

Technische Universität Kaiserslautern
Fachbereich Chemie

**Dichtefunktionaltheoretische Untersuchung der
magnetischen Anisotropie von
Rhenium(IV)chloridokomplexen und ihrer Eignung als
Baustein mehrkerniger Einzelmolekülmagnete**

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern zur Erlangung
des akademischen Grades „Doktor der Naturwissenschaften“ genehmigte

Dissertation

D 386

vorgelegt von
Eva Maria Viktoria Keßler

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 25.08.2017

Juli 2017

Betreuer: Prof. Dr. Christoph van Wüllen

Diese Arbeit wurde in der Zeit von September 2011 bis Juni 2017 im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern unter der Betreuung von Prof. Dr. Christoph van Wüllen angefertigt.

Promotionskommission:

- Vorsitzende Prof. Dr. Elke Richling
1. Berichterstatter Prof. Dr. Christoph van Wüllen
 2. Berichterstatter Prof. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg

Meiner Mutter

Die Wissenschaft fängt eigentlich
erst da an, interessant zu werden, wo
sie aufhört.

Justus von Liebig

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abkürzungsverzeichnis	III
1. Einleitung	1
I. Grundlagen und Untersuchungen an einkernigen Rhenium(IV)-Komplexen	3
2. Theoretische Grundlagen und Methoden	5
2.1. Magnetische Anisotropie und Nullfeldaufspaltung	5
2.1.1. Einzelmolekülmagnete und die <i>giant spin approximation</i>	5
2.1.2. <i>Many spin Hamiltonian</i>	14
2.2. Methoden	18
2.2.1. Dichtefunktionaltheoretische Rechnungen	18
2.2.2. Berechnung der magnetischen Anisotropieenergie	18
2.2.2.1. Berechnung via Störungstheorie 2. Ordnung: <i>sopt</i>	19
2.2.2.2. Berechnung via zweikomponentiger Dichtefunktionaltheorie: 2c-DFT	19
2.2.3. <i>Broken symmetry</i> -Ansatz für mehrkernige Komplexe	22
2.2.4. Graphische Darstellung der Komplexe	27
3. Wir lernen Re(IV) kennen	28
3.1. $[\text{Re(IV)Cl}_6]^{2-}$	28
3.1.1. $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ mit positiven Punktladungen (auf der z-Achse)	29
3.1.1.1. Das Skalieren der Spin-Bahn-Kopplung	32
3.1.2. $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ mit einer tetragonalen Verzerrung	34
3.2. $[\text{Re(IV)Cl}_4(\text{ox})]^{2-}$	36
3.3. $[\text{Re(IV)Cl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$	39
3.3.1. Das Skalieren der Spin-Bahn-Kopplung	42

3.3.2. Literaturvergleich	50
3.4. Zusammenfassung und Fazit	52
II. Komplexe auf $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ -Basis	55
4. $[(\text{PY5Me}_2\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$	58
4.1. Magnetische Anisotropie	59
4.2. Spinhamiltonparameter	61
4.2.1. Exakte Diagonalisierung via spinh	66
4.3. Skalierung der Spin-Bahn-Kopplung	68
4.4. Theoretische Experimente	73
4.4.1. Geometrieoptimierung	73
4.4.2. „Idealer“ Kern	75
4.4.3. Gezwungen linear	76
4.5. Zusammenfassung und Fazit	78
5. Ein neuer Endligand für Mn_2Re-Komplexe	80
5.1. $[(\text{CN})(\text{DEA})_4\text{MReCl}_4(\text{CN})_2]^-$	80
5.2. Konstruktion eines Endliganden mit vier Diethylacetamid-Einheiten . .	83
5.2.1. $[(\text{Py}(\text{DEA})_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4\text{CN}_2]^{2+}$	83
5.2.2. „Kleiner“ Ligand PyAm_4	85
5.2.3. „Großer“ Ligand PyMeAm_4	87
5.3. $[(\text{PyMeAm}_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$	88
5.3.1. Spinhamiltonparameter	91
5.3.2. Exakte Diagonalisierung via spinh	95
5.3.3. Skalierung der Spin-Bahn-Kopplung	96
5.4. Zusammenfassung und Fazit	99
6. Zusammenfassung	100
III. Literaturverzeichnis und Anhang	VII
Literaturverzeichnis	VIII

A. Anhang - Strukturen	XIII
A.1. Diffizilitäten beim Optimieren der Geometrie	XIII
A.2. Koordinaten der berechneten Komplexe	XIV
B. Anhang - MAE-Tensoren	LXII
B.1. $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ (S3-1)	LXII
B.2. $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$ (S3-2)	LXXIII
B.3. $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$	LXXIV
B.4. $[(\text{PY5Me}_2\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$	LXXVII
B.5. Vorarbeiten zu $[(\text{PyMeAm}_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$	LXXXVI
B.6. $[(\text{PyMeAm}_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ „senkrecht“ (S5-7)	LXXXVIII
C. Anhang - Verschiedenes	XCVIII
Danksagung	CIII
Selbstständigkeitserklärung	CV
Lebenslauf	CVII

Abkürzungsverzeichnis

2c-DFT	zweikomponentige Dichtefunktionaltheorie
ac	Acetat
Ax. MAE	Axialer MAE-Parameter
BS	<i>Broken symmetry</i>
CASSCF	<i>Complete active space self consistent field</i>
CASPT2	<i>Complete active space 2nd order perturbation theory</i>
CI	<i>Configuration interaction</i>
D	Axialer ZFS-Parameter
D	ZFS-Tensor
D_i	Einzelionen-ZFS-Tensor
D_{ij}	Tensor des anisotropen Austauschs
DEA	Diethylacetamid
DFT	Dichtefunktionaltheorie
E	Rhombischer ZFS-Parameter
EIT	Einzelionentensor
ESR	Elektronenspinresonanz
g	Isotropes gyromagnetisches Verhältnis
J	Heisenberg-Kopplungskonstante
LFS	Ligandenfeldsimulation
M	MAE-Tensor
μ_B	Bohrsches Magneton

MAE	Magnetische Anisotropieenergie
M_S	Magnetische Spinquantenzahl
ox	Oxalat
PY5	2,6-bis(1,1-bis(2-Pyridyl)ethyl)pyridin
PyAm	3,3'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(N1,N1,N5,N5-tetraethylpentandiamid)
PyMeAm	4,4'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(N1,N1,N7,N7-tetraethylheptandiamid)
RASSI-SO	<i>Restricted active space state interaction - spin orbit</i>
Rhomb.	Rhombizität
SMM	<i>single molecule magnet</i>
S	Spinquantenzahl \rightarrow Gesamtspin
S_i	Gesamtspin eines Zentrums i
SOC	<i>Spin orbit coupling</i>
sopt	<i>Second order perturbation theory</i>
XSA	<i>X-ray structure analysis</i>
ZFS	<i>Zero field splitting</i>

1. Einleitung

Der erste später als solcher bezeichnete Einzelmolekülmagnet (*single molecule magnet*, SMM) $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{MeCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (oder „ Mn_{12}ac “) wurde bereits im Jahr 1980 synthetisiert,^[1] aber erst 1991 wurde über seine ungewöhnlichen magnetischen Eigenschaften berichtet.^[2] In den darauffolgenden Jahren wurde Mn_{12}ac sowohl experimentell als auch theoretisch sorgfältig untersucht.^[3] Die Entdeckung neuer Einzelmolekülmagnete erfolgte anfänglich wie auch die Entdeckung von Mn_{12}ac durch glücklichen Zufall. Mit dem gesammelten Wissen über die Anforderungen an einen guten Einzelmolekülmagneten wurde begonnen, Liganden und Komplexe auf dem Papier zu designen und dann im Labor umzusetzen. Trotz aller Überlegungen und chemischer Intuition sind viele Experimente auf „*trial and error*“-Basis notwendig, bis am Ende ein Molekül geschaffen werden kann, das die gewünschten Eigenschaften besitzt. Daher ist es naheliegend, diese Experimente zuerst einmal *in silico* durchzuführen und anschließend eine Empfehlung an die Synthetiker auszusprechen, denn Rechenzeit ist vergleichsweise billig. Neben einem „Designkonzept“ ist dafür natürlich auch eine passende theoretische Methode erforderlich.

In dieser Arbeit soll ein Konzept für neue Einzelmolekülmagnete theoretisch untersucht werden. Dieses Konzept beruht auf der Kombination aus leichten und schweren Übergangsmetallkomplexen:

1. Man möchte ein schweres ($4d$ oder $5d$) Element, das eine große Spin-Bahn-Kopplung und einen Spin $S \geq 1$ mit sich bringt und somit eine hohe Nullfeldaufspaltung erreichen kann
2. In Kombination dazu mehrere Ionen eines leichten Übergangsmetalls, um einen hohen Gesamtspin zu erhalten
3. Die Umgebung des schweren Elements soll eine (lokale) Symmetrie von C_3 oder höher aufweisen, um das Tunneln der Magnetisierung zu minimieren

Um das schwere Element herum soll eine wenigstens lokale Symmetrie von mindestens C_3 vorliegen, da dies das Tunneln der Magnetisierung minimiert

Als schweres Element bietet sich Rhenium an, und zwar als Re(IV), das in einer d^3 -Konfiguration vorliegt. Drei ungepaarte Elektronen bedeuten schon das Maximum, das ein oktaedrisch koordiniertes $5d$ -Element zum Gesamtspin beitragen kann, da solche Komplexe immer im *low spin* vorliegen. Ein weiterer Vorteil von Re(IV) besteht darin, dass es mit dichtefunktionaltheoretischen Methoden beschrieben werden kann, die in dieser Arbeit zur Berechnung gewählt wurden. Kohn-Sham-DFT basiert auf einem Eindeterminantenansatz, wodurch es bedeutend erschwert ist, (fast-) entartete Zustände richtig darzustellen. Somit ist die Auswahl an Elementen und Oxidationszuständen, die man mit Hilfe von DFT untersuchen kann, beschränkt. Zudem sind bereits mehrere Einzelmolekülmagnete bekannt, die auf Re(IV) basieren.^[4-6] Hinzu kommt, dass es experimentell gut handhabbar ist, da es weniger toxisch ist als andere $5d$ -Elemente, beispielsweise Osmiumverbindungen.

Um die magnetische Anisotropie theoretisch zu beschreiben, stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Wellenfunktionsbasierte Methoden wie CASSCF und CASPT2 liefern gute Ergebnisse, sind aber entsprechend rechenaufwändig und für größere Moleküle mit vielen ungepaarten Elektronen ungeeignet. Für Einzelmolekülmagnete, die $3d$ -Elemente enthalten, haben sich einkomponentige DFT-Methoden etabliert, die auf Störungstheorie 2. Ordnung basieren.^[7] Diese berücksichtigen, wie der Name vermuten lässt, die Spin-Bahn-Kopplung störungstheoretisch und beinhalten ihren Beitrag in führender, das heißt 2. Ordnung. Dies ist für leichtere Elemente ausreichend, da die Spin-Bahn-Kopplung nicht sehr groß ist. Ein $5d$ -Element wie Rhenium besitzt allerdings eine wesentlich größere Spin-Bahn-Kopplung als ein $3d$ -Element wie beispielsweise Mangan (Spin-Bahn-Kopplungskonstanten Mn(II): 347 cm^{-1} vs. Re(IV): 3300 cm^{-1} ^[8]). Aus diesem Grund stellt sich die Frage, inwiefern Störungstheorie 2. Ordnung geeignet ist, um die magnetische Anisotropie von Re(IV)-Komplexen zu beschreiben oder ob die selbstkonsistente Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung notwendig ist. Dies ist beispielsweise in zweikomponentiger Dichtefunktionaltheorie der Fall.

Um dieser Fragestellung nachzugehen, sollen in Teil I zunächst Rechnungen an einkernigen Rhenium(IV)komplexen vorgestellt werden. In Teil II werden die so gewonnenen Erkenntnisse dann auf mehrkernige Komplexe angewandt und zudem ein neuer Ligand vorgeschlagen, um einen dreikernigen Komplex mit Einzelmolekülmagnetcharakter zu erhalten.

Teil I.

Grundlagen und Untersuchungen an einkernigen Rhenium(IV)-Komplexen

2. Theoretische Grundlagen und Methoden

2.1. Magnetische Anisotropie und Nullfeldaufspaltung

2.1.1. Einzelmolekülmagnete und die *giant spin approximation*

Eine Verbindung lässt sich durch einen Gesamtspin S charakterisieren, der die Anzahl der ungepaarten Elektronen widerspiegelt. Für eine paramagnetische Probe, das heißt $S \geq 1/2$, ergibt sich ein Multiplett aus $2S + 1$ Zuständen, die durch die Quantenzahl $M_S = +S, +S - 1, \dots -S + 1, -S$ beschrieben werden können. In vielen Fällen sind diese Zustände entartet. Wenn ein externes Magnetfeld angelegt wird, wie es zum Beispiel in Elektronenspinresonanz- (ESR-) Experimenten der Fall ist, wird diese Entartung durch die Zeeman-Aufspaltung aufgehoben. In Gl. 2.1.1 ist der phänomenologische Spinhamiltonoperator \hat{H}_{Zeeman} angegeben, der die Änderung der Energie eines Niveaus beschreibt, wenn ein Magnetfeld mit der magnetischen Flussdichte \vec{B} angelegt wird.

$$\hat{H}_{Zeeman} = -g\mu_B\vec{B} \cdot \vec{S} \quad (2.1.1)$$

g ist hierbei das isotrope gyromagnetische Verhältnis, μ_B das Bohr'sche Magneton. Ein solcher phänomenologischer Spinhamiltonoperator kann zur Modellierung verwendet werden, solange man Zustände in einem hinreichend kleinen Energiefenster betrachtet, das weit genug unterhalb der ersten elektronischen Anregung oder des „Umklappens“ eines einzelnen Elektronenspins liegt.^[9,10] Dies bringt den entscheidenden Vorteil, dass zur Beschreibung der vielen mikroskopischen Beiträge zur Gesamtenergie, die durch ungepaarte Elektronen verursacht werden, nicht mehr die komplette Schrödingergleichung gelöst werden muss. Ein Spinhamiltonoperator besteht lediglich aus Spinoperatoren und Parametern, das heißt er berücksichtigt den Spin auf eine rein formale Art und Weise.^[11] Die einzigen Informationen, die über den Zustand bekannt sein müssen, auf die ein solcher Operator angewandt wird, sind Quantenzahlen S und M_S . Eine Wellenfunktion, die diese Eigenschaft hat, wird mit $|S, M_S\rangle$ bezeichnet.

Bei manchen Verbindungen mit einem Gesamtspin von $S \geq 1$ zeigt sich ein weiterer Effekt: Die Entartung des Grundzustandsmultipletts kann auch dann aufgehoben sein, wenn kein externes Magnetfeld angelegt wird. Dieses Phänomen wird als Nullfeldaufspaltung bzw. *zero field splitting* (ZFS) bezeichnet und zeigt seine Auswirkung auch in ESR-Spektren. Um diesen Effekt zu quantisieren, wurde der symmetrische Nullfeldaufspaltungstensor \mathbf{D} eingeführt, der als Teil des Nullfeldaufspaltungs-Hamiltonoperator \widehat{H}_{ZFS} die energetische Lage eines Zustands $|S, M_S\rangle$ beeinflusst:

$$\widehat{H}_{ZFS} = \vec{\hat{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{\hat{S}} = D\hat{S}_z^2 + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) - \frac{1}{3}DS(S+1). \quad (2.1.2)$$

Das Koordinatensystem kann immer so gewählt werden, dass der ZFS-Tensor diagonal und spurfrei ist und sich deshalb durch den axialen ZFS-Parameter D und den rhombischen ZFS-Parameter E beschreiben lässt; dabei ist D_{zz} das betragsmäßig größte Diagonalelement und somit $|D| \geq 3|E|$. Die Parameter ergeben sich wie folgt aus dem ZFS-Tensor:

$$D = D_{zz} - 1/2(D_{xx} + D_{yy}), \quad E = 1/2(D_{xx} - D_{yy}). \quad (2.1.3)$$

Diese Parameter können durch die Analyse von ESR-Spektren erhalten werden. Das Verhältnis aus $E/|D|$ bezeichnet man als Rhombizität, die definitionsgemäß maximal eine Größe von $1/3$ besitzt. Für den rein axialen Fall, das heißt $E = 0$, sind die einzelnen Zustände Eigenfunktionen von \hat{S}_z und die Aufspaltung des Grundzustandsmultipletts erfolgt für halbzahlige S in sogenannte Kramers-Dubletts und für ganzzahlige S in non-Kramers-Dubletts, die jeweils zweifach entartet sind. Die Anzahl leitet sich aus den Komponenten des Multipletts ab und ist damit gleich $(S+1/2)$ für halbzahlige Spins bzw. S für ganzzahlige. Ein (non-)Kramers-Dublett besteht aus den Zuständen $\pm M_S$. Zur Veranschaulichung sind in Abb. 2.1 zwei Beispiele zu ganz- und halbzahligem Spin gezeigt, bei denen ein negatives D und keine Rhombizität vorliegt.

Der letzte, skalare Term aus Gl. 2.1.2 bewirkt eine Verschiebung aller Zustände, sodass der energetische Schwerpunkt des Multipletts nach Aufhebung der Entartung erhalten bleibt. Der rhombische ZFS-Parameter E bewirkt die Mischung der M_S -Komponenten untereinander. Für $E \neq 0$ ist die Wellenfunktion keine Eigenfunktion von \hat{S}_z mehr, was zur Folge hat, dass M_S als Quantenzahl nicht weiter verwendet werden kann.

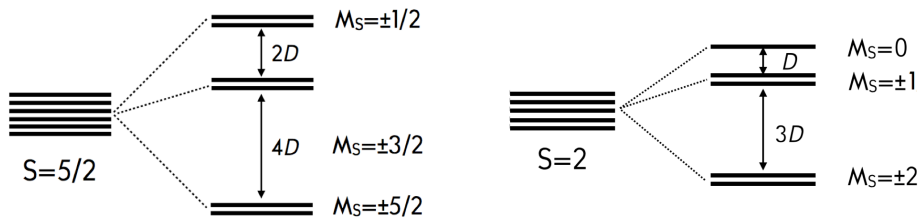


Abb. 2.1.: Durch ZFS verursachte Aufspaltung in (non-)Kramers-Dubletts, negatives D , keine Rhombizität.

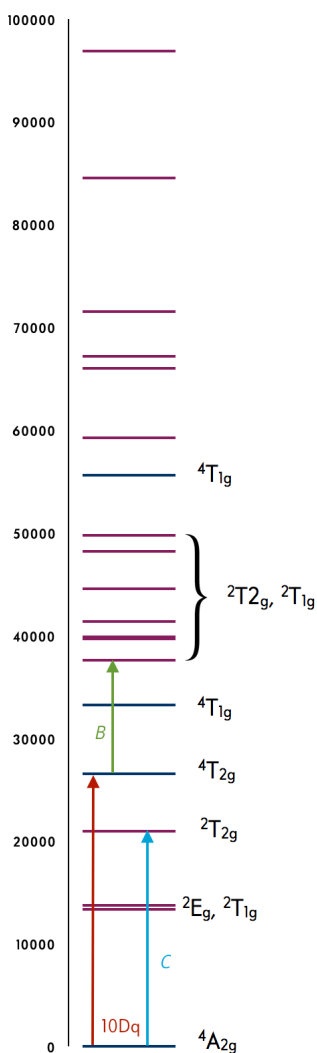


Abb. 2.2.: Zustände $[ReCl_6]^{2-}$, LFS.

Die in Gl. 2.1.1 und Gl. 2.1.2 genannten Operatoren können demnach die Aufspaltung des Grundzustandsmultipletts in einem externen Magnetfeld beschreiben, auch dann, wenn eine Nullfeldaufspaltung vorliegt. Die Verwendung eines Gesamtspins S unabhängig davon, wie viele einzelne Spinzentren innerhalb des Moleküls beitragen, ist eine Näherung und wird als *giant spin approximation* bezeichnet.

Der **Nullfeldaufspaltung** können unterschiedliche mikroskopische Effekte zugrunde liegen. Der betragsmäßig größte Beitrag bei Übergangsmetallkomplexen wird durch Spin-Bahn-Kopplung verursacht. Diese mischt „passende“ angeregte Zustände in den Grundzustand und kann so eine Aufhebung der Entartung des Grundzustandsmultipletts erzeugen. Voraussetzung einer Aufhebung der Entartung ist zudem eine geeignete Symmetrie der Koordinationsumgebung des betrachteten Metalls. In dieser Arbeit wird häufig ein tetragonal zu einer D_{4h} -Symmetrie verzerrter Oktaeder mit einer d^3 -Konfiguration untersucht. An diesem Beispiel soll die Entstehung der Nullfeldaufspaltung erläutert werden.

Zunächst soll das d^3 -System in Oktaedersymmetrie (O_h) betrachtet werden. Es besitzt einen $^4A_{2g}$ -Grundzustand, bei dem die drei t_{2g} -Orbitale jeweils einfach mit parallelen Spins besetzt sind. Die ersten angeregten Zustände sind t_{2g}^3 -Dubletts, gefolgt von Quartett- und Dublett-Zuständen mit $t_{2g}^2 e_g^1$ -Besetzung.

Zustände mit anderer Elektronenkonfiguration liegen wesentlich höher und sollen daher nicht miteinbezogen werden. In Abb. 2.2 ist ein Spektrum abgebildet, das aus einer Ligandenfeldsimulation stammt, deren Parameter an die Ergebnisse einer CASSCF-Rechnung für $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ angepasst wurden: $B = 609 \text{ cm}^{-1}$, $C = 2855 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta = 26560 \text{ cm}^{-1}$. Für den Ligandenfeldparameter $\Delta = 10 D_q$ wird dabei der Abstand zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Quartett-Zustand eingesetzt. Die Racah-Parameter B und C wurden so angepasst, dass das Ligandenfeldspektrum dem CASSCF-Spektrum möglichst gut entspricht: Zuerst wird B so gesetzt, dass der Abstand der niedrigsten ${}^4T_{1g}$ und ${}^4T_{2g}$ -Zustände von 6692 cm^{-1} reproduziert wird, dann wird C so angepasst, dass die beiden niedrigsten ${}^2T_{2g}$ -Zustände bei 20972 cm^{-1} liegen.

Für die Spin-Bahn-Kopplung sind insbesondere die T_{2g} -Zustände interessant: Der Spin-Bahn-Operator transformiert sich wie die Rotation und damit wie t_{1g} und kann daher nur T_{2g} -Zustände zum Grundzustand beimischen. Führt man eine Spin-Bahn-CI-Rechnung mit allen möglichen Dubletts und Quartetts aus einer CASSCF-Rechnung durch, so zeigt sich, dass das Grundzustandsquartett abgesenkt wird. Allerdings werden alle Komponenten des Quartetts um denselben Betrag, nämlich etwa 1100 cm^{-1} , abgesenkt, sodass keine Nullfeldaufspaltung entsteht. In der Ligandenfeldsimulation lässt sich diese Energieerniedrigung durch eine Spin-Bahn-Konstante von $\zeta = 2732 \text{ cm}^{-1}$ verwirklichen. Wendet man Störungstheorie 2. Ordnung mit der Spin-Bahn-Kopplung als Störung an, wird erkennbar, welche Zustände zur Energieabsenkung beitragen: Die ersten beiden Zustände, denen ein Mischen möglich ist (${}^2T_{2g}$ und ${}^4T_{2g}$) tragen jeweils etwa 40 % bei, der nächst höher gelegene ${}^2T_{2g}$ etwa 18 % und alle übrigen Zustände ergeben den restlichen Beitrag.

Damit eine Nullfeldaufspaltung auftreten kann, ist eine Verzerrung des Ligandenfelds notwendig. Da im Fokus dieser Arbeit der $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ -Komplex steht, soll die Auswirkung einer tetragonalen Verzerrung mit der damit einhergehenden Erniedrigung der Symmetrie von O_h nach D_{4h} betrachtet werden. Dadurch wird die Entartung innerhalb der t_{2g} - und e_g -Orbitale aufgehoben. Die Cyanidoliganden sind allerdings nicht nur stärkere σ -Donoren, sondern auch stärkere π -Akzeptoren als die Chloridoliganden; die σ -Ligandorbitale wechselwirken dabei mit den e_g -Orbitalen, die π -Rückbindung beeinflusst vornehmlich die t_{2g} -Orbitale. Deshalb wird für die Ligandenfeldsimulation eine σ -Verzerrung definiert, die nur Einfluss auf die Energien

der e_g -Orbitale des Metalls nimmt sowie eine π -Verzerrung, die nur die Energien der t_{2g} -Orbitale beeinflusst.

Die Herkunft der irreduziblen Darstellungen beim Übergang von O_h nach D_{4h} ist dabei wie folgt:

$$\begin{aligned} A_{2g}(O_h) &\rightarrow B_{1g}(D_{4h}) \\ E_g(O_h) &\rightarrow B_{1g}(D_{4h}) + A_{1g}(D_{4h}) \\ T_{1g}(O_h) &\rightarrow A_{2g}(D_{4h}) + E_g(D_{4h}) \\ T_{2g}(O_h) &\rightarrow B_{2g}(D_{4h}) + E_g(D_{4h}) \end{aligned}$$

Passt man die Parameter so an, dass die Lage der Zustände denen einer CASSCF-Rechnung des $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ -Moleküls entspricht, so resultiert dies in einer σ -Stauchung und π -Streckung. Setzt man die entsprechenden LFS-Parameter auf $V_{tet,\sigma} = 8000 \text{ cm}^{-1}$ und $V_{tet,\pi} = -1900 \text{ cm}^{-1}$, wird eine Anpassung der übrigen Parameter auf $V_{oct} = 32000 \text{ cm}^{-1}$, $B = 800 \text{ cm}^{-1}$ und $C = 2350 \text{ cm}^{-1}$ notwendig, um das CASSCF-Spektrum annähernd zu reproduzieren.

Der Verständlichkeit halber werden die Zustände mit dem Label O_h bzw. D_{4h} versehen, da auch im zu D_{4h} verzerrten Oktaeder eine Diskussion der ursprünglichen Oktaederzustände übersichtlicher ist.

Die Spin-Bahn-Kopplung kann die Zustände, die im Oktaeder mit $A_{1g}(O_h)$, $A_{2g}(O_h)$ und $E_g(O_h)$ charakterisiert wurden, auch nach der Erniedrigung der Symmetrie auf D_{4h} nicht mit dem Grundzustand mischen. Der $T_{2g}(O_h)$ -Zustand, der jetzt in $B_{2g}(D_{4h})$ und $E_g(D_{4h})$ aufgespalten wurde, kann weiterhin zur Erniedrigung des Grundzustands beitragen, da sich die Spin-Bahn-Kopplung in D_{4h} -Symmetrie nun wie $a_{2g} + e_g$ transformiert. Hinzu kommt, dass jetzt auch die $E_g(D_{4h})$ -Zustände, die aus $T_{1g}(O_h)$ hervorgegangen sind, mischen können. Dies führt zu zwei unterschiedlichen Mechanismen, die zur Nullfeldaufspaltung beitragen können. Zum einen stammt sie aus den beiden Komponenten der $T_{2g}(O_h)$ -Zustände, die beide stark mit dem Grundzustand mischen, aber durch ihre Aufspaltung in $B_{2g}(D_{4h})$ und $E_g(D_{4h})$ nicht exakt gleich stark. Zum anderen mischt nun, wenn auch nur schwach, die $E_g(D_{4h})$ -Komponente des $T_{1g}(O_h)$ mit dem Grundzustand, was im Oktaederfeld symmetrieverboten war. Es ist nicht ausgeschlossen, dass diese schwache Beimischung ebenso stark zur Nullfeld-

aufspaltung beiträgt wie die starke aber eben nur leicht unterschiedlich Beimischung der aus $T_{2g}(O_h)$ hervorgegangenen Zustände.

In einer Ligandenfeldsimulation mit oben genannten Parametern setzt sich der ZFS-Parameter D folgendermaßen zusammen: Der niedrigste ${}^2T_{1g}(O_h)$ -Zustand trägt mit -13 cm^{-1} zum Gesamt- D bei, der niedrigste ${}^2T_{2g}(O_h)$ mit $+25 \text{ cm}^{-1}$, der niedrigste ${}^4T_{2g}(O_h)$ mit -44 cm^{-1} und der niedrigste ${}^4T_{1g}(O_h)$ mit $+17 \text{ cm}^{-1}$. Die Beiträge aus den 2T -Zuständen der $t_{2g}^2 e_g^1$ -Konfiguration heben sich weitestgehend auf. Dies resultiert in $D = -12 \text{ cm}^{-1}$, sowohl aus Störungstheorie 2. Ordnung, als auch aus einer Spin-Bahn-CI. Führt man eine Spin-Bahn-CI auf Basis der CASSCF-Rechnung durch, erhält man einen größeren D -Wert von -22 cm^{-1} . Verschiedene angeregte Zustände tragen somit zur Nullfeldaufspaltung mit unterschiedlichem Vorzeichen bei, da sie je nach Zustand die $M_S = \pm 3/2$ -Komponente des skalaren Grundzustandsquartetts für einen negativen Beitrag zu D oder die $M_S = \pm 1/2$ -Komponenten für einen positiven Beitrag stärker absenken.

Magnetische Anisotropie

Der Zeeman-Effekt soll hier vereinfacht betrachtet werden, d.h. mit einem isotropen gyromagnetischen Verhältnis g anstatt eines \mathbf{g} -Tensors. Dies bedeutet, dass die Grundzustandsenergie bei Abwesenheit von *zero field splitting* unabhängig von der Richtung \vec{n} eines externen Magnetfelds ist, die Grundzustandswellenfunktion ist dann Eigenfunktion von $\vec{B} \cdot \vec{S}$. In den gängigen experimentellen Anordnungen werden Magnetfelder verwendet, die einen Zeeman-Effekt verursachen, der wesentlich kleiner ist als die Nullfeldaufspaltung und die Entartung innerhalb der (non-)Kramers-Dubletts aufheben, diese aber nicht untereinander mischen kann.

Weist das System eine Nullfeldaufspaltung auf, hängt die Grundzustandsenergie von der Ausrichtung des Gesamtspins ab. Die zeitverzögerte Entmagnetisierung einer zuvor magnetisierten Probe bezeichnet man als Hysterese. Hysterese kann nur dann auftreten, wenn die Nullfeldaufspaltung eine Vorzugsachse und damit $D < 0$ besitzt. Bringt man einen Komplex mit ungepaarten Elektronen in ein Magnetfeld, richten sich die Gesamtspins alle in die gleiche Richtung aus, da eine der beiden verfügbaren M_S -Komponenten des Grundzustandsdubletts begünstigt wird. Dadurch wird die Probe magnetisiert. Nach Abschaltung des Magnetfelds können zwei Szenarien auftreten:

- Die Spins werden durch kleinste Störungen aus ihrer Vorzugsrichtung entfernt und ordnen sich wieder zufällig an - die Magnetisierung geht verloren - keine Hysterese
- Die Ausrichtung bleibt für eine gewisse Zeit erhalten, die Entmagnetisierung erfolgt mehr oder weniger langsam - Hysterese

Um diesen Prozess bildlich darzustellen, wird oft ein Doppelpotentialbild bemüht, das zwar anschaulich, aber unphysikalisch ist, da die betrachtete „Barriere“, durch die auch „getunnelt“ werden kann, keine Barriere im quantenmechanischen Sinne ist, sondern ein anschaulicher Begriff für verschiedene Vorgänge im Material. Nichtsdestotrotz soll diese Bild auch hier verwendet werden, da es zum Verständnis der Abläufe beiträgt. Die weiterhin aufgeführten Erklärungen und Bilder sind an Referenz 12 angelehnt. Die Kugeln repräsentieren dabei Teilchen und geben durch ihre Lage im Doppelpotential an, in welchem Zustand sie sich befinden.

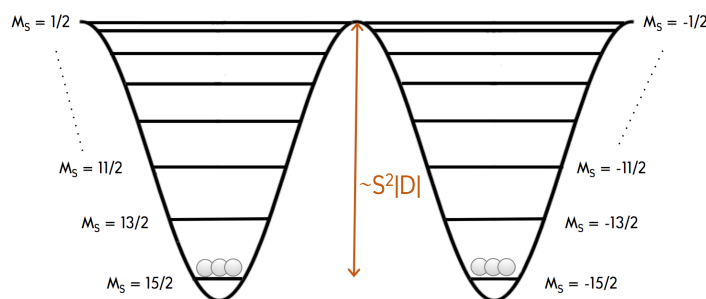


Abb. 2.3.: Energieniveaus eines Systems mit $S = 15/2$, $D < 0$ und $E = 0$ bei ausgeschaltetem Magnetfeld.

In Abb. 2.3 befindet sich das System im Gleichgewicht, $M_S = S$ und $M_S = -S$ sind gleichmäßig besetzt, die Netto-Magnetisierung beträgt null. Legt man ein Magnetfeld in z-Richtung an, wird die Entartung der Kramers-Dubletts aufgehoben und alle Teilchen des Systems besetzen das energetisch niedrigste Niveau, wie in Abb. 2.4 dargestellt.

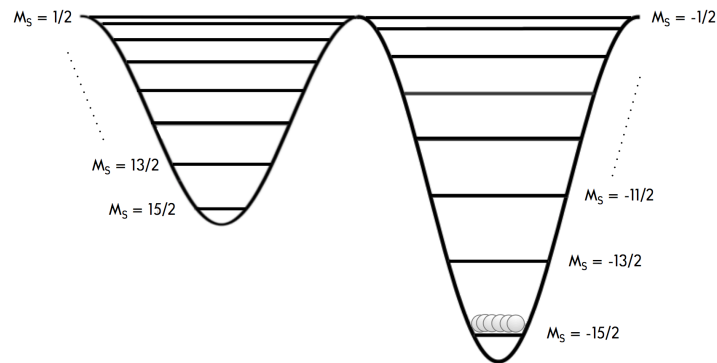


Abb. 2.4.: Energieniveaus eines Systems mit $S = 15/2$, $D < 0$ und $E = 0$ bei eingeschaltetem Magnetfeld.

Schaltet man das Magnetfeld wieder aus, strebt das System einer gleichmäßigen Verteilung der Teilchen entgegen, wie in Abb. 2.5 skizziert. In einem System, das eine magnetische Anisotropie aufweist, erfolgt die Demagnetisierung zeitverzögert - die „Barriere“ muss erst überwunden werden. Dies geschieht über Wechselwirkung mit der Umgebung, beispielsweise Spin-Phonon-Wechselwirkungen und Streufelder. Es können nicht beliebig viele „Stufen“ auf einmal überwunden werden, sondern nur von $|M_S\rangle$ nach $|M_S \pm 1\rangle$ und $|M_S \pm 2\rangle$.

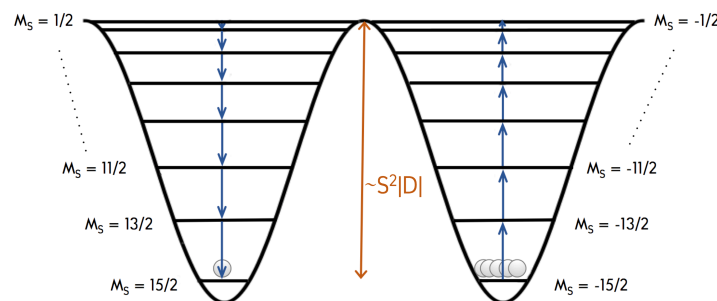


Abb. 2.5.: Entmagnetisierung eines Systems mit $S = 15/2$, $D < 0$ und $E = 0$.

Der oben beschriebene Mechanismus beschreibt den axialen Fall, d. h. $E = 0$, die $|M_S\rangle$ -Zustände mischen nicht. Wenn ein rhombischer Fall vorliegt, also $E \neq 0$ ist, kann ein weiterer Mechanismus der Demagnetisierung erfolgen, der als „Tunneln“ bezeichnet wird. E koppelt Zustände miteinander, die sich um $M_S \pm 2$ voneinander unterscheiden. Dies ermöglicht insgesamt eine Mischung aller Zustände, deren M_S -Werte sich um zwei voneinander unterscheiden, wobei die Mischung mit „weiter entfernten“ Zuständen kleiner ist. Somit ist die Tunnelwahrscheinlichkeit aus dem Grundzustand

sehr klein. Durch thermische Aktivierung und die Besetzung höherer Zustände wird die Tunnelwahrscheinlichkeit, also die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs in einen weiter entfernt liegenden Zustand, entsprechend erhöht. Dieser Vorgang ist in Abb. 2.6 dargestellt.

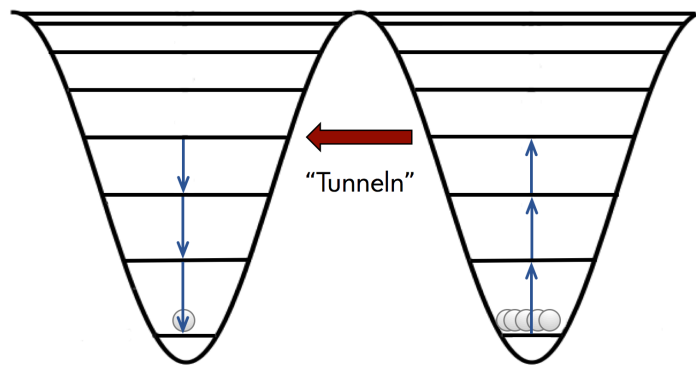


Abb. 2.6.: Tunneln bei einem System mit $S = 15/2$ und $D < 0$ und $E > 0$.

Aus Symmetriegründen ist bei einer dreifachen Symmetrie (C_3 und höher) $E = 0$. Dies führt zu einer starken Verlangsamung der Relaxation, da die Zustände ohne Störung nicht gekoppelt sind.

Ein **Einzelmolekülmagnet** ist eine Koordinationsverbindung, die eine Hysterese der Magnetisierung aufweist. Ausgehend von den oben gemachten Beobachtungen ergeben sich drei Kriterien, die für einen guten Einzelmolekülmagneten unerlässlich sind:

1. Eine hohe Nullfeldaufspaltung und damit eine hohe Barriere
2. Ein hoher Gesamtspin S , um möglichst viele „Stufen“ zu überwinden
3. Eine Symmetrie von C_3 oder höher, um ein „Tunneln“ der Magnetisierung zu verhindern

Durch die Nullfeldaufspaltung ergibt sich eine Vorzugsrichtung der Magnetisierung, genauer gesagt: Die Ausrichtung der Spins erfolgt für verschiedene Richtungen \vec{n} eines externen Magnetfelds unterschiedlich schnell. Dieses Phänomen bezeichnet man als **magnetische Anisotropie**. Für eine Wellenfunktion $\psi(\vec{n})$, die Eigenfunktion von $\vec{n} \cdot \vec{S}$ ist, das bedeutet, die Spins sind in Richtung \vec{n} ausgerichtet, erhält man folgenden Energieerwartungswert:

$$\langle \psi(\vec{n}) | \widehat{H}_{ZFS} | \psi(\vec{n}) \rangle = \left\{ S \left(S - \frac{1}{2} \right) \vec{n} \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{n} \right\} \psi. \quad (2.1.4)$$

Die magnetische Anisotropieenergie (MAE) ist definiert als die Energie, die aufgewendet werden muss, um die Magnetisierung aus ihrer Vorzugsrichtung zu drehen. Für die MAE-Funktion $W(\vec{n})$ gilt folgende Formel:^[10]

$$W(\vec{n}) = S \left(S - \frac{1}{2} \right) \vec{n} \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{n} + const = \vec{n} \cdot \mathbf{M} \cdot \vec{n} + const, \quad (2.1.5)$$

wobei \mathbf{M} der MAE-Tensor ist. *const* beinhaltet alle isotropen, d.h. von \vec{n} unabhängigen Beiträge, unter anderem auch die Spur von \mathbf{D} bzw. \mathbf{M} . Für die Berechnung der ZFS-Parameter ist hier wichtig zu betonen, dass sich \mathbf{D} und \mathbf{M} , wie in Gl. 2.1.5 abzulesen, leicht ineinander umrechnen lassen. Analog zu D und E gibt es einen axialen und einen rhombischen MAE-Parameter, die ebenso über einen Faktor $S(S-1/2)$ miteinander verknüpft sind.

2.1.2. Many spin Hamiltonian

Im Rahmen der *giant spin approximation* besteht lediglich die Möglichkeit, die $2S+1$ Mikrozustände des Grundzustandsmultipletts zu modellieren. Insbesondere für Komplexe, die mehrere Spinzentren beinhalten, ist diese Beschreibung nicht mehr ausreichend. Stattdessen soll der *many spin Hamiltonian* eingeführt werden.

In einem System mit einem oder mehreren paramagnetischen Metallzentren sind die magnetischen Momente oftmals auf einzelnen Atomen oder Atomgruppen lokalisiert. Ist dies der Fall, kann man die Elektronenspins aller ungepaarter Elektronen an einem Zentrum i als effektiven (lokalen) Spin $\vec{S}_i = (\hat{S}_{xi}, \hat{S}_{yi}, \hat{S}_{zi})$ betrachten. Zentrale Annahme dabei ist, dass die Wechselwirkung der Elektronenspins innerhalb eines Zentrums viel größer ist als die Austauschkopplung, d.h. die Anregungsenergie eines „*spin flips*“ an einem Zentrum viel größer ist als das „Umklappen“ des Gesamtspins an einem Zentrum. Von den vielen verschiedenen Effekten, die die Lage der Zustände des vormals entarteten Grundzustandsmultipletts beeinflussen, leisten die im Folgenden beschriebenen bei Übergangsmetallkomplexen in der Regel den größten Beitrag.

Heisenberg-Kopplung

Abweichend von der Hundschen Regel ist in einem System mit mehreren offenscha-
 ligen (Metall-) Zentren nicht zwingend die *high spin*-Konfiguration, in der alle Ge-
 samtspins \vec{S}_i parallel stehen, der Grundzustand. Betrachtet man zwei Gesamtspins,
 kann sich die Energie einer parallelen Anordnung von der Energie einer antiparallelen
 Anordnung unterscheiden. Wird eine parallele Anordnung bevorzugt, spricht man
 von ferromagnetischer, bei Bevorzugung einer antiparallelen Anordnung von antifer-
 romagnetischer Kopplung. Letztere wird durch Superaustausch^[13] verursacht. Hieran
 ist noch mindestens ein weiteres, diamagnetisches Ligandenatom beteiligt, das sich
 räumlich zwischen den betrachteten paramagnetischen Zentren befindet. Gemäß dem
 Spinpolarisationsmechanismus induziert dabei ein einfach besetztes meist *d*-Orbital
 des einen Metallatoms eine Spinpolarisation in einem doppelt besetzten Orbital des
 Liganden. Diese wiederum „sieht“ das andere Metallatom, sodass es für dessen Ge-
 samtspin energetisch günstiger ist, sich antiparallel zum Gesamtspin des anderen
 Metalls anzuordnen. Voraussetzung für Superaustausch ist eine Geometrie, bei der die
 beteiligten Orbitale ausreichend überlappen. Ist das nicht der Fall, ist aufgrund der
 Hundschen Regel eine parallele Anordnung der Gesamtspins bevorzugt. Eine solche
 ferromagnetische Kopplung ist oftmals wesentlich kleiner als eine antiferromagneti-
 sche Kopplung. Dieser Mechanismus wird Heisenberg-Kopplung genannt und kann
 durch folgenden Spinhamiltonoperator $\widehat{H}_{\text{Heisenberg}}$ wiedergegeben werden:

$$\widehat{H}_{\text{Heisenberg}} = - \sum_{i < j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j . \quad (2.1.6)$$

Die Indizes *i* und *j* beziehen sich auf einzelne Spinzentren. J_{ij} sind die isotropen
 oder Heisenberg-Kopplungskonstanten. Isotrop bedeutet in diesem Fall, dass die
 Austauschkopplung unabhängig von der Richtung eines externen Magnetfelds ist und
 somit nicht zur magnetischen Anisotropie beiträgt.

Bei Komplexen mit drei oder mehr paramagnetischen Zentren kann der Grundzu-
 stand zwischen *high spin* und *low spin* liegen, abhängig von der Art der Kopplung
 der Zentren. Dies bezeichnet man als ferrimagnetischen Zustand. Die ersten ange-
 regten Zustände in diesem Formalismus sind Anregungen in höhere Multipletts,
 bildlich gesprochen ein „Umklappen“ des Gesamtspins an verschiedenen Zentren. Die
 Kopplungskonstanten J_{ij} spiegeln die Energieunterschiede dieser Spinmikrozustände

wieder. Das dazugehörige Spektrum wird als Heisenberg-Spektrum bezeichnet. Ein Multiplett besitzt $2S + 1$ entartete Zustände ($M_S = -S, -S + 1, \dots, S - 1, S$), wenn S der Gesamtspin des Multipletts ist.

Nullfeldaufspaltung

Die Nullfeldaufspaltung eines mehrkernigen Komplexes setzt sich zum einen aus den Beiträgen zusammen, die an den einzelnen Spinzentren lokalisiert sind, den Einzelionenbeiträgen bzw. **Einzelionentensoren** (EIT). Zum anderen gibt es auch eine anisotrope Wechselwirkung zwischen zwei unterschiedlichen Spinzentren, den **anisotropen Austausch**, der eine tensorielle Größe darstellt. Als Spinhamiltonoperator kann man sie folgendermaßen aufschreiben:

$$\widehat{H}_{ZFS,MS} = \sum_i \vec{S}_i \cdot \mathbf{D}_i \cdot \vec{S}_i + \sum_{i < j} \vec{S}_i \cdot \mathbf{D}_{ij} \cdot \vec{S}_j. \quad (2.1.7)$$

Das Label MS soll dabei darauf hinweisen, dass \widehat{H} ein *many spin Hamiltonian* ist. Die Entstehung der Nullfeldaufspaltung durch Einzelionenbeiträge verläuft nach den im Rahmen der *giant spin approximation* bereits erläuterten Mechanismen. Die an den einzelnen Zentren resultierenden Beiträge sind dabei additiv. Der Zusammenhang zwischen ZFS- und MAE-Tensoren besteht weiterhin.

$$\mathbf{M}_i = S_i(S_i - 1/2)\mathbf{D}_i \quad (2.1.8)$$

Der anisotrope Austausch beinhaltet die anisotrope Wechselwirkung eines Zentrums mit (hoher) Spin-Bahn-Kopplung und Zentren in der Umgebung, die über ungepaarte Elektronen, nicht aber zwingend eine (hohe) Spin-Bahn-Kopplung verfügen. Der Ursprung des Effekts liegt an der Kopplung des durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen Grundzustandsmultipletts mit Charge-Transfer-angeregten Zuständen.^[14] Dadurch kann auch eine magnetische Anisotropie entstehen, obwohl die Einzelionentensoren an allen Atomen null sind.^[15] Dieses Phänomen tritt zum Beispiel auf, wenn ein $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}_2(5\text{-Brsalen})_2(\text{MeOH})_2\text{M}(\text{CN})_2]$ -Komplex mit $\text{M}=\text{Fe}(\text{III})$ mit dem gleichen Komplex und $\text{M}=\text{Os}(\text{III})$ verglichen wird:^[16] Obwohl das Osmiumion einen Spin von $S = 1/2$ besitzt und damit keinen Einzelionenbeitrag zu \mathbf{D} liefert, erhöht sich die magnetische Anisotropie beim Ersetzen von $\text{Fe}(\text{III})$ durch $\text{Os}(\text{III})$ in diesem Komplex deutlich. Dieser Effekt ist dem anisotropen Austausch zuzuschreiben.

Ein weiterer Beitrag ist die **Spin-dipolare Wechselwirkung**, die sowohl zu den \mathbf{D}_i als auch den \mathbf{D}_{ij} beitragen kann. Diese ist vor allem in organischen Radikalen und leichten Metallen relevant. Da die Spin-Bahn-Kopplung eines $5d$ -Metalls eine weitaus größere Nullfeldaufspaltung erzeugt, soll ihr Beitrag daher in dieser Arbeit vernachlässigt werden.

Aus den Parametern des *many spin Hamiltonian*, die, wie sich im Folgenden zeigen wird, mit DFT-Methoden bestimmt werden können, lässt sich ein Gesamt- \mathbf{D} berechnen, das mit experimentellen Ergebnissen verglichen werden kann. Dabei können zwei Situationen betrachtet werden. In der einen ist die Austauschkopplung J wesentlich größer als die Nullfeldaufspaltung \mathbf{D} . In diesem Fall spricht man vom *strong exchange limit*: Die Multipletts, die durch Austauschkopplung erzeugt werden, sind so weit voneinander entfernt, dass sich ihre Zustände durch die Nullfeldaufspaltung nicht mischen können. Ist dies nicht der Fall, muss eine Beimischung von Zuständen aus höher gelegenen Heisenberg-Multipletts berücksichtigt werden. Dies kann etwa über Störungstheorie 2. Ordnung erfolgen.

2.2. Methoden

2.2.1. Dichtefunktionaltheoretische Rechnungen

Alle dichtefunktionaltheoretischen Rechnungen wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE^[17] bzw. einer lokal modifizierten Version von TURBOMOLE durchgeführt. Es wurden die Hybridfunktionale B3LYP^[18–21] (20 % exakter Austausch), PBE0^[22,23] (25 % exakter Austausch), B3PW91^[18,24–27] (20 % exakter Austausch) und BHLYP^[19,21,28] (50 % exakter Austausch) sowie die GGA-Funktionale PBE,^[22] BP86^[19,29] und BLYP^[21] verwendet.

Geometrieoptimierungen wurden, sofern nicht anders angegeben, mit dem BLYP-Funktional und der D3-Dispersionskorrektur^[30] durchgeführt; als Basis wurde def2-TZVP^[31,32] mit dem def2-ecp^[33] (*small core*: 60 Rumpfelektronen, 15 Valenzelektronen) am Rheniumatom verwendet. Für die Geometrieschritte wurde der Berny-Algorithmus^[34] wie in GAUSSIAN09^[35] implementiert verwendet, die SCF-Energien wurden mit TURBOMOLE berechnet.

Magnetische Anisotropieenergien wurden mit einer kontrahierten Hirao-Nakajima-Basis^[36] am Rheniumatom, einer für den ZORA-Operator neukontrahierten TZVP-Basis^[37] (TZVzP genannt) an 3d-Übergangsmetallen und der TZVP-Basis^[38] an allen übrigen Atomen berechnet.

2.2.2. Berechnung der magnetischen Anisotropieenergie

Die Nullfeldaufspaltung kann mit DFT-Methoden nicht direkt berechnet werden, da zur Beschreibung der Aufspaltung eines Spinmultipletts eine Methode notwendig ist, die angeregte Zustände beschreiben kann; aus der Aufspaltung ließen sich direkt ZFS-Parameter ableiten. Die magnetische Anisotropieenergie wiederum ist eine Grundzustandseigenschaft und damit DFT zugänglich.^[10] Aus dieser lassen sich gemäß Gl. 2.1.5 die ZFS-Parameter berechnen.

In dieser Arbeit wurden zwei Methoden zur Berechnung verwendet: Zum einen ein störungstheoretischer Ansatz, der die Spin-Bahn-Kopplung mit ihrem Beitrag in 2. Ordnung berücksichtigt; zum anderen ein zweikomponentiger dichtefunktionaltheoretischer (2c-DFT) Ansatz, der die Spin-Bahn-Kopplung selbstkonsistent bis zu einer beliebigen Ordnung enthält. In der Regel ist der Beitrag 2. Ordnung dominant, weshalb die störungstheoretische Berechnung der MAE für viele Fälle ausreicht.

Wenn die Spin-Bahn-Kopplung allerdings größer wird, wie es z.B. bei schwereren Elementen der Fall ist, kann sie zum einen nicht mehr unbedingt als „kleine Störung“ angesehen werden, was für eine störungstheoretische Behandlung Voraussetzung ist, zum anderen können Beiträge höherer Ordnung wichtig werden. Aus diesem Grund sollen ebenfalls Rechnungen mit 2c-DFT durchgeführt werden.

2.2.2.1. Berechnung via Störungstheorie 2. Ordnung: `sopt`

Die Berechnung der MAE unter Einbeziehung der Spin-Bahn-Kopplung über Störungstheorie 2. Ordnung erfolgte mit dem Programm `sopt`^[10] (*second order perturbation theory*). Gemäß Pederson und Khanna wird die Energieänderung durch die Spin-Bahn-Kopplung durch folgende Störgleichung beschrieben:^[39]

$$W(\vec{n}) = - \sum_i^{occ} \sum_a^{virt} \frac{\langle \varphi_i(\vec{n}) | \hat{h}_{SO} \varphi_a(\vec{n}) \rangle \langle \varphi_a(\vec{n}) | \hat{h}_{SO} \varphi_i(\vec{n}) \rangle}{\varepsilon_a - \varepsilon_i}. \quad (2.2.1)$$

Die Indizes i laufen über alle besetzten, die Indizes a über alle unbesetzten sowohl α - als auch β -Spin-Orbitale. \hat{h}_{SO} ist der effektive Eielektronen-Spin-Bahn-Operator, der neben dem Eielektronenanteil die Elektronenwechselwirkung in gemittelter Form enthält. So wird z.B. die Abschirmung des Kerns durch die inneren Elektronen berücksichtigt. Die Orbitale $\varphi_i(\vec{n})$ und $\varphi_a(\vec{n})$ sind Orbitale, die durch eine nicht-relativistische oder eine skalar-relativistische DFT-Rechnung erhalten wurden (je nach verwendetem \hat{h}_{SO}) und deren Spin von der z -Achse weg in Richtung \vec{n} gedreht wurde. Eine detaillierte Herleitung der Berechnung des MAE-Tensors ist in der Dissertation von Sebastian Schmitt,^[40] Kap. 1.1.5 zu finden.

2.2.2.2. Berechnung via zweikomponentiger Dichtefunktionaltheorie: 2c-DFT

Zur Berechnung der magnetischen Anisotropieenergie mit zweikomponentiger Dichtefunktionaltheorie (2c-DFT) nutzt man den kollinearen Ansatz (*collinear approach*), der eine von zwei Möglichkeiten ist, die Spindichte innerhalb dieses Formalismus zu definieren.^[41] Nichtrelativistische, einkomponentige DFT-Verfahren enthalten formal Spin, da er zur Beschreibung der Austauschwechselwirkung notwendig ist. Ein nichtrelativistisches Orbital besitzt einen α - oder β -Spin. Die Spindichte $s(\vec{r})$ ist dann definiert als die Differenz aus α - und β -Elektronendichte: $s(\vec{r}) = \rho_\alpha(\vec{r}) - \rho_\beta(\vec{r})$, wobei $\rho_{\alpha/\beta} = \sum_i^{N^{\alpha/\beta}} |\varphi_i^{\alpha/\beta}(\vec{r})|^2$.

Im Gegensatz dazu besteht ein zweikomponentiges Orbital aus einer Linearkombination aus α - und β -Spin, wodurch die Definition einer α - bzw. β -Elektronendichte nicht mehr möglich ist. Im *collinear approach* wird die Spindichte erhalten, indem die Magnetisierung auf eine feste Achse \vec{n} projiziert wird: $s(\vec{r}) = |\vec{n} \cdot \vec{m}(\vec{r})|$. Hierbei kann die Energie des Systems dann von seiner Orientierung im Raum abhängen, was in der Regel ein unerwünschter Nebeneffekt ist; aus diesem Grund wird der *non collinear* Ansatz empfohlen.^[41] Zur Berechnung der magnetischen Anisotropie kommt diese Richtungsabhängigkeit allerdings gelegen, da die magnetische Anisotropieenergie gerade die Abhängigkeit der Energie von der Magnetisierungsachse enthält. Für eine *collinear* 2c-DFT-Rechnung kann man verschiedene Magnetisierungsachsen \vec{n} als Startspinororientierung auswählen und erhält so die richtungsabhängige Gesamtenergie $E(\vec{n})$.

Den MAE-Tensor kann man nach folgendem „Rezept“ berechnen:

1. Berechne $E(\vec{n})$ für \vec{n} in x-, y- und z-Richtung sowie die Winkelhalbierenden in xy-, xz- und yz-Richtung
2. Subtrahiere $[E(x) + E(y) + E(z)]/3$ von jedem $E \rightarrow E_c$
3. MAE-Tensor

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} E_c(x) & & \\ E_c(xy) - 0.5[E_c(x) + E_c(y)] & E_c(y) & \\ E_c(xz) - 0.5[E_c(x) + E_c(z)] & E_c(yz) - 0.5[E_c(y) + E_c(z)] & E_c(z) \end{pmatrix}$$

4. Diagonalisiere \mathbf{M} and sortiere die Eigenwerte: $|MAE_{zz}| > |MAE_{yy}|, |MAE_{xx}|$ und $(M_{xx} > M_{yy})$
5. Axialer MAE-Parameter: $3/2M_{zz}$
Rhombischer MAE-Parameter: $1/2(M_{xx} - M_{yy})$
6. Dividiere durch $S(S - 1/2)$, um \mathbf{D} , D und E zu erhalten

Wenn man davon ausgeht, dass $W(\vec{n}) = \vec{n} \cdot \mathbf{M} \cdot \vec{n} + const.$ ist, sind damit sechs separate 2c-DFT-Rechnungen notwendig, um den MAE-Tensor zu erhalten. Zur Erleichterung

des Eingabeaufwands wurde von Sebastian Schmitt eine Sammlung von *shell*-Skripten erstellt, sodass mit nur einem Befehl die Berechnung des MAE-Tensors durchgeführt werden kann.^[40]

Der ZORA-Operator

In dieser Arbeit wurde der spinabhängige Teil des ZORA(MP)-Operators^[42] (*Zeroth Order Regular Approximation-Model Potential*) als Spin-Bahn-Operator verwendet. Der ZORA(MP)-Operator besitzt folgende Form:^[10]

$$\hat{h}_{ZORA} = \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{c^2}{2c^2 - \tilde{V}_{eff}} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} + V_N = \hat{h}_{ZORA}^{skalar} + \hat{h}_{ZORA}^{SO} . \quad (2.2.2)$$

\hat{h}_{ZORA} spaltet in einen skalarrelativistischen Anteil \hat{h}_{ZORA}^{skalar} und einen spinabhängigen Anteil, den Spin-Bahn-Operator \hat{h}_{ZORA}^{SO} auf.

$$\hat{h}_{ZORA}^{SO} = \vec{\sigma} \cdot \left\{ \vec{\nabla} \left(\frac{\tilde{V}_{eff}}{4c^2 - 2\tilde{V}_{eff}} \right) \times \vec{p} \right\} \quad (2.2.3)$$

V_N ist das Kernpotential, $\vec{\sigma}$ ist der Spinoperator, \vec{p} der Impulsoperator und c die Lichtgeschwindigkeit. Da die ZORA-Methode nicht eichinvariant ist,^[43] wird ein Modellpotential \tilde{V}_{eff} verwendet,^[42] um die Elektronenwechselwirkung „im Mittel“ zu berücksichtigen:

$$\tilde{V}_{eff} = V_N + \tilde{V}_H + \tilde{V}_{XC} . \quad (2.2.4)$$

wobei \tilde{V}_H und \tilde{V}_{XC} das Hartree- bzw. Austausch-Korrelationspotential zu einer Modelldichte $\tilde{\rho}$ sind. Diese Dichte wird gebildet, indem für jedes Atom des Moleküls die Dichte eines neutralen und isolierten Atoms dieser Sorte aufaddiert wird.^[42] Dadurch ist es leicht möglich, die Spin-Bahn-Wechselwirkung an einzelnen Atomen „auszuschalten“, indem der Beitrag eines „ausgeschalteten“ Atoms zur Dichte nicht addiert wird.

Ausgangspunkt für eine Berechnung der MAE mittels *sopt* mit \hat{h}_{ZORA}^{SO} ist eine skalarrelativistische DFT-Rechnung mit \hat{h}_{ZORA}^{skalar} .

2.2.3. Broken symmetry-Ansatz für mehrkernige Komplexe

Um die Parameter der *many spin Hamiltonians* $\widehat{H}_{\text{Heisenberg}}$ und $\widehat{H}_{\text{ZFS,MS}}$ mit DFT-Methoden zu berechnen, ist ein Umweg notwendig, da ein antiferromagnetischer Grundzustand eines Mehrdeterminantenansatzes bedarf und Kohn-Sham-DFT lediglich eine Determinante zur Beschreibung des Systems einsetzen kann. Deshalb wird der *broken symmetry*-Ansatz (BS) verwendet. Dieser geht auf Noodleman und Davidson zurück.^[44,45] Die Natur einer *broken symmetry*-Wellenfunktion und die Ableitung der Spinhamiltonparameter soll im Folgenden erläutert werden.

Broken symmetry-Ansatz zur Berechnung von Austauschkopplungen

Der *broken symmetry*-Ansatz lässt sich am leichtesten anhand eines einfachen Beispiels verstehen:^[46]

Wir betrachten ein System mit zwei Spinzentren i und einem Spin S_i von jeweils $1/2$. Der Spinraum, der gleichzeitig die Dimension der Heisenberg-Hamiltonmatrix (Gl. 2.1.6) darstellt, hat eine Dimension von $(2S+1) \cdot (2S+1) = 4$. Die Wellenfunktionen $|\alpha\alpha\rangle$, $|\beta\beta\rangle$, $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$ mit α - bzw. β -Spin an Zentrum 1 bzw. 2 stellen die Basis dieses Spinraums, über die die vier Zustände beschrieben werden können; sie werden mit ihrem Eigenwert zu \vec{S}^2 , S , und ihrem Eigenwert zu \hat{S}_z , M_S , als $|S, M_S\rangle$ aufgeschrieben. In diesem Fall sind die möglichen Zustände in diesem Spinraum demnach $|0, 0\rangle$, der ein Singulett darstellt sowie $|1, -1\rangle$, $|1, 0\rangle$ und $|1, 1\rangle$, die ein Triplett bilden.

Möchte man die Zustände mit oben genannter Basis beschreiben, so findet man, dass $|1, 1\rangle = |\alpha\alpha\rangle$ und $|1, -1\rangle = |\beta\beta\rangle$. Um $|0, 0\rangle$ und $|1, 0\rangle$ zu erhalten, muss hingegen eine Linearkombination aus $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$ gebildet werden, $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$ sind folglich keine Eigenfunktionen von \vec{S}^2 und \hat{S}_z . Da DFT eine Eindeterminantenmethode ist, kann ein solcher Zustand, der sich nur als Linearkombination von Wellenfunktionen korrekt darstellen lässt, nicht beschrieben werden.

Kern des *broken symmetry*-Ansatzes ist das Ersetzen des Heisenberg-Hamiltonoperators $\widehat{H}_{\text{Heisenberg}}$ durch den Ising-Modell-Hamiltonoperator $\widehat{H}_{\text{Ising}}$, der anstatt der Spinoperatoren \vec{S}_i nur deren z -Komponente $\hat{S}_{z,i}$ enthält. Wenn $\vec{n} = (0, 0, 1)$ oder $\vec{n} = (0, 0, -1)$ lässt er sich folgendermaßen darstellen:

$$\widehat{H}_{Ising} = - \sum_{i < j} J_{ij} \hat{S}_{z,i} \cdot \hat{S}_{z,j} = - \sum_{i < j} J_{ij} [\vec{n} \cdot \vec{\hat{S}}_i][\vec{n} \cdot \vec{\hat{S}}_j]. \quad (2.2.5)$$

Dies hat zur Folge, dass sich die Spins nur in zwei Richtungen relativ zur z-Achse ausrichten können: *spin up* und *spin down*. In diesem Beispiel sind nun $|\alpha\beta\rangle$ und $|\beta\alpha\rangle$ keine Eigenfunktionen von $\widehat{H}_{Heisenberg}$, wohl aber zu \widehat{H}_{Ising} . Damit brechen sie Spin- und (wenn vorhanden) räumliche Symmetrie, sind dafür aber durch eine einzelne Determinante darstellbar und somit DFT zugänglich - daher der Name „*broken symmetry*“. Die Eigenfunktionen sind, mit Ausnahme des *high spin*-Zustands, keine Eigenfunktionen zu \vec{S}^2 , weshalb S als Quantenzahl nicht geeignet ist; sie sind aber weiterhin Eigenfunktionen zu \hat{S}_z , M_S ist somit weiterhin gültig.

Die Ising-Wellenfunktionen ψ sind dann alle Eigenfunktionen zu $(\vec{n} \cdot \vec{\hat{S}}_i)$ mit der Eigenwertgleichung

$$(\vec{n} \cdot \vec{\hat{S}}_i) \psi = f_i S_i \psi, \quad (2.2.6)$$

wenn wiederum $\vec{n} = (0, 0, 1)$ oder $\vec{n} = (0, 0, -1)$; f_i ist $+1$ für $\vec{n} = (0, 0, 1)$ bzw. -1 für $\vec{n} = (0, 0, -1)$. Der Erwartungswert von \widehat{H}_{Ising} sieht folgendermaßen aus:

$$\langle \psi | \widehat{H}_{Ising} | \psi \rangle = - \sum_{i < j} f_i f_j S_i S_j J_{ij}. \quad (2.2.7)$$

Dies erlaubt nun ein „Mapping“ der BS-Zustände und der Zustände des Ising-Hamiltonoperators, wie in Abb. 2.7 skizziert, da für Isingfunktionen und $i \neq j$ gilt:

$$\langle \psi | \vec{\hat{S}}_i \cdot \vec{\hat{S}}_j | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{S}_{z,i} \cdot \hat{S}_{z,j} | \psi \rangle. \quad (2.2.8)$$

In diesem Fall ergibt sich, dass J nicht durch den Energieunterschied der *high spin* und der *low spin* BS-Konfiguration gegeben ist, sondern durch das zweifache.

Um nach dieser Methode die Kopplungskonstanten für aufwendigere Systeme zu berechnen, müssen zunächst unterschiedliche BS-Konfigurationen festgelegt werden, mindestens so viele, wie es Parameter zu bestimmen gibt (Anzahl der unterschiedlichen Kopplungskonstanten sowie einen konstanten Energiebeitrag). Diese werden dann in den Ising-Operator eingesetzt und bilden ein lineares Gleichungssystem, das z.B. mit Hilfe eines *least squares*-Fits gelöst werden kann.

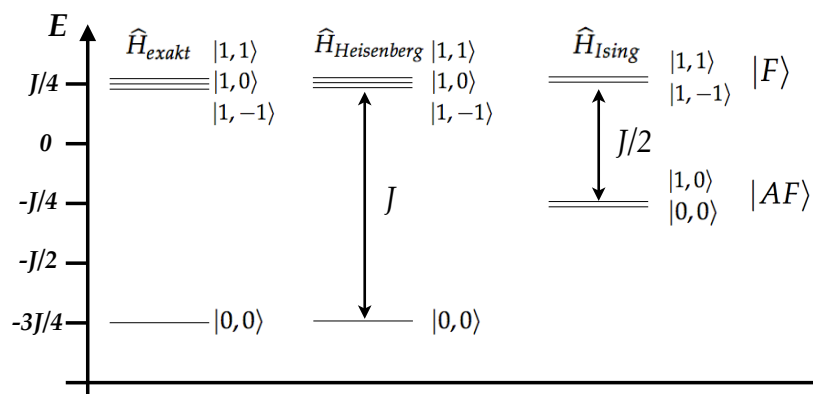


Abb. 2.7.: Energiediagramm für die Eigenzustände des exakten, des Heisenberg- und des Ising-Hamiltonoperators für den antiferromagnetischen Fall.^[46]

Die Erzeugung von (einkomponentigen) *broken symmetry*-Startorbitalen erfolgt mit Hilfe des arbeitskreiseigenen Programms *canossa*. Damit werden zunächst natürliche Orbitale erstellt und anschließend lokalisiert, da eine *broken symmetry*-Wellenfunktion eine lokalisierte Spindichte benötigt. Daraufhin wird abgefragt, ob die ungepaarten Elektronen eines Spinzentriums *spin up* oder *spin down* sein sollen und die Einträge in der *alpha*- und *beta*-Datei, die in *TURBOMOLE* die Informationen über die *unrestricted* Wellenfunktion enthält, angepasst.

Um zweikomponentige *broken symmetry*-Wellenfunktionen zu erhalten, wird eine auskonvergierte einkomponentige BS-Wellenfunktion als Startpunkt gewählt. In beiden Fällen kann die Spindichte graphisch dargestellt werden, um zu kontrollieren, ob eine Rechnung erfolgreich zu einer *broken symmetry*-Wellenfunktion konvergiert ist.

Für einkomponentige Methoden ist die Energie einer BS-Konfiguration eindeutig. Da der *collinear approach* verwendet wird, ist es für den zweikomponentigen Fall notwendig, über die Energien aus Rechnungen mit unterschiedlichen Startspinorientierungen zu mitteln, um eine Energie zu erhalten, aus der man die Heisenberg-Kopplungskonstante berechnen kann. Zu diesem Zweck sollen die Berechnungen mit Startspinoren in *x*-, *y*- und *z*-Richtung berücksichtigt werden.

Broken symmetry-Ansatz zur Berechnung der Nullfeldaufspaltung

Das Mapping von via DFT berechenbaren Größen und Zuständen des Spin-Hamiltonoperators wird ebenfalls beim *broken symmetry*-Ansatz zur Berechnung der MAE von mehrkernigen Komplexen benutzt. Dazu berechnet man Erwartungswerte von

$\widehat{H}_{ZFS,MS}$ (Gl. 2.1.7) mit Eigenfunktionen ψ von \widehat{H}_{Ising} , ebenfalls wieder mit $\vec{n} = (0, 0, 1)$ oder $\vec{n} = (0, 0, -1)$. Für den Erwartungswert von $\widehat{H}_{ZFS,MS}$ (Gl. 2.1.7) ergibt sich so

$$\langle \psi | \widehat{H}_{ZFS,MS} | \psi \rangle = \sum_i S_i \left(S_i - \frac{1}{2} \right) \vec{n} \cdot \mathbf{D}_i \cdot \vec{n} + \sum_{i < j} f_i f_j S_i S_j \vec{n} \cdot \mathbf{D}_{ij} \cdot \vec{n}. \quad (2.2.9)$$

Damit lässt sich die Zusammensetzung der Nullfeldaufspaltung einer *broken symmetry*-Konfiguration aufschlüsseln. Die magnetische Anisotropieenergie setzt sich wie folgt zusammen:

$$W(\vec{n}) = \sum_i S_i \left(S_i - \frac{1}{2} \right) \vec{n} \cdot \mathbf{D}_i \cdot \vec{n} + \sum_{i < j} f_i f_j S_i S_j \vec{n} \cdot \mathbf{D}_{ij} \cdot \vec{n} + const. \quad (2.2.10)$$

Es ist erkennbar, dass der Anteil aus den Einzelionenbeiträgen unabhängig von der Ausrichtung der Gesamtspins ist. Im Gegensatz dazu gehen die f_i in den Beitrag aus dem anisotropen Austausch ein. Die MAE-Tensoren verschiedener BS-Konfigurationen unterscheiden sich also bedingt durch den anisotropen Austausch.

Um \mathbf{D}_i zu berechnen, müssen die Einzelionenbeiträge der einzelnen Spinzentren ermittelt werden. Eine Möglichkeit diese zu berechnen besteht darin, die Spin-Bahn-Kopplung an allen Spinzentren auszuschalten außer einem. Für dieses Atom wird dann der Einzelionentensor berechnet. Dies ist in der lokal modifizierten TURBOMOLE-Version bei der Verwendung des ZORA(MP)-Operators leicht möglich. Eine solche Rechnung muss für jedes einzelne Spinzentrum durchgeführt werden. Diese Vorgehensweise kann mit ein- und zweikomponentigen DFT-Methoden angewandt werden.

Eine weitere Methode zur Berechnung der EIT ist in `sopt` implementiert und dadurch nur für einkomponentige Rechnungen verfügbar. Dabei werden die Beiträge eines jeden lokalisierten Orbitals zum gesamten MAE-Tensor berechnet und dieses lokalisierte Orbital einem bestimmten Spinzentrum zugeordnet. Für jedes Spinzentrum werden dann die Beiträge der zugehörigen Orbitale summiert und ergeben so den Einzelionenbeitrag. Eine detaillierte Beschreibung der Methode wurde in Referenz 40 vorgenommen.

Um die Einzelionenbeiträge ohne den anisotropen Austausch zu erhalten, muss über die Ergebnisse verschiedener BS-Rechnungen gemittelt werden. Analog kann durch Subtraktion der ZFS-Tensoren geeigneter BS-Konfigurationen der anisotrope Austausch extrahiert werden.

An einem einfachen Beispiel soll die Berechnung der \mathbf{D}_i und \mathbf{D}_{ij} kurz erläutert werden. Betrachtet wird ein System aus zwei Spinzentren. Der MAE-Tensor \mathbf{M} setzt sich gemäß Gl. 2.2.10 für eine *spin up - spin up* (UU) bzw. *spin up - spin down* (UD)-Konfiguration folgendermaßen zusammen:

$$\begin{aligned}\mathbf{M}^{UU} &= \left\{ S_1 \left(S_1 - \frac{1}{2} \right) \mathbf{D}_1 + S_2 \left(S_2 - \frac{1}{2} \right) \mathbf{D}_2 \right\} + S_1 S_2 \mathbf{D}_{12} \\ \mathbf{M}^{UD} &= \left\{ S_1 \left(S_1 - \frac{1}{2} \right) \mathbf{D}_1 + S_2 \left(S_2 - \frac{1}{2} \right) \mathbf{D}_2 \right\} - S_1 S_2 \mathbf{D}_{12}\end{aligned}\quad (2.2.11)$$

Hier wird noch einmal deutlich, dass der Anteil aus den Einzelionenbeiträgen unabhängig von den f_i und damit immer additiv ist. Der Anteil aus dem anisotropen Austausch ist hingegen abhängig von den f_i und kann damit mit unterschiedlichen Vorzeichen eingehen.

Um \mathbf{D}_{12} zu extrahieren, müsste man einfach \mathbf{M}^{UD} von \mathbf{M}^{UU} subtrahieren und das Ergebnis durch zwei dividieren. Um \mathbf{D}_1 und \mathbf{D}_2 zu erhalten, muss der Mittelwert der berechneten Einzelionenbeiträge für UU und UD gebildet werden. Nach diesem Prinzip lassen sich auch für kompliziertere Fälle Einzelionenbeiträge und der anisotrope Austausch aus mehreren *broken symmetry*-Konfigurationen berechnen.

Der Gesamt-ZFS-Tensor aus allen Einzelbeiträgen: Das Programm `spinh`

Nach Berechnung aller relevanten Parameter gilt es, den MAE- bzw. ZFS-Tensor des gesamten Moleküls zu berechnen. Dies ist der Tensor, den man mit eventuell vorhandenen experimentellen Werten vergleichen kann. Dazu wird die Heisenberg-Hamiltonmatrix (Gl. 2.1.6) aufgestellt und diagonalisiert. Da die Matrix bei Komplexen mit mehreren Metallzentren sehr groß werden kann, erfolgt in diesen Fällen die Diagonalisierung mit Hilfe eines Davidson-Algorithmus. Für die energetisch am niedrigsten liegenden Heisenberg-Zustände wird dann mit den Einzelionenbeiträgen \mathbf{D}_i und dem anisotropen Austausch \mathbf{D}_{ij} der Gesamt-MAE-Tensor des Moleküls berechnet. Dies alles erfolgt mit dem Programm `spinh`.^[47]

2.2.4. Graphische Darstellung der Komplexe

Die Komplexe sind in dieser Arbeit als Kugelstabmodelle graphisch dargestellt. Die Wasserstoffatome sind ausgelassen worden, um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten. Die Farbcodierung ist folgende:

Hellblau Kohlenstoffatome

Dunkelblau Stickstoffatome

Rot Sauerstoffatome

Braun Rheniumatome

Gelbgrün Chloratome

Violett Manganatome

Orange Eisenatome

3. Wir lernen Re(IV) kennen: sopt, 2c-DFT und Spin-Bahn-Effekte höherer Ordnung

Wie bereits in Kap. 1 dargelegt soll zuerst an einkernigen Rhenium(IV)-Komplexen untersucht werden, inwiefern sich Störungstheorie 2. Ordnung eignet, um die magnetische Anisotropie zu beschreiben. Dazu sollen die Ergebnisse aus Berechnungen mit sopt sowohl mit experimentell ermittelten ZFS-Parametern als auch mit Ergebnissen, die mit zweikomponentiger Dichtefunktionaltheorie erhalten wurden, verglichen werden. Zu diesem Zweck wurden die Re(IV)-Komplexe $[\text{ReCl}_6]^{2-}$, $[\text{ReCl}_4\text{ox}]^{2-}$ und $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ ausgewählt.

3.1. $[\text{Re(IV)Cl}_6]^{2-}$

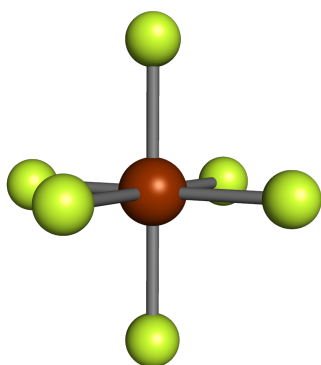


Abb. 3.1.: $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ -Komplex S3-1.

Zunächst soll der einfachste Rhenium(IV)chlorido-Komplex, $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ (Struktur S3-1), untersucht werden. Bilden die Chloridoliganden eine oktaedrische Koordinationsumgebung, ergibt sich netto eine kubische Elektronenverteilung in den entarteten t_{2g} -Orbitalen und damit keine magnetische Anisotropie. Es ist allerdings möglich, die Entartung durch Erniedrigung der Symmetrie aufzuheben, zum Beispiel durch das Hinzufügen von Punktladungen, kleine Geometrieänderungen oder Gegenionen. Die ersten beiden Möglichkeiten sollen im Folgenden diskutiert werden.

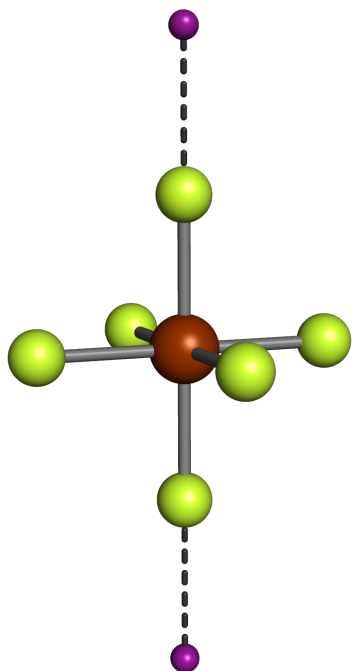
3.1.1. $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ mit positiven Punktladungen (auf der z-Achse)

Abb. 3.2.: $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ -Komplex mit zwei Punktladungen auf der z-Achse.

Durch theoretische Experimente lässt sich der Einfluss von Störungen auf die Nullfeldaufspaltung von $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ untersuchen. Als erstes wurde der Einfluss von zwei positiven Punktladungen auf der z-Achse, wie in Abb. 3.2 abgebildet, betrachtet. Das Rheniumion befindet sich hierbei im Koordinatenursprung, die Chloridoliganden auf den Achsen. Die verwendete Geometrie wurde aus einer Geometrieoptimierung (S3-1, B3LYP, zweikomponentig mit ZORA, HiraoNakajimaCont an Re, TZVP an Cl) erhalten. Die Punktladungen befinden sich dabei im jeweils gleichen Abstand zum Rheniumion und erzeugen so eine tetragonale Verzerrung, wobei aber eine D_{4h} -Symmetrie der Elektronendichte erhalten bleibt. Positive Punktladungen resultieren in einer tetragonalen Streckung.

Zunächst soll das Ergebnis einer Ligandenfeldsimulation (LFS) betrachtet werden, die neben den in Kap. 2.1.1 aufgeführten Parametern für den $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ -Komplex auch eine tetragonale Verzerrung $V_{tet} = -5000 \text{ cm}^{-1}$ enthält. Da die Höhe von V_{tet} willkürlich gewählt wurde, ist nur das Vorzeichen des axialen ZFS-Parameters D von Interesse. Dieses ist, sowohl über eine Spin-Bahn-CI als auch störungstheoretisch berechnet, positiv.

In Tab. 3.1 ist die Auswirkung zweier Punktladungen von jeweils $1q^+$, die auf der z-Achse ober- und unterhalb des Rheniumions platziert wurden, auf den axialen MAE-Parameter dokumentiert. Der rhombische MAE-Parameter beträgt in allen Fällen null.

Der axiale MAE-Parameter, der aus den zweikomponentigen Rechnungen erhalten wurde, besitzt ein positives Vorzeichen, entsprechend dem Ergebnis aus der Ligandenfeldsimulation. Zudem ist die Größe des Parameters stark vom Abstand der Punktladungen abhängig. Die vier verwendeten Funktionale ergeben ähnliche Werte und zeigen insbesondere das gleiche Verhalten bei der Vergrößerung des Abstands zwischen dem Rheniumion und den Punktladungen.

Tab. 3.1.: Axialer MAE-Parameter von $[ReCl_6]^{2-}$ mit zwei positiven Punktladungen $1q^+$ in cm^{-1}

Abstand / a_0	Methode	B3LYP	PBE0	PBE	BP86
8	2c-DFT	181,2	181,3	181,3	181,3
	sopt	3,8	26,9	30,6	48,1
9	2c-DFT	106,0	84,2	95,5	96,0
	sopt	-8,1	4,8	-1,5	-1,1
10	2c-DFT	64,5	50,3	52,8	52,9
	sopt	-7,1	0,3	-4,5	-6,5
11	2c-DFT	44,9	34,5	35,4	35,4
	sopt	-3,5	-0,4	-5,7	-5,7

Die sopt-Ergebnisse hingegen zeigen weder das gleiche Vorzeichen wie die Ergebnisse aus LFS und 2c-DFT, noch ein konsistentes Verhalten. Vielmehr springt das Vorzeichen je nach Funktional bei verschiedenen Abständen hin und her. Zudem ist kein Zusammenhang des Betrags des MAE-Parameters mit dem Abstand der Punktladungen erkennbar. Dies lässt vermuten, dass sich die Punktladungen so nahe am Molekül und damit an den Basisfunktionen befinden, dass zum Ausgleich Elektronendichte in Richtung der Punktladungen geschoben und somit eine Elektronenstruktur beschrieben wird, die nicht dem zu untersuchenden Modell entspricht.

Um diese Problematik zu umgehen, soll der Abstand der Punktladungen vergrößert und ihre Ladung dementsprechend erhöht werden, um die gleiche Auswirkung auf die magnetische Anisotropie zu erreichen. Dazu soll die Multipolentwicklung des elektrostatischen Potentials angewandt werden: Das Monopolmoment ist linear im Abstand der Ladung, das Dipolmoment quadratisch, das Quadrupolmoment kubisch usw. Zuerst sollte nun bedacht werden, welche Momente einen Einfluss auf die Nullfeldaufspaltung haben:

- Das Monopolmoment beeinflusst lediglich die Gesamtenergie, für unsere Betrachtungen ist es irrelevant
- Das Dipolmoment ist in diesem Beispiel null

- Das Quadrupolmoment hat Einfluss auf die Nullfeldaufspaltung und muss berücksichtigt werden
- Höhere Momente haben wenn überhaupt nur einen sehr kleinen Einfluss und werden daher nicht weiter verfolgt

Verantwortlich für die magnetische Anisotropie ist somit das Quadrupolmoment. Möchte man das gleiche Quadrupolmoment erzeugen wie zuvor, den Abstand der Punktladungen zum Molekül allerdings vergrößern, muss beispielsweise auf eine Verzehnfachung des Abstands eine Vertausendfachung der Ladung folgen, da das Quadrupolmoment kubisch im Abstand der Punktladung ist. In Tab. 3.2 ist der axiale MAE-Parameter für den gerade beschrieben Fall aufgelistet.

Tab. 3.2.: Axialer MAE-Parameter von $[ReCl_6]^{2-}$ mit zwei positiven Punktladungen $1000q^+$ in cm^{-1}

Abstand / a_0	Methode	B3LYP	PBE0	PBE	BP86
80	2c-DFT	92,5	70,1	74,6	74,5
	sopt	-41,4	-18,5	-38,0	-37,4
90	2c-DFT	64,5	32,6	49,6	49,5
	sopt	-21,5	-9,5	-21,6	-21,4
100	2c-DFT	48,3	36,3	36,7	36,6
	sopt	-12,5	-5,3	-13,4	-13,4
110	2c-DFT	37,3	27,8	28,2	28,2
	sopt	-7,9	-3,2	-9,0	-9,0

Der MAE-Parameter aus den zweikomponentigen Rechnungen ist zwar kleiner als der zuvor für eine Punktladung von $1q^+$ berechnete, das Verhalten ist aber ähnlich und das Vorzeichen ebenfalls positiv.

Das nunmehr konsistente Verhalten der via sopt berechneten MAE-Parameter deutet daraufhin, dass die zuvor beobachteten Inkonsistenzen mit der räumlichen Nähe der positiven Punktladungen am Molekül und damit an den Basisfunktionen zu tun haben. Dadurch entsteht eine künstliche Verzerrung der Elektronendichte, die nicht dem Fall entspricht, der in dieser Arbeit untersucht werden soll.

Auffällig beim Vergleich zwischen den *sopt*- und 2c-DFT-Ergebnissen ist zunächst, dass die absoluten Zahlenwerte mit 2c-DFT durchweg größer ausfallen. Dies entspricht der Erwartung, da „mehr“ Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt wurde. Ein gravierenderer Unterschied ist allerdings, dass sie entgegengesetzte Vorzeichen aufweisen. Dies ist ein unerwartetes Verhalten und soll in einem theoretischen Experiment näher untersucht werden.

3.1.1.1. Das Skalieren der Spin-Bahn-Kopplung

Ein theoretisches Experiment, mit dem die unterschiedlichen Ergebnisse der magnetischen Anisotropie von $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ mit zwei Punktladungen mit *sopt* und 2c-DFT genauer untersucht werden kann, ist die Skalierung des Spin-Bahn-Operators (Gl. 2.2.2), der in zweikomponentigen Rechnungen benutzt wird. Die Spin-Bahn-Kopplung wird weiterhin als eine Störung λ betrachtet; eine Skalierung des Spin-Bahn-Operators entspricht also einer Skalierung der Störung. Die Abhängigkeit des ZFS-Parameters D von λ kann in einer Taylorreihe entwickelt werden:

$$D(\lambda) = \lambda^2 D_2 + \lambda^4 D_4 + \lambda^6 D_6 + \dots \quad (3.1.1)$$

Aus physikalischen Gründen kommen bei räumlich nicht-entarteten Zuständen nur gerade Potenzen in λ vor. D_2, D_4, D_6 repräsentieren den Beitrag zu D , der in 2./4./6. Ordnung der Spin-Bahn-Kopplung eingeht.

Störungstheorie 2. Ordnung beinhaltet, wie der Name schon sagt, nur Beiträge, die in 2. Ordnung mit der Spin-Bahn-Kopplung gehen. Für leichtere Elemente mit einer kleinen SOC ist dies in der Regel ausreichend.

Im Rahmen der zweikomponentigen Dichtefunktionaltheorie wird die Spin-Bahn-Kopplung selbstkonsistent berücksichtigt. Das bedeutet, dass auch Beiträge in höherer Ordnung zu $D(\lambda)$ beitragen können und somit der Verlauf von D gegen λ von der Parabelform abweichen kann. Für kleine λ wird $D(\lambda)$ aber weiterhin vom quadratischen Term dominiert. *sopt* und 2c-DFT sollten daher sehr ähnlich Ergebnisse liefern.

Am Beispiel von B3LYP soll die Änderung des axialen MAE-Parameters gezeigt werden, wenn die Spin-Bahn-Kopplung von $0,025\lambda$ bis λ variiert wird. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.3 dokumentiert. In der ersten Spalte der Tabelle befindet sich der Skalierungsfaktor der Spin-Bahn-Kopplung x , in der zweiten Spalte der axiale MAE-Parameter, der durch eine 2c-DFT-Rechnung mit einem skalierten Spin-Bahn-Operator

berechnet wurde. Die dritte Spalte enthält den gleichen Wert dividiert durch x^2 . Dies soll die Abweichung vom Parabelverlauf illustrieren und kann mit dem Ergebnis aus `sopt` verglichen werden. Wären Effekte in zweiter Ordnung in der Spin-Bahn-Kopplung dominant, wäre dieser Wert für alle Skalierungsfaktoren etwa gleich und entspräche dem `sopt`-Ergebnis.

Tab. 3.3.: Axialer MAE-Parameter von $[ReCl_6]^{2-}$ mit zwei positiven Punktladungen von $1000q^+$ im Abstand von $100 a_0$, B3LYP, in cm^{-1}

$x \rightarrow$ Skal. von λ	2c-DFT	2c-DFT/ x^2
0,025	-0,007	-11,2
0,05	-0,025	-10,0
0,1	-0,072	-7,2
0,2	-0,068	-1,7
0,3	0,4	4,0
0,4	1,6	9,9
0,5	4,0	16,0
0,6	8,0	22,2
0,7	14,0	28,6
0,8	22,5	35,1
0,9	33,8	41,7
1,0	48,3	48,3
sopt:		-12,5

Für $x \leq 0,2$ wird auch via 2c-DFT ein negatives Vorzeichen für D bestimmt. Eine mögliche Erklärung für den Vorzeichenwechsel beim „Aufdrehen“ der Spin-Bahn-Kopplung ist der stärker werdende Einfluss von quartisch und höheren Beiträgen zur Spin-Bahn-Kopplung, die über `sopt` gar nicht beschrieben werden können. Wie in Kap. 2.1.1 ausführlich erläutert können verschiedene Anregungen in höher gelegene Zustände mit unterschiedlichem Vorzeichen zum Gesamt- D beitragen. Die energetische Lage der angeregten Zustände entscheidet, wie groß ihr Beitrag zu D ist, da niedriger liegende Zustände stärker durch die Spin-Bahn-Kopplung beigemischt werden und damit auch stärker zu D beitragen. Eine größere Spin-Bahn-Kopplung mischt die angeregten Zustände stärker mit ein. Dies erfolgt anscheinend auf eine Art und Weise, die sowohl durch Störungstheorie 2. Ordnung also auch bei einer zu

niedrig skalierten Spin-Bahn-Kopplung nicht vorhergesagt werden kann; daher die falsche Vorhersage des Vorzeichens. Je kleiner man x wählt, umso näher erreicht der berechnete Wert den korrespondierenden s_{opt} -Wert.

3.1.2. $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ mit einer tetragonalen Verzerrung

Auch bei einer tetragonalen Verzerrung tritt eine Nullfeldaufspaltung im ansonsten magnetisch isotropen $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ auf. Hierbei werden bei der tetragonalen Streckung die Re-Cl-Abstände der Chloridoliganden auf der z-Achse von 2,350 Å auf 2,430 Å erhöht (**S3-1a**), bei der tetragonalen Stauchung auf 2,270 Å erniedrigt (**S3-1b**). Im Ligandenfeldmodell wie in Kap. 3.1.1 dargelegt ergibt sich ein positives D bei einer Streckung und ein negatives D bei einer Stauchung.

Tab. 3.4.: Axialer MAE-Parameter von $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ tetragonal verzerrt in cm^{-1}

	B3LYP	PBE0	PBE	BP
Axiale Stauchung (S3-1b)				
2c-DFT	-14,3	-9,8	-10,3	-10,3
s_{opt}	4,1	3,6	3,6	3,8
Axiale Streckung(S3-1a)				
2c-DFT	12,9	9,4	9,7	9,5
s_{opt}	-4,0	-3,0	-3,0	-3,3

In Tab. 3.4 ist der axiale MAE-Parameter für verschiedene Funktionale aufgeführt; der rhombische MAE-Parameter ist wie erwartet null. Auch in diesem Fall ergeben sich aus s_{opt} und 2c-DFT jeweils entgegengesetzte Vorzeichen. Das Hinzufügen von Punktladungen entspricht in diesem Fall einer künstlichen Streckung, da die Elektronendichte entsprechend manipuliert wird, weshalb das gleiche Phänomen auftritt wie bei einer tatsächlichen Verlängerung der axialen Re-Cl-Abstände. Bei einer Stauchung widersprechen sich die Vorzeichen aus beiden Methoden ebenfalls.

Skalierung der Spin-Bahn-Kopplung

Auch für die beiden tetragonal verzerrten $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ -Komplexe kann der Spin-Bahn-Operator skaliert werden. Für Stauchung und Streckung ergibt sich ebenfalls ein

gespiegeltes Bild. Wie zuvor nähert sich der mit dem Quadrat von x multiplizierte Wert immer mehr dem *sopt*-Wert an, je kleiner man x wählt.

Tab. 3.5.: Axialer MAE-Parameter von $[ReCl_6]^{2-}$ tetragonal verzerrt, B3LYP, in cm^{-1}

$x \rightarrow$ Skal. von λ	Streckung		Stauchung	
	2c-DFT	\dots/x^2	2c-DFT	\dots/x^2
0,025	-0,002	-3,2	0,002	3,2
0,05	-0,008	-3,2	0,008	3,2
0,1	-0,025	-2,5	0,026	2,6
0,2	-0,037	-0,9	0,051	1,3
0,3	0,065	0,7	-0,095	-1,1
0,4	0,384	2,4	-0,459	-2,9
<i>sopt</i> :		-4,0		+4,1

Dieses einfache Beispiel verdeutlicht die Notwendigkeit der Einbeziehung höherer Ordnungen, um die magnetische Anisotropie von Rhenium(IV)komplexen zu beschreiben.

3.2. $[\text{Re(IV)Cl}_4(\text{oxalat})]^{2-}$

Der $[\text{ReCl}_4\text{ox}]^{2-}$ -Komplex (S3-2) ist ein Baustein, der zur Synthese von Einzelmolekülmagneten und magnetischen Ketten eingesetzt wird. Dieser Komplex besitzt bereits eine hohe magnetische Anisotropie. Als $(\text{NBu}_4)_2[\text{ReCl}_4\text{ox}]$ wurde er eingehend experimentell und auch theoretisch via CASSCF, CASPT2 und 1c-DFT untersucht.^[4] Dabei konnten die Experimentatoren trotz einer sehr großen Rhombizität eindeutig ein negatives Vorzeichen für D bestimmen. In Tab. 3.6 ist der berechnete axiale MAE-Parameter neben den Literaturwerten aufgeführt.

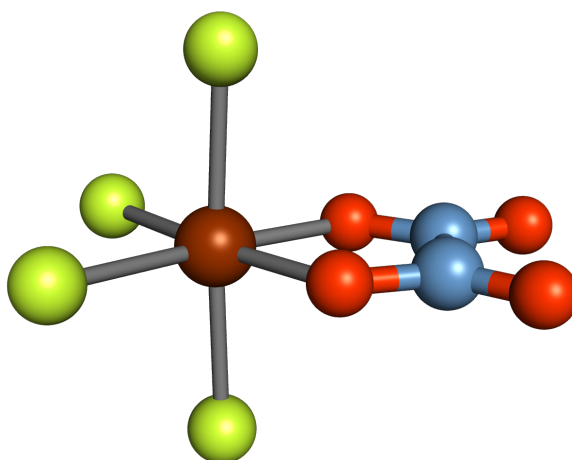


Abb. 3.3.: $[\text{ReCl}_4\text{ox}]^{2-}$ -Komplex S3-2.

Die Experimentatoren haben sowohl Messungen der magnetischen Suszeptibilität als auch *high field*-Elektronenspinresonanzmessungen durchgeführt. Der Fit der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität ergibt ein D von 53 cm^{-1} bzw. einen axialen MAE-Parameter von $79,5 \text{ cm}^{-1}$. In den HF-ESR-Messungen ist es nicht gelungen, die Größe von D zu bestimmen, jedoch wurde ein negatives Vorzeichen bestätigt und eine Rhombizität von 0,24 festgestellt.

Sowohl 1c- als auch 2c-DFT-Methoden überschätzen die magnetische Anisotropie. In der Theorie sollte die berechnete MAE immer kleiner sein als die tatsächliche, da bei der Berechnung immer Vereinfachungen vorgenommen werden, sodass nicht alle Beiträge zur MAE berücksichtigt werden. Da ausnahmslos alle theoretischen Rechnungen einen axialen MAE-Parameter ergeben, der betragsmäßig über dem experimentell bestimmten Wert liegt, ist nicht auszuschließen, dass Gittereffekte, die in Rechnungen nicht berücksichtigt wurden, einen signifikanten Einfluss haben.

Tab. 3.6.: MAE-Parameter von $[\text{ReCl}_4\text{ox}]^{2-}$ in cm^{-1}

	B3LYP	PBE0	PBE	BP
Axialer MAE-Parameter				
2c-DFT	-122,8	-108,2	-114,5	-113,5
sopt	-113,5	99,8	-105,9	-105,1
Rhombizität				
2c-DFT	0,27	0,29	0,23	0,23
sopt	0,33	0,33	0,32	0,32
Experimentelle und berechnete Daten aus Ref. 4				
	Exp.	CAS{10,20}	PBE	BLYP
Ax. MAE	-79,5	-91,7	-100,7	-110,3
Rhomb.	0,24	0,22	0,33	0,32
MS-CASPT2+RASSI-SO: ^[48] Ax. MAE $-128,3 \text{ cm}^{-1}$, Rhomb. 0,24				

Alle 1c-DFT-Ergebnisse, sowohl die via sopt erhaltenen als auch die in Referenz 4 aufgeführten, die mit der in ORCA^[49] implementierten Methode berechnet wurden, zeigen eine (nahezu) maximale Rhombizität auf. Bei einer Rhombizität von $1/3$ kann keine Aussage getroffen werden, ob das Vorzeichen des axialen MAE-Parameters positiv oder negativ ist, weshalb die „Abweichung“ vom negativen Vorzeichen für den mit PBE0 erhaltenen Wert ohne Relevanz ist. Dies weicht eindeutig vom experimentellen Fund ab, der zwar eine starke Mischung der Zustände feststellt, aber keine maximale Rhombizität; dies wird so ebenfalls in Referenz 4 diskutiert.

Die Rhombizität, die mit 2c-DFT berechnet wurde, liegt näher an der experimentell bestimmten Rhombizität, wobei hier beobachtet werden kann, dass die reinen GGA-Funktionale mit 0,23 eine niedrigere Rhombizität ergeben, die Hybridfunktionale dagegen eine leicht höhere von 0,27 für B3LYP und 0,29 für PBE0. Deutliche Unterschiede bei der Verwendung verschiedener Funktionale sind beobachtbar.

Von *ab initio*-Seite wurden in Referenz 4 CASSCF-Rechnungen und in Referenz 48 MS-CASPT2+RASSI-SO-Rechnungen durchgeführt. Erstere Methode beinhaltet keinerlei Korrelation, zweitere hingegen schon. Auch hier ist der axiale MAE-Parameter betragsmäßig größer als der experimentell bestimmte. Die „bessere“ Methode MS-CASPT2+RASSI-SO liegt sogar in der gleichen Gegend wie 2c-DFT. Für die Rhombi-

zität wurde mit beiden Methoden ein ähnlich großer Wert berechnet, der etwa dem experimentell bestimmten entspricht.

Abschließend kann gesagt werden, dass die Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Werte in einem zufriedenstellenden Bereich ist. Durchweg wird ein negatives Vorzeichen für D vorhergesagt und die Rhombizität liegt zumindest in der Nähe der experimentell bestimmten. Auf 1c-DFT-Methoden sollte nicht unbedingt zurückgegriffen werden, da diese die Rhombizität stark überschätzt haben. Dies gilt sowohl für `sopt` als auch für die in `Orca` implementierte Methode.

3.3. $[\text{Re}(\text{IV})\text{Cl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$

$[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ ist ein Baustein, der in der Vergangenheit schon in Einzelmolekülmagneten und vor allem auch in magnetischen Ketten Anwendung gefunden hat.^[5,50] Er vereint einige wichtige Eigenschaften, die ihn als Grundbaustein für SMMs interessant machen:

- Eine D_{4h} -Symmetrie im Grundkörper ist vorhanden
- Die Cyanidionen ermöglichen als bidentate Liganden die Bildung eines mehrkerigen Komplexes

Dadurch eignet er sich als Baustein mit einem „schweren Element“, wie er in Kap. 1 gefordert wurde.

Es gibt experimentelle Untersuchungen an diesem Komplex, sodass ein Vergleich mit dem Experiment gezogen werden kann.

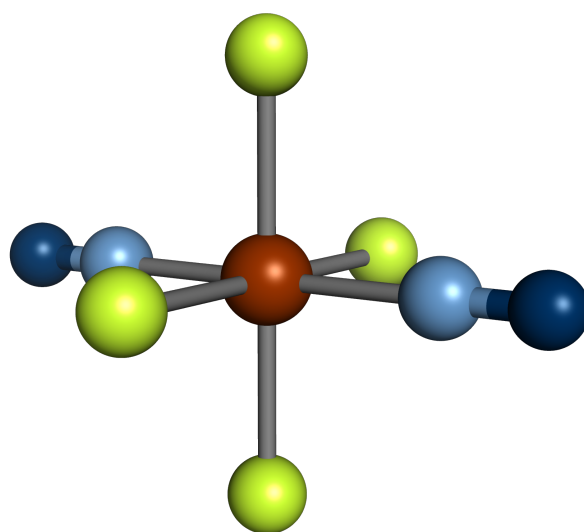


Abb. 3.4.: $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ -Komplex S3-4.

Obwohl eine Röntgenstruktur des Komplexes als $[(\text{NBu}_4)_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]$ (S3-3) vorliegt, soll das nackte $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ (S3-4) zunächst mit einer optimierten Geometrie (BP86, skalarrelativistisch mit ZORA, HiraoNakajimaCont an Re, TZVP an übrigen) untersucht werden. Der Komplex stellt sich als axial gestauchter Oktaeder mit D_{4h} -Symmetrie dar. Die Re-Cl-Abstände betragen dabei jeweils 2,395 Å, die Re-CN-Abstände 2,131 Å.

Mit der optimierten Geometrie wurde die magnetische Anisotropie berechnet; bedingt durch die Symmetrie ist der rhombische MAE-Parameter null. Mit `sopt` und 2c-DFT erhält man die in Tab. 3.7 aufgelisteten Werte. In Kap. 2.1.1 wurde die Entstehung der Nullfeldaufspaltung von $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ bereits eingehend besprochen. In der Ligandenfeldsimulation wurde dort ein negativer D -Wert berechnet.

Tab. 3.7.: Axialer MAE-Parameter für die optimierte Struktur von $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ in cm^{-1}

	B3LYP	PBE0	PBE	BP86
2c-DFT	-33,6	-35,0	-41,1	-41,2
<code>sopt</code>	-56,0	-46,0	-60,9	-60,1

Die mit `sopt` berechneten Werte sind größer als die über 2c-DFT erhaltenen. Dies wurde ebenfalls in Kap. 3.1 beobachtet und legt nahe, dass höhere Ordnungen in der Spin-Bahn-Kopplung bei diesem Komplex ebenso einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss haben. Diesem Verdacht soll später nachgegangen werden.

Möchte man den berechneten MAE- bzw. ZFS-Parameter mit experimentellen Werten vergleichen, stößt man auf zwei Publikationen von Long et al., eine aus dem Jahr 2010^[5] und eine aus 2012.^[51] In beiden Fällen ist $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ mit zwei NBu_4^+ -Einheiten als Gegenionen vermessen worden.

In Referenz 5 (2010) wurde der axiale ZFS-Parameter über einen Fit der magnetischen Suszeptibilität ($\chi_M T$) gegen die Temperatur bestimmt und ein D -Wert von $-14,4 \text{ cm}^{-1}$ bzw. axialer MAE-Parameter von $-21,6 \text{ cm}^{-1}$ erhalten. Vergleicht man diesen mit den in Tab. 3.7 aufgelisteten Werten, so liegen die berechneten Werte zwar etwas höher, aber in der gleichen Größenordnung. Auch das negative Vorzeichen des axialen MAE-Parameters wird durch diese Messung bestätigt. Ein rhombischer MAE-Parameter bzw. E -Wert wurde in diesem Experiment nicht bestimmt, da aus einer $\chi_M T$ -Kurve nur eine begrenzte Anzahl an Parametern extrahiert werden kann.

Weiterhin wurden auch ESR-Experimente mit diesem Komplex durchgeführt.^[51] Das für die Experimentatoren plausibelste Set an Parametern beinhaltet $D = +11 \text{ cm}^{-1}$ bzw. einen axialen MAE-Parameter von $+16,5 \text{ cm}^{-1}$ sowie ein $E/|D|$ -Verhältnis von 0,29. Trotz der hohen Rhombizität, bei der in der Regel keine genaue Aussage mehr getroffen werden kann, ob eine Vorzugsachse oder eine Vorzugsebene vorliegt, leiten sie aus den Spektren einen positiven D -Wert ab. Daraus ziehen sie Rückschlüsse auf einen

Zusammenhang der langsamen Relaxation der Magnetisierung in der magnetischen Kette $(\text{DMF})_4\text{MnReCl}_4(\text{CN})_2$, die ein positives D und eine hohe Rhombizität besitzt.

Aus diesem Grund wurde die über Röntgenstrukturanalyse bestimmte Geometrie (**S3-3**)^[5] detailliert analysiert. Die Stickstoffatome der Tetrabutylammoniumliganden, die Cyanidoliganden und zwei der Chloridoliganden liegen in etwa auf einer Ebene, zwei der Chloridoliganden ragen aus der Ebene heraus. Dadurch sind die Re-Cl-Abstände nicht mehr für alle vier Cl^- gleich: In der Ebene beträgt $d(\text{Re-Cl})=2,351 \text{ \AA}$, aus der Ebene heraus $2,341 \text{ \AA}$. In beiden Fällen sind die Abstände kleiner als in der ohne Gegenionen geometrieoptimierten Struktur. Der Re-CN-Abstand ist mit $2,148 \text{ \AA}$ ebenfalls etwas geringer. Die Cl-Re-Cl-Winkel betragen nicht mehr 90° , weichen davon aber weniger als 1° ab. Die beiden Re-C-N-Winkel, die in der geometrieoptimierten Struktur **S3-4** 180° betragen, sind in der Röntgenstruktur nur $177,2^\circ$ groß, die Cyanidoliganden „knicken“ somit etwas ab. Selbst wenn man die Gegenionen nicht miteinbezieht, liegt also eine deutliche Abweichung von der D_{4h} -Symmetrie vor.

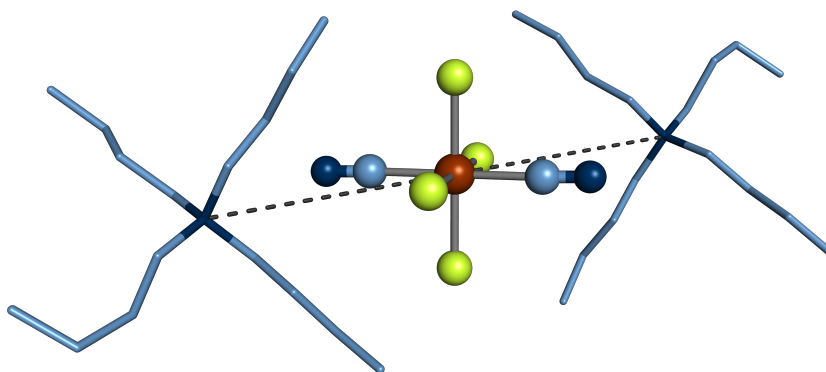


Abb. 3.5.: $(\text{NBu}_4)_2[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]$ -Komplex **S3-3**.

Zunächst wurden die MAE-Parameter des $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ -Komplexes in der Röntgenstrukturgeometrie (**S3-5**) berechnet, die in Tab. 3.8 aufgeführt sind. Durch den Verlust der Symmetrie erhöht sich die Rhombizität, mit *sopt* weniger stark als mit 2c-DFT. Dies wiederum ist ein Hinweis auf den Einfluss höherer Ordnungen in der Spin-Bahn-Kopplung. Das Vorzeichen ist nach wie vor negativ.

Berücksichtigt man die Gegenionen bei der Berechnung der MAE-Parameter, ändern sich die Ergebnisse aus den *sopt*-Rechnungen merklich, aber nicht stark. Der axiale MAE-Parameter bleibt bei beiden Funktionalen in etwa gleich, die Rhombizität erhöht sich von 0,03 auf 0,08 bzw. 0,07. Bei den 2c-DFT-Rechnungen dagegen

Tab. 3.8.: MAE-Parameter für $[ReCl_4(CN)_2]^{2-}$ -Komplexe aus der Röntgenstruktur, in cm^{-1}

		B3LYP	PBE0		B3LYP	PBE0
Ohne Gegenionen (S3-5)						
2c-DFT	Ax. MAE	-30,7	-32,3	Rhomb.	0,10	0,07
sopt		-56,2	-46,3		0,03	0,03
Mit Gegenionen (S3-3)						
2c-DFT	Ax. MAE	+35,6	(-)30,4	Rhomb.	0,18	0,31
sopt		-59,0	-48,1		0,08	0,07
Experiment (mit Gegenionen)						
2010 ^[5]	Ax. MAE		-21,6	Rhomb.		n/a
2012 ^[51]			+16,5			0,29

steigt die Rhombizität signifikant an: für B3LYP auf 0,18, für PBE0 sogar auf 0,31. Im ESR-Experiment wurde eine Rhombizität von 0,29 bestimmt.^[51] Dies stimmt sehr gut mit dem mit PBE0 berechneten Wert überein. Aufgrund der hohen Rhombizität ist in den DFT-Rechnungen das Vorzeichen von D nicht genau bestimmbar, wodurch das erhaltene negative Vorzeichen für PBE0 ohne Aussage ist. Mit B3LYP wurde in Übereinstimmung mit dem Experiment ein positives Vorzeichen berechnet. Die Diskrepanz der Vorzeichen aus sopt und 2c-DFT verlangt allerdings nach einer näheren Untersuchung.

Zusammenfassend kann beobachtet werden, dass die mit sopt berechneten MAE-Parameter moderat auf Verzerrungen bzw. Gegenionen reagieren. Im Gegensatz dazu erfahren die mit zweikomponentiger DFT berechneten Parameter einen großen Einfluss. Dies deutet darauf hin, dass Spin-Bahn-Effekte höherer Ordnung das Rheniumion „empfindlicher“ bezüglich Änderungen der Umgebung werden lassen.

3.3.1. Das Skalieren der Spin-Bahn-Kopplung

Im vorangegangenen Abschnitt kamen immer wieder Hinweise darauf auf, dass es nicht ausreicht, die Spin-Bahn-Kopplung lediglich in zweiter Ordnung zu berücksichtigen. Diese Beobachtung soll nun durch das gleiche Experiment wie in Kap. 3.1.1.1 untersucht werden. Die Spin-Bahn-Kopplung wird von 0,1 - 1,0 skaliert. Betracht-

tet wird der Komplex inklusive der Gegenionen. Die Ergebnisse mit B3LYP sind in Tab. 3.9, Abb. 3.6 und Abb. 3.7 dargestellt.

Tab. 3.9.: MAE-Parameter für $(\text{NBu}_4)_2[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]$, skalierte Spin-Bahn-Kopplung, B3LYP, in cm^{-1}

$x \rightarrow$ Skal. von λ	ax. MAE	... / x^2	Rhomb.
0,1	-0,5	-53,1	0,07
0,2	-2,2	-54,0	0,12
0,3	-4,6	-51,1	0,15
0,4	-7,7	-48,1	0,18
0,5	-11,2	-44,8	0,21
0,6	-15,0	-41,5	0,25
0,7	-18,7	-38,1	0,30
0,8	23,2	36,2	0,30
0,9	29,1	35,9	0,24
1,0	35,6	35,6	0,18
sopt:		-59,0	0,08

Bei $(\text{NBu}_4)_2[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]$ steigt der axiale MAE-Parameter mit dem Skalierungsfaktor x , allerdings nicht quadratisch, wie sich beim Vergleich der dritten Spalte aus Tab. 3.9 mit dem sopt-Wert feststellen lässt. Bei kleinem x entspricht der angepasste, d.h. durch x^2 dividierte Wert etwa dem sopt-Ergebnis. Auch die Rhombizität bei kleinem x ist von der gleichen Größe wie bei sopt. Je größer die Spin-Bahn-Kopplung wird, desto kleiner wird der angepasste Wert. Hinzu kommt ein stetiges Ansteigen der Rhombizität, bis sie fast den Maximalwert von $1/3$ annimmt. Danach sinkt sie wieder. Zeitgleich wechselt das Vorzeichen des axialen MAE-Parameters.

Um nachvollziehen zu können, woher der Vorzeichenwechsel sowie der Anstieg und Abfall der Rhombizität stammen, lohnt es sich, genauer zu betrachten, wie das Vorzeichen bei der zweikomponentigen Berechnung der MAE zustande kommt. Wie in Kap. 2.2.2 erläutert, ist der 4. Schritt bei der Berechnung der MAE-Parameter aus den *collinear*-Rechnungen das Sortieren der Eigenwerte des MAE-Tensors:

4. Diagonalisieren und Eigenwerte sortieren

$$|MAE_{zz}| > |MAE_{yy}|, |MAE_{xx}| \text{ und } MAE_{xx} > MAE_{yy}$$

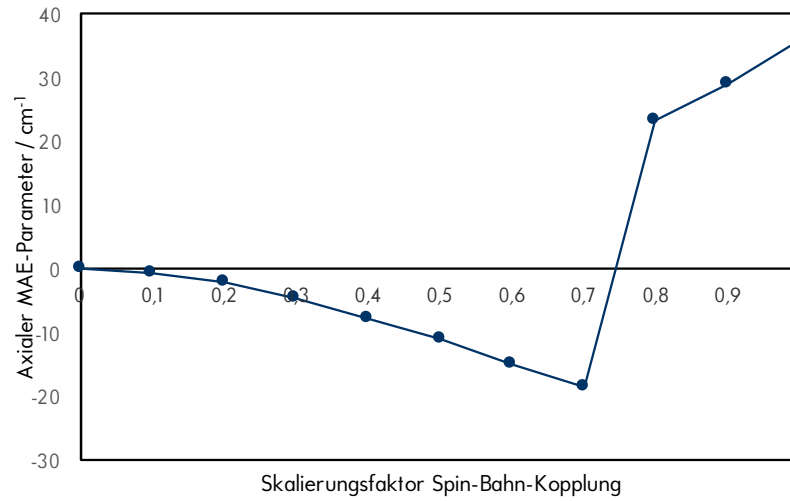


Abb. 3.6.: Axialer MAE-Parameter von $(\text{NBu}_4)_2[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]$ mit skaliertem Spin-Bahn-Kopplung, B3LYP.

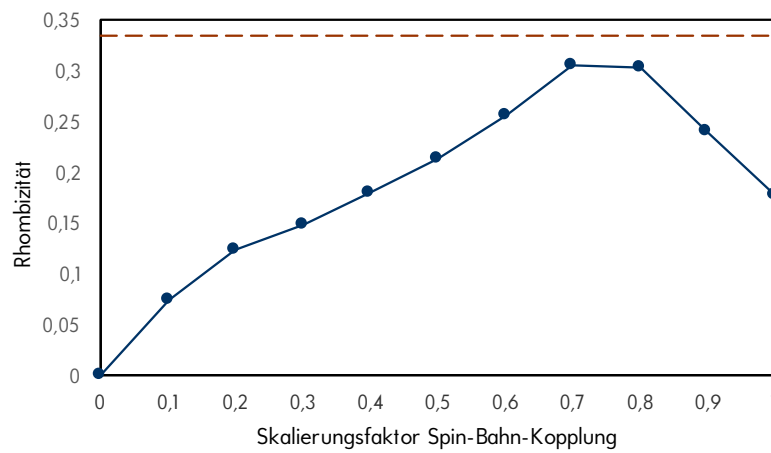


Abb. 3.7.: Rhombizität von $(\text{NBu}_4)_2[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]$ mit skaliertem Spin-Bahn-Kopplung, B3LYP.

5. Axialer MAE-Parameter: $\frac{2}{3}MAE_{zz}$

Rhombischer MAE-Parameter: $\frac{1}{2}MAE_{xx} - MAE_{yy}$

Betrachtet man sich die Eigenwerte, die in Tab. 3.10 aufgeführt sind, in der Nähe des „Umschlagspunkts“ des Vorzeichens, also bei $x = 0,7$ und $x = 0,8$, so wird deutlich, weshalb sich das Vorzeichen plötzlich ändert.

Tab. 3.10.: Eigenwerte des MAE-Tensors von $(NBu_4)_2[ReCl_4(CN)_2]$ mit skaliertem Spin-Bahn-Kopplung, B3LYP, in cm^{-1}

$x \rightarrow$ Skal. von λ	Eigenwerte des MAE-Tensors		
0,1	-0,4	0,1	0,2
0,2	-1,4	0,5	0,9
0,3	-3,1	0,9	2,2
0,4	-5,1	1,2	3,9
0,5	-7,5	1,3	6,1
0,6	-10,0	1,2	8,8
0,7	-12,5	0,5	11,9
0,8	-14,7	-0,7	15,5
0,9	-16,7	-2,7	19,4
1,0	-18,1	-5,6	23,7

Das Vorzeichen des axialen MAE-Parameters wird durch den betragsmäßig größten Eigenwert des MAE-Tensors bestimmt; der zu diesem Eigenwert gehörende Eigenvektor definiert dann die z-Achse. Der in der zweiten Spalte von Tab. 3.10 aufgeführte Eigenwert ist immer negativ und bis zum einem gewissen Skalierungsfaktor der Spin-Bahn-Kopplung auch der betragsmäßig größte, weshalb das Vorzeichen des axialen MAE-Parameters anfangs auch negativ ist. Je größer der Skalierungsfaktor wird, desto mehr entfernt sich betragsmäßig der Wert in der zweiten vom Wert in der vierten Spalte. Nach einem „Umschlagspunkt“ schließlich, der zwischen $x = 0,7$ und $x = 0,8$ liegt, ist der vierte Wert größer als der zweite. Dies spiegelt sich auch im Ansteigen und Absinken der Rhombizität wieder; eine Rhombizität von $1/3$ bedeutet nichts anderes, als dass - in diesem Fall - der zweite und der vierte Wert betragsmäßig gleich groß werden, während der zweite Wert null wird. Dies ist der Punkt, der hier als „Umschlagspunkt“ bezeichnet werden soll.

Mit 2c-PBE0 wurde für $(NBu_4)_2[ReCl_4(CN)_2]$ eine fast maximale Rhombizität berechnet. Um zu sehen, ob die MAE-Parameter auch bei diesem Funktional auf einen „Umschlagspunkt“ zulaufen, wäre es interessant, die Spin-Bahn-Kopplung noch höher als mit einem Faktor 1 zu skalieren. Im theoretischen Experiment ist dies möglich und in Tab. 3.11, Abb. 3.8 und Abb. 3.9 dokumentiert.

Tab. 3.11.: MAE-Parameter für $(NBu_4)_2[ReCl_4(CN)_2]$ mit skaliertem Spin-Bahn-Kopplung, PBE0, in cm^{-1}

$x \rightarrow$ Skal. von λ	ax. MAE	... / x^2	Rhomb.
0,1	-0,5	-49,2	0,09
0,2	-1,8	-45,5	0,10
0,3	-4,0	-43,9	0,11
0,4	-6,8	-42,3	0,13
0,5	-10,1	-40,6	0,15
0,6	-13,9	-38,7	0,18
0,7	-18,0	-36,8	0,20
0,8	-22,2	-34,7	0,23
0,9	-26,4	-32,6	0,27
1,0	-30,4	-30,4	0,31
1,1	35,5	29,3	0,30
sopt:	-48,1		0,07

In Tab. 3.11 ist zu sehen, dass auch mit PBE0 das Vorzeichen zwischen einem Skalierungsfaktor von 1,0 und 1,1 wechselt. Auch die Rhombizität steigt an, bis sie nach dem „Umschlagspunkt“ wieder abfällt. Bei niedrigem Skalierungsfaktor kann die gleiche Beobachtung wie bei den B3LYP-Ergebnissen gemacht werden: Die angepassten Werte und die Rhombizität sind in guter Übereinstimmung mit dem sopt-Ergebnis.

Wie zuvor schon diskutiert entspricht der Verlauf des axialen MAE-Parameters bei steigendem Skalierungsfaktor nicht einer Parabel. In Abb. 3.10 sind die Ausgleichskurven 2. und 4. Ordnung des axialen MAE-Parameters für $(NBu_4)_2[ReCl_4(CN)_2]$, gemäß Gl. 3.1.1, mit PBE0 berechnet gezeigt sowie eine Ausgleichskurve 2. Ordnung der Werte von $x = 0$ bis $x = 0,3$.

Der mit einer grün durchgezogenen Linie dargestellte Graph entspricht dem Ergebnis einer Ausgleichsrechnung 2. Ordnung, die blaue Linie einer 4. Ordnung (wie in

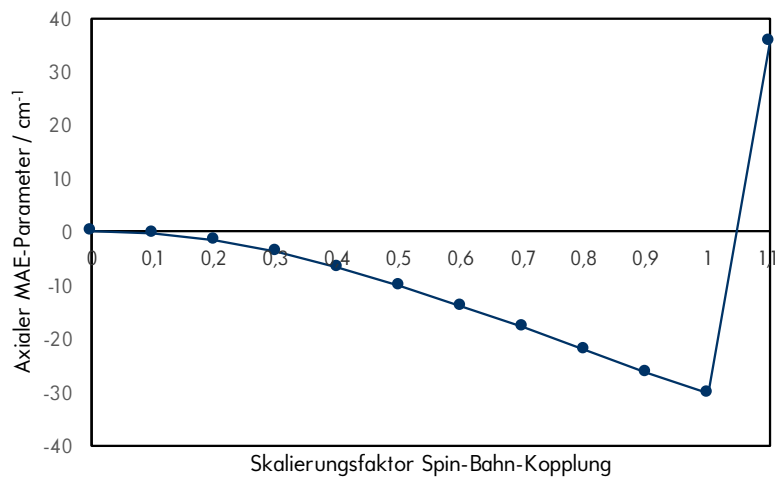


Abb. 3.8.: Axialer MAE-Parameter von $(\text{NBu}_4)_2[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]$ mit skaliertem Spin-Bahn-Kopplung, PBE0.

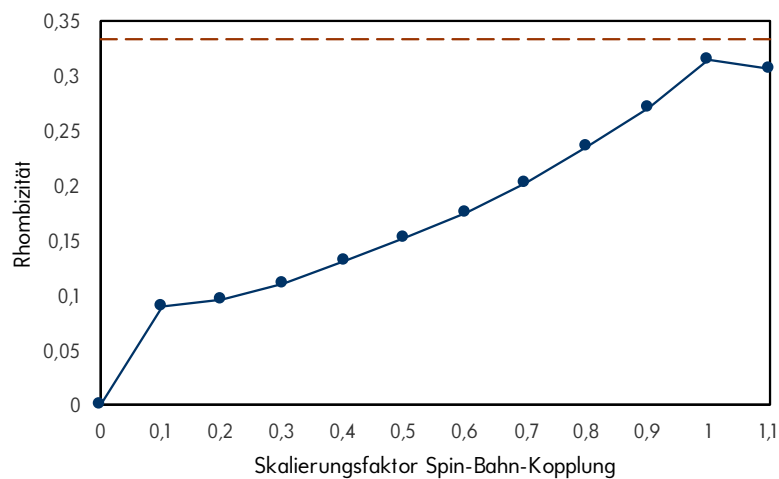


Abb. 3.9.: Rhombizität von $(\text{NBu}_4)_2[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]$ mit skaliertem Spin-Bahn-Kopplung, PBE0.

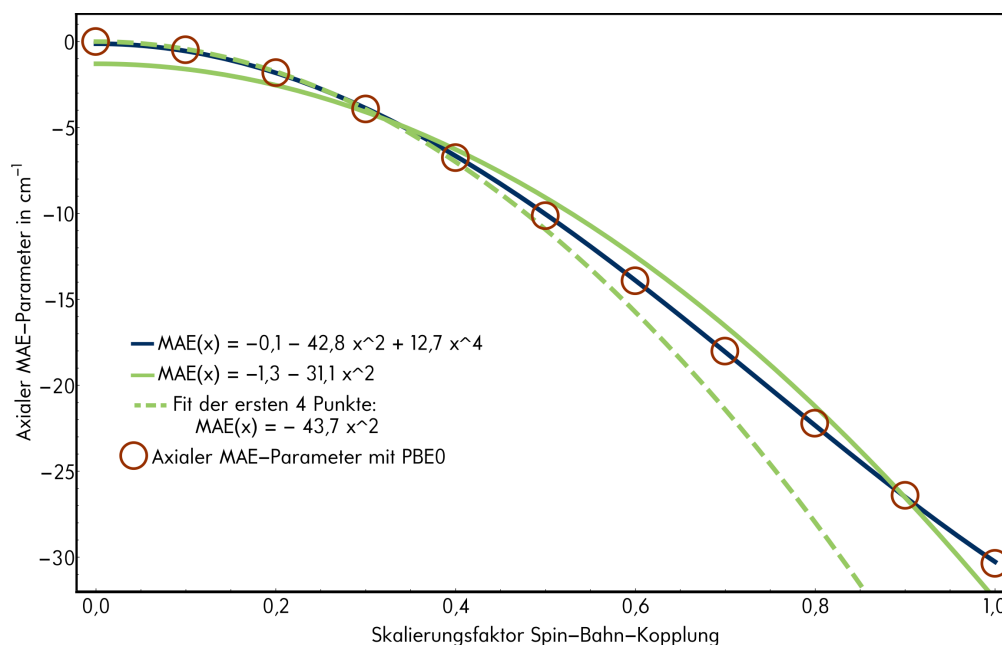


Abb. 3.10.: Fits für den Verlauf des axialen MAE-Parameters von $(NBu_4)_2[ReCl_4(CN)_2]$ mit der Spin-Bahn-Kopplung, PBE0.

Gl. 3.1.1). Es ist deutlich sichtbar, dass der Fit 2. Ordnung den Verlauf der berechneten Werte nicht gut wiedergeben kann; der Fit 4. Ordnung beschreibt den Verlauf hingegen sehr gut. Der grün gestrichelte Graph zeigt eine Ausgleichskurve 2. Ordnung der ersten 4 Wertepaare allein: Hier sieht man, dass bei kleiner Spin-Bahn-Kopplung die Effekte in 4. Ordnung noch keinen großen Einfluss haben. Bis zu einem Skalierungsfaktor von 0,4 dominieren die Effekte in 2. Ordnung den Verlauf. Der x^2 -Koeffizient der Ausgleichsfunktion ergibt den axialen MAE-Parameter in 2. Ordnung in der Spin-Bahn-Kopplung, hier demnach $-43,7 \text{ cm}^{-1}$ - das entspricht in etwa dem zugehörigen Ergebnis einer *sopt*-Rechnung von $-46,3 \text{ cm}^{-1}$.

Die Ausgleichsrechnung inklusive 4. Ordnung ergibt einen axialen MAE-Parameter 2. Ordnung von $-42,8 \text{ cm}^{-1}$ und einen axialen MAE-Parameter 4. Ordnung von $+12,7 \text{ cm}^{-1}$. Der Parameter 2. Ordnung entspricht erneut etwa dem Ergebnis der *sopt*-Rechnung. Wie bereits vermutet ist es der Einfluss in 4. Ordnung, der den Gesamtparameter bei 100 % Spin-Bahn-Kopplung in der 2c-DFT-Rechnung verkleinert.

Weiterhin besteht die Möglichkeit nicht nur den axialen MAE-Parameter, sondern auch jede einzelne Komponente des MAE-Tensors separat zu fitten. Die Ausgleichskurven sind in Abb. 3.11 dargestellt. Die Parameter der Ausgleichsfunktionen

ergeben einen Tensor in 2. Ordnung und einen Tensor in 4. Ordnung in der Spin-Bahn-Kopplung. Betrachtet man den Verlauf der Tensorelemente bei steigendem Skalierungsfaktor, so sticht das Verhalten des xz - und zz -Elements besonders heraus: Diese erfahren beide ein Maximum, wonach das Tensorelement wieder kleiner wird. Der Verlauf der übrigen Tensorelemente ist monoton steigend bzw. fallend ohne Extrempunkt zwischen $x = 0$ und $x = 1$.

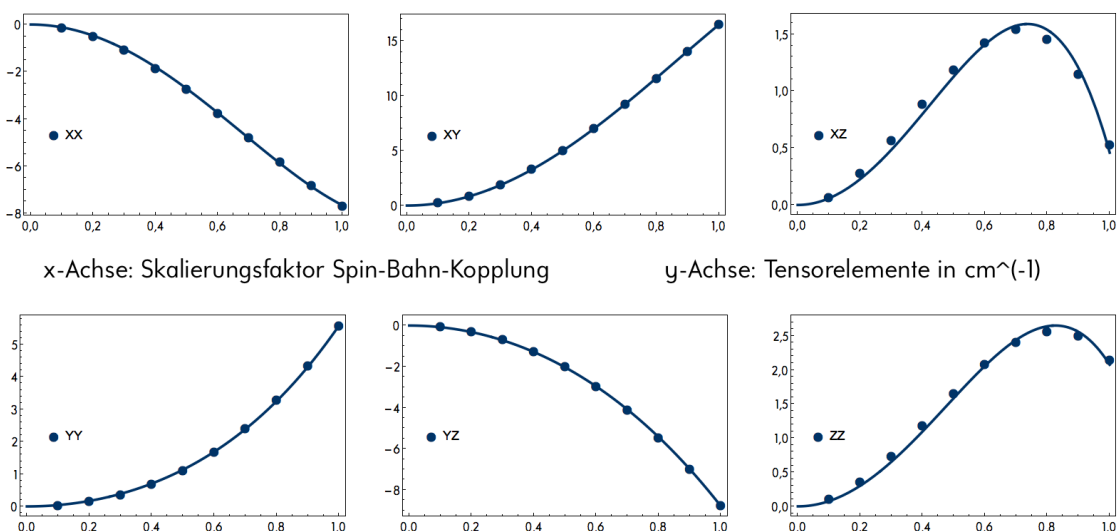


Abb. 3.11.: Ausgleichskurven der einzelnen MAE-Tensorkomponenten, PBE0.

2. Ordnung	4. Ordnung	Summe
$\begin{pmatrix} -12,0 & & & & & \\ & 21,2 & & & & \\ & & 4,2 & & & \\ & & & 5,9 & & \\ & & & & -7,9 & \\ & & & & & 7,8 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 4,3 & & & & & \\ & -4,7 & & & & \\ & & 1,4 & & & \\ & & & -5,4 & & \\ & & & & -0,9 & \\ & & & & & -5,7 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -7,7 & & & & & \\ & 16,5 & & & & \\ & & 5,6 & & & \\ & & & 0,5 & & \\ & & & & -8,8 & \\ & & & & & 2,1 \end{pmatrix}$
sopt		2c-DFT
$\begin{pmatrix} -13,5 & & & & & \\ & 22,7 & & & & \\ & & 3,3 & & & \\ & & & 8,2 & & \\ & & & & -7,1 & \\ & & & & & 10,2 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} -7,7 & & & & & \\ & 16,5 & & & & \\ & & 5,6 & & & \\ & & & 0,5 & & \\ & & & & -8,8 & \\ & & & & & 2,1 \end{pmatrix}$

Schema 3.12.: $(\text{NBu}_4)_2[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]$: Tensoren 2. und 4. Ordnung in der Spin-Bahn-Kopplung und Summe der beiden, sowie mit sopt und 2c-DFT berechnet, PBE0, in cm^{-1} .

Die Tensoren in 2. und 4. Ordnung der Spin-Bahn-Kopplung, die aus einem Fit der PBE0-Ergebnisse für $(\text{NBu}_4)_2[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]$ erhalten wurden, sind in Schema 3.12

aufgeführt. In der gleichen Abbildung ist ebenfalls die Summe aus beiden und der MAE-Tensor mit 2c-DFT bei 100 % Spin-Bahn-Kopplung enthalten. Die meisten Elemente der Tensoren in 2. und 4. Ordnung weisen ein entgegengesetztes Vorzeichen auf. Dadurch beeinflussen sie den Gesamttensor auch unterschiedlich. Zum Tensor in 2. Ordnung gehört ein axialer MAE-Parameter von $-43,4 \text{ cm}^{-1}$, zum Tensor 4. Ordnung ein axialer MAE-Parameter von $+14,1 \text{ cm}^{-1}$. Addiert man diese beiden axialen MAE-Parameter, ergibt sich $-29,3 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert kann mit dem Ergebnis aus einer 2c-DFT-Rechnung verglichen werden, die einen axialen MAE-Parameter von $(-)30,4 \text{ cm}^{-1}$ ergeben hat. Zur Erinnerung: Bei einer Rhombizität nahe dem Maximum, wie es hier der Fall ist, hat das Vorzeichen des axialen MAE-Parameters keine Bedeutung.

Vergleicht man die einzelnen Elemente des Tensors der Summe aus beiden Tensoren aus den Ausgleichsrechnungen und des 2c-DFT-Tensors, so stimmen diese im Rahmen der Rundung exakt überein

3.3.2. Literaturvergleich

Die Bestimmung der magnetischen Anisotropie des $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ -Komplexes birgt Tücken. Dies wird auch in den Experimenten deutlich. Mit zwei unterschiedlichen experimentellen Methoden wurden zwei sehr unterschiedliche Ergebnisse erzielt, wobei jedoch klar gesagt werden kann, dass die Bestimmung von ZFS-Parametern mit Hilfe von ESR wesentlich zuverlässiger ist als die Bestimmung über Magnetisierungskurven. In der Theorie gibt es ebenfalls widersprüchliche Ergebnisse, die in Tab. 3.12 zusammengefasst sind. Bei Betrachtung dieser Tabelle ist zu beachten, dass diese Rechnungen alle am $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ -Komplex ohne Gegenionen, aber in der Röntgenstrukturgeometrie durchgeführt wurden.

In Referenz 48 führten die Autoren sowohl CASSCF- als auch MS-CASPT2+RASSISO-Rechnungen durch, um die ZFS-Parameter zu bestimmen. CASSCF beinhaltet keine Korrelation, MS-CASPT2 Korrelation via Störungstheorie 2. Ordnung. Wie sich das Berücksichtigen von Korrelation auswirkt, sieht man sehr deutlich an der energetischen Lage der angeregten Zustände (für eine graphische Darstellung siehe Referenz 48, Supplementary Figure 3b): Durch das Fehlen der Korrelation liegen die ersten angeregten Dublett-Zustände von $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ in CASSCF-Rechnungen zu hoch. Dies wird in MS-CASPT2 korrigiert: Die ersten angeregten Dublett-Zustände liegen deutlich tiefer als in CASSCF. Wie hängt dies mit der magnetischen Anisotropie

Tab. 3.12.: MAE-Parameter für $(\text{NBu}_4)_2[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]$ berechnet und gemessen, Röntgenstruktur **ohne** Gegenionen, in cm^{-1}

	Ax. MAE	Rhombizität
sopt-B3LYP	-56,2	0,03
sopt-PBE0	-46,3	0,03
2c-DFT-B3LYP	-30,7	0,10
2c-DFT-PBE0	-32,3	0,07
MS-CASPT2+RASSI ^[48]	+24,3	0,23
CASSCF ^[48]	-31,5	0,06
$\chi_M T$ -Kurven ^[5]	-21,6	n/a
ESR ^[51]	+16,5	0,29

zusammen? Die Autoren haben den Beitrag der Dublett- und Quartett-Anregungen (die Quartett-Anregungen liegen energetisch höher) separat ausgewertet. Die Dublett-Anregungen liefern einen positiven Beitrag zu D , die Quartett-Anregungen einen negativen. Da die Dublettzustände in den CASSCF-Rechnungen energetisch sehr hoch liegen, dominiert der negative Beitrag der Quartett-Anregungen. Das Resultat ist ein negativer D -Wert. In MS-CASPT2 werden die Dubletts so weit abgesenkt, dass die Anregungsenergie vergleichbar ist mit der Spin-Bahn-Kopplungskonstante. Dadurch wird zum einen der positive Beitrag zu D größer, wodurch ein insgesamt positiver D -Werte resultiert. Zum anderen ist in einem solchen Fall der Beitrag höherer Ordnungen in der Spin-Bahn-Kopplung wichtig, um die magnetische Anisotropie gut zu beschreiben.

Das Vorzeichen von D , das mit diesen Methoden berechnet wird, hängt folglich sehr stark von der Lage der ersten angeregten Dublett-Zustände ab. CASPT2 ohne Korrektur überschätzt die Korrelation in offenschaligen Systemen, wodurch die Dublettzustände fälschlicherweise begünstigt werden können. Die Autoren in Referenz 48 haben allerdings eine Korrektur dieser Überschätzung berücksichtigt. Experimentelle Werte der ersten Anregungsenergien liegen leider nicht vor.

Mit allen DFT-Methoden wird für $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ ohne Gegenionen ein negativer axialer MAE-Parameter berechnet. Die Rhombizität ist ebenfalls wesentlich kleiner. Berücksichtigt man die Gegenionen, erhält man allerdings mit 2c-DFT ganz andere Ergebnisse. Die Gegenionen scheinen demnach eine wichtige Rolle zu spielen; im

Experiment sind diese natürlich immer vorhanden. Die Position der Gegenionen führt zu einer trigonalen Verzerrung der Elektronendichte. Führt man in die in Kap. 2.1.1 erwähnte Ligandenfeldsimulation des $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ -Komplexes eine trigonale Verzerrung von $V_{\text{trig}} = -500 \text{ cm}^{-1}$ ein, so ergibt sich nach Störungstheorie 2. Ordnung eine Rhombizität von 0,23, nach einer Spin-Bahn-CI sogar die maximale Rhombizität von 0,33. Eine rhombische Verzerrung $V_{\text{rh}} = 500 \text{ cm}^{-1}$ hingegen bewirkt nur eine Rhombizität von 0,02 (Störungstheorie 2. Ordnung) bzw. 0,11 (Spin-Bahn-CI). Eine trigonale Verzerrung der Elektronendichte verursacht also eine viel größere Rhombizität als eine rhombische Verzerrung. Dieser Effekt wurde in den *ab initio*-Rechnungen bisher noch nicht berücksichtigt. Eine Berechnung des gesamten Komplexes inklusive der Gegenionen mit MS-CASPT2+RASSI-SO wäre deswegen sehr interessant.

3.4. Zusammenfassung und Fazit

An drei einkernigen Rhenium(IV)komplexen wurden Berechnungen der magnetischen Anisotropie sowohl mit Störungstheorie 2. Ordnung als auch zweikomponentiger Dichtefunktionaltheorie durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Rechnungen wurden sowohl mit experimentellen Werten als auch Ergebnissen aus Ligandenfeldsimulationen und *ab initio*-Rechnungen verglichen, sofern diese verfügbar waren.

Störungstheorie und 2c-DFT ergeben dabei häufig unterschiedliche und bisweilen widersprüchliche Werte. Insbesondere das Vorzeichen des axialen MAE-Parameters, das entscheidend bei der Charakterisierung eines Komplexes als Einzelmolekülmagnet ist, wird von *sopt* sehr häufig falsch vorhergesagt. Zweikomponentige Dichtefunktionaltheorie konnte das Vorzeichen in allen Beispielen richtig bestimmen, sofern die Rhombizität nicht nahe an $1/3$ war, wodurch das Vorzeichen seine Bedeutung verliert.

Die Rhombizität konnte durch *sopt* ebenfalls nicht zuverlässig bestimmt werden, hier lagen die berechneten Werte sowohl ober- als auch unterhalb der experimentell bestimmten Werte. Somit besteht keine Möglichkeit, eine Aussage darüber zu treffen, ob die Rhombizität über- oder unterschätzt wird. 2c-DFT schneidet in dieser Hinsicht wesentlich besser ab. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist zwar nicht ideal, allerdings geben die berechneten Ergebnisse die experimentellen Werte hinreichend gut wieder.

Die Diskrepanz zwischen s_{opt} und 2c-DFT wurde näher untersucht, indem der verwendete Spin-Bahn-Operator skaliert wurde. Dabei wurde deutlich, dass es einen großen Beitrag zur magnetischen Anisotropie gibt, der in 4. Ordnung mit der Spin-Bahn-Kopplung geht und der einen positiven Beitrag zum axialen MAE-Parameter ergibt. Dieser Beitrag fehlt, wenn man Störungstheorie 2. Ordnung verwendet.

Abschließend kann festgestellt werden, dass sich Störungstheorie 2. Ordnung nicht dazu eignet, die magnetische Anisotropie eines einkernigen Rhenium(IV)komplexes zu bestimmen. Zweikomponentige Dichtefunktionaltheorie ist für diesen Zweck besser geeignet, da sie Beiträge höherer Ordnung in der Spin-Bahn-Kopplung enthält.

Teil II.

Dreikernige Komplexe auf $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ -Basis

Im Folgenden sind nochmals die wichtigsten Bedingungen aufgeführt, die eine Verbindung erfüllen muss, um ein guter Einzelmolekülmagnet zu sein und die in Kap. 1 bereits näher erläutert wurden:

1. Hohe Nullfeldaufspaltung
2. Großer Gesamtspin; starke Kopplung bei mehr als einem Spinzentrum (*strong exchange limit*)
3. Mindestens dreizählige Symmetrie, um eine niedrige Rhombizität zu gewährleisten

Ebenfalls wurde in der Einleitung bereits die Strategie erwähnt, nach der in dieser Arbeit ein Komplex mit Einzelmolekülmagnetcharakter konstruiert werden soll: Als Grundbaustein wird der in Kap. 3.31 ausführlich diskutierte $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ -Komplex eingesetzt, da ein Rheniumion mit der formalen Oxidationsstufe IV eine hohe Spin-Bahn-Kopplung besitzt und mit drei bereits die maximale Anzahl ungepaarter Elektronen für ein oktaedrisch koordiniertes $5d$ -Element besitzt, um einen hohen Gesamtspin zu erreichen. Damit trägt es zur Erfüllung von Bedingung 1 und 2 an einen Einzelmolekülmagneten bei. Die Cyanidoliganden können als bidentate Liganden agieren und dadurch jeweils die Koordination eines weiteren Metallzentrums ermöglichen. Die Wahl fällt hier auf zwei Mn(II)-Ionen, die eine *high spin* $3d^5$ -Konfiguration und damit ebenfalls die größte Anzahl ungepaarter Elektronen besitzen, die für ein d -Ion möglich sind. $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ mit *trans*-ständigen Cyanidoliganden ermöglicht außerdem die Konstruktion eines mehrkernigen Komplexes mit einer vierzähligen Symmetrie, wodurch Bedingung Nummer 3 erfüllt wird.

4. $[(\text{PY5Me}_2\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$

In der Arbeitsgruppe von Jeffrey Long wurde ein Komplex synthetisiert, der auf dem soeben erläuterten Prinzip basiert: Er besteht aus einem $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ -Kern und zwei Mn(II)-Ionen, die jeweils an die Stickstoffseite des Cyanidoliganden koordinieren, abgeschlossen von je einem fünfzähligen Liganden.^[51] Neben einer Röntgenstrukturanalyse wurden auch Experimente zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften des Komplexes durchgeführt, nämlich die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung und Elektronenspinresonanz (ESR)-Messungen. Dies ermöglicht einen Literaturvergleich zur weiteren Überprüfung der verwendeten Methoden.

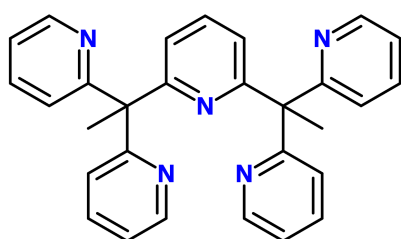


Abb. 4.1.: 2,6-bis(1,1-bis(2-Pyridyl)ethyl)pyridin (PY5Me₂).

$[(\text{PY5Me}_2\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ (S4-1) liegt in der Röntgenstruktur mit zwei PF_6^- -Gegenionen vor.^[51] Betrachtet man den $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ -Kern, sind Abweichungen von der idealen D_{4h} -Geometrie zu erkennen: Die Chloridoliganden, die aus der „Molekülhalbierenden“ herausragen, weisen einen geringfügig längeren Re-Cl-Abstand auf als die Chloridoliganden in der „Ebene“ (2,344 Å vs. 2,329 Å). Die Cl-Re-Cl-Winkel weichen um weniger als $0,2^\circ$ von 90° ab, die Re-C-N_{CN}-Winkel hingegen betragen nur $175,0^\circ$. Der Re-C_{CN}-Abstand beträgt 2,133 Å. Die Struktur des $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ -Kerns aus $[(\text{PY5Me}_2\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ ähnelt damit sehr stark dem Kern des $(\text{NBu}_4)_2[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]$ -Komplexes aus Kap. 3.3.

Wird lediglich ein Manganzentrum mit den sechs koordinierenden Stickstoffatomen betrachtet, ist eine verzerrt oktaedrische Struktur erkennbar. Der Ligand 2,6-bis(1,1-bis(2-Pyridyl)ethyl)pyridin (PY5Me₂), der in Abb. 4.1 dargestellt ist, belegt fünf Koordinationsstellen, das Stickstoffatom eines der Cyanidoliganden die sechste. Die Mn-Re-Mn-Anordnung ist nicht linear, sondern die Mn-Einheiten „knicken“ in jeweils entgegengesetzte Richtungen ab. Die Mn-N_{CN}-Re-Winkel betragen $151,3^\circ$.

Sofern nicht anders angegeben, wurde die Geometrie aus der Röntgenstruktur^[51] mit optimierten (BP86, def2-TZVP, def2-ecp) Positionen der Wasserstoffatome bei allen Berechnungen mit $[(\text{PY5Me}_2\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ verwendet.

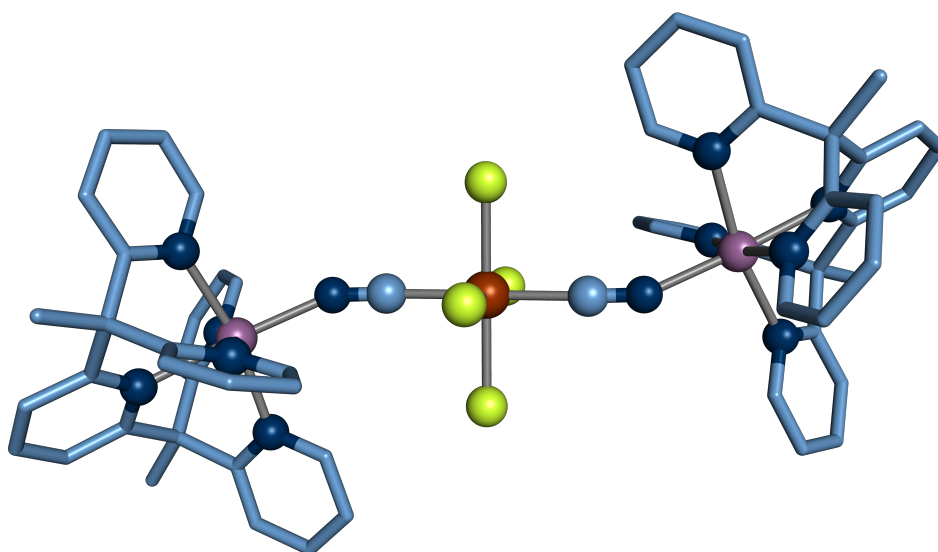


Abb. 4.2.: $[(PY5Me_2Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$ S4-1.

4.1. Magnetische Anisotropie

ESR-Experimente an $[(PY5Me_2Mn)_2ReCl_4(CN)_2](PF_6)_2$ ergaben einen D -Wert von $+0,3 \text{ cm}^{-1}$ und eine Rhombizität von 0,1. Die Spinzentren sind schwach antiferromagnetisch gekoppelt, wobei die Kopplungskonstante $J = -6 \text{ cm}^{-1}$ beträgt.^[51] Dies führt zu einem beobachteten Gesamtspin von $S = 7/2$. Die Ergebnisse aus Berechnungen mit verschiedenen DFT-Methoden und Funktionalen sind in Tab. 4.1 aufgeführt. Diese Berechnungen sind alle zunächst für den *high spin*-Fall ($S = 13/2$) durchgeführt worden. Dies ist für erste Untersuchungen ausreichend, da gemäß Referenz 52 davon ausgegangen werden kann, dass die berechneten Einzelionentensoren unabhängig vom Gesamtspin bis auf den anisotropen Austausch immer gleich sind. Der axiale MAE-Parameter aus einer *high spin*-Rechnung ist größer als aus einer *broken symmetry*-Rechnung, da sich in einer ferrimagnetischen Konfiguration die Spindichte verdünnt, was zu einer kleineren magnetischen Anisotropie führt. Der Literaturwert muss daher auch angepasst werden, um den axialen MAE-Parameter einer fiktiven experimentellen *high spin*-Konfiguration zu erhalten.

Zu diesem Zweck wird das Programm *spinh* zu Hilfe genommen, um das Verhältnis der axialen ZFS-Parameter bei $S = 7/2$ und $S = 13/2$ zu berechnen. Zur Vereinfachung werden zwei Annahmen gemacht: Die Einzelionenbeiträge der Manganatome sowie der anisotrope Austausch sind null. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird bestätigt

werden, dass diese Annahmen näherungsweise stimmen. In `spinh` wird nun ein fiktiver **D**-Tensor eingesetzt und das Verhältnis der *D*-Parameter für den *low spin*-Fall D^{LS} mit $S = 7/2$ und den *high spin*-Fall D^{HS} mit $S = 13/2$ berechnet. Es ergibt sich folgender Zusammenhang: $D^{HS} = 15/26 D^{LS} = 0,17 \text{ cm}^{-1}$. Dies führt zu einem axialen MAE-Parameter von $6,7 \text{ cm}^{-1}$ eines *high spin*-Zustands. Dieser angepasste Literaturwert soll mit den berechneten *high spin*-Parametern verglichen werden.

Tab. 4.1.: MAE-Parameter von $[(PY5Me_2Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$ in cm^{-1}

	B3LYP	PBE0	B3PW91	BHLYP	Lit., $S = 13/2^*$ [51]
Axialer MAE-Parameter					
2c-DFT	26,2	-24,8	25,6	17,1	6,7
sopt	-104,7	-77,3	-88,8	-69,3	
Rhombizität					
2c-DFT	0,09	0,29	0,31	0,11	0,1
sopt	0,05	0,04	0,04	0,04	

* An *high spin* angepasster Wert

Das negative Vorzeichen aus den `sopt`-Rechnungen steht im Widerspruch zum Experiment. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits in Kap. 3.3 beobachtet. Die berechnete magnetische Anisotropie ist um einen Faktor 10-15 größer als die experimentell bestimmte. Trotz des unterschiedlichen axialen MAE-Parameters wurde mit allen verwendeten Funktionalen die gleiche Rhombizität bestimmt, auf einen Wert, der etwa halb so groß ist wie der experimentelle Wert.

Mit 2c-DFT ist eine starke Funktionalabhängigkeit des Ergebnisses erkennbar. Allen Funktionalen gemein ist die Überschätzung der magnetischen Anisotropie um einen Faktor 2,5-4. Mit den Funktionalen, die das LYP-Korrelationsfunktional enthalten, erhält man ein positives Vorzeichen für *D* und eine Rhombizität in Übereinstimmung mit dem Experiment. Die anderen beiden verwendeten Funktionale, PBE0 und B3PW91, zeigen eine nahezu maximale Rhombizität. Bei der Berechnung mit PBE0 resultiert ein negatives Vorzeichen für *D*, wobei bei einer so hohen Rhombizität keine Aussage über das Vorzeichen des axialen MAE-Parameters getroffen werden kann.

4.2. Spinhamiltonparameter

Für $[(\text{PY5Me}_2\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ sollen nun folgende Spinhamiltonparameter sowohl mit `sopt` als auch mit 2c-DFT berechnet werden: Heisenberg-Kopplungskonstanten, anisotroper Austausch und MAE-Einzelionentensoren (EIT). Die Orientierung des Gesamtspins der Spinzentren in den *broken symmetry*-Konfigurationen wird mit U für *spin up* bzw. D für *spin down* angegeben; das Rheniumion wird mit dem mittleren Buchstaben dargestellt. Die Konfiguration UDU beschreibt also *spin up* an den Manganzentren und *spin down* am Rheniumzentrum. Entsprechend werden auch die Ziffern 1 und 3 zur Beschreibung der Manganzentren und 2 zur Beschreibung des Rheniumzentrums eingesetzt. An Mn(II) wird ein Gesamtspin von $S = 5/2$ und an Re(IV) ein Gesamtspin von $S = 3/2$ angenommen.

Kopplungskonstanten und anisotroper Austausch

Bei diesem Komplex kann aufgrund der Symmetrie davon ausgegangen werden, dass die Kopplungskonstanten zwischen beiden Manganzentren und dem Rheniumzentrum jeweils gleich sind. Die Austauschkopplung zwischen den beiden Manganzentren ist sehr klein und wird deshalb als null angenommen.

Unter Verwendung von **1c-DFT** kann die Kopplungskonstante berechnet werden, indem man den Energieunterschied des *high spin*-Zustands und der *broken symmetry*-Konfiguration UDU durch zwei dividiert und mit dem richtigen Faktor verrechnet, der nach Gl. 4.2.1 gezeigt bestimmt wird.

$$\begin{aligned}
 E(UUU) &= -\frac{5}{2} \cdot \frac{3}{2} J \cdot 2 + \text{const.} \\
 E(UDU) &= +\frac{5}{2} \cdot \frac{3}{2} J \cdot 2 + \text{const.} \\
 E(UDU) - E(UUU) &= 15J
 \end{aligned}
 \tag{4.2.1}$$

Zur Berechnung wurde das `def2-ecp` für Rhenium verwendet, da skalarrelativistische Effekte zur Berechnung von Kopplungskonstanten genügen; an allen Atomen wurde eine `def2-TZVP`-Basis verwendet.

Mit B3LYP erhält man $J = -15,6 \text{ cm}^{-1}$, mit PBE0 $J = -14,2 \text{ cm}^{-1}$. Im Vergleich zum Literaturwert von $J = -6 \text{ cm}^{-1}$ ^[51] wird die Austauschkopplung somit um ungefähr

das zweieinhalbfache überschätzt. Dies ist für DFT-bestimmte Kopplungskonstanten im Rahmen der Erwartung.

Der anisotrope Austausch wird über die Unterschiede der MAE-Tensoren \mathbf{M} verschiedener *broken symmetry*-Konfigurationen ermittelt. Diese setzen sich wie folgt aus Einzelionentensoren und anisotropem Austausch zusammen:

$$\mathbf{M} = \frac{5}{2} \cdot \frac{4}{2} \mathbf{D}_1 + \frac{3}{2} \cdot \frac{2}{2} \mathbf{D}_2 + \frac{5}{2} \cdot \frac{4}{2} \mathbf{D}_3 + f_1 f_2 \frac{5}{2} \cdot \frac{3}{2} \mathbf{D}_{12} + f_2 f_3 \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} \mathbf{D}_{23} + f_1 f_3 \frac{5}{2} \cdot \frac{5}{2} \mathbf{D}_{13} \quad (4.2.2)$$

Der Faktor f_i charakterisiert das Vorzeichen des Gesamtspins am Spinzentrum i und beträgt 1 für *spin up* (U) und -1 für *spin down* (D). Aus Gl. 4.2.2 geht auch hervor, dass die Beiträge aus den Einzelionentensoren für alle *broken symmetry*-Konfigurationen gleich sind. Um \mathbf{D}_{ij} zu extrahieren, werden die MAE-Tensoren folgendermaßen berechnet:

$$\begin{aligned} \mathbf{M}^{UUU} - \mathbf{M}^{DUU} + \mathbf{M}^{UUD} - \mathbf{M}^{UDU} &= 15\mathbf{D}_{12} \\ \mathbf{M}^{UUU} - \mathbf{M}^{UUD} + \mathbf{M}^{DUU} - \mathbf{M}^{UDU} &= 15\mathbf{D}_{23} \\ \mathbf{M}^{DUU} - \mathbf{M}^{UUU} + \mathbf{M}^{UUD} - \mathbf{M}^{UDU} &= 15\mathbf{D}_{13} \end{aligned} \quad (4.2.3)$$

\mathbf{D}_{13} ist erwartungsgemäß nahezu null und wird daher nicht aufgeführt. \mathbf{D}_{12} und \mathbf{D}_{23} sind in Schema 4.3 dargestellt.

$$\begin{array}{ccc} \mathbf{D}_{12} = \mathbf{D}_{23} = & & \mathbf{D}_{12} = \mathbf{D}_{23} = \\ \left(\begin{array}{ccc} -0,055 & & \\ -0,036 & 0,025 & \\ 0,010 & -0,034 & 0,030 \end{array} \right) & & \left(\begin{array}{ccc} -0,038 & & \\ -0,006 & 0,001 & \\ -0,004 & -0,021 & 0,038 \end{array} \right) \\ \text{B3LYP} & & \text{PBE0} \end{array}$$

Schema 4.3.: Anisotroper Austausch von $[(PY5Me_2Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$, *sopt*, in cm^{-1} .

Da sich die MAE-Tensoren der einzelnen *broken symmetry*-Konfigurationen wenig unterscheiden, ist der Einfluss des anisotropen Austauschs auf die magnetische Anisotropie nur gering. Nichtsdestotrotz soll er im weiteren Verlauf berücksichtigt werden.

Die Berechnung der Austauschkopplung mit **2c-DFT** entspricht größtenteils der Berechnung mit 1c-DFT. Man mittelt über die Energien aus den *collinear approach* 2c-DFT-Rechnungen mit Startspinororientierungen in x -, y - und z -Richtung, um eine Energie zu erhalten, die in Gl. 4.2.1 eingesetzt werden kann. Als Ergebnis davon erhält man für B3LYP $J = -15,0 \text{ cm}^{-1}$ bzw. für PBE0 $J = -13,8 \text{ cm}^{-1}$. Die berechnete Austauschkopplung gleicht der mit 1c-DFT berechneten stark und kann somit ebenfalls als ausreichend nahe am Experiment angesehen werden.

Auch der anisotrope Austausch wird analog zum vorherigen Abschnitt berechnet. Es ergeben sich die in Schema 4.4 aufgeführten anisotropen Austauschensoren. Auch der mit 2c-DFT bestimmte anisotrope Austausch ist für diesen Komplex sehr klein, weshalb erwartet wird, dass er auf die magnetische Anisotropie nur einen geringen Einfluss hat.

$$\begin{array}{ccc}
 \mathbf{D}_{12} = \mathbf{D}_{23} = & & \mathbf{D}_{12} = \mathbf{D}_{23} = \\
 \begin{pmatrix} -0,118 & & \\ -0,073 & -0,048 & \\ -0,072 & -0,012 & 0,166 \end{pmatrix} & & \begin{pmatrix} -0,066 & & \\ -0,036 & -0,031 & \\ -0,036 & -0,006 & 0,097 \end{pmatrix} \\
 \text{B3LYP} & & \text{PBE0}
 \end{array}$$

Schema 4.4.: Anisotroper Austausch von $[(\text{PY5Me}_2\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$, 2c-DFT, in cm^{-1} .

Mit 2c-DFT berechnet ähneln sich die MAE-Tensoren der unterschiedlichen *broken symmetry*-Konfigurationen ebenfalls weitestgehend, was auf einen geringen Einfluss des anisotropen Austauschs auf die magnetische Anisotropie schließen lässt.

Einzelionentensoren

Mit **1c-DFT** werden die Einzelionentensoren aus einer einzelnen Rechnung erhalten, da sie in *sopt* durch die Verwendung lokalisierter Orbitale direkt extrahiert werden können.^[40] Eine Berechnung der magnetischen Anisotropie einer *broken symmetry*-Konfiguration enthält auch den anisotropen Austausch, was man sich im Abschnitt zuvor zunutze machen konnte; dies gilt genauso für die Einzelionentensoren (EIT). Deshalb wird wie in Kap. 2.2.3 beschrieben zur Bestimmung der EIT über mehrere BS-Konfigurationen gemittelt, sodass sich der anisotrope Austausch heraussubtrahiert. Für $[(\text{PY5Me}_2\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ werden dafür die UUU, UDU, DUU und UUD-Konfigurationen verwendet. Diese Mittelung kann ebenso für den Gesamtten-

EIT von Re	EIT von Mn1	EIT von Mn2
$\begin{pmatrix} 26,2 \\ -6,1 & 30,3 \\ 18,9 & 3,3 & -56,5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,2 \\ 0,0 & -0,4 \\ 0,0 & 0,0 & 0,2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,2 \\ 0,0 & -0,4 \\ 0,0 & 0,0 & 0,2 \end{pmatrix}$
Summe der EIT	Additivität: 0,14	Gesamttensor
$\begin{pmatrix} 26,5 \\ -6,2 & 29,5 \\ 18,9 & 3,3 & -56,0 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} 30,4 \\ -6,1 & 34,4 \\ 22,1 & 3,7 & -64,8 \end{pmatrix}$

Schema 4.5.: EIT von $[(PY5Me_2Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$ gemittelt über alle BS-Konfigurationen, *sopt*, B3LYP, in cm^{-1} .

EIT von Re	EIT von Mn1	EIT von Mn2
$\begin{pmatrix} 19,8 \\ -2,9 & 22,5 \\ 13,9 & 3,1 & -42,3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,1 \\ 0,0 & -0,3 \\ 0,0 & 0,0 & 0,2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,1 \\ 0,0 & -0,3 \\ 0,0 & 0,0 & 0,2 \end{pmatrix}$
Summe der EIT	Additivität: 0,13	Gesamttensor
$\begin{pmatrix} 20,1 \\ -3,0 & 21,8 \\ 13,9 & 3,0 & -42,0 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} 22,9 \\ -3,6 & 25,2 \\ 16,1 & 3,4 & -48,1 \end{pmatrix}$

Schema 4.6.: EIT von $[(PY5Me_2Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$ gemittelt über alle BS-Konfigurationen, *sopt*, PBE0, in cm^{-1} .

sor vorgenommen werden, sodass man auch einen Gesamttensor ohne anisotropen Austausch erhalten kann. Die Summe der Einzelionentensoren und das Additivitätskriterium, welches kleiner als 0,1 sein soll,^[47] ist ebenfalls angegeben, da die Additivität der Einzelionentensoren erfüllt sein muss, damit ihnen eine Aussagekraft zugeschrieben werden kann. Die Ergebnisse mit B3LYP sind in Schema 4.5, die mit PBE0 in Schema 4.6 gezeigt.

Dass das Additivitätskriterium für beide Funktionale größer als 0,1 ist bedeutet, dass sich die Einzelionentensoren mit dieser Methode nur schlecht berechnen lassen. Die EIT der Manganionen sind erwartungsgemäß jeweils sehr klein, sodass bei der Berechnung am Rheniumion magnetische Anisotropie „verlorenzugehen“ scheint.

EIT von Re	EIT von Mn1	EIT von Mn2
$\begin{pmatrix} 6,2 \\ -12,0 & 6,3 \\ 1,7 & 1,2 & -12,5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,4 \\ 0,0 & -0,1 \\ 0,2 & 0,0 & -0,3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,4 \\ 0,0 & -0,1 \\ 0,2 & 0,0 & -0,3 \end{pmatrix}$
Summe der EIT	Additivität: 0,07	Gesamttensor
$\begin{pmatrix} 6,8 \\ -11,6 & 6,1 \\ 1,9 & 1,2 & -12,9 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} 6,5 \\ -11,6 & 5,4 \\ 1,4 & 1,2 & -12,0 \end{pmatrix}$

Schema 4.7.: EIT von $[(PY5Me_2Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$ gemittelt über alle BS-Konfigurationen, 2c-DFT, B3LYP, in cm^{-1} .

EIT von Re	EIT von Mn1	EIT von Mn2
$\begin{pmatrix} 8,3 \\ -7,3 & 8,5 \\ 3,9 & 1,7 & -16,8 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,3 \\ 0,0 & -0,1 \\ 0,1 & 0,0 & -0,2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,3 \\ 0,0 & -0,1 \\ 0,1 & 0,0 & -0,2 \end{pmatrix}$
Summe der EIT	Additivität: 0,05	Gesamttensor
$\begin{pmatrix} 9,0 \\ -7,3 & 8,3 \\ 4,1 & 1,7 & -17,2 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} 8,7 \\ -7,3 & 7,8 \\ 3,7 & 1,7 & -16,5 \end{pmatrix}$

Schema 4.8.: EIT von $[(PY5Me_2Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$ gemittelt über alle BS-Konfigurationen, 2c-DFT, PBE0, in cm^{-1} .

Auch mit **2c-DFT** wurden mit B3LYP und PBE0 Einzelionentensoren berechnet, die in Schema 4.7 und Schema 4.8 zusammen mit der Summe der EIT, dem gemittelten Gesamttensor und dem Additivitätskriterium gezeigt sind. Die Berechnung erfolgte, wie in Kap. 2.2.3 erläutert, über das Ausschalten der Spin-Bahn-Kopplung an allen Spinzentren außer einem. Sie wurden wie zuvor als Mittelwert über die *broken symmetry*-Konfigurationen UUU, UDU, DUU und UUD gebildet. Das Additivitätskriterium wird mit beiden Funktionalen erfüllt.

Erwartungsgemäß wird der größte Anteil an der magnetischen Anisotropie vom Rheniumion verursacht. So entspricht der EIT des Rheniums fast dem Gesamttensor. Die Einzelionentensoren beider Manganionen sind gleich.

Die Einzelionen- und gemittelten Gesamttensoren aus *sopt* und 2c-DFT unterscheiden sich nicht nur hinsichtlich der Größe der Tensorelemente, sondern auch in der Tensorgestalt. Daraus resultieren unterschiedliche Vorzeichen des axialen MAE-Parameters und eine unterschiedlich große Rhombizität.

4.2.1. Exakte Diagonalisierung via *spinh*

Mit den berechneten Spin-Hamilton-Parametern kann jetzt die Spin-Hamilton-Matrix aufgestellt und exakt diagonalisiert werden. Dies übernimmt das Programm *spinh*.^[47] Dabei kann das *strong exchange limit* angenommen oder eine störungstheoretische Beimischung höher gelegener Multipletts betrachtet werden, sofern das *strong exchange limit* nicht gegeben ist. Da die Kopplungskonstanten zwar größer als D , aber dennoch relativ niedrig sind, sollen hier beide Möglichkeiten untersucht werden. Da *sopt* keine zufriedenstellenden Einzelionentensoren ergeben hat, sollen weitere Betrachtungen lediglich mit den Parametern aus den 2c-DFT-Berechnungen erfolgen. Die Vorgehensweise wird anhand der Ergebnisse unter Verwendung von B3LYP erläutert. Als Input dienen die berechneten Kopplungskonstanten, Einzelionentensoren sowie der anisotrope Austausch.

Mit Hilfe der Kopplungskonstanten wird in *spinh* zunächst das Heisenbergspektrum berechnet, welches in Schema 4.9 abgebildet ist. Um eine räumliche Entartung von Spinzuständen zu vermeiden, wird eine kleine ferromagnetische Kopplung der beiden Manganzentren von $0,0005 \text{ cm}^{-1}$ angenommen, da *spinh* mit räumlich entarteten Fällen nicht gut zurechtkommt. Der am niedrigsten liegende Zustand besitzt erwartungsgemäß einen Spin von $S = 7/2$, da zwischen Mangan und Rhenium eine antiferromagnetische Kopplung besteht. Nur $\sim 22,5 \text{ cm}^{-1}$ darüber befindet sich ein Zustand mit $S = 5/2$, gefolgt von weiteren Zuständen in etwa 20 cm^{-1} Abstand. Folglich kann nicht ohne weiteres von *strong exchange limit* geredet werden. Am höchsten liegt der *high spin*-Zustand mit $S = 13/2$. Die unerwarteten „krummen“ Werte der Energien ergeben sich durch die Einführung der ferromagnetischen Kopplung der Manganzentren.

Innerhalb des *strong exchange limits* lässt sich für jeden Heisenbergzustand jeweils die Nullfeldaufspaltung berechnen. Interessant ist neben dem Grundzustand auch der *high spin*-Zustand mit $S = 13/2$, da dieser dem *high spin*-Zustand der DFT-Rechnung (UUU) entspricht. Beide Methoden sollten den gleichen Tensor ergeben. Durch Stö-

Heisenberg spectrum:

```

=====
E(abs)= -134.99687 E(rel)= 0.00000 S= 3.5 SpinErr= 0.8788E-14
E(abs)= -112.49937 E(rel)= 22.49750 S= 2.5 SpinErr= 0.1740E-13
E(abs)= -90.00137 E(rel)= 44.99550 S= 1.5 SpinErr= 0.1771E-13
E(abs)= -67.50288 E(rel)= 67.49400 S= 0.5 SpinErr= 0.1141E-09
E(abs)= -67.49688 E(rel)= 67.50000 S= 4.5 SpinErr= 0.1141E-09
E(abs)= -59.99937 E(rel)= 74.99750 S= 3.5 SpinErr= 0.2637E-13
E(abs)= -52.50137 E(rel)= 82.49550 S= 2.5 SpinErr= 0.2249E-13
E(abs)= -45.00287 E(rel)= 89.99400 S= 1.5 SpinErr= 0.1636E-13
E(abs)= -37.50388 E(rel)= 97.49300 S= 0.5 SpinErr= 0.8513E-14
E(abs)= -15.00387 E(rel)= 119.99300 S= 1.5 SpinErr= 0.9113E-14
E(abs)= -7.50288 E(rel)= 127.49400 S= 2.5 SpinErr= 0.2961E-13
E(abs)= -0.00438 E(rel)= 134.99250 S= 1.5 SpinErr= 0.2997E-10
E(abs)= -0.00138 E(rel)= 134.99550 S= 3.5 SpinErr= 0.2997E-10
E(abs)= 7.50062 E(rel)= 142.49750 S= 4.5 SpinErr= 0.3721E-13
E(abs)= 15.00313 E(rel)= 150.00000 S= 5.5 SpinErr= 0.3638E-13
E(abs)= 22.49613 E(rel)= 157.49300 S= 2.5 SpinErr= 0.2079E-13
E(abs)= 44.99712 E(rel)= 179.99400 S= 3.5 SpinErr= 0.1195E-13
E(abs)= 67.49863 E(rel)= 202.49550 S= 4.5 SpinErr= 0.9633E-14
E(abs)= 90.00062 E(rel)= 224.99750 S= 5.5 SpinErr= 0.1548E-13
E(abs)= 112.50313 E(rel)= 247.50000 S= 6.5 SpinErr= 0.3298E-13

```

Schema 4.9.: Heisenbergspektrum mit 2c-B3LYP-Kopplungskonstanten $J = -15,0 \text{ cm}^{-1}$, Energie in cm^{-1} .

strong exchange limit, $S = 7/2$

$$\begin{pmatrix} 0,383 \\ -0,483 & 0,279 \\ 0,129 & 0,059 & -0,662 \end{pmatrix}$$

$$D = 1,228 \text{ cm}^{-1}, E/|D| = 0,23$$

inkl. Beimischung höherer Multipletts

$$\begin{pmatrix} 0,384 \\ -0,423 & 0,290 \\ 0,142 & 0,075 & -0,674 \end{pmatrix}$$

$$D = 1,147 \text{ cm}^{-1}, E/|D| = 0,29$$

strong exchange limit, $S = 13/2$

$$\begin{pmatrix} 0,156 \\ -0,310 & 0,146 \\ 0,038 & 0,029 & -0,301 \end{pmatrix}$$

$$D = 0,691 \text{ cm}^{-1}, E/|D| = 0,12$$

2c-DFT UUU, $S = 13/2$

$$\begin{pmatrix} 0,145 \\ -0,311 & 0,130 \\ 0,023 & 0,028 & -0,274 \end{pmatrix}$$

$$D = 0,673 \text{ cm}^{-1}, E/|D| = 0,09$$

Schema 4.10.: ZFS-Tensoren aus *spin*h für $[(\text{PY5Me}_2\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$, 2c-DFT, B3LYP, in cm^{-1} .

Störungstheorie 2. Ordnung kann jenseits des *strong exchange limits* eine Beimischung höhergelegener Heisenbergzustände zum Grundzustand berücksichtigt werden. Die ZFS-Tensoren sind in Schema 4.10 aufgeführt.

In Tab. 4.2 sind die ZFS-Parameter aus B3LYP und PBE0 nochmals zusammengefasst. Die Auswirkung durch das Einschalten von Störungstheorie 2. Ordnung ist nicht groß, aber dennoch erkennbar, insbesondere beim Betrachten der Rhombizität, die bei B3LYP von 0,23 auf 0,29 ansteigt. Allerdings ist der Effekt bei PBE0 genau entgegengesetzt. Für den *high spin*-Fall stimmen die Tensoren aus *spin*_h und 2c-DFT gut überein. Bei B3LYP fällt auf, dass die Rhombizität des Grundzustands wesentlich höher ist als die des *high spin*-Zustands; benutzt man PBE0, ist erneut genau das Gegenteil der Fall, für den *high spin* resultiert eine (etwas) höhere Rhombizität.

Tab. 4.2.: ZFS-Parameter aus *spin*_h für $[(PY5Me_2Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$, 2c-DFT, in cm^{-1}

	B3LYP		PBE0	
	D	$E/ D $	D	$E/ D $
<i>strong exchange limit</i> , $S = 7/2$	1,228	0,23	-1,298	0,23
Mit Störungstheorie	1,147	0,29	-1,396	0,17
<i>strong exchange limit</i> , $S = 13/2$	0,691	0,12	-0,670	0,27
<i>high spin</i> - 2c-DFT (UUU)	0,673	0,09	-0,636	0,29

Im Vergleich mit dem Experiment ($D = +0,3 \text{ cm}^{-1}$, $E/|D| = 0,1$) wird D etwa um einen Faktor 4 überschätzt und die Rhombizität wesentlich höher berechnet. Während 2c-DFT im *high spin*-Fall ziemlich gut mit dem Experiment übereinstimmt, ist dies für den ferrimagnetischen Grundzustand, der das Experiment besser beschreiben sollte, nicht zutreffend.

4.3. Skalierung der Spin-Bahn-Kopplung

Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Untersuchung des Einflusses höherer Ordnungen in der Spin-Bahn-Kopplung auf die magnetische Anisotropie. Dazu soll, wie bereits in Kap. 3.1.1.1 und Kap. 3.3.1 beschrieben, die Spin-Bahn-Kopplung skaliert werden.

Betrachtet man zunächst die Entwicklung des axialen MAE-Parameters und der Rhombizität mit dem Wachsen der Spin-Bahn-Kopplung, dargestellt in Abb. 4.11 und Abb. 4.12, findet man einen Verlauf, der mit dem für $(\text{NBu}_4)_2[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]$ in Abb. 3.6 und Abb. 3.7 eine starke Ähnlichkeit aufweist.

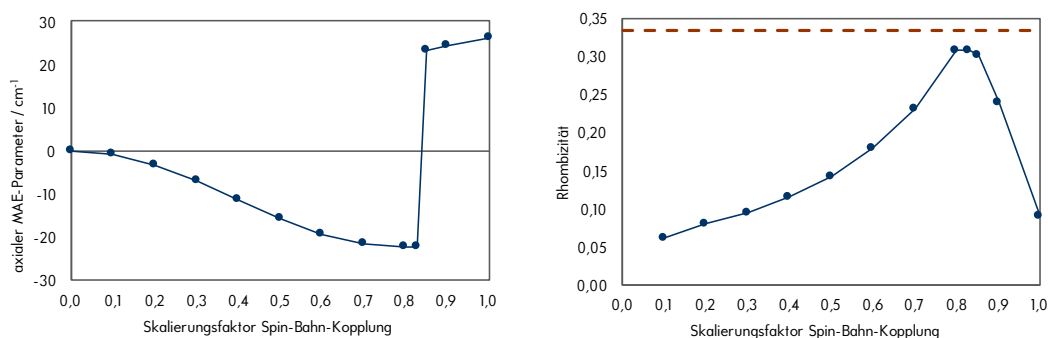


Abb. 4.11.: Axialer MAE-Parameter und Rhombizität von $[(\text{PY5Me}_2\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ mit skaliertem Spin-Bahn-Kopplung, B3LYP.

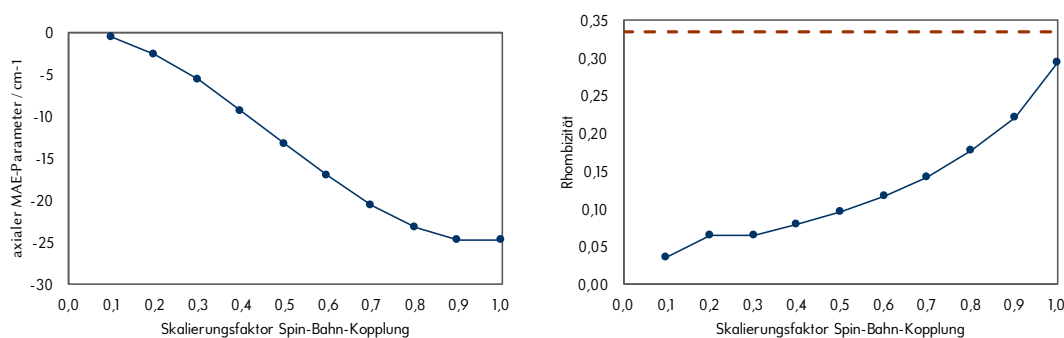


Abb. 4.12.: Axialer MAE-Parameter und Rhombizität von $[(\text{PY5Me}_2\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ mit skaliertem Spin-Bahn-Kopplung, PBE0.

Mit B3LYP wird bei kleiner Spin-Bahn-Kopplung ein negativer axialer MAE-Parameter erhalten. Mit ansteigendem Skalierungsfaktor erhöht sich die Rhombizität stetig, bis sie fast den Maximalwert 0,33 erreicht. Im weiteren Verlauf wird sie wieder kleiner, wobei der axiale MAE-Parameter am Extremwert der Rhombizität das Vorzeichen wechselt. Bei Betrachtung der in Tab. C.3 im Anhang dokumentierten Eigenwerte des MAE-Tensors stellt man ein ähnliches Verhalten wie bei $(\text{NBu}_4)_2[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]$ fest; die Eigenwerte werden mit der Spin-Bahn-Kopplung unterschiedlich schnell größer. Dies führt dazu, dass an einem gewissen Punkt der positive Eigenwert den negativen Eigenwert überholt. Je näher die beiden Eigenwerte betragsmäßig beieinanderliegen, desto

größer ist auch die Rhombizität, wodurch das Ansteigen und Sinken der Rhombizität erklärt werden kann.

Mit PBE0 zeigt sich auch ein zu $(NBu_4)_2[ReCl_4(CN)_2]$ ähnliches Verhalten. Der „Umschlagpunkt“ wird bei 100 % Spin-Bahn-Kopplung ebenfalls nicht erreicht, der Verlauf der Kurve und der in Tab. C.4 im Anhang aufgeführten Eigenwerte deutet aber darauf hin, dass ein Vorzeichenwechsel des MAE-Parameters für einen Skalierungsfaktor größer 1,0 erfolgen könnte. Rechnungen mit einem Skalierungsfaktor von 1,1 konnten allerdings nicht zur Konvergenz gebracht werden.

Für den $[(PY5Me_2Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$ -Komplex sollen nun ebenfalls Fits in 2. und 4. Ordnung der Spin-Bahn-Kopplung des axialen MAE-Parameters für PBE0 durchgeführt werden. In Abb. 4.13 ist in grün ein Fit inklusive 2. Ordnung, in blau inklusive 2. und 4. Ordnung sowie in rot gestrichelt inklusive 6. Ordnung graphisch dargestellt. Grün gestrichelt ist ein Fit in 2. Ordnung, welcher nur die ersten vier Punkte berücksichtigt. Die via 2c-DFT berechneten axialen MAE-Parameter sind durch Kreise gekennzeichnet.

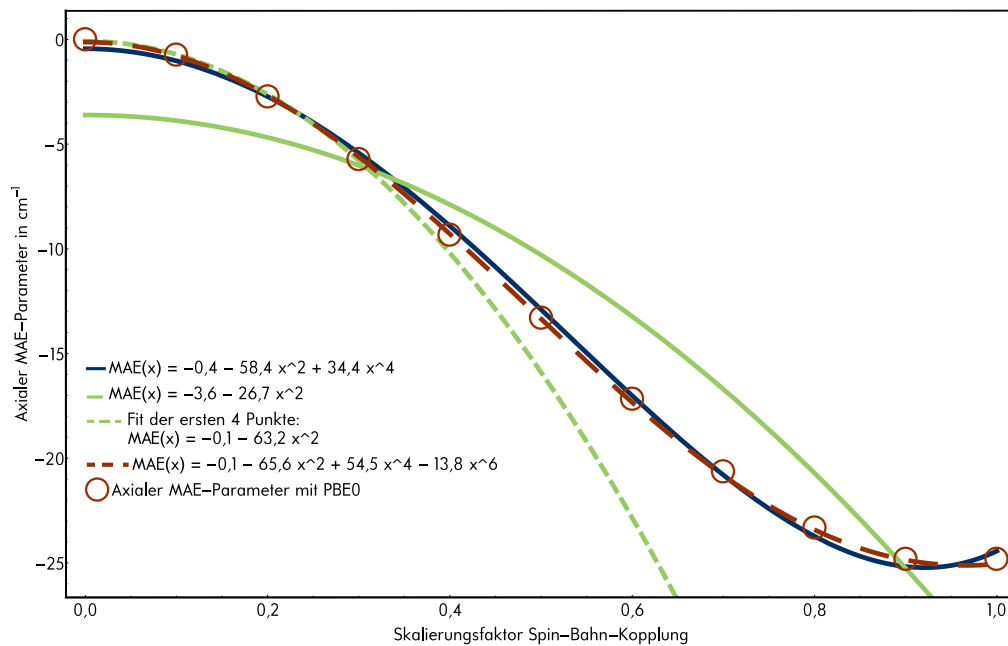


Abb. 4.13.: Graphische Auftragung der Fits für den Verlauf des axialen MAE-Parameters von $[(PY5Me_2Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$ mit skaliertem Spin-Bahn-Kopplung, PBE0.

Der mit einer durchgezogenen grünen Linie dargestellte Graph zeigt noch deutlicher als für $(NBu_4)_2[ReCl_4(CN)_2]$, dass eine Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung

allein in 2. Ordnung nicht ausreicht. Die blau dargestellte Fitkurve, die auch Beiträge 4. Ordnung enthält, beschreibt den Verlauf der berechneten Werte viel besser.

Der rot gestrichelte Graph, dessen zugrundeliegender Fit auch Beiträge 6. Ordnung mitberücksichtigt, beschreibt den Verlauf optisch etwas besser. Ob der Fit qualitativ verbessert wird, soll eine Analyse der Fits der einzelnen Tensorelemente zeigen.

Die grün gestrichelte Kurve, die den Fit der ersten vier Punkte mit der Spin-Bahn-Kopplung bis 2. Ordnung zeigt, führt zu einem axialen MAE-Parameter von -63 cm^{-1} . Im Gegensatz zu $(\text{NBu}_4)_2[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]$ konnte dieser Fit den aus sopt erhaltenen Parameter von 77 cm^{-1} weniger gut treffen.

Durch dieses Experiment konnte gezeigt werden, dass eine Berechnung der magnetischen Anisotropie, welche die Spin-Bahn-Kopplung lediglich in 2. Ordnung berücksichtigt, nicht ausreicht, um diesen Komplex zu beschreiben.

Im Folgenden sollen die **einzelnen Tensorkomponenten**, wie in Kap. 3.3.1 beschrieben, für $[(\text{PY5Me}_2\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ gefittet werden. Die graphische Darstellung der Fits ist in Abb. 4.14 exemplarisch für B3LYP gezeigt. Aus den Fitgleichungen wurden die in Schema 4.15 dargestellten Tensoren in 2. und 4. Ordnung in der Spin-Bahn-Kopplung erhalten. Aufgrund der oben genannten Beobachtungen wurde zudem auch ein Fit durchgeführt, der die Spin-Bahn-Kopplung bis zur 6. Ordnung enthält. Die so berechneten Tensoren sind in Schema 4.16 dokumentiert.

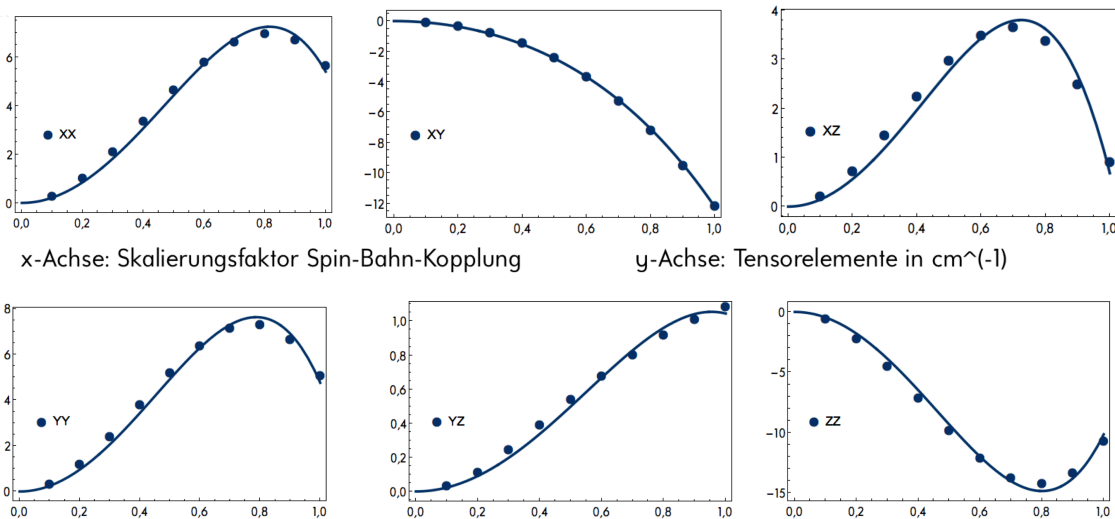


Abb. 4.14.: Fit bis 4. Ordnung in der Spin-Bahn-Kopplung der einzelnen MAE-Tensorkomponenten, B3LYP, in cm^{-1} .

2. Ordnung	4. Ordnung	Summe
$\begin{pmatrix} 21,8 & & \\ -9,1 & 14,5 & \\ 14,5 & 2,3 & -46,4 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -16,4 & & \\ -3,2 & -19,9 & \\ -13,2 & -1,3 & 36,3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 5,4 & & \\ -12,3 & 4,7 & \\ 1,3 & 1,0 & -10,1 \end{pmatrix}$
sopt		2c-DFT
$\begin{pmatrix} 30,0 & & \\ -6,5 & 34,3 & \\ 22,0 & 3,7 & -64,5 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} 5,6 & & \\ -12,2 & 5,1 & \\ 0,9 & 1,1 & -10,7 \end{pmatrix}$

Schema 4.15.: $[(PY5Me_2Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$: Tensoren 2. und 4. Ordnung in der Spin-Bahn-Kopplung und Summe der beiden sowie mit 2c-DFT und 100 % SOC berechnet, B3LYP, in cm^{-1} .

2. Ordnung	4. Ordnung	Summe
$\begin{pmatrix} 24,8 & & \\ -8,0 & 28,3 & \\ 17,3 & 2,8 & -53,1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -26,6 & & \\ -6,6 & -32,2 & \\ -23,2 & -2,9 & 58,8 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 5,6 & & \\ -12,1 & 5,1 & \\ 1,0 & 1,1 & -10,7 \end{pmatrix}$
sopt	6. Ordnung	2c-DFT
$\begin{pmatrix} 30,0 & & \\ -6,5 & 34,5 & \\ 22,0 & 3,7 & -64,5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 7,4 & & \\ 2,5 & 9,0 & \\ 6,9 & 1,2 & -16,4 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 5,6 & & \\ -12,2 & 5,1 & \\ 0,9 & 1,1 & -10,7 \end{pmatrix}$

Schema 4.16.: $[(PY5Me_2Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$: Tensoren 2., 4. und 6. Ordnung in der Spin-Bahn-Kopplung und Summe der beiden sowie mit 2c-DFT und 100 % SOC berechnet, B3LYP, in cm^{-1} .

Bei dem Fit bis zur 4. Ordnung wiederholt sich die Beobachtung, die auch schon beim Fit des axialen MAE-Parameters gemacht werden konnte: Der gefittete Tensor 2. Ordnung stimmt, anders als bei $(\text{NBu}_4)_2[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]$, nicht mit dem via *sopt* berechneten MAE-Tensor überein. Dies verbessert sich, wenn zusätzlich Effekte in 6. Ordnung berücksichtigt werden. Es wird bestätigt, dass es notwendig ist, die Spin-Bahn-Kopplung in höheren Ordnungen zur Beschreibung der magnetischen Anisotropie zu berücksichtigen.

Die Summe der gefitteten Tensoren stimmt bereits beim Fit bis zur 4. Ordnung akzeptabel mit dem aus 2c-DFT erhaltenen Tensor überein. Beim Fit bis zur 6. Ordnung wurde im Rahmen der Rundung exakt derselbe Tensor erhalten. Allerdings ändert sich der Beitrag in 4. Ordnung dadurch beträchtlich. Dies stellt den Sinn eines weiteren Parameters in 6. Ordnung in Frage, da ein solches Verhalten auf eine Überparametrisierung hinweist. Eine Betrachtung der Spin-Bahn-Kopplung in 2. und 4. Ordnung reicht demnach aus, um den Verlauf der magnetischen Anisotropie mit steigender SOC zu beschreiben.

4.4. Theoretische Experimente: Wodurch wird die Rhombizität erniedrigt?

Im Folgenden sind einige theoretische Experimente aufgeführt, in denen untersucht wurde, ob sich Änderungen an der Struktur auf das Vorzeichen von D und die Rhombizität des $[(\text{PY5Me}_2\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ -Komplexes auswirken. Alle Berechnungen der magnetischen Anisotropie wurden aus Praktikabilitätsgründen für den *high spin*-Zustand durchgeführt, da bei diesen Experimenten Tendenzen beobachtet werden sollen.

4.4.1. Geometrieoptimierung

Zunächst wurde eine Geometrieoptimierung des Komplexes vorgenommen, da ein Vergleich mit eingeschränkt optimierten Strukturen erfolgen soll und dies mit der Röntgenstruktur nicht sinnvoll ist. Die Geometrieoptimierung wurde für den *high spin*-Zustand durchgeführt und stellte sich aufgrund der Größe des Moleküls als schwierig heraus. So konnte keine Minimumstruktur gefunden werden; in Tab. C.1 im Anhang

sind die Energien der letzten 15 durchgeführten Geometrieschritte aufgelistet. Dort ist zu sehen, dass die energetisch niedriger liegenden Strukturen alle um weniger als $5 \cdot 10^{-5} E_h$ voneinander abweichen, weshalb für weitere Betrachtungen eine Struktur gewählt wurde, die sowohl eine niedrige Energie als auch niedrige Kraftkonstanten aufweist (S4-2). Durch die Größe des Moleküls bedingt liegt ein breites Tal in der Potentialfläche vor, dessen tiefster Punkt schwer zu lokalisieren ist.

Während der Geometrieoptimierung haben sich die Metall-Ligand-Abstände fast alle vergrößert, im Schnitt um etwa $0,04 \text{ \AA}$. Dies lässt sich dadurch erklären, dass das Molekül in der Gasphase nicht den gleichen Einschränkungen wie im Kristall unterliegt. Einzig der Abstand der Manganionen zu den Cyanidoliganden hat sich leicht verkleinert. Eine mögliche Erklärung ist eine geringere sterische Hinderung durch den Pentapyridinliganden, da dieser nun in einem größeren Abstand angeordnet ist. Die Winkel zwischen Metallen und Liganden haben sich nur geringfügig verändert. Die größte Änderung hat die Lage der Mn-PY5-Gruppe relativ zum $[ReCl_4(CN)_2]^{2-}$ -Kern erfahren: Der Re- N_{CN} -Mn-Winkel „knickt“ weiter ab und ist von $151,3^\circ$ auf $139,2^\circ$ gesunken. Eine ausführliche Auflistung der Strukturparameter, die sich geändert haben, ist in Tab. C.2 im Anhang aufgeführt.

Tab. 4.3.: MAE-Parameter von $[(PY5Me_2Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$, geometrieoptimiert und Röntgenstruktur, 2c-DFT, in cm^{-1}

	B3LYP	PBE0
Axialer MAE-Parameter		
Geometrieoptimiert	65,2	49,2
Röntgenstruktur	26,2	-24,8
Rhombizität		
Geometrieoptimiert	0,03	0,14
Röntgenstruktur	0,09	0,29

Die geometrieoptimierte Struktur zeigt eine höhere magnetische Anisotropie sowie eine geringere Rhombizität. Das Vorzeichen ist mit beiden Funktionalen positiv. Der Vorzeichenwechsel, der bei den PBE0-Ergebnissen beobachtet werden kann, ist ohne Aussage, da die Rhombizität der Röntgenstruktur so groß ist, dass über das Vorzeichen des axialen MAE-Parameters keine Aussage getroffen werden kann.

4.4.2. „Idealer“ Kern

Bei der Betrachtung der Geometrie, die durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde, fällt auf, dass der $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ -Kern keine exakte D_{4h} Symmetrie aufweist. In der Annahme, dass die nächste Umgebung der Metallionen ihre magnetische Anisotropie bestimmt, könnte man zu dem Schluss kommen, dass eine „ideale“, das heißt vierzählige Umgebung der ersten Koordinationssphäre die Rhombizität verringert. Dazu wurde eine Struktur generiert, die der Röntgenstruktur mit optimierten Wasserstoffatomen entspricht, in der aber kleine Änderungen am $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ -Kern vorgenommen wurden, sodass dieser eine D_{4h} -Symmetrie aufweist (**S4-3**). Im Detail bedeutet dies, dass beide Re-C-N-Winkel von 175° auf 180° vergrößert wurden. Außerdem wurden die Re-Cl-Abstände auf den kleineren der beiden Werte vereinheitlicht, d. h. zwei Abstände um $0,015 \text{ \AA}$ verringert. Die Abweichung der Cl-Re-Cl-Winkel von 180° wurde aufgehoben. In Tab. 4.4 ist der axiale MAE-Parameter sowohl der Röntgenstruktur als auch der modifizierten Struktur für die *high spin*-Konfiguration aufgeführt.

Tab. 4.4.: MAE-Parameter von $[(\text{PY5Me}_2\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$, XSA-Geometrie und „ideale“ Geometrie, *high spin*, 2c-DFT, in cm^{-1}

	B3LYP	PBE0
Axialer MAE-Parameter		
„idealer“ Kern	17,8	-23,9
Röntgenstruktur	26,2	-24,8
Rhombizität		
„idealer“ Kern	0,24	0,18
Röntgenstruktur	0,09	0,29

Verändert man ausschließlich die Geometrie des $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ -Kerns, so ändert sich die magnetische Anisotropie scheinbar unsystematisch. Der axiale MAE-Parameter nimmt für die beiden verwendeten Funktionale ab, mit PBE0 berechnet geringfügig, mit B3LYP berechnet um über 30 %. Die Vorzeichen sind weiterhin entgegengesetzt, B3LYP ergibt ein positives, PBE0 ein negatives. Die Rhombizität hingegen ändert sich stark für beide Funktionale, mit B3LYP steigt sie von 0,09 auf 0,24, mit PBE0 sinkt sie von 0,29 auf 0,18. Den größten strukturellen Unterschied in dieser künstlichen Geometrie erfahren der Mn- N_{CN} -Abstand und der Winkel, um den

die MnPY5-Gruppe abknickt: $d(Mn-N_{CN})$ erhöht sich von 2,193 Å auf 2,236 Å und $\angle(C-N-Mn)$ wird von 154,1° zu 147,7°.

Anhand dieser Rechnungen wird deutlich, dass die berechnete magnetische Anisotropie sehr empfindlich auf Strukturänderungen reagiert.

4.4.3. Gezwungen linear

Entgegen der ersten Überlegung, dass eine „fast“ C_4 -symmetrische direkte Umgebung des Rheniumions bereits ausreichen könnte, um eine niedrige Rhombizität zu erreichen, wurde in den oben gezeigten Rechnungen deutlich, dass dies nicht der Fall ist. In einem theoretischen Experiment soll die „Symmetrisierung“ einen Schritt weiter geführt werden, indem eine lineare Anordnung der Mn-NC-Re-CN-Mn-Einheit erzwungen wird. Der Grund für diese Vorgehensweise ist die Überlegung, dass die Manganionen als Ladungsträger mit den größten Einfluss auf die Abweichung der magnetischen Anisotropie von der Axialität haben könnten. In $[(PY5Me_2Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$ sorgen sie für eine trigonale Verzerrung, die wie in Kap. 3.3.2 diskutiert eine große Auswirkung auf die Rhombizität hat. In einer linearen Anordnung wären die Manganionen ebenfalls Teil einer „inneren C_4 -Einheit“.

Um eine Startstruktur mit einer linearen Anordnung zu erstellen, wurden zuerst die beiden N-C-Re-Winkel auf 180° gesetzt und anschließend die gesamte Mangan-Ligand-Einheit gedreht, sodass über die gesamte Mn-NC-Re-CN-Mn-Einheit ein 180°-Winkel vorliegt. Mithilfe des `modredundant`-Keywords in GAUSSIAN09 wurden diese Winkel dann konstant gehalten, während die Bindungsabstände zwischen diesen Atomen sowie die Position aller übrigen Atome frei optimiert wurden. Die so optimierte Struktur (S4-4) ist in Abb. 4.17 dargestellt.

Im Vergleich zur geometrieoptimierten Struktur gibt es einige Unterschiede. Auffällig ist, dass alle Re-Cl-Abstände gleich groß sind, in etwa so groß wie die kürzeren Abstände in der optimierten Struktur. Im Allgemeinen sind die Metall-Ligand-Abstände in der linearen Struktur etwas kürzer als in der geometrieoptimierten. Die Cl-Re-Cl-Winkel sind alle näherungsweise gleich, der N_{CN} -Mn- $N_{Pyridin}$ -Winkel weist ebenfalls nahezu 180° auf, allerdings kippen die axialen Pyridin-Einheiten um 27,3° in entgegengesetzte Richtungen ab. Details zu den Strukturparametern sind in Tab. C.2 im Anhang dokumentiert.

In Tab. 4.5 ist der MAE-Parameter für den *high spin*-Zustand aufgeführt.

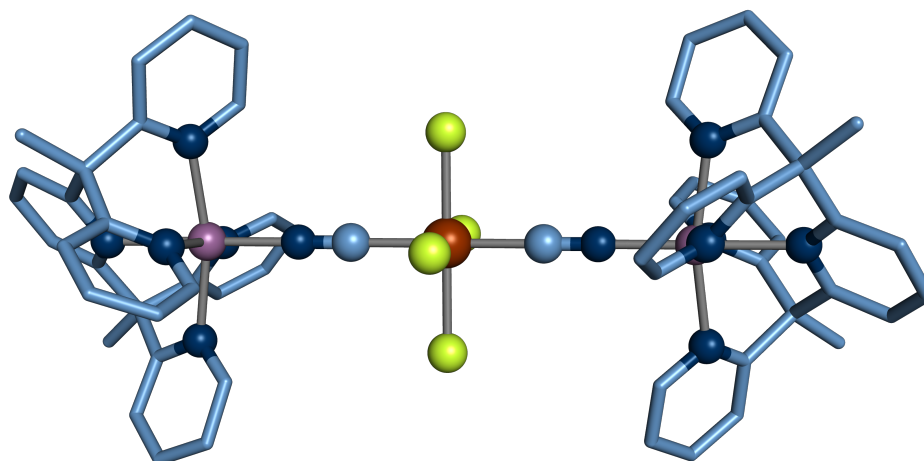


Abb. 4.17.: $[(PY5Me_2Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$ S4-4, optimierte Struktur, erzwungen lineare Mn-NC-Re-CN-Mn-Anordnung.

Tab. 4.5.: MAE-Parameter von $[(PY5Me_2Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$, erzwungen lineare Geometrie und frei optimierte Geometrie, *high spin*, 2c-DFT, in cm^{-1}

	B3LYP	PBE0
Axialer MAE-Parameter		
„Linear“	-22,2	-30,4
Geometrieoptimiert	65,2	49,2
Rhombizität		
„Linear“	0,07	0,06
Geometrieoptimiert	0,03	0,14

Zuerst ist auffällig, dass der axiale MAE-Parameter mit beiden Funktionalen negativ ist, bei einer Rhombizität von weniger als 0,1. PBE0 zeigte auch zuvor einen negativen axialen MAE-Parameter, allerdings mit einer wesentlich höheren Rhombizität; von allen mit PBE0 durchgeführten Rechnungen war hier die niedrigste Rhombizität zu beobachten. B3LYP ergab in keinem anderen theoretischen Experiment einen negativen axialen MAE-Parameter. Die Rhombizität ist hier zwar nicht die niedrigste, aber dennoch niedrig.

4.5. Zusammenfassung und Fazit

Abschließend zu diesem Kapitel kann gesagt werden, dass sich Schwierigkeiten beim Berechnen der magnetischen Anisotropie für einen derart großen Komplex ergeben haben. Die Ergebnisse reagieren sehr sensibel auf strukturelle Änderungen. Erwartungsgemäß sind die Einflüsse höherer Ordnung in der Spin-Bahn-Kopplung stark. Verschiedene Funktionale zeigten sehr unterschiedliche Resultate, woraus geschlossen werden kann, dass dieser Komplex nur schwer mit DFT-Methoden zu beschreiben ist. Erst für den erzwungen linearen Fall sind sich B3LYP und PBE0 hinsichtlich Vorzeichen und Rhombizität „einig“. Diese Struktur ist auch die einzige, bei der ein negativer MAE-Parameter bei einer Rhombizität $< 0,1$ berechnet wird. Folglich scheint eine lineare Anordnung der Mn-NC-Re-CN-Mn-Einheit von Bedeutung zu sein, um einen Komplex mit Einzelmolekülmagnetcharakter zu erhalten. In Tab. 4.6 sind nochmals die axialen MAE-Parameter, welche mit 2c-DFT unter Verwendung von B3LYP und PBE0 berechnet wurden, dokumentiert.

Um einen Endliganden zu finden, der aus der Mn-NC-Re-CN-Mn-Einheit einen Einzelmolekülmagneten macht, sollte der Fokus darauf liegen, eine lineare Anordnung derselben zu erhalten.

Tab. 4.6.: Zusammenfassung der MAE-Parameter von $[(PY5Me_2Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$, high spin, 2c-DFT, in cm^{-1}

	2c-DFT	B3LYP	PBE0
Axialer MAE-Parameter			
Röntgenstruktur	26,2	26,2	-24,8
„idealer“ Kern	17,8	17,8	-23,9
Geometrieoptimiert	65,2	65,2	49,2
„Linear“	-22,2	-22,2	-30,4
Rhombizität			
Röntgenstruktur	0,09	0,09	0,29
„idealer“ Kern	0,24	0,24	0,18
Geometrieoptimiert	0,03	0,03	0,14
„Linear“	0,07	0,07	0,06

5. $[(\text{PyMeAm}_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$: Ein neuer Endligand für Mn_2Re -Komplexe

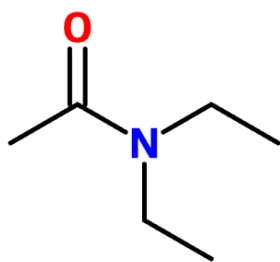


Abb. 5.1.: Diethylacetamid (DEA).

Dem Fazit des vorangegangenen Kapitels folgend ist die Zielsetzung nun, einen Endliganden zu finden, der eine lineare Anordnung der Mn-NC-Re-CN-Mn-Einheit unterstützt. In der Literatur ist eine magnetische Kette aus $(\text{DEA})_4\text{FeReCl}_4(\text{CN})_2$ (DEA = Diethylacetamid, siehe Abb. 5.1) Einheiten beschrieben, bei der ein 180° -Winkel zwischen den genannten Atomen vorhanden ist.^[50] In dieser Arbeit von Long et al. wurden Ket-

ten mit unterschiedlichen Amidliganden untersucht, wovon lediglich der oben genannte zu einer linearen Anordnung führt.

Mit den anderen Amidliganden wurde ein Fe-N-C-Winkel von 154 - 171° gefunden. Zunächst wurde untersucht, ob die Linearität auch während einer Geometrieoptimierung eines Bausteins der Kette erhalten bleibt. Anschließend wurde aufbauend auf Diethylacetamid-Einheiten ein Endligand konstruiert, der zu einem ReMn_2 -Komplex mit Einzelmolekülmagnetcharakter führt.

5.1. $[(\text{CN})(\text{DEA})_4\text{MReCl}_4(\text{CN})_2]^-$

Die Geometrie des $(\text{DEA})_4\text{FeReCl}_4(\text{CN})_2$ -Bausteins (S5-1), aus dem die magnetische Kette zusammengesetzt ist,^[50] wurde optimiert. Alle Rechnungen dieses Unterkapitels sind in der *high spin*-Konfiguration durchgeführt worden, da wie zuvor bereits in Kap. 4.4 Tendenzen beobachtet werden sollen, die auch in der *high spin*-Konfiguration eines eventuell antiferromagnetisch gekoppelten Komplexes sichtbar sind.

In Abb. 5.2 ist die Struktur aus der Röntgenstrukturanalyse gezeigt. Um eine Startstruktur zu generieren wurde das zweite Eisenatom entfernt und der äußere Cyanidoligand am Eisen um das fehlende Kohlenstoffatom ergänzt. Da der dritte Cyanidoligand nicht Teil eines Kettengliedes ist, sondern formal zum nächsten gehört, wird er in der Bezeichnung des Bausteins nicht erwähnt. Bei der Berechnung ist allerdings wichtig, diesen dritten Cyanidoliganden zu berücksichtigen, da ansonsten die Koordinati-

onsumgebung unvollständig ist. In Abb. 5.3 ist die optimierte Struktur zu sehen: Die Amidliganden neigen sich in Richtung Rheniumion, die lineare Anordnung der Metalle und Cyanidoliganden bleibt aber bestehen.

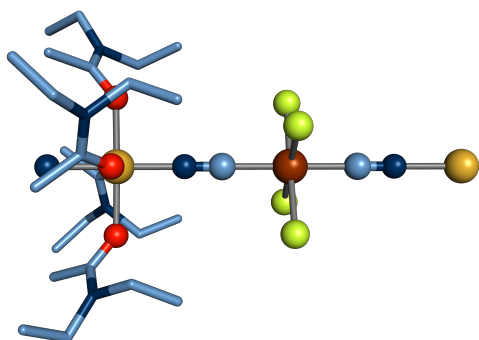


Abb. 5.2.: Röntgenstruktur von $(\text{DEA})_4\text{FeReCl}_2(\text{CN})_2$.^[50]

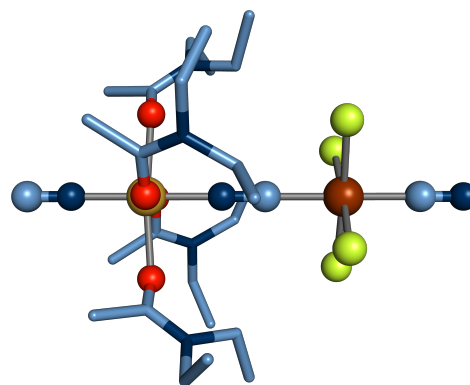


Abb. 5.3.: Geometrieoptimierte Struktur von $[(\text{CN})(\text{DEA})_4\text{FeReCl}_4(\text{CN})_2]^-$ S5-1.

Aufgrund der Elektronenkonfiguration des Fe(II)-Ions kann keine magnetische Anisotropie mit DFT berechnet werden, da es ein Bahnmoment ungleich null besitzt, welches zu einem Beitrag erster Ordnung in der Spin-Bahn-Kopplung führt, der durch eine einzelne Determinante nicht erfasst werden kann.

Stattdessen wurde ein Mn(II)-Ion eingesetzt, das im *high spin*-Zustand eine Elektronenkonfiguration von $3d^5$ besitzt. Am resultierenden $[(\text{CN})(\text{DEA})_4\text{MnReCl}_4(\text{CN})_2]^-$ -Komplex (S5-2) wurde eine Geometrieoptimierung durchgeführt und anschließend die magnetische Anisotropie berechnet. In Abb. 5.4 ist der $[(\text{CN})(\text{DEA})_4\text{MReCl}_4(\text{CN})_2]^-$ -Komplex mit $\text{M}=\text{Mn}$ dem gleichen Komplex mit $\text{M}=\text{Fe}$ gegenübergestellt. Die Amidliganden ordnen sich beim Mangankomplex etwas anders an, die M-NC-Re-Anordnung ist aber weiterhin linear. Die Metall-Ligand-Abstände ändern sich kaum.

Von diesem Komplex ist eine Berechnung der magnetischen Anisotropie möglich. In Tab. 5.1 ist der axiale MAE-Parameter sowie die Rhombizität aufgeführt. Wie zuvor bei Re(IV)-Komplexen beobachtet, ist der über *sopt* berechnete MAE-Parameter betragsmäßig größer als der über 2c-DFT berechnete. Mit beiden verwendeten Methoden und Funktionalen ergibt sich eine Rhombizität von (nahezu) null. Das Molekül besitzt mit einer Toleranz von $0,3 \text{ \AA}$ eine C_4 -Symmetrie, was eine niedrige Rhombizität erwarten lässt.

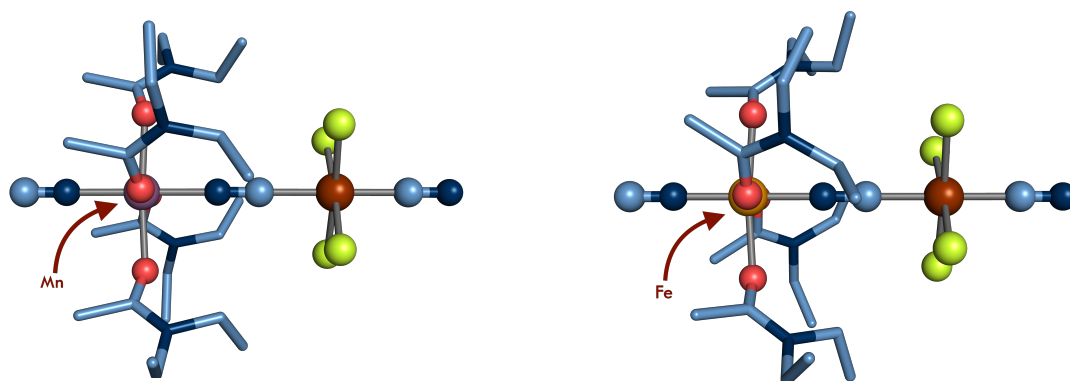


Abb. 5.4.: Vergleich der optimierten Strukturen von $[(CN)(DEA)_4MReCl_4(CN)_2]^-$ mit $M=Mn$ (S5-2) links, $M=Fe$ (S5-1) rechts.

Tab. 5.1.: MAE-Parameter von $[(DEA)_4MnReCl_4(CN)_2]$, high spin, in cm^{-1}

	B3LYP	PBE0
Axialer MAE-Parameter		
2c-DFT	-36,6	-36,5
sopt	-56,9	-45,8
Rhombizität		
2c-DFT	0,01	0,00
sopt	0,00	0,01

Der modifizierte Baustein einer magnetischen Kette $[(\text{DEA})_4\text{MnReCl}_4(\text{CN})_2]$ zeigt eine lineare Anordnung der Mn-NC-Re-Einheit, eine Vorzugsachse der Magnetisierung und eine sehr niedrige Rhombizität. Dies legt nahe, von dieser Ligandenanordnung ausgehend einen Endliganden zu entwerfen, der Teil eines Komplexes mit Einzelmolekülmagnetcharakter ist.

5.2. Konstruktion eines Endliganden mit vier Diethylacetamid-Einheiten

Inspiziert von $[(\text{DEA})_4\text{MReCl}_4(\text{CN})_2]$ und seiner linearen M-NC-Re-Anordnung wurden Endliganden entworfen, die ebenfalls eine lineare Anordnung ermöglichen sollen, dabei aber eine Oligomerisierung und Kettenbildung verhindern. Als Mittelpunkt des Liganden wurde Pyridin gewählt, welches diese Funktion bereits im Endliganden des $[(\text{PY5Me}_2\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ -Komplexes erfüllt hat.

5.2.1. $[(\text{Py}(\text{DEA})_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4\text{CN}_2]^{2+}$

Als Vorarbeit zur Konstruktion eines Endliganden soll ein Mn_2Re -Komplex untersucht werden, bei dem die Manganionen mit vier DEA- und einer Pyridineinheit umgeben sind. Dabei gibt es im wesentlichen zwei Anordnungen, die sich hinsichtlich der Lage der Pyridinringe zueinander unterscheiden: „senkrecht“ (S5-3) und „parallel“ (S5-4). Der maßgebliche Unterschied der Strukturen ist in Abb. 5.5 dargestellt. Eine parallele Anordnung ermöglicht maximal eine zweizählige Symmetrie, eine senkrechte Anordnung eine vierzählige.

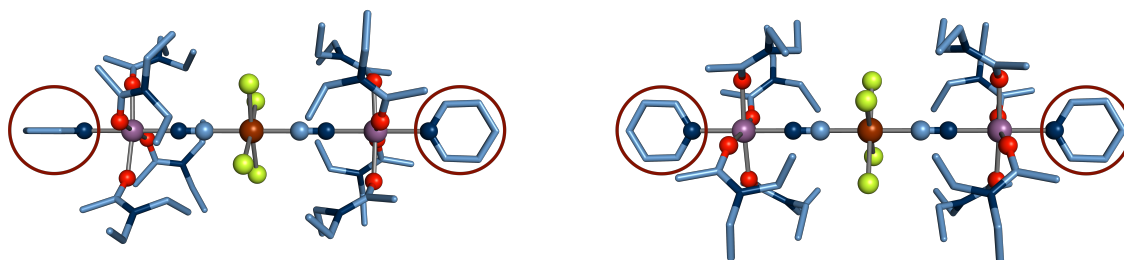


Abb. 5.5.: $[(\text{Py}(\text{DEA})_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4\text{CN}_2]^{2+}$, S_4 = „senkrecht“ (S5-3) und C_{2h} = „parallel“ (S5-4).

Es wurden Startgeometrien mit einer S_4 - bzw. C_{2h} -Symmetrie erstellt, die beide einer Geometrieoptimierung unterzogen wurden. Aufgrund von Konvergenzproblemen wurde die Optimierung skalarrelativistisch mit ZORA und dem entsprechenden Basissatz durchgeführt. Bis auf die Anordnung der Pyridinringe gleichen sich die Strukturen sehr. Die Chloridoliganden sind bei der „parallelen“ Struktur nahezu auf einer Ebene angeordnet, bei der „senkrechten“ liegen sie leicht ober- bzw. unterhalb. Die anfänglich vorgegebenen Symmetrien werden nahezu beibehalten: Der „senkrechte“ Komplex ist mit einer Toleranz von $0,01 \text{ \AA}$ S_4 -, der „parallele“ mit einer Toleranz von $0,1 \text{ \AA}$ C_{2h} -symmetrisch.

Magnetische Anisotropie

So ähnlich die Strukturen sind, so deutlich unterscheiden sie sich hinsichtlich der magnetischen Anisotropie, insbesondere der Rhombizität. Die Ergebnisse, die mit 2c-DFT und *sopt* erhalten wurden, sind in Tab. 5.2 aufgeführt. Der absolute Wert des axialen MAE-Parameter ist sowohl mit B3LYP als auch mit PBE0 berechnet jeweils sehr ähnlich für beide Strukturen.

Tab. 5.2.: MAE-Parameter von $[(Py(DEA)_4Mn)_2ReCl_4CN_2]^{2+}$, S_4 und C_{2h} , in cm^{-1} .

	2c-DFT		<i>sopt</i>	
	B3LYP	PBE0	B3LYP	PBE0
Axialer MAE-Parameter in cm^{-1}				
„senkrecht“ S_4	-29,8	-32,8	-77,6	-59,6
„parallel“ C_{2h}	36,9	34,2	-77,3	-59,2
Rhombizität				
„senkrecht“ S_4	0,00	0,00	0,00	0,00
„parallel“ C_{2h}	0,18	0,28	0,18	0,19

Der große Unterschied der beiden Strukturen liegt in der Rhombizität. Während die „senkrechte“ Struktur mit allen Methoden berechnet gar keine Rhombizität aufweist, was man aufgrund der Symmetrie auch erwarten würde, wurde für die „parallele“ Struktur eine ziemlich hohe Rhombizität von mehr als 0,18 erhalten. Mit *sopt* ist das Vorzeichen des axialen MAE-Parameters negativ, mit 2c-DFT wurde ein negatives Vorzeichen für die „senkrechte“ und ein positives Vorzeichen für die „parallele“

Struktur berechnet. Dieses Ergebnis unterstreicht ebenso die zuvor bereits gemachte Beobachtung, dass nicht nur die unmittelbare Umgebung des Rheniumions großen Einfluss auf seine magnetische Anisotropie nimmt.

5.2.2. „Kleiner“ Ligand PyAm₄

Um aus den fünf „Einzelteilen“ einen zusammenhängenden Endliganden zu formen, wurde an das Pyridin jeweils in *ortho*-Position eine Methyleneinheit gesetzt, an die wiederum zwei Amideinheiten geknüpft wurden, sodass ein fünfzähliger Ligand, der „kleine“ Ligand 3,3'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(N1,N1,N5,N5-tetraethylpentandiamid), abgekürzt PyAm₄, gebildet wird, der in Abb. 5.6 gezeigt ist.

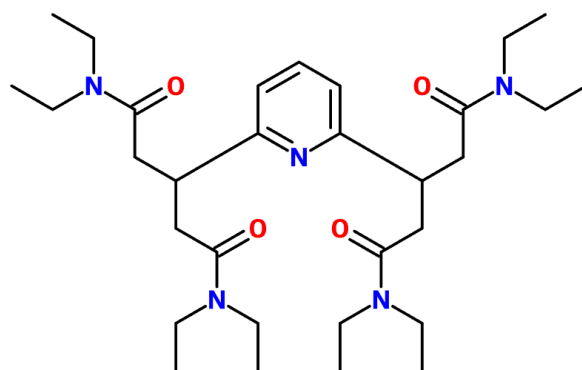


Abb. 5.6.: 3,3'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(N1,N1,N5,N5-tetraethylpentandiamid) (PyAm₄).

Setzt man diesen Liganden als Endliganden eines $[\text{Mn}_2 - \text{ReCl}_4(\text{CN})_2]$ -Komplexes ein, ergibt sich nach einer Geometrieoptimierung die in Abb. 5.7 gezeigte Geometrie (S5-5). Als Startgeometrie wurde eine lineare Anordnung der Mn-CN-Re-CN-Mn-Einheit gewählt.

Im Laufe der Geometrieoptimierung bleibt der Winkel nicht bei 180° , wie es zuvor beim $[(\text{Py}(\text{DEA})_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ -Komplex beobachtet wurde. Stattdessen entsteht ein Re-N_{CN}-Mn-Winkel von $157,4^\circ$ bzw. $160,0^\circ$. Vergleicht man diesen Komplex mit $[(\text{PY5Me}_2\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$, so gleicht der Winkel dem der Röntgenstruktur ($151,3^\circ$), aber nicht der geometrieoptimierten Struktur, deren Winkel mit $139,2^\circ$ noch spitzer ist.

Vergleicht man die Metall-Ligand-Abstände von $[(\text{PyAm}_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ mit der geometrieoptimierten Struktur von $[(\text{PY5Me}_2\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$, so ähneln sich diese weitestgehend. Die äquatorialen Pyridinliganden des PY5-Komplexes weisen

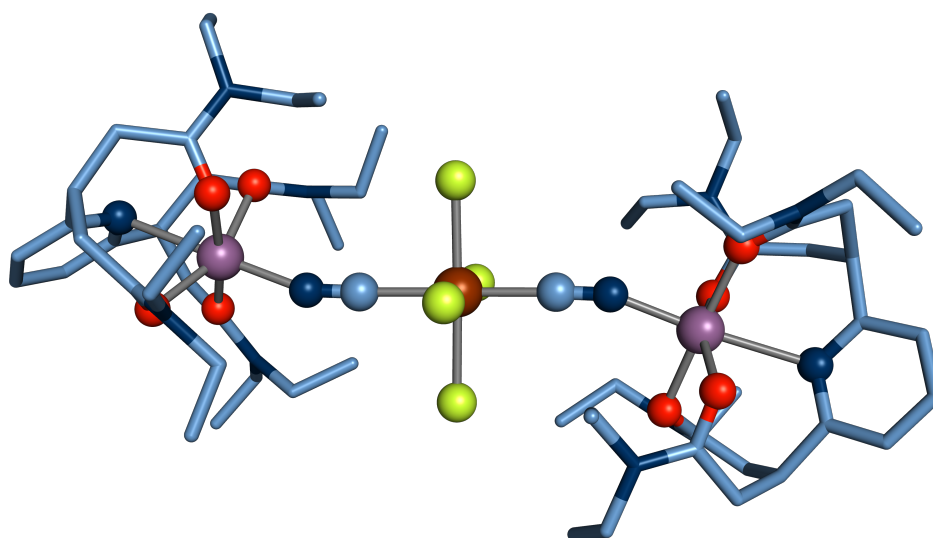


Abb. 5.7.: $[(PyAm_4Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$ -Komplex S5-5.

einen etwas größeren Abstand (alternierend 2,247 Å und 2,273 Å) auf als die $O_{Amid}-Mn$ -Abstände (2,084-2,135 Å) in diesem Komplex. Einen größeren Unterschied gibt es beim Abstand zwischen dem axialen Pyridin und dem Manganion: dieser vergrößert sich von 2,285 Å auf gemittelt 2,615 Å in $[(PyAm_4Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$. Dieser Abstand beträgt im $[(Py(DEA)_4Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$ -Komplex 2,279 Å. Durch Spannung im Liganden wird also ein unnatürlich großer Metall-Ligand-Abstand erzeugt.

Magnetische Anisotropie

In Tab. 5.3 werden die MAE-Parameter des $[(PyAm_4Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$ -Komplexes mit denen des $[(PY5Me_2Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$ -Komplexes in der Röntgenstruktur verglichen.

Der axiale MAE-Parameter ist jeweils von etwa der gleichen absoluten Größe. Die Rhombizität aus den Rechnungen mit *sopt* ist für beide Komplexe etwa gleich. Die über 2c-DFT berechnete Rhombizität hat sich bereits bei $[(PY5Me_2Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$ mit B3LYP und PBE0 unterschieden. Bei $[(PyAm_4Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$ findet man diesen Unterschied ebenso, wobei das Verhältnis umgekehrt ist: Mit PBE0 wird eine kleinere Rhombizität erhalten als mit B3LYP. Mit beiden Funktionalen wird ein negatives Vorzeichen für den axialen MAE-Parameter erhalten.

Die magnetische Anisotropie dieses Komplexes soll nicht weiter untersucht werden, da das Ziel, einen Endliganden zu finden, der eine lineare Anordnung der Mn-NC-

Tab. 5.3.: MAE-Parameter von $[(\text{PyAm}_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ in cm^{-1}

		B3LYP	PBE0
Axialer MAE-Parameter in cm^{-1}			
2c-DFT	PyAm ₄	-27,0	-30,6
	PY5Me	26,2	-24,8
sopt	PyAm ₄	-86,7	-65,4
	PY5Me	-104,7	-77,3
Rhombizität			
2c-DFT	PyAm ₄	0,26	0,16
	PY5Me	0,09	0,29
sopt	PyAm ₄	0,05	0,05
	PY5Me	0,05	0,04

Re-CN-Mn-Einheit zulässt, mit dem „kleinen“ PyAm₄-Liganden nicht erreicht wurde. Stattdessen soll die Suche nach einem geeigneten Liganden fortgesetzt werden.

5.2.3. „Großer“ Ligand PyMeAm₄

Der Annahme folgend, dass der Grund für die nicht-lineare Anordnung mit dem „kleinen“ Liganden darin besteht, dass dieser nicht ausreichend Flexibilität gewährt, wurde ein weiterer, „größerer“ Ligand 4,4'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(N1,N1,N7,N7-tetraethylheptandiamid), abgekürzt PyMeAm₄, konstruiert, bei dem pro Amidrest eine weitere Methyleneinheit eingefügt wurde, wie in Abb. 5.8 gezeigt ist. Dadurch sollte eine weniger eingeschränkte Anordnung der Amidreste um das Mn-Ion möglich sein, was im Idealfall zu einer linearen Anordnung der Metalle führt.

In der Tat bleibt die Mn-NC-Re-CN-Mn-Anordnung während einer Geometrieoptimierung eines $[(\text{PyMeAm}_4\text{Mn}_2)_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]$ -Komplexes linear. Ob die lineare Anordnung zur Folge hat, dass der Komplex Eigenschaften eines Einzelmolekülmagneten aufweist, soll nun untersucht werden.

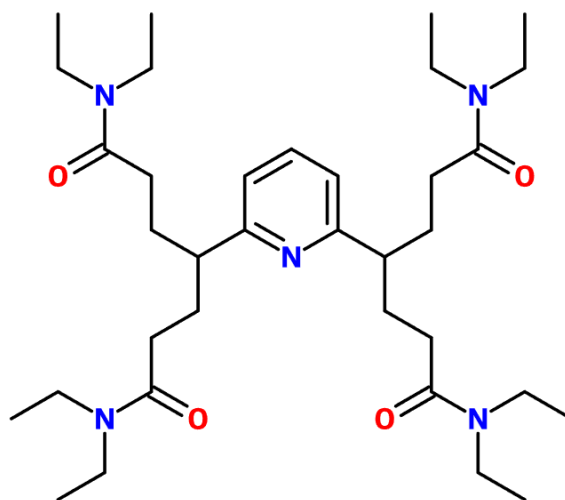


Abb. 5.8.: 4,4'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(N1,N1,N7,N7-tetraethylheptandiamid) (PyMeAm₄).

5.3. $[(PyMeAm_4Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$

Die zwei möglichen Anordnungen der PyMeAm₄-Liganden zueinander, nämlich „parallel“ und „senkrecht“, sollen im Folgenden separat behandelt werden.

„Parallele“ Anordnung der Pyridingruppen - C_{2h} -Symmetrie

Die optimierte Struktur der „parallelen“ Anordnung (S5-6), gezeigt in Abb. 5.9, weist eine Symmetrie von annähernd C_{2h} auf (Toleranz 0,01 Å). Die Mn-NC-Re-CN-Mn-Einheit ist linear, auch der $N_{Pyridin}$ -Mn- N_{CN} -Winkel beträgt 180°. Im Vergleich zu $[(Py(DEA)_4Mn)_2ReCl_4CN_2]^{2+}$ sind die Re-Cl-Abstände nicht alle gleich lang, sondern alternieren zwischen 2,430 Å und 2,418 Å. Bei $[(PY5Me_2Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$ war ähnliches zu beobachten. Die Re-CN-Abstände sind 0,023 Å länger, die CN-Mn-Abstände dafür 0,033 Å kürzer. Der Abstand der Amide zu den Manganionen ist hier ebenfalls alternierend, ebenso die N_{CN} -Mn- O_{Amid} -Winkel, die größer als bei $[(Py(DEA)_4Mn)_2ReCl_4CN_2]^{2+}$ sind. Die N_{CN} -Mn- N_{Amid} -Winkel alternieren ebenso, bei diesem Komplex sind sie allerdings wesentlich größer: Während sie in $[(Py(DEA)_4Mn)_2ReCl_4CN_2]^{2+}$ zwischen 80,6° und 68,2° abgewechselt haben, wechseln sie hier zwischen 89,8° und 85,7°.

Ein weiterer Unterschied besteht im Mn- $N_{Pyridin}$ -Abstand: Dieser wird durch den Platzbedarf des großen Liganden deutlich größer, von 2,279 Å zu 2,930 Å.

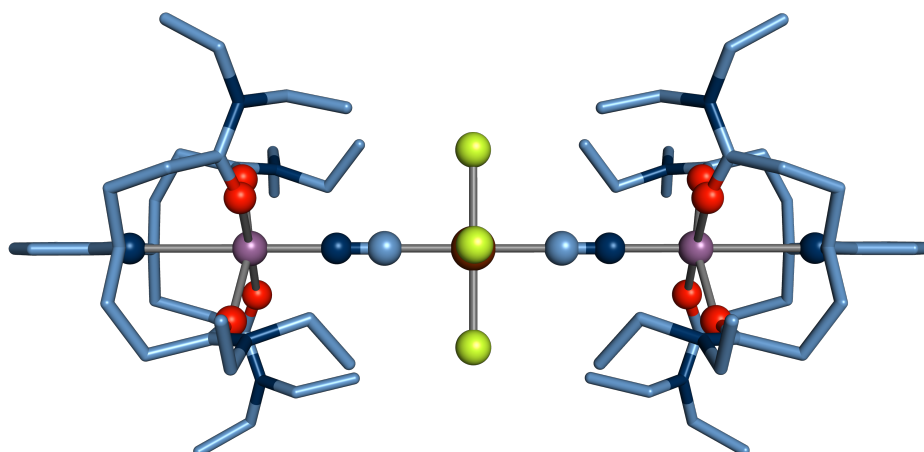


Abb. 5.9.: $[(\text{PyMeAm}_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ „parallel“ S5-6.

„Senkrechte“ Anordnung der Pyridingruppen - S_4 -Symmetrie

Eine Optimierung der „senkrechten“ Startstruktur führt zu der in Abb. 5.10 dargestellten Geometrie (S5-7), die der der „parallelen“ Anordnung sehr ähnlich ist. Der größte Unterschied besteht, neben der um 90° gedrehten Anordnung des Liganden, im Mn-N_{Pyridin}-Abstand, der hier 0,047 Å kürzer ist, und in einem regelmäßigen Abstand der Chloridoliganden.

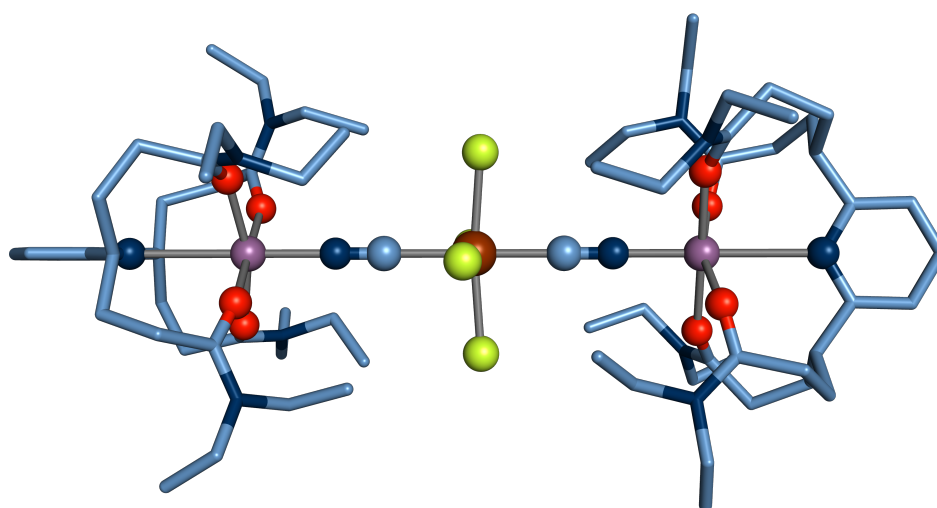


Abb. 5.10.: $[(\text{PyMeAm}_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ „senkrecht“ S5-7.

Magnetische Anisotropie beider Geometrien

Um diese beiden strukturell sehr ähnlichen Komplexe weiter zu vergleichen, wurde die magnetische Anisotropie für den *high spin*-Zustand berechnet.

Tab. 5.4.: MAE-Parameter von $[(PyMeAm_4Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$ in beiden Geometrien, *high spin*, in cm^{-1} .

	„parallel“		„senkrecht“	
	B3LYP	PBE0	B3LYP	PBE0
Axialer MAE-Parameter				
2c-DFT	-20,78	-25,66	-28,73	-32,02
sopt	-118,67	-91,61	-84,09	-64,15
Rhombizität				
2c-DFT	0,08	0,04	0,00	0,00
sopt	0,04	0,05	0,00	0,00

Es wird durchweg ein negativer axialer MAE-Parameter erhalten, was eine Vorzugsachse der magnetischen Anisotropie bedeutet. Die durch sopt berechneten Parameter sind wie zuvor schon beobachtet wesentlich größer als die durch 2c-DFT berechneten, was vermutlich durch das Fehlen höherer Ordnungen in der Spin-Bahn-Kopplung zu erklären ist; entsprechende Untersuchungen sollen im weiteren Verlauf beschrieben werden. Sowohl die „parallele“ als auch die „senkrechte“ Anordnung weisen jeweils ähnliche Parameter auf, wobei die Trends für sopt und 2c-DFT entgegengesetzt sind: Mit 2c-DFT ist der Parameter der „senkrechten“ Struktur größer, mit sopt der der „parallelen“ Struktur. Der Unterschied beträgt jeweils etwa 40 %.

Die Rhombizität der „senkrechten“ Struktur, die in einer S_4 -Symmetrie vorliegt, ist wie erwartet null. Die „parallele“ Struktur, die nur eine annähernde C_{2h} -Symmetrie aufweist, zeigt eine Rhombizität der magnetischen Anisotropie zwischen 0,04 und 0,08, sowohl mit sopt als auch 2c-DFT. Dadurch erfüllt die „senkrechte“ Struktur den Anspruch an eine niedrige Rhombizität besser, weshalb alle weiteren Untersuchungen des Komplexes an dieser Struktur vorgenommen werden sollen. Diese soll im Folgenden daher alleine als $[PyMeAm_4Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$ bezeichnet werden.

5.3.1. Spinhamiltonparameter des „senkrechten“ $[(\text{PyMeAm}_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ -Komplexes

Für $[(\text{PyMeAm}_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ mit „senkrechter“ Anordnung der Pyridinliganden sollen nun wieder folgende Spinhamiltonparameter berechnet werden: Heisenbergkopplungskonstanten, anisotroper Austausch und MAE-Einzelionentensoren, sowohl mit *sopt* als auch mit 2c-DFT. Die Orientierung des Gesamspins der Spinzentren in den *broken symmetry*-Konfigurationen wird mit U für *spin up* bzw. D für *spin down* angegeben; das Rheniumion wird mit dem mittleren Buchstaben dargestellt. Die Konfiguration UDU beschreibt also *spin up* an den Manganzentren und *spin down* am Rheniumzentrum. Entsprechend werden auch die Ziffern 1 und 3 zur Beschreibung der Manganzentren und 2 zur Beschreibung des Rheniumzentrums eingesetzt. An Mn(II) wird ein Gesamspin von $S = 5/2$ und an Re(IV) ein Gesamspin von $S = 3/2$ angenommen.

Kopplungskonstanten und anisotroper Austausch

Bei diesem Komplex kann ebenso aufgrund der Symmetrie davon ausgegangen werden, dass die Kopplungskonstanten zwischen beiden Manganzentren und dem Rheniumzentrum jeweils gleich sind. Die Austauschkopplung zwischen den beiden Manganzentren ist sehr klein und wird deshalb als null angenommen. Die Berechnung erfolgt gemäß der in Kap. 4.2 dargelegten Vorgehensweise, da sich $[(\text{PY5Me}_2\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ und $[(\text{PyMeAm}_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ hinsichtlich ihrer Darstellung über Spinhamiltonparameter gleichen.

Mit Hilfe von **1c-DFT**-Methoden wurde eine Kopplungskonstante von $J = -15,7 \text{ cm}^{-1}$ mit B3LYP und $J = -14,4 \text{ cm}^{-1}$ mit PBE0 berechnet. In Schema 5.11 sind die Tensoren des anisotropen Austauschs aufgeführt. Anders als bei $[(\text{PY5Me}_2\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ sind \mathbf{D}_{12} und \mathbf{D}_{23} nicht identisch, was mit der unterschiedlichen Symmetrie der Komplexe zusammenhängt.

Über **2c-DFT** wurde mit B3LYP $J = -15,1 \text{ cm}^{-1}$ und mit PBE0 $J = -14,1 \text{ cm}^{-1}$ berechnet. Der anisotrope Austausch ist in Schema 5.12 dokumentiert.

\mathbf{D}_{12} $\begin{pmatrix} -0,091 & & \\ -0,025 & 0,086 & \\ 0,000 & 0,000 & 0,005 \end{pmatrix}$	B3LYP	\mathbf{D}_{23} $\begin{pmatrix} 0,086 & & \\ 0,025 & -0,091 & \\ 0,000 & 0,000 & 0,005 \end{pmatrix}$
\mathbf{D}_{12} $\begin{pmatrix} -0,055 & & \\ -0,014 & 0,049 & \\ 0,000 & 0,000 & 0,006 \end{pmatrix}$	PBE0	\mathbf{D}_{23} $\begin{pmatrix} 0,049 & & \\ 0,014 & -0,055 & \\ 0,000 & 0,000 & 0,006 \end{pmatrix}$

Schema 5.11.: Anisotroper Austausch von $[(PyMeAm_4Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$, *sopt*, in cm^{-1} .

\mathbf{D}_{12} $\begin{pmatrix} 0,154 & & \\ 0,028 & -0,059 & \\ -0,004 & -0,002 & -0,094 \end{pmatrix}$	B3LYP	\mathbf{D}_{23} $\begin{pmatrix} -0,061 & & \\ -0,036 & 0,154 & \\ -0,003 & -0,006 & -0,093 \end{pmatrix}$
\mathbf{D}_{12} $\begin{pmatrix} 0,084 & & \\ 0,017 & -0,038 & \\ -0,001 & 0,000 & -0,046 \end{pmatrix}$	PBE0	\mathbf{D}_{23} $\begin{pmatrix} -0,039 & & \\ -0,018 & 0,084 & \\ 0,000 & -0,001 & -0,045 \end{pmatrix}$

Schema 5.12.: Anisotroper Austausch von $[(PyMeAm_4Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$, *2c-DFT*, in cm^{-1} .

Einzelionentensoren

Um die Einzelionentensoren zu berechnen, wurde die gleiche Vorgehensweise wie bei $[(\text{PY5Me}_2\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ angewandt, indem über die EIT der BS-Konfigurationen UUU, UDU, UUD und DUU gemittelt wurde. In den Schemata 5.13, 5.14, 5.15 und 5.16 sind die Ergebnisse aus *sopt* und 2c-DFT aufgeführt, jeweils mit B3LYP und PBE0 berechnet.

EIT von Re	EIT von Mn1	EIT von Mn2
$\begin{pmatrix} 25,3 \\ 0,0 & 25,3 \\ 0,0 & -0,0 & -50,6 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,0 \\ 0,0 & 0,0 \\ 0,0 & 0,0 & 0,1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,0 \\ 0,1 & 0,0 \\ 0,0 & 0,0 & 0,1 \end{pmatrix}$
Summe der EIT	Additivität: 0,10	Gesamttensor
$\begin{pmatrix} 25,3 \\ 0,0 & 25,3 \\ 0,0 & 0,0 & -50,6 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} 28,1 \\ 0,0 & 28,1 \\ 0,0 & 0,0 & -56,2 \end{pmatrix}$

Schema 5.13.: EIT von $[(\text{PyMeAm}_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ mit B3LYP gemittelt über alle BS-Konfigurationen, *sopt*, in cm^{-1} .

EIT von Re	EIT von Mn1	EIT von Mn2
$\begin{pmatrix} 19,8 \\ 0,0 & 19,8 \\ 0,0 & 0,0 & -39,6 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,0 \\ -0,1 & 0,0 \\ 0,0 & 0,0 & 0,1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,0 \\ 0,1 & 0,0 \\ 0,0 & 0,0 & 0,1 \end{pmatrix}$
Summe der EIT	Additivität: 0,08	Gesamttensor
$\begin{pmatrix} 19,8 \\ 0,0 & 19,7 \\ 0,0 & 0,0 & -39,5 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} 21,4 \\ 0,0 & 21,4 \\ 0,0 & 0,0 & -42,8 \end{pmatrix}$

Schema 5.14.: EIT von $[(\text{PyMeAm}_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ mit PBE0 gemittelt über alle BS-Konfigurationen, *sopt*, in cm^{-1} .

Betrachtet man die Tensoren, die über Störungstheorie 2. Ordnung berechnet wurden, so ergeben sich axiale Tensoren an den Rheniumionen und sehr kleine Beiträge der Manganionen. Die mit PBE0 berechneten Tensoren weisen dabei größere Tensor-elemente als die mit B3LYP berechneten auf.

EIT von Re	EIT von Mn1	EIT von Mn2
$\begin{pmatrix} 10,0 \\ 0,0 & 10,0 \\ 0,3 & 0,3 & -20,0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,2 \\ -0,1 & 0,2 \\ 0,0 & 0,0 & -0,4 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,2 \\ 0,1 & 0,2 \\ 0,0 & 0,0 & -0,3 \end{pmatrix}$
Summe der EIT	Additivität: 0,04	Gesamttensor
$\begin{pmatrix} 10,3 \\ 0,0 & 10,3 \\ 0,3 & 0,3 & -20,6 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} 9,9 \\ -0,1 & 9,9 \\ 0,3 & 0,3 & -19,8 \end{pmatrix}$

Schema 5.15.: EIT von $[(PyMeAm_4Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$ mit B3LYP gemittelt über alle BS-Konfigurationen, 2c-DFT, in cm^{-1} .

EIT von Re	EIT von Mn1	EIT von Mn2
$\begin{pmatrix} 10,9 \\ 0,0 & 10,9 \\ 0,1 & 0,1 & -21,8 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,1 \\ 0,0 & 0,1 \\ 0,00 & 0,0 & -0,2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,1 \\ 0,1 & 0,1 \\ 0,0 & 0,0 & -0,2 \end{pmatrix}$
Summe der EIT	Additivität: 0,03	Gesamttensor
$\begin{pmatrix} 11,1 \\ 0,0 & 11,1 \\ 0,1 & 0,1 & -22,2 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} 10,8 \\ 0,0 & 10,9 \\ 0,1 & 0,1 & -21,7 \end{pmatrix}$

Schema 5.16.: EIT von $[(PyMeAm_4Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$ mit PBE0 gemittelt über alle BS-Konfigurationen, 2c-DFT, in cm^{-1} .

<i>strong exchange limit</i> , $S = 7/2$	inkl. Beimischung höherer Multipletts
$\begin{pmatrix} 0,450 & & \\ 0,000 & 0,450 & \\ 0,0,14 & 0,015 & -0,900 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,486 & & \\ 0,000 & 0,487 & \\ 0,015 & 0,016 & -0,973 \end{pmatrix}$
$D = -1,350 \text{ cm}^{-1}$, $E/ D = 0,00$	$D = -1,460 \text{ cm}^{-1}$, $E/ D = 0,00$
<i>strong exchange limit</i> , $S = 13/2$	2c-DFT UUU, $S = 13/2$
$\begin{pmatrix} 0,273 & & \\ -0,002 & 0,273 & \\ 0,007 & 0,007 & -0,546 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,245 & & \\ -0,001 & 0,245 & \\ 0,008 & 0,008 & -0,490 \end{pmatrix}$
$D = -0,819 \text{ cm}^{-1}$, $E/ D = 0,00$	$D = 0,737 \text{ cm}^{-1}$, $E/ D = 0,00$

Schema 5.17.: ZFS-Tensoren aus *spin*h für $[(\text{PyMeAm}_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$, B3LYP, in cm^{-1} .

Bei den Ergebnissen aus **2c-DFT** finden sich etwas größere Beiträge der Manganionen; verglichen mit dem Beitrag der Rheniumionen sind sie aber immer noch sehr klein. Der Einzelionentensor des Rheniumzentrums weist immer noch eine nahezu perfekte Axialität auf.

Das Additivitätskriterium ist bei den *sopt*-Tensoren nahe an oder auf der Grenze von 0,1, sodass die Additivität aber noch als gut bezeichnet werden kann. Über 2c-DFT berechnet ergibt sich eine Additivität von 0,03 bzw. 0,04.

5.3.2. Exakte Diagonalisierung via *spin*h

Um aus den berechneten Parametern einen Gesamt-ZFS-Tensor zu erhalten, wurde analog zu Kap. 4.2.1 vorgegangen. Da die Heisenbergkopplungsparameter nahezu identisch sind, ergibt sich auch ein nahezu identisches Heisenbergspektrum mit einem $S = 7/2$ Grundzustand. Die verschiedenen ZFS-Tensoren sind in Schema 5.17 aufgeführt. Es wird wie zuvor das *strong exchange limit* mit der störungstheoretischen Beimischung höherer Multipletts verglichen sowie der Tensor aus dem *strong exchange limit* für den $S = 13/2$ -Zustand mit dem Tensor einer *high spin* (UUU) Rechnung.

Die Beimischung höherer Multipletts verändert die Gestalt des Tensors nicht, sondern erhöht geringfügig den Betrag der Tensorelemente. Der Tensor für den $S = 13/2$ -

UUU-Zustand wird durch $spin_h$ gut beschrieben. In Tab. 5.5 sind die ZFS-Parameter nochmals aufgeführt. Die Rhombizität ist in allen Fällen null.

Tab. 5.5.: ZFS-Parameter aus $spin_h$ für $[(PyMeAm_4Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$, 2c-DFT, in cm^{-1} .

	B3LYP		PBE0	
	D	$E/ D $	D	$E/ D $
<i>strong exchange limit, $S = 7/2$</i>	-1,350	0,00	-1,480	0,00
Mit Störungstheorie	-1,460	0,00	-1,626	0,00
<i>strong exchange limit, $S = 13/2$</i>	-0,819	0,00	-0,869	0,00
<i>high spin - 2c-DFT (UUU)</i>	-0,737	0,00	-0,821	0,00

5.3.3. Skalierung der Spin-Bahn-Kopplung

An $[(PyMeAm_4Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$ soll ebenfalls untersucht werden, wie sich die magnetische Anisotropie bei einer Skalierung der Spin-Bahn-Kopplung verhält, obwohl die Berechnungen mit $sopt$ und 2c-DFT weitaus weniger widersprüchliche Ergebnisse erzielten als bei den zuvor untersuchten Komplexen. Die Vorgehensweise soll analog zu Kap. 3.1.1.1 und Kap. 3.3.1 erfolgen. In Abb. 5.18 ist eine graphische Auftragung des Fits des mit B3LYP berechneten axialen MAE-Parameters gezeigt, wenn die Spin-Bahn-Kopplung von 0,1 bis 1 skaliert wird.

Der grün dargestellte Graph zeigt einen Fit des als rote Kreise dargestellten axialen MAE-Parameters, wenn die Spin-Bahn-Kopplung nur in 2. Ordnung beitragen kann. Es ist deutlich, dass ein solcher Fit den Verlauf der berechneten Werte nicht beschreiben kann. Ganz anders der in blau gezeigte Graph, der einen Fit inklusive Beiträge in 4. Ordnung in der Spin-Bahn-Kopplung repräsentiert. Dieser vermag den Verlauf bereits wesentlich besser zu beschreiben. Eine weitere, wenn auch augenscheinlich nur kleine Verbesserung ergeben Beiträge in 6. Ordnung für den Fit, wie am rot gestrichelt dargestellten Graphen zu sehen ist.

Der grün gestrichelte Graph zeigt einen Fit in 2. Ordnung in der Spin-Bahn-Kopplung, der nur die ersten vier berechneten Werte zur Grundlage hat. Der Verlauf dieser Punkte kann durch einen solchen Fit noch gut wiedergegeben werden. Die Abweichungen von der Parabelform treten bei höheren Skalierungsfaktoren auf. Der

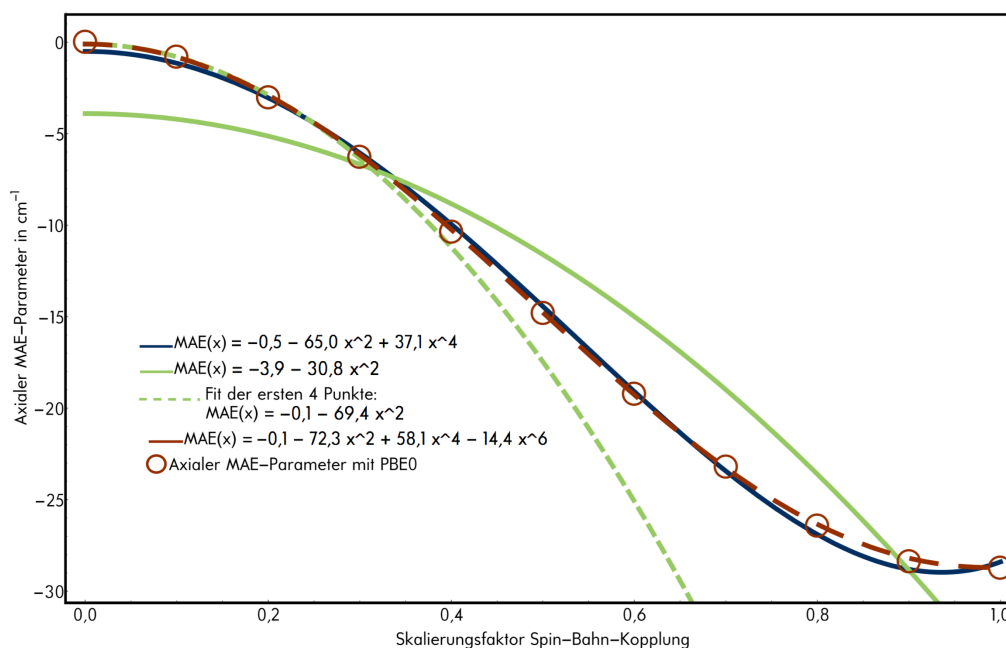


Abb. 5.18.: Graphische Auftragung der Fits für den Verlauf des axialen MAE-Parameters von $[(PyMeAm_4Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$ mit skaliertem Spin-Bahn-Kopplung, B3LYP.

so erhaltene axiale MAE-Parameter beträgt $-63,2 \text{ cm}^{-1}$. Eine *sopt*-Rechnung resultiert in einem axialen MAE-Parameter von $-84,1 \text{ cm}^{-1}$. Die zugehörige Parabel mit skaliertem Spin-Bahn-Kopplung müsste folglich noch steiler sein, um den Verlauf, der aufgrund des *sopt*-Ergebnisses erwartet würde, darzustellen.

Für Berechnungen mit B3LYP sollen exemplarisch die Tensorkomponenten einzeln gefittet werden. Eine graphische Darstellung kann in Abb. 5.19 betrachtet werden. Die durch diese Fits bis zur 4. bzw. 6. Ordnung in der Spin-Bahn-Kopplung erhaltenen Tensoren sind in Schema 5.20 bzw. Schema 5.21 aufgeführt. Der Fit der Nebendiagonalelemente sieht auf den ersten Blick problematisch aus, da die Werte keinem gleichmäßigen Verlauf zu folgen scheinen. Betrachtet man allerdings die Skala, auf der die Werte große Unregelmäßigkeiten aufweisen, so fällt auf, dass die Tensorelemente sehr klein sind. Zweikomponentige Rechnungen sind anfällig für numerische Instabilität, was zu einem gewissen Rauschen führen kann, wie hier zu beobachten ist. Für die nachfolgende Diskussion hat dies keine Relevanz.

Der Gesamttensor aus dem Fit bis in 4. Ordnung der Spin-Bahn-Kopplung entspricht nahezu exakt dem Tensor aus einer 2c-DFT-Rechnung. Das Hinzufügen eines Fitparameters in 6. Ordnung verbessert die Übereinstimmung nicht. Der *sopt*-Tensor

2. Ordnung	4. Ordnung	Summe
$\begin{pmatrix} 24,7 \\ 0,0 & 24,5 \\ -0,2 & 0,1 & -49,0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -20,1 \\ 0,0 & -20,2 \\ 0,4 & -0,2 & 40,3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 9,8 \\ 0,0 & 9,6 \\ 0,3 & 0,3 & -19,2 \end{pmatrix}$
sopt	6. Ordnung	2c-DFT
$\begin{pmatrix} 28,0 \\ 0,0 & 28,0 \\ 0,0 & 0,0 & -56,1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 5,2 \\ 0,0 & 5,3 \\ 0,1 & 0,5 & -10,5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 9,6 \\ 0,0 & 9,6 \\ 0,3 & 0,3 & -19,2 \end{pmatrix}$

Schema 5.21.: $[(\text{PyMeAm}_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$: MAE-Tensoren 2., 4. und 6. Ordnung in der Spin-Bahn-Kopplung und Summe der beiden sowie mit 2c-DFT und 100 % SOC berechnet in cm^{-1} , B3LYP.

wird vom Tensor 2. Ordnung aus dem letzteren Fit etwas besser getroffen als aus dem ersten Fit. Der Tensor in 4. Ordnung ändert sich mit dem hinzunehmen der 6. Ordnung stark. Dies kann allerdings ein Artefakt aus einer Überparametrisierung sein, weshalb in diesem Fall eine Erweiterung der Fitgleichung um einen Term in 6. Ordnung nicht anzuraten ist. Abschließend kann gesagt werden, dass die Spin-Bahn-Kopplung bis in 4. Ordnung die wesentlichen Beiträge zur magnetischen Anisotropie beinhaltet.

5.4. Zusammenfassung und Fazit

In diesem Kapitel wurde ein Ligand vorgeschlagen, der eine lineare Anordnung einer Mn-NC-Re-CN-Mn-Einheit unterstützt. Es wurde gezeigt, dass die Gesamtsymmetrie wichtig ist, um eine möglichst kleine Rhombizität zu erzielen. Die DFT-Berechnungen ergaben für einen $[(\text{PyMeAm}_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ -Komplex mit einer senkrechten Anordnung der Liganden eine Rhombizität von null und einen negativen axialen MAE- bzw. ZFS-Parameter, welche beide Voraussetzungen sind, um einen guten Einzelmolekülmagneten zu erhalten.

6. Zusammenfassung

Im Zentrum dieser Arbeit stand die theoretische Beschreibung der magnetischen Anisotropie des Rhenium(IV)ions unter Anwendung von Dichtefunktionaltheorie. Das Ziel war hierbei die Untersuchung der Eignung ein- und zweikomponentiger Dichtefunktionalmethoden zur Berechnung der magnetischen Anisotropie von Rhenium(IV)komplexen sowie der Vorschlag eines Liganden, der einen dreikernigen MnReMn-Komplex ermöglicht, der Einzelmolekülmagnetcharakteristiken aufweist.

Zu Beginn wurden drei einkernige Komplexe mit ein- und zweikomponentigen Dichtefunktionalmethoden (1c-DFT und 2c-DFT) untersucht: $[\text{ReCl}_6]^{2-}$, $[\text{ReCl}_4\text{ox}]^{2-}$ und $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$. Im einkomponentigen erfolgt die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung über Störungstheorie 2. Ordnung unter der Annahme, dass diese die führende Ordnung in der Spin-Bahn-Kopplung ist. Dabei wurde festgestellt, dass dies bei Rhenium(IV), anders als beispielsweise bei $3d$ -Ionen, nicht der Fall ist. Vielmehr besitzt die Spin-Bahn-Kopplung auch in 4. Ordnung einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss. Deshalb ist Störungstheorie 2. Ordnung ungeeignet, um die magnetische Anisotropie von Re(IV)-Komplexen zu bestimmen.

Als Ursache für den großen Einfluss auf die Nullfeldaufspaltung der Spin-Bahn-Kopplung in 4. Ordnung kommen niedrig liegende angeregte Dublett-Zustände in Frage, die einen großen, positiven Beitrag zum Nullfeldaufspaltungsparameter D geben. Die Anregungsenergie dieser Dubletts ist von der gleichen Größenordnung wie die Spin-Bahn-Kopplung, weshalb ihr Beitrag unterschätzt wird, wenn die Spin-Bahn-Kopplung nur in 2. Ordnung berücksichtigt wird. Dadurch kann es sogar auftreten, dass über Störungstheorie 2. Ordnung das falsche Vorzeichen für D vorhergesagt wird.

In zweikomponentiger Dichtefunktionaltheorie ist die Spin-Bahn-Kopplung selbstkonsistent enthalten, was höhere Ordnungen mit einschließt. Die damit erhaltenen Ergebnisse hielten einem Literaturvergleich stand. Für weitere Untersuchungen ist deshalb die Verwendung von 2c-DFT angeraten, um magnetische Anisotropien zu berechnen. Allerdings kann 2c-DFT numerisch instabil sein und muss daher mit großer Sorgfalt angewandt werden.

Nachdem in Kap. 3 festgestellt wurde, dass zweikomponentige Dichtefunktionaltheorie die magnetische Anisotropie einkerniger Rhenium(IV)komplexe hinrei-

chend gut beschreiben kann, wurde der Fokus auf dreikernige Komplexe mit Einzelmolekülcharakter verschoben. Die zugrunde liegende Idee soll nochmals kurz rekapituliert werden: Ein Re(IV)-Ion wird ins Zentrum gesetzt, da es über eine große Spin-Bahn-Kopplungskonstante verfügt und daher unter den richtigen Bedingungen eine große Nullfeldaufspaltung aufweisen kann. Über bidentate Liganden, beispielsweise Cyanidoliganden, werden zwei $3d$ -Metallionen angefügt, die über einen hohen Spin verfügen, um insgesamt einen hohen Gesamtspin zu erhalten. Außerdem sollte untersucht werden, welchen Einfluss die lokale Symmetrie durch die Koordinationsumgebung des Rheniumions sowie die Gesamtsymmetrie auf die Rhombizität nimmt.

Zunächst wurden Berechnungen am $[(\text{PY5Me}_2\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ -Komplex durchgeführt, der bereits in der Literatur beschrieben und hinsichtlich seiner magnetischen Anisotropie experimentell untersucht wurde. Dieser besteht aus einem $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ -Kern und jeweils zwei Mangan(II)ionen, die durch eine fünfzählige „Endkappe“ abgeschlossen werden. Die Berechnung der magnetischen Anisotropie erwies sich hierbei als schwierig. Sowohl experimentell als auch theoretisch wurde festgestellt, dass die Rhombizität des Komplexes hoch ist, obwohl die lokale Symmetrie in der ersten Koordinationssphäre des Rheniumions (nahezu) D_{4h} entspricht. Die Manganionen erzeugen durch die nicht-lineare Anordnung der Mn-NC-Re-CN-Mn-Einheit eine trigonale Verzerrung der Elektronenverteilung, die wiederum die Rhombizität der magnetischen Anisotropie vergrößert. Es wurde durch Berechnungen festgestellt, dass eine lineare Anordnung die Rhombizität erniedrigt.

Aufgrund dieser Beobachtungen wurde die Suche nach einem Liganden aufgenommen, der als fünfzählige „Endkappe“ fungiert und dabei eine lineare Anordnung der Mn-NC-Re-CN-Mn-Einheit ermöglicht. Dies wurde durch den PyMeAm₄-Liganden, der aus einer Pyridin- und vier Amideinheiten besteht, *in silico* erreicht. Für einen $[(\text{PyMeAm}_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ -Komplex sind aufgrund der Beschaffenheit des Liganden zwei Geometrien möglich, die sich in der Anordnung der Endliganden zueinander unterscheiden und zum einen in einer C_{2h} - und zum anderen in einer S_4 -Symmetrie resultieren. Es stellte sich heraus, dass nur in der S_4 -Symmetrie eine Rhombizität der magnetischen Anisotropie von null erreicht werden konnte. Obwohl die lokale Symmetrie des Rheniumions auch in der C_{2h} -Struktur sehr hoch ist und keine trigonale Verzerrung durch die Manganionen vorliegt, ist dennoch eine Rhombizität vorhanden, die erst durch eine ausreichend hohe Gesamtsymmetrie wie S_4 verschwindet.

Das Ziel dieser Arbeit, wie es im ersten Abschnitt formuliert wurde, konnte erreicht werden. Die Berechnung der magnetischen Anisotropie von Rhenium(IV)komplexen erwies sich als schwierig, konnte allerdings mit zweikomponentigen Methoden zufriedenstellend durchgeführt werden. Eine experimentelle Darstellung des vorgeschlagenen Komplexes wäre wünschenswert, um zu überprüfen, ob der Komplex in der Realität existieren kann und ob er die berechneten Eigenschaften tatsächlich besitzt.

Teil III.

Literaturverzeichnis und Anhang

Literaturverzeichnis

- [1] T. Lis, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1980**, 36, 2042.
- [2] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5873.
- [3] R. Bagai, G. Christou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1011.
- [4] J. Martínez-Lillo, T. F. Mastropietro, E. Lhotel, C. Paulsen, J. Cano, G. D. Munno, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, S. Nellutla, J. Krzystek, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 13737–13748.
- [5] T. D. Harris, M. V. Bennett, R. Clerac, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3980.
- [6] K. S. Pedersen, M. Sigrist, M. A. Sorensen, A.-L. Barra, T. Weyhermüller, S. Piligkos, C. A. Thuesen, M. G. Vinum, H. Mutka, H. Weihe, R. Clérac, J. Bendix, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53, 1351.
- [7] M. R. Pederson, S. N. Khanna, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, R693.
- [8] C. Benelli, D. Gatteschi, *Introduction to molecular magnetism: From transition metals to lanthanides*, John Wiley & Sons, **2015**.
- [9] C. van Wüllen, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 11535.
- [10] C. van Wüllen, *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 194109.
- [11] R. McWeeny, *Spins in Chemistry*, Academic Press, New York, **1970**.
- [12] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2003**, 42, 268.
- [13] J. B. Goodenough, *Magnetism and the chemical bond*, Interscience Publ., New York [u.a.], **1963**.
- [14] V. S. Mironov, L. F. Chibotaru, A. Ceulemans, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9750.

-
- [15] C. van Wüllen, *Mol. Phys.* **2013**, *111*, 2392.
- [16] K. S. Pedersen, M. Schau-Magnussen, J. Bendix, H. Weihe, A. V. Palii, S. I. Klokishner, S. Ostrovsky, O. S. Reu, H. Mutka, P. L. W. Tregenna-Piggott, *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 13458.
- [17] *TURBOMOLE is a quantum chemical program package*, (C) TURBOMOLE GmbH, Karlsruhe (<http://www.turbomole-gmbh.com>) and distributed by COSMOlogic (<http://www.cosmologic.de>).
- [18] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [19] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [20] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- [21] C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [22] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [23] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- [24] J. P. Perdew, *Electronic structure of solids' 91*, Vol. 11, Akademie Verlag, Berlin, **1991**.
- [25] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671.
- [26] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 4978.
- [27] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 16533.
- [28] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- [29] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [30] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [31] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.

- [32] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
- [33] D. Andrae, U. Haussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123.
- [34] C. Y. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 49.
- [35] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, 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, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09 Revision B.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
- [36] T. Tsuchiya, M. Abe, T. Nakajima, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4463.
- [37] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [38] A. Schafer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [39] M. R. Pederson, S. N. Khanna, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 9566.
- [40] S. Schmitt, Dissertation, TU Kaiserslautern, **2015**.
- [41] C. van Wüllen, *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 779.
- [42] C. van Wüllen, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 392.
- [43] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9783.
- [44] L. Noodleman, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737.
- [45] L. Noodleman, E. R. Davidson, *Chem. Phys.* **1986**, *109*, 131.

- [46] F. Illas, I. d. P. R. Moreira, C. De Graaf, V. Barone, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 265.
- [47] E. Kessler, Diplomarbeit, TU Kaiserslautern, **2011**.
- [48] S. K. Singh, G. Rajaraman, *Nat. Commun.* **2016**, *7*.
- [49] F. Neese, **2008**, ORCA – an ab initio, Density Functional and Semiempirical program package, Version 2.6. University of Bonn.
- [50] X. Feng, T. D. Harris, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1688.
- [51] X. W. Feng, J. J. Liu, T. D. Harris, S. Hill, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7521.
- [52] C. van Wüllen, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11535.

A. Anhang - Strukturen

A.1. Diffizilitäten beim Optimieren der Geometrie

$[(\text{PyMeAm}_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ ist ein recht großes Molekül, und während es natürlich einer entsprechend großen Menge an Rechenzeit bedarf, um eine Geometrieoptimierung durchzuführen, traten noch weitere Probleme auf, die im Folgenden kurz kommentiert werden sollen.

Schlechte Konvergenz der Geometrieoptimierung Ein Phänomen, das desöfteren bei der Optimierung größerer Moleküle auftritt, ist das Oszillieren zwischen zwei energetisch und strukturell meist sehr ähnlichen Geometrien. Bisweilen löst ein Neustart der Optimierung die Oszillation auf, oder eine kleine manuelle Veränderung der Startgeometrie schickt den Berny-Algorithmus einen anderen Weg entlang. Ohne ein Eingreifen von außen wird allerdings keine Minimumgeometrie lokalisiert. Trotzdem lässt sich nicht immer eine Minimumstruktur finden. Die letztendlich für $[(\text{PyMeAm}_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ (S5-6) in der C_2 -Symmetrie verwendete Struktur stammt aus einer „oszillierenden Geometrieoptimierung“; die gewählte Geometrie entspricht einem Geometrieschritt mit der niedrigsten erreichten Energie bei gleichzeitig kleinen Kräften.

Optimierte Struktur widerspricht der chemischen Intuition Der parallel und der senkrecht angeordnete $[(\text{PyMeAm}_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ -Komplex weisen eine C_{2h} - bzw. S_4 -Symmetrie auf. Selbst wenn die Startstruktur diese Symmetrie aufweist, kann diese doch im Verlauf der Optimierung verloren gehen, so lange man ihren Erhalt nicht erzwingt. Im hier betrachteten Molekül gibt es vereinfacht gesprochen zwei identische Hälften. Dass diese sich in ihrer Geometrie stark voneinander unterscheiden, widerspricht der chemischen Intuition - wenn die Geometrie in einer Hälfte günstiger ist als in der anderen Hälfte, warum nimmt die andere Hälfte dann nicht die Geometrie der günstigeren an? Gerade bei Molekülen mit so vielen Atomen ist eine kritische Betrachtung der optimierten Strukturen deshalb wichtig. An $[(\text{PyMeAm}_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ (S5-7) in der S_4 -Symmetrie ist ein solcher Fall beispielsweise aufgetreten: Eine Mi-

nimumstruktur wurde lokalisiert, bei der beide „Hälften“ des Moleküls sehr unterschiedliche Bindungslängen und -winkel aufwiesen. Ausgehend davon wurde eine neue Startstruktur generiert, die wieder S_4 -Symmetrie aufweist. Die so gefundene Minimumstruktur weist weiterhin S_4 -Symmetrie auf und ist energetisch günstiger als die zuvor gefundene Minimumstruktur.

A.2. Koordinaten der berechneten Komplexe

S3-1: $[\text{ReCl}_6]^{2-}$, optimierte Struktur, in Å

Energie (2c, ZORA, B3LYP, HiraoNakajimaCont an Re, TZVP an Cl): -20018.260787 Eh

Re	0.000000	0.000000	0.000000
Cl	0.000000	0.000000	2.409361
Cl	0.000000	2.409361	0.000000
Cl	0.000000	0.000000	-2.409361
Cl	0.000000	-2.409361	0.000000
Cl	2.409361	0.000000	0.000000
Cl	-2.409361	0.000000	0.000000

S3-1a: $[\text{ReCl}_6]^{2-}$, gestreckt, in Å

Energie (2c, ZORA, B3LYP, HiraoNakajimaCont an Re, TZVP an Cl): -19992.858200 Eh

Re	0.000000	0.000000	0.000000
Cl	0.000000	0.000000	2.409361
Cl	0.000000	2.409361	0.000000
Cl	0.000000	0.000000	-2.409361
Cl	0.000000	-2.409361	0.000000
Cl	2.409361	0.000000	0.000000
Cl	-2.409361	0.000000	0.000000

S3-1: $[\text{ReCl}_6]^{2-}$, gestaucht, in Å

Energie (1c, ZORA, B3LYP, HiraoNakajimaCont an Re, TZVP an Cl): -19992.847104 Eh

Re	0.000000	0.000000	0.000000
Cl	0.000000	0.000000	2.409361

Cl	0.000000	2.409361	0.000000
Cl	0.000000	0.000000	-2.409361
Cl	0.000000	-2.409361	0.000000
Cl	2.409361	0.000000	0.000000
Cl	-2.409361	0.000000	0.000000

S3-2: $[\text{ReCl}_4\text{ox}]^{2-}$, optimierte Struktur, in Å

Energie (1c, ZORA, BP86, HiraoNakajimaCont an Re, TZVP an übrigen): -19447.450710 Eh

Re	0.359215	0.000124	-0.000001
Cl	0.280133	-2.401908	0.000079
Cl	1.996787	-0.002378	-1.747531
Cl	1.996777	-0.002263	1.747539
Cl	0.286785	2.402371	-0.000081
O	-1.223863	0.002184	-1.298032
O	-1.223862	0.002280	1.298031
C	-2.437859	0.001121	-0.783952
C	-2.437860	0.001199	0.783951
O	-3.477073	0.000678	-1.441063
O	-3.477078	0.000832	1.441059

S3-3: $(\text{NBu}_4)_2[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]$, Struktur aus Röntgenstrukturanalyse^[5], Position der Wasserstoffatome optimiert, in Å

Energie (1c, ZORA, BP86, HiraoNakajimaCont an Re, TZVP an übrigen): -19759.214381 Eh

Re	0.000000	0.000000	0.000000
Cl	0.659030	2.020790	-1.004480
Cl	1.046390	0.653770	1.989180
N	2.836250	-1.277720	-1.008660
C	1.846620	-0.871130	-0.666380
N	5.351660	1.707110	-2.756420
C	4.216030	1.976550	-3.738330
H	3.790484	2.940875	-3.432324
H	4.701422	2.153856	-4.708452
C	3.147230	0.911950	-3.865620
H	2.702409	0.656605	-2.892141
H	3.565331	-0.021663	-4.276990
C	2.061010	1.428280	-4.799400
H	1.577700	2.301747	-4.331404

H	2.518790	1.791878	-5.738594
C	1.010800	0.379000	-5.106380
H	0.236748	0.776893	-5.779405
H	0.509505	0.036942	-4.189239
H	1.455639	-0.502064	-5.596767
C	4.858650	1.708730	-1.310290
H	4.131326	0.885919	-1.228889
H	5.731677	1.428367	-0.704825
C	4.260310	3.011570	-0.810770
H	3.324142	3.229948	-1.344373
H	4.945634	3.859617	-0.973272
C	3.949420	2.879130	0.676000
H	3.261716	2.033846	0.836639
H	4.876763	2.644793	1.229367
C	3.315520	4.143840	1.240760
H	3.114115	4.038148	2.315957
H	2.350692	4.340979	0.750837
H	3.965401	5.024684	1.103636
C	6.356530	2.817430	-2.991740
H	5.785001	3.756763	-2.972488
H	6.700908	2.684408	-4.024215
C	7.532450	2.868110	-2.035490
H	8.052362	1.897114	-1.982906
H	7.181799	3.097197	-1.018133
C	8.521290	3.935740	-2.487940
H	7.990307	4.887346	-2.656705
H	9.232473	4.127211	-1.668857
C	9.295610	3.537030	-3.737270
H	10.044825	4.297362	-4.002187
H	8.646936	3.415227	-4.617129
H	9.833398	2.588421	-3.583074
C	5.967990	0.331640	-2.979970
H	6.721007	0.198662	-2.192195
H	5.161803	-0.387026	-2.775999
C	6.575880	0.119900	-4.352300
H	7.497019	0.712609	-4.472710
H	5.879153	0.448487	-5.139544
C	6.897200	-1.357780	-4.580130
H	7.579401	-1.715773	-3.790311
H	5.974119	-1.950722	-4.476182
C	7.519920	-1.597590	-5.949250
H	7.742874	-2.662249	-6.108587
H	8.462921	-1.041106	-6.066139
H	6.843605	-1.277648	-6.756869

N	2.729550	6.371670	-2.159570
C	2.367400	7.393400	-1.179790
H	1.712265	6.947105	-0.418453
H	1.824349	8.226579	-1.657607
H	3.251907	7.789408	-0.674245
C	1.652600	5.482740	-2.622720
H	0.752646	6.079913	-2.831534
H	1.400746	4.729390	-1.860579
H	1.981541	4.984067	-3.537167
O	4.175360	5.346480	-3.561850
C	3.939280	6.220590	-2.693310
C	5.039280	7.161610	-2.198080
H	4.766542	8.220182	-2.313506
H	5.936654	6.966984	-2.794486
H	5.274496	6.986327	-1.137633
Cl	-0.659030	-2.020790	1.004480
Cl	-1.046390	-0.653770	-1.989180
N	-2.836250	1.277720	1.008660
C	-1.846620	0.871130	0.666380
N	-5.351660	-1.707110	2.756420
C	-4.216030	-1.976550	3.738330
H	-3.790484	-2.940875	3.432324
H	-4.701422	-2.153856	4.708452
C	-3.147230	-0.911950	3.865620
H	-2.702409	-0.656605	2.892141
H	-3.565331	0.021663	4.276990
C	-2.061010	-1.428280	4.799400
H	-1.577700	-2.301747	4.331404
H	-2.518790	-1.791878	5.738594
C	-1.010800	-0.379000	5.106380
H	-0.236748	-0.776893	5.779405
H	-0.509505	-0.036942	4.189239
H	-1.455639	0.502064	5.596767
C	-4.858650	-1.708730	1.310290
H	-4.131326	-0.885919	1.228889
H	-5.731677	-1.428367	0.704825
C	-4.260310	-3.011570	0.810770
H	-3.324142	-3.229948	1.344373
H	-4.945634	-3.859617	0.973272
C	-3.949420	-2.879130	-0.676000
H	-3.261716	-2.033846	-0.836639
H	-4.876763	-2.644793	-1.229367
C	-3.315520	-4.143840	-1.240760
H	-3.114115	-4.038148	-2.315957

H	-2.350692	-4.340979	-0.750837
H	-3.965401	-5.024684	-1.103636
C	-6.356530	-2.817430	2.991740
H	-5.785001	-3.756763	2.972488
H	-6.700908	-2.684408	4.024215
C	-7.532450	-2.868110	2.035490
H	-8.052362	-1.897114	1.982906
H	-7.181799	-3.097197	1.018133
C	-8.521290	-3.935740	2.487940
H	-7.990307	-4.887346	2.656705
H	-9.232473	-4.127211	1.668857
C	-9.295610	-3.537030	3.737270
H	-10.044825	-4.297362	4.002187
H	-8.646936	-3.415227	4.617129
H	-9.833398	-2.588421	3.583074
C	-5.967990	-0.331640	2.979970
H	-6.721007	-0.198662	2.192195
H	-5.161803	0.387026	2.775999
C	-6.575880	-0.119900	4.352300
H	-7.497019	-0.712609	4.472710
H	-5.879153	-0.448487	5.139544
C	-6.897200	1.357780	4.580130
H	-7.579401	1.715773	3.790311
H	-5.974119	1.950722	4.476182
C	-7.519920	1.597590	5.949250
H	-7.742874	2.662249	6.108587
H	-8.462921	1.041106	6.066139
H	-6.843605	1.277648	6.756869
N	-2.729550	-6.371670	2.159570
C	-2.367400	-7.393400	1.179790
H	-1.712265	-6.947105	0.418453
H	-1.824349	-8.226579	1.657607
H	-3.251907	-7.789408	0.674245
C	-1.652600	-5.482740	2.622720
H	-0.752646	-6.079913	2.831534
H	-1.400746	-4.729390	1.860579
H	-1.981541	-4.984067	3.537167
O	-4.175360	-5.346480	3.561850
C	-3.939280	-6.220590	2.693310
C	-5.039280	-7.161610	2.198080
H	-4.766542	-8.220182	2.313506
H	-5.936654	-6.966984	2.794486
H	-5.274496	-6.986327	1.137633

S3-4: $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$, optimierte Struktur, in Å

Energie (1c, ZORA, BP86, HiraoNakajimaCont an Re, TZVP an übrigen): -19255.615359 Eh

Re	0.000000	0.000000	0.000000
Cl	0.000000	2.394728	0.000000
Cl	2.394728	0.000000	0.000000
Cl	0.000000	-2.394728	0.000000
Cl	-2.394728	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	2.131391
C	0.000000	0.000000	-2.131391
N	0.000000	0.000000	-3.307702
N	0.000000	0.000000	3.307702

S3-5: $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$, Struktur aus Röntgenstrukturanalyse^[5], in Å

Energie (1c, ZORA, BP86, HiraoNakajimaCont an Re, TZVP an übrigen): -19759.214380 Eh

Re	0.000000	0.000000	0.000000
Cl	0.659030	2.020790	-1.004480
Cl	1.046390	0.653770	1.989180
N	2.836250	-1.277720	-1.008660
C	1.846620	-0.871130	-0.666380
Cl	-0.659030	-2.020790	1.004480
Cl	-1.046390	-0.653770	-1.989180
N	-2.836250	1.277720	1.008660
C	-1.846620	0.871130	0.666380

S4-1: $[(\text{PY5Me}_2\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$, Struktur aus Röntgenstrukturanalyse^[51], Position der Wasserstoffatome optimiert, in Å

Energie (1c, BP86, HiraoNakajimaCont an Re, TZVP an übrigen): -22900.543348 Eh

Re	0.000000	0.000000	0.000000
C	-1.588630	2.707166	-5.987324
C	-2.481083	3.747929	-5.823086
H	-2.612566	4.503800	-6.592387
C	-3.227072	3.856028	-4.661448
H	-3.929210	4.684835	-4.551330
C	-3.060152	2.937863	-3.661524

H	-3.593563	2.990430	-2.713254
C	-2.155799	1.919528	-3.883451
H	-1.959666	1.193132	-3.093507
C	0.372545	-2.654278	-6.882092
C	1.107458	-3.728718	-7.374600
H	0.672402	-4.441850	-8.068374
C	2.426582	-3.900070	-6.978399
H	3.000110	-4.741536	-7.371550
C	2.987367	-3.023191	-6.087036
H	4.012164	-3.137586	-5.733786
C	2.214341	-1.996141	-5.637158
H	2.595670	-1.294476	-4.892961
C	0.775454	2.510404	-6.937199
C	1.690664	3.393645	-7.516371
H	1.366097	4.136280	-8.239834
C	3.015442	3.355792	-7.159279
H	3.725555	4.053639	-7.605487
C	3.425642	2.425299	-6.224839
H	4.464253	2.370533	-5.897185
C	2.503062	1.575134	-5.710039
H	2.770929	0.844687	-4.945122
C	-1.969255	-2.474236	-5.971346
C	-2.947465	-3.437750	-5.753746
H	-3.189533	-4.166088	-6.523250
C	-3.615379	-3.506936	-4.551055
H	-4.368303	-4.280886	-4.391757
C	-3.304428	-2.612009	-3.571925
H	-3.772664	-2.635686	-2.587932
C	-2.363064	-1.642656	-3.842062
H	-2.078830	-0.926516	-3.071241
C	-1.303113	-1.088183	-8.010373
C	-1.807687	-1.076782	-9.311689
H	-2.074141	-1.991109	-9.830706
C	-1.978388	0.135956	-9.943258
H	-2.380881	0.167623	-10.957731
C	-1.639674	1.297146	-9.304704
H	-1.777696	2.242863	-9.819602
C	-1.127208	1.244759	-8.021594
C	-1.110719	-2.439620	-7.263368
C	-1.564112	-3.597362	-8.183426
H	-1.439442	-4.563119	-7.680409
H	-0.978436	-3.624814	-9.109898
H	-2.621158	-3.496150	-8.455363
C	-0.730281	2.547182	-7.278071

C	-0.993682	3.761752	-8.190953
H	-0.422274	3.695221	-9.123872
H	-0.707725	4.692455	-7.686259
H	-2.053350	3.837350	-8.460326
C	0.424918	0.009684	-2.090268
N	0.939128	-1.784529	-6.020619
N	-0.975105	0.058739	-7.387409
N	-1.703066	-1.564479	-5.010217
N	1.198709	1.594936	-6.059185
N	-1.449813	1.778934	-5.008966
N	0.564275	-0.028374	-3.229181
Cl	-1.453210	-1.787959	-0.343211
Cl	-1.763000	1.506003	-0.344023
Mn	-0.141514	0.009797	-5.305539
C	1.588630	-2.707166	5.987324
C	2.481083	-3.747929	5.823086
H	2.612566	-4.503800	6.592387
C	3.227072	-3.856028	4.661448
H	3.929210	-4.684835	4.551330
C	3.060152	-2.937863	3.661524
H	3.593563	-2.990430	2.713254
C	2.155799	-1.919528	3.883451
H	1.959666	-1.193132	3.093507
C	-0.372545	2.654278	6.882092
C	-1.107458	3.728718	7.374600
H	-0.672402	4.441850	8.068374
C	-2.426582	3.900070	6.978399
H	-3.000110	4.741536	7.371550
C	-2.987367	3.023191	6.087036
H	-4.012164	3.137586	5.733786
C	-2.214341	1.996141	5.637158
H	-2.595670	1.294476	4.892961
C	-0.775454	-2.510404	6.937199
C	-1.690664	-3.393645	7.516371
H	-1.366097	-4.136280	8.239834
C	-3.015442	-3.355792	7.159279
H	-3.725555	-4.053639	7.605487
C	-3.425642	-2.425299	6.224839
H	-4.464253	-2.370533	5.897185
C	-2.503062	-1.575134	5.710039
H	-2.770929	-0.844687	4.945122
C	1.969255	2.474236	5.971346
C	2.947465	3.437750	5.753746
H	3.189533	4.166088	6.523250

C	3.615379	3.506936	4.551055
H	4.368303	4.280886	4.391757
C	3.304428	2.612009	3.571925
H	3.772664	2.635686	2.587932
C	2.363064	1.642656	3.842062
H	2.078830	0.926516	3.071241
C	1.303113	1.088183	8.010373
C	1.807687	1.076782	9.311689
H	2.074141	1.991109	9.830706
C	1.978388	-0.135956	9.943258
H	2.380881	-0.167623	10.957731
C	1.639674	-1.297146	9.304704
H	1.777696	-2.242863	9.819602
C	1.127208	-1.244759	8.021594
C	1.110719	2.439620	7.263368
C	1.564112	3.597362	8.183426
H	1.439442	4.563119	7.680409
H	0.978436	3.624814	9.109898
H	2.621158	3.496150	8.455363
C	0.730281	-2.547182	7.278071
C	0.993682	-3.761752	8.190953
H	0.422274	-3.695221	9.123872
H	0.707725	-4.692455	7.686259
H	2.053350	-3.837350	8.460326
C	-0.424918	-0.009684	2.090268
N	-0.939128	1.784529	6.020619
N	0.975105	-0.058739	7.387409
N	1.703066	1.564479	5.010217
N	-1.198709	-1.594936	6.059185
N	1.449813	-1.778934	5.008966
N	-0.564275	0.028374	3.229181
Cl	1.453210	1.787959	0.343211
Cl	1.763000	-1.506003	0.344023
Mn	0.141514	-0.009797	5.305539

S4-2: [(PY5Me₂Mn)₂ReCl₄(CN)₂]²⁺, voll geometrieoptimierte Struktur, in Å

Energie (1c, BLYP-D3, def2-TZVP, def2-ecp an Re): -7194.958772 Eh

Re	-0.001566	0.028553	0.005588
C	5.747769	2.771650	-1.203044
C	5.379727	4.038124	-1.675084
H	6.076919	4.867990	-1.655286

C	4.087510	4.250422	-2.170955
H	3.799188	5.237869	-2.527101
C	3.184570	3.188709	-2.195251
H	2.164291	3.293434	-2.554301
C	3.616882	1.956596	-1.712912
H	2.937864	1.111212	-1.698545
C	6.988994	-2.372033	1.033147
C	7.864658	-2.992515	1.936362
H	8.732558	-3.542107	1.589785
C	7.612348	-2.919503	3.310270
H	8.288183	-3.403332	4.013068
C	6.474985	-2.247508	3.761479
H	6.216457	-2.205428	4.816741
C	5.672331	-1.618278	2.812637
H	4.774144	-1.072470	3.093085
C	7.021400	2.387194	0.950475
C	7.901849	3.034626	1.829818
H	8.772331	3.566483	1.462657
C	7.650543	3.013449	3.205607
H	8.330058	3.518598	3.889594
C	6.510077	2.364595	3.682163
H	6.252698	2.362334	4.738539
C	5.701485	1.707640	2.757386
H	4.799255	1.179797	3.058384
C	5.710913	-2.814975	-1.106633
C	5.324702	-4.094152	-1.526086
H	6.010273	-4.932213	-1.472037
C	4.029302	-4.308072	-2.012872
H	3.726780	-5.305365	-2.327319
C	3.141062	-3.235780	-2.080525
H	2.118691	-3.341784	-2.432841
C	3.590407	-1.990572	-1.648949
H	2.922097	-1.135969	-1.668479
C	7.678690	-1.213238	-1.158167
C	8.573102	-1.262694	-2.234686
H	8.919976	-2.206784	-2.636957
C	9.020364	-0.072260	-2.803741
H	9.707943	-0.091508	-3.647316
C	8.587603	1.143097	-2.277687
H	8.946251	2.067834	-2.713149
C	7.693492	1.143230	-1.199685
C	7.127749	-2.521558	-0.513826
C	8.086704	-3.700573	-0.829885
H	7.796540	-4.600261	-0.279367

H	9.117068	-3.453907	-0.555150
H	8.074423	-3.949113	-1.894665
C	7.160603	2.480783	-0.600898
C	8.134390	3.635490	-0.958343
H	9.163348	3.381015	-0.685409
H	7.862542	4.554594	-0.431026
H	8.116643	3.854005	-2.029573
C	2.053123	0.025526	0.702971
N	5.940655	-1.648686	1.491983
N	7.238167	-0.023423	-0.678507
N	4.834647	-1.780424	-1.168481
N	5.967509	1.689603	1.436023
N	4.857195	1.748253	-1.223203
N	3.186400	0.029127	1.006468
Cl	-0.017587	-2.384407	0.030203
Cl	0.676804	-0.006726	-2.325105
Mn	5.115938	0.004680	0.170507
C	-5.689892	-2.812441	1.111109
C	-5.292999	-4.084971	1.540932
H	-5.968733	-4.930904	1.485921
C	-4.000105	-4.281252	2.041984
H	-3.689662	-5.273087	2.365834
C	-3.124914	-3.198409	2.113374
H	-2.105498	-3.290376	2.478086
C	-3.584159	-1.960888	1.670719
H	-2.926546	-1.097902	1.693957
C	-7.032852	2.375720	-0.963731
C	-7.910123	3.017982	-1.850078
H	-8.787654	3.543120	-1.490099
C	-7.645668	3.001485	-3.223536
H	-8.322214	3.503301	-3.912911
C	-6.495622	2.362668	-3.690553
H	-6.227767	2.365275	-4.744319
C	-5.691180	1.709536	-2.759540
H	-4.781684	1.189947	-3.052829
C	-6.958757	-2.389529	-1.038731
C	-7.819229	-3.025396	-1.945888
H	-8.681668	-3.586079	-1.603443
C	-7.557926	-2.954074	-3.318245
H	-8.221717	-3.450064	-4.024028
C	-6.427097	-2.267495	-3.763911
H	-6.161331	-2.225971	-4.817394
C	-5.639599	-1.624570	-2.811618
H	-4.745946	-1.069037	-3.087405

C	-5.777835	2.769651	1.199517
C	-5.424988	4.038451	1.676659
H	-6.129833	4.861748	1.653677
C	-4.138790	4.261436	2.183253
H	-3.862675	5.250688	2.544026
C	-3.225837	3.208261	2.212181
H	-2.209664	3.322394	2.579781
C	-3.642394	1.972910	1.723711
H	-2.955372	1.133328	1.713719
C	-7.712183	1.125656	1.180886
C	-8.618466	1.119053	2.248643
H	-8.990441	2.041173	2.678476
C	-9.046161	-0.099377	2.771751
H	-9.743147	-0.123494	3.607439
C	-8.580804	-1.286649	2.210644
H	-8.923414	-2.233133	2.610894
C	-7.675366	-1.230972	1.143675
C	-7.184389	2.467343	0.586608
C	-8.169918	3.614277	0.936751
H	-7.899451	4.536468	0.414122
H	-9.194241	3.353056	0.653018
H	-8.164469	3.830619	2.008557
C	-7.105841	-2.535889	0.507605
C	-8.054165	-3.724284	0.820452
H	-9.086452	-3.486808	0.544824
H	-7.754914	-4.620175	0.268623
H	-8.040862	-3.974627	1.884780
C	-2.052439	0.037630	-0.695274
N	-5.969969	1.686450	-1.440941
N	-7.241721	-0.037706	0.665798
N	-4.877490	1.754707	1.224206
N	-5.916765	-1.654333	-1.492807
N	-4.825742	-1.768188	1.176247
N	-3.185273	0.041876	-0.999415
Cl	0.014049	2.436998	-0.019612
Cl	-0.690907	0.051095	2.332742
Mn	-5.114854	0.008333	-0.169380

S4-3: [(PY5Me₂Mn)₂ReCl₄(CN)₂]²⁺, Struktur aus Röntgenstrukturanalyse^[51], Position der Wasserstoffatome optimiert, ReCl₄(CN)₂-Kern in *D*_{4h}-Symmetrie, in Å

Energie (1c, ZORA, B3LYP, HiraoNakajimaCont an Re, TZVzP an Mn, TZVP an übrigen): -24369.93715

Re	-0.000000	0.000000	0.000000
C	6.097149	-2.608147	1.312591
C	6.003389	-3.585618	2.283361
H	6.782403	-4.332750	2.407403
C	4.901574	-3.640019	3.120398
H	4.846877	-4.419056	3.883389
C	3.889496	-2.732796	2.967487
H	2.984271	-2.746732	3.573193
C	4.039942	-1.778651	1.982050
H	3.235550	-1.065256	1.797244
C	6.827415	2.605806	-1.069279
C	7.260294	3.626738	-1.910348
H	7.983005	4.365990	-1.578159
C	6.765342	3.709276	-3.204424
H	7.111926	4.508954	-3.861661
C	5.836559	2.798624	-3.635704
H	5.406771	2.844177	-4.636346
C	5.448936	1.827449	-2.763143
H	4.679966	1.103405	-3.038858
C	6.865608	-2.574429	-1.124252
C	7.376474	-3.519106	-2.018548
H	8.124299	-4.239832	-1.699858
C	6.920445	-3.570240	-3.312150
H	7.313697	-4.315720	-4.004947
C	5.955295	-2.667369	-3.712860
H	5.550145	-2.682308	-4.725135
C	5.509260	-1.755353	-2.813843
H	4.724406	-1.042841	-3.072174
C	6.096250	2.587162	1.341312
C	5.950463	3.615299	2.265589
H	6.734101	4.356453	2.399045
C	4.801358	3.732584	3.016032
H	4.697226	4.556179	3.724634
C	3.803937	2.821077	2.841139
H	2.857978	2.878881	3.379532
C	4.004905	1.789481	1.949955
H	3.216743	1.057643	1.773822
C	8.082912	1.154083	0.618834
C	9.418584	1.173671	1.023489
H	9.953797	2.102661	1.187483
C	10.064417	-0.026276	1.227891
H	11.106422	-0.033112	1.553987
C	9.405212	-1.206162	1.017751
H	9.931539	-2.141626	1.180341

C	8.086991	-1.185438	0.601094
C	7.319971	2.491226	0.392152
C	8.268532	3.674744	0.695395
H	7.755006	4.631078	0.543835
H	9.148148	3.660134	0.041038
H	8.619635	3.644731	1.733357
C	7.319100	-2.509916	0.350525
C	8.252437	-3.706107	0.626068
H	9.139454	-3.680776	-0.017227
H	7.730079	-4.652793	0.442703
H	8.601114	-3.710379	1.665097
C	2.052312	-0.043658	-0.579637
N	5.927982	1.701801	-1.509063
N	7.440022	-0.010881	0.417202
N	5.120192	1.663848	1.210599
N	5.955779	-1.687573	-1.541185
N	5.108667	-1.689028	1.185331
N	3.156900	-0.067156	-0.891608
Cl	0.410925	1.879510	1.313391
Cl	0.483862	-1.375350	1.816788
Mn	5.301121	-0.013374	-0.258480
C	-6.097149	2.608147	-1.312591
C	-6.003390	3.585618	-2.283361
H	-6.782403	4.332750	-2.407403
C	-4.901574	3.640019	-3.120398
H	-4.846878	4.419056	-3.883389
C	-3.889497	2.732796	-2.967487
H	-2.984271	2.746732	-3.573193
C	-4.039942	1.778651	-1.982050
H	-3.235550	1.065256	-1.797244
C	-6.827415	-2.605806	1.069279
C	-7.260294	-3.626738	1.910348
H	-7.983006	-4.365990	1.578159
C	-6.765342	-3.709276	3.204424
H	-7.111926	-4.508954	3.861661
C	-5.836559	-2.798624	3.635704
H	-5.406771	-2.844177	4.636346
C	-5.448936	-1.827449	2.763143
H	-4.679966	-1.103405	3.038858
C	-6.865608	2.574429	1.124252
C	-7.376474	3.519106	2.018548
H	-8.124299	4.239832	1.699858
C	-6.920445	3.570240	3.312150
H	-7.313697	4.315720	4.004947

C	-5.955295	2.667369	3.712860
H	-5.550145	2.682308	4.725135
C	-5.509260	1.755353	2.813843
H	-4.724406	1.042841	3.072174
C	-6.096250	-2.587162	-1.341312
C	-5.950463	-3.615299	-2.265589
H	-6.734101	-4.356453	-2.399045
C	-4.801359	-3.732584	-3.016032
H	-4.697226	-4.556179	-3.724634
C	-3.803937	-2.821077	-2.841139
H	-2.857978	-2.878881	-3.379532
C	-4.004905	-1.789481	-1.949955
H	-3.216743	-1.057643	-1.773822
C	-8.082912	-1.154083	-0.618834
C	-9.418584	-1.173671	-1.023489
H	-9.953797	-2.102661	-1.187483
C	-10.064417	0.026276	-1.227891
H	-11.106422	0.033112	-1.553987
C	-9.405212	1.206162	-1.017751
H	-9.931539	2.141626	-1.180341
C	-8.086992	1.185438	-0.601094
C	-7.319972	-2.491226	-0.392152
C	-8.268532	-3.674744	-0.695395
H	-7.755006	-4.631078	-0.543835
H	-9.148148	-3.660134	-0.041038
H	-8.619635	-3.644731	-1.733357
C	-7.319100	2.509916	-0.350525
C	-8.252437	3.706107	-0.626068
H	-9.139454	3.680776	0.017227
H	-7.730079	4.652793	-0.442703
H	-8.601114	3.710379	-1.665097
C	-2.052313	0.043658	0.579637
N	-5.927982	-1.701801	1.509063
N	-7.440022	0.010881	-0.417202
N	-5.120192	-1.663848	-1.210599
N	-5.955779	1.687573	1.541185
N	-5.108667	1.689028	-1.185331
N	-3.156900	0.067156	0.891608
Cl	-0.410926	-1.879510	-1.313391
Cl	-0.483860	1.375350	-1.816788
Mn	-5.301121	0.013374	0.258480

S4-4: [(PY5Me₂Mn)₂ReCl₄(CN)₂]²⁺, geometrieoptimiert mit erzwungenen 180°-Winkeln in der Mn-NC-Re-CN-Mn-Einheit, in Å

Energie (1c, BLYP-D3, def2-TZVP, def2-ecp an Re): -7193.9988165 Eh

N	0.404889	3.231731	5.085874
C	0.289919	2.986637	6.416497
C	1.354680	2.410787	7.125512
C	2.542072	2.086604	6.458180
C	2.646748	2.338227	5.088938
C	1.550359	2.907806	4.444452
C	-1.081940	3.323987	7.093966
C	-0.935577	3.265394	8.640077
Mn	-1.453524	3.467082	3.820937
N	-0.892007	2.127695	2.344851
C	-0.574098	1.369388	1.509151
Re	0.000000	0.000000	0.000000
Cl	0.736625	1.833425	-1.372835
C	0.574098	-1.369388	-1.509151
N	0.892007	-2.127695	-2.344851
Mn	1.453524	-3.467082	-3.820937
N	-0.404889	-3.231731	-5.085874
C	-0.289919	-2.986637	-6.416497
C	-1.354680	-2.410787	-7.125512
C	-2.542072	-2.086604	-6.458180
C	-2.646748	-2.338227	-5.088938
C	-1.550359	-2.907806	-4.444452
C	1.081940	-3.323987	-7.093966
C	0.935577	-3.265394	-8.640077
Cl	2.197002	-0.138946	0.971899
Cl	-0.736625	-1.833425	1.372835
Cl	-2.197002	0.138946	-0.971899
C	2.126344	-2.252560	-6.637529
C	2.980487	-1.594250	-7.536111
C	3.794351	-0.549041	-7.081571
C	3.725355	-0.159326	-5.741702
C	2.890090	-0.885102	-4.893454
N	2.140319	-1.923138	-5.322632
C	1.510561	-4.762946	-6.665272
C	1.271248	-5.862758	-7.500758
C	1.636529	-7.138018	-7.071340
C	2.252460	-7.293311	-5.830117
C	2.472304	-6.165261	-5.027560

N	2.081528	-4.931944	-5.443648
C	3.124187	-6.302353	-3.615429
C	3.928344	-7.630240	-3.541871
C	4.082630	-5.105646	-3.304790
C	5.479733	-5.239156	-3.278831
C	6.272360	-4.163729	-2.858582
C	5.657579	-2.978863	-2.446304
C	4.268881	-2.897388	-2.540905
N	3.508154	-3.918695	-2.990457
C	1.987650	-6.308296	-2.537040
C	1.956425	-7.236902	-1.486010
C	0.942925	-7.165478	-0.522658
C	-0.023729	-6.162962	-0.621128
C	0.068004	-5.270528	-1.687429
N	1.039420	-5.340321	-2.625490
C	-2.126344	2.252560	6.637529
C	-2.980487	1.594250	7.536111
C	-3.794351	0.549041	7.081571
C	-3.725355	0.159326	5.741702
C	-2.890090	0.885102	4.893454
N	-2.140319	1.923138	5.322632
C	-1.510561	4.762946	6.665272
C	-1.271248	5.862758	7.500758
C	-1.636529	7.138018	7.071340
C	-2.252460	7.293311	5.830117
C	-2.472304	6.165261	5.027560
N	-2.081528	4.931944	5.443648
C	-3.124187	6.302353	3.615429
C	-3.928344	7.630240	3.541871
C	-4.082630	5.105646	3.304790
C	-5.479733	5.239156	3.278831
C	-6.272360	4.163729	2.858582
C	-5.657579	2.978863	2.446304
C	-4.268881	2.897388	2.540905
N	-3.508154	3.918695	2.990457
C	-1.987650	6.308296	2.537040
C	-1.956425	7.236902	1.486010
C	-0.942925	7.165478	0.522658
C	0.023729	6.162962	0.621128
C	-0.068004	5.270528	1.687429
N	-1.039420	5.340321	2.625490
H	-1.274256	-2.199170	-8.185931
H	-3.367257	-1.634246	-7.006016
H	-3.542007	-2.087980	-4.524652

H	-1.563658	-3.085361	-3.371623
H	5.962634	-6.166713	-3.566533
H	7.356209	-4.266507	-2.832266
H	6.232302	-2.137336	-2.065978
H	3.724705	-2.005063	-2.237227
H	3.015669	-1.869506	-8.584594
H	4.454001	-0.033112	-7.777755
H	4.302850	0.678918	-5.358361
H	2.787463	-0.636337	-3.838877
H	2.712508	-8.008860	-1.395798
H	0.920820	-7.881891	0.297080
H	-0.819778	-6.057164	0.112105
H	-0.634239	-4.446238	-1.787633
H	2.545951	-8.284451	-5.504562
H	1.449266	-8.004684	-7.703432
H	0.803645	-5.744119	-8.471189
H	4.502652	-7.690171	-2.612300
H	4.629850	-7.710804	-4.378691
H	3.266883	-8.500719	-3.575319
H	1.838394	-3.639337	-9.133963
H	0.764961	-2.239109	-8.979488
H	0.091458	-3.869368	-8.985085
H	1.274256	2.199170	8.185931
H	3.367257	1.634246	7.006016
H	3.542007	2.087980	4.524652
H	1.563658	3.085361	3.371623
H	-5.962634	6.166713	3.566533
H	-7.356209	4.266507	2.832266
H	-6.232302	2.137336	2.065978
H	-3.724705	2.005063	2.237227
H	-3.015669	1.869506	8.584594
H	-4.454001	0.033112	7.777755
H	-4.302850	-0.678918	5.358361
H	-2.787463	0.636337	3.838877
H	-2.712508	8.008860	1.395798
H	-0.920820	7.881891	-0.297080
H	0.819778	6.057164	-0.112105
H	0.634239	4.446238	1.787633
H	-2.545951	8.284451	5.504562
H	-1.449266	8.004684	7.703432
H	-0.803645	5.744119	8.471189
H	-4.502652	7.690171	2.612300
H	-4.629850	7.710804	4.378691
H	-3.266883	8.500719	3.575319

H	-1.838394	3.639337	9.133963
H	-0.764961	2.239109	8.979488
H	-0.091458	3.869368	8.985085

S5-1: (DEA)₄Fe^{II}Re^{IV}Cl₂(CN)₂, Struktur aus Röntgenstrukturanalyse^[50] voll geometrieoptimiert, in Å

Energie (1c, BLYP-D3, def2-TZVP, def2-ecp an Re): -4927.8378619 Eh

C	-4.950384	0.001111	0.001648
N	-6.123717	0.001367	0.002328
Re	-2.826708	0.000571	0.000666
Cl	-2.761039	0.485193	-2.384096
Cl	-2.759693	2.385165	0.485362
C	-0.646053	0.000346	-0.000502
N	0.521426	0.000566	-0.000992
Fe	2.567916	0.000174	-0.000240
N	4.577712	0.000637	-0.002376
Cl	-2.759098	-0.484148	2.385387
Cl	-2.761408	-2.384151	-0.483946
O	2.399885	1.406662	-1.809140
C	2.372565	2.629730	-1.500475
N	1.239867	3.367993	-1.619014
C	-0.031336	2.738977	-2.066688
C	-0.549033	3.316116	-3.390458
O	2.400084	1.808428	1.405171
C	2.372819	1.499480	2.628248
N	1.240310	1.618472	3.366609
C	-0.030704	2.067088	2.737809
C	-0.547536	3.391008	3.315376
O	2.399422	-1.406018	1.805980
C	2.372524	-2.629441	1.498342
N	1.240257	-3.367983	1.618290
C	-0.031061	-2.738944	2.065800
C	-0.549391	-3.316493	3.389124
O	2.398977	-1.808690	-1.406166
C	2.370161	-1.500468	-2.629355
N	1.236832	-1.620277	-3.366387
C	-0.033310	-2.069096	-2.736005
C	-0.550740	-3.393008	-3.313085
C	3.648119	3.296142	-1.000552
C	1.138287	4.751217	-1.111023
C	0.678729	4.803684	0.355673

C	3.648292	0.998896	3.294296
C	1.138530	1.110092	4.749693
C	0.678053	-0.356334	4.801661
C	3.648051	-3.295527	0.998043
C	1.139038	-4.751670	1.111473
C	0.678173	-4.805443	-0.354771
C	3.644584	-0.999651	-3.297242
C	1.133271	-1.112293	-4.749514
C	0.673014	0.354195	-4.801205
H	4.415758	2.523319	-0.927444
H	3.505833	3.731646	-0.006066
H	3.980305	4.083623	-1.691568
H	0.424118	5.285717	-1.749368
H	2.102027	5.255580	-1.234479
H	-0.313939	4.353709	0.471563
H	0.625883	5.845362	0.701975
H	1.374653	4.248889	0.994776
H	0.150818	1.669747	-2.156997
H	-0.782557	2.860679	-1.278377
H	-0.804835	4.381447	-3.310257
H	-1.461613	2.776963	-3.669581
H	0.191885	3.199208	-4.192216
H	4.415826	0.925792	2.521348
H	3.505733	0.004293	3.729439
H	3.980825	1.689511	4.081975
H	0.424826	1.748714	5.284472
H	2.102409	1.232754	5.253995
H	-0.314653	-0.471472	4.351585
H	0.624945	-0.702925	5.843224
H	1.373640	-0.995668	4.246714
H	0.151409	2.157566	1.668581
H	-0.782369	1.279201	2.859423
H	-0.803102	3.310694	4.380749
H	-1.460141	3.670701	2.776556
H	0.193746	4.192424	3.198467
H	4.415186	-2.522336	0.923508
H	3.505184	-3.732045	0.004089
H	3.981302	-4.082131	1.689537
H	0.425855	-5.286168	1.750907
H	2.103227	-5.255286	1.234352
H	-0.314884	-4.356205	-0.470140
H	0.625739	-5.847380	-0.700350
H	1.373165	-4.250598	-0.994848
H	0.151239	-1.669774	2.156566

H	-0.782016	-2.860200	1.277164
H	-0.806038	-4.381565	3.308292
H	-1.461622	-2.776800	3.668327
H	0.191435	-3.200581	4.191116
H	4.413091	-0.925943	-2.525350
H	3.501084	-0.005268	-3.732562
H	3.976279	-1.690456	-4.085119
H	0.418713	-1.750932	-5.283132
H	2.096448	-1.235318	-5.255062
H	-0.318964	0.469642	-4.349592
H	0.618355	0.700536	-5.842773
H	1.369599	0.993536	-4.247521
H	0.150182	-2.159660	-1.667002
H	-0.785251	-1.281312	-2.856575
H	-0.807795	-3.312544	-4.378089
H	-1.462591	-3.672926	-2.773102
H	0.190822	-4.194342	-3.197364
C	5.757571	-0.000088	-0.002891

S5-2: $(\text{DEA})_4\text{Mn}^{\text{II}}\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{CN})_2$ voll geometrieoptimiert, in Å

Energie (1c, BP86, ecp-60-mwb an Re, TZVzP an Mn, TZVP an übrigen): -4815.573468 Eh

C	3.321845	3.344475	5.635028
N	3.316168	3.347162	4.439263
Re	3.329797	3.340038	7.794505
Cl	0.868994	3.698203	7.880354
Cl	2.976017	0.878231	7.867272
C	3.336130	3.333400	9.998520
N	3.340045	3.330921	11.190498
Mn	3.343330	3.331806	13.364628
N	3.343033	3.329872	15.530268
Cl	5.791971	2.985420	7.864879
Cl	3.686540	5.801742	7.874830
O	1.354987	2.210346	13.319083
C	1.301136	0.965814	13.642879
N	1.364800	-0.016175	12.677913
C	1.583492	0.383719	11.223839
C	0.309061	0.985407	10.555886
O	4.477890	1.349004	13.309502
C	5.727503	1.311742	13.616777
N	6.697002	1.366510	12.638938
C	6.281026	1.564931	11.187033

C	5.687802	0.277746	10.536896
O	5.329343	4.456760	13.317181
C	5.379473	5.701764	13.640386
N	5.313083	6.683306	12.675452
C	5.093073	6.283416	11.221918
C	6.371807	5.696429	10.549354
O	2.212101	5.317610	13.309818
C	0.961436	5.360906	13.612832
N	-0.004731	5.325205	12.631200
C	0.414518	5.140997	11.179109
C	0.999965	6.437456	10.540979
C	1.146006	0.576787	15.136862
C	1.442977	-1.480944	13.001704
C	2.924735	-1.983860	13.121442
C	6.138165	1.188204	15.107683
C	8.165297	1.455830	12.943500
C	8.664803	2.940766	13.027207
C	5.534133	6.090721	15.134315
C	5.238704	8.148356	12.998660
C	3.758509	8.654319	13.125851
C	0.545868	5.468624	15.103331
C	-1.475042	5.249144	12.929268
C	-1.991751	3.768923	12.993090
H	1.329436	1.491383	15.742367
H	1.879701	-0.203541	15.451594
H	0.113585	0.192118	15.339289
H	0.908383	-2.030132	12.187315
H	0.882469	-1.684544	13.943804
H	3.471173	-1.843397	12.158404
H	2.946744	-3.070347	13.384744
H	3.472678	-1.406246	13.903650
H	2.421588	1.109288	11.186632
H	1.917226	-0.528493	10.677578
H	-0.543945	0.260164	10.583295
H	0.536830	1.241581	9.494453
H	0.007201	1.922119	11.078092
H	5.229325	1.372179	15.721767
H	6.914424	1.936396	15.397955
H	6.537458	0.163979	15.324440
H	8.706139	0.906603	12.133777
H	8.382247	0.915614	13.894367
H	8.517864	3.464722	12.052437
H	9.753289	2.972867	13.285454
H	8.087388	3.504686	13.799016

H	5.546757	2.395128	11.147564
H	7.184316	1.902781	10.628725
H	6.422663	-0.566673	10.565968
H	5.419899	0.493962	9.475488
H	4.759580	-0.030257	11.070356
H	5.336137	5.179372	15.740200
H	4.812004	6.882494	15.446277
H	6.571676	6.459621	15.339129
H	5.770215	8.695978	12.181041
H	5.804748	8.350701	13.937591
H	3.205963	8.514581	12.166404
H	3.738468	9.741405	13.388412
H	3.214174	8.077253	13.911688
H	4.262750	5.549064	11.187059
H	4.747312	7.192359	10.677671
H	7.216918	6.430965	10.575085
H	6.143527	5.437977	9.488505
H	6.685501	4.763028	11.070962
H	1.452132	5.276217	15.717782
H	-0.232971	4.718438	15.381571
H	0.146991	6.490539	15.331123
H	-2.006953	5.814906	12.124646
H	-1.688306	5.780278	13.885906
H	-1.850854	3.255752	12.011953
H	-3.080607	3.746180	13.249793
H	-1.421747	3.188879	13.758587
H	1.154672	4.316732	11.135477
H	-0.484052	4.800733	10.614896
H	0.258664	7.275768	10.572537
H	1.274115	6.232513	9.479622
H	1.923042	6.748525	11.081591
C	3.342230	3.328747	16.732244

S5-3: (Py(DEA)₄Mn)₂ReCl₄(CN)₂ senkrecht, in Å

Energie (2c, ZORA, BLYP-D3, HiraoNakajimaCont an Re, TZVzP an Mn, TZVP an übrigen): -2

Re	-0.000033	-0.000235	0.000259
Cl	0.073699	-1.684526	-1.769742
Cl	-0.074062	-1.770267	1.684482
C	2.144416	-0.000313	0.000247
C	-2.144439	0.000019	0.000244
N	3.313620	-0.000163	0.000191

N	-3.313645	0.000163	0.000173
Mn	5.459620	0.000233	0.000097
Mn	-5.459674	0.000073	-0.000211
Cl	0.074032	1.684042	1.770277
Cl	-0.073678	1.769833	-1.684013
O	5.378539	2.202302	0.052342
O	-5.378165	0.052266	-2.202306
C	5.106817	2.997295	-0.902546
C	-5.106470	-0.902690	-2.997220
N	3.942584	3.678699	-0.928307
N	-3.942162	-0.928595	-3.678491
C	2.925110	3.455281	0.136342
C	-2.924616	0.135977	-3.454995
C	3.130261	4.372454	1.348961
C	-3.129519	1.348541	-4.372284
O	5.591241	0.038146	-2.163493
O	-5.590940	-2.163482	-0.037809
C	5.808242	-0.689599	-3.176481
C	-5.808205	-3.176346	0.690028
N	4.791541	-1.306514	-3.813849
N	-4.791590	-3.814127	1.306656
C	3.409640	-1.165441	-3.271910
C	-3.409500	-3.272770	1.165192
C	2.767769	0.179736	-3.631340
C	-2.768123	-3.632496	-0.180142
O	5.378081	-2.202034	-0.052339
O	-5.378541	-0.052229	2.201994
C	5.106413	-2.996883	0.902671
C	-5.106725	0.902751	2.996833
N	3.942350	-3.678599	0.928401
N	-3.942483	0.928508	3.678234
C	2.924977	-3.455762	-0.136458
C	-2.925135	-0.136316	3.455072
C	3.130325	-4.373539	-1.348591
C	-3.130021	-1.348382	4.373024
O	5.591021	-0.037134	2.163586
O	-5.591180	2.163613	0.037114
C	5.807889	0.690572	3.176622
C	-5.808069	3.176630	-0.690611
N	4.791008	1.306852	3.814321
N	-4.791198	3.814304	-1.306931
C	3.409054	1.165254	3.272632
C	-3.409238	3.272645	-1.165293
C	2.768060	-0.180547	3.631278

C	-2.768165	3.631666	0.180370
C	6.127781	3.196049	-2.012741
C	-6.127458	-2.012880	-3.195887
C	3.598929	4.684290	-1.967364
C	-3.598481	-1.967758	-4.683963
C	2.804728	4.085512	-3.140309
C	-2.804457	-3.140724	-4.085001
C	7.232063	-0.840431	-3.694067
C	-7.232203	-3.693317	0.841296
C	4.953033	-2.099219	-5.057240
C	-4.953399	-5.057420	2.099451
C	5.040604	-3.612130	-4.794917
C	-5.040386	-4.795001	3.612379
C	6.127209	-3.195181	2.013109
C	-6.127497	2.013186	3.195278
C	3.598893	-4.684153	1.967565
C	-3.598699	1.967772	4.683569
C	2.804519	-4.085481	3.140441
C	-2.804447	3.140524	4.084492
C	7.231753	0.842129	3.693869
C	-7.231937	3.693903	-0.842101
C	4.952412	2.099537	5.057737
C	-4.952614	5.057727	-2.099601
C	5.039020	3.612526	4.795541
C	-5.039325	4.795511	-3.612580
H	6.775572	2.317187	-2.024304
H	-6.775198	-2.024414	-2.316984
H	5.676611	3.311040	-3.002958
H	-5.676339	-3.003116	-3.310907
H	6.736789	4.087901	-1.806338
H	-6.736530	-1.806455	-4.087691
H	3.009139	5.461820	-1.465657
H	-3.008547	-1.466168	-5.461459
H	4.514272	5.172376	-2.317654
H	-4.513797	-2.317994	-5.172137
H	1.898777	3.578892	-2.787006
H	-1.898523	-2.787450	-3.578333
H	2.510879	4.880665	-3.838161
H	-2.510601	-3.838677	-4.880065
H	3.405490	3.351603	-3.691210
H	-3.405324	-3.691500	-3.351087
H	2.982391	2.411969	0.435735
H	-2.981957	0.435451	-2.411701
H	1.938514	3.598345	-0.317213

H	-1.938058	-0.317693	-3.597936
H	3.088887	5.434270	1.072134
H	-3.088104	1.071602	-5.434070
H	2.339266	4.180788	2.085497
H	-2.338442	2.084997	-4.180633
H	4.100856	4.171009	1.817470
H	-4.100067	1.817185	-4.170942
H	7.909969	-0.440305	-2.936914
H	-7.909892	-2.935971	0.441170
H	7.497935	-1.884147	-3.898906
H	-7.497892	-3.897807	1.885128
H	7.372320	-0.267839	-4.621507
H	-7.373003	-4.620829	0.268954
H	4.089340	-1.869228	-5.695202
H	-4.090078	-5.695796	1.869211
H	5.837399	-1.749255	-5.598303
H	-5.838132	-5.598073	1.749784
H	4.137417	-3.981196	-4.294544
H	-4.136804	-4.295142	3.981166
H	5.150645	-4.153802	-5.743265
H	-5.150825	-5.743268	4.154117
H	5.903115	-3.851027	-4.159563
H	-5.902456	-4.159133	3.851506
H	3.463196	-1.283302	-2.189106
H	-3.462510	-2.189939	1.283088
H	2.821380	-2.001119	-3.665092
H	-2.821177	-3.666205	2.000707
H	2.756275	0.338006	-4.718565
H	-2.757103	-4.719729	-0.338379
H	1.737371	0.209381	-3.262429
H	-1.737585	-3.263991	-0.210033
H	3.319937	0.997801	-3.158006
H	-3.320299	-3.158960	-0.998084
H	6.775137	-2.316419	2.024315
H	-6.775266	2.024657	2.316396
H	5.675835	-3.309550	3.003308
H	-5.676170	3.003355	3.310057
H	6.736107	-4.087249	1.807314
H	-6.736577	1.807093	4.087154
H	3.009300	-5.461876	1.465927
H	-3.008885	1.466211	5.461173
H	4.514342	-5.171988	2.317930
H	-4.513991	2.318220	5.171639
H	1.898513	-3.579017	2.787069

H	-1.898546	2.787024	3.577927
H	2.510757	-4.880682	3.838276
H	-2.510515	3.838524	4.879487
H	3.405106	-3.351468	3.691384
H	-3.405169	3.691318	3.350476
H	2.982211	-2.412612	-0.436424
H	-2.982754	-0.436334	2.411952
H	1.938342	-3.598657	0.317071
H	-1.938477	0.317285	3.597568
H	3.088926	-5.435221	-1.071250
H	-3.088280	-1.070941	5.434667
H	2.339447	-4.182274	-2.085361
H	-2.339125	-2.085078	4.181544
H	4.100996	-4.172316	-1.817042
H	-4.100708	-1.816950	4.172174
H	7.909674	0.442198	2.936627
H	-7.909854	2.936616	-0.442248
H	7.497155	1.886018	3.898450
H	-7.497361	3.898614	-1.885958
H	7.372513	0.269784	4.621383
H	-7.372691	4.621347	-0.269637
H	4.089052	1.868976	5.695946
H	-4.089236	5.695929	-1.869091
H	5.837153	1.750047	5.598491
H	-5.837332	5.598489	-1.750064
H	4.135470	3.981125	4.295482
H	-4.135755	4.295538	-3.981245
H	5.149043	4.154162	5.743911
H	-5.149483	5.743863	-4.154224
H	5.901198	3.851989	4.159946
H	-5.901457	4.159824	-3.851967
H	3.462176	1.283970	2.189896
H	-3.462377	2.189876	-1.283719
H	2.820386	2.000286	3.666567
H	-2.820610	3.666359	-2.000461
H	2.757024	-0.339616	4.718391
H	-2.757112	4.718823	0.339125
H	1.737550	-0.210481	3.262696
H	-1.737655	3.263092	0.210331
H	3.320510	-0.997949	3.157143
H	-3.320561	3.157769	0.997950
C	8.431072	1.137373	0.234445
C	-8.430871	0.234480	-1.138122
C	9.827532	1.179873	0.241830

C	-9.827318	0.242366	-1.180880
C	10.540576	-0.000656	-0.000894
C	-10.540666	0.000341	-0.000392
C	9.827081	-1.180993	-0.243211
C	-9.827479	-0.241800	1.180169
C	8.430635	-1.138126	-0.235027
C	-8.431026	-0.234151	1.137552
H	7.821168	2.020282	0.417506
H	-7.820736	0.417018	-2.020978
H	10.341830	2.119393	0.434274
H	-10.341372	0.434653	-2.120565
H	11.629397	-0.000799	-0.001204
H	-11.629487	0.000429	-0.000447
H	10.341019	-2.120649	-0.435946
H	-10.341661	-0.433997	2.119802
H	7.820390	-2.020864	-0.417771
H	-7.821008	-0.416783	2.020469
N	7.738374	-0.000287	-0.000092
N	-7.738465	0.000100	-0.000251

S5-4: (Py(DEA)₄Mn)₂ReCl₄(CN)₂ parallel, in Å

Energie (2c, ZORA, BLYP-D3, HiraoNakajimaCont an Re, TZVzP an Mn, TZVP an übrigen): -25010.748

Re	0.000261	0.001524	-0.001236
Cl	0.000411	2.441622	0.218311
Cl	0.000327	-0.161913	2.431096
C	2.145176	0.001381	-0.001068
C	-2.144703	0.001260	-0.001229
N	3.314394	0.001085	-0.000748
N	-3.313923	0.000761	-0.001281
Mn	5.459224	0.000009	0.000097
Mn	-5.458823	-0.001700	0.001166
Cl	0.000366	-2.438725	-0.220863
Cl	0.000258	0.165163	-2.433596
O	5.386220	1.466671	1.645182
O	-5.387271	-1.470017	-1.642407
C	5.132082	1.236137	2.869966
C	-5.134266	-1.239671	-2.867481
N	3.968659	1.635403	3.424216
N	-3.970308	-1.636764	-3.422191
C	2.934824	2.304156	2.586188
C	-2.934904	-2.303716	-2.584687

C	3.123405	3.825407	2.523355
C	-3.119670	-3.825490	-2.523412
O	5.587991	-1.622450	1.432371
O	-5.593853	1.618355	-1.433231
C	5.820856	-2.863343	1.528539
C	-5.828426	2.858702	-1.531952
N	4.822360	-3.764465	1.424093
N	-4.831472	3.761520	-1.427646
C	3.440314	-3.281061	1.141676
C	-3.449158	3.280628	-1.142177
C	2.742161	-2.725675	2.388335
C	-2.749023	2.721961	-2.386240
O	5.386506	-1.466316	-1.645216
O	-5.384295	1.467340	1.644340
C	5.133072	-1.235380	-2.870070
C	-5.130336	1.237716	2.869328
N	3.969576	-1.633656	-3.424897
N	-3.967019	1.637452	3.423484
C	2.935019	-2.302098	-2.587495
C	-2.933071	2.305693	2.585177
C	3.122620	-3.823491	-2.525240
C	-3.121498	3.826937	2.521592
O	5.591150	1.622279	-1.432112
O	-5.584935	-1.622399	1.435382
C	5.824802	2.862980	-1.528674
C	-5.818215	-2.863182	1.532109
N	4.826786	3.764722	-1.424999
N	-4.820061	-3.764660	1.427422
C	3.444422	3.282179	-1.142603
C	-3.437987	-3.281809	1.144300
C	2.746622	2.725279	-2.388773
C	-2.738890	-2.727212	2.390758
C	6.172155	0.523628	3.721550
C	-6.176191	-0.529860	-3.719068
C	3.638033	1.457352	4.862010
C	-3.640405	-1.457611	-4.860021
C	2.866131	0.156395	5.139573
C	-2.871266	-0.154980	-5.137400
C	7.243768	-3.334457	1.796668
C	-7.251687	3.327073	-1.803138
C	5.002722	-5.225303	1.608399
C	-5.013848	5.221832	-1.614153
C	5.151550	-5.980987	0.277121
C	-5.165807	5.978891	-0.284001

C	6.173969	-0.523440	-3.721120
C	-6.170359	0.525724	3.721413
C	3.639606	-1.454920	-4.862760
C	-3.636548	1.460105	4.861404
C	2.868439	-0.153502	-5.140192
C	-2.864410	0.159452	5.139712
C	7.248121	3.333092	-1.796432
C	-7.241126	-3.333762	1.801168
C	5.008004	5.225386	-1.609881
C	-5.000754	-5.225395	1.612207
C	5.156485	5.981583	-0.278857
C	-5.150485	-5.981318	0.281172
H	6.837123	-0.017056	3.045530
H	-6.844674	0.006364	-3.042998
H	5.737579	-0.189989	4.428191
H	-5.743349	0.187322	-4.423189
H	6.758792	1.258483	4.291399
H	-6.758597	-1.265837	-4.291796
H	3.036599	2.327394	5.154368
H	-3.037193	-2.326281	-5.152778
H	4.556791	1.506452	5.455476
H	-4.559186	-1.508444	-5.453303
H	1.954525	0.100591	4.533123
H	-1.959716	-0.097366	-4.531024
H	2.584450	0.106058	6.199624
H	-2.589764	-0.103907	-6.197462
H	3.477619	-0.723693	4.905572
H	-3.484572	0.723795	-4.903265
H	2.984965	1.873013	1.589546
H	-2.986465	-1.873786	-1.587622
H	1.955560	2.034363	2.995356
H	-1.956208	-2.031018	-2.993317
H	3.084686	4.284821	3.519996
H	-3.079639	-4.283874	-3.520473
H	2.323686	4.264702	1.913071
H	-2.318927	-4.263329	-1.913430
H	4.088402	4.069723	2.063585
H	-4.084124	-4.072692	-2.064031
H	7.913730	-2.484772	1.647927
H	-7.920555	2.476659	-1.653604
H	7.549221	-4.152841	1.134143
H	-7.559429	4.146339	-1.142768
H	7.350278	-3.682007	2.833732
H	-7.357191	3.672327	-2.841068

H	4.124706	-5.586980	2.159751
H	-4.135573	5.584164	-2.164652
H	5.867665	-5.405887	2.253826
H	-5.878111	5.400232	-2.261101
H	4.267744	-5.844725	-0.357571
H	-4.282886	5.844329	0.352310
H	5.273922	-7.055569	0.464585
H	-5.289079	7.053124	-0.472851
H	6.028305	-5.626049	-0.279680
H	-6.043079	5.623565	0.271735
H	3.508368	-2.514501	0.368920
H	-3.517259	2.516584	-0.366899
H	2.883424	-4.125045	0.721373
H	-2.893758	4.126689	-0.724085
H	2.720349	-3.469135	3.196968
H	-2.727817	3.462565	-3.197503
H	1.712417	-2.446732	2.143383
H	-1.718986	2.445660	-2.139549
H	3.259791	-1.828494	2.742418
H	-3.264790	1.822626	-2.737502
H	6.840253	0.015093	-3.044684
H	-6.837582	-0.012464	3.045652
H	5.740121	0.192001	-4.426379
H	-5.735672	-0.190058	4.425815
H	6.759017	-1.258371	-4.292499
H	-6.754562	1.260522	4.293830
H	3.037872	-2.324567	-5.155674
H	-3.035349	2.330408	5.153475
H	4.558573	-1.504232	-5.455880
H	-4.555401	1.509238	5.454716
H	1.956674	-0.097400	-4.534007
H	-1.952665	0.103582	4.533485
H	2.587086	-0.102760	-6.200309
H	-2.582941	0.109681	6.199847
H	3.480295	0.726219	-4.905804
H	-3.475648	-0.720884	4.906015
H	2.985151	-1.871432	-1.590653
H	-2.983118	1.874022	1.588753
H	1.956057	-2.031508	-2.996858
H	-1.953847	2.036066	2.994548
H	3.083998	-4.282469	-3.522083
H	-3.082567	4.286815	3.518008
H	2.322380	-4.262521	-1.915452
H	-2.321833	4.265828	1.910952

H	4.087277	-4.068607	-2.065181
H	-4.086564	4.071169	2.061896
H	7.917502	2.483107	-1.646773
H	-7.910860	-2.483798	1.653025
H	7.553748	4.151756	-1.134335
H	-7.547329	-4.151929	1.138717
H	7.355336	3.679842	-2.833692
H	-7.347087	-3.681446	2.838242
H	4.130484	5.587263	-2.161895
H	-4.122545	-5.587201	2.163170
H	5.873401	5.405221	-2.254903
H	-5.865400	-5.405579	2.258138
H	4.272287	5.845998	0.355437
H	-4.266966	-5.845415	-0.353999
H	5.279432	7.056030	-0.466711
H	-5.273029	-7.055832	0.468911
H	6.032791	5.626480	0.278548
H	-6.027427	-5.626269	-0.275263
H	3.511883	2.516671	-0.368736
H	-3.506167	-2.514898	0.371919
H	2.887642	4.126952	-0.723750
H	-2.881728	-4.125876	0.723319
H	2.725764	3.467475	-3.198591
H	-2.716769	-3.471035	3.199052
H	1.716543	2.447401	-2.143991
H	-1.709233	-2.448396	2.145293
H	3.263850	1.827196	-2.741127
H	-3.256063	-1.830061	2.745597
C	-8.430399	-0.940207	-0.681116
C	-9.826829	-0.972995	-0.708549
C	-10.539449	0.001033	0.001707
C	-9.825563	0.973390	0.712990
C	-8.429181	0.937293	0.687601
H	-7.820681	-1.669069	-1.212217
H	-10.341503	-1.746496	-1.275167
H	-11.628272	0.002326	0.000909
H	-10.339239	1.748106	1.278851
H	-7.818481	1.664915	1.219278
C	8.430085	-0.938296	-0.685319
C	9.826485	-0.973134	-0.711432
C	10.539869	-0.001740	0.001662
C	9.826738	0.970150	0.714332
C	8.430325	0.936238	0.687456
H	7.819786	-1.665169	-1.218467

H	10.340551	-1.746179	-1.279222
H	11.628694	-0.002107	0.001967
H	10.341006	1.742877	1.282371
H	7.820215	1.663559	1.220210
N	7.737779	-0.000819	0.000904
N	-7.737376	-0.002296	0.003779

S5-5: [(PyAm₄Mn)₂ReCl₄(CN)₂]²⁺ in Å

Energie (1c, BLYP-D3, def2-TZVP, def2-ecp an Re): -7983.074962 Eh

Re	-0.073940	-0.283552	-0.237060
Mn	-5.419145	-0.271553	-0.296445
Mn	5.223989	0.038338	-0.096543
Cl	0.249645	0.872973	-2.341108
Cl	-0.026000	1.882171	0.937614
C	2.043958	-0.406236	0.068437
N	3.205098	-0.452475	0.191792
Cl	-0.469629	-1.383647	1.881509
Cl	0.003928	-2.401564	-1.377355
O	4.712861	1.522524	-1.514118
C	5.365486	2.607621	-1.506836
N	4.827508	3.707840	-0.958387
C	3.464696	3.608288	-0.354839
C	2.356379	3.767710	-1.401052
O	5.382696	1.576921	1.384403
C	5.833502	1.213024	2.512125
N	4.974402	0.956676	3.521447
C	3.516330	1.173191	3.268739
C	3.120266	2.651229	3.374563
O	5.802753	-1.318940	1.384909
C	6.749025	-2.066640	1.757670
N	6.774452	-3.357095	1.385590
C	5.714642	-3.837901	0.446864
C	4.374373	-4.103674	1.146243
O	5.765009	-1.089694	-1.835243
C	5.492141	-0.535277	-2.950804
N	4.352132	-0.810675	-3.604266
C	3.332932	-1.708625	-2.990150
C	3.415175	-3.144406	-3.521153
C	6.736084	2.658343	-2.172810
C	5.531053	5.002380	-0.835537
C	6.287743	5.124398	0.498148

C	7.350275	1.182001	2.701547
C	5.327737	0.426218	4.855682
C	4.912946	-1.045157	5.042860
C	7.837986	-1.443607	2.621067
C	7.784681	-4.344558	1.835385
C	8.945670	-4.495058	0.840789
C	6.519208	0.406958	-3.582099
C	3.966482	-0.196349	-4.901173
C	3.265216	1.159777	-4.727927
H	4.772853	5.790445	-0.924016
H	6.211733	5.134461	-1.682821
H	5.604776	5.008549	1.348521
H	6.770356	6.106916	0.573573
H	7.058144	4.347571	0.580412
H	3.384289	2.642701	0.149017
H	3.402260	4.389483	0.411228
H	2.412350	4.744941	-1.899732
H	1.378472	3.667670	-0.915969
H	2.426080	2.974837	-2.152483
H	4.834323	1.058126	5.607464
H	6.403231	0.532330	5.014212
H	3.824522	-1.169158	5.019399
H	5.271056	-1.409187	6.014122
H	3.274909	0.777866	2.281739
H	2.966675	0.575114	4.001016
H	3.291761	3.044144	4.385383
H	2.055435	2.755143	3.130462
H	3.694342	3.252124	2.661187
H	7.258536	-5.298984	1.963887
H	8.148856	-4.062134	2.828295
H	8.582814	-4.805597	-0.146718
H	9.654077	-5.253086	1.197512
H	9.481430	-3.545376	0.719074
H	5.598076	-3.087376	-0.342347
H	6.103672	-4.751402	-0.016640
H	4.483404	-4.843949	1.949663
H	3.650547	-4.492682	0.419195
H	3.967573	-3.176421	1.562717
H	3.293451	-0.907776	-5.393073
H	4.847354	-0.118534	-5.547283
H	2.370076	1.057933	-4.105063
H	2.966458	1.553989	-5.707681
H	3.925056	1.889426	-4.243347
H	3.478633	-1.697414	-1.912109

H	2.348799	-1.265092	-3.181036
H	3.278015	-3.191895	-4.609349
H	2.622324	-3.742628	-3.054985
H	4.386095	-3.593337	-3.275322
C	9.373105	-0.051035	-1.975761
C	8.179945	0.564900	-1.571756
C	8.581134	0.002704	0.657189
C	9.798487	-0.608038	0.310253
H	9.669374	-0.028367	-3.022982
H	10.440900	-1.021733	1.085550
C	10.188708	-0.660821	-1.025515
H	11.125394	-1.133989	-1.314659
N	7.769118	0.554704	-0.277672
C	8.221902	0.002788	2.153366
C	7.381780	1.319007	-2.643275
H	5.332008	-1.675526	4.250783
H	9.186191	0.183441	2.649811
H	7.607302	1.291581	3.759591
H	7.700019	2.093839	2.200534
H	7.484390	-1.412195	3.660820
H	8.745803	-2.052776	2.619520
H	7.217914	-0.244844	-4.129790
H	6.059583	1.059288	-4.328647
H	7.453345	3.162618	-1.513263
H	6.636130	3.301932	-3.060940
H	8.165114	1.673845	-3.328581
C	-2.207574	-0.191385	-0.561232
N	-3.367029	-0.170373	-0.706355
O	-5.748694	1.734939	-0.754867
C	-5.938933	2.957613	-0.532592
N	-5.143194	3.885771	-1.102931
C	-7.088943	3.387623	0.379815
C	-3.956499	3.431239	-1.887263
C	-5.391735	5.344526	-1.051171
C	-7.781670	2.236526	1.167826
H	-6.738245	4.139005	1.099023
H	-7.837604	3.900379	-0.240094
C	-2.709989	3.313851	-1.000169
H	-4.197930	2.464653	-2.337357
H	-3.805826	4.155077	-2.696909
C	-6.220304	5.845225	-2.245653
H	-4.411107	5.835621	-1.027633
H	-5.889110	5.602039	-0.110864
C	-6.983917	1.728988	2.415084

C	-8.405564	1.153462	0.268376
H	-8.656884	2.727516	1.619982
H	-2.424942	4.283101	-0.570850
H	-1.860836	2.929901	-1.577860
H	-2.885858	2.609725	-0.182439
H	-5.725627	5.616256	-3.197294
H	-6.351059	6.932880	-2.182824
H	-7.214034	5.379824	-2.257524
C	-5.513449	1.343273	2.261526
H	-7.108475	2.477458	3.202290
H	-7.472438	0.813187	2.767449
C	-9.480239	1.526262	-0.551677
N	-7.966567	-0.126065	0.325706
O	-5.240454	0.211258	1.767023
N	-4.505305	2.139508	2.685720
H	-9.826879	2.558171	-0.570111
C	-10.125994	0.555865	-1.318183
C	-8.615488	-1.076298	-0.387018
C	-3.115661	1.588926	2.634619
C	-4.642142	3.466475	3.327133
C	-9.699707	-0.766813	-1.219856
H	-10.966873	0.822702	-1.955921
C	-8.195989	-2.545342	-0.251736
C	-2.779696	0.759575	3.879262
H	-3.019211	0.982033	1.735138
H	-2.425531	2.428247	2.528735
C	-4.020126	4.603340	2.498328
H	-4.160986	3.413153	4.314286
H	-5.698883	3.675752	3.503092
H	-10.207996	-1.554102	-1.773808
C	-7.540190	-2.929356	1.108231
C	-7.511353	-3.136927	-1.531259
H	-9.153913	-3.085472	-0.217182
H	-2.835421	1.360179	4.796900
H	-1.763003	0.363930	3.777448
H	-3.468668	-0.087771	3.970323
H	-2.933598	4.499277	2.406324
H	-4.226322	5.566178	2.982353
H	-4.435871	4.621169	1.486378
C	-6.039737	-2.702387	1.273769
H	-8.080163	-2.406058	1.907174
H	-7.724222	-4.002982	1.267851
C	-6.343400	-2.357821	-2.143223
H	-8.275703	-3.197412	-2.321441

H	-7.225214	-4.167632	-1.303399
O	-5.348517	-2.319920	0.284309
N	-5.438143	-2.947540	2.449399
O	-6.314513	-1.090956	-2.052375
N	-5.388448	-3.014554	-2.825670
C	-3.960717	-2.747579	2.545146
C	-6.151733	-3.341367	3.682718
C	-4.257530	-2.246235	-3.418086
C	-5.324394	-4.488109	-2.976465
C	-3.180328	-3.955333	2.012224
H	-3.698843	-1.841953	1.993160
H	-3.733397	-2.569553	3.602062
C	-6.531769	-2.126377	4.546123
H	-5.488497	-4.016823	4.237422
H	-7.040814	-3.925406	3.424547
C	-4.580268	-1.741719	-4.830628
H	-4.020529	-1.413513	-2.753798
H	-3.386671	-2.911635	-3.422595
C	-4.534487	-5.153871	-1.837802
H	-4.845966	-4.685888	-3.943397
H	-6.337080	-4.896530	-3.051998
H	-3.429955	-4.870080	2.566475
H	-2.105075	-3.765879	2.106555
H	-3.402063	-4.110119	0.950742
H	-5.643293	-1.541241	4.813400
H	-7.019560	-2.454972	5.472408
H	-7.220931	-1.465713	4.005256
H	-4.814502	-2.570489	-5.511797
H	-3.716566	-1.200702	-5.237869
H	-5.436624	-1.057662	-4.803862
H	-3.514375	-4.754683	-1.782073
H	-4.473573	-6.237286	-2.000928
H	-5.014636	-4.969912	-0.869172

S5-6:[(PyMeAm₄Mn)₂ReCl₄(CN)₂]²⁺ parallel, in Å

Energie (1c, BLYP-D3, def2-TZVP, def2-ecp an Re): -8297.543169 Eh

Re	0.000168	-0.000180	0.000069
C	-2.167099	0.000171	-0.000134
C	2.167436	-0.000464	0.000260
N	-3.335402	0.000312	-0.000145
N	3.335741	-0.000582	0.000154

Mn	-5.448379	0.000110	0.000043
Mn	5.448810	-0.000161	-0.000156
Cl	0.000376	0.410827	-2.382584
Cl	0.000150	-2.391903	-0.428000
Cl	-0.000593	-0.411199	2.382722
Cl	0.000677	2.391607	0.428112
O	-5.773066	0.811748	1.946646
O	5.773298	-0.810805	-1.947230
C	-6.080316	1.892255	2.538131
C	6.080639	-1.891046	-2.539164
N	-5.154498	2.853288	2.731560
N	5.154911	-2.852071	-2.733034
C	-3.770845	2.649503	2.203647
C	3.771247	-2.648663	-2.205026
C	-2.906616	1.758277	3.099437
C	2.906936	-1.757234	-3.100528
O	-5.478825	2.080293	-0.763995
O	5.479208	-2.080835	0.762624
C	-5.886453	3.000851	-1.532617
C	5.886799	-3.001687	1.530911
N	-5.431747	3.078775	-2.799565
N	5.431566	-3.080411	2.797619
C	-4.441588	2.063265	-3.261756
C	4.440828	-2.065463	3.259827
C	-3.009981	2.433756	-2.856931
C	3.009595	-2.436232	2.853964
O	-5.772592	-0.811220	-1.946789
O	5.772671	0.810097	1.947256
C	-6.079789	-1.891596	-2.538525
C	6.079843	1.890185	2.539542
N	-5.153980	-2.852632	-2.732075
N	5.153998	2.851076	2.733598
C	-3.770357	-2.649016	-2.204019
C	3.770392	2.647693	2.205427
C	-2.905905	-1.757969	-3.099769
C	2.905943	1.756215	3.100754
O	-5.478532	-2.079744	0.764408
O	5.478476	2.079927	-0.763333
C	-5.886290	-3.000649	1.532541
C	5.885733	3.001604	-1.530810
N	-5.432673	-3.078498	2.799891
N	5.431554	3.080420	-2.797889
C	-4.443676	-2.062387	3.263208
C	4.442622	2.064408	-3.261624

C	-3.011421	-2.431825	2.859734
C	3.010446	2.433096	-2.857179
C	-7.541533	2.099499	2.946226
C	7.541864	-2.098018	-2.947359
C	-5.354734	4.072464	3.550810
C	5.355278	-4.070907	-3.552743
C	-5.425219	5.370869	2.730101
C	5.425997	-5.369616	-2.732532
C	-6.887679	4.024195	-0.986085
C	6.888465	-4.024515	0.984210
C	-5.798186	4.135733	-3.772879
C	5.797956	-4.137702	3.770582
C	-7.069845	3.795261	-4.563631
C	7.069174	-3.797156	4.562015
C	-7.540974	-2.098790	-2.946755
C	7.541035	2.097288	2.947781
C	-5.354152	-4.071548	-3.551730
C	5.354106	4.069548	3.553934
C	-5.424539	-5.370251	-2.731477
C	5.424374	5.368731	2.734439
C	-6.886573	-4.024389	0.985044
C	6.885956	4.025138	-0.982829
C	-5.799227	-4.135901	3.772685
C	5.797586	4.138618	-3.770004
C	-7.071697	-3.796397	4.562548
C	7.069868	3.799946	-4.560534
H	-7.983396	1.097792	2.986577
H	7.983652	-1.096262	-2.987314
H	-7.637379	2.542270	3.944016
H	7.637702	-2.540367	-3.945339
H	-4.511867	4.122389	4.254391
H	4.512366	-4.120698	-4.256277
H	-6.258811	3.959466	4.153517
H	6.259289	-3.957554	-4.155491
H	-4.537823	5.502152	2.099765
H	4.538736	-5.501156	-2.102059
H	-5.485629	6.231401	3.408220
H	5.486300	-6.229888	-3.410988
H	-6.310215	5.388204	2.084268
H	6.311129	-5.387156	-2.086897
H	-3.850795	2.231916	1.198481
H	3.851127	-2.231427	-1.199715
H	-3.320770	3.642908	2.106265
H	3.321274	-3.642152	-2.107999

H	-2.841413	2.157381	4.120849
H	2.841612	-2.156133	-4.122017
H	-1.894145	1.698140	2.686377
H	1.894508	-1.697181	-2.687345
H	-3.311922	0.743446	3.140458
H	3.312266	-0.742394	-3.141404
H	-7.022601	4.872828	-1.660692
H	7.023628	-4.873280	1.658600
H	-6.443568	4.414099	-0.060333
H	6.444541	-4.414334	0.058332
H	-4.942858	4.245064	-4.449882
H	4.942387	-4.247644	4.447179
H	-5.901660	5.096046	-3.257676
H	5.901980	-5.097745	3.254985
H	-6.964345	2.831605	-5.078015
H	6.963114	-2.833793	5.076828
H	-7.268102	4.567076	-5.318165
H	7.267428	-4.569267	5.316249
H	-7.940407	3.733997	-3.898423
H	7.939966	-3.735242	3.897168
H	-4.728181	1.096248	-2.842275
H	4.727347	-1.098123	2.841037
H	-4.543705	1.996787	-4.351794
H	4.542308	-1.999576	4.349959
H	-2.724085	3.417783	-3.251833
H	2.723780	-3.420523	3.248272
H	-2.301250	1.692862	-3.241554
H	2.300409	-1.695714	3.238466
H	-2.907520	2.445384	-1.766716
H	2.907813	-2.447430	1.763681
H	-7.982927	-1.097109	-2.986698
H	7.983106	1.095633	2.987050
H	-7.636742	-2.541146	-3.944739
H	7.636821	2.539031	3.946035
H	-4.511297	-4.121185	-4.255348
H	4.511263	4.118724	4.257594
H	-6.258247	-3.958406	-4.154383
H	6.258220	3.956110	4.156506
H	-4.537095	-5.501743	-2.101253
H	4.536934	5.500481	2.104265
H	-5.484970	-6.230537	-3.409906
H	5.484675	6.228620	3.413381
H	-6.309488	-5.387851	-2.085587
H	6.309345	5.386826	2.088595

H	-3.850343	-2.231389	-1.198873
H	3.850402	2.230525	1.200094
H	-3.320421	-3.642476	-2.106546
H	3.320434	3.641189	2.108409
H	-2.840670	-2.157132	-4.121157
H	2.840728	2.154878	4.122339
H	-1.893455	-1.697985	-2.686637
H	1.893487	1.696477	2.687601
H	-3.311040	-0.743065	-3.140897
H	3.311044	0.741276	3.141385
H	-7.021146	-4.873528	1.659083
H	7.020315	4.874681	-1.656401
H	-6.441905	-4.413403	0.059191
H	6.441313	4.413557	-0.056712
H	-4.944352	-4.244870	4.450318
H	4.942469	4.247937	-4.447277
H	-5.901723	-5.096160	3.257192
H	5.900070	5.098508	-3.253816
H	-6.967206	-2.832786	5.077221
H	6.965383	2.836719	-5.075924
H	-7.270034	-4.568495	5.316773
H	7.267838	4.572669	-5.314215
H	-7.941795	-3.735550	3.896697
H	7.940178	3.738733	-3.894996
H	-4.730527	-1.095497	2.843608
H	4.729935	1.097241	-2.842962
H	-4.546907	-1.996173	4.353158
H	4.545372	1.999156	-4.351677
H	-2.725280	-3.415782	3.254629
H	2.723798	3.417253	-3.251218
H	-2.303574	-1.690602	3.245339
H	2.302651	1.691919	-3.242976
H	-2.907815	-2.443046	1.769624
H	2.907346	2.443497	-1.767011
C	-9.061432	1.140294	0.255088
C	9.061620	-1.139688	-0.255912
C	-10.462943	1.173617	0.267283
C	10.463137	-1.172773	-0.268320
C	-11.171886	-0.000656	0.000194
C	11.171930	0.001472	-0.000716
C	-10.462655	-1.174698	-0.267114
C	10.462542	1.175261	0.267295
C	-9.061145	-1.140935	-0.255306
C	9.061037	1.141278	0.255662

N	-8.379038	-0.000225	-0.000179
N	8.379072	0.000588	0.000043
H	-12.260769	-0.000824	0.000350
H	12.260816	0.001819	-0.001015
H	-10.986460	2.105379	0.474484
H	10.986774	-2.104343	-0.476081
H	-10.985931	-2.106622	-0.474194
H	10.985696	2.107155	0.474828
C	-8.279509	-3.399193	0.670532
C	8.279018	3.399978	-0.668797
H	-8.985652	-4.206334	0.428935
H	8.985051	4.207096	-0.426801
H	-8.660111	-2.912688	1.578408
H	8.659625	2.914070	-1.576987
C	-8.193081	-2.361067	-0.482242
C	8.192851	2.361170	0.483384
H	-7.187172	-1.968772	-0.408420
H	7.186982	1.968802	0.409445
C	-8.307875	-2.964487	-1.902778
C	8.307733	2.963737	1.904274
H	-7.892972	-3.979986	-1.899871
H	7.892727	3.979193	1.902050
H	-9.357130	-3.059109	-2.215317
H	9.357010	3.058268	2.216765
C	-8.193651	2.360707	0.481609
C	8.194035	-2.360150	-0.482875
H	-7.187660	1.968619	0.407918
H	7.187975	-1.968279	-0.409008
C	-8.280310	3.398290	-0.671641
C	8.280916	-3.398109	0.670020
H	-8.987011	4.205116	-0.430616
H	8.987850	-4.204662	0.428766
H	-8.660360	2.911138	-1.579404
H	8.660787	-2.911150	1.577960
C	-8.308539	2.964681	1.901879
C	8.308976	-2.963555	-1.903385
H	-7.893774	3.980236	1.898582
H	7.894331	-3.979157	-1.900496
H	-9.357800	3.059283	2.214407
H	9.358239	-3.057921	-2.215975

S5-6: [(PyMeAm₄Mn)₂ReCl₄(CN)₂]²⁺ senkrecht, in Å

Energie (1c, BLYP-D3, def2-TZVP, def2-ecp an Re): -8297.545660 Eh

Re	0.000000	0.000000	0.000000
Cl	-0.633881	2.338742	0.163204
Cl	-2.338742	-0.633881	-0.163204
C	0.000000	0.000000	2.163915
C	0.000000	0.000000	-2.163915
N	0.000000	0.000000	3.331703
N	0.000000	0.000000	-3.331703
Mn	0.000000	0.000000	5.447941
Mn	0.000000	0.000000	-5.447941
Cl	0.633881	-2.338742	0.163204
Cl	2.338742	0.633881	-0.163204
O	-1.509540	-1.480596	5.747490
O	1.480596	-1.509540	-5.747490
C	-1.636817	-2.705677	6.054947
C	2.705677	-1.636817	-6.054947
N	-1.456489	-3.667173	5.126314
N	3.667173	-1.456489	-5.126314
C	-1.063895	-3.275986	3.738013
C	3.275986	-1.063895	-3.738013
C	-2.246060	-2.804699	2.885912
C	2.804699	-2.246060	-2.885912
O	1.472765	-1.648406	5.433127
O	1.648406	1.472765	-5.433127
C	2.543241	-2.212007	5.807186
C	2.212007	2.543241	-5.807186
N	3.726248	-1.828213	5.286456
N	1.828213	3.726248	-5.286456
C	3.727170	-0.742025	4.262336
C	0.742025	3.727170	-4.262336
C	3.423712	-1.277372	2.857971
C	1.277372	3.423712	-2.857971
O	1.509540	1.480596	5.747490
O	-1.480596	1.509540	-5.747490
C	1.636817	2.705677	6.054947
C	-2.705677	1.636817	-6.054947
N	1.456489	3.667173	5.126314
N	-3.667173	1.456489	-5.126314
C	1.063895	3.275986	3.738013
C	-3.275986	1.063895	-3.738013

C	2.246060	2.804699	2.885912
C	-2.804699	2.246060	-2.885912
O	-1.472765	1.648406	5.433127
O	-1.648406	-1.472765	-5.433127
C	-2.543241	2.212007	5.807186
C	-2.212007	-2.543241	-5.807186
N	-3.726248	1.828213	5.286456
N	-1.828213	-3.726248	-5.286456
C	-3.727170	0.742025	4.262336
C	-0.742025	-3.727170	-4.262336
C	-3.423712	1.277372	2.857971
C	-1.277372	-3.423712	-2.857971
C	-1.917148	-3.056516	7.519566
C	3.056516	-1.917148	-7.519566
C	-1.743217	-5.107431	5.330367
C	5.107431	-1.743217	-5.330367
C	-0.487315	-5.993400	5.383726
C	5.993400	-0.487315	-5.383726
C	2.456106	-3.346836	6.834112
C	3.346836	2.456106	-6.834112
C	5.038563	-2.435395	5.616136
C	2.435395	5.038563	-5.616136
C	5.690027	-1.797604	6.852091
C	1.797604	5.690027	-6.852091
C	1.917148	3.056516	7.519566
C	-3.056516	1.917148	-7.519566
C	1.743217	5.107431	5.330367
C	-5.107431	1.743217	-5.330367
C	0.487315	5.993400	5.383726
C	-5.993400	0.487315	-5.383726
C	-2.456106	3.346836	6.834112
C	-3.346836	-2.456106	-6.834112
C	-5.038563	2.435395	5.616136
C	-2.435395	-5.038563	-5.616136
C	-5.690027	1.797604	6.852091
C	-1.797604	-5.690027	-6.852091
H	-2.328416	-2.146109	7.968764
H	2.146109	-2.328416	-7.968764
H	-2.672178	-3.844087	7.622740
H	3.844087	-2.672178	-7.622740
H	-2.386054	-5.423513	4.497179
H	5.423513	-2.386054	-4.497179
H	-2.329535	-5.233716	6.242973
H	5.233716	-2.329535	-6.242973

H	0.124408	-5.886857	4.480794
H	5.886857	0.124408	-4.480794
H	-0.784852	-7.046377	5.465939
H	7.046377	-0.784852	-5.465939
H	0.135780	-5.750018	6.251313
H	5.750018	0.135780	-6.251313
H	-0.300004	-2.500012	3.808561
H	2.500012	-0.300004	-3.808561
H	-0.592929	-4.153336	3.282797
H	4.153336	-0.592929	-3.282797
H	-3.027368	-3.574297	2.820466
H	3.574297	-3.027368	-2.820466
H	-1.898152	-2.579856	1.872042
H	2.579856	-1.898152	-1.872042
H	-2.681955	-1.892535	3.302678
H	1.892535	-2.681955	-3.302678
H	3.412705	-3.856535	6.969629
H	3.856535	3.412705	-6.969629
H	1.757811	-4.080822	6.408931
H	4.080822	1.757811	-6.408931
H	5.674521	-2.300393	4.733927
H	2.300393	5.674521	-4.733927
H	4.925292	-3.516498	5.745931
H	3.516498	4.925292	-5.745931
H	5.807720	-0.715046	6.717361
H	0.715046	5.807720	-6.717361
H	6.682824	-2.231557	7.027086
H	2.231557	6.682824	-7.027086
H	5.078540	-1.965846	7.747372
H	1.965846	5.078540	-7.747372
H	2.988744	0.004425	4.562765
H	-0.004425	2.988744	-4.562765
H	4.715910	-0.269205	4.304203
H	0.269205	4.715910	-4.304203
H	4.160167	-2.031477	2.550494
H	2.031477	4.160167	-2.550494
H	3.443950	-0.461685	2.126742
H	0.461685	3.443950	-2.126742
H	2.424410	-1.722355	2.818535
H	1.722355	2.424410	-2.818535
H	2.328416	2.146109	7.968764
H	-2.146109	2.328416	-7.968764
H	2.672178	3.844087	7.622740
H	-3.844087	2.672178	-7.622740

H	2.386054	5.423513	4.497179
H	-5.423513	2.386054	-4.497179
H	2.329535	5.233716	6.242973
H	-5.233716	2.329535	-6.242973
H	-0.124408	5.886857	4.480794
H	-5.886857	-0.124408	-4.480794
H	0.784852	7.046377	5.465939
H	-7.046377	0.784852	-5.465939
H	-0.135780	5.750018	6.251313
H	-5.750018	-0.135780	-6.251313
H	0.300004	2.500012	3.808561
H	-2.500012	0.300004	-3.808561
H	0.592929	4.153336	3.282797
H	-4.153336	0.592929	-3.282797
H	3.027368	3.574297	2.820466
H	-3.574297	3.027368	-2.820466
H	1.898152	2.579856	1.872042
H	-2.579856	1.898152	-1.872042
H	2.681955	1.892535	3.302678
H	-1.892535	2.681955	-3.302678
H	-3.412705	3.856535	6.969629
H	-3.856535	-3.412705	-6.969629
H	-1.757811	4.080822	6.408931
H	-4.080822	-1.757811	-6.408931
H	-5.674521	2.300393	4.733927
H	-2.300393	-5.674521	-4.733927
H	-4.925292	3.516498	5.745931
H	-3.516498	-4.925292	-5.745931
H	-5.807720	0.715046	6.717361
H	-0.715046	-5.807720	-6.717361
H	-6.682824	2.231557	7.027086
H	-2.231557	-6.682824	-7.027086
H	-5.078540	1.965846	7.747372
H	-1.965846	-5.078540	-7.747372
H	-2.988744	-0.004425	4.562765
H	0.004425	-2.988744	-4.562765
H	-4.715910	0.269205	4.304203
H	-0.269205	-4.715910	-4.304203
H	-4.160167	2.031477	2.550494
H	-2.031477	-4.160167	-2.550494
H	-3.443950	0.461685	2.126742
H	-0.461685	-3.443950	-2.126742
H	-2.424410	1.722355	2.818535
H	-1.722355	-2.424410	-2.818535

C	0.209326	-1.150148	9.014198
C	1.150148	0.209326	-9.014198
C	0.213206	-1.184945	10.415748
C	1.184945	0.213206	-10.415748
C	0.000000	0.000000	11.125152
C	0.000000	0.000000	-11.125152
C	-0.213206	1.184945	10.415748
C	-1.184945	-0.213206	-10.415748
C	-0.209326	1.150148	9.014198
C	-1.150148	-0.209326	-9.014198
N	0.000000	0.000000	8.331032
N	0.000000	0.000000	-8.331032
H	0.000000	0.000000	12.213855
H	0.000000	0.000000	-12.213855
H	0.387764	-2.123513	10.938812
H	2.123513	0.387764	-10.938812
H	-0.387764	2.123513	10.938812
H	-2.123513	-0.387764	-10.938812
C	-1.932399	2.877165	8.225183
C	-2.877165	-1.932399	-8.225183
H	-2.027870	3.708585	8.937941
H	-3.708585	-2.027870	-8.937941
H	-2.585108	2.074468	8.593914
H	-2.074468	-2.585108	-8.593914
C	-0.467205	2.364997	8.148100
C	-2.364997	-0.467205	-8.148100
H	-0.379383	1.979228	7.141200
H	-1.979228	-0.379383	-7.141200
C	0.614714	3.464475	8.271611
C	-3.464475	0.614714	-8.271611
H	0.231027	4.401714	7.850727
H	-4.401714	0.231027	-7.850727
H	0.857861	3.673014	9.322594
H	-3.673014	0.857861	-9.322594
C	0.467205	-2.364997	8.148100
C	2.364997	0.467205	-8.148100
H	0.379383	-1.979228	7.141200
H	1.979228	0.379383	-7.141200
C	1.932399	-2.877165	8.225183
C	2.877165	1.932399	-8.225183
H	2.027870	-3.708585	8.937941
H	3.708585	2.027870	-8.937941
H	2.585108	-2.074468	8.593914
H	2.074468	2.585108	-8.593914

C	-0.614714	-3.464475	8.271611
C	3.464475	-0.614714	-8.271611
H	-0.231027	-4.401714	7.850727
H	4.401714	-0.231027	-7.850727
H	-0.857861	-3.673014	9.322594
H	3.673014	-0.857861	-9.322594

B. Anhang - MAE-Tensoren

Alle MAE-Tensoren sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben!

B.1. $[ReCl_6]^{2-}$ (S3-1)

Mit positiven Punktladungen auf der z-Achse

Tab. B.1.: Abstand $8 a_0$, $1q^+$, 2c-DFT, B3LYP

	X	Y	Z
X	-39,131		
Y	-1,634	-39,131	
Z	-58,655	-58,633	78,262

Tab. B.2.: Abstand $9 a_0$, $1q^+$, 2c-DFT, B3LYP

	X	Y	Z
X	-35,340		
Y	-3,164	-35,340	
Z	-0,709	-0,709	70,680

Tab. B.3.: Abstand $10 a_0$, $1q^+$, 2c-DFT, B3LYP

	X	Y	Z
X	-21,490		
Y	-1,501	-21,490	
Z	-0,447	-0,447	42,980

Tab. B.4.: Abstand $11 a_0$, $1q^+$, 2c-DFT, B3LYP

	X	Y	Z
X	-14,960		
Y	-1,008	-14,960	
Z	-0,410	-0,410	29,920

Tab. B.5.: Abstand $8 a_0$, $1q^+$, 2c-DFT, PBE0

	X	Y	Z
X	-39,131		
Y	-1,634	-39,131	
Z	-58,677	-58,692	78,262

Tab. B.6.: Abstand $9 a_0$, $1q^+$, 2c-DFT, PBE0

	X	Y	Z
X	-28,071		
Y	-2,974	-28,071	
Z	-0,663	-0,663	56,143

Tab. B.7.: Abstand 10 a_0 , $1q^+$, 2c-DFT, PBE0

	X	Y	Z
X	-16,768		
Y	-1,456	-16,768	
Z	-0,413	-0,413	33,536

Tab. B.8.: Abstand 11 a_0 , $1q^+$, 2c-DFT, PBE0

	X	Y	Z
X	-11,491		
Y	-0,989	-11,491	
Z	-0,373	-0,373	22,982

Tab. B.9.: Abstand 8 a_0 , $1q^+$, 2c-DFT, BP86

	X	Y	Z
X	-39,131		
Y	-1,634	-39,131	
Z	-58,697	-58,669	78,262

Tab. B.10.: Abstand 9 a_0 , $1q^+$, 2c-DFT, BP86

	X	Y	Z
X	-31,996		
Y	-4,990	-31,996	
Z	-1,205	-1,205	63,992

Tab. B.11.: Abstand 10 a_0 , $1q^+$, 2c-DFT, BP86

	X	Y	Z
X	-17,620		
Y	-2,063	-17,620	
Z	-0,723	-0,723	35,239

Tab. B.12.: Abstand 11 a_0 , $1q^+$, 2c-DFT, BP86

	X	Y	Z
X	-11,785		
Y	-1,351	-11,785	
Z	-0,649	-0,649	23,569

Tab. B.13.: Abstand 8 a_0 , $1q^+$, 2c-DFT, PBE

	X	Y	Z
X	-39,131		
Y	-1,634	-39,131	
Z	-58,664	-58,692	78,262

Tab. B.14.: Abstand 9 a_0 , $1q^+$, 2c-DFT, PBE

	X	Y	Z
X	-31,820		
Y	-4,922	-31,820	
Z	-1,214	-1,214	63,639

Tab. B.15.: Abstand 10 a_0 , $1q^+$, 2c-DFT, PBE

	X	Y	Z
X	-17,599		
Y	-2,069	-17,599	
Z	-0,747	-0,747	35,198

Tab. B.16.: Abstand 11 a_0 , $1q^+$, 2c-DFT, PBE

	X	Y	Z
X	-11,790		
Y	-1,367	-11,790	
Z	-0,672	-0,672	23,580

Tab. B.17.: Abstand $8 a_0, 1q^+, \text{sopt}, \text{B3LYP}$

	X	Y	Z
X	-1,253		
Y	0,000	-1,253	
Z	-0,000	-0,000	2,505

Tab. B.18.: Abstand $9 a_0, 1q^+, \text{sopt}, \text{B3LYP}$

	X	Y	Z
X	1,797		
Y	0,000	1,797	
Z	-0,000	0,000	-3,594

Tab. B.19.: Abstand $10 a_0, 1q^+, \text{sopt}, \text{B3LYP}$

	X	Y	Z
X	2,365		
Y	0,000	2,365	
Z	-0,000	-0,000	-4,731

Tab. B.20.: Abstand $11 a_0, 1q^+, \text{sopt}, \text{B3LYP}$

	X	Y	Z
X	1,691		
Y	0,000	1,691	
Z	0,000	0,000	-3,381

Tab. B.21.: Abstand $8 a_0, 1q^+, \text{sopt}, \text{PBE0}$

	X	Y	Z
X	-8,968		
Y	-0,000	-8,968	
Z	0,000	-0,000	17,935

Tab. B.22.: Abstand $9 a_0, 1q^+, \text{sopt}, \text{PBE0}$

	X	Y	Z
X	-1,594		
Y	-0,000	-1,594	
Z	-0,000	-0,000	3,188

Tab. B.23.: Abstand $10 a_0, 1q^+, \text{sopt}, \text{PBE0}$

	X	Y	Z
X	-0,111		
Y	0,000	-0,111	
Z	-0,000	0,000	0,221

Tab. B.24.: Abstand $11 a_0, 1q^+, \text{sopt}, \text{PBE0}$

	X	Y	Z
X	0,121		
Y	0,000	0,121	
Z	0,000	-0,000	-0,243

Tab. B.25.: Abstand $8 a_0, 1q^+, \text{sopt}, \text{BP86}$

	X	Y	Z
X	-16,044		
Y	-0,000	-16,044	
Z	0,000	-0,000	32,088

Tab. B.26.: Abstand $9 a_0, 1q^+, \text{sopt}, \text{BP86}$

	X	Y	Z
X	0,371		
Y	-0,000	0,371	
Z	0,000	0,000	-0,741

Tab. B.27.: Abstand 10 a_0 , $1q^+$, sopt, BP86

	X	Y	Z
X	2,156		
Y	-0,000	2,156	
Z	0,000	-0,000	-4,313

Tab. B.28.: Abstand 11 a_0 , $1q^+$, sopt, BP86

	X	Y	Z
X	1,902		
Y	-0,000	1,902	
Z	-0,000	0,000	-3,805

Tab. B.29.: Abstand 8 a_0 , $1q^+$, sopt, PBE

	X	Y	Z
X	-14,837		
Y	0,000	-14,837	
Z	-0,000	-0,000	29,673

Tab. B.30.: Abstand 9 a_0 , $1q^+$, sopt, PBE

	X	Y	Z
X	0,497		
Y	0,000	0,497	
Z	0,000	0,000	-0,995

Tab. B.31.: Abstand 10 a_0 , $1q^+$, sopt, PBE

	X	Y	Z
X	2,164		
Y	0,000	2,164	
Z	0,000	-0,000	-4,328

Tab. B.32.: Abstand 11 a_0 , $1q^+$, sopt, PBE

	X	Y	Z
X	1,893		
Y	0,000	1,893	
Z	0,000	-0,000	-3,785

Tab. B.33.: Abstand 80 a_0 , $1000q^+$, 2c-DFT, B3LYP

	X	Y	Z
X	-30,8259		
Y	-2,3353	-30,8259	
Z	0,4653	0,4653	61,6517

Tab. B.34.: Abstand 90 a_0 , $1000q^+$, 2c-DFT, B3LYP

	X	Y	Z
X	-21,502		
Y	-1,192	-21,502	
Z	0,005	0,005	43,004

Tab. B.35.: Abstand 100 a_0 , $1000q^+$, 2c-DFT, B3LYP

	X	Y	Z
X	-16,096		
Y	-0,816	-16,096	
Z	-0,150	-0,150	32,193

Tab. B.36.: Abstand 110 a_0 , $1000q^+$, 2c-DFT, B3LYP

	X	Y	Z
X	-12,435		
Y	-0,643	-12,435	
Z	-0,218	-0,218	24,869

Tab. B.37.: Abstand 80 a_0 , 1000 q^+ , 2c-DFT, PBE0

	X	Y	Z
X	-23,373		
Y	-2,277	-23,373	
Z	0,060	0,060	46,745

Tab. B.38.: Abstand 90 a_0 , 1000 q^+ , 2c-DFT, PBE0

	X	Y	Z
X	-16,283		
Y	-1,222	-16,283	
Z	-0,103	-0,103	32,566

Tab. B.39.: Abstand 100 a_0 , 1000 q^+ , 2c-DFT, PBE0

	X	Y	Z
X	-12,090		
Y	-0,849	-12,090	
Z	-0,174	-0,174	24,181

Tab. B.40.: Abstand 110 a_0 , 1000 q^+ , 2c-DFT, PBE0

	X	Y	Z
X	-9,269		
Y	-0,670	-9,269	
Z	-0,213	-0,213	18,537

Tab. B.41.: Abstand 80 a_0 , 1000 q^+ , 2c-DFT, BP86

	X	Y	Z
X	-24,846		
Y	-3,859	-24,846	
Z	0,000	0,000	49,692

Tab. B.42.: Abstand 90 a_0 , 1000 q^+ , 2c-DFT, BP86

	X	Y	Z
X	-16,506		
Y	-1,780	-16,506	
Z	-0,317	-0,317	33,012

Tab. B.43.: Abstand 100 a_0 , 1000 q^+ , 2c-DFT, BP86

	X	Y	Z
X	-12,191		
Y	-1,202	-12,191	
Z	-0,425	-0,425	24,381

Tab. B.44.: Abstand 110 a_0 , 1000 q^+ , 2c-DFT, BP86

	X	Y	Z
X	-9,378		
Y	-0,957	-9,378	
Z	-0,477	-0,477	18,756

Tab. B.45.: Abstand 80 a_0 , 1000 q^+ , 2c-DFT, PBE

	X	Y	Z
X	-24,871		
Y	-3,833	-24,871	
Z	-0,000	-0,000	49,742

Tab. B.46.: Abstand 90 a_0 , 1000 q^+ , 2c-DFT, PBE

	X	Y	Z
X	-16,539		
Y	-1,787	-16,539	
Z	-0,336	-0,336	33,077

Tab. B.47.: Abstand 100 a_0 , 1000 q^+ , 2c-DFT, PBE

	X	Y	Z
X	-12,222		
Y	-1,219	-12,222	
Z	-0.450	-0.450	24,444

Tab. B.48.: Abstand 110 a_0 , 1000 q^+ , 2c-DFT, PBE

	X	Y	Z
X	-9,406		
Y	-0,978	-9,406	
Z	-0,502	-0,502	18,812

Tab. B.49.: Abstand 80 a_0 , 1000 q^+ , sopt, B3LYP

	X	Y	Z
X	13,805		
Y	0,000	13,805	
Z	-0,000	0,000	-27,610

Tab. B.50.: Abstand 90 a_0 , 1000 q^+ , sopt, B3LYP

	X	Y	Z
X	7,182		
Y	0,000	7,182	
Z	0,000	-0,000	-14,366

Tab. B.51.: Abstand 100 a_0 , 1000 q^+ , sopt, B3LYP

	X	Y	Z
X	2,622		
Y	0,000	2,622	
Z	0,000	0,000	-5,244

Tab. B.52.: Abstand 110 a_0 , 1000 q^+ , sopt, B3LYP

	X	Y	Z
X	4,172		
Y	0,000	4,172	
Z	-0,000	0,000	-8,345

Tab. B.53.: Abstand $80 a_0$, $1000q^+$, sopt, PBE0

	X	Y	Z
X	6,168		
Y	-0,000	6,168	
Z	-0,000	-0,000	-12,336

Tab. B.54.: Abstand $90 a_0$, $1000q^+$, sopt, PBE0

	X	Y	Z
X	3,157		
Y	0,000	3,157	
Z	0,000	0,000	-6,313

Tab. B.55.: Abstand $100 a_0$, $1000q^+$, sopt, PBE0

	X	Y	Z
X	1,766		
Y	0,000	1,766	
Z	-0,000	0,000	-3,532

Tab. B.56.: Abstand $110 a_0$, $1000q^+$, sopt, PBE0

	X	Y	Z
X	1,061		
Y	-0,000	1,061	
Z	-0,000	0,000	-2,123

Tab. B.57.: Abstand $80 a_0$, $1000q^+$, sopt, BP86

	X	Y	Z
X	12,479		
Y	0,000	12,479	
Z	0,000	-0,000	-24,957

Tab. B.58.: Abstand $90 a_0$, $1000q^+$, sopt, BP86

	X	Y	Z
X	7,136		
Y	0,000	7,136	
Z	-0,000	0,000	-14,273

Tab. B.59.: Abstand $100 a_0$, $1000q^+$, sopt, BP86

	X	Y	Z
X	4,461		
Y	-0,000	4,461	
Z	0,000	-0,000	-8,923

Tab. B.60.: Abstand $110 a_0$, $1000q^+$, sopt, BP86

	X	Y	Z
X	2,984		
Y	-0,000	2,984	
Z	0,000	0,000	-5,967

Tab. B.61.: Abstand $80 a_0$, $1000q^+$, sopt, PBE

	X	Y	Z
X	12,671		
Y	-0,000	12,671	
Z	-0,000	0,000	-25,342

Tab. B.62.: Abstand $90 a_0$, $1000q^+$, sopt, PBE

	X	Y	Z
X	7,190		
Y	0,000	7,190	
Z	-0,000	-0,000	-14,379

Tab. B.63.: Abstand 100 a_0 , 1000 q^+ , sopt, PBE

	X	Y	Z
X	4,472		
Y	-0,000	4,472	
Z	-0,000	-0,000	-8,943

Tab. B.64.: Abstand 110 a_0 , 1000 q^+ , sopt, PBE

	X	Y	Z
X	2,984		
Y	-0,000	2,984	
Z	0,000	-0,000	-5,967

Skalierung der Spin-Bahn-Kopplung, 1000 q^+ im Abstand von 1000 a_0 , B3LYP (S3-1)

Tab. B.65.: Skalierungsfaktor 0,025

	X	Y	Z
X	0.002		
Y	-0.000	0.002	
Z	-0.000	-0.000	-0.005

Tab. B.66.: Skalierungsfaktor 0,05

	X	Y	Z
X	0.008		
Y	0.000	0.008	
Z	0.000	0.000	-0.016

Tab. B.67.: Skalierungsfaktor 0,1

	X	Y	Z
X	0,024		
Y	-0,000	0,024	
Z	0,000	-0,000	-0,048

Tab. B.68.: Skalierungsfaktor 0,2

	X	Y	Z
X	0,023		
Y	-0,002	0,023	
Z	-0,001	-0,001	-0,046

Tab. B.69.: Skalierungsfaktor 0,3

	X	Y	Z
X	-0,120		
Y	-0,010	-0,120	
Z	-0,003	-0,003	0,240

Tab. B.70.: Skalierungsfaktor 0,4

	X	Y	Z
X	-0,528		
Y	-0,030	-0,528	
Z	-0,008	-0,008	1,056

Tab. B.71.: Skalierungsfaktor 0,5

	X	Y	Z
X	-1,331		
Y	-0,072	-1,331	
Z	-0,018	-0,018	2,662

Tab. B.72.: Skalierungsfaktor 0,6

	X	Y	Z
X	-2,666		
Y	-0,141	-2,666	
Z	-0,032	-0,032	5,332

Tab. B.73.: Skalierungsfaktor 0,7

	X	Y	Z
X	-4,671		
Y	-0,247	-4,671	
Z	-0,052	-0,052	9,342

Tab. B.74.: Skalierungsfaktor 0,8

	X	Y	Z
X	-7,487		
Y	-0,394	-7,487	
Z	-0,078	-0,078	14,973

Tab. B.75.: Skalierungsfaktor 0,9

	X	Y	Z
X	-7,487		
Y	-0,394	-7,487	
Z	-0,078	-0,078	14,973

Gestreckter Oktaeder (S3-1a)

Tab. B.76.: 2c-DFT, B3LYP

	X	Y	Z
X	8,591		
Y	-0,235	-4,295	
Z	-0,235	-0,381	-4,295

Tab. B.77.: 2c-DFT, PBE0

	X	Y	Z
X	6,242		
Y	-0,234	-3,121	
Z	-0,234	-0,384	-3,121

Tab. B.78.: 2c-DFT, PBE

	X	Y	Z
X	6,427		
Y	-0,435	-3,213	
Z	-0,435	-0,612	-3,213

Tab. B.79.: 2c-DFT, BP86

	X	Y	Z
X	6,322		
Y	-0,415	-3,161	
Z	-0,415	-0,590	-3,161

Tab. B.80.: *sopt*, B3LYP

	X	Y	Z
X	-2,680		
Y	0,000	1,340	
Z	0,000	0,000	1,340

Tab. B.81.: *sopt*, PBE0

	X	Y	Z
X	-2,025		
Y	0,000	1,012	
Z	0,000	0,000	1,012

Tab. B.82.: *sopt*, PBE

	X	Y	Z
X	-2,017		
Y	0,000	1,009	
Z	-0,000	-0,000	1,009

Tab. B.83.: *sopt*, BP86

	X	Y	Z
X	-2,167		
Y	0,000	1,083	
Z	0,000	0,000	1,083

Gestauchter Oktaeder (S3-1b)Tab. B.84.: *2c-DFT*, B3LYP

	X	Y	Z
X	-9,553		
Y	-0,227	4,777	
Z	-0,227	-0,137	4,777

Tab. B.85.: *2c-DFT*, PBE0

	X	Y	Z
X	-6,500		
Y	-0,241	3,250	
Z	-0,241	-0,140	3,250

Tab. B.86.: *2c-DFT*, PBE

	X	Y	Z
X	-6,869		
Y	-0,377	3,434	
Z	-0,377	-0,276	3,434

Tab. B.87.: *2c-DFT*, BP86

	X	Y	Z
X	-6,825		
Y	-0,361	3,412	
Z	-0,361	-0,262	3,412

Tab. B.88.: *sopt*, B3LYP

	X	Y	Z
X	2,758		
Y	0,000	-1,379	
Z	0,000	0,000	-1,379

Tab. B.89.: *sopt*, PBE0

	X	Y	Z
X	2,372		
Y	-0,000	-1,186	
Z	-0,000	0,000	-1,186

Tab. B.90.: *sopt, PBE*

	X	Y	Z
X	2,425		
Y	0,000	-1,212	
Z	-0,000	-0,000	-1,212

Tab. B.91.: *sopt, BP86*

	X	Y	Z
X	2,544		
Y	-0,000	-1,272	
Z	-0,000	0,000	-1,272

Skalierung der Spin-Bahn-Kopplung, Gestreckter Oktaeder, B3LYP (S3-1a)

Tab. B.92.: *Skalierungsfaktor 0,025*

	X	Y	Z
X	-0.002		
Y	0.000	0.001	
Z	0.000	0.000	0.001

Tab. B.93.: *Skalierungsfaktor 0,05*

	X	Y	Z
X	-0.005		
Y	-0.000	0.003	
Z	0.000	0.000	0.003

Tab. B.94.: *Skalierungsfaktor 0,1*

	X	Y	Z
X	-0,017		
Y	-0,000	0,008	
Z	-0,000	-0,000	0,000

Tab. B.95.: *Skalierungsfaktor 0,2*

	X	Y	Z
X	-0,024		
Y	-0,001	0,012	
Z	-0,001	-0,001	0,012

Tab. B.96.: *Skalierungsfaktor 0,3*

	X	Y	Z
X	0,043		
Y	-0,004	-0,021	
Z	-0,004	-0,005	-0,021

Tab. B.97.: *Skalierungsfaktor 0,4*

	X	Y	Z
X	0,255		
Y	-0,012	-0,128	
Z	-0,012	-0,016	-0,127

Skalierung der Spin-Bahn-Kopplung, Gestauchter Oktaeder, B3LYP, (S3-1b)

Tab. B.98.: Skalierungsfaktor 0,025

	X	Y	Z
X	0.002		
Y	0.000	-0.001	
Z	-0.000	-0.000	-0.001

Tab. B.99.: Skalierungsfaktor 0,05

	X	Y	Z
X	0.006		
Y	0.000	-0.003	
Z	0.000	0.000	-0.003

Tab. B.100.: Skalierungsfaktor 0,1

	X	Y	Z
X	0,016		
Y	-0,000	-0,008	
Z	-0,000	-0,000	-0,008

Tab. B.101.: Skalierungsfaktor 0,2

	X	Y	Z
X	0,020		
Y	-0,001	-0,010	
Z	-0,001	-0,000	-0,010

Tab. B.102.: Skalierungsfaktor 0,3

	X	Y	Z
X	-0,063		
Y	-0,003	0,031	
Z	-0,003	-0,003	0,031

Tab. B.103.: Skalierungsfaktor 0,4

	X	Y	Z
X	-0,306		
Y	-0,011	0,153	
Z	-0,011	-0,007	0,153

B.2. $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$ (S3-2)

Tab. B.104.: 2c-DFT, B3LYP

	X	Y	Z
X	73,710		
Y	-0,792	8,147	
Z	-0,855	-0,676	-81,857

Tab. B.105.: 2c-DFT, PBE0

	X	Y	Z
X	67,093		
Y	-0,689	5,046	
Z	-0,426	-0,524	-72,140

Tab. B.106.: 2c-DFT, PBE

	X	Y	Z
X	64,868		
Y	-0,623	11,438	
Z	-0,237	-0,716	-76,306

Tab. B.107.: 2c-DFT, BP86

	X	Y	Z
X	64,305		
Y	-0,608	11,339	
Z	-0,237	-0,700	-75,645

Tab. B.108.: sopt, B3LYP

	X	Y	Z
X	75,57351		
Y	-0,12132	0,12259	
Z	0,00015	-0,00186	-75,69610

Tab. B.109.: sopt, PBE0

	X	Y	Z
X	66,56094		
Y	-0,10413	-0,12745	
Z	0,00013	-0,00161	-66,43349

Tab. B.110.: sopt, PBE

	X	Y	Z
X	69,44004		
Y	-0,12713	1,17037	
Z	0,00014	-0,00197	-70,61041

Tab. B.111.: sopt, BP86

	X	Y	Z
X	68,80572		
Y	-0,12578	1,26337	
Z	0,00014	-0,00196	-70,06909

B.3. $[\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$

Optimierte Geometrie (S3-4)

Tab. B.112.: 2c-DFT, B3LYP

	X	Y	Z
X	11,201		
Y	0,093	11,201	
Z	-0,097	-0,097	-22,403

Tab. B.113.: 2c-DFT, PBE0

	X	Y	Z
X	11,669		
Y	0,094	11,668	
Z	-0,134	-0,134	-23,337

Tab. B.114.: 2c-DFT, PBE

	X	Y	Z
X	13,713		
Y	-0,008	13,713	
Z	-0,290	-0,290	-27,426

Tab. B.115.: 2c-DFT, BP86

	X	Y	Z
X	13,736		
Y	0,007	13,736	
Z	-0,284	-0,284	-27,472

Tab. B.116.: sopt, B3LYP

	X	Y	Z
X	18,67		
Y	0,000	18,672	
Z	0,000	0,000	-37,347

Tab. B.117.: sopt, PBE0

	X	Y	Z
X	15,349		
Y	0,000	15,349	
Z	0,000	0,000	-30,699

Tab. B.118.: sopt, PBE

	X	Y	Z
X	20,286		
Y	0,000	20,286	
Z	0,000	0,000	-40,573

Tab. B.119.: sopt, BP86

	X	Y	Z
X	20,043		
Y	0,000	20,043	
Z	0,000	0,000	-40,086

Röntgenstruktur ohne Gegenionen (S3-5)

Tab. B.120.: 2c-DFT, B3LYP

	X	Y	Z
X	-6.156		
Y	15.659	0.034	
Z	3.699	-5.246	6.123

Tab. B.121.: 2c-DFT, PBE0

	X	Y	Z
X	-7.642		
Y	15.738	0.599	
Z	5.005	-5.123	7.043

Tab. B.122.: sopt, B3LYP

	X	Y	Z
X	-16.481		
Y	25.111	3.082	
Z	11.549	-7.912	13.399

Tab. B.123.: sopt, PBE0

	X	Y	Z
X	-13.317		
Y	20.785	2.200	
Z	9.450	-6.438	11.116

Röntgenstruktur mit Gegenionen (S3-3)

Tab. B.124.: 2c-DFT, B3LYP

	X	Y	Z
X	-6.371		
Y	16.433	7.820	
Z	-3.209	-11.384	-1.449

Tab. B.125.: 2c-DFT, PBE0

	X	Y	Z
X	-7.712		
Y	16.531	5.566	
Z	0.526	-8.778	2.146

Tab. B.126.: sopt, B3LYP

	X	Y	Z
X	-16.951		
Y	27.805	4.935	
Z	9.597	-9.5278	12.017

Tab. B.127.: sopt, PBE0

	X	Y	Z
X	-13.498		
Y	22.684	3.262	
Z	8.206	-7.124	10.236

Skalierung der Spin-Bahn-Kopplung, Röntgenstruktur inkl. Gegenionen, B3LYP (S3-3)

Tab. B.128.: Skalierungsfaktor 0,1

	X	Y	Z
X	-0.213		
Y	0.364	0.055	
Z	0.129	-0.108	0.158

Tab. B.129.: Skalierungsfaktor 0,2

	X	Y	Z
X	-0.878		
Y	1.501	0.321	
Z	0.425	-0.576	0.558

Tab. B.130.: Skalierungsfaktor 0,3

	X	Y	Z
X	-0.878		
Y	1.501	0.321	
Z	0.425	-0.576	0.558

Tab. B.131.: Skalierungsfaktor 0,4

	X	Y	Z
X	-3.063		
Y	5.528	1.420	
Z	1.135	-2.406	1.643

Tab. B.132.: Skalierungsfaktor 0,5

	X	Y	Z
X	-4.404		
Y	8.227	2.323	
Z	1.298	-3.824	2.081

Tab. B.133.: Skalierungsfaktor 0,6

	X	Y	Z
X	-5.766		
Y	11.233	3.496	
Z	1.197	-5.604	2.270

Tab. B.134.: Skalierungsfaktor 0,7

	X	Y	Z
X	-7.038		
Y	14.414	4.957	
Z	0.688	-7.743	2.082

Tab. B.135.: Skalierungsfaktor 0,8

	X	Y	Z
X	-7.038		
Y	14.414	4.957	
Z	0.688	-7.743	2.082

Tab. B.136.: Skalierungsfaktor 0,9

	X	Y	Z
X	-8.846		
Y	20.753	8.817	
Z	-2.120	-13.117	0.029

Tab. B.137.: Skalierungsfaktor 1,1

	X	Y	Z
X	-6.2068		
Y	18.1852	9.7557	
Z	-5.5520	-13.8451	-3.5489

B.4. $[(PY5Me_2Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$

Röntgenstruktur (S4-1), *high spin*

Tab. B.138.: 2c-DFT, B3LYP

	X	Y	Z
X	5.641		
Y	-12.142	5.052	
Z	0.907	1.087	-10.694

Tab. B.139.: 2c-DFT, PBE0

	X	Y	Z
X	8.169		
Y	-7.599	7.556	
Z	3.422	1.643	-15.724

Tab. B.140.: 2c-DFT, B3PW91

	X	Y	Z
X	8.146		
Y	-9.170	7.617	
Z	2.951	1.411	-15.763

Tab. B.141.: 2c-DFT, BHLYP

	X	Y	Z
X	3.266		
Y	-8.428	2.474	
Z	0.265	2.213	-5.741

Tab. B.142.: sopt, B3LYP

	X	Y	Z
X	29.992		
Y	-6.485	34.528	
Z	22.041	3.678	-64.520

Tab. B.143.: sopt, PBE0

	X	Y	Z
X	22.611		
Y	-3.734	25.213	
Z	16.101	3.373	-47.824

Tab. B.144.: sopt, B3PW91

	X	Y	Z
X	25.852		
Y	-4.657	29.111	
Z	18.432	3.438	-54.961

Tab. B.145.: sopt, BHLYP

	X	Y	Z
X	19.938		
Y	-4.062	22.780	
Z	14.394	3.838	-42.718

Broken symmetry-Konfigurationen, Röntgenstruktur (S4-1)

B3LYP

Tab. B.146.: 2c-DFT, UUU

	X	Y	Z
X	5.641		
Y	-12.142	5.052	
Z	0.907	1.087	-10.694

Tab. B.147.: 2c-DFT, UDU

	X	Y	Z
X	7.412		
Y	-11.042	5.771	
Z	1.987	1.273	-13.183

Tab. B.148.: 2c-DFT, DUU

	X	Y	Z
X	6.544		
Y	-11.600	5.424	
Z	1.451	1.182	-11.968

Tab. B.149.: 2c-DFT, UUD

	X	Y	Z
X	6.544		
Y	-11.600	5.425	
Z	1.452	1.183	-11.969

Tab. B.150.: sopt, UUU

	X	Y	Z
X	29.992		
Y	-6.485	34.529	
Z	22.041	3.678	-64.521

Tab. B.151.: sopt, UDU

	X	Y	Z
X	30.815		
Y	-5.725	34.168	
Z	22.072	3.770	-64.982

Tab. B.152.: sopt, DUU

	X	Y	Z
X	30.416		
Y	-6.101	34.352	
Z	22.056	3.726	-64.768

Tab. B.153.: sopt, UUD

	X	Y	Z
X	30.416		
Y	-6.101	34.353	
Z	22.056	3.726	-64.769

PBE0

Tab. B.154.: 2c-DFT, UUU

	X	Y	Z
X	8.169		
Y	-7.599	7.556	
Z	3.422	1.643	-15.724

Tab. B.155.: 2c-DFT, UDU

	X	Y	Z
X	9.153		
Y	-7.061	8.027	
Z	3.968	1.734	-17.180

Tab. B.156.: 2c-DFT, DUU

	X	Y	Z
X	8.670		
Y	-7.329	7.796	
Z	3.703	1.684	-16.467

Tab. B.157.: 2c-DFT, UUD

	X	Y	Z
X	8.671		
Y	-7.329	7.796	
Z	3.703	1.684	-16.466

Tab. B.158.: *sopt, UUU*

	X	Y	Z
X	22.611		
Y	-3.734	25.213	
Z	16.101	3.373	-47.824

Tab. B.159.: *sopt, UDU*

	X	Y	Z
X	23.188		
Y	-3.368	25.199	
Z	16.167	3.404	-48.387

Tab. B.160.: *sopt, DUU*

	X	Y	Z
X	22.906		
Y	-3.549	25.210	
Z	16.133	3.389	-48.116

Tab. B.161.: *sopt, UUD*

	X	Y	Z
X	22.906		
Y	-3.549	25.210	
Z	16.133	3.389	-48.116

Einzelionenbeiträge der *broken symmetry*-Konfigurationen, Röntgenstruktur (S4-1)

B3LYP

Einzelionenbeitrag Re

Tab. B.162.: *2c-DFT, UUU*

	X	Y	Z
X	5.236		
Y	-12.170	5.941	
Z	1.144	1.109	-11.177

Tab. B.163.: *2c-DFT, UDU*

	X	Y	Z
X	7.042		
Y	-11.004	6.644	
Z	2.159	1.272	-13.686

Tab. B.164.: *2c-DFT, DUU*

	X	Y	Z
X	6.154		
Y	-11.583	6.304	
Z	1.656	1.181	-12.458

Tab. B.165.: *2c-DFT, UUD*

	X	Y	Z
X	6.155		
Y	-11.581	6.305	
Z	1.659	1.184	-12.460

Tab. B.166.: *sopt, UUU*

	X	Y	Z
X	25.735		
Y	-6.446	30.343	
Z	18.809	3.222	-56.078

Tab. B.167.: *sopt, UDU*

	X	Y	Z
X	26.586		
Y	-5.797	30.259	
Z	19.025	3.337	-56.845

Tab. B.168.: *sopt, DUU*

	X	Y	Z
X	26.168		
Y	-6.116	30.306	
Z	18.924	3.275	-56.474

Tab. B.169.: *sopt, UUD*

	X	Y	Z
X	26.169		
Y	-6.116	30.306	
Z	18.924	3.275	-56.475

Einzelionenbeitrag Mn1=Mn2Tab. B.170.: *2c-DFT, UUU*

	X	Y	Z
X	0.419		
Y	0.017	-0.114	
Z	0.178	0.018	-0.305

Tab. B.171.: *2c-DFT, UDU*

	X	Y	Z
X	0.394		
Y	0.019	-0.148	
Z	0.182	0.012	-0.246

Tab. B.172.: *2c-DFT, DUU*

	X	Y	Z
X	0.387		
Y	0.018	-0.136	
Z	0.183	0.012	-0.250

Tab. B.173.: *2c-DFT, UUD*

	X	Y	Z
X	0.420		
Y	0.010	-0.124	
Z	0.166	0.006	-0.296

Tab. B.174.: *sopt, UUU*

	X	Y	Z
X	0.174		
Y	-0.019	-0.374	
Z	0.013	-0.014	0.200

Tab. B.175.: *sopt, UDU*

	X	Y	Z
X	0.141		
Y	-0.013	-0.434	
Z	-0.021	-0.017	0.293

Tab. B.176.: sopt, DUU

	X	Y	Z
X	0.174		
Y	-0.020	-0.375	
Z	0.013	-0.015	0.200

Tab. B.177.: sopt, UUD

	X	Y	Z
X	0.141		
Y	-0.013	-0.434	
Z	-0.021	-0.015	0.293

PBE0**Einzelionenbeitrag Re***Tab. B.178.: 2c-DFT, UUU*

	X	Y	Z
X	7.809		
Y	-7.583	8.246	
Z	3.604	1.653	-16.055

Tab. B.179.: 2c-DFT, UDU

	X	Y	Z
X	8.817		
Y	-7.031	8.720	
Z	4.121	1.730	-17.536

Tab. B.180.: 2c-DFT, DUU

	X	Y	Z
X	8.322		
Y	-7.299	8.491	
Z	3.859	1.697	-16.813

Tab. B.181.: 2c-DFT, UUD

	X	Y	Z
X	8.322		
Y	-7.300	8.490	
Z	3.861	1.696	-16.812

Tab. B.182.: sopt, UUU

	X	Y	Z
X	19.506		
Y	-3.903	22.394	
Z	13.814	3.042	-41.900

Tab. B.183.: sopt, UDU

	X	Y	Z
X	20.132		
Y	-3.597	22.552	
Z	14.002	3.101	-42.683

Tab. B.184.: *sopt, DUU*

	X	Y	Z
X	19.819		
Y	-3.749	22.479	
Z	13.914	3.073	-42.298

Tab. B.185.: *sopt, UUD*

	X	Y	Z
X	19.819		
Y	-3.749	22.479	
Z	13.914	3.073	-42.298

Einzelionenbeitrag Mn1=Mn2

Tab. B.186.: *2c-DFT, UUU*

	X	Y	Z
X	0.338		
Y	0.012	-0.102	
Z	0.117	0.010	-0.237

Tab. B.187.: *2c-DFT, UDU*

	X	Y	Z
X	0.318		
Y	0.017	-0.118	
Z	0.127	0.018	-0.200

Tab. B.188.: *2c-DFT, DUU*

	X	Y	Z
X	0.320		
Y	0.020	-0.116	
Z	0.118	0.014	-0.204

Tab. B.189.: *2c-DFT, UUD*

	X	Y	Z
X	0.337		
Y	0.013	-0.106	
Z	0.111	0.009	-0.230

Tab. B.190.: *sopt, UUU*

	X	Y	Z
X	0.163		
Y	-0.019	-0.294	
Z	-0.004	-0.011	0.131

Tab. B.191.: *sopt, UDU*

	X	Y	Z
X	0.135		
Y	-0.015	-0.344	
Z	-0.038	-0.011	0.210

Tab. B.192.: *sopt, DUU*

	X	Y	Z
X	0.163		
Y	-0.019	-0.295	
Z	-0.005	-0.012	0.132

Tab. B.193.: *sopt, UUD*

	X	Y	Z
X	0.133		
Y	-0.015	-0.344	
Z	-0.037	-0.011	0.210

Skalierung der Spin-Bahn-Kopplung, Röntgenstruktur (S4-1), *high spin*, B3LYP

Tab. B.194.: Skalierungsfaktor 0,1

	X	Y	Z
X	0.394		
Y	-0.098	0.463	
Z	0.290	0.046	-0.857

Tab. B.195.: Skalierungsfaktor 0,2

	X	Y	Z
X	1.469		
Y	-0.454	1.697	
Z	1.038	0.161	-3.166

Tab. B.196.: Skalierungsfaktor 0,3

	X	Y	Z
X	3.042		
Y	-1.076	3.443	
Z	2.084	0.353	-6.485

Tab. B.197.: Skalierungsfaktor 0,4

	X	Y	Z
X	4.845		
Y	-2.056	5.460	
Z	3.227	0.562	-10.305

Tab. B.198.: Skalierungsfaktor 0,5

	X	Y	Z
X	6.691		
Y	-3.439	7.460	
Z	4.274	0.776	-14.150

Tab. B.199.: Skalierungsfaktor 0,6

	X	Y	Z
X	8.323		
Y	-5.257	9.152	
Z	5.003	0.976	-17.476

Tab. B.200.: Skalierungsfaktor 0,7

	X	Y	Z
X	9.509		
Y	-7.549	10.262	
Z	5.264	1.154	-19.770

Tab. B.201.: Skalierungsfaktor 0,8

	X	Y	Z
X	10.021		
Y	-10.350	10.490	
Z	4.843	1.322	-20.512

Tab. B.202.: Skalierungsfaktor 0,9

	X	Y	Z
X	9.628		
Y	-13.684	9.579	
Z	3.576	1.453	-19.207

Theoretische Experimente - 2cDFT

Optimierte Geometrie (S4-2), *high spin*

Tab. B.203.: B3LYP

	X	Y	Z
X	-19.080		
Y	0.495	-23.425	
Z	7.727	0.397	42.505

Tab. B.204.: PBE0

	X	Y	Z
X	-22.529		
Y	0.236	-9.666	
Z	5.696	0.372	32.194

„Idealer Kern“ (S4-3), *high spin*

Tab. B.205.: B3LYP

	X	Y	Z
X	-8.920		
Y	-1.638	4.665	
Z	4.192	-6.565	4.255

Tab. B.206.: PBE0

	X	Y	Z
X	-13.897		
Y	-0.919	7.061	
Z	6.847	-4.048	6.836

“Gezwungen linear“ (S4-4), *high spin*

Tab. B.207.: B3LYP

	X	Y	Z
X	5.711		
Y	4.959	-0.621	
Z	5.640	-8.937	-5.090

Tab. B.208.: PBE0

	X	Y	Z
X	8.280		
Y	7.212	-1.541	
Z	6.701	-12.554	-6.739

B.5. Vorarbeiten zu $[(\text{PyMeAm}_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$

$(\text{DEA})_4\text{MnReCl}_4(\text{CN})_2$ (S5-2), *high spin*

Tab. B.209.: 2c-DFT, B3LYP

	X	Y	Z
X	11.980		
Y	-0.131	12.402	
Z	-0.081	-0.322	-24.381

Tab. B.210.: 2c-DFT, PBE0

	X	Y	Z
X	12.027		
Y	-0.098	12.322	
Z	-0.105	-0.288	-24.350

Tab. B.211.: sopt, B3LYP

	X	Y	Z
X	18.859		
Y	-0.260	19.085	
Z	-0.032	-0.153	-37.944

Tab. B.212.: sopt, PBE0

	X	Y	Z
X	15.179		
Y	-0.222	15.348	
Z	-0.016	-0.136	-30.527

$[(\text{Py}(\text{DEA})_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4\text{CN}_2]^{2+}$ „parallel“ (S5-4), *high spin*

Tab. B.213.: 2c-DFT, B3LYP

	X	Y	Z
X	-18.728		
Y	0.280	9.530	
Z	0.332	15.196	9.198

Tab. B.214.: 2c-DFT, PBE0

	X	Y	Z
X	-20.934		
Y	0.099	9.824	
Z	0.117	12.341	11.110

Tab. B.215.: sopt, B3LYP

	X	Y	Z
X	-51.561		
Y	0.013	24.378	
Z	0.019	13.623	27.183

Tab. B.216.: sopt, PBE0

	X	Y	Z
X	-39.462		
Y	0.011	18.230	
Z	0.016	11.118	21.232

$[(\text{Py}(\text{DEA})_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4\text{CN}_2]^{2+}$ „senkrecht’ (S5-3), *high spin*

Tab. B.217.: 2c-DFT, B3LYP

	X	Y	Z
X	-19.863		
Y	0.239	9.948	
Z	0.225	-0.101	9.915

Tab. B.218.: 2c-DFT, PBE0

	X	Y	Z
X	-21.864		
Y	0.059	10.945	
Z	0.048	-0.115	10.919

Tab. B.219.: sopt, B3LYP

	X	Y	Z
X	-51.711		
Y	0.014	25.870	
Z	-0.004	0.002	25.841

Tab. B.220.: sopt, PBE0

	X	Y	Z
X	-39.737		
Y	0.011	19.880	
Z	-0.004	0.001	19.857

 $[(\text{PyAm}_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ (S5-5), *high spin*

Tab. B.221.: 2c-DFT, B3LYP

	X	Y	Z
X	-16.275		
Y	5.292	6.213	
Z	5.148	5.939	10.062

Tab. B.222.: 2c-DFT, PBE0

	X	Y	Z
X	-19.404		
Y	4.996	7.462	
Z	2.755	4.130	11.942

Tab. B.223.: sopt, B3LYP

	X	Y	Z
X	-56.441		
Y	8.883	25.299	
Z	-5.310	4.073	31.142

Tab. B.224.: sopt, PBE0

	X	Y	Z
X	-42.574		
Y	7.118	18.469	
Z	-3.351	2.898	24.106

$[(\text{PyMeAm}_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ „parallel“ (S5-6), *high spin*

Tab. B.225.: 2c-DFT, B3LYP

	X	Y	Z
X	-13.073		
Y	1.181	7.367	
Z	-3.619	1.879	5.706

Tab. B.226.: 2c-DFT, PBE0

	X	Y	Z
X	-16.502		
Y	0.915	7.962	
Z	-3.787	0.910	8.540

Tab. B.227.: sopt, B3LYP

	X	Y	Z
X	-79.108		
Y	0.310	36.322	
Z	-0.173	2.881	42.786

Tab. B.228.: sopt, PBE0

	X	Y	Z
X	-61.072		
Y	0.255	26.761	
Z	-0.138	2.200	34.311

B.6. $[(\text{PyMeAm}_4\text{Mn})_2\text{ReCl}_4(\text{CN})_2]^{2+}$ „senkrecht“ (S5-7)

high spin

Tab. B.229.: 2c-DFT, B3LYP

	X	Y	Z
X	9.574		
Y	-0.020	9.573	
Z	0.320	0.321	-19.147

Tab. B.230.: 2c-DFT, PBE0

	X	Y	Z
X	10.672		
Y	0.009	10.672	
Z	0.115	0.115	-21.345

Tab. B.231.: sopt, B3LYP

	X	Y	Z
X	28.030		
Y	0.000	28.030	
Z	0.000	0.000	-56.060

Tab. B.232.: sopt, PBE0

	X	Y	Z
X	21.382		
Y	0.000	21.382	
Z	-0.000	0.000	-42.764

Broken symmetry-Konfigurationen**B3LYP***Tab. B.233.: 2c-DFT, UUU*

	X	Y	Z
X	9.574		
Y	-0.020	9.573	
Z	0.320	0.321	-19.147

Tab. B.234.: 2c-DFT, UDU

	X	Y	Z
X	10.271		
Y	-0.079	10.279	
Z	0.263	0.261	-20.550

Tab. B.235.: 2c-DFT, DUU

	X	Y	Z
X	10.733		
Y	0.189	9.129	
Z	0.250	0.297	-19.861

Tab. B.236.: 2c-DFT, UUD

	X	Y	Z
X	9.131		
Y	-0.288	10.736	
Z	0.295	0.275	-19.867

Tab. B.237.: sopt, UUU

	X	Y	Z
X	28.030		
Y	0.000	28.030	
Z	0.000	0.000	-56.060

Tab. B.238.: sopt, UDU

	X	Y	Z
X	28.069		
Y	-0.000	28.069	
Z	0.000	0.000	-56.138

Tab. B.239.: sopt, DUU

	X	Y	Z
X	28.721		
Y	0.188	27.394	
Z	0.000	-0.000	-56.114

Tab. B.240.: sopt, UUD

	X	Y	Z
X	27.394		
Y	-0.188	28.720	
Z	0.000	-0.000	-56.114

PBE0

Tab. B.241.: 2c-DFT, UUU

	X	Y	Z
X	10.672		
Y	0.009	10.672	
Z	0.115	0.115	-21.345

Tab. B.242.: 2c-DFT, UDU

	X	Y	Z
X	11.010		
Y	-0.000	11.017	
Z	0.108	0.104	-22.027

Tab. B.243.: 2c-DFT, DUU

	X	Y	Z
X	11.311		
Y	0.128	10.391	
Z	0.102	0.111	-21.701

Tab. B.244.: 2c-DFT, UUD

	X	Y	Z
X	10.389		
Y	-0.138	11.311	
Z	0.111	0.101	-21.700

Tab. B.245.: sopt, UUU

	X	Y	Z
X	21.382		
Y	0.000	21.382	
Z	-0.000	0.000	-42.764

Tab. B.246.: sopt, UDU

	X	Y	Z
X	21.430		
Y	0.000	21.430	
Z	0.000	-0.000	-42.859

Tab. B.247.: sopt, DUU

	X	Y	Z
X	21.800		
Y	0.107	21.019	
Z	0.000	0.000	-42.819

Tab. B.248.: sopt, UUD

	X	Y	Z
X	21.020		
Y	-0.107	21.800	
Z	0.000	0.000	-42.820

Einzelionenbeiträge der *broken symmetry*-Konfigurationen

B3LYP

Einzelionenbeitrag Re

Tab. B.249.: 2c-DFT, UUU

	X	Y	Z
X	9.589		
Y	-0.012	9.589	
Z	0.328	0.313	-19.178

Tab. B.250.: 2c-DFT, UDU

	X	Y	Z
X	10.348		
Y	-0.067	10.342	
Z	0.257	0.260	-20.690

Tab. B.251.: 2c-DFT, DUU

	X	Y	Z
X	10.791		
Y	0.219	9.163	
Z	0.278	0.297	-19.954

Tab. B.252.: 2c-DFT, UUD

	X	Y	Z
X	9.131		
Y	-0.288	10.736	
Z	0.295	0.275	-19.867

Tab. B.253.: sopt, UUU

	X	Y	Z
X	25.180		
Y	0.001	25.178	
Z	-0.006	-0.019	-50.358

Tab. B.254.: sopt, UDU

	X	Y	Z
X	25.497		
Y	0.003	25.504	
Z	-0.008	0.020	-51.001

Tab. B.255.: sopt, DUU

	X	Y	Z
X	25.954		
Y	0.198	24.738	
Z	0.005	-0.018	-50.692

Tab. B.256.: sopt, UUD

	X	Y	Z
X	24.736		
Y	-0.195	25.956	
Z	-0.008	-0.022	-50.692

Einzelionenbeitrag MnI

Tab. B.257.: 2c-DFT, UUU

	X	Y	Z
X	0.160		
Y	0.104	0.184	
Z	0.004	0.004	-0.344

Tab. B.258.: 2c-DFT, UDU

	X	Y	Z
X	0.178		
Y	-0.107	0.169	
Z	-0.028	0.012	-0.347

Tab. B.259.: 2c-DFT, DUU

	X	Y	Z
X	0.163		
Y	-0.106	0.152	
Z	-0.001	-0.002	-0.315

Tab. B.260.: 2c-DFT, UUD

	X	Y	Z
X	0.180		
Y	-0.097	0.157	
Z	0.003	0.004	-0.337

Tab. B.261.: sopt, UUU

	X	Y	Z
X	0.009		
Y	0.103	0.027	
Z	0.001	-0.000	-0.036

Tab. B.262.: sopt, UDU

	X	Y	Z
X	-0.087		
Y	-0.123	-0.077	
Z	-0.000	-0.000	0.164

Tab. B.263.: sopt, DUU

	X	Y	Z
X	-0.087		
Y	-0.123	-0.078	
Z	0.000	0.001	0.165

Tab. B.264.: sopt, UUD

	X	Y	Z
X	0.027		
Y	-0.103	0.009	
Z	0.000	0.000	-0.036

Einzelionenbeitrag Mn2

Tab. B.265.: 2c-DFT, UUU

	X	Y	Z
X	0.185		
Y	-0.101	0.160	
Z	0.002	0.006	-0.345

Tab. B.266.: 2c-DFT, UDU

	X	Y	Z
X	0.152		
Y	0.097	0.196	
Z	-0.017	0.015	-0.348

Tab. B.267.: 2c-DFT, DUU

	X	Y	Z
X	0.143		
Y	0.106	0.181	
Z	-0.004	-0.010	-0.324

Tab. B.268.: 2c-DFT, UUD

	X	Y	Z
X	0.152		
Y	0.117	0.167	
Z	0.004	0.004	-0.319

Tab. B.269.: sopt, UUU

	X	Y	Z
X	0.027		
Y	-0.103	0.009	
Z	-0.000	0.001	-0.036

Tab. B.270.: sopt, UDU

	X	Y	Z
X	-0.077		
Y	0.123	-0.087	
Z	-0.001	-0.001	0.164

Tab. B.271.: sopt, DUU

	X	Y	Z
X	0.009		
Y	0.103	0.027	
Z	0.000	0.000	-0.036

Tab. B.272.: sopt, UUD

	X	Y	Z
X	-0.078		
Y	0.123	-0.087	
Z	-0.000	0.000	0.165

PBE0

Einzelionenbeitrag Re

Tab. B.273.: 2c-DFT, UUU

	X	Y	Z
X	10.709		
Y	0.013	10.711	
Z	0.115	0.113	-21.420

Tab. B.274.: 2c-DFT, UDU

	X	Y	Z
X	11.095		
Y	-0.037	11.098	
Z	0.096	0.099	-22.193

Tab. B.275.: 2c-DFT, DUU

	X	Y	Z
X	11.378		
Y	0.148	10.436	
Z	0.101	0.111	-21.814

Tab. B.276.: 2c-DFT, UUD

	X	Y	Z
X	10.389		
Y	-0.138	11.311	
Z	0.111	0.101	-21.700

Tab. B.277.: sopt, UUU

	X	Y	Z
X	19.654		
Y	0.003	19.655	
Z	-0.001	-0.014	-39.309

Tab. B.278.: sopt, UDU

	X	Y	Z
X	19.918		
Y	-0.003	19.912	
Z	0.018	0.013	-39.830

Tab. B.279.: sopt, DUU

	X	Y	Z
X	20.159		
Y	0.124	19.419	
Z	0.006	0.002	-39.578

Tab. B.280.: sopt, UUD

	X	Y	Z
X	19.417		
Y	-0.121	20.161	
Z	-0.011	0.015	-39.578

Einzelionenbeitrag Mn1

Tab. B.281.: 2c-DFT, UUU

	X	Y	Z
X	0.109		
Y	0.084	0.137	
Z	0.014	-0.000	-0.246

Tab. B.282.: 2c-DFT, UDU

	X	Y	Z
X	0.131		
Y	-0.074	0.112	
Z	0.005	-0.020	-0.244

Tab. B.283.: 2c-DFT, DUU

	X	Y	Z
X	0.119		
Y	-0.079	0.108	
Z	0.004	0.004	-0.228

Tab. B.284.: 2c-DFT, UUD

	X	Y	Z
X	0.128		
Y	-0.073	0.111	
Z	0.004	0.004	-0.239

Tab. B.285.: sopt, UUU

	X	Y	Z
X	0.000		
Y	0.077	0.017	
Z	0.000	0.000	-0.018

Tab. B.286.: sopt, UDU

	X	Y	Z
X	-0.074		
Y	-0.093	-0.067	
Z	0.000	-0.001	0.141

Tab. B.287.: sopt, DUU

	X	Y	Z
X	-0.074		
Y	-0.093	-0.067	
Z	-0.000	-0.000	0.141

Tab. B.288.: sopt, UUD

	X	Y	Z
X	0.018		
Y	-0.077	0.000	
Z	-0.000	-0.000	-0.018

Einzelionenbeitrag Mn2

Tab. B.289.: 2c-DFT, UUU

	X	Y	Z
X	0.128		
Y	-0.064	0.118	
Z	0.015	0.011	-0.246

Tab. B.290.: 2c-DFT, UDU

	X	Y	Z
X	0.116		
Y	0.080	0.131	
Z	0.000	0.005	-0.247

Tab. B.291.: 2c-DFT, DUU

	X	Y	Z
X	0.111		
Y	0.082	0.129	
Z	0.004	0.004	-0.240

Tab. B.292.: 2c-DFT, UUD

	X	Y	Z
X	0.108		
Y	0.088	0.119	
Z	0.005	0.004	-0.228

Tab. B.293.: sopt, UUU

	X	Y	Z
X	0.017		
Y	-0.077	0.000	
Z	-0.000	0.001	-0.018

Tab. B.294.: sopt, UDU

	X	Y	Z
X	-0.067		
Y	0.093	-0.074	
Z	0.000	0.000	0.141

Tab. B.295.: sopt, DUU

	X	Y	Z
X	0.000		
Y	0.077	0.018	
Z	0.000	0.000	-0.018

Tab. B.296.: sopt, UUD

	X	Y	Z
X	-0.067		
Y	0.093	-0.074	
Z	-0.000	-0.000	0.141

Skalierung der Spin-Bahn-Kopplung, *high spin*, B3LYP

Tab. B.297.: Skalierungsfaktor 0,1

	X	Y	Z
X	0,261		
Y	0,013	0,279	
Z	0,023	0,012	-0,540

Tab. B.298.: Skalierungsfaktor 0,2

	X	Y	Z
X	1,005		
Y	-0,030	1,005	
Z	0,004	0,000	-2,010

Tab. B.299.: Skalierungsfaktor 0,3

	X	Y	Z
X	2,095		
Y	0,029	2,091	
Z	-0,018	0,018	-4,186

Tab. B.300.: Skalierungsfaktor 0,4

	X	Y	Z
X	3,459		
Y	0,002	3,458	
Z	0,012	0,005	-6,917

Tab. B.301.: Skalierungsfaktor 0,5

	X	Y	Z
X	4,926		
Y	0,006	4,946	
Z	-0,005	-0,006	-9,872

Tab. B.302.: Skalierungsfaktor 0,6

	X	Y	Z
X	6,416		
Y	-0,008	6,397	
Z	-0,082	0,021	-12,813

Tab. B.303.: Skalierungsfaktor 0,7

	X	Y	Z
X	7,736		
Y	-0,001	7,735	
Z	-0,014	0,008	-15,470

Tab. B.304.: Skalierungsfaktor 0,8

	X	Y	Z
X	8,807		
Y	-0,002	8,807	
Z	0,106	0,085	-17,614

Tab. B.305.: Skalierungsfaktor 0,9

	X	Y	Z
X	9,459		
Y	-0,005	9,456	
Z	0,150	0,152	-18,915

C. Anhang - Verschiedenes

Tab. C.1.: *Energien der letzten durchgeführten Geometrieschritte bei der Optimierung von $[(PY5Me_2Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$*

symm.log: Recovered energy= -7194.89360275
symm.log: Recovered energy= -7194.95876360
symm.log: Recovered energy= -7194.95877117
symm.log: Recovered energy= -7194.92485753
symm.log: Recovered energy= -7194.95876696
symm.log: Recovered energy= -7194.95877158
symm.log: Recovered energy= -7194.91804755
symm.log: Recovered energy= -7194.95876971
symm.log: Recovered energy= -7194.95749501
symm.log: Recovered energy= -7194.95874579
symm.log: Recovered energy= -7194.95877160
symm.log: Recovered energy= -7194.95324498
symm.log: Recovered energy= -7194.95876209
symm.log: Recovered energy= -7194.95877165
symm.log: Recovered energy= -7194.95680995

Tab. C.2.: Strukturparameter von $[(PY5Me_2Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$, Röntgenstruktur **S4-1**, optimierte Struktur **S4-2** und gezwungen lineare Struktur **S4-4**

		Röntgenstruktur	Optimierte Struktur	lineare Struktur
Abstände	Re-Cl	2,329	2,427-2,428	2,406
		2,344	2,409-2,413	
	Re-C _{CN}	2,133	2,167-2,170	2,117
	N _{CN} -Mn	2,193	2,101-2,103	2,071
	Mn-Py _{ax}	2,243	2,285-2,286	2,276
		2,237	2,247	2,262
		2,22	2,247	2,262
		2,213	2,272	2,26
	Mn-Py _{eq}	2,208	2,271	2,261
		2,237	2,247	2,26
		2,22	2,249	2,275
		2,213	2,273	2,262
		2,208	2,272	2,26
	Winkel	Cl-Re-Cl	89,86-90,13	89,83-90,15
Re-C-N		174,99	176,16-176,24	180
Re-N-Mn		151,28	139,14-139,19	180
N-Mn-N _{py}		176,94	178,14-178,380	179,67
C-N-Mn		154,09	141,68-141,57	180
C-Re-C		180	179,8	180
Re-C-Mn		158,5	151,38-151,39	180

Tab. C.3.: Eigenwerte des MAE-Tensors von $[(PY5Me_2Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$ mit skaliertem Spin-Bahn-Kopplung, B3LYP, in cm^{-1}

$x \rightarrow$ Skal. von λ	Eigenwerte des MAE-Tensors		
0,1	-0,6	0,3	0,4
0,2	-2,4	0,9	1,5
0,3	-4,8	1,7	3,1
0,4	-7,7	2,5	5,2
0,5	-10,5	3,0	7,5
0,6	-12,9	3,0	9,9
0,7	-14,5	2,2	12,3
0,8	-15,0	0,6	14,4
0,83	-14,8	-0,2	15,0
0,85	-14,7	-0,8	15,4
0,9	-13,9	-2,3	16,2
1,0	-11,2	-6,3	17,5

Tab. C.4.: Eigenwerte des MAE-Tensors von $[(PY5Me_2Mn)_2ReCl_4(CN)_2]^{2+}$ mit skaliertem Spin-Bahn-Kopplung, PBE0, in cm^{-1}

$x \rightarrow$ Skal. von λ	Eigenwerte des MAE-Tensors		
0,1	-0,5	0,2	0,3
0,2	-1,8	0,7	1,1
0,3	-3,8	1,5	2,3
0,4	-6,2	2,4	3,9
0,5	-8,9	3,2	5,7
0,6	-11,5	3,7	7,7
0,7	-13,8	4,0	9,8
0,8	-15,5	3,7	11,9
0,9	-16,5	2,8	13,8
1,0	-16,5	1,0	15,5

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Prof. Dr. Christoph van Wüllen nicht nur für die Bereitstellung des interessanten Themas und die Betreuung dieser Doktorarbeit danken sowie die Möglichkeit, diese in seinem Arbeitskreis anzufertigen, sondern auch für die Unterstützung bei auftretenden Fragestellungen und die lehrreichen Diskussionen.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit möchte ich mich bei Prof. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg und für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes bei Prof. Dr. Elke Richling herzlich bedanken.

Dem Arbeitskreis van Wüllen gilt mein großer Dank für die vielen fachlichen und nichtfachlichen Diskussionen und die gute Unterhaltung im Kaffeezimmer. Meinen (ehemaligen) Büronachbarn Patrick Jost, Andreas Molberg, Sandro Kowollik und Jessica Groß danke ich für die gute und arbeitsame Stimmung, die vielen Lacher und die gelegentliche Aufheiterung. Andreas Heimermann bin ich für die angenehme Begleitung zu vielen Konferenzen und Seminaren sehr dankbar.

Danken möchte ich auch Sibylle Heieck, Hilde Seelos und Birgit Harrison-Weber für die Unterstützung bei allen verwaltungsbezogenen Fragen.

Jessica Groß bin ich zu unheimlich großem Dank für die Geburtshilfe an dieser Arbeit verpflichtet. Alisa Krishtal war meine Mentorin in dieser Welt der Wissenschaft, und ich möchte mich für die vielen Gespräche und Ratschläge bedanken, auch über den Atlantik hinweg.

Ich danke meinen Eltern für die finanzielle und seelisch-moralische Unterstützung während Studium und Promotion, ohne die ich das nicht geschafft hätte. Meinen Geschwistern danke ich dafür, dass sie immer für mich da waren und ihre Geschwisterpflichten und -unpflichten vortrefflich erfüllt haben.

Bei Erika Baldus bedanke ich mich herzlich für den guten Rat zur rechten Zeit. Ich bin unheimlich dankbar für meine Freunde, vor allem für meine beste Freundin Noriko, die einfach ein großartiger Mensch ist. Meinen Boys Sandro, Max, Florian, Christian, Jan und außerdem Hansim Glueck danke ich für die gute Zeit on- und offline. Ihr seid die Besten!

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit bestätige ich, Eva Maria Viktoria Keßler, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

Dichtefunktionaltheoretische Untersuchung der magnetischen Anisotropie von Rhenium(IV)chloridkomplexen und ihrer Eignung als Baustein mehrkerniger Einzelmolekülmagnete

gemäß der Promotionsordnung des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Kaiserslautern, im Juli 2017

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Eva Maria Viktoria Keßler

Ausbildung

- 09/2011 - 09/2017 **Technische Universität Kaiserslautern,**
wissenschaftliche Mitarbeiterin in der
Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Christoph van Wüllen
- 04/2006 - 07/2011 **Technische Universität Kaiserslautern,**
Diplomstudiengang Chemie, Diplomarbeit in der
Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Christoph van Wüllen
- 09/1997 - 03/2006 **Gymnasium am Kaiserdom, Speyer, Abitur**