Wüllen, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 194113.
- „Broken symmetry approach to density functional calculation of zero field splittings including anisotropic exchange interactions“
E. M. V. Kessler, S. Schmitt, C. van Wüllen, *Chem. Phys.* **2013**, *139*, 184110.

Konferenzbeiträge:

- „ Calculation of ZFS tensors with DFT: The influence of the exchange-correlation functional“
Poster auf *47th Symposium on Theoretical Chemistry 2011*, Sursee, Schweiz
- „Re(IV) based building blocks for single-molecule magnets“
Poster auf *2nd International Workshop on Bimetallic Reactivity 2013*, Karlsruhe

Lebenslauf

Dipl.-Chem. Sebastian Schmitt

email: sschmitt@chemie.uni-kl.de

- | | |
|-------------------------|---|
| August 2010 - März 2015 | TU Kaiserslautern, Fachbereich Chemie Doktorarbeit in der Gruppe von Prof. Dr. C. van Wüllen Thema: „Berechnung der Magnetischen Anisotropie mit Hilfe von ein- und zweikomponentigen dichtefunktionaltheoretischen Rechnungen: Weiterentwicklung vorhandener Methoden und Anwendung auf mehrkernige Übergangsmetallkomplexe“ |
| Juli 2010 | TU Kaiserslautern, Fachbereich Chemie Diplomarbeit in der Gruppe von Prof. Dr. C. van Wüllen Thema: „Parallelisierung des quantenchemischen Programmpaketes TURBOMOLE mit MPI“ |
| April 2005 - Juli 2010 | TU Kaiserslautern, Fachbereich Chemie Diplom in Chemie (Note 1.0) |
| August 1996 - März 2005 | Albert-Schweitzer-Gymnasium Kaiserslautern Abitur (Gesamtnote 1.6) |
| August 1992 - Juni 1996 | Grundschule Hauptstuhl |

Preise und Förderungen:

- | | |
|-----------|---|
| März 2007 | Procter&Gamble-Preis für das beste Vordiplom des Jahrganges |
| März 2011 | Steinhofer-Preis für das beste Diplom des Jahrganges |

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit bestätige ich, Sebastian Schmitt, dass die vorliegende Arbeit gemäß der Promotionsordnung des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern selbstständig und unter der Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt wurde.

Kaiserslautern, im April 2015