

Methodenentwicklung und Prozessoptimierung zur dichtefunktionaltheoretischen Berechnung der Mößbauer Isomerieverschiebung δ und Quadrupolaufspaltung ΔE_Q

Dem Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern zur
Verleihung des akademischen Grades „Doktor der Naturwissenschaften“
angenommene

Dissertation

D 386

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Sandro Kowollik

angefertigt im Arbeitskreis von

Prof. Dr. Christoph van Wüllen

Datum der wissenschaftlichen Aussprache:

22.08.2017

Die Programmier- und Rechenarbeiten der vorliegenden Arbeit wurden im Zeitraum vom September 2012 bis Juli 2017 im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Christoph van Wüllen durchgeführt.

Datum des Antrags zur Eröffnung des Promotionsverfahrens: 09.03.2017

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 22.08.2017

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. Hans-Jörg Krüger

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Christoph van Wüllen

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Volker Schünemann

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Symbolverzeichnis	IV
Abbildungsverzeichnis	VII
Tabellenverzeichnis	XVII
1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1. Aufgabenstellung	1
1.2. Aufbau der Arbeit	2
2. Physikalische Grundlagen	3
2.1. Historisches Experiment	3
2.2. Der Mößbauer-Effekt	4
2.3. Die Mößbauer Isomerieverschiebung δ	10
2.4. Die Mößbauer Quadrupolaufspaltung ΔE_Q	13
3. Theoretische Grundlagen	17
3.1. Kernanziehungsintegrale	17
3.1.1. Kernanziehungsintegrale mit Punktladungsmodell	17
3.1.2. Kernanziehungsintegrale mit Gauß'schem Kernmodell	20
3.2. Berechnung der Mößbauer Daten	23
3.2.1. Klassische Berechnung der Isomerieverschiebung δ	25
3.2.2. Berechnung der Isomerieverschiebung durch Ableitungen nach dem Kernradius	27
3.2.3. Analytische Ableitung nach dem Kernradius	28
3.2.4. Berechnung der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q	31
3.2.5. Berechnung der Elektronendichte am Kernort mit Hilfe der Dirac'schen Deltafunktion δ	34

4. Implementierung des Moduls <code>finitenuc.f</code>	36
4.1. Allgemeines	36
4.2. Programmaufbau	38
4.2.1. <code>nucinp</code>	38
4.2.2. <code>intij</code>	38
4.2.3. <code>isoshift</code>	40
4.2.4. <code>quadshift</code>	41
4.2.5. <code>nucden</code>	44
4.2.6. <code>moehead</code>	45
5. Ergebnisse	47
5.1. Generelles Vorgehen	47
5.2. Isomeriewerschiebung δ	53
5.2.1. Basissatzabhängigkeit	55
5.2.2. Funktionalabhängigkeit	74
5.3. Quadrupolaufspaltung ΔE_Q	79
5.3.1. Basissatzabhängigkeit	79
5.3.2. Funktionalabhängigkeit	107
5.4. Untersuchungen an 2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan-Eisen(II)- Komplexen	113
6. Zusammenfassung und Ausblick	136
Appendices	142
A. Mathematische Grundlagen	143
A.1. Die kartesische Gaußfunktion	143
A.2. Das Gauß Produkt Theorem	146
A.3. Rekursion von Integraltabellen	149
A.4. Ableitungen von kartesischen Gaußfunktionen	155
A.5. Partielle Integration am Beispiel der EFG-Integrale	160
B. Basissätze, Strukturen und Tabellen	162
B.1. Spezielle Basissätze	163
B.1.1. Die Referenzbasis <code>[25s17p9d1f]</code>	163
B.1.2. Die Triple- ζ -Basis	164
B.1.3. Die spezialisierte Double Zeta Basis	165

B.2. Komplexgeometrien	165
B.3. Isomerieverschiebung	214
B.3.1. Auftragungen der Störenergie gegen die Dichte am Kernort	214
B.3.1.1. PBE	214
B.3.1.2. B3-LYP Varianten	215
B.3.2. Vergleich der Ergebnisse der Referenzbasis mit denen der verschiedenen Basissätzen	223
B.3.2.1. PBE	223
B.3.2.2. B3-LYP Varianten	224
B.3.3. Auftragungen der Störenergie gegen die experimentellen Wer- te der zugehörigen Komplexe	232
B.3.3.1. PBE	232
B.3.3.2. B3-LYP Varianten	233
B.4. Quadrupolaufspaltung	241
B.4.1. Vergleich der Ergebnisse der Referenzbasis mit denen der verschiedenen Basissätze	241
B.4.1.1. PBE	241
B.4.1.2. B3-LYP	242
B.4.2. Auftragungen der Quadrupolaufspaltung gegen die experi- mentellen Werte der zugehörigen Komplexe	250
B.4.2.1. PBE	250
B.4.2.2. B3-LYP	251
B.5. Orbitalaufspaltungsmuster der Quadrupolaufspaltung	259
Literaturverzeichnis	XIX
Danksagung	XXIII
Selbstständigkeitserklärung	XXV

Abbildungsverzeichnis

2.1. Zerfallsschema von ^{57}Co	5
2.2. Typisches Absorptions/Emissions-Frequenzspektrum	6
2.3. Absorptions- und Emissionsspektren inklusive Rückstoßenergie . .	7
2.4. Rückstoßeffekte	8
2.5. Absorptions- und Emissionsspektren ohne Rückstoßenergie	8
2.6. Geschwindigkeitsabhängigkeit der Resonanz	9
2.7. Energieschema der Isomerieverschiebung	11
2.8. Wertebereich der Isomerieverschiebung	12
2.9. Vereinfachtes Spektrum der Isomerieverschiebung	13
2.10. Vereinfachte Darstellung eines prolaten (links) bzw. oblaten (rechts) Quadrupolmoments	14
2.11. Energieschema der Quadrupolaufspaltung	15
2.12. Vereinfachtes Spektrum der Quadrupolaufspaltung.	16
3.1. Beispiel für ein erweitertes $I_x(4,4,2,0,k)$ -Tableau	31
5.1. Lineare Auftragung der berechneten Energiedichte für der ferroma- gnetisch gekoppelten und Broken Symmetry Zustand.	51
5.2. Lineare Auftragung der berechneten Energieableitung für der ferro- magnetisch gekoppelten und Broken Symmetry Zustand.	51
5.3. Korrelation von Elektronendichte und Energieableitung nach dem Kernradius - Referenzbasis unter Verwendung des B3-LYP-Funktionals.	54
5.4. Elektronendichte am Kern mit zusätzlichen s-Funktionen.	57
5.5. Übereinstimmung der Referenz mit der SV-Basis.	62
5.6. Übereinstimmung der Referenz mit der TZVP-Basis.	62
5.7. Übereinstimmung der Referenz mit der QZVP-Basis.	63
5.8. Übereinstimmung der Referenz mit der DZ-Basis.	63
5.9. Übereinstimmung der Referenz mit der sp. DZ-Basis.	64

5.10. Übereinstimmung der Referenz mit der triple- ζ -Basis.	64
5.11. Übereinstimmung der Referenz mit der triple- ζ +ppdf-Basis.	65
5.12. Übereinstimmung von DZ und sp. DZ-Basis.	67
5.13. Quadratischer Mittelwert für die Variation von Funktionalen mit Referenzbasis.	76
5.14. Mittlere absolute Abweichung für Variation von Funktionalen mit Referenzbasis.	77
5.15. Maximale Abweichung für die Variation von Funktionalen mit Referenzbasis.	77
5.16. Übereinstimmung der Referenz mit der SV-Basis.	84
5.17. Übereinstimmung der Referenz mit der TZVP-Basis.	84
5.18. Übereinstimmung der Referenz mit der QZVP-Basis.	85
5.19. Übereinstimmung der Referenz mit der DZ-Basis.	85
5.20. Übereinstimmung der Referenz mit der sp. DZ-Basis.	86
5.21. Übereinstimmung der Referenz mit der triple- ζ -Basis.	86
5.22. Übereinstimmung der Referenz mit der triple- ζ +ppdf-Basis.	87
5.23. Übereinstimmung der Referenz mit der erweiterten SV-Basis.	90
5.24. Übereinstimmung der Referenz mit der erweiterten TZVP-Basis.	90
5.25. Übereinstimmung der Referenz mit der erweiterten QZVP-Basis.	91
5.26. Übereinstimmung der Referenz mit der erweiterten DZ-Basis.	91
5.27. Übereinstimmung der Referenz mit der erweiterten sp. DZ-Basis.	92
5.28. Elektronendichte unter Nutzung der DZ-Basis.	93
5.29. Elektronendichte unter Nutzung der sp. DZ-Basis.	93
5.30. Elektronendichte unter Nutzung der erweiterten DZ-Basis.	93
5.31. Elektronendichte unter Nutzung der erweiterten sp. DZ-Basis.	93
5.32. Elektronendichte unter Nutzung der triple- ζ +ppdf-Basis.	94
5.33. Elektronendichte unter Nutzung der Referenzbasis.	94
5.34. Anteilige Orbitalbeiträge unter Verwendung der triple- ζ +ppdf-Basis mit B3-LYP.	97
5.35. Orbitalbeiträge unter Verwendung der triple- ζ +ppdf-Basis mit B3-LYP.	99
5.36. Orbitalbeiträge zum Molekül DEBWEM (T2H) für die Testbasissätze.	100
5.37. Orbitalbeiträge zum Molekül DEBWEM (T2H) für die erweiterten Basissätze.	101
5.38. Übereinstimmung der Referenz mit der erweiterten QZVP-Basis.	102

5.39. Übereinstimmung der Referenz mit der erweiterten TZVP-Basis. . .	102
5.40. Quadratischer Mittelwert für die Variation von Funktionalen mit DZ-Basis.	109
5.41. Mittlere absolute Abweichung für die Variation von Funktionalen mit DZ-Basis.	109
5.42. Maximale Abweichung für die Variation von Funktionalen mit DZ- Basis.	110
5.43. N,N-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan-Ligand.	113
5.44. N,N-Disubstituierter-2,11-diaza[3.3] (2,6)pyridinophan-Ligand. . . .	113
5.45. $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{tBu}_2)(\text{CN})_2]$ (Abbildung ohne H-Atome).	114
5.46. Kristallstruktur des $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{tBu}_2)(\text{CN})_2]$ -Komplexes - "KG".	116
5.47. Geometrieoptimierte Struktur mit unverbrückten Liganden - "optG- UL"	116
5.48. $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{tBu}_2)(\text{CN})_2]$ -Komplex mit unverbrückten Liganden in Geo- metrie der Kristallstruktur - "KG-UL"	116
5.49. $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{tBu}_2)(\text{CN})_2]$ -Komplex in Geometrie der optimierten Struktur mit unverbrückten Liganden - "optG-VL"	116
5.50. Verlauf der Quadrupolaufspaltung der Komplexvarianten.	120
5.51. Lage der EFG-Eigenvektoren im $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{tBu}_2)(\text{CN})_2]$ -Komplex. . . .	124
5.52. Lage der EFG-Eigenvektoren im Modell-Komplex.	124
5.53. Vom Diederwinkel betroffene Ebenen.	126
5.54. Quadrupolaufspaltung in Abhängigkeit vom Diederwinkel der Ato- me 2-1-4-6,3-1-5-7.	127
A.1. Form der kart. Gaußfunktion.	144
A.2. Mehrzentrenfall mit überlappgaußfunktion.	144
A.3. Darstellung eines Integraltableau	151
A.4. Integralbasis	153
A.5. Erweiterte Basis des Integraltableaus.	155
A.6. Erweiterung des Integraltableaus für zweite Ableitungen nach Orts- koordinaten.	159
B.1. Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP/Referenzbasis	259
B.2. Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP/Referenzbasis	261
B.3. Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / sp. DZ - Basis . .	262
B.4. Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / sp. DZ - Basis	264

B.5. Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / DZ - Basis	265
B.6. Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / DZ - Basis	266
B.7. Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ - Basis . .	268
B.8. Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ - Basis	269
B.9. Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + p - Basis	271
B.10. Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + p - Basis .	272
B.11. Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + pp - Basis	274
B.12. Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + pp - Basis	275
B.13. Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + ppd - Basis	277
B.14. Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + ppd - Basis	278
B.15. Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / Referenzbasis . .	280
B.16. Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + ppdf - Basis	282
B.17. Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / TZVP - Basis	283
B.18. Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / TZVP - Basis	284
B.19. Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / SV - Basis	286
B.20. Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / SV - Basis	287
B.21. Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / QZVP - Basis	289
B.22. Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / QZVP - Basis	291

Tabellenverzeichnis

5.1. Verwendete ^{57}Fe Komplexe - Quelle, Beschaffenheit und exp. Daten	48
5.2. Vom BS Ansatz betroffene mehrkernige Eisenkomplexe	50
5.3. Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit ferromagnetischer Kopp- lung gegen Broken Symmetry Zustand	52
5.4. Dichtevergleich der Rechnungen mit Referenzbasis für verschiedene Funktionale - Teil A	54
5.5. Dichtevergleich der Rechnungen mit Referenzbasis für verschiedene Funktionale - Teil B	55
5.6. Elektronendichten mit zusätzlichen s-Funktionen - Teil A	57
5.7. Elektronendichten mit zusätzlichen s-Funktionen - Teil B	57
5.8. Übereinstimmung unter Verwendung des B3-LYP Funktionals mit 20 % HF Anteil - Teil A	65
5.9. Übereinstimmung unter Verwendung des B3-LYP Funktionals mit 20 % HF Anteil - Teil B	66
5.10. Übereinstimmung mit der Referenzbasis unter Verwendung des B3- LYP Funktionals mit 20 % HF Anteil - Teil A	68
5.11. Übereinstimmung mit der Referenzbasis unter Verwendung des B3- LYP Funktionals mit 20 % HF Anteil - Teil B	69
5.12. Übereinstimmung unter Verwendung des PBE Funktionals - Teil A	69
5.13. Übereinstimmung unter Verwendung des PBE Funktionals - Teil B	70
5.14. Auftragungsergebnisse mit PBE Funktional: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil A	71
5.15. Auftragungsergebnisse mit PBE Funktional: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil B	71
5.16. Auftragungsergebnisse mit B3-LYP : Energieableitung gegen exp. Werte - Teil A	71
5.17. Auftragungsergebnisse mit B3-LYP: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil B	72

5.18. Auftragungsergebnisse mit B3-LYP: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil C	72
5.19. Auftragungsergebnisse mit B3-LYP: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil D	72
5.20. Experimentelle Übereinstimmung der Rechnungen mit triple- ζ +ppdf-Basis für verschiedene Funktionale - Teil A	75
5.21. Experimentelle Übereinstimmung der Rechnungen mit triple- ζ +ppdf-Basis für verschiedene Funktionale - Teil B	75
5.22. Übereinstimmung mit der Referenz unter Verwendung von B3-LYP mit 20 % HF Anteil - Teil A	87
5.23. Übereinstimmung mit der Referenz unter Verwendung von B3-LYP mit 20 % HF Anteil - Teil B	88
5.24. Übereinstimmung unter Verwendung der erweiterten Basissätze	92
5.25. Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP mit triple- ζ +ppdf-Basis	97
5.26. Übereinstimmung mit der Referenz unter Verwendung der erweiterten Basissätze	103
5.27. Orbitalbeiträge der Eisenrumpforbitale	104
5.28. Auftragungsergebnisse mit PBE Funktional: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil A	105
5.29. Auftragungsergebnisse mit PBE Funktional: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil B	105
5.30. Auftragungsergebnisse mit 20 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil A	106
5.31. Auftragungsergebnisse mit 20 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil B	106
5.32. Experimentelle Übereinstimmung der Rechnungen mit DZ-Basis für verschiedene Funktionale - Teil A	108
5.33. Experimentelle Übereinstimmung der Rechnungen mit DZ-Basis für verschiedene Funktionale - Teil B	108
5.34. Daten des $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{tBu}_2)(\text{CN})_2]$ Komplexes	115
5.35. Ergebnisse der $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{tBu}_2)(\text{CN})_2]$ -Komplexvarianten	117
5.36. Ergebnisse der $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{tBu}_2)(\text{CN})_2]$ -Komplexmanipulationen	119
5.37. Ergebnisse der NPA Rechnungen	121
5.38. Quadrupolaufspaltung in Abhängigkeit vom Diederwinkel der Atome 2-1-4-6, 3-1-5-7	127

5.39. Ergebnisse der NPA Rechnungen	128
5.40. Unterschiede der Kristallstrukturen LN_4Me_2 und LN_4tBu_2	130
5.41. NPA-Ergebnisse LN_4Me_2 nach LN_4tBu_2	131
5.42. Ergebnisse der $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{Me}_2)(\text{CN})_2]$ -Komplexvarianten	132
5.43. NPA-Ergebnisse LN_4Me_2 nach LN_4tBu_2	133
A.1. Anzahl der Funktionen der verschiedenen Orbitale	145
B.1. Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit PBE Funktional - Teil A	214
B.2. Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit PBE Funktional - Teil B	214
B.3. Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 5 % HF Anteil - Teil A	215
B.4. Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 5 % HF Anteil - Teil B	215
B.5. Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 10 % HF Anteil - Teil A	215
B.6. Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 10 % HF Anteil - Teil B	216
B.7. Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 15 % HF Anteil - Teil A	216
B.8. Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 15 % HF Anteil - Teil B	216
B.9. Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 20 % HF Anteil - Teil A	217
B.10. Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 20 % HF Anteil - Teil B	217
B.11. Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 25 % HF Anteil - Teil A	217
B.12. Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 25 % HF Anteil - Teil B	218
B.13. Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 30 % HF Anteil - Teil A	218
B.14. Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 30 % HF Anteil - Teil B	218
B.15. Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 35 % HF Anteil - Teil A	219
B.16. Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 35 % HF Anteil - Teil B	219
B.17. Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 40 % HF Anteil - Teil A	219
B.18. Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 40 % HF Anteil - Teil B	220
B.19. Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 45 % HF Anteil - Teil A	220
B.20. Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 45 % HF Anteil - Teil B	220
B.21. Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 50 % HF Anteil - Teil A	221
B.22. Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 50 % HF Anteil - Teil B	221
B.23. Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 55 % HF Anteil - Teil A	221
B.24. Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 55 % HF Anteil - Teil B	222
B.25. Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 60 % HF Anteil - Teil A	222
B.26. Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 60 % HF Anteil - Teil B	222
B.27. Übereinstimmung unter Verwendung von PBE - Teil A	223
B.28. Übereinstimmung unter Verwendung von PBE - Teil B	223

B.29. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 5 % HF Anteil	
- Teil A	224
B.30. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 5 % HF Anteil	
- Teil B	224
B.31. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 10 % HF Anteil	
- Teil A	224
B.32. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 10 % HF Anteil	
- Teil B	225
B.33. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 15 % HF Anteil	
- Teil A	225
B.34. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 15 % HF Anteil	
- Teil B	225
B.35. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 20 % HF Anteil	
- Teil A	226
B.36. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 20 % HF Anteil	
- Teil B	226
B.37. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 25 % HF Anteil	
- Teil A	226
B.38. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 25 % HF Anteil	
- Teil B	227
B.39. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 30 % HF Anteil	
- Teil A	227
B.40. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 30 % HF Anteil	
- Teil B	227
B.41. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 35 % HF Anteil	
- Teil A	228
B.42. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 35 % HF Anteil	
- Teil B	228
B.43. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 40 % HF Anteil	
- Teil A	228
B.44. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 40 % HF Anteil	
- Teil B	229
B.45. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 45 % HF Anteil	
- Teil A	229

B.46. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 45 % HF Anteil	
- Teil B	229
B.47. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 50 % HF Anteil	
- Teil A	230
B.48. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 50 % HF Anteil	
- Teil B	230
B.49. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 55 % HF Anteil	
- Teil A	230
B.50. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 55 % HF Anteil	
- Teil B	231
B.51. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 60 % HF Anteil	
- Teil A	231
B.52. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 60 % HF Anteil	
- Teil B	231
B.53. Auftragungsergebnisse mit PBE Funktional: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil A	232
B.54. Auftragungsergebnisse mit PBE Funktional: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil B	232
B.55. Auftragungsergebnisse mit 5 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil A	233
B.56. Auftragungsergebnisse mit 5 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil B	233
B.57. Auftragungsergebnisse mit 10 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil A	233
B.58. Auftragungsergebnisse mit 10 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil B	234
B.59. Auftragungsergebnisse mit 15 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil A	234
B.60. Auftragungsergebnisse mit 15 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil B	234
B.61. Auftragungsergebnisse mit 20 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil A	235
B.62. Auftragungsergebnisse mit 20 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil B	235

B.63. Auftragungsergebnisse mit 25 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil A	235
B.64. Auftragungsergebnisse mit 25 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil B	236
B.65. Auftragungsergebnisse mit 30 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil A	236
B.66. Auftragungsergebnisse mit 30 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil B	236
B.67. Auftragungsergebnisse mit 35 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil A	237
B.68. Auftragungsergebnisse mit 35 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil B	237
B.69. Auftragungsergebnisse mit 40 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil A	237
B.70. Auftragungsergebnisse mit 40 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil B	238
B.71. Auftragungsergebnisse mit 45 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil A	238
B.72. Auftragungsergebnisse mit 45 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil B	238
B.73. Auftragungsergebnisse mit 50 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil A	239
B.74. Auftragungsergebnisse mit 50 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil B	239
B.75. Auftragungsergebnisse mit 55 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil A	239
B.76. Auftragungsergebnisse mit 55 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil B	240
B.77. Auftragungsergebnisse mit 60 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil A	240
B.78. Auftragungsergebnisse mit 60 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil B	240
B.79. Übereinstimmung unter Verwendung von PBE - Teil A	241
B.80. Übereinstimmung unter Verwendung von PBE - Teil B	241

B.81. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 5 % HF Anteil	
- Teil A	242
B.82. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 5 % HF Anteil	
- Teil B	242
B.83. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 10 % HF Anteil	
- Teil A	242
B.84. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 10 % HF Anteil	
- Teil B	243
B.85. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 15 % HF Anteil	
- Teil A	243
B.86. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 15 % HF Anteil	
- Teil B	243
B.87. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 20 % HF Anteil	
- Teil A	244
B.88. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 20 % HF Anteil	
- Teil B	244
B.89. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 25 % HF Anteil	
- Teil A	244
B.90. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 25 % HF Anteil	
- Teil B	245
B.91. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 30 % HF Anteil	
- Teil A	245
B.92. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 30 % HF Anteil	
- Teil B	245
B.93. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 35 % HF Anteil	
- Teil A	246
B.94. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 35 % HF Anteil	
- Teil B	246
B.95. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 40 % HF Anteil	
- Teil A	246
B.96. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 40 % HF Anteil	
- Teil B	247
B.97. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 45 % HF Anteil	
- Teil A	247

B.98. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 45 % HF Anteil - Teil B	247
B.99. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 50 % HF Anteil - Teil A	248
B.100. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 50 % HF Anteil - Teil B	248
B.101. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 55 % HF Anteil - Teil A	248
B.102. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 55 % HF Anteil - Teil B	249
B.103. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 60 % HF Anteil - Teil A	249
B.104. Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 60 % HF Anteil - Teil B	249
B.105. Auftragungsergebnisse mit PBE Funktional: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil A	250
B.106. Auftragungsergebnisse mit PBE Funktional: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil B	250
B.107. Auftragungsergebnisse mit 5 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil A	251
B.108. Auftragungsergebnisse mit 5 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil B	251
B.109. Auftragungsergebnisse mit 10 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil A	251
B.110. Auftragungsergebnisse mit 10 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil B	252
B.111. Auftragungsergebnisse mit 15 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil A	252
B.112. Auftragungsergebnisse mit 15 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil B	252
B.113. Auftragungsergebnisse mit 20 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil A	253
B.114. Auftragungsergebnisse mit 20 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil B	253

B.115.Auftragungsergebnisse mit 25 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil A	253
B.116.Auftragungsergebnisse mit 25 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil B	254
B.117.Auftragungsergebnisse mit 30 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil A	254
B.118.Auftragungsergebnisse mit 30 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil B	254
B.119.Auftragungsergebnisse mit 35 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil A	255
B.120.Auftragungsergebnisse mit 35 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil B	255
B.121.Auftragungsergebnisse mit 40 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil A	255
B.122.Auftragungsergebnisse mit 40 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil B	256
B.123.Auftragungsergebnisse mit 45 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil A	256
B.124.Auftragungsergebnisse mit 45 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil B	256
B.125.Auftragungsergebnisse mit 50 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil A	257
B.126.Auftragungsergebnisse mit 50 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil B	257
B.127.Auftragungsergebnisse mit 55 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil A	257
B.128.Auftragungsergebnisse mit 55 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil B	258
B.129.Auftragungsergebnisse mit 60 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil A	258
B.130.Auftragungsergebnisse mit 60 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil B	258
B.131.Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / Referenzbasis - Teil A	260

B.132.Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / Referenzbasis - Teil B	260
B.133.Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / Referenzbasis	261
B.134.Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP/sp. DZ - Basis - Teil A	263
B.135.Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / sp. DZ - Basis - Teil B	263
B.136.Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / sp. DZ - Basis	264
B.137.Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / DZ - Basis	266
B.138.Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / DZ - Basis	267
B.139.Orbitalbeitrag unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ - Basis . .	269
B.140.Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ - Basis . . .	270
B.141.Orbitalbeitrag unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + p - Basis	272
B.142.Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + p - Basis .	273
B.143.Orbitalbeitrag unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + pp - Basis	275
B.144.Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + pp - Basis	276
B.145.Orbitalbeitrag unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + ppd - Basis	278
B.146.Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + ppd - Basis	279
B.147.Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + ppdf - Basis - Teil A	281
B.148.Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + ppdf - Basis - Teil B	281
B.149.Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + ppdf - Basis	282
B.150.Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / TZVP - Basis . .	284
B.151.Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / TZVP - Basis	285
B.152.Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / SV - Basis	287
B.153.Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / SV - Basis	288
B.154.Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / QZVP - Basis - Teil A	290
B.155.Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / QZVP - Basis - Teil B	290
B.156.Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / QZVP - Basis - Teil C	291
B.157.Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / QZVP - Basis - Teil A	292
B.158.Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / QZVP - Basis - Teil B	292

1. Einleitung und Aufgabenstellung

1.1. Aufgabenstellung

Im Rahmen meiner Diplomarbeit „Analytische Berechnung der Mößbauerisomerieverschiebung δ durch einfach abgeleitete Gaußkernintegrale“^[1] wurde innerhalb des Turbomole Programms^[2,3] ein Quellcode entwickelt, der es ermöglicht Energieableitungen nach dem Kernradius^[4,5] zu berechnen und anhand dieser die Isomerieverschiebung δ ^[6] zu ermitteln. Diese Methode wurde beim damaligen Vorgehen über Rechnungen an Modellkomplexen begründet und sollte durch diese Doktorarbeit auf praktisch relevante Eisenkomplexe in ihren experimentellen Molekülstrukturen ausgeweitet werden. Des Weiteren sollte die Berechnung der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q ^[7] in die Methodenentwicklung einbezogen werden, um ein Konzept zu entwickeln, das beide Parameter berücksichtigt.

Um dies zu bewerkstelligen, wurde das Modul `finitenuc.f` innerhalb der Programmversion Turbomole 6.4 geschaffen, welches verschiedene Aufgaben erfüllt, die zur Berechnung der Mößbauerparameter nötig sind. Dieses Modul ermöglicht, unter Verwendung des dafür integrierten Moduls `rysroots.f`^[8], die Durchführung von allgemeinen Rechnungen unter Einbezug des ausgedehnten Atomkerns. Auf dieser Möglichkeit aufbauend lassen sich für jeden beliebigen Kern die Energieableitung nach dem Kernradius, der zugehörige elektrische Feldgradienten (EFG) - Tensor^[9] und die Elektronendichte am Kernort^[10] bestimmen.

Speziell für den Fall des Eisenatoms wird dieses Modul genutzt, um die Mößbauer Isomerieverschiebung δ , die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q und die Elektronendichte am Kern zu berechnen.

Mit diesem Werkzeug wurden umfassende dichtefunktionaltheoretische Rechnungen (DFT)^[11,12] und Benchmarkingprozesse durchgeführt, um eine optimierte Methode zu entwickeln, die unter möglichst geringem Zeit- und Kostenaufwand Ergebnisse optimaler Güte erzielt. Dabei wurde auf die in der wissenschaftlichen Gemeinschaft herrschende Diskussion der Basissatzabhängigkeit der Methode

eingegangen und ein Konzept entwickelt, die optimale Basis sowohl für die Isomerieverschiebung als auch für die Quadrupolaufspaltung zu ermitteln. Dieser Prozess wurde dahingehend ausgeweitet, dass auch der Einfluss von verschiedenen Klassen von Funktionalen berücksichtigt wurde.

Die entwickelten Prozesse wurden schließlich verwendet, um durch Rechnungen an anorganischen Spincrossover-Komplexen Aufschluss über das spezielle Verhalten des 2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (kurz LN₄-Liganden)^[13] zu erhalten. Dieser Ligand kann zu ungewöhnlich hohen Werten der Quadrupolaufspaltung führen, obwohl die Molekülbeschaffenheit dem entgegen spricht. Die durchgeführten Rechnungen erläutern in diesem Zusammenhang den Einfluss der Ligandenverzerrung auf die Quadrupolaufspaltung.

1.2. Aufbau der Arbeit

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in sechs verschiedene Kapitel, die ein grundlegendes Wissen über die Mößbauer Spektroskopie und die Berechnung von Elektronenintegralen schaffen, sodass auf diesem Wissen aufbauend die Programmierung des Moduls `finitenuc.f` nachvollzogen werden kann.

Zunächst wird das historische Experiment von Rudolf Mößbauer und die daraus erwachsenen physikalischen Grundlagen beschrieben, um ein allgemeines Verständnis der Mößbauer Spektroskopie zu schaffen.

Kapitel 3 beschäftigt sich mit der Berechnung der Mößbauer Isomerieverschiebung δ sowie der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q und erläutert die Entwicklung der Berechnung der Parameter von den physikalischen Formeln hin zur angewandten Programmierung.

In Kapitel 4 wird die konkrete Programmierarbeit, welche im Turbomole Programm eingebaut wurde, vereinfacht dargestellt und erläutert.

Die Ergebnisse der Benchmarking Prozesse und der Untersuchung der LN₄-Komplexe werden in Kapitel 5 präsentiert und diskutiert.

Schließlich werden der Verlauf als auch die Ergebnisse der vorgelegten Doktorarbeit im abschließenden Kapitel 6 zusammengefasst und abschließend beurteilt. Zusätzlich werden Perspektiven aufgezeigt, welche die Arbeiten mit der Thematik fortführen könnten.

2. Physikalische Grundlagen

2.1. Historisches Experiment

In seinen 1958 publizierten Arbeiten "Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlen in Ir¹⁹¹"^[14] und "Kernresonanzabsorption von Gammastrahlung in Ir¹⁹¹"^[15] veröffentlichte Rudolf Mößbauer die Ergebnisse seiner Promotion unter Professor Heinz Maier-Leibnitz an der Technischen Hochschule München. Großes Aufsehen erregten diese Ergebnisse, da Mößbauer, entgegen des bis dato wissenschaftlichen Kenntnisstands, während seiner Experimente Resultate mit ungewöhnlich hoher Auflösung erzielte.

Seine Arbeit beschäftigte sich mit der resonanten Anregung von Kernzuständen und deren Lebenszeitbestimmung. Die Effizienz solcher Anregungen wurde nach damaligem Stand durch Temperaturerhöhung realisiert, welche eine Verbreiterung von Transmissions- und Absorptionslinien zur Folge hat. Mößbauer folgte diesem Vorgehen, variierte jedoch zur Absicherung die Temperaturen von Quelle und Absorber, wodurch eine Abkühlung bis hin zur Siedetemperatur von Sauerstoff mit eingeschlossen wurde. Entgegen den Erwartungen führte die Absenkung der Temperatur zu höheren Intensitäten der Spektren und widersprach damit dem etablierten wissenschaftlichen Konsens.

Die große Leistung Mößbauers bestand darin, die widersprüchlichen Ergebnisse mit der Theorie von Lamb^[16] über die Resonanzabsorption von langsamen Neutronen in Kristallen zu vereinen und seine Ergebnisse damit wissenschaftlich zu untermauern. Nachdem unabhängige Gruppen seine Arbeit verifizierten, wurde der Prozess der rückstoßfreien Übertragung von γ -Strahlung letztendlich nach seinem Entdecker mit dem Namen Mößbauer-Effekt (eng. mössbauer effect) benannt und schließlich 1961 mit dem Nobelpreis für Physik bedacht.

Die sich entwickelnde Mößbauer-Spektroskopie wurde in den folgenden Jahren zu einem unschätzbaren Werkzeug der Analytik. Durch ihre Sensibilität fand

sie in den Gebieten der Chemie, Physik und Materialwissenschaft umfangreiche Verwendung und etablierte sich dort dauerhaft.

Das folgende Kapitel beschäftigt sich eingehend mit der Arbeit und den auf Rudolf Mößbauer zurückgehenden physikalischen und theoretischen Grundlagen der Mößbauer-Spektroskopie. Dabei handelt es sich nicht um eigenes, sondern allgemein verbreitetes Wissen, welches hauptsächlich Lehrbüchern^[17] entnommen wurde.

2.2. Der Mößbauer-Effekt

Der Mößbauer-Effekt beschreibt die rückstoßfreie Übertragung von γ -Strahlung zwischen zwei Atomkernen des gleichen Isotopentyps. Eine solche Übertragung bewirkt eine energetische Änderung der beteiligten Atomkerne. Einerseits erfährt der die Strahlung emittierende Kern einen Abfall vom angeregten Kernniveau in den Grundzustand. Der absorbierende Kern andererseits wird in den selben Energiezustand gehoben, den der emittierende Kern inne hatte. Die Energiedifferenz der Atomkerne, die am Strahlungsaustausch beteiligt sind, ist demnach gleich, vorausgesetzt beide Kerne besitzen den selben Oxidations-, Spin- und Geometriezustand.

Die beim Mößbauer-Effekt auftretenden physikalischen Vorgänge werden am folgenden Beispiel des ^{57}Fe -Atoms beschrieben. Sämtliche Energieniveaus und magnetische Übergänge beziehen sich auf dieses Isotop.

Beim Mößbauervorgang wird Energie in Form von Strahlung vom Atomkern entweder aufgenommen oder abgegeben. Ist dieser Vorgang resonant, entspricht die Energie der Strahlung genau der Energiedifferenz der vom Übergang betroffenen Kernniveaus. Um einen Atomkern auf ein bestimmtes Kernniveau anzuregen, benötigt man daher eine Quelle, die Strahlung mit exakt der Energie liefert, die der Energiedifferenz entspricht. ^{57}Fe hat dabei eine besondere Stellung innerhalb der Mößbauer-Spektroskopie inne, da die benötigte Strahlungsquelle einfach handhabbar ist und nicht durch aufwendige Methoden, wie z.B. Synchrotronstrahlung, generiert werden muss. Man macht sich eine Eigenschaft des ^{57}Co -Atoms zu nutze. Dieses Atom besitzt einen radioaktiven Zerfallskanal, den Elektroneneinfang (e.c.: electron capture)^[18], der ein Eisenatom im maximal angeregten Kernniveau ($I = \frac{5}{2}$) generiert. Beim Elektroneneinfang wird ein Elektron der inneren Schale (K-Schale) vom Atomkern eingefangen. Dabei reagiert ein Proton p^+ mit dem eingefangenen

Elektron e^- unter Ausstoß eines Elektron-Neutrinos zum Neutron, das ^{57}Co -Atom wandelt sich also zum ^{57}Fe -Atom um.



Die bei der Reaktion freiwerdende Energie stammt aus der ursprünglichen Bindungsenergie des eingefangenen Elektrons und übersetzt sich in die kinetische Energie des emittierten Neutrinos, als auch in Anregungsenergie, die den Kern in einen seiner diskreten angeregten Zustände versetzt. Im Co-Fe-Beispiel führt die umgesetzte Energie dazu, dass sich der entstehende Eisenkern auf dem höchsten Kernniveau von 136 keV befindet. Dieser angeregte Kern kann wiederum durch Emission von Photonen in seine Unterzustände gelangen. Dies ist in Abbildung 2.1 graphisch dargestellt.

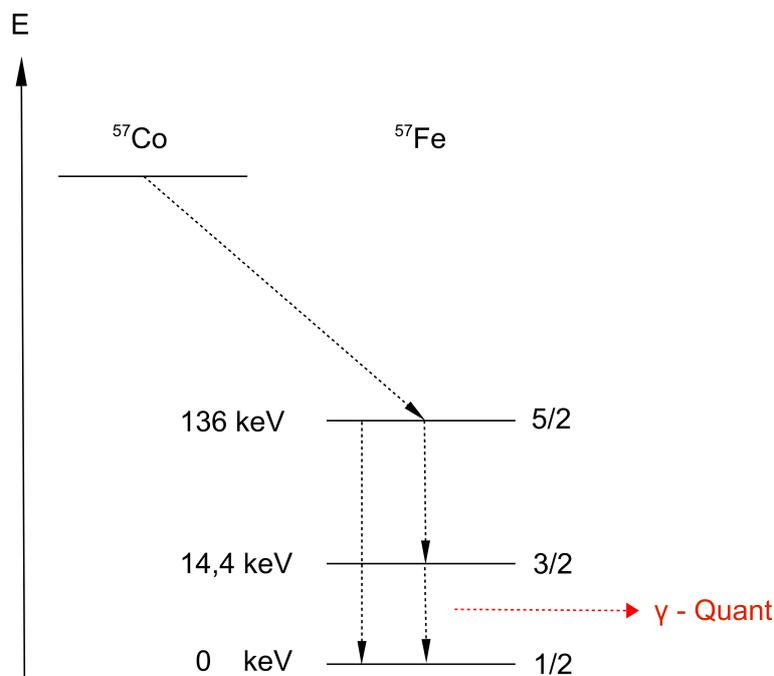


Abb. 2.1.: Zerfallsschema von ^{57}Co .

Der Übergang vom ersten angeregten Zustand zum Grundzustand ($I = \frac{3}{2} \rightarrow I = \frac{1}{2}$) ist der zur Mößbauer-Spektroskopie genutzte Übergang. Dabei wird γ -Strahlung mit einer Energie von 14,4 keV frei. Kommt es zur Wechselwirkung dieser Strahlung mit dem Atomkern der Probe (Absorber), besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit,

dass diese Probe die Energie zu 100 % zur Anregung in den ersten angeregten Zustand nutzt.

Um dieses Phänomen zu verstehen, ziehen wir die Beschaffenheit und natürliche Lebenszeit der Absorption/Emission in Betracht. Aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.2.2)$$

besitzen Teilchen mit geringer Lebensdauer Δt eine große Energieunschärfe ΔE . Das Frequenzspektrum $I(\omega)$ der Absorption bzw. Emission besitzt die Gestalt einer Lorentzkurve mit definierter Halbwertsbreite, der sog. Breit-Wigner-Linie, welche an die Lebenszeit τ geknüpft ist, siehe Abb. 2.2,

$$\Delta E = \frac{\Gamma}{2} = \frac{\hbar}{\tau}. \quad (2.2.3)$$

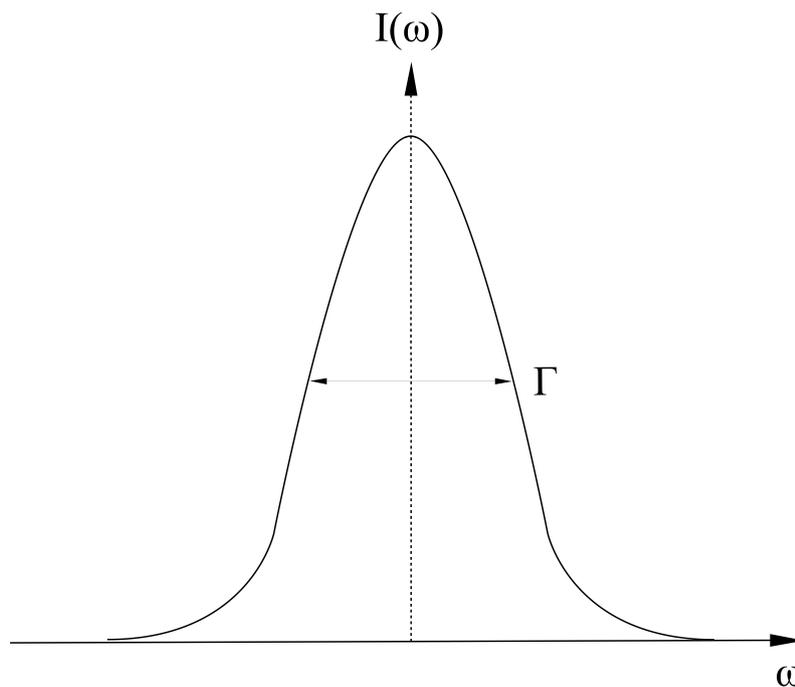


Abb. 2.2.: Absorptions/Emissions-Frequenzspektrum.

Im Fall des ^{57}Fe -Atoms beträgt die Lebensdauer des ersten angeregten Kernniveaus ($I = \frac{3}{2}$) ca. 143 ns und besitzt eine Energieunschärfe von $4,6 \cdot 10^{-9}$ eV. Erfährt ein freier Körper, in diesem Fall ein freies Atom, eine äußere Impulsänderung wandelt

er diese in einen Rückstoß entgegen der eintreffenden Impulsänderung um. Die Rückstoßenergie berechnet sich gemäß

$$E_R = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2} . \quad (2.2.4)$$

Die Energie des Rückstoßes bei der Absorption von γ -Strahlung von 14,4 keV beträgt für den Eisenkern $2 \cdot 10^{-2}$ eV. Sie übertrifft somit die der Absorptionsbreite um einen Faktor von 10^7 . Aufgrund dessen sind Absorption und Emission so weit entfernt, dass eine Überlappung der beiden Banden, wie in Abb. 2.5 gezeigt, nicht gewährleistet ist.

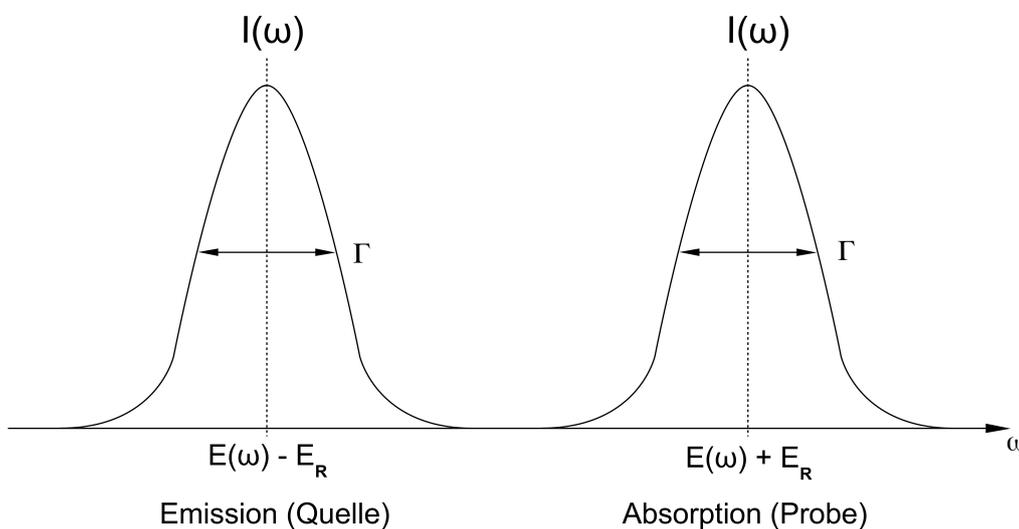


Abb. 2.3.: Absorptions- und Emissionsspektren inklusive Rückstoßenergie.

Die auftretende Rückstoßenergie kann allerdings durch entsprechende Maßnahmen auf nahezu Null reduziert werden. Anhand von Gleichung 2.2.4 sieht man, dass die Masse des Körpers dabei entscheidend die Größe der Rückstoßenergie beeinflusst. Der Einbau des Absorbers/Emitters in ein starres System, z.B. ein Kristallgitter, führt zum drastischen Anstieg der Masse ($m \ll M$). Dabei nimmt nicht mehr das einzelne Atom, sondern der gesamte Kristall, die Energie auf und der resultierende Rückstoß wird minimiert.

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (2.2.5)$$

$$M \gg m \rightarrow E_R \approx 0 \quad (2.2.6)$$

Grafik 2.4 veranschaulicht die unterschiedlichen Rückstoßeffekte.

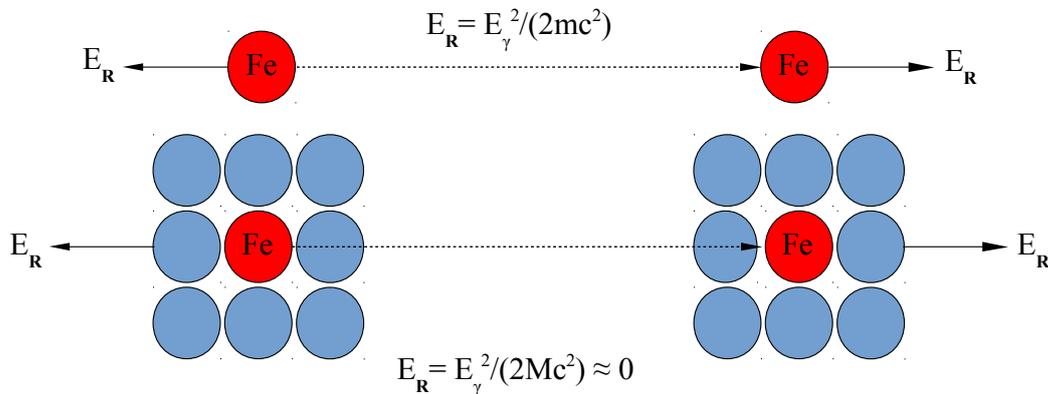


Abb. 2.4.: Verschiedene Rückstoßeffekte.

Der Einbau der Probe in einen Festkörper eliminiert folglich den Verlust an Rückstoßenergie und ermöglicht resonante Absorption. Das Auslösen der Rückstoßenergie ermöglicht, wie in Abb. 2.5 zu sehen ist, die Überlagerung der Absorptions- und Emissionsbanden, wodurch die resonante Übertragung der γ -Strahlung gewährleistet wird.

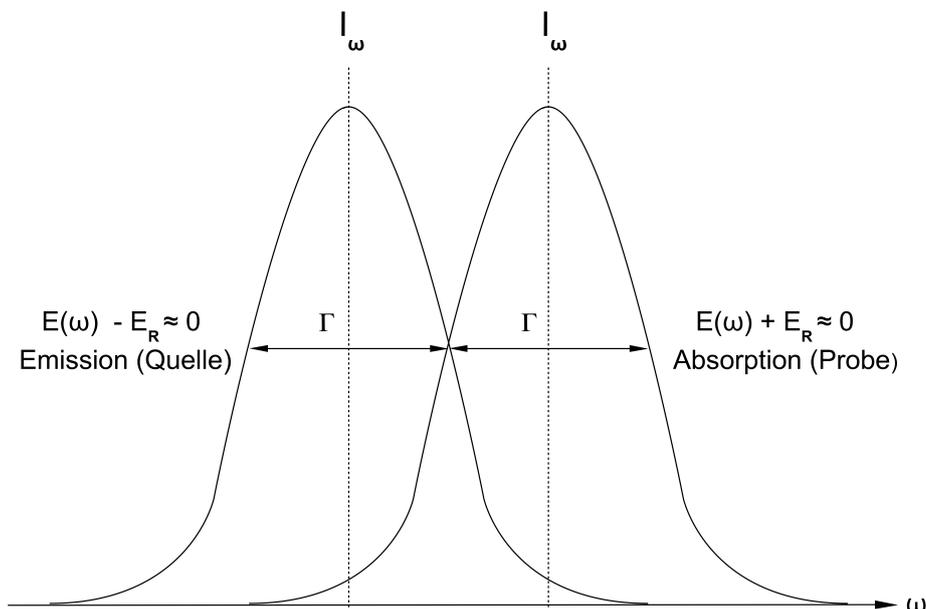


Abb. 2.5.: Absorptions- und Emissionsspektren ohne Rückstoßenergie.

Eine weitere Methode den Energieverlust des Rückstoßes zu kompensieren bedient sich des Doppler-Effekts^[19], welcher die Änderung der Frequenz einer

Strahlung von zwei Objekten mit unterschiedlichen relativen Geschwindigkeiten beschreibt. Über diesen Effekt lassen sich Energieänderungen gemäß

$$\Delta E = \frac{\Delta v}{c} E_\gamma \quad (2.2.7)$$

einstellen. Im Experiment werden Quelle und Probe mit einer modulierbaren Geschwindigkeit v aufeinander zu und voneinander weg bewegt. Durch exaktes Einstellen der Geschwindigkeit lässt sich der Verlust an Rückstoßenergie aufheben. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die doppelte Energie kompensiert wird, da sowohl Quelle als auch Probe den selben Rückstoß erfahren. Die einzustellende Geschwindigkeit ermittelt sich aus den Formeln 2.2.4 und 2.2.7 über

$$\Delta E = 2E_R = \frac{E_\gamma^2}{mc^2} \quad (2.2.8)$$

$$v = \frac{E_\gamma}{mc} \quad (2.2.9)$$

Durch dieses Vorgehen realisiert man die Geschwindigkeitsabhängigkeit der resonanten Absorption der übertragenen γ -Strahlung. Abb. 2.6 illustriert diesen Zusammenhang.

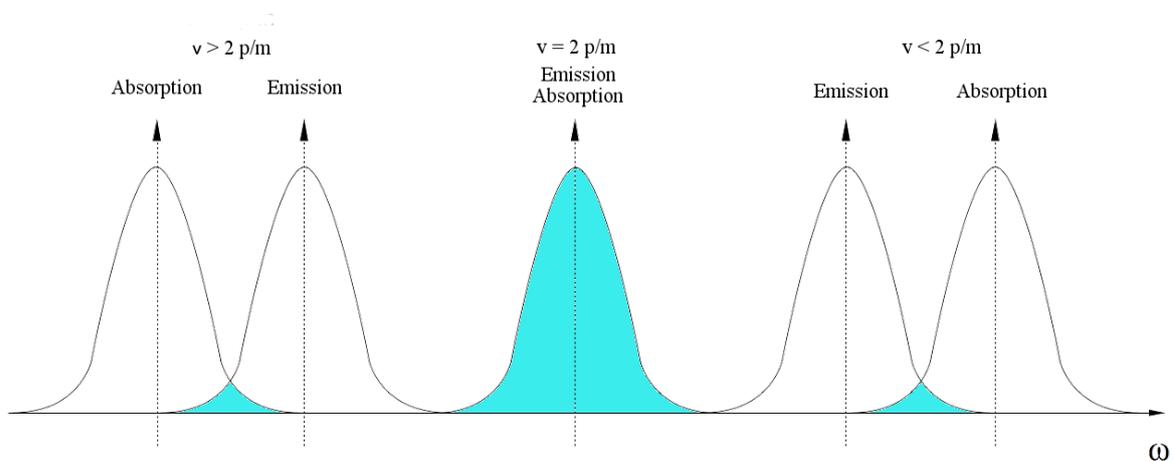


Abb. 2.6.: Geschwindigkeitsabhängigkeit der Resonanz.

Durch diese Maßnahmen lässt sich der energetische Verlust, welcher durch den Rückstoß auftritt, eliminieren. Der Einbau des Atoms in den Feststoff verhindert jedoch nur den Rückstoß an sich. Zusätzlich zu diesem treten aufgrund chemischer

Bindungen innerhalb des Kristalls Schwingungen auf, welche beim Energieübertrag angeregt werden können. Diese Schwingungsanregungen müssen ebenfalls unterbunden werden, um eine resonante Übertragung der Anregungsenergie zu garantieren. Der Lamb-Mößbauer-/ oder auch Debye-Waller-Faktor^[20,21]

$$f = \exp[-\vec{k}^2 \cdot \langle x^2 \rangle] \quad (2.2.10)$$

beschreibt die Wahrscheinlichkeit eines schwingungsfreien resonanten Übergangs, dem sogenannten Null-Phononen-Übergang. Durch diesen Faktor wird die Wahrscheinlichkeit der Resonanz in Abhängigkeit von der mittleren quadratischen Abweichung des Kerns $\langle x^2 \rangle$, bezogen auf den Wellenvektor der eintreffenden γ -Strahlung \vec{k} , beschrieben. Über das Debye-Modell wird der direkte Zusammenhang der Strahlungsenergie mit der Temperatur geknüpft.

$$\vec{k}^2 = \frac{E_\gamma^2}{\hbar^2 c^2} \quad (2.2.11)$$

$$f = \exp\left[-\langle x^2 \rangle \frac{E_\gamma^2}{(\hbar \cdot c)^2}\right] \quad (2.2.12)$$

$$f(T) = \exp\left[-\frac{3E_\gamma^2 T}{k_B \Theta_D^2 c^2}\right] \quad (2.2.13)$$

Es zeigt sich, dass eine Erniedrigung der Temperatur T die Wahrscheinlichkeit eines Null-Phononen-Übergangs steigert.

2.3. Die Mößbauer Isomerieverschiebung δ

Die attraktive Wechselwirkung zwischen Elektronen und Atomkern ist auf ihre unterschiedliche Ladung zurückzuführen. Diese hängt in ihrer Stärke von verschiedenen Faktoren, wie z.B. der Kerngeometrie oder der elektronischen Umgebung, ab. Den wichtigsten Faktor stellt die Abstandsabhängigkeit dar, hier in einfacher Form dem Hamiltonoperator für ein Elektron entnommen

$$V_n(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \rho_N(\vec{s}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{s}|} d\vec{s} \quad (2.3.1)$$

Erfährt ein Atomkern eine, wie in Kapitel 2.2 beschriebene, Anregung vom Grundzustand E_g in seinen ersten angeregten Zustand E_a , ändert sich seine Gestalt und

dementsprechend die Wechselwirkungsenergie $V_n(\vec{r})$ zwischen Kern und Elektronen

$$E_{\frac{3}{2}} \neq E_{\frac{1}{2}} \quad . \quad (2.3.2)$$

Hält man während des Experiments die Anregungsenergie sowie die Isotopensorte konstant, erfahren die beteiligten Kerne die gleiche Kernänderung. Im Fall, dass sowohl Absorber als auch Quelle die gleiche elektronische Umgebung besitzen, wären die Energiedifferenzen beider Systeme ebenfalls identisch. Unterscheiden sich die Umgebungen von Absorber und Quelle, ergibt sich eine Energiedifferenz ungleich Null. Die im Mößbauerspektrum gemessene Isomerieverschiebung δ beschreibt die Differenz des Energieunterschieds einer Probe bezogen auf eine bekannte Referenzsubstanz

$$\delta = \Delta E_{\text{Absorber}} - \Delta E_{\text{Quelle}} \quad . \quad (2.3.3)$$

Abbildung 2.7 stellt diesen Zusammenhang graphisch dar.

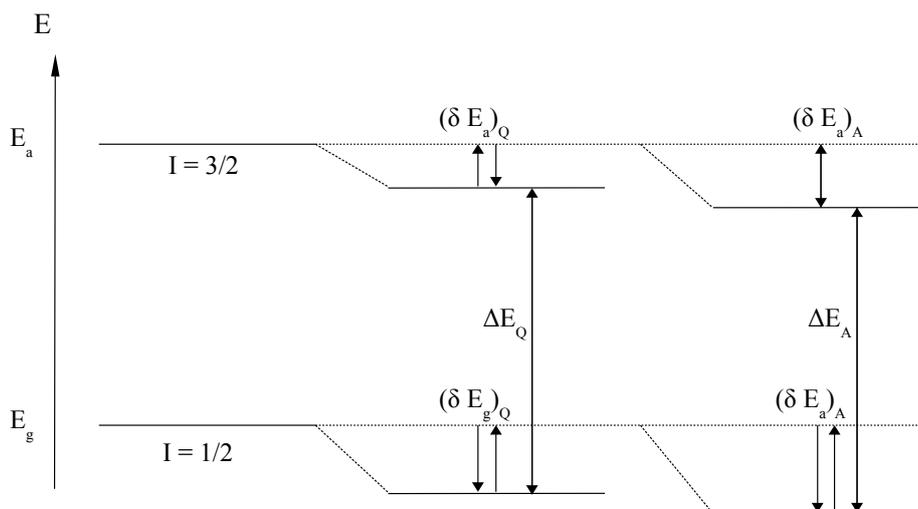


Abb. 2.7.: Energieschema der Isomerieverschiebung.

In der Praxis nutzt man weitestgehend den radioaktiven Zerfall des ^{57}Co Isotops. Das entstehende Eisenatom befindet sich innerhalb des Cobaltfestkörpers. Dabei kann man davon ausgehen, dass sich die entstehende Quelle der γ -Strahlung immer in der gleichen chemischen Umgebung befindet. Die einzige verbleibende Variable stellt somit die elektronische Struktur des absorbierenden Kerns dar. Misst man die experimentellen Werte bekannter Eisenkomplexe und skaliert diese, beispielsweise auf die einheitliche Strahlungsquelle, lassen sich verschiedene Klassen von

Komplexen auf definierte Unterbereiche der Isomerieverschiebung zuordnen. Diese Zuordnung ist charakteristisch für die Oxidationszahl, den Spinzustand und die Geometrie eines Komplexes. Abbildung 2.8 illustriert die Lage der Klassen von Eisenkomplexen mit unterschiedlichen Oxidationsstufen. Es zeigt sich, dass höhere Oxidationsstufen zu kleineren Werten der Isomerieverschiebung führen. Innerhalb einer Oxidationsstufe tendieren Komplexe mit höherem Gesamtspin S zu höheren Werten von δ .

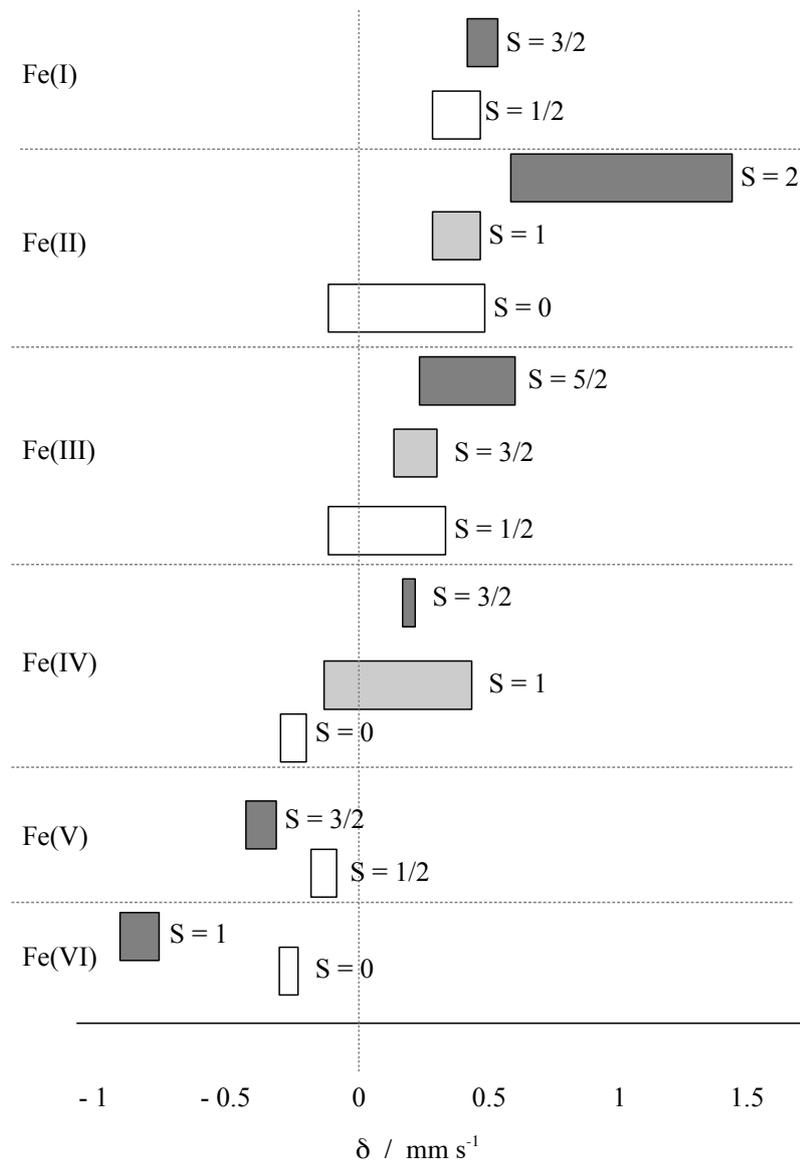


Abb. 2.8.: Wertebereich der Isomerieverschiebung.

Die Isomerieverschiebung, welche sich im Mößbauer-Spektrum ergibt, wird in der Einheit $\frac{mm}{s}$ gemessen. Dazu muss man sich die im vorherigen Kapitel 2.2 beschriebenen Bedingungen zur resonanten Überlagerung von Absorptions- und Emissionslinie verdeutlichen. Man nutzt den Dopplereffekt aus, um durch Abstimmung der Modulgeschwindigkeit, im historischen Experiment wurden dazu Zentrifugen benutzt, den Verlust an Rückstoßenergie auszugleichen. Variiert man die Geschwindigkeit soweit, dass der Rückstoßverlust von Quelle und Absorber ausgeglichen wird ($v = \frac{E_\gamma}{mc}$), befinden sich beide Systeme beim Strahlungsaustausch demnach in einer zueinander relativen Geschwindigkeit von Null. Das Spektrum lässt sich somit in drei Gebiete unterteilen, das Gebiet mit $v < 0$, $v > 0$ und $v = 0$. Die Grafik 2.7 illustriert in vereinfachter Form ein solches Spektrum.

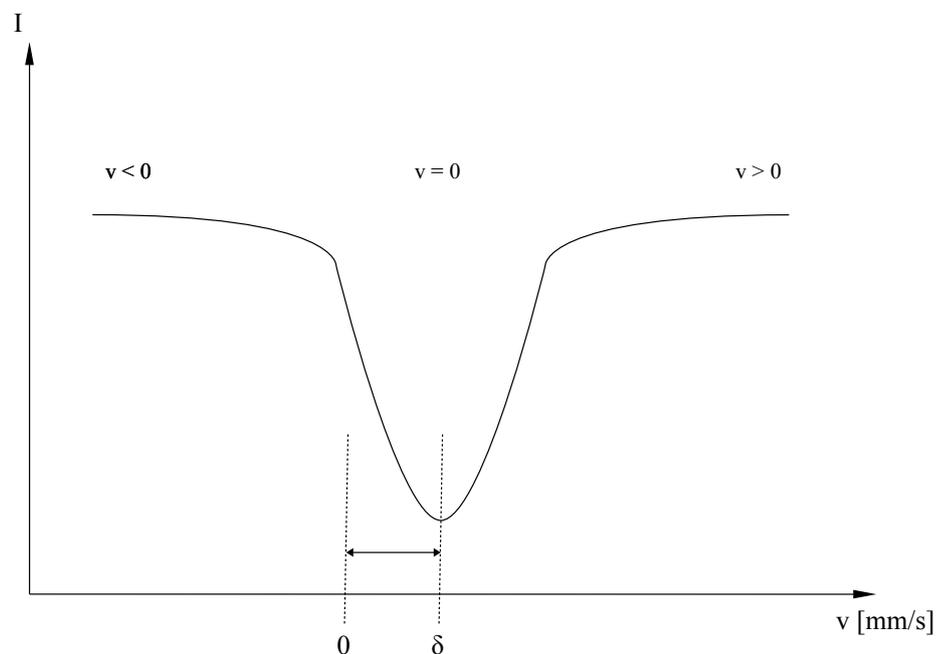


Abb. 2.9.: Vereinfachtes Spektrum der Isomerieverschiebung.

2.4. Die Mößbauer Quadrupolaufspaltung ΔE_Q

Die Quadrupolaufspaltung beschreibt die Richtungsabhängigkeit der Wechselwirkung des Kerns und seiner Elektronen. Um das Phänomen der Quadrupolaufspaltung zu verdeutlichen, werden an dieser Stelle wissenschaftliche Erkenntnisse vorweg genommen, auf welche in Kapitel 3.2.4 genauer eingegangen wird.

In seinem Grundzustand ($I = \frac{1}{2}$) besitzt der Eisenatomkern eine kugelförmige Ladungsverteilung. Wird er in seinen ersten angeregten Zustand ($I = \frac{3}{2}$) versetzt, verformt er sich, wodurch ein elektrisches Quadrupolmoment entsteht. Die Verformung ermöglicht die Reaktion auf ein inhomogenes elektrisches Feld. Dieses inhomogene Feld kann interne, z.B. eine nicht sphärische Elektronenverteilung oder externe Ursachen haben. Abbildung 2.10 verdeutlicht dieses Phänomen.

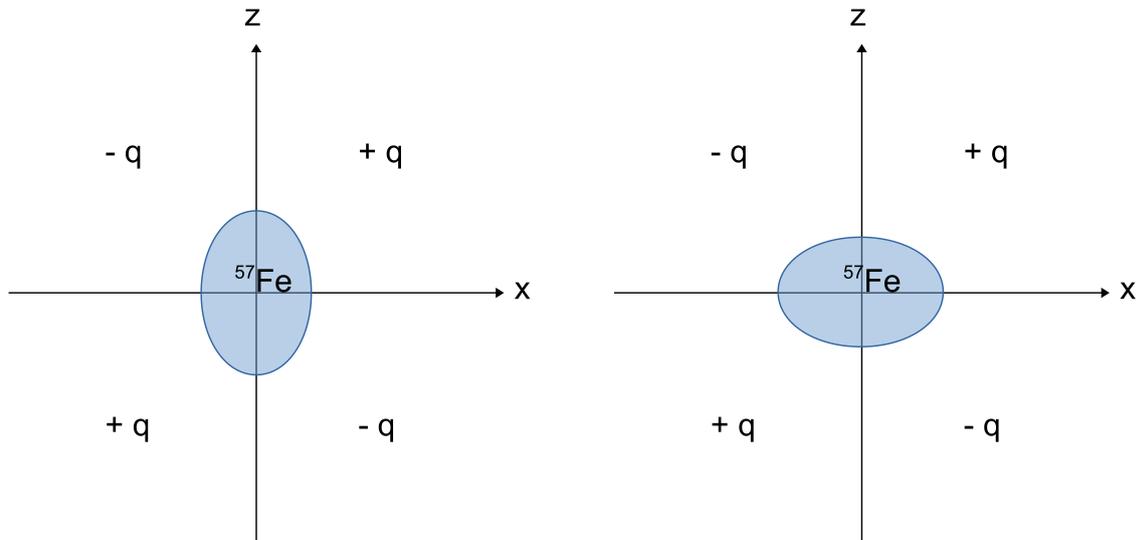


Abb. 2.10.: Vereinfachte Darstellung eines prolaten (links) bzw. oblaten (rechts) Quadrupolmoments

Mathematisch entwickelt man die Form eines quadrupolförmigen Kerns durch eine Potenzreihe der kartesischen Koordinaten über das Integral

$$Q_{ij} = \int \rho_n(r)(3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) dr \quad (2.4.1)$$

$$x_{i,j} = x, y, z \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j, \\ 0, & i \neq j. \end{cases} \quad (2.4.2)$$

Diese Abweichung führt innerhalb des inhomogenen elektrischen Feldes zur richtungsabhängigen Aufspaltung des angeregten Kernniveaus ($I = \frac{3}{2}$) in seine Unterzustände $m_I = \left\{ \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\}$. Unter Berücksichtigung der Auswahlregeln für erlaubte Spinübergänge

$$\Delta m_I = 0, \pm 1 \quad (2.4.3)$$

ergeben sich, in Abwesenheit eines Magnetfeldes, die in Abb. 2.11 gezeigten beiden erlaubten Übergänge.

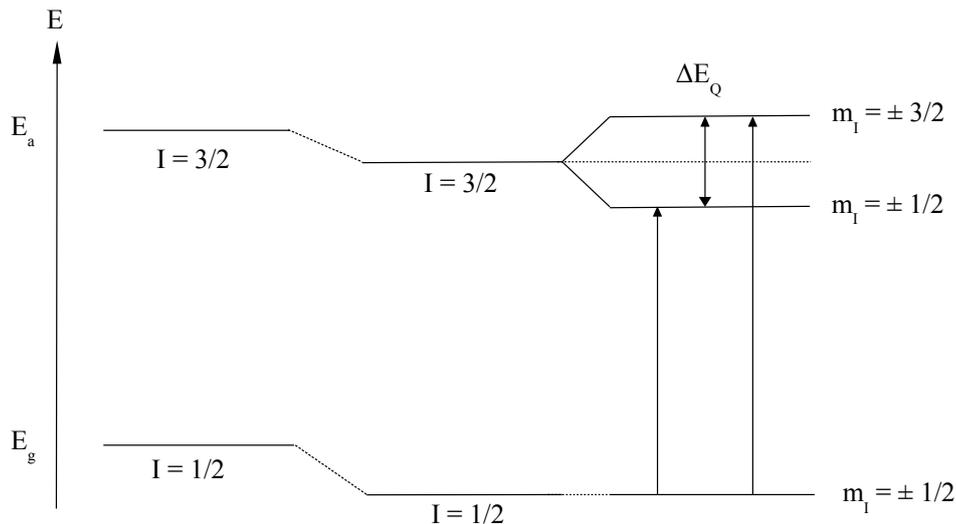


Abb. 2.11.: Energieschema der Quadrupolaufspaltung.

Die Lage der Unterzustände m_I im Energieschema determiniert die Stärke der Aufspaltung durch die Differenz der Energieniveaus. Zurückführen lässt sich die Lage der Unterzustände auf die Gestalt des umgebenden elektrischen Feldes, den Einfluss der Ligandenfeldverzerrung und die Orbitalbeiträge. Beispielsweise führt eine hohe Abweichung des elektrischen Feldes von der Kugelsymmetrie zu einer höheren Aufspaltung der Unterniveaus $m_I = \{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\}$ und folglich zu hohen Werten von ΔE_Q . Da das Auftreten des Quadrupolmoments als Konstante aufgefasst werden kann, wenn man sowohl Isotopentyp, als auch die Anregungsenergie konstant hält, bleibt die Ladungsverteilung der Elektronen die einzige Variable. Die Stärke der Aufspaltung gibt somit direkten Aufschluss über die Form der elektronischen Ladungsverteilung um den Kern. Ein stark von der Kugelsymmetrie abweichendes Elektronenfeld resultiert demnach in hohen Werten von ΔE_Q . Könnte man das Feld der Elektronen manuell der Kugelform anpassen, würde sich der Wert der Quadrupolaufspaltung verringern, bis er letztlich verschwindet und die Peaks in

dem ungestörten Signal der Mößbauer Isomerieverschiebung aufgehen. Abbildung 2.12 veranschaulicht die resultierenden Signale der Quadrupolaufspaltung im Mößbauer Spektrum, wobei der Schwerpunkt der beiden Peaks dem Wert der Isomerieverschiebung δ entspricht.

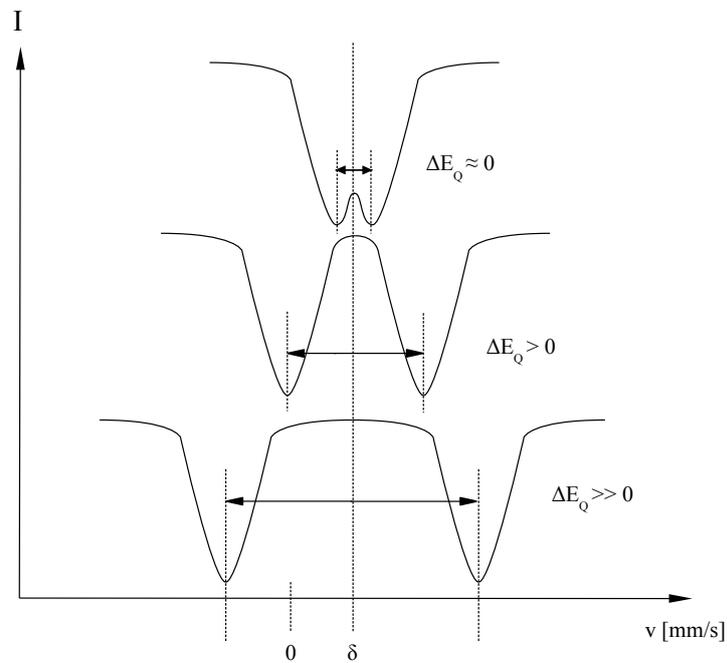


Abb. 2.12.: Vereinfachtes Spektrum der Quadrupolaufspaltung.

3. Theoretische Grundlagen

Um die geleistete Programmierarbeit verständlich zu machen, müssen zunächst die angewandten Techniken beschrieben werden, welche schließlich im Modul *finitenuc.f* ihre Anwendung fanden. Im Kapitel Anhang A werden die dafür notwendigen mathematischen Grundlagen und Funktionen ausführlich erläutert. Zu erwähnen sei an dieser Stelle, dass es sich bei den Techniken der Kapitel 3.1 und 3.2 um Spezialwissen handelt, welches im Arbeitskreis von Prof. Dr. Christoph van Wüllen, Fachbereich Chemie, TU Kaiserslautern, im Rahmen des Vertiefungsstudiums Theoretische Chemie, insbesondere der Vorlesung "Algorithmen in der Quantenchemie", gelehrt wird.

3.1. Kernanziehungsintegrale

Im Allgemeinen behandeln quantenchemische Programme den Kern eines Atoms lediglich als Punktladung. Dies hat praktische Gründe, da das Potential des Kerns als solches korrekt beschrieben wird und sich der benötigte Rechenaufwand reduziert. Die während dieser Arbeit geschriebenen Programme brechen mit diesem Verfahren und beziehen die Ausdehnung des Kerns explizit in die Rechnung mit ein. Das folgende Kapitel erläutert zunächst die Berechnung eines Kernanziehungsintegrals mit punktförmigem Atomkern und behandelt im Anschluss den Spezialfall, welcher die Ausdehnung des Kerns durch das Gauß'sche Kernmodell simuliert.

3.1.1. Kernanziehungsintegrale mit Punktladungsmodell

Zur Berechnung von Kernanziehungsintegralen werden Matrixelemente des Typs

$$\int \chi_i(\vec{r}_i) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_N|} \chi_j(\vec{r}_j) d\vec{r} \quad (3.1.1)$$

verwendet. Diese Integrale werden als "Dreizentrenintegrale" bezeichnet, da zusätzlich zu den Zentren der Basisfunktionen $\chi_i(\vec{r}_i)$ und $\chi_j(\vec{r}_j)$ das Zentrum des Kernpotentials \vec{r}_N hinzukommt und diese an verschiedenen Orten im Raum lokalisiert sein können. Die numerisch exakte Integration mit Hilfe der Gaußquadratur^[22,23] stellt ein beliebtes Verfahren dar, um diese Integrale zu berechnen. Dabei wird das Kernanziehungsintegral durch das Produkt aus Gewichtungsfunktion w_k und speziellem Polynom $P(t)$ ausgedrückt. Bei bekanntem Maximalwert von $L = L_i + L_j$ für die zu berechnenden Integrale, ergibt sich die benötigte Gleichung, mit der sich die Integration über $N = (L+2)/2$ Stützstellen t_k und Gewichtungen w_k exakt durchführen lässt.

$$\int \chi_i(\vec{r}_i) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_N|} \chi_j(\vec{r}_j) d\vec{r} \quad (3.1.2)$$

$$= \int_0^1 P(t^2) \exp[-Xt^2] dt = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 P(t^2) \exp[-Xt^2] dt = \sum_{k=1}^N w_k P(t_k^2) \quad (3.1.3)$$

$$X = \alpha_{ij}(\vec{r} - \vec{r}_N)^2 \quad (3.1.4)$$

Die benötigten Stützstellen t_k und Gewichtungsfunktionen w_k sind abhängig von den Exponenten α_i , α_j und den Zentren \vec{R}_i , \vec{R}_j , \vec{R}_N ihrer Basisfunktionen und lassen sich über numerische Standardmethoden ermitteln. In der Praxis wird dies derart umgesetzt, dass alle möglichen Werte von w_k und t_k einmalig berechnet und in einer Datenbank hinterlegt und je nach Bedarf abgerufen werden. Diese Vorgehensweise ermöglicht es für jedes t_k ein Tableau $I_x(n_i, n_j, t)$, $I_y(l_i, l_j, t)$ und $I_z(m_i, m_j, t)$ zu erstellen.

$$\int \chi_i(\vec{r}_i) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_N|} \chi_j(\vec{r}_j) d\vec{r} = \frac{2D_{ij}\pi^{\frac{5}{2}}}{\alpha_{ij}} \alpha_0 \sum_{k=1}^N w_k P(t_k^2)$$

$$P(t_k^2) = I_x(n_i, n_j, t_k) I_y(l_i, l_j, t_k) I_z(m_i, m_j, t_k) \quad (3.1.5)$$

Um die Tableaus effizient und zielgerichtet zu berechnen, werden verschiedene Methoden angewandt. Zum Standard gehört dabei die in Kapitel A.3 erläuterte Rekursion von Integralen. Dabei lässt sich ein Tableau von Integralen I_x , welches sämtliche Integrale für jede mögliche Paarung von Drehimpulsfunktionen besitzt, systematisch auf dem Startelement $I_x(0,0,t)$ aufbauend, ermitteln. Dieses

Startelement ist das einzige, welches analytisch ermittelt werden muss

$$I_x(0,0,t) = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_{ij}}} \quad (3.1.6)$$

Auf ihm aufbauend lässt sich durch die Rekursionsformeln

$$I_x(n+1,0,t) = nBI_x(n-1,0,t) + CI_x(n,0,t) \quad (3.1.7)$$

$$B = \frac{1-t^2}{2\alpha_{ij}} \quad (3.1.8)$$

$$C = x_i - x_0 = (x_i - x_{ij}) + (x_{ij} - x_N)t^2 \quad (3.1.9)$$

zunächst die sog. Basis des Tableaus $I_x(n_i + n_j, 0, t)$ ermitteln und im Anschluss die Elemente des Tableaus für alle Paare von n_i und n_j durch die Transfergleichung

$$I_x(n_i, n_j, t) = I_x(n_i + 1, n_j - 1, t) + (x_i - x_j)I_x(n_i, n_j - 1, t) \quad (3.1.10)$$

bestimmen. Man wiederholt diesen Vorgang für die Elemente der I_y und I_z Integrale und kann schließlich das Raumintegral als Ganzes ermitteln.

Der Vorgang der Rekursion lässt sich effizient betreiben, indem man ihn "integralgetrieben" durchführt. Bei dieser Methode nutzt man die Symmetrie der Dichtematrix und berechnet einen sogenannten Repräsentanten, aus welchem man identische Beiträge verschiedener Permutationen eines Satzes von Integralen ermittelt. Da man diesen Repräsentanten über die Dichtematrix definiert, bietet es sich an im Vorfeld festzulegen, nur solche Integrale zu berechnen, von denen ein Beitrag zu erwarten ist. Der Dichtematrixfaktor

$$D_{ij} = C_i C_j \exp \left[-\frac{\alpha_i \cdot \alpha_j}{\alpha_i + \alpha_j} (\vec{R}_i - \vec{R}_j)^2 \right] \quad (3.1.11)$$

weist eine Abstandsabhängigkeit der Zentren der beiden Basisfunktionen α_i und α_j am Zentrum \vec{R}_i und \vec{R}_j auf. Sind die Basisfunktionen an zwei weit voneinander entfernten Atomen zentriert, beispielsweise zwei ω -ständige Wasserstoffatome eines langkettigen Alkans, wird die Überlappung der beiden Basisfunktionen nicht beitragen. Im Programm wird daher der Wert des Faktors überprüft, bevor man die Rekursion der Integrale beginnt. Sollte der Vorfaktor den Wert $1 \cdot 10^{-50}$ nicht

überschreiten, wird der Beitrag der betreffenden Paare von Basisfunktionen gleich Null gesetzt und im Programm übersprungen. Auf diese Weise minimiert man die Anzahl an zu berechnenden Integralen und beschleunigt somit die Performance der Rechnung.

3.1.2. Kernanziehungsintegrale mit Gauß'schem Kernmodell

Im Allgemeinen wird in quantenchemischen Programmen der Atomkern als Punktladung aufgefasst. Möchte man die Ausdehnung des Kerns jedoch berücksichtigen, was häufig bei schweren Elementen der Fall ist, erhält man Matrixelemente der Art

$$\int \chi_i(\vec{r}) V_N(\vec{r}) \chi_j(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.1.12)$$

$$V_N(\vec{r}) = \int \rho_N(\vec{s}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{s}|} d\vec{s} . \quad (3.1.13)$$

Da im Allgemeinen kartesische Gaußfunktionen zur Beschreibung von Basisfunktionen verwendet werden, siehe Kapitel A.4, bedient sich ein beliebiger Ansatz die Ladungsverteilung des Kerns $\rho_N(\vec{r})$ zu beschreiben ebenfalls der kartesischen Gaußfunktion. Diese Beschreibung ist zwar physikalisch nicht korrekt, z.B. müsste der Abfall der Ladung zum Ende hin sehr viel steiler verlaufen, bringt aber Vorteile in der Programmierung mit sich, da die resultierenden Matrixelemente als Produkt von Gaußfunktionen einfach zu berechnen sind. Um diesen Ansatz^[24] zu verfolgen, berechnet man den Radius des Atomkerns über die empirische Formel

$$\sqrt{\langle R^2 \rangle} = 0.836 \cdot M^{\frac{1}{3}} + 0.57 , \quad (3.1.14)$$

welche nur die Nukleonenzahl M als Input benötigt. Aus diesem Radius lässt sich der Exponent der benötigten Gaußfunktion ermitteln

$$\alpha_N = \frac{3}{2 \langle R^2 \rangle} . \quad (3.1.15)$$

Die Ladungsverteilung des Kerns lässt sich gemäß

$$\rho_N(\vec{r}) = Z \left(\frac{\alpha_N}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \exp[-\alpha_N(\vec{r} - \vec{r}_N)^2] \quad (3.1.16)$$

über eine Gaußfunktion beschreiben, was zu Kernanziehungsmatrixelementen der Form

$$Z\left(\frac{\alpha_N}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int \chi_i(\vec{r}_1)\chi_j(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \exp[-\alpha_N(\vec{r}_2 - \vec{r}_N)^2] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.1.17)$$

führt. Das Problem, dass der Ausdruck $\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$ die Faktorisierung der Integrale verhindert, lässt sich über die Durchführung einer Laplace-Transformation des Bruchs beheben

$$\frac{2Z}{\pi^2} \alpha_N^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \left\{ \int \chi_i(\vec{r}_1)\chi_j(\vec{r}_1) \exp[-\alpha_N(\vec{r}_2 - \vec{r}_N)^2 - u^2(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)^2] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right\} du \quad (3.1.18)$$

Das gesamte Verfahren zur Berechnung der Kernintegrale lässt sich ab diesem Punkt analog zu den Integralen mit Punktladungskern durchführen. Das Kernintegral lässt sich erneut als Produkt der drei zweidimensionalen Integrale \tilde{I}_x , \tilde{I}_y und \tilde{I}_z formulieren

$$\int \chi_i(\vec{r}) V_n(\vec{r}) \chi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{2ZD_{ij}}{\pi^2} \alpha_N^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \tilde{I}_x \tilde{I}_y \tilde{I}_z du \quad (3.1.19)$$

$$\begin{aligned} \tilde{I}_x &= \int_{-\infty}^\infty (x - x_i)^{n_i} (x - x_j)^{n_j} \cdot \\ &\quad \exp[-\alpha_{ij}(x_1 - x_{ij})^2 - \alpha_N(x_2 - x_N)^2 - u^2(x_1 - x_2)^2] dx_1 dx_2 \end{aligned} \quad (3.1.20)$$

$$\begin{aligned} \tilde{I}_y &= \int_{-\infty}^\infty (y - y_i)^{l_i} (y - y_j)^{l_j} \cdot \\ &\quad \exp[-\alpha_{ij}(y_1 - y_{ij})^2 - \alpha_N(y_2 - y_N)^2 - u^2(y_1 - y_2)^2] dy_1 dy_2 \end{aligned} \quad (3.1.21)$$

$$\begin{aligned} \tilde{I}_z &= \int_{-\infty}^\infty (z - z_i)^{m_i} (z - z_j)^{m_j} \cdot \\ &\quad \exp[-\alpha_{ij}(z_1 - z_{ij})^2 - \alpha_N(z_2 - z_N)^2 - u^2(z_1 - z_2)^2] dz_1 dz_2 \end{aligned} \quad (3.1.22)$$

Diese Transformation lässt die Nutzung der, im vorherigen Kapitel besprochenen, numerisch exakten Integration zu. Dazu muss wieder das Startelement jedes einzelnen Tableaus, beispielsweise die x-Komponente $I_x(0,0,t)$, berechnet werden, auf

dem aufbauend die Basis des Tableaus über die Rekursionsformeln

$$I_x(n+1, 0, t) = nBI_x(n-1, 0, t) + CI_x(n, 0, t) \quad (3.1.23)$$

$$\begin{aligned} B &= \frac{1}{2} \frac{\alpha_N + u^2}{u^2(\alpha_N + \alpha_{ij}) + \alpha_{ij}\alpha_N} \\ &= \frac{1}{2\alpha_{ij}} \left(1 - \frac{\alpha_N t^2}{\alpha_{ij} + \alpha_N} \right) \end{aligned} \quad (3.1.24)$$

$$\begin{aligned} C &= (x_{ij} - x_i) + (x_{ij} - x_N) \frac{\alpha_N u^2}{u^2(\alpha_{ij} + \alpha_N) + \alpha_{ij}\alpha_N} \\ &= (x_{ij} - x_i) + (x_{ij} - x_N) \frac{\alpha_N t^2}{\alpha_{ij} + \alpha_N} \end{aligned} \quad (3.1.25)$$

ermittelt werden kann.

Man sieht, dass bei immer kleiner werdenden Werten von $\langle R^2 \rangle$ der Kernexponent α_N gegen ∞ läuft. In diesem Fall gehen die Gleichungen 3.1.22-3.1.24 in die bekannten Formeln zur Beschreibung des punktförmigen Kerns 3.1.6-3.1.8 über. Durch diese Analogie lässt sich die bekannte Transferformel 3.1.10 auf die Integralbasis anwenden wodurch alle Elemente des Integraltableaus berechnet werden können.

$$I_x(n_i, n_j, k) = I_x(n_i + 1, n_j - 1, k) + (x_i - x_j)I_x(n_i, n_j - 1, k) \quad (3.1.26)$$

Analogie zum Zweielektronenintegral

Es zeigt sich, dass es sich beim Kernanziehungsintegral mit gaußscher Kernladungsverteilung um einen Spezialfall des Vierzentren-Zweielektronenintegrals handelt. Zweielektronenintegrale ergeben Matrixelemente des Typs

$$(\chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l) = \int \chi_i(\vec{r}_1) \chi_j(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_k(\vec{r}_2) \chi_l(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.1.27)$$

$$(\chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l) = \frac{2D_{ij}D_{kl}}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \tilde{I}_x \tilde{I}_y \tilde{I}_z du \quad (3.1.28)$$

mit

$$\begin{aligned} \tilde{I}_x &= \int (x_1 - x_i)^{n_i} (x_1 - x_j)^{n_j} (x_2 - x_k)^{n_k} (x_2 - x_l)^{n_l} \\ &\quad \exp \left[-\alpha_{ij}(x_1 - x_{ij})^2 - \alpha_{kl}(x_2 - x_{kl})^2 - u^2(x_1 - x_2)^2 \right] dx_1 dx_2 \end{aligned} \quad (3.1.29)$$

$$\begin{aligned} \tilde{I}_y &= \int (y_1 - y_i)^{l_i} (y_1 - y_j)^{l_j} (y_2 - y_k)^{l_k} (y_2 - y_l)^{l_l} \\ &\quad \exp \left[-\alpha_{ij}(y_1 - y_{ij})^2 - \alpha_{kl}(y_2 - y_{kl})^2 - u^2(y_1 - y_2)^2 \right] dy_1 dy_2 \end{aligned} \quad (3.1.30)$$

$$\begin{aligned} \tilde{I}_z &= \int (z_1 - z_i)^{m_i} (z_1 - z_j)^{m_j} (z_2 - z_k)^{m_k} (z_2 - z_l)^{m_l} \\ &\quad \exp \left[-\alpha_{ij}(z_1 - z_{ij})^2 - \alpha_{kl}(z_2 - z_{kl})^2 - u^2(z_1 - z_2)^2 \right] dz_1 dz_2 . \end{aligned} \quad (3.1.31)$$

Wählt man nun für ein Paar von Basisfunktionen χ_k und χ_l das Zentrum am Kernort und setzt sie einer s-Funktion ($n_{k,l}=1, m_{k,l}=0$) gleich, erhält man durch die Substitutionen

$$\begin{aligned} D_{kl} &= Z \left(\frac{\alpha_N}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \\ \alpha_{kl} &= \alpha_N \\ \vec{r}_{kl} &= \vec{r}_N \end{aligned} \quad (3.1.32)$$

die in Gleichung 3.1.19 beschriebenen Integrale der Kernanziehung mit gaußscher Kernladungsverteilung.

3.2. Berechnung der Mößbauer Daten

Die folgenden Herleitungen stellen Lehrbuchwissen dar und wurden im wesentlichen ebenfalls dem Lehrbuch "Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry: fundamentals and applications"^[17] entnommen.

Die elektrostatische Energie lässt sich allgemein durch die Wechselwirkung des Kerns mit den ihn umgebenden Elektronen beschreiben. Um diese Energie zu berechnen bedient man sich des Integrals über das Produkt der Kernladungsverteilung ρ_N und des von den Elektronen aufgeworfenen elektrostatischen Potentials $V(\vec{r})$.

$$E_{el} = \int \rho_N(\vec{r})V(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.2.1)$$

Zu erwähnen sei, dass der Vorfaktor des Integrals $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ an dieser Stelle und in nachfolgenden Ausführungen auf den Wert 1 gesetzt wird. Zudem tragen zum elektrostatischen Potential weitere Ladungsträger bei, der Einfachheit halber soll es jedoch lediglich auf die den Kern umgebenden Elektronen beschränkt sein. Ein Ansatz die Energie zu berechnen, entwickelt das elektrische Potential in einer Taylor Reihe.

$$V(\vec{r}) = V_0 + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial r_i} \right)_0 r_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right)_0 r_i r_j + \dots \quad (3.2.2)$$

Die Ableitungen des elektrischen Potentials sind dabei von besonderem Interesse. Die negative erste Ableitung des Potentials im Ursprung stellt das E-Feld \vec{E} dar, die zweite Ableitung den elektrischen Feldgradienten-Tensor V_{ij}

$$E_i = - \left(\frac{\partial V}{\partial r_i} \right)_0 \quad V_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right)_0 . \quad (3.2.3)$$

Die elektrostatische Energie ermittelt sich durch die Summe der ersten drei Terme, da alle Terme höherer Ordnung aufgrund ihrer geringen Beiträge vernachlässigt werden.

$$E_{el} = V_0 \cdot \int \rho_N d\vec{r} - \sum_{i=1}^3 E_i \cdot \int \rho_N r_i d\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 V_{ij} \cdot \int \rho_N r_i r_j d\vec{r} \quad (3.2.4)$$

Es zeigt sich, dass lediglich der dritte Term beiträgt. Der erste Term beschreibt die gesamte elektrostatische Energie eines molekularen oder atomaren Systems, welches jedoch keinen Beitrag zum Mößbauer Prozess liefert. Der zweite Term beschreibt das elektrische Dipolmoment eines Kerns und entfällt, da Atomkerne kein solches Moment besitzen. Der beitragende Term lässt sich in einen isotropen und anisotropen Beitrag aufteilen, welche letztlich zur Berechnung von Isomerie-

verschiebung δ und Quadrupolaufspaltung ΔE_Q genutzt werden.

$$\begin{aligned}
 E_{el} &= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 V_{ij} \int \rho_N(\vec{r} - r_i r_j) d\vec{r} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 V_{ij} \left(\underbrace{\delta_{ij} \frac{1}{3} \int \rho_N(\vec{r}) r^2 d\vec{r}}_{E_I} + \underbrace{\frac{1}{3} \int \rho_N(\vec{r}) (3r_i r_j - \delta_{ij} r^2) d\vec{r}}_{E_{AI}} \right) \quad (3.2.5)
 \end{aligned}$$

3.2.1. Klassische Berechnung der Isomerieverschiebung δ

Der isotrope Teil der elektronischen Wechselwirkungsenergie

$$E_I = \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^3 V_{ij} \delta_{ij} \int \rho_N(\vec{r}) r^2 d\vec{r} \quad (3.2.6)$$

ist nur von der radialen Ladungsverteilung des Kerns abhängig und wird als Kernmonopolmoment bezeichnet. Dieser Beitrag lässt sich jedoch nicht genau ermitteln, da die exakte Form des Atomkerns unbekannt ist. Um diesen Umstand zu umgehen, verwendet man die Näherung, der Kern habe eine kugelsymmetrische Gestalt.

$$\rho_N(\vec{r}) = Ze \frac{3}{4\pi R^3} \quad (3.2.7)$$

Durch Polarkoordinatentransformation findet sich ein einfacher Ausdruck für das Raumintegral. Beschreibt man zusätzlich den Kernradius über das quadratische Mittel (RMS - root mean square) vereinfacht sich das Integral der isotropen Wechselwirkung E_I zu

$$\int r^2 d\vec{r} = \frac{4\pi}{5} R^5 \quad (3.2.8)$$

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{5 \langle R^2 \rangle}{3}} \quad (3.2.9)$$

$$\rightarrow \int \rho_N(\vec{r}) r^2 d\vec{r} = ZeR^2 \quad (3.2.10)$$

Durch Anwendung der Poissongleichung lässt sich das elektronische Potential am Kernort ermitteln und der Wert des isotropen Anteils der elektrostatischen

Wechselwirkung berechnen

$$\Delta(V_{ii})_0 = -4\pi e|\psi(0)|^2 \quad (3.2.11)$$

$$E_I = -\frac{2}{3}\pi Ze^2 R^2 |\psi(0)|^2 . \quad (3.2.12)$$

Ein Atomkern besitzt im Grundzustand $E_g = E_{I=\frac{1}{2}}$ einen anderen Kernradius als im angeregten Zustand $E_g = E_{I=\frac{3}{2}}$ und damit eine unterschiedliche Wechselwirkungsenergie mit der elektronischen Hülle.

$$-\frac{2}{3}\pi Ze^2 |\psi(0)|^2 R^2(I_{\frac{1}{2}}) \neq -\frac{2}{3}\pi Ze^2 |\psi(0)|^2 R^2(I_{\frac{3}{2}}) \quad (3.2.13)$$

Die Energie eines übertragenen γ -Photons errechnet sich unter Berücksichtigung der veränderten Wechselwirkungsenergie gemäß

$$E_\gamma = E_0 - (E_a - E_g) = E_0 + \frac{2\pi}{3} Ze^2 |\psi(0)|^2 (R_a^2 - R_g^2) . \quad (3.2.14)$$

Davon ausgehend, dass sich die im Experiment untersuchten Proben in Quelle und Absorber in ihrer elektronischen Umgebung unterscheidet, ändert sich auch die Lage der unterschiedlichen Energieniveaus von Quelle und Absorber.

$$E_\gamma(A) = E_0 + \frac{2\pi}{3} Ze^2 |\psi(0)|^2(A) (R_a^2 - R_g^2) \quad (3.2.15)$$

$$E_\gamma(Q) = E_0 + \frac{2\pi}{3} Ze^2 |\psi(0)|^2(Q) (R_a^2 - R_g^2) \quad (3.2.16)$$

Die Differenz dieser beiden Energiewerte ergibt die im Spektrum gemessene Isomerieschiebung δ .

$$\delta = E_\gamma(A) - E_\gamma(Q) \quad (3.2.17)$$

$$= \frac{2\pi}{3} Ze^2 \left(|\psi(0)|_{(A)}^2 - |\psi(0)|_{(Q)}^2 \right) (R_a^2 - R_g^2) \quad (3.2.18)$$

Die Radienänderung vom Grundzustand in den angeregten Zustand ist sehr gering. Die Differenz der Radienquadrate lässt sich daher durch den Ausdruck

$$R_a^2 - R_g^2 = 2R_g \Delta R = 2R_g^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right) \quad (3.2.19)$$

ersetzen. Somit gelingt es die Isomerieverschiebung δ lediglich in Abhängigkeit von der Elektronendichte zu formulieren.

$$\delta = \frac{4\pi}{5} Z e^2 \{ |\psi(0)|_{(A)}^2 - |\psi(0)|_{(Q)}^2 \} R^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right) \quad (3.2.20)$$

Da sich die Radienänderung bei Kernen des gleichen Isotops bei konstanter Anregungsenergie nicht unterscheidet, lassen sich alle Faktoren mit Ausnahme der Elektronendichte zu einer einzigen Konstante zusammenfassen. Dieses Vorgehen ermöglicht es die Isomerieverschiebung zu berechnen, ohne die genaue Gestalt des Atomkerns kennen zu müssen. Ist die Elektronendichte der Quelle $|\psi(0)|_{(Q)}^2$ bekannt, lässt sich die Isomerieverschiebung einer unbekanntes Substanz durch lineare Auftragung ermitteln

$$\delta = \text{const} \{ |\psi(0)|_{(A)}^2 - C \} \quad |\psi(0)|_{(Q)}^2 = C \quad (3.2.21)$$

In der Praxis werden experimentell ermittelte Werte von δ gegen die berechneten Elektronendichten der zugehörigen Komplexe aufgetragen und die Ausgleichsgerade ermittelt. Anhand dieser Geraden lässt sich die Isomerieverschiebung für unbekanntes Proben theoretisch vorhersagen. Diese Methode hat sich fest etabliert und liefert Ergebnisse zufriedenstellender Qualität. Es zeigt sich jedoch, dass diese Ergebnisse von der gewählten Methode der Rechnung abhängig sind. In der wissenschaftlichen Gemeinschaft herrscht Uneinigkeit über die Wahl der Rechnungsparameter. Ein großer Teil der vorgelegten Arbeit beschäftigt sich eingehend mit der Wahl dieser Parameter und schlägt eine klares Konzept bei der Berechnung der Isomerieverschiebung vor.

3.2.2. Berechnung der Isomerieverschiebung durch Ableitungen nach dem Kernradius

Ein weiterer Ansatz, in welchem ein direkter Bezug zwischen Isomerieverschiebung und der Kernradienänderung hergestellt wird, wurde von Michael Filatov^[4,5,25] vorgestellt. Die Energiedifferenz, die sich beim Übergang der Kernzustände ergibt, berechnet sich hier als Ableitung der Energie nach dem Radius

$$\Delta E_\gamma = \frac{\partial E_{el}(R)}{\partial R_N} \Delta R \quad (3.2.22)$$

Möchte man die Isomerieverschiebung berechnen, wird wie im klassischen Fall, die Differenz von Quell- und Absorbersystem gezogen.

$$\delta = \frac{c}{E_\gamma} \left(\left. \frac{\partial E_{el}(R)_{Absorber}}{\partial R} \right|_{R=R_0} - \left. \frac{\partial E_{el}(R)_{Quelle}}{\partial R} \right|_{R=R_0} \right) \Delta R \quad (3.2.23)$$

Durch dieses Vorgehen lässt sich die Elektronendichte am Kernort durch die Ableitung nach dem Kernradius ermitteln.

$$\bar{\rho}_e = \frac{5}{4\pi ZR} \left. \frac{\partial E_a(R_N)}{\partial R_N} \right|_{R_N=R} \quad (3.2.24)$$

Dieser Vorschlag bringt gewisse Vorteile mit sich, da man nicht auf wellenfunktionsbasierte Methoden limitiert ist und eine höhere Vielfalt an Methoden zur Verfügung hat.

In seinen Arbeiten berechnete Filatov die Ableitungen, unter Verwendungen eines kugelförmigen Kerns, auf numerischem Weg und ermittelte aus ihnen die Elektronendichten. Diese wurden auf klassische Weise genutzt, um die Isomerieverschiebung per linearer Auftragung zu ermitteln. Nutzt man jedoch die in Kapitel 3.1.2 beschriebene Gaußfunktion zur Simulation der Kernaushdehnung, kann man die Ableitung nach dem Radius analytisch bewerkstelligen.

Die Ableitungen der Energie nach dem Kernradius ermöglicht die Nutzung einer Vielzahl von Rechenmethoden, unter anderem solchen, die nicht wellenfunktionsbasiert sind. Durch dieses Vorgehen lässt sich die Mößbauer Isomerieverschiebung ohne die explizite Nutzung einer Elektronendichte berechnen.

3.2.3. Analytische Ableitung nach dem Kernradius

Die Berechnung des Kernanziehungsoperators mit ausgedehntem Kern führt zu Integralen des Typs

$$\frac{2Z}{\pi^2} D_{ij} \alpha_N^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \left\{ \int \chi_i(\vec{r}_1) \chi_j(\vec{r}_1) \exp \left[-\alpha_N (\vec{r}_2 - \vec{r}_N)^2 - u^2 (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)^2 \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right\} du \quad (3.2.25)$$

$$\frac{2Z}{\pi^2} D_{ij} \alpha_N^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \tilde{I}_x \tilde{I}_y \tilde{I}_z du \quad . \quad (3.2.26)$$

Vergegenwärtigt man sich den Zusammenhang von Kernradius und Exponenten der Kernfunktion

$$\alpha_N = \frac{3}{2R^2} \quad (3.2.27)$$

ist es möglich, die Ableitung nach dem Kernradius gemäß der Kettenregel analytisch durchzuführen.

$$\left\langle \psi_e \left| \frac{\partial \hat{H}_e(V_N)}{\partial R_N} \right| \psi_e \right\rangle_{R_N=R} = \left\langle \psi_e \left| \left(\frac{\partial \alpha_N}{\partial R_N} \right) \left(\frac{\partial \hat{H}_e(V_N)}{\partial \alpha_N} \right) \right| \psi_e \right\rangle \quad (3.2.28)$$

Die Ableitung von α_N nach R ergibt

$$\frac{\partial \alpha_N}{\partial R} = -\frac{3}{R^3} \quad , \quad (3.2.29)$$

muss jedoch nach α_N umgeformt werden, damit sie mit der Notation der Integrale kompatibel ist

$$\frac{\partial \alpha_N}{\partial R} = -\frac{(2\alpha_N)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{3}} \quad . \quad (3.2.30)$$

Die Ableitung des Integrals nach dem Kernexponenten α_N wird analog zur Ableitung nach den Koordinaten durchgeführt

$$\left(\frac{\partial}{\partial \alpha_N} \right) \frac{2}{\pi^2} Z \alpha_N^{\frac{3}{2}} \cdot \int_0^\infty \tilde{I}_x \tilde{I}_y \tilde{I}_z du + \frac{2}{\pi^2} Z \alpha_N^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \alpha_N} \right) \int_0^\infty \tilde{I}_x \tilde{I}_y \tilde{I}_z du \quad (3.2.31)$$

$$= \frac{3Z\sqrt{\alpha_N}}{\pi^2} \cdot \int_0^\infty \tilde{I}_x \tilde{I}_y \tilde{I}_z du - \frac{4}{\pi^2} Z \alpha_N^{\frac{5}{2}} \int_0^\infty (\vec{r}_2 - \vec{r}_N)^2 \tilde{I}_x \tilde{I}_y \tilde{I}_z du \quad . \quad (3.2.32)$$

Wendet man die Kettenregel an, lässt sich die Ableitung der Integrale nach dem Kernradius berechnen. Diese wird so formuliert, dass die Ableitung implizit durch Gleichung 3.2.30 ausgedrückt wird.

$$\left\langle \psi_e \left| \frac{\partial \hat{H}_e(V_N)}{\partial R_N} \right| \psi_e \right\rangle_{R_N=R} = -\frac{2\sqrt{6}}{\pi^2} Z \alpha_N^2 \cdot \int_0^\infty \tilde{I}_x \tilde{I}_y \tilde{I}_z du + \frac{8\sqrt{2}}{\sqrt{3}\pi^2} Z \alpha_N^4 \int_0^\infty (\vec{r}_2 - \vec{r}_N)^2 \tilde{I}_x \tilde{I}_y \tilde{I}_z du \quad (3.2.33)$$

Um die analytische Ableitung zu berechnen, müssen demnach nur zwei Variationen des Kernintegrals mit Gaußkern berechnet werden. Der erste Term aus Gleichung 3.2.33 ist unproblematisch, da lediglich die ohnehin notwendigen Kernanziehungs-

integrale mit dem Vorfaktor $-\frac{(2\alpha_N)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{3}}$ multipliziert werden müssen. Um den zweiten Term zu berechnen, muss jedoch eine neue Rekursion durchgeführt werden.

Das Raumintegral wird erneut in seine Anteile faktorisiert

$$\left\langle \psi_e \left| \frac{\partial \hat{H}_e(V_N)}{\partial R_N} \right| \psi_e \right\rangle \Big|_{R_N=R} = \quad (3.2.34)$$

$$D_{ij} \left(\frac{2Z\sqrt{6}\alpha_N^2}{\pi^2} \cdot \int_0^\infty \tilde{I}_x \tilde{I}_y \tilde{I}_z du - \frac{8\sqrt{2}}{\sqrt{3}\pi^2} Z\alpha_N^4 \int_0^\infty (\tilde{J}_x \tilde{I}_y \tilde{I}_z + \tilde{I}_x \tilde{J}_y \tilde{I}_z + \tilde{I}_x \tilde{I}_y \tilde{J}_z) du \right) \quad (3.2.35)$$

$$\tilde{I}_x = \int (x - x_i)^{n_i} (x - x_j)^{n_j} [-\alpha_{ij}(x_1 - x_{ij})^2 - \alpha_N(x_2 - x_N)^2 - u^2(x_1 - x_2)^2] dx_1 dx_2$$

$$\tilde{J}_x = \int (x - x_i)^{l_i} (x - x_j)^{l_j} (x - x_N)^2 \cdot [-\alpha_{ij}(x_1 - y_{ij})^2 - \alpha_N(x_2 - x_N)^2 - u^2(x_1 - x_2)^2] dx_1 dx_2 \quad (3.2.36)$$

In Kapitel 3.1.2 wurde bereits beschrieben, dass sich das Gaußkernintegral als Spezialfall des Zweielektronenintegrals beschreiben lässt, bei dem die Kerngaußfunktion als am Kernort zentrierte s-Funktion aufgefasst wird. Die Rekursion der abgeleiteten Integrale \tilde{J}_x , \tilde{J}_y und \tilde{J}_z kann daher formal in Anlehnung an diesen Fall vorgenommen werden. Diese Integrale sind Polynome in t^2 , deren Grad um den Wert Zwei erhöht wurde ($L_i + L_j + 2$). Daher muss ein Anbau an das Integraltabelleau vorgenommen werden, der eine Erweiterung in der dritten Dimension n_k beinhaltet. Das generelle Vorgehen ist identisch zu den bereits beschriebenen Verfahren. Zunächst wird das Startelement des Tableaus $I_x(0,0,0,0,k)$ analytisch ermittelt. Auf diesem aufbauend entwickelt man die Integralbasis $I_x(n_i,0,0,0,k)$ und erweitert diese um die zusätzlichen Integralelemente $I_x(n_i,0,2,0,k)$. Hat man diese erstellt, lassen sich alle Elemente des Tableaus berechnen.

$$I_x(0,0,0,0,k) \rightarrow I_x(n_i,0,0,0,k) \rightarrow I_x(n_i,0,2,0,k) \rightarrow I_x(n_i,n_j,2,0,k) \quad (3.2.37)$$

Die dabei benötigte Transfergleichung unterscheidet sich von der Rekursion der Kernintegrale nur in der Erweiterung um den Wert $n_k = 2$.

$$I_x(n_i,n_j,2,0,k) = I_x(n_i+1,n_j-1,2,0,k) + (x_i - x_j)I_x(n_i,n_j-1,2,0,k) \quad (3.2.38)$$

Das resultierende Integraltabelleau lässt sich am einfachsten, wie in Abb. 3.1 dargestellt, dreidimensional verdeutlichen.

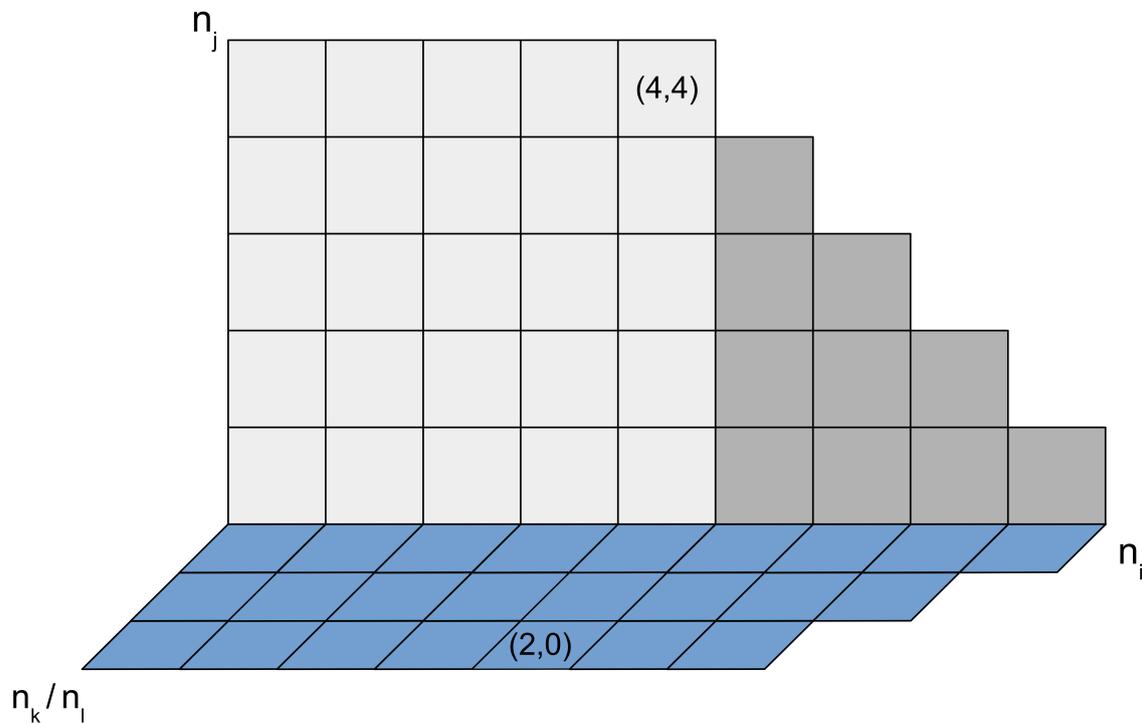


Abb. 3.1.: Beispiel für ein erweitertes Tableau $I_x(4,4,2,0,k)$.

3.2.4. Berechnung der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q

Der anisotrope Teil der elektronischen Wechselwirkungsenergie

$$E_{AI} = \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^3 \int \rho_n(\vec{r}) (3r_i r_j - \delta_{ij} r^2) d\vec{r} \quad (3.2.39)$$

beinhaltet die Richtungsabhängigkeit der Wechselwirkungsenergie von den umgebenden Elektronen. Um diese Richtungsabhängigkeit zu ermitteln, wendet man die Laplace-Gleichung in kartesischen Koordinaten auf das von den Elektronen aufgeworfene Potential an und erhält den sogenannten EFG (Elektrischer Feld

Gradienten) - Tensor.

$$\text{EFG} = -\vec{\nabla} \vec{E} = \vec{\nabla} \vec{\nabla} V = \vec{\Delta} V = 0 \quad (3.2.40)$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) V + \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) V + \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) V = 0 \quad (3.2.41)$$

$$= \begin{bmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.2.42)$$

$$V_{xy} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} \right)$$

Da der spurfreie Tensor diagonalisierbar ist, lässt er sich gemäß der Notation

$$V_{max} = |V_{zz}|; V_{mid} = |V_{yy}|; V_{min} = |V_{xx}| \quad (3.2.43)$$

durch den maximalen Beitrag V_{zz} und den Asymmetrieparameter η darstellen.

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}| \quad (3.2.44)$$

$$\eta = \left| \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \right| \quad (3.2.45)$$

Es zeigt sich, dass sich das Quadrupolmoment des Kerns als irreduzibler quadratischer (3 x 3) Tensor beschreiben lässt, wodurch sich die Gleichung zur Berechnung des anisotropen Anteils der Wechselwirkungsenergie auf das Produkt zweier Tensoren vereinfachen lässt.

$$E_{AI} = \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^3 V_{ij} \cdot Q_{ij} \quad (3.2.46)$$

Die Berechnung des Kernquadrupolmoments Q_{ij} gestaltet sich als schwierig, lässt sich aber durch die Darstellung über den Kernspin und seine Eigenfunktionen

umgehen.

$$E_{AI} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad (3.2.47)$$

Der Eisenkern besitzt erst im ersten angeregten Zustand $I = \frac{3}{2}$ ein Quadrupolmoment, dessen Untere Zustände in $m_I = \{\pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}\}$ aufspalten. Die Berechnung der Differenz der beiden Niveaus ergibt sich durch Einsetzen der Spinzustände in Gleichung 3.3.47

$$\Delta E_Q = E_Q\left(\pm\frac{3}{2}\right) - E_Q\left(\pm\frac{1}{2}\right) \quad (3.2.48)$$

$$= \frac{1}{2}eQV_{zz} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} . \quad (3.2.49)$$

Um die Quadrupolaufspaltung zu berechnen, muss demnach der elektrische Feldgradienten-Tensor V_{ij} berechnet werden. Im Formalismus der Punktladungen lässt sich der Tensor, beispielhaft für die zz -Komponente mit einem Kern im Koordinatenursprung, gemäß

$$V_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = \frac{q(3z^2 - r^2)}{r^5} \quad (3.2.50)$$

berechnen. Der generelle Ausdruck ergibt sich gemäß

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial i \partial j} = \frac{q(3ij - r^2 \delta_{ij})}{r^5} ; \quad i, j = \{x, y, z\} \quad (3.2.51)$$

und lässt sich via partieller Integration, zur genauen Herleitung siehe Kapitel A.4 und A.5, auf einfache Kernanziehungsintegrale mit doppelt abgeleiteten Basisfunktionen umformulieren. Diese Ableitungen beinhalten einen δ -Funktionsterm auf den sich ergebenden Diagonalelementen des EFG-Tensors. Durch Abziehen der Spur jedoch lässt sich dieser Term eliminieren.

$$\int \chi_i \frac{q(3ij - r^2 \delta_{ij})}{r^5} \chi_j d\vec{r} = \int \left(\frac{\partial^2 \chi_i}{\partial i^2} \right) \frac{q}{r} \chi_j d\vec{r} + \int \left(\frac{\partial \chi_i}{\partial i} \right) \frac{q}{r} \left(\frac{\partial \chi_j}{\partial i} \right) d\vec{r} + \int \chi_i \frac{q}{r} \left(\frac{\partial^2 \chi_j}{\partial i^2} \right) d\vec{r} \quad (3.2.52)$$

In dieser Formulierung ist das Quadrupolmoment des Kerns durch die Kernkonstante Q charakterisiert. Diese Konstante ist zur Berechnung des Quadrupolmoments allerdings nicht zwingend erforderlich. Berechnet man die Aufspaltung in Abhängigkeit von eQ

$$\Delta E_Q(eQ) = \frac{1}{2} V_{zz} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad (3.2.53)$$

lässt sich die Unkenntnis von Q durch lineares Auftragen von $\Delta E_Q(eQ)$ gegen experimentelle Werte mit bekanntem ΔE_Q ausgleichen.

$$\Delta E_Q = \text{const}\{\Delta E_Q(eQ) - C\} \quad (3.2.54)$$

3.2.5. Berechnung der Elektronendichte am Kernort mit Hilfe der Dirac'schen Deltafunktion δ

Die Deltafunktion, oder auch Dirac'sche Impulsfunktion, ist eine Verteilungsfunktion mit besonderen Eigenschaften, welche zur Berechnung physikalischer Größen genutzt wird. Historisch wurde diese Funktion benutzt, um die Übertragung eines Impulses in einem infinitesimal kleinen Zeitpunkt t zu beschreiben. Die Deltafunktion ist mathematisch über den Zusammenhang

$$\delta(x - x_0) = 0 \quad \forall x \neq x_0 \quad (3.2.55)$$

definiert und auf den Wert 1 normiert

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0) dx = 1 \quad (3.2.56)$$

$$\int_a^b \delta(x - x_0) dx = \begin{cases} 1 & , \quad a < x_0 < b \\ 0 & , \quad \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.2.57)$$

Das Integral müsste verschwinden, da es eine Breite von 0 besitzt. Dies wird durch die Annahme behoben, dass der Funktionswert am Ort x_0 gleich ∞ ist. Aufgrund ihres Normierungsverhaltens ermöglicht es die Deltafunktion den Wert einer beliebigen Funktion $f(x)$ am Funktionsort x_0 als Produkt der beiden Funktionen zu

berechnen.

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x-x_0)dx = f(x_0) \quad (3.2.58)$$

Die dreidimensionale Deltafunktion lässt sich in ihre Bestandteile faktorisieren. Dies trifft ebenso auf das Produkt von Deltafunktion und beliebiger Funktion $f(\vec{r})$ zu und ermöglicht es Integraltableaus von Deltafunktionen analog zur in Kapitel A.3 beschriebenen Weise zu erstellen.

$$\delta(\vec{r}-\vec{r}_0) = \delta(x-x_0) \cdot \delta(y-y_0) \cdot \delta(z-z_0) = 0 \quad \forall \vec{r} \neq \vec{r}_0 \quad (3.2.59)$$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} (\vec{r}-\vec{r}_0)d\vec{r} &= \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-x_0)dx \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \delta(y-y_0)dy \\ &\cdot \int_{-\infty}^{\infty} \delta(z-z_0)dz = 1 \end{aligned} \quad (3.2.60)$$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} f(\vec{r})(\vec{r}-\vec{r}_0)d\vec{r} &= \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x-x_0)dx \cdot \int_{-\infty}^{\infty} f(y)\delta(y-y_0)dy \\ &\cdot \int_{-\infty}^{\infty} f(z)\delta(z-z_0)dz = f(\vec{r}_0) \end{aligned} \quad (3.2.61)$$

Mit Hilfe dieses Zusammenhangs lässt sich die Elektronendichte am Kernort unkompliziert über das Integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(\vec{r})|^2 \delta(\vec{r}-\vec{r}_0)d\vec{r} = |\psi(\vec{r}_0)|^2 \quad (3.2.62)$$

berechnen.

4. Implementierung des Moduls

`finitenuc.f`

4.1. Allgemeines

Ein wesentlicher Teil der Doktorarbeit bestand darin das Modul `finitenuc.f` im Quellcode der Turbomoleversion 6.4 zu implementieren. Dieses Modul beinhaltet im Wesentlichen sechs Programme, die es dem Anwender ermöglichen die Parameter der Mößbauerspektroskopie δ , ΔE_Q und $\rho(\vec{r}_0)$ zu berechnen sowie diverse Unterprogramme, die zur Berechnung und Analyse der Daten dienen. Die sechs Hauptprogramme sind:

nucinp

Berechnet die Werte der Kernradien R_N und Kernexponenten α_N für die vom Anwender zugelassenen Atomkerne und stellt diese Daten als globale Variable innerhalb des Moduls allen anderen Unterprogrammen zur Verfügung.

intij

Berechnet die Kernanziehungsintegrale im Einelektronenfall auf die in Kapitel 3.1.2 beschriebene Art und Weise unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Atomkerns.

isoshift

Berechnet den Störoperator als analytische Ableitung des Kernanziehungsintegrals nach dem Radius und bestimmt die Energieänderung als störungstheoretische Energiekorrektur erster Ordnung.

quadshift

Berechnet den Elektrischen-Feldgradienten-Tensor als doppelte Ableitung der Kernanziehungsintegrale nach den Ortskoordinaten. Aus dem EFG - Tensor

werden, unter Berücksichtigung der allgemeinen Notation, das größte Element des Tensors V_{zz} und der Asymmetrieparameter η bestimmt.

nucden

Ermittelt die Elektronendichte am Kernort durch das Produkt von Deltafunktion und Elektronendichte am Kernort. Die Ergebnisse des Programms werden vor allem zu Test- und Kontrollzwecken verwendet.

moehead

Erstellt den grafischen Output der Daten und führt einen Abgleich der unabhängigen Programme nucden und quadshift zur Wertekontrolle durch.

Die vorgestellten Programme sind allgemein geschrieben und lassen sich auf jedes Atom anwenden. Aufgerufen werden sie in der vorliegenden Arbeit nur, wenn die Turbomoleroutinen unter den im Molekül erhaltenen Atomtypen das Eisenatom erkennen. Je nach Interesse des Anwenders kann das Modul auf jedes beliebige Atom ausgeweitet werden. Zur Berechnung der Einelektronenintegrale wurde auf die Arbeit im Arbeitskreis Prof. Dr. Christoph van Wüllens zurückgegriffen und ein weiteres Modul namens `rysroots`^[23] im Quellcode des Turbomoleprogramms implementiert. Es stellt die benötigten Gewichtungsfunktionen w_k und Stützstellen t_k zur Durchführung der Gaußquadratur zur Verfügung.

Um die Module zu nutzen, muss innerhalb der Inputdatei `control` das Schlüsselwort `$moebau` gesetzt und eine SCF Rechnung gestartet werden. Sollte eine bereits auskonvergierte SCF Rechnung vorliegen, können die Daten über den Befehl `dscf-properties` generiert werden, ohne die Wellenfunktion erneut zur Konvergenz bringen zu müssen.

Der Aufruf der Programme des Moduls geschieht in der Hierarchie

`dscf.f` → `call nucinp`

`dscf.f` → `symoneint.f` → `symstandv.f` → `call intij`

`dscf.f` → `fanal.f` → `call nucden, isoshift, quadsplit, moehead`

4.2. Programmaufbau

4.2.1. `nucinp`

Zu Beginn der Rechnungen werden zur Ermittlung der Kernladungsverteilung

$$\rho_N = c_N \cdot \exp[-\alpha_N(\vec{r} - \vec{R}_N)^2] \quad (4.2.1)$$

vom Programm `nucinp` der Kernradius R_N , Kernexponent α_N und Normierungskoeffizient c_N des Atoms durch den von Visscher und Dyall^[24] vorgeschlagenen Ansatz

$$\sqrt{\langle R_N^2 \rangle} = 0.836 \cdot M^{\frac{1}{3}} + 0.57 \quad (4.2.2)$$

$$\alpha_N = \frac{3}{2R^2} \quad (4.2.3)$$

$$c_N = -\frac{Z\alpha_N^{\frac{3}{2}}}{\pi^{\frac{3}{2}}} \quad (4.2.4)$$

berechnet und anschließend allen weiteren Unterprogrammen zur Durchführung ihrer Rechnungen zur Verfügung gestellt.

4.2.2. `intij`

`intij` berechnet mit Hilfe der Kerndaten \vec{R}, α_n, c_k das Kernanziehungsintegral für den ausgedehnten Atomkern. Der Aufbau dieses Algorithmus ist dem Fall eines punktförmigen Kerns sehr ähnlich. Dabei handelt es sich um den Fall eines Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Integrals, dessen dritte Funktion eine an der Kernposition zentrierte s-Funktion darstellt.

An dieser Stelle wird ein vereinfachter Überblick über die Vorgehensweise geliefert, da sich diese im Wesentlichen bei den Programmen `nucden`, `isoshift` und `quadsplit` wiederholt.

```

loop ishell
  loop jshell

      Ermittle : Li, xi , yi , zi , ai , ci ...
                Lj, xj , yj , zj , aj , cj ...
                xij, yij, zij, aij, dij ...

  loop natoms

      Ermittle : xk,yk,zk,ak,ck,dijk...

  loop roots (roots = (Li+Lj+2)/2 )

      Erstelle die Integraltableaus:

          Ix(0,0,tk), Iy(0,0,tk), Iz(0,0,tk)
      →  Ix(i,0,tk), Iy(i,0,tk), Iz(i,0,tk)
      →  Ix(i,j,tk), Iy(i,j,tk), Iz(i,j,tk)

      Ermittle den jeweiligen Operator als Summe über die Stützstellen tk:
      → op =  $\sum Ix(i,j,tk) * Iy(i,j,tk) * Iz(i,j,tk) * wk$ 

  end loop roots
end loop natoms

      Integrale in Fock-Matrix einbauen

  end loop jshell
end loop ishell

```

In den drei äußeren Schleifen bestimmt man zunächst die Zahl der Basisfunktionen i und j , sowie die Zahl der Atome. Schließlich werden die Exponenten (a_i, a_j, a_k), Normierungskoeffizienten (c_i, c_j, c_k) und Zentren der Basisfunktionen (x_i, x_j, x_k) bestimmt, aus denen sich die Tableaus I_x, I_y, I_z berechnen lassen. Aus diesen Integralen ergibt sich für die jeweilige shell der Kernanziehungsoperator, der in die Fock-Matrix eingebunden wird.

4.2.3. `isoshift`

Das Programm `isoshift` bestimmt die Integralerweiterungen $I_x(i, j, 2, tk)$, $I_y(i, j, 2, tk)$, $I_z(i, j, 2, tk)$, aus denen sich der Störoperator zur Ermittlung der Energieableitung berechnen lässt.

Die Grundstruktur des Unterprogramms `isoshift` ähnelt der von `intij`. Abweichungen treten erst in den inneren Schleifen über die Stützstellen auf. Es muss darauf geachtet werden die obere Grenze von L auf

$$L = L_i + L_j + 2$$

zu erweitern, da hier zweite Ableitungen nach der Koordinate n_k vorgenommen werden.

```
loop roots (roots = (Li+Lj+4)/2 )
```

```
  Rekursion der Integraltableaus:
```

```
    Ix(0,0,0,tk),  Iy(0,0,0,tk),  Iz(0,0,0,tk)
  → Ix(i,0,0,tk), Iy(i,0,0,tk),  Iz(i,0,0,tk)
  → Ix(i,0,2,tk), Iy(i,0,2,tk),  Iz(i,0,2,tk)
  → Ix(i,j,2,tk), Iy(i,j,2,tk),  Iz(i,j,2,tk)
```

```
  Erstellen des Störoperators:
```

```
  → op = ∑ ckp  * Ix(i,j,0,tk) * Iy(i,j,0,tk) * Iz(i,j,0,tk)
              + Ix(i,j,2,tk) * Iy(i,j,0,tk) * Iz(i,j,0,tk)
              + Ix(i,j,0,tk) * Iy(i,j,2,tk) * Iz(i,j,0,tk)
              + Ix(i,j,0,tk) * Iy(i,j,0,tk) * Fz(i,j,2,tk)
```

```
end loop roots
```

```
op = op * ckd
```

```
end loop natoms
```

```
energy = op * Dichtematrix
```

Der Störoperator op wird als Summe aus Integralen mit abgeleiteter Kernfunktion und Integralen mit abgeleitetem Vorfaktor ckp gebildet. Da diese Integrale nach dem Kernexponenten $\alpha_N = \frac{3}{2R^2}$ abgeleitet sind, wird die Ableitung nach dem Radius gemäß der Kettenregel durchgeführt. Dazu werden sämtliche Ergebnisse der Ableitungen nach dem Exponenten mit der Ableitung des Exponenten nach dem Kernradius ckd multipliziert.

Auf diese Art wird für jede `shell` der zugehörige Störoperator `op` konstruiert, dessen Produkt mit seinen Dichtematrixelementen den Energieerwartungswert der Ableitung $\frac{\partial E(R_N)}{\partial R_N}$ ergibt.

4.2.4. quadshift

Im Programm `quadshift` werden die Elemente des EFG-Tensors durch zweite Ableitungen der Kernanziehungsintegrale nach den Raumkoordinaten gebildet. Wie schon bei der Ableitung nach der Kernkoordinate muss auch hier die obere Grenze L auf

$$L = L_i + L_j + 2$$

erweitert werden, um die zweiten Ableitungen nach den Exponenten n_i und n_j bewerkstelligen zu können.

Der Quellcode unterscheidet sich wieder nur in der inneren Schleife über die Stützstellen t_k .

```
loop roots (roots = (Li+Lj+4)/2 )
```

```
  Rekursion der Integraltabelleaus:
```

```
    Ix(0,0,tk),  Iy(0,0,tk),  Iz(0,0,tk)
  → Ix(i,0,tk), Iy(i,0,tk),  Iz(i,0,tk)
  → Ix(i,j,tk), Iy(i,j,tk),  Iz(i,j,tk)
```

```
  Rekursion der verschiedenen Typen von Ableitungen
```

```
  → Fxd(i,j,tk), Fyd(i,j,tk), Fzd(i,j,tk)
  → Fxs(i,j,tk), Fys(i,j,tk), Fzs(i,j,tk)
```

Ermitteln der EFG - Elemente:

```

op(xx) = Fxd(i,j,tk) * Iy(i,j,tk) * Iz(i,j,tk)
op(yy) = Ix(i,j,tk) * Fyd(i,j,tk) * Iz(i,j,tk)
op(zz) = Ix(i,j,tk) * Iy(i,j,tk) * Fzd(i,j,tk)
op(xy) = Fxs(i,j,tk) * Fys(i,j,tk) * Iz(i,j,tk)
op(xz) = Fxs(i,j,tk) * Iy(i,j,tk) * Fzs(i,j,tk)
op(yz) = Ix(i,j,tk) * Fys(i,j,tk) * Fzs(i,j,tk)

```

end loop roots

Ermitteln der EFG - Werte:

```

xx = op(xx) * Dichtematrix(xx)
yy = op(yy) * Dichtematrix(yy)
zz = op(zz) * Dichtematrix(zz)
xy = op(xy) * Dichtematrix(xy)
xz = op(xz) * Dichtematrix(xz)
yz = op(yz) * Dichtematrix(yz)

```

Der Ausdruck Fxd beschreibt das zweifach nach der x-Koordinate abgeleitete Integral, Fxs das einfach abgeleitete. Das Kapitel A.4 beschäftigt sich eingehend mit den Herleitungen der abgeleiteten Basisfunktionen.

$$\begin{aligned}
Fxd(i,j,tk) = & 4 a_i Ix(i+2,j,tk) & + 4 a_j Ix(i,j+2,tk) \\
& + 8 a_i a_j Ix(i+1,j+1,tk) \\
& - 2 a_i(2i+1)Ix(i,j,tk) & - 2 a_j(2j+1)Ix(i,j,tk) \\
& - 4 a_j i Ix(i-1,j+1,tk) & - 4 a_i j Ix(i+1,j-1,tk) \\
& + 2 i j Ix(i-1,j-1,tk) \\
& + i(i-1) Ix(i-2,j,tk) & + j(j-1)Ix(i,j-2,tk)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Fxs(i,j,tk) = & i Ix(i-1,j,tk) - 2 a_i Ix(i+1,j,tk) \\
& + j Ix(i,j-1,tk) - 2 a_j Ix(i,j+1,tk)
\end{aligned}$$

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass der Algorithmus des Programms derart aufgebaut ist, dass eine Unterscheidung in verschiedene Fälle der Integrale getroffen wird. Dabei wird darauf geachtet, keine Integrale zu berechnen, die von vornherein einen Wert von Null besitzen. Dabei handelt es sich um die Integrale, deren Exponenten durch die Ableitung verringert werden. Beispielsweise würde ein Integral, dessen Exponent i infolge der zweiten Ableitung um den Wert zwei verringert wird, keinen Beitrag ergeben, wenn der Exponenten i den Wert eins besitzt. Um den Algorithmus effizient zu halten, ist daher eine Fallunterscheidung eingebaut, welche abhängig von den Werten der Exponenten i und j nur die Integrale berechnet, deren Beitrag größer Null ist.

$$i = 0 \begin{cases} j = 0 \rightarrow Ix(i = \{i, i + 1, i + 2\}, j = \{j, j + 1, j + 2\}, tk) \\ j = 1 \rightarrow Ix(i = \{i, i + 1, i + 2\}, j = \{j - 1, j, j + 1, j + 2\}, tk) \\ j = 2 \rightarrow Ix(i = \{i, i + 1, i + 2\}, j = \{j - 2, j - 1, j, j + 1, j + 2\}, tk) \end{cases} \quad (4.2.5)$$

$$i = 1 \begin{cases} j = 0 \rightarrow Ix(i = \{i - 1, i, i + 1, i + 2\}, j = \{j, j + 1, j + 2\}, tk) \\ j = 1 \rightarrow Ix(i = \{i - 1, i, i + 1, i + 2\}, j = \{j - 1, j, j + 1, j + 2\}, tk) \\ j = 2 \rightarrow Ix(i = \{i - 1, i, i + 1, i + 2\}, j = \{j - 2, j - 1, j, j + 1, j + 2\}, tk) \end{cases} \quad (4.2.6)$$

$$i = 2 \begin{cases} j = 0 \rightarrow Ix(i = \{i - 2, i - 1, i, i + 1, i + 2\}, j = \{j, j + 1, j + 2\}, tk) \\ j = 1 \rightarrow Ix(i = \{i - 2, i - 1, i, i + 1, i + 2\}, j = \{j - 1, j, j + 1, j + 2\}, tk) \\ j = 2 \rightarrow Ix(i = \{i - 2, i - 1, i, i + 1, i + 2\}, j = \{j - 2, j - 1, j, j + 1, j + 2\}, tk) \end{cases} \quad (4.2.7)$$

Aus der Integration über den gesamten Raum folgt, dass auch über die Funktionskoordinate des Zentrums \vec{R}_N integriert wird. Dies hat zur Folge, dass die Diagonalelemente des EFG-Tensors die Dichte am Kernort beinhalten (zur näheren Betrachtung siehe Kapitel A.5). Daher wird die Spur des Tensor entfernt und dieser diagonalisiert. Anschließend werden die Eigenwerte des Tensors gemäß der Notation $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ sortiert und der Asymmetrieparameter η berechnet.

4.2.5. `nucden`

Das Programm `nucden` ermittelt innerhalb der Schleife über die shells L_i und L_j das Produkt der Integralelemente mit der Deltafunktion. Im Anschluss werden die so konstruierten Operatoren mit der Dichtematrix multipliziert, um den Wert der Elektronendichte am Kernort zu ermitteln.

```
loop Lj
  loop Li

    Rekursion der Integraltableaus:

      Ix(0,0),Iy(0,0),Iz(0,0)

      Ix(0,j)*(xnuc-xj)
      Iy(0,j)*(ynuc-yj)
      Iz(0,j)*(znuc-zj)

      Ix(i,j)*(xnuc-xj)
      Iy(i,j)*(ynuc-yj)
      Iz(i,j)*(znuc-zj)

    end loop Li
  end loop Lj

loop n

  op = Ix(i,j)*Iy(i,j)*Iz(i,j)

end loop n

output = op * Dichtematrix
```

4.2.6. moehead

Das Unterprogramm moehead gibt hauptsächlich den Output der berechneten Daten wieder. Zusätzlich dient es der Kontrolle der berechneten Daten. Aus der Spur des EFG-Tensors lässt sich über den Zusammenhang

$$\text{Spur}(V) \cdot \frac{1}{4\pi} = -\left|\psi\right|_{\vec{R}_0}^2 \quad (4.2.8)$$

die Dichte am Kernort berechnen.

Die so erhaltene Dichte wird im Programm zusätzlich über diesen Zusammenhang berechnet und mit dem unabhängigen Wert aus dem Programm nucden verglichen. Unterscheiden sich die beiden Werte um mehr als 10^{-6} wird ein Warnhinweis ausgegeben, der auf einen Fehler in der Programmierung hinweist. Sollte dieser Fall eintreten, wird der folgende Hinweis ausgegeben.

```
Density at nucleus from Psi(0)    : Zahlenwert #1
Density at nucleus from EFG trace: Zahlenwert #2
                                SHOULD BE EQUAL!
```

Der Output wird sukzessive für jedes einzelne Atom ausgegeben, sodass über die im Turbomole festgelegte Reihenfolge der Atomnummerierung, die berechneten Daten jedem einzelnen Atom zugeordnet werden können und besitzt die folgende Form.

```

*****
***** MOESSBAUER PARAMETER *****
***** ATOM # fe *****

```

```

Density at nucleus # 1 (fe)= Zahlenwert
R-Deriv of nucleus # 1 (fe)= Zahlenwert
EFG Eigenvalues(fe) = Zahlenwert Zahlenwert Zahlenwert
Vzz(fe) = Zahlenwert
Eta(fe) = Zahlenwert
dEQ(fe) = Zahlenwert

```

EFG tensor xyz coordinates(non-diagonal):

```

+-----+
!      X      Y      Z      !
! X  x.xxxxx      !
! Y  x.yxyxy  y.yyyyy      !
! Z  x.zxzxz  y.zyzyz  z.zzzzz !
+-----+

```

```

*****
***** MOESSBAUER PARAMETER *****
*****

```

5. Ergebnisse

5.1. Generelles Vorgehen

Um die Ergebnisse der durchgeführten Benchmarkingprozesse bewerten zu können, wird an dieser Stelle zunächst das generelle Vorgehen erläutert, das den Ergebnissen des folgenden Kapitels zu Grunde liegt.

Tabelle 5.1 enthält die bei den Benchmarkingprozessen genutzten Molekülkomplexe, deren Strukturen der Cambridge Structure Database (CSD)^[26] entnommen wurden. Die Wahl der Molekülkomplexe wurde so getroffen, dass möglichst die gesamte Breite der experimentellen Werte von Isomerieverschiebung δ und Quadrupolaufspaltung ΔE_Q abgedeckt und folglich allgemein gültige Aussagen getroffen werden können.

Da die Strukturen aus Röntgenstrukturanalysen entnommen wurden und Wasserstoff selbst nur eine geringe Röntgenbeugung verursacht, können deren Positionen nicht mit Gewissheit als korrekt angesehen werden. Aus diesem Grund wurden zu Beginn alle Gegenionen und Solvatmoleküle entfernt und sämtliche ungesättigten Bindungsstellen mit Wasserstoffatomen abgesättigt. Die so erhaltenen Strukturen wurden ausschließlich für die enthaltenen Wasserstoffatome geometrieoptimiert, d.h. das Grundgerüst der Molekülkomplexe wurde während diesem Vorgehen eingefroren, um die ursprüngliche Geometrie der Komplexe zu erhalten. Die Geometrieoptimierungen wurden unter Verwendung des B3-LYP^[27-29] Funktionals und der TZVP-Basis^[30] durchgeführt. Lediglich das Molekül $[FeO_4]^{2-}$ wurde unter Verwendung der Literatur^[31] erstellt.

Die auf diese Weise erhaltenen Molekülgeometrien wurden für die in den folgenden Kapiteln vorgestellten Rechnungen genutzt. Um die innere Konsistenz der Rechnungen zu gewährleisten und sicherzustellen, dass auftretende Effekte ausschließlich aus der Variation der Rechenbedingungen des Eisenatoms stammen, wurde in allen Rechnungen einheitlich die TZVP-Basis für alle Nichteisenatome gewählt.

Tab. 5.1.: Verwendete ^{57}Fe Komplexe - Quelle, Beschaffenheit und exp. Daten

Komplex	CSD ID	Referenz	O.Z.	S_{total}	δ	ΔE_Q
$[\text{FeF}_6]^{3-}$	ADOSIW	[7]	+3	2.5	0.69	0.00
$[\text{Fe}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]^+$	CAVDOS05	[32]	+3	2.5	0.42	0.24
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	CEJYEV	[7]	+2	0	-0.07	0.00
$[\{\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)\}_2(\mu - \text{OH})(\mu - \text{OAc})_2]^+$	COCJIN	[33]	+3	0	0.47	0.25
$[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$	CPENFE01	[34]	+2	2	1.02	3.15
$[\text{FeCl}_6]^{3-}$	DALLIL	[35]	+3	2.5	0.53	0.04
$[\text{FeCl}_4]^{2-}$	DEBWEM	[36]	+2	2	1.05	3.27
$[\text{FeBr}_4]^{2-}$	DEBWIQ	[36]	+2	2	1.12	3.23
$[\{\text{Fe}(\text{Me}_3\text{TACN})\}_2(\mu - \text{OH})(\mu - \text{OAc})_2]^+$	DIBWUG	[33]	+2	0	1.16	2.83
$[\text{FeBr}_4]^{1-}$	ESILIB	[37]	+3	2.5	0.36	0.00
$[(\text{FeCl}_3)_2(\mu - \text{O})]^{2-}$	FACTEI	[38]	+3	0	0.33	1.24
$\{\text{Fe}(\text{O}_2\text{C} - \text{CH}_3)(\text{THF})(\text{OH}_2)\}_2(\mu - \text{OH}_2)(\mu - \text{O}_2\text{C} - \text{CH}_3)$	FEMTEX	[39]	+2	4	1.35	3.26
$[\text{FeO}_4]^{2-}$	—————	[7]	6	1	-0.90	0.00
$[\text{Fe}_2\text{BPMP}(\text{OPr})_2]^+$	GATFUC10	[40]	+2	0	1.22	2.72
$[\text{FeCl}(\eta^4 - \text{MAC})]^-$	JESGUJ	[41]	+4	2	-0.04	-0.89
$[\text{Fe}_2(\text{salmp})_2]$	KASFOZ	[42]	+3	0	0.44	0.88
$[\text{Fe}_2(\text{salmp})_2]^{2-}$	KASFUF	[42]	+2	0	0.99	2.24
$[\text{Fe}(\text{NCS})_4]^{2-}$	KEFFEG	[43]	+2	2	0.97	2.83
$[\text{FeCl}_4]^{1-}$	MICYFE10	[44]	+3	2.5	0.24	0.00
$[\text{Fe}(\text{OEC})\text{Cl}]$	SUMWUS	[45]	+4	1	0.19	2.99
$[\text{Fe}(\text{OEC})\text{C}_6\text{H}_5]$	SUMXED	[45]	+4	1	-0.11	3.72
$[\{\text{Fe}(\text{Cat})_4(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu - \text{Cat})_2]^{2-}$	TEMKUR	[46]	+3	0	0.56	0.90
$[\text{Fe}(\text{Py})_4\text{Cl}_2]$	TPYFEC	[47]	+2	2	1.04	3.14
$[\text{FeF}_6]^{3-}$	TUKBOQ	[48]	+3	2.5	0.49	0.00
$[\{\text{Fe}(\text{bipy})\text{Cl}\}_2(\mu - \text{OAc})(\mu - \text{O})]$	VABMUG	[49]	+3	0	0.37	1.80
$[\{\text{Fe}(\text{6TLA})\}_2(\mu - \text{O})_2]^{2+}$	YOCKAC	[50]	+3	0	0.50	1.93
$[\{\text{Fe}(\text{Me}_3\text{TACN})(\text{Cl}_4\text{Cat})\}_2(\mu - \text{O})]$	YOHMOX	[51]	+3	0	0.46	1.41

Eine Besonderheit ergibt sich bei der Berechnung der zweikernigen Komplexe, deren Gesamtspin zwar mit $S = S_1 + S_2 = 0$ angegeben werden, deren einzelne Eisenkomponenten jedoch im high-spin-Zustand von $S_1 = S_2 = 5/2$ vorliegen. Diese Information legt nahe, diese Molekülkomplexe über den sogenannten Broken Symmetry Ansatz (BS) zu berechnen, welcher die manuelle Zuweisung des Spinbetrags einer individuellen Eisenkomponente zum alpha- bzw. beta-Spin zulässt. Auf diese Art lässt sich der spezielle Fall eines Moleküls mit zwei high-spin-Kernen und einem Gesamtspin $S = 0$ realisieren.

Jedoch stellt sich die Frage, ob diese Methode zielführend ist. Bei der Berechnung der Isomeriewerschiebung, die aus der Elektronendichte am Kern resultiert, stammt der Hauptbeitrag aus den Rumpforbitalen. Der Broken Symmetry Ansatz jedoch ändert die Konfiguration der Valenzelektronen, welche im Fall der Eisenkomplexe die 3d-Orbitale sind. Ein Beitrag zur Isomeriewerschiebung liefern lediglich die s-Orbitale, da nur diese eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern besitzen. Sollte die BS Konfiguration die Ergebnisse der Berechnung der Isomeriewerschiebung beeinflussen, so ist zu erwarten, dass dieser Einfluss äußerst gering ausfällt.

Um den BS Zustand zu realisieren, musste zunächst eine Rechnung des high-spin-Zustands zur Konvergenz gebracht werden. Diese Rechnung muss eine korrekte Lokalisierung der ungepaarten Elektronen an den Eisenzentren ergeben, was sich bei den verschiedenen Variationen von Funktional und Basis teilweise als äußerst schwierig erwies. Erst die Erhöhung der SCF-Konvergenz oder die zusätzliche Konvergenz der Elektronendichte führte in diesen Fällen zur korrekten Lokalisierung der Elektronen. War dies geschehen, musste man den Spin eines Zentrums manuell von alpha auf beta ändern und die Rechnung erneut starten. Die von diesem Vorgehen betroffenen Moleküle sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

Um dieser Frage auf den Grund zu gehen, wurden zuerst Rechnungen unter Einbezug des BS Ansatzes mit dem Gegenstück der ferromagnetisch gekoppelten Mehrkerner verglichen. Es zeigte sich, dass das Ergebnis der Energieableitung nach dem Kernradius, als auch der Elektronendichte am Kern lediglich um einen minimalen Betrag verschoben ist. Dies bedeutet schlichtweg eine Verschiebung des Schwerpunkts des Koordinatensystems der Auftragungen, nicht jedoch eine Änderung der Qualität der Rechnungen selbst.

Tab. 5.2.: Vom BS Ansatz betroffene mehrkernige Eisenkomplexe

Komplex	CSD ID	Referenz	O.Z.	$S_{Lit.}$	S_{HS}
$[\{\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)\}_2(\mu - \text{OH})(\mu - \text{OAc})_2]^+$	COCJIN	[33]	+3	0	5
$[\{\text{Fe}(\text{Me}_3\text{TACN})\}_2(\mu - \text{OH})(\mu - \text{OAc})_2]^+$	DIBWUG	[33]	+2	0	4
$[(\text{FeCl}_3)_2(\mu - \text{O})]^{2-}$	FACTEI	[38]	+3	0	5
$[\text{Fe}_2\text{BPMP}(\text{OPr})_2]^+$	GATFUC10	[40]	+2	0	4
$[\text{Fe}_2(\text{salmp})_2]$	KASFOZ	[42]	+3	0	5
$[\text{Fe}_2(\text{salmp})_2]^{2-}$	KASFUF	[42]	+2	0	4
$[\{\text{Fe}(\text{Cat})_4(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu - \text{Cat})_2]^{2-}$	TEMKUR	[46]	+3	0	5
$[\{\text{Fe}(\text{bipy})\text{Cl}\}_2(\mu - \text{OAc})(\mu - \text{O})]$	VABMUG	[49]	+3	0	5
$[\{\text{Fe}(\text{6TLA})\}_2(\mu - \text{O})_2]^{2+}$	YOCKAC	[50]	+3	0	5
$[\{\text{Fe}(\text{Me}_3\text{TACN})(\text{Cl}_4\text{Cat})\}_2(\mu - \text{O})]$	YOHMOX	[51]	+3	0	5

Die folgenden Auftragungen illustrieren die Ergebnisse eines Satzes an Rechnungen, bei denen die zweikernigen Modellkomplexe im BS Modus gerechnet wurden, im Vergleich zu ihrem Pendant bei denen die Zweikerner im high-spin-Zustand vorliegen. Erwartungsgemäß gleichen sich die Ergebnisse der beiden Rechenmethoden, wodurch die vorher getroffenen Thesen, bezüglich der Verwendung der BS Konfiguration, bestätigt werden. Der Einfluss der BS Methode äußert sich im Valenzbereich des Atoms und den betreffenden Orbitalen. Speziell für die Berechnung der Isomerieverschiebung hat die Konfiguration des Valenzbereichs keinen Einfluss auf die Elektronendichte am Kern und folglich auch nicht auf das Ergebnis der Isomerieverschiebung. Diese These schließt jedoch einen Einfluss des BS Ansatzes auf die Berechnung der Quadrupolaufspaltung nicht aus. Diese hat ihren Ursprung in der geometrischen Gestalt der den Kern umgebenden Elektronen. Dort kann ein möglicher Einfluss der Valenzelektronenkonfiguration nicht von vornherein ausgeschlossen werden, da die Valenz-d-Orbitale einen entscheidenden Einfluss auf den Wert der Quadrupolaufspaltung haben. Aus diesem Grund wurde entschieden, die Rechnungen an den zweikernigen Komplexen unter Einbezug des BS Ansatzes

durchzuführen. Dies erhöht zwar den rechnerischen Aufwand, gibt jedoch den in der Literatur angegebenen elektronischen Zustand der betreffenden Moleküle wieder.

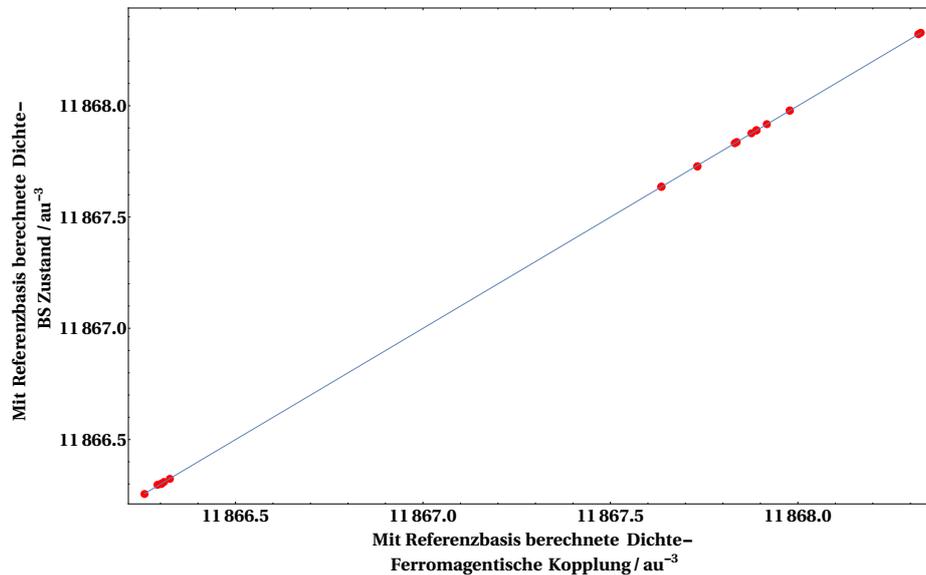


Abb. 5.1.: Lineare Auftragung der berechneten Energiedichte für der ferromagnetisch gekoppelten und Broken Symmetry Zustand.

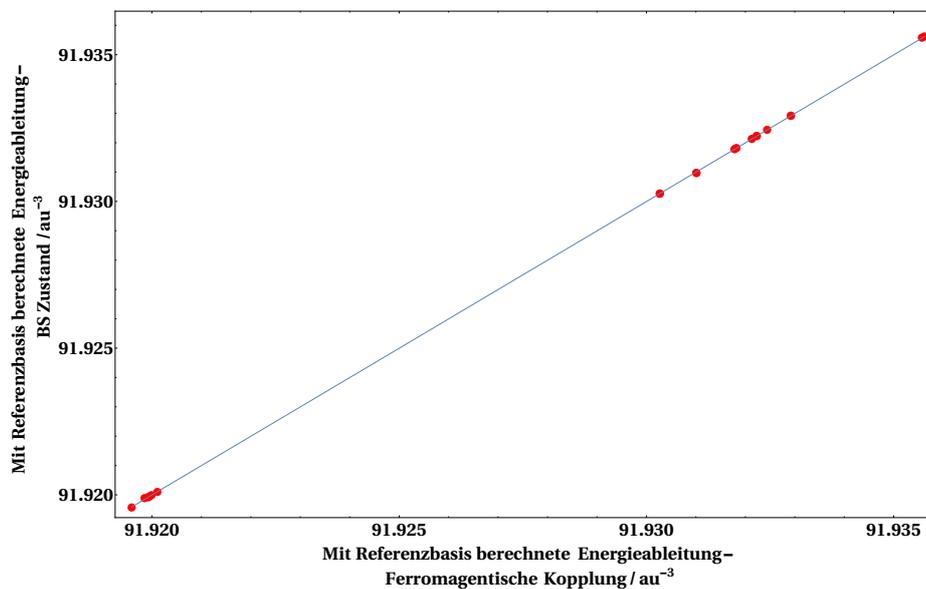


Abb. 5.2.: Lineare Auftragung der berechneten Energieableitung für der ferromagnetisch gekoppelten und Broken Symmetry Zustand.

Die Abbildungen 5.2 und 5.1 zeigen die linearen Übereinstimmungen der Dichten am Kernort und der Energieableitungen, die sich für die high-spin-Konfiguration

einerseits und die Broken Symmetry Konfiguration andererseits ergeben. Die resultierenden Fehlerwerte, welche im Promillebereich liegen, beweisen die exakte Übereinstimmung der Ergebnisse unabhängig von der verwendeten Konfiguration und belegen damit die zuvor angestellte These von der Unabhängigkeit der Berechnung der Isomerieverschiebung vom BS-Ansatz.

Tab. 5.3.: Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit ferromagnetischer Kopplung gegen Broken Symmetry Zustand

Kriterium	Dichte $\rho(R_0)$	Energieableitung
Quadr. Mittel	0.088	0.100
Mttl. abs. Abw.	0.047	0.057
Max. Abw.	0.237	0.263
		[%]

Da die Ergebnisse beider Methoden in einer linearen Beziehungen zueinander stehen münden beide Methoden in den selben Ergebnissen. Daher lässt sich die Wahl der Methode am Gesichtspunkt einer besseren Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis nicht entscheiden.

Die gezeigten Auftragungen wurden mit Hilfe des Programms Mathematica^[52] erstellt. Aus ihnen ergaben sich die drei Qualitätskriterien, mit deren Hilfe die Güte jeder individuellen Variation der Rechenmethode bewertet wurde. Damit diese Kriterien in den unterschiedlichen Rechnungen miteinander vergleichbar sind, werden sie auf den gesamten Wertebereich der Ergebnisse skaliert und in Prozent dieses Wertebereichs angegeben.

$$\text{Wert} = \frac{\text{Wert} \cdot 100}{y_{\max} - y_{\min}} \quad (5.1.1)$$

Quadratisches Mittel (eng. rms)

$$\text{rms} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2} \quad (5.1.2)$$

Mittlere absolute Abweichung (eng. mad)

$$\text{mad} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| \quad (5.1.3)$$

Maximale Abweichung (eng. md)

$$\text{md} = \max(X - f(X)) \quad (5.1.4)$$

5.2. Isomerieverschiebung δ

Wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, lässt sich ein direkter Zusammenhang zwischen der Dichte am Kernort $\rho(\vec{R}_0)$ und der Ableitung des Energieerwartungswerts nach dem Kernradius $\frac{\partial E}{\partial \vec{R}_N}$ herstellen.

$$\rho(\vec{R}_0) \sim \frac{\partial E(\vec{R}_N)}{\partial \vec{R}_N} \quad (5.2.1)$$

Da dieser Zusammenhang korrekt ist, wenn die Ladungsverteilung über das Kernvolumen konstant ist, diene diese Relation zur internen Kontrolle. Bei fehlerfreier Programmierung der Energieableitung müssen die berechneten Energieableitungen und die Elektronendichten in einer linearen Auftragung münden. Zu diesem Zweck wurde für jede Variation der Rechenparameter eine lineare Auftragung der Elektronendichte am Kern und der Energieableitung nach dem Kernradius angefertigt.

Es zeigt sich, dass in allen durchgeführten Auftragungen lineare Funktionsgeraden mit Fehlerabweichungen im Wertebereich von 10^{-3} Prozent auftraten. Die Tabellen 5.4 und 5.5 zeigen die Ergebnisse dieser Auftragungen für verschiedene Arten von Funktionalen unter Verwendung der Referenzbasis. Die Ergebnisse sämtlicher Rechnungen sind im Kapitel B.3.1 dokumentiert. Die marginalen Fehlerabweichungen bestätigen zum einen den von Filatov postulierten linearen Zusammenhang zwischen Elektronendichte und der Energieableitung, zum anderen werfen sie Fragen im Bezug auf die Wahl der Basis zur Berechnung der Isomerieverschiebung auf. Das folgende Kapitel beschäftigt sich intensiv mit den Fragen bezüglich der erforderlichen Basis zur Berechnung der Isomerieverschiebung.

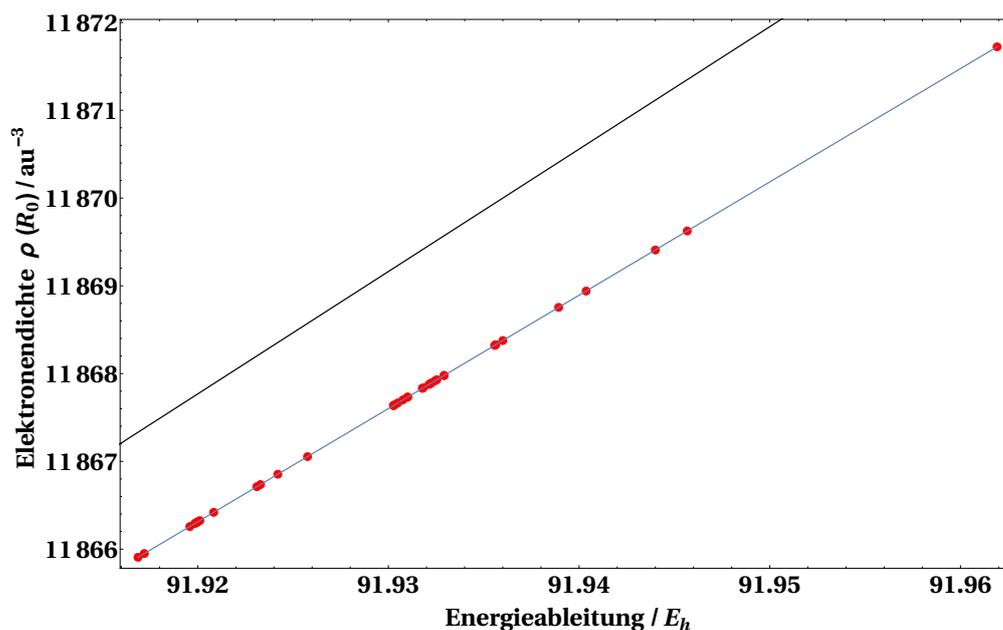


Abb. 5.3.: Korrelation von Elektronendichte und Energieableitung nach dem Kernradius - Referenzbasis unter Verwendung des B3-LYP-Funktional.

Grafik 5.3 verdeutlicht den linearen Zusammenhang der Elektronendichte am Kernort $\rho(R_0)$ und der Energieableitung nach dem Kernradius. Die Ursprungsgerade (schwarz, $y = 0.580 + 129.088 x$) und die Ausgleichsgerade (blau, $y = 0.540 + 129.088 x$) verlaufen parallel zueinander und unterscheiden sich in ihrem y-Achsenabschnitt lediglich um einen minimalen Wert. Dieses Verhalten zeigt, dass die Energieableitung nach dem Kernradius und die Dichte am Kernort identisch sind.

Tab. 5.4.: Dichtevergleich der Rechnungen mit Referenzbasis für verschiedene Funktionale - Teil A

Kriterium	Funktionaltypen					
	PBE	B3-LYP				
		5 % HF	10 % HF	15 % HF	20 % HF	25 % HF
Quadr. Mittel	0.0070	0.0066	0.0063	0.0059	0.0064	0.0065
Mttl. abs. Abw.	0.0029	0.0026	0.0030	0.0028	0.0030	0.0025
Max. Abw.	0.0131	0.0144	0.0135	0.0124	0.0124	0.0114
				[%]		

Tab. 5.5.: Dichtevergleich der Rechnungen mit Referenzbasis für verschiedene Funktionale - Teil B

Kriterium	Funktionaltypen						
	B3-LYP						
	30% HF	35% HF	40% HF	45% HF	50% HF	55% HF	60% HF
Quadr. Mittel	0.0064	0.0054	0.0063	0.0051	0.0061	0.0052	0.0049
Mttl. abs. Abw.	0.0028	0.0019	0.0025	0.0025	0.0024	0.0027	0.0024
Max. Abw.	0.0111	0.0102	0.0109	0.0110	0.0111	0.0094	0.0010
	[%]						

5.2.1. Basissatzabhängigkeit

Basissatzdiskussion

Klassischerweise wird die berechnete Elektronendichte herangezogen, um die Isomerieverschiebung via linearer Auftragung zu ermitteln. Innerhalb der wissenschaftlichen Gemeinschaft herrscht jedoch Uneinigkeit bezüglich der korrekten Wahl der Basis, da die Elektronendichte stark von dieser abhängt. Das ursprüngliche Ziel der Diplomarbeit^[1] bestand darin, eine Methode zur Berechnung der Isomerieverschiebung zu entwickeln, die von der Wahl der Basis unabhängig ist. Dieses Ziel sollte über den Weg der Energieableitung nach dem Kernradius realisiert werden, da erwartet wurde, dass bei Rechnungen mit endlichem Kern diese Ableitungen sehr viel unempfindlicher auf die Wahl der Basis reagieren und die Berechnung der Mößbauer Isomerieverschiebung mit Standardbasissätzen durchgeführt werden kann. Die lineare Korrelation zwischen Elektronendichte und Energieableitung allerdings zeigt, dass dem nicht so ist. Beide Verfahren verhalten sich identisch, wodurch auch die Anforderungen an die Basis den gleichen Anforderungen unterliegt.

Eine der Positionen, die bezüglich der Wahl der Basis eingenommen wird, argumentiert damit, die Genauigkeit der berechneten Elektronendichte am Kern durch Manipulation des s-Teils der Basis zu erhöhen. Dies klingt zunächst einleuchtend, da die erhöhte Genauigkeit der ermittelten Elektronendichte auch die Qualität der finalen Geradengleichungen verbessern könnte. Im Allgemeinen wird die Differenz zwischen den berechneten Elektronendichten und einem Bezugssystem, z.B. dem

freien Eisenatom im metallischen Festkörper, gezogen und diese Differenz zur linearen Auftragung gegen die experimentellen Werte der zugehörigen Komplexe genutzt. Eine gesteigerte Genauigkeit der Elektronendichte sollte gewährleisten eine sehr viel empfindlichere Bildung der Differenz zu bewerkstelligen. Man erhofft sich daraus eine möglichst genaue Darstellung der elektronischen Umgebung jedes einzelnen individuellen Komplexes und die damit einhergehende Steigerung der Qualität der resultierenden Geradengleichungen zur Berechnung der Isomeriever-schiebung. Aus diesem Grund empfiehlt Neese^[53,54] die Ahlrichs Double-Zeta-Basis (DZ)^[55] dahingehend zu manipulieren, dass der gesamte Bereich der s-Funktionen dekontrahiert und um zusätzliche steile s-Funktionen erweitert wird. Diese zu-sätzlichen Funktionen entsprechen dem 2,5-, 6,25- und 15,625-fachen der steilsten s-Funktion der DZ-Basis, sind also gemäß einer geometrischen Reihung von $2,5^n$ der Basis hinzugefügt. Zusätzlich wurden der Basis drei Polarisationsfunktionen hinzugefügt. Dabei handelt es sich um die beiden Wachters p-Funktionen^[56] und die von Weigand vorgeschlagene f-Polarisationsfunktion des Turbomole Basenkata-logs^[2].

Exponent d. Gaußfunktion	Koeffizient
1 p	
0.13491500000	1.0000000000
1 p	
0.04184300000	1.0000000000
1 f	
1.59800000000	1.0000000000

Zunächst wurden Rechnungen mit den verschiedenen Basissätzen angefertigt, um die Sättigung der Elektronendichte am Kern zu überprüfen. Dazu wurden Rechnungen am neutralen Eisenatom durchgeführt und die DZ-Basis im s-Bereich komplett dekontrahiert. Anschließend wurden der Basis schrittweise steile s-Funktionen im 2,5-fachen Wert der jeweils vorherigen Funktion hinzugefügt. Dieses Vorgehen wurde bei einer Basis mit insgesamt sechs zusätzlichen steilen s-Funktionen beendet. Es zeigt sich, dass sich die Werte der Elektronendichte ab einer Anzahl von vier zusätzlichen steilen s-Funktionen einem Grenzwert annähern und die Werte bei weiteren Zusatzfunktionen an diesem Grenzwert stagnieren. Die Abb. 5.4 illustriert den Zuwachs der Elektronendichte mit zusätzlichen s-Funktionen am Eisenatom-

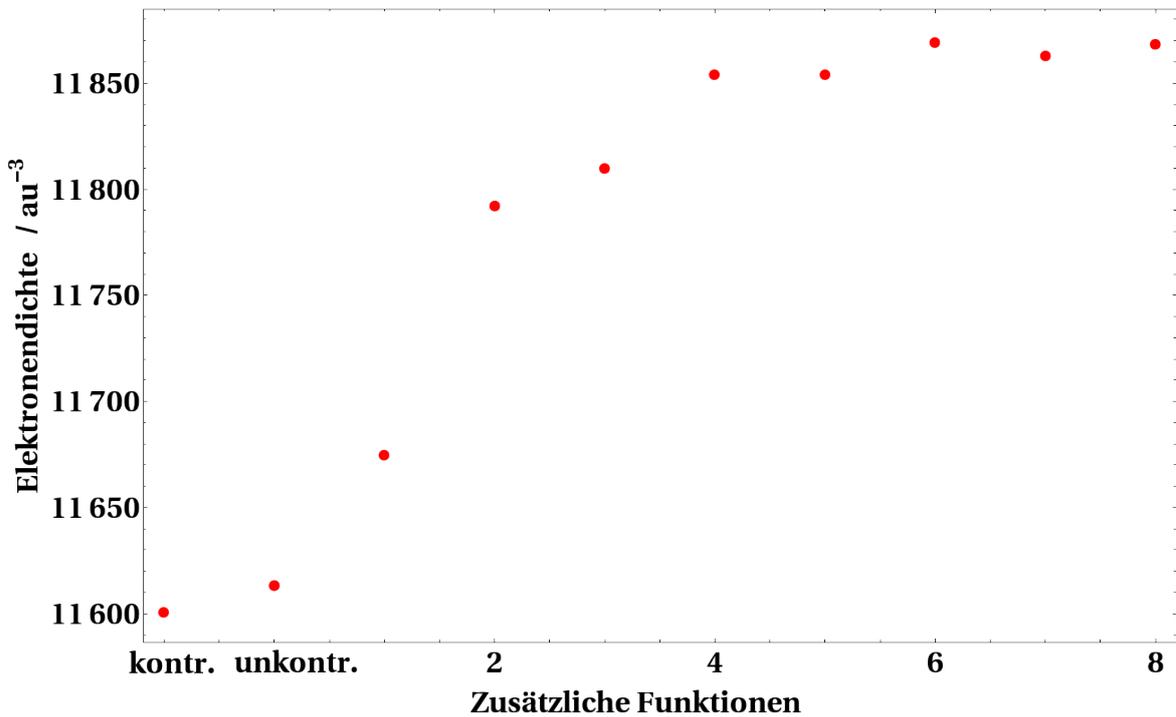


Abb. 5.4.: Elektronendichte am Kern mit zusätzlichen s-Funktionen.

Tab. 5.6.: Elektronendichten mit zusätzlichen s-Funktionen - Teil A

Kriterium	DZ-Basis		zusätzliche s-Funktionen	
	kontr.	unkontr.	1	2
Elektronendichte $\rho(\vec{R}_0)$	11601.41	11613.84	11675.45	11792.69
Prozentualer Zuwachs	—	0.11	0.53	1.00

Tab. 5.7.: Elektronendichten mit zusätzlichen s-Funktionen - Teil B

Kriterium	zusätzliche s-Funktionen			
	3	4	5	6
Elektronendichte $\rho(\vec{R}_0)$	11810.58	11854.89	11854.64	11870.05
Prozentualer Zuwachs	0.15	0.38	$-2 \cdot 10^{-3}$	0.13

Betrachtet man sich die Ergebnisse der Rechnungen, zeigt sich, dass sich der Wert der Dichten beim Hinzufügen der ersten vier s-Funktionen noch merklich ändert. Jedoch stagniert der Trend ab der fünften Funktion, weshalb das Hinzufügen zusätzlicher Funktionen keinen Sinn ergibt.

Dieses Verhalten spricht auf den ersten Blick für die von Neese vorgeschlagene Herangehensweise, unter der Argumentation, dass sich die Genauigkeit der Ergebnisse mit der Genauigkeit der Elektronendichte verbessert. Theoretisch ließe sich unter dieser Annahme eine Verbesserung der Bildung der Differenzdichten und somit eine verbesserte Darstellung der elektronischen Umgebung jedes individuellen Komplexes erwarten.

Es zeigt sich, dass die Änderung der Elektronendichte faktisch zwar merklich, prozentual gesehen jedoch sehr gering ausfällt. Vor diesem Hintergrund stellt sich die Frage, ob die vorgenommenen Manipulationen der DZ-Basis eine tatsächliche Verbesserung der Ergebnisse bewirken. Aus diesem Grund wurden in den folgenden Kapiteln die unveränderte DZ-Basis und die von Neese vorgeschlagene spezialisierte DZ-Basis in den Katalog der Basissätze aufgenommen, um ihre Performance anhand der vorgeschlagenen Kriterien zu bewerten.

Die Gegenposition^[57–60] zur spezialisierten Basis schlägt vor, Basissätze von echter double- bzw. triple- ζ Qualität, wie beispielsweise die Wachters-Basis^[56] oder die ADF-IV-Basis^[61], zu nutzen. Die Argumentation bezüglich der spezialisierten Basis wird dahingehend verworfen, da sich die Ergebnisse der beiden unterschiedlichen Klassen von Basissätzen nicht signifikant unterscheiden. Aus diesem Grund sei es nicht zielführend die Basis zu erweitern. Ein Aufblähen der Basis erhöhe lediglich den rechnerischen Aufwand, jedoch nicht die Qualität der Rechenergebnisse. Die vorgeschlagene Basis solle vielmehr die Eigenschaft besitzen, durch eine mehrfache Beschreibung der Rumpforbitale auf jede beliebige Situation der chemischen Umgebung eines Kerns reagieren zu können. Diese Flexibilität überwiege den Anspruch an die Basis die Elektronendichte am Sättigungsmaximum zu beschreiben.

Um die Performance solcher Basissätze zu überprüfen, wurde eigens hierzu eine triple- ζ -Basis mit voller Qualität in allen Orbitalen (siehe B.1.2) erstellt und in den Katalog der verschiedenen, zu testenden Basissätze mit aufgenommen. Bei beiden Herangehensweisen an die Basisfunktion wurde der Polarisationsanteil der Basissätze um zusätzliche Funktionen erweitert, um die Flexibilität der Basis noch weiter zu erhöhen. Aus diesem Grund wurde die eigene triple- ζ -Basis zusätzlich sukzessive um verschiedenen Polarisationsfunktionen erweitert, welche sich der

geometrischen Reihe der Basisfunktionen anschließen. Die entstehenden Basissätze sind

die triple- ζ +p-Basis

$$\begin{array}{rcl}
 [17s10p6d] & + & 1 \quad p \\
 & & 0.180000000 \quad 1.000000000
 \end{array}$$

die triple- ζ +pp-Basis

$$\begin{array}{rcl}
 [17s10p6d] & + & 1 \quad p \\
 & & 0.180000000 \quad 1.000000000 \\
 & + & 1 \quad p \\
 & & 0.060000000 \quad 1.000000000
 \end{array}$$

die triple- ζ +ppd-Basis

$$\begin{array}{rcl}
 [17s10p6d] & + & 1 \quad p \\
 & & 0.180000000 \quad 1.000000000 \\
 & + & 1 \quad p \\
 & & 0.060000000 \quad 1.000000000 \\
 & + & 1 \quad d \\
 & & 0.100000000 \quad 1.000000000
 \end{array}$$

die triple- ζ +ppdf-Basis

$$\begin{array}{rcl}
 [17s10p6d] & + & 1 \quad p \\
 & & 0.180000000 \quad 1.000000000 \\
 & + & 1 \quad p \\
 & & 0.060000000 \quad 1.000000000 \\
 & + & 1 \quad d \\
 & & 0.100000000 \quad 1.000000000 \\
 & + & 1 \quad f \\
 & & 1.598000000 \quad 1.000000000
 \end{array}$$

Des Weiteren wurden drei Vertreter des split-valence-Basissätze in den Katalog der untersuchten Basen aufgenommen. Diese Basissätze handhaben die Darstellung der Rumpforbitale über eine minimale Basis und sprechen nur den Valenzorbitalen mehrere Basisfunktionen zu. Dieses Vorgehen minimiert den rechnerischen Aufwand, beschreibt die Rumpforbitale und das Kernanziehungspotential korrekt,

setzt aber den Schwerpunkt auf die Darstellung der Valenzorbitale, da der Großteil der chemischen Eigenschaften aus eben diesen Orbitalen stammt.

Es ist zu erwarten, dass solche split-valence-Basissätze nur eine ungenügende Performance bei der Berechnung der Isomerieverschiebung leisten. Diese Erwartung resultiert aus der minimalen Behandlung der Rumpforbitale, so auch der Rumpfs-Orbitale, welche den Hauptbeitrag zur Isomerieverschiebung leisten. Jedoch stellt sich die Frage, ab welcher Größe der minimalen Basis die Rumpforbitale ausreichend beschrieben werden, um adäquate Ergebnisse zu erhalten. Aus diesem Grund wurden die SV-^[62], TZVP- und QZVP-^[63]Basissätze in den Katalog der untersuchten Basen aufgenommen.

In Bezug auf die Frage der Basis wirken demnach drei Faktoren, welche die Güte der Rechenergebnisse beeinflussen: Die Darstellung einer möglichst genau berechneten Elektronendichte am Kern zur exakten Darstellung der individuellen elektronischen Struktur des betreffenden Moleküls, die notwendige Flexibilität der Basis, um auf jede Varianz in der elektronischen Umgebung reagieren zu können oder die reine Größe der Basis und die daraus resultierende Steigerung der Qualität der Ergebnisse.

Aufgrund der Tatsache, dass die wahre Elektronendichte am Kern nicht ab initio berechenbar ist, muss ein linearer Abgleich der Elektronendichte mit experimentellen Daten zwingend vorgenommen werden. Dabei stellt sich die Frage, wie stark sich die Basissatzabhängigkeit der berechneten Energieableitung oder Elektronendichte auf die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten auswirkt. Lassen sich beispielsweise die Ergebnisse zweier verschiedener Basissätze durch eine lineare Beziehung ineinander überführen, so werden sie die gleichen Resultate beim Abgleich mit experimentellen Daten ergeben. In einem solchen Beispiel wären Ergebnisse von der Basis unabhängig. Demnach muss überprüft werden, ab wann die Ergebnisse verschiedener Basissätze ineinander überführbar sind und ob diese sich bereits am Basissatzlimit befinden. Vor dem Hintergrund einer starken Methodenabhängigkeit, beispielsweise der Dichtefunktionaltheorie oder relativistischer Verfahren und der starken Unterschiede innerhalb einer gewählten Methode, z.B. der Funktionalabhängigkeit, gilt es zu klären, ob die Sättigung der Basis tatsächlich das entscheidende Kriterium zur optimalen Berechnung der Isomerieverschiebung ist, oder ob der Einfluss der Basis gegenüber den übrigen Faktoren nur unbedeutend sein wird.

In den folgenden Teilkapiteln werden sämtliche verwendeten Basissätze auf zwei unterschiedliche Weisen verglichen und bewertet. Zunächst soll eine rein theoretische Herangehensweise durchgeführt werden, in welcher der methodische Ansatz und die innere Konsistenz im Mittelpunkt steht. Zum anderen soll die Übereinstimmung der berechneten Werte mit den experimentellen Daten überprüft und ebenso anhand der gewählten Qualitätskriterien bewertet werden. Das Ziel dieser Untersuchungen richtete sich danach, Rechenparameter zu formulieren, die sowohl den methodischen als auch experimentellen Anforderungen gerecht werden.

Methodischer Ansatz

Um die Ansprüche an die Basis zu ermitteln, wurde eine vollständig dekontrahierte Basis als Referenzbasis (siehe B.1.1) erstellt, die sämtliche Anforderungen an eine Basis sowohl zur Berechnung der Isomerieverschiebung als auch der Quadrupolaufspaltung erfüllt. Diese Basis ist zwar zu kostenaufwendig um standardmäßig verwendet zu werden, durch ihre Größe definiert sie allerdings das Basissatzlimit. Ihr s-, p- und d-Bereich deckt die gesamte Breite von sehr steilen, bis hin zu sehr flachen Basisfunktionen ab und wurde um die bereits erwähnte Turbomole f-Polarisationsfunktion erweitert. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass die Basis sowohl die nötige Flexibilität als auch Größe besitzt, um die individuelle Elektronenumgebung jedes einzelnen Molekülkomplexes korrekt wiedergeben zu können.

Zunächst wurden die wasserstoffoptimierten Komplexgeometrien übernommen, um die Energieableitung nach dem Kernradius, unter Verwendung der dekontrahierten Basis, zu berechnen. Die Ergebnisse dieser Rechnungen wurden anschließend als Referenzwerte angenommen, gegen welche eine lineare Auftragung der Ergebnisse einer untersuchten Basis vorgenommen wurde. Mit Hilfe dieser Auftrugungen wurden die drei in Kapitel 5.1 beschriebenen Qualitätskriterien ermittelt und die Güte der jeweiligen Basis ermittelt.

Die Grafiken 5.5-5.11 und Tabellen 5.8-5.9 beinhalten die Ergebnisse der Auftrugungen für die Basissätze SV-, TZVP-, QZVP-, DZ-, sp. DZ-, triple- ζ und triple- ζ +ppdf unter Verwendung des B3-LYP Funktionals.

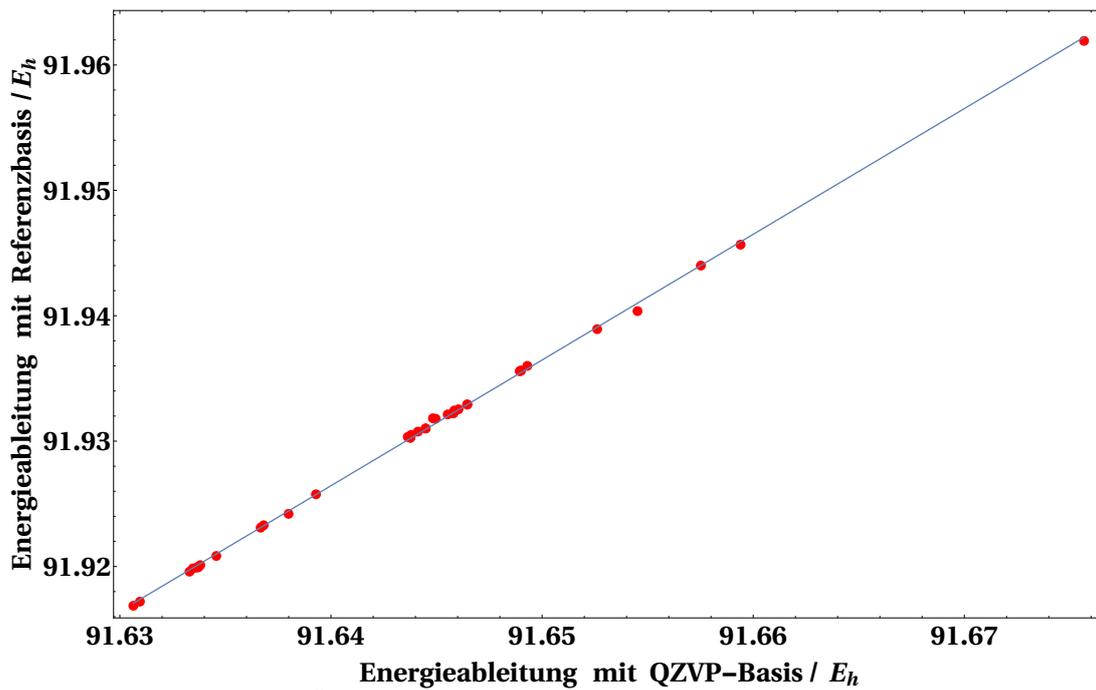


Abb. 5.7.: Übereinstimmung der Referenz mit der QZVP-Basis.

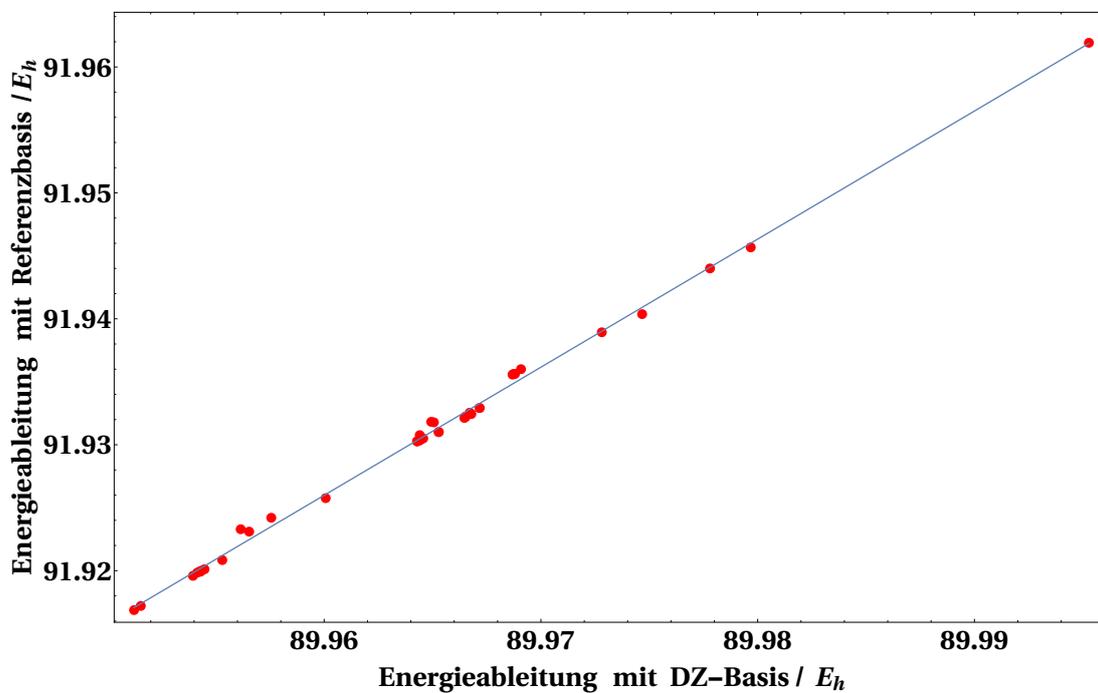


Abb. 5.8.: Übereinstimmung der Referenz mit der DZ-Basis.

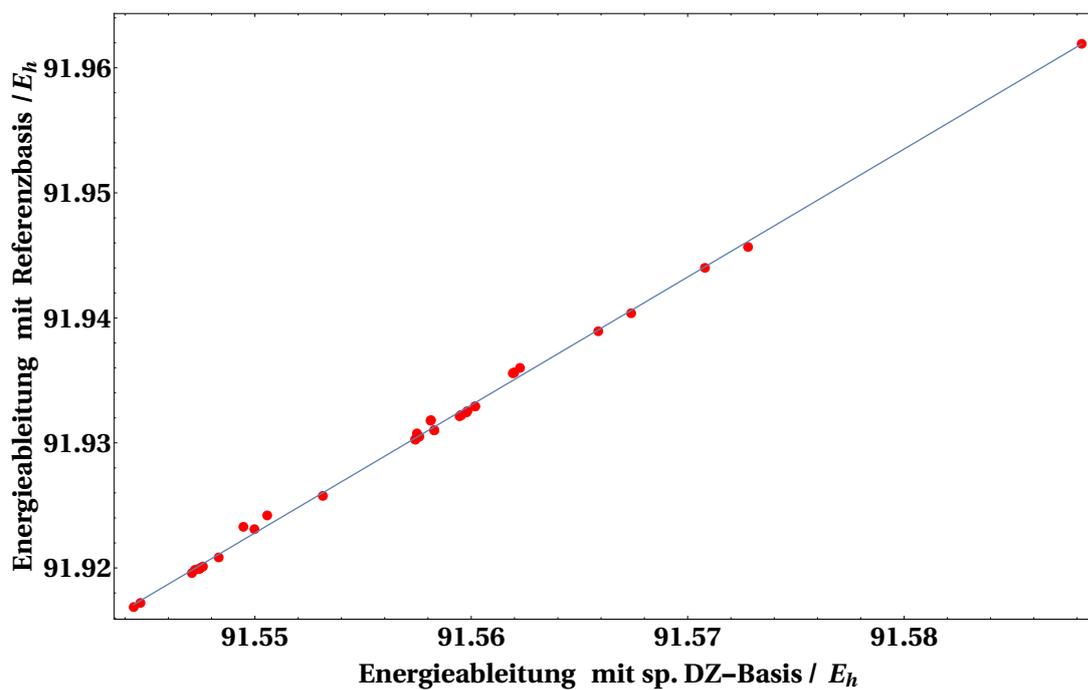


Abb. 5.9.: Übereinstimmung der Referenz mit der sp. DZ-Basis.

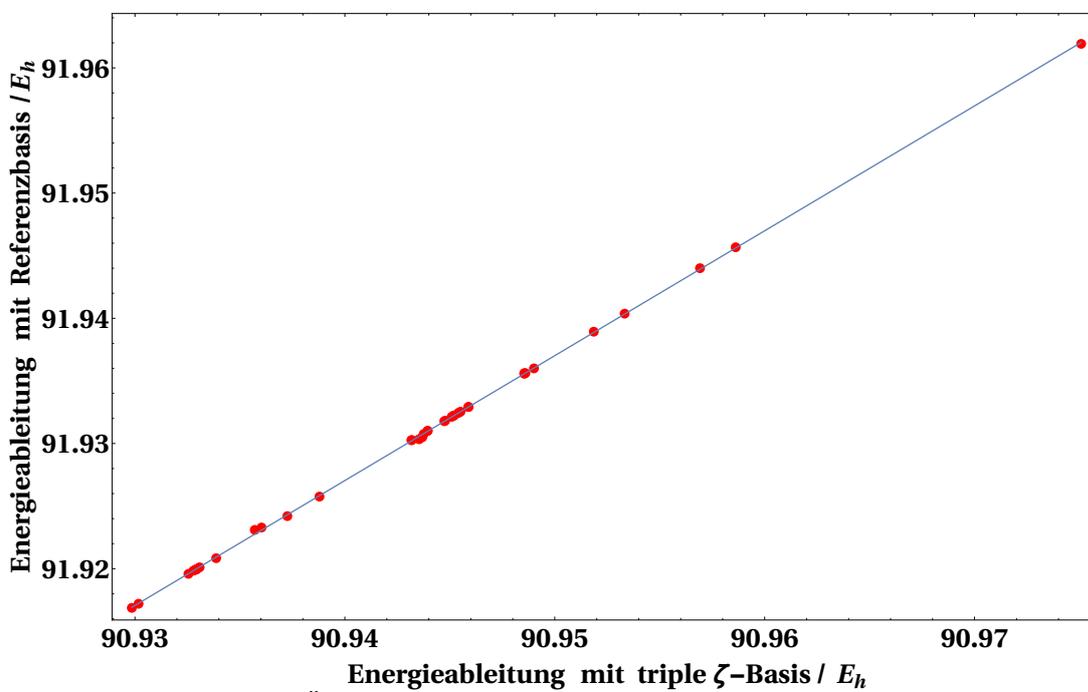


Abb. 5.10.: Übereinstimmung der Referenz mit der triple- ζ -Basis.

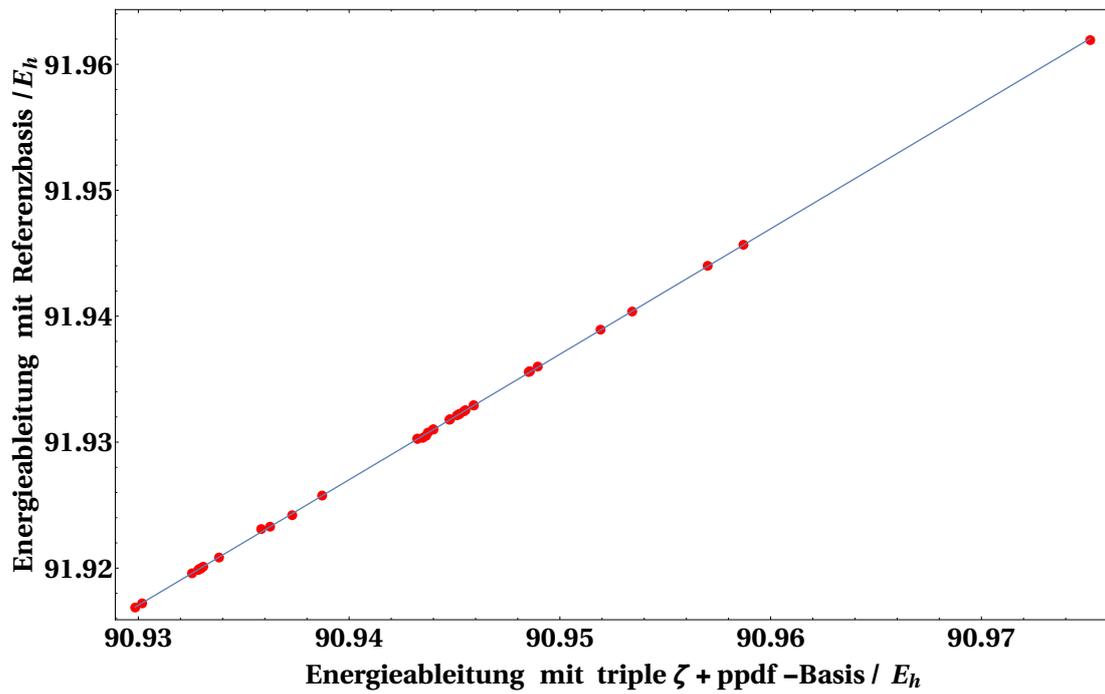


Abb. 5.11.: Übereinstimmung der Referenz mit der triple- ζ +ppdf-Basis.

Tab. 5.8.: Übereinstimmung unter Verwendung des B3-LYP Funktional mit 20 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	7.62	2.70	0.45	1.02	0.88
Mttl. abs. Abw.	3.46	1.44	0.21	0.44	0.37
Max. Abw.	22.24	7.24	1.40	2.71	2.30
			[%]		

Tab. 5.9.: Übereinstimmung unter Verwendung des B3-LYP Funktionals mit 20 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.21	0.27	0.26	0.18	0.15
Mttl. abs. Abw.	0.11	0.15	0.13	0.09	0.08
Max. Abw.	0.75	1.08	1.13	0.61	0.52
			[%]		

Zunächst zeigt sich, dass sich die Ergebnisse der split-valence-Basissätze mit zunehmender Größe drastisch verbessern. Die SV-Basis weist dabei die erwartete schlechte Leistung auf, welche sowohl ihrer Eigenschaft als Basis mit minimaler Beschreibung der Rumpforbitale, als auch der geringen Anzahl an Basisfunktionen an sich geschuldet ist. Die TZVP-Basis verbessert die Ergebnisse gegenüber der SV-Basis deutlich, was auf die bessere Beschreibung der Basisfunktionen im Rumpfbereich der Orbitale zurückzuführen ist. Die Ergebnisse selbst schneiden jedoch gegenüber den restlichen Basissätzen lediglich ungenügend ab, vor allem gegenüber der QZVP-Basis. Diese stimmt, trotz ihrer split-valence-Eigenschaft, sehr gute mit der Referenzbasis überein. An diesem Verhalten lässt sich deutlich die Konkurrenz der Größe der Basis gegenüber der Eigenschaft den Rumpfbereich mit minimaler Basis zu beschreiben erkennen. Ist die minimale Basis groß genug, reicht sie bereits aus, um die Elektronendichte am Kern oder die Energieableitung nach dem Kernradius zufriedenstellend zu berechnen.

Bemerkenswert ist, dass die Auftragung der Ergebnisse der sp. DZ-Basis dieselbe Qualität wie die ursprüngliche DZ-Basis besitzt. Der bereits während der Berechnung der Sättigung der Elektronendichte aufgekommene Verdacht, die erhöhte Genauigkeit der Elektronendichte trage nur unwesentlich zur Verbesserung der Auftragung bei, wird dieser Stelle bestätigt. Anhand von Tabelle 5.8 sieht man, dass sich die Auftragungen der beiden Basissätze, erneut nur unwesentlich unterscheiden.

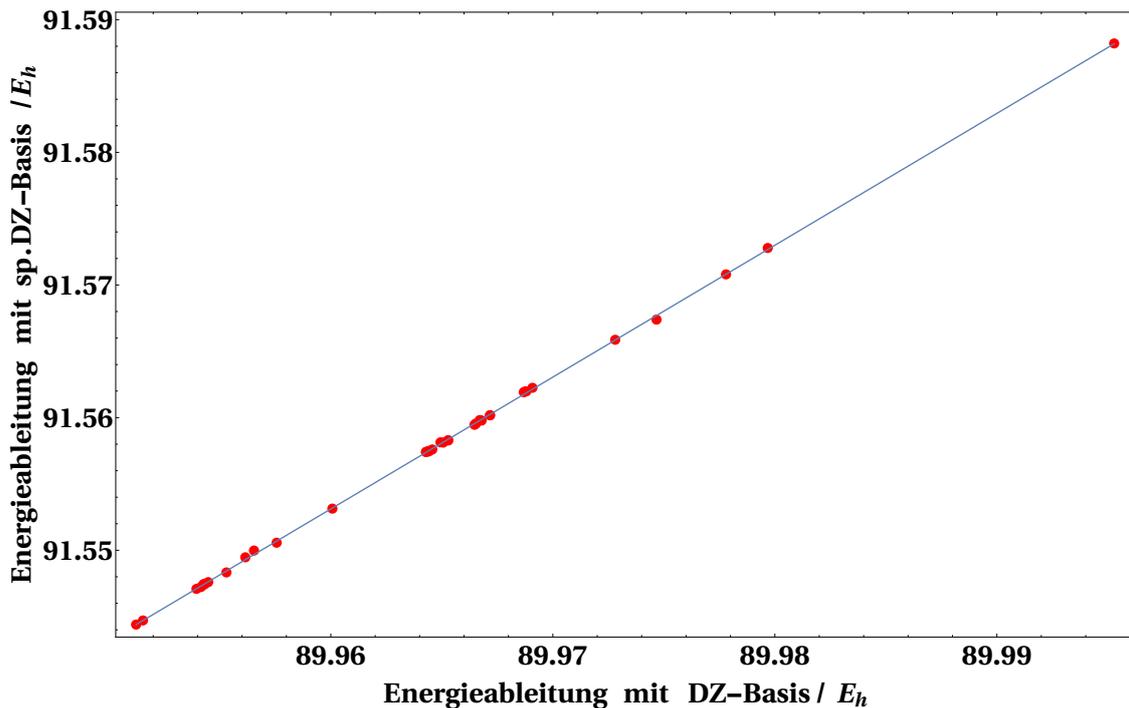


Abb. 5.12.: Übereinstimmung von DZ und sp. DZ-Basis.

Die Grafik 5.12 verdeutlicht, dass die Ergebnisse beide Basissätze nahezu deckungsgleich sind. Bei der linearen Auftragung ergeben sich Abweichungen, die mit 0.26 % im quadratischen Mittelwert, 0.14 % in der mittleren absoluten Abweichung und 0.69 % in der absoluten Abweichung nur minimal sind. Anhand der sich ergebenden Ausgleichsgerade, welche im gewählten Beispiel $y = 2.21611 + 0.993075 x$ beträgt, könnte man die Ergebnisse beider Basissätze ineinander überführen. Sie resultieren demnach in exakt der selben Auftragung, sollte man sie mit experimentellen Daten vergleichen.

Im Vergleich zur QZVP-Basis weisen beide Basissätze doppelt so hohe Abweichungen in allen drei Kriterien auf. Dies weist darauf hin, dass die Größe der Basis im Rumpfbereich ab dem Maß der QZVP-Basis den Effekt steiler Basisfunktionen überwiegt.

Steigert man die Mehrfachbeschreibung einer Basis mit voller Qualität auf triple- ζ -Qualität, verbessern sich die Auftragungen deutlich. Die minimalen Ausreißer der DZ-Basissatzvarianten verschwinden komplett und die Auftragungen der triple- ζ -Varianten sind fast deckungsgleich mit den Ergebnissen der Referenzbasis. Dies belegt, dass eine höhere Flexibilität im Rumpfbereich den Einfluss der Sättigung mit s-Funktionen übertrifft. Des Weiteren übersteigen die Ergebnisse der triple-

ζ -Basissätze die Güte der QZVP-Basis. Dies verdeutlicht, dass die volle Qualität der Basis für sämtliche Orbitale den Größenunterschied der Basissätze wieder ausgleicht.

Der Effekt zusätzlicher Polarisationsfunktionen lässt sich an den aufgeführten Beispielen kaum erkennen. Die sukzessive Addition der Polarisationsfunktionen zeigt bei den Auftragungen nur geringe Auswirkungen auf die Güte der Ergebnisse. Allerdings lässt sich aufgrund der von vornherein hohen Übereinstimmung beispielsweise der triple- ζ oder der sp. DZ-Basis keine sichere Aussage über den Einfluss zusätzlicher Polarisationsfunktionen treffen. Aus diesem Grund wurde die sp. DZ unpolarisiert berechnet und im Anschluss in verschiedenen Variationen mit den bereits erwähnten zwei p- und f- Funktionen und der zusätzlichen d-Funktion der Referenzbasis erweitert (siehe Kapitel B.1.1, B.1.3).

1	p	1	p	1	d	1	f
0.1349150000		0.0418430000		0.1000000000		1.5980000000	

Tab. 5.10.: Übereinstimmung mit der Referenzbasis unter Verwendung des B3-LYP Funktionals mit 20 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	sp. DZ	sp. DZ unp.	unp. + 1 p	unp. + 2 p	unp. + 2p+1d
Quadr. Mittel	0.88	0.79	0.82	0.86	0.60
Mttl. abs. Abw.	0.37	0.37	0.37	0.38	0.30
Max. Abw.	2.30	2.47	2.80	2.97	1.63
			[%]		

Tab. 5.11.: Übereinstimmung mit der Referenzbasis unter Verwendung des B3-LYP Funktionals mit 20 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	unp. + 1f	unp. + 1p+1f	unp. + 2p+1f	unp. + 1p+1d+1f	unp. + 1d/1f
Quadr. Mittel	0.76	0.80	0.88	0.62	0.60
Mttl. abs. Abw.	0.34	0.40	0.37	0.32	0.33
Max. Abw.	1.84	2.27	2.30	1.68	1.64
	[%]				

Die Ergebnisse der Rechnungen weisen darauf hin, dass die Erweiterung der Basis mit diffusen Funktionen im p-Bereich die Qualität der Ergebnisse nicht steigert. Erst der Zusatz der d- und f-Funktionen verbessert vor allem die maximale Abweichung der Rechenergebnisse. Die Wahl der Basis sollte daher ebenfalls diffuse Funktionen im höheren Drehimpuls mit einbeziehen.

Um die gezogenen Schlüsse bekräftigen zu können, wurden alle Rechnungen zusätzlich mit dem reinen Dichtefunktional PBE^[64,65] durchgeführt. Die Ergebnisse sollten der Kontrolle der Ergebnisse dienen und dadurch die bisherigen Aussagen verifizieren. Die Tabellen 5.12 und 5.13 enthalten die Ergebnisse der Rechnungen mit den verschiedenen Basissätzen unter Nutzung des PBE Funktionals.

Tab. 5.12.: Übereinstimmung unter Verwendung des PBE Funktionals - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	8.52	3.27	0.74	1.18	1.06
Mttl. abs. Abw.	3.96	1.72	0.35	0.54	0.49
Max. Abw.	26.29	8.49	2.48	3.59	3.53
	[%]				

Tab. 5.13.: Übereinstimmung unter Verwendung des PBE Funktionals - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.28	0.28	0.32	0.27	0.28
Mttl. abs. Abw.	0.15	0.16	0.18	0.14	0.16
Max. Abw.	0.93	0.91	0.88	0.82	0.80
			[%]		

Die Performance der unterschiedlichen Arten von Basissätzen bestätigt sich unter Nutzung des PBE Funktionals. Jedoch zeigt sich, neben der schlechteren Konvergenz der Rechnungen, eine höhere Abweichung der Fehlerwerte im Vergleich zum Hybridfunktional B3-LYP. Aufgrund der auftretenden Unterschiede von reinem Dichtefunktional und Funktional mit exaktem Austausch wurden die Rechnungen mit verschiedenen Varianten des B3-LYP Funktionals wiederholt. Dabei wurde der Anteil an exaktem Austausch manuell variiert und so ein größeres Spektrum an Funktionalen abgedeckt. Das Kapitel 5.2.2 beschäftigt sich eingehend mit den Ergebnissen dieser Rechnungen und der Abhängigkeit vom gewählten Funktional. Zunächst soll jedoch die Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Daten untersucht werden.

Experimentelle Übereinstimmung

Die beschriebenen Anforderungen an die Basis führten zur Erstellung der Referenzbasis, welche alle theoretischen Ansprüche an einen Basissatz erfüllt. Diese theoretischen Überlegungen müssen sich jedoch auch in Bezug auf die experimentelle Übereinstimmung behaupten können, um den Ansprüchen experimentell arbeitender Anwender zu genügen. Aus diesem Grund wurden sämtliche Basissätze bemessen an ihrer Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erneut bewertet. Dabei wurde analog zum methodischen Ansatz vorgegangen und die Ergebnisse der linearen Auftragungen anhand der drei zuvor genutzten Qualitätskriterien beurteilt. Die Tabellen 5.14 - 5.19 beinhalten die Ergebnisse der Rechnungen.

Tab. 5.14.: Auftragungsergebnisse mit PBE Funktional: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	11.17	6.52	5.62	5.39	5.30
Mttl. abs. Abw.	4.40	2.94	2.34	2.52	2.48
Max. Abw.	29.52	14.57	13.87	14.51	14.43
			[%]		

Tab. 5.15.: Auftragungsergebnisse mit PBE Funktional: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	5.47	5.47	5.33	5.40	5.41
Mttl. abs. Abw.	2.52	2.51	2.42	2.47	2.45
Max. Abw.	14.01	14.08	13.99	13.90	13.83
			[%]		

Tab. 5.16.: Auftragungsergebnisse mit B3-LYP : Energieableitung gegen exp. Werte - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	10.24	5.41	4.23	4.11	4.11
Mttl. abs. Abw.	4.39	2.62	2.12	2.05	2.10
Max. Abw.	29.44	14.12	9.97	9.21	9.11
			[%]		

Tab. 5.17.: Auftragungsergebnisse mit B3-LYP: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	4.10	4.11	4.05	4.11	4.11
Mttl. abs. Abw.	2.11	2.10	2.07	2.11	2.12
Max. Abw.	9.68	10.21	10.05	9.76	9.73
			[%]		

Tab. 5.18.: Auftragungsergebnisse mit B3-LYP: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil C

Kriterium	Basissätze				
	sp. DZ	sp. DZ unp.	unp. + 1 p	unp. + 2 p	unp. + 2p/1d
Quadr. Mittel	4.11	3.93	3.93	3.92	4.09
Mttl. abs. Abw.	2.10	1.96	1.96	2.00	2.04
Max. Abw.	9.11	9.14	9.43	9.31	9.39
			[%]		

Tab. 5.19.: Auftragungsergebnisse mit B3-LYP: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil D

Kriterium	Basissätze				
	unp. + 1 f - Fkt	unp. + 1p/1f	unp. + 2p/1f	unp. + 1p/1d/1f	unp. + 1d/1f
Quadr. Mittel	3.94	3.96	3.92	4.09	4.13
Mttl. abs. Abw.	1.94	1.92	1.98	2.04	2.07
Max. Abw.	8.94	9.13	8.99	9.43	9.97
			[%]		

Das generelle Verhalten der Basissätze bestätigt sich auch im Vergleich mit dem Experiment. Wieder schneiden die kleineren split-valence-Basissätze bedeutend schlechter ab, als solche die den Rumpfbereich der Orbitale mit mehreren Basisfunktionen beschreiben. Dies bekräftigt die Notwendigkeit der Flexibilität im Rumpf der Basis. Eine Ausnahme unter den Vertretern der split-valence-Basissätzen findet sich erneut in der QZVP-Basis. Wie schon zuvor zeigt sich die gleichwertige Qualität der QZVP-Basis zu den Basen mit voller Qualität in allen Orbitalen, was ihrer reinen Größe zugesprochen werden kann. Das Basissatzlimit wird demnach von allen Basissätzen jenseits der TZVP-Basis erreicht. Dieses liegt bei der Verwendung des PBE Funktionals bei durchschnittlich 5.5 % im QMW, 2.5 % in der mittleren absoluten Abweichung und 14 % in der max. Abweichung. Bei Verwendung des B3-LYP Funktionals liegt das Basissatzlimit bei durchschnittlichen 4 % im QMW, 2.1 % in der mittleren absoluten Abweichung und 10 % in der max. Abweichung. Dieses Verhalten ist ein starkes Indiz, dass auch im Bezug auf die experimentelle Übereinstimmung die Wahl des Funktionals einen entscheidenden Einfluss auf die Qualität der Rechnungen hat.

Auch im Vergleich mit den experimentellen Werten weisen die DZ-Basis und die spezialisierte DZ-Basis eine identische Performance auf. Erwartungsgemäß hat die Erweiterung der Basis im s Bereich keinerlei Auswirkung auf die Güte der Ergebnisse. Allerdings zeigt die Erhöhung des Grades der Mehrfachbeschreibung der Orbitale als auch der Grad der Polarisierung, im Gegensatz zum methodischen Ansatz, keine relevante Verbesserung der Qualität der Rechenergebnisse. Eine mögliche Erklärung dieses Verhaltens liegt in der Ungenauigkeit der Rechenmethode an sich und dem Limit, das dieser Methode gesetzt ist. Das Verfahren der dichtefunktionaltheoretischen Bestimmung der Energieableitung nach dem Kernradius oder der Elektronendichte am Kern ist einer systematischen Fehlerkompensation unterworfen, die, je nach verwendetem Funktional, ein spezifisches Minimum der Abweichung von experimentellen und berechneten Daten nicht unterschreiten kann. Diese von der Methode vorgegebene Grenze ist unempfindlich gegenüber jeder weiteren Manipulationen einer Basis, welche sich bereits am Limit befindet. Dies erklärt, warum die verschiedenen Variationen der Basen mit diffusen Polarisationsfunktionen keinen merklichen Effekt auf die Ergebnisse haben. Die auftretenden Unterschiede in der Genauigkeit liegen bei 0.5 bis 1 % und fallen angesichts des Fehlers der dichtefunktionaltheoretischen Methode nicht mehr ins Gewicht.

In Anbetracht dieser Tatsache stellt sich die Frage, ob eine Erhöhung des Rechenaufwands durch die Basis lohnend ist. Betrachtet man die Ergebnisse der Berechnung der Isomerieverschiebung für sich, müsste man sich für die Wahl der unmodifizierten DZ-Basis aussprechen, da diese bei gleichwertiger Genauigkeit zu ihren Konkurrenten den geringsten Rechenaufwand in Anspruch nimmt. Da die Basis allerdings nicht nur zur Berechnung der Isomerieverschiebung, sondern auch der Quadrupolaufspaltung dienen soll, muss das Verhalten der verschiedenen Basissätze in Kombination der beiden Parameter δ und ΔE_Q bemessen werden. Eine getrennte Rechnung für jeden der beiden Parameter mit verschiedenen Rechenbedingungen durchzuführen ist weder zielführend noch sinnvoll. Die Ergebnisse der Basissatzabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q werden im Kapitel 5.3.1 präsentiert.

5.2.2. Funktionalabhängigkeit

In den vorherigen Kapiteln hat sich herauskristallisiert, dass sich die Ergebnisse der Rechnungen mit PBE und B3-LYP Funktional signifikant unterscheiden. Dabei schnitt im Vergleich mit dem Experiment die Performance des reinen Dichtefunktionals PBE schlechter ab, als die des Hybridfunktionals B3-LYP.

In seinen Arbeiten hat Hadt^[60] bereits die Abhängigkeit der Rechenergebnisse vom gewählten Funktional festgestellt. Allerdings wurde lediglich eine Auswahl unterschiedlicher Funktionale verwendet und deren Verhalten qualitativ bewertet.

In dieser Arbeit wurde eine quantitative Analyse der Abhängigkeit von exaktem Austausch vorgenommen. Dabei wurde das PBE Funktional als Vertreter der reinen Dichtefunktionale gewählt, B3-LYP als Vertreter der Hybridfunktionale. Zusätzlich wurden verschiedene Varianten des B3-LYP verwendet, welche in fünfprozentigen Schritten den Bereich von fünf bis sechzig Prozent an HF Anteil abdecken.

Da im methodischen Ansatz mit der triple- ζ -Basis bei den beiden Funktionaltypen eine hervorragende Übereinstimmung mit der Referenzbasis erreicht werden konnte, wurde sie für die folgenden Untersuchungen verwendet.

Die hohe Übereinstimmung der triple- ζ -Basis mit der Referenzbasis lässt sich kaum verbessern. Daher liegt es nahe die Ergebnisse der Auftragungen gegen die experimentellen Werte weiter zu optimieren, wobei das perfekt lineare Verhalten als ideales Ziel gilt. Daher wurden bei der Varianz des Funktionals nur die Ergebnisse der Auftragungen gegen die experimentellen Daten betrachtet.

Erneut wurde der Satz der Daten, wie im vorherigen Kapitel beschrieben berechnet, diesmal jedoch zusätzlich für die vorgestellten manipulierten Varianten des B3-LYP Funktionals. Die Ergebnisse dieser Rechnungen finden sich, speziell für die Referenzbasis in den folgenden Tabellen 5.20 und 5.21, für sämtliche Basissätze im Kapitel B.3.3.

Tab. 5.20.: Experimentelle Übereinstimmung der Rechnungen mit triple- ζ +ppdf-Basis für verschiedene Funktionale - Teil A

Kriterium	Funktionaltypen					
	PBE	B3-LYP				
		5 % HF	10 % HF	15 % HF	20 % HF	25 % HF
Quadr. Mittel	5.41	5.21	4.86	4.35	4.11	4.14
Mttl. abs. Abw.	2.45	2.35	2.23	2.18	2.12	2.15
Max. Abw.	13.83	12.84	11.81	10.35	9.73	9.68
				[%]		

Tab. 5.21.: Experimentelle Übereinstimmung der Rechnungen mit triple- ζ +ppdf-Basis für verschiedene Funktionale - Teil B

Kriterium	Funktionaltypen							
	B3-LYP							
	30% HF	35% HF	40% HF	45% HF	50% HF	55% HF	60% HF	
Quadr. Mittel	4.15	4.15	4.27	4.31	4.36	4.45	4.55	
Mttl. abs. Abw.	2.06	1.97	2.06	2.08	2.13	2.13	2.11	
Max. Abw.	9.47	9.63	10.44	11.39	12.25	13.08	13.85	
				[%]				

Es zeigt sich, dass die Ergebnisse der linearen Auftragungen vom Anteil des Hartree Fock Austauschs abhängen. Bei dem reinen Dichtefunktional PBE erreichen alle drei Qualitätskriterien die höchste Abweichung. Außerdem liegen die B3-LYP

Varianten mit niedrigen Anteilen von exaktem Austausch nahe an denen des PBE Funktionals. Die schrittweise Erhöhung des exakten Austauschs führt zur stetigen Erniedrigung der Abweichungen, bis diese bei 20 bis 30 % ein flaches Minimum erreichen. Am deutlichsten wird dies am Kriterium der maximalen Abweichung ersichtlich. Dieser Trend ist bei allen gewählten Basissätzen zu beobachten. Je nach gewählter Basis wird das Minimum an Abweichung bei 25 %, zutreffend z.B. auf DZ- und spezialisierte DZ-Basis, oder bei 30 %, zutreffend auf z.B. die triple- ζ Varianten, erreicht. Erhöht man den Anteil an exaktem Austausch weiter zeigt sich, dass die Güte der Ergebnisse wieder abnimmt, bis sie sich bei 60 % Austausch dem Niveau der reinen Dichtefunktionale annähert. Bemerkenswert ist, dass der Anteil von 20 % an exaktem Austausch eine sehr gute Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Daten ergibt. Das ursprünglich anhand atomarer Daten optimierte B3-LYP Funktional, welches über eben diesen Anteil verfügt, ist auch für die Berechnung der Mößbauer Isomerieverschiebung hervorragend geeignet. Die folgenden Grafiken 5.13-5.15 verdeutlichen den Verlauf der Abweichungen in Abhängigkeit vom Anteil an exaktem Austausch für die durchgeführten Rechnungen mit der Referenzbasis.

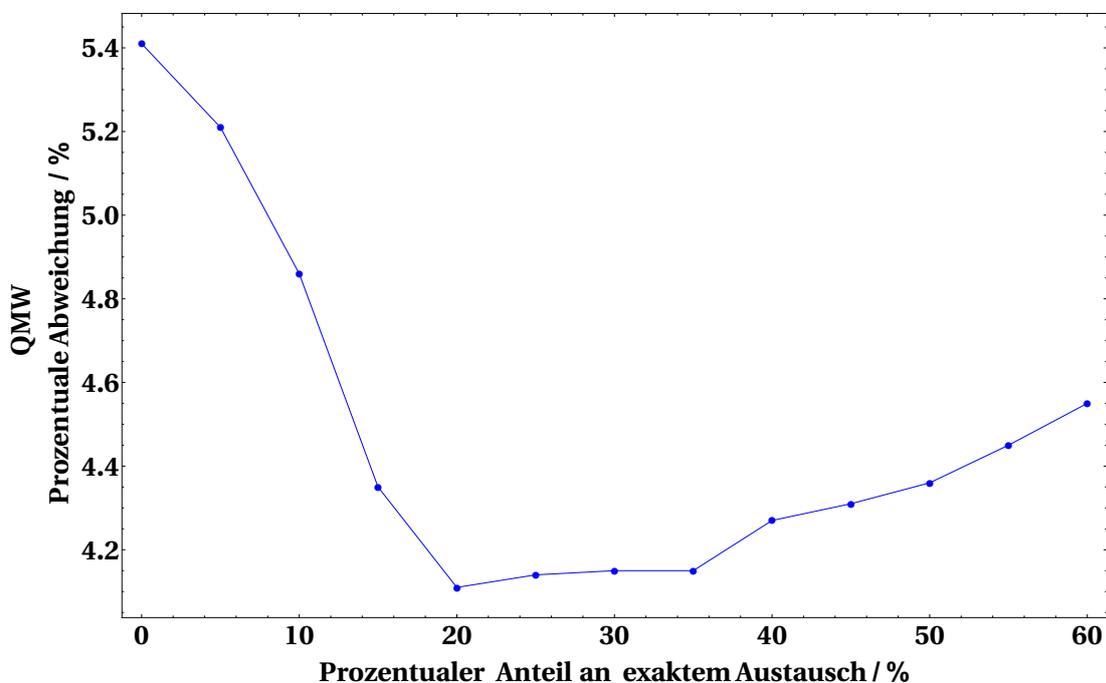


Abb. 5.13.: Quadratischer Mittelwert für die Variation von Funktionalen mit Referenzbasis.

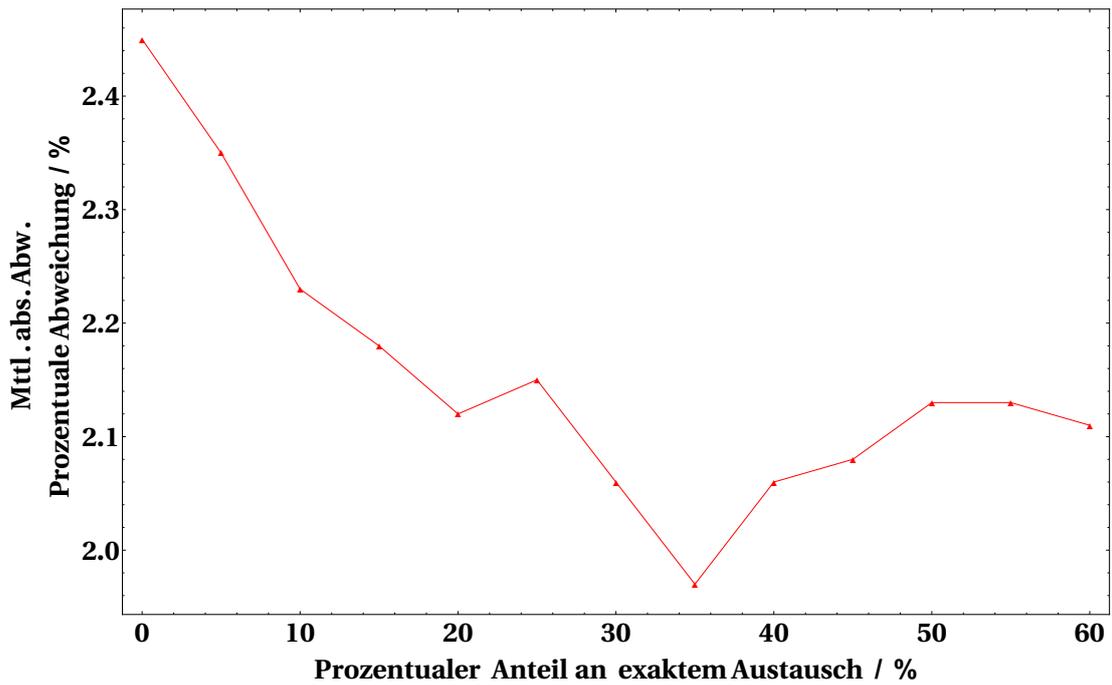


Abb. 5.14.: Mittlere absolute Abweichung für Variation von Funktionalen mit Referenzbasis.

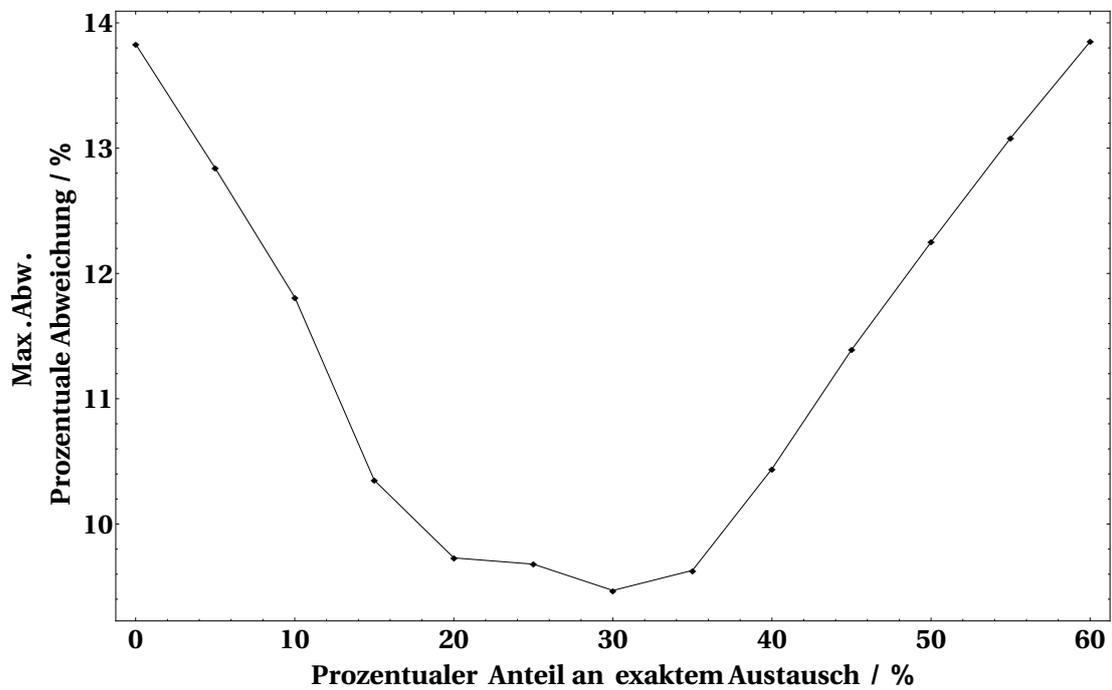


Abb. 5.15.: Maximale Abweichung für die Variation von Funktionalen mit Referenzbasis.

Zwischenfazit zur Isomeriewerschiebung

Es wurde verdeutlicht, dass die Isomeriewerschiebung von verschiedenen Faktoren abhängt, welche die Güte der Ergebnisse beeinflussen. Den umfassenden Untersuchungen zur Isomeriewerschiebung folgend, kann letztlich eine eindeutige Empfehlung zur optimalen Rechenmethode ausgesprochen werden.

Der methodische Ansatz zeigte, dass Basissätze mit voller Qualität in allen Orbitalen den split-valence-Basissätzen überlegen sind, was durch ihre bessere Beschreibung der Rumpforbitale zustande kommt. Diese Basissätze, zeigen die beste Übereinstimmung mit der theoretischen Vorzugsbasis, wenn ihre Orbitale durch eine Dreifachbeschreibung dargestellt werden. Die vorgenommenen Rechnungen beweisen, dass der Fokus auf zusätzliche steile s-Funktionen keine Erhöhung der Rechengenauigkeit mit sich bringt, sondern lediglich den Rechenaufwand erhöht. Weitere Polarisationsfunktionen zeigen ebenfalls keinen unmittelbaren Effekt. Dies lässt sich dadurch erklären, dass der hauptsächliche Beitrag zur Isomeriewerschiebung aus den kernnahen s-Orbitalen stammt. Durch die Nähe zum Kern ist die Form dieser Orbitale jedoch stark determiniert und reagiert lediglich schwach auf den Einfluss diffuser Funktionen.

In Anbetracht der Übereinstimmung mit den experimentellen Daten stellt sich jedoch die ursprüngliche DZ-Basis als diejenige mit der besten Performance heraus. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten befindet sich auf dem Niveau mit den theoretisch besten Basissätzen. Aufgrund ihrer geringen Größe und dem damit verbundenen geringeren Rechenaufwand weist sie den höheren Kosten Nutzen Faktor auf.

Eine weitere Steigerung der Genauigkeit der Rechenergebnisse lässt sich über ein Funktional mit exaktem Austausch von 20 % bis 30 % erzielen. Sämtliche verwendeten Basissätze profitieren von dem erhöhten Anteil an exaktem Austausch und erzielen dort die geringsten Abweichungen.

Zur Bewertung der Rechenparameter soll allerdings nicht allein die Isomeriewerschiebung als Anhaltspunkt herangezogen werden. Das Ziel dieser Arbeit ist es ein Konzept zu entwickeln, welches die bestmögliche Berechnung der Isomeriewerschiebung δ und der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q ermöglicht. Aus diesem Grund wurde analog zur Isomeriewerschiebung die Abhängigkeit der Quadrupolaufspaltung von den Rechenparametern ermittelt, um anhand der gemeinsamen Ergebnisse die finale Empfehlung der Rechenbedingungen zu geben.

5.3. Quadrupolaufspaltung ΔE_Q

Um eine einheitliche Aussage bezüglich der Wahl der Rechenbedingungen treffen zu können, wurden die Ergebnisse der Quadrupolaufspaltung den selben Untersuchungen unterworfen wie zuvor die Isomerieverschiebung.

Analog zu dem Verfahren, dass zur Ermittlung und Bewertung der Isomerieverschiebung in Kapitel 5.2.1 und 5.2.2 angewandt wurde, werden auch hier zunächst die theoretischen Anforderungen an die Basis anhand der Referenzbasis [25s17p9d1f] überprüft und anschließend die Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Daten ermittelt. Über die Höhe der drei Fehlerabweichungen, welche sich beim linearen Abgleich der verschiedenen Datensätze ergeben, wird erneut die Güte der Rechenbedingungen und die Qualität der durchgeführten Rechnungen bewertet.

5.3.1. Basissatzabhängigkeit

Viele der im Vorfeld genannten Einflüsse der Basis auf die Isomerieverschiebung lassen sich nicht auf die Berechnung der Quadrupolaufspaltung übertragen. Da die Abweichung der Elektronendichte von der sphärischen Form die Höhe des Werts der Quadrupolaufspaltung bestimmt und diese erst im Valenzbereich des Atoms stark variiert, erwartet man den Hauptbeitrag von den Valenzorbitalen und den entsprechenden Basisfunktionen.

In der wissenschaftlichen Gemeinschaft^[66,67] wird die bereits zuvor erwähnte Wachters-Basis^[56] bevorzugt verwendet, da diese sämtliche Orbitale des Atoms in ausgewogener Qualität berechnet. Daher wird ein gutes Abschneiden sowohl bei der Berechnung der Isomerieverschiebung als auch der Quadrupolaufspaltung erwartet.

Um die Ansprüche an die Basis zu formulieren, muss man sich des physikalischen Ursprungs der Quadrupolaufspaltung bewusst sein. Diese resultiert aus der Wechselwirkung eines Atomkerns mit nicht kugelsymmetrischer Ladungsverteilung auf das ihn umgebende elektrische Feld. Dieses elektrische Feld wird von sämtlichen umgebenden Ladungsträgern aufgeworfen, den Hauptbeitrag leisten dabei die den Kern umgebenden Elektronen. Die Abweichung von der Kugelgestalt der Kernladung tritt speziell beim ^{57}Fe -Atom bei der Anregung vom Grundzustand ($I = \frac{1}{2}$) in den ersten angeregten Zustand ($I = \frac{3}{2}$) auf.

Besitzt das elektrische Feld der Elektronen um den Kern eine kugelförmige Gestalt, resultiert eine Quadrupolaufspaltung von Null. Weicht die Gestalt der Elektronenumgebung hingegen von der Kugelform ab, ergeben sich Werte ungleich Null, wobei gilt, dass sich der Wert der Quadrupolaufspaltung erhöht, je höher die Deformation der Elektronendichte ist. Die Quadrupolaufspaltung stellt somit ein Maß für die nicht sphärische räumliche Verteilung der Elektronendichte um den mößbaueraktiven Kern herum dar. Dieses Wissen lässt Rückschlüsse auf die beitragenden Orbitale zu, wodurch sich wiederum Aussagen über die Beschaffenheit der optimalen Basis formulieren lassen.

Zunächst stellt sich die Frage, inwiefern sich die Nähe des beitragenden Orbitals zum Kern auf die Höhe des Beitrags zur Quadrupolaufspaltung auswirkt. Von einer nur kleinen Abweichung von der Kugelsymmetrie in einem kernnahen Orbital wäre ein sehr großer Effekt auf den Gesamtbeitrag zu erwarten. Eine große Abweichung im Valenzbereich dagegen, könnte gegenüber der kleinen, jedoch kernnahen Abweichung, kaum ins Gewicht fallen. s-Elektronen besitzen zwar eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern, wodurch sich theoretisch ein großer Beitrag ergäbe, jedoch haben kernnahe s-Elektronen eine kugelsymmetrische Gestalt wodurch sich dieser Beitrag wieder negiert. Generell gilt, dass vollbesetzte Rumpforbitale sich nur schwer polarisieren lassen und ihre Elektronendichte auch im Molekül nur geringfügig von der Kugelform abweicht. Orbitale im Valenzbereich dagegen lassen sich leichter polarisieren, wobei offene Schalen, wie beispielsweise eine partiell gefüllte d-Schale, einen großen Beitrag liefern. Vor diesem Hintergrund ist ein Fokus auf steile s-Funktionen, wie bei der spezialisierten DZ-Basis, falsch gesetzt. Statt dessen muss die Basis dem Valenzbereich der s-Elektronen genügend Flexibilität einräumen, um die Form der Valenzorbitale korrekt zu simulieren. Es ist daher zu erwarten, dass die spezialisierte DZ-Basis und die ursprüngliche DZ-Basis in den Rechnungen ähnlich abschneiden werden, da im Valenzbereich beide Basissätze die gleiche Qualität besitzen. Zudem wird vermutet, dass die untersuchten Basissätze geringere Abweichungen von der Referenz besitzen werden, da sämtliche Basissätze den Valenzbereich des Orbitals mit der vollen Güte der Basis berechnen.

Daher ist der hauptsächliche Beitrag zur Quadrupolaufspaltung vor allem von den p- und d-Orbitalen zu erwarten. Diese Orbitale besitzen zwar keine Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern, können jedoch von der Kugelgestalt abweichen und so die räumliche Verteilung der elektronischen Umgebung simulieren. Die Anforderung an die Beschaffenheit der Basis muss daher sein, einen stärkeren Fokus

auf die Besetzung der p- und d-Funktionen zu setzen. Dieser Fokus sollte, im Vergleich zu Basissätzen deren p- und d-Bereich schwächer besetzt ist, eine deutliche Verbesserung der Ergebnisse mit sich bringen. Auch hier sollte wieder die Abstand-sabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung beachtet werden. Kernnahe p-Orbitale sind durch die hohe effektive Kernladung in ihrer räumlichen Beschaffenheit stark eingeschränkt. Erst im Valenzbereich des Atoms lässt die abgeschwächte Kernanziehung eine räumliche Flexibilität der Orbitale zu. Demnach ist abzusehen, dass sich ein Einfluss der Basisfunktionen erst bei der Beschreibung der Valenzorbitale bemerkbar macht.

Ein wesentlicher Beitrag wird von den Polarisationsfunktionen erwartet, da diese die Verformung von Orbitalen mit nächst niedrigerer Drehimpulsquantenzahl ermöglichen. Des Weiteren muss darauf geachtet werden, dass es sich bei diesen Polarisationsfunktionen um ausreichend diffuse Funktionen handelt, um Deformationen im Valenzbereich des Atoms verwirklichen zu können. Folglich kommt es bei der Wahl der Polarisationsfunktionen nicht nur auf deren Anzahl an, sondern auch darauf, dass die geometrische Reihe der Funktionsexponenten von steileren bis hin zu sehr flachen Funktionen ausreichend abgedeckt ist. Auf diese Weise garantiert man der Basis die nötige Flexibilität zu besitzen, um jede spezifische elektronische Umgebung der individuellen Komplexe darstellen zu können.

Um den Beitrag der verschiedenen Orbitale genauer zu ermitteln, wurde das Programm `quadshift` derart modifiziert, dass der Anteil der Atomorbitale und ihrer möglichen Kombinationen am Gesamtwert der Quadrupolaufspaltung wiedergegeben werden. Innerhalb des Programms `quadshift` werden in den Schleifen über die Variablen `ishell` und `jshell` die Integraltablen zur Berechnung der Operatorelemente des EFG-Tensors berechnet. Die Kenntnis der Orbitalart durch die zugehörige Variable `ishell` und `jshell` lässt die Zuordnung der einzelnen Orbitalbeiträge zum Gesamttensor gemäß der folgenden Notation zu:

Operator	<code>ishell</code>	<code>jshell</code>	<code>ishell</code>	<code>jshell</code>	<code>ishell</code>	<code>jshell</code>		
ss	1	1	sp	1	3	sd	1	6
	1	1		3	1		6	1
sf	1	10	sg	1	15	pp	3	3
	10	1		15	1		3	3

Operator	ishell	jshell	ishell	jshell	ishell	jshell		
pd	3	6	pf	3	10	pg	3	15
	6	3		10	3		15	3
dd	6	6	df	6	10	dg	6	15
	6	6		10	6		15	6
ff	10	10	fg	10	15	gg	15	15
	10	10		15	10		15	15

Zur Identifikation eines Orbitalbeitrags muss der spezifische Operator lediglich gesondert berechnet und gespeichert werden. Auf diese Art lässt sich für jedes Orbital der zugehörige EFG-Tensor berechnen. Dabei gilt es zu beachten, dass eine Sortierung gemäß der Notation $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ nicht anhand des jeweiligen Orbitals, sondern durch den finalen Tensor vorgenommen werden darf. Die Notation, dass das zz-Element das betragsgrößte, bzw. das xx-Element das betragskleinste Element des EFG-Tensors darstellt, trifft nicht auf die einzelnen Orbitale zu, da erst die Summe aller Orbitalbeiträge der Sortierung unterzogen wird. Daraus folgt nicht zwingend, dass diese Bedingung ebenfalls für jedes Orbital zu gelten hat. So kann beispielsweise der Fall auftreten, dass ein Element der zz-Komponente innerhalb einer shell das betragskleinste Element ergibt. Würde man die Sortierung unabhängig vom finalen EFG Tensor vornehmen, würde dieses Element, welches zur finalen zz-Komponente beiträgt, fälschlicherweise der xx-Komponente zugeordnet werden. Da innerhalb einer shell die Sortierung anhand des finalen EFG-Tensors durchgeführt wird, können sich Asymmetrieparameter größer Null ergeben.

Wurde die korrekte Sortierung der Tensorelemente vollzogen, wird der Tensor anschließend von der Spur bereinigt, diagonalisiert und seine Eigenwerte berechnet. Die Summe der Tensorkomponenten der einzelnen Orbitale ist identisch mit dem in der Rechnung ausgegebenen EFG-Tensor, wodurch sich der prozentuale Anteil des einzelnen Orbitals am EFG-Tensor berechnen lässt.

Zusätzlich zur Standardausgabe wird eine Datei mit dem Namen QSorbcon ausgegeben, in dem sowohl die ermittelten Eigenvektoren und -werte des EFG-Tensors, als auch die Eigenwerte der Tensoren der jeweiligen Orbitale, sowohl faktisch als

auch anteilig am Gesamttensor, ausgegeben werden. Anhand dieser Daten lässt sich eine Aussage über den Einfluss eines Orbitals auf die Quadrupolaufspaltung formulieren, was die Bedeutung der ausreichenden Beschreibung über die entsprechenden Funktionen in der Basis untermauert.

Als Randnotiz sei an dieser Stelle erwähnt, dass dieses Verfahren zuvor schon bei der Berechnung der Isomerieverschiebung angewandt und implementiert wurde. Da jedoch bei sämtlichen Rechnungen der Hauptbeitrag zu über 99,999 % aus den s-Orbitalen stammt, wurde auf eine Argumentation dieser Ergebnisse verzichtet.

Methodischer Ansatz

Die Basissatzabhängigkeit wird in zwei Kategorien unterteilt und getrennt bewertet. Zunächst zieht man eine rein theoretische Betrachtung der Basis heran, wozu die vollständig dekontrahierte Basis [25s17p9d1f] als Referenz dient. Diese Basis wurde so erstellt, dass sie zur Berechnung der Quadrupolaufspaltung sämtliche theoretische Anforderungen erfüllt. Neben den steilen Basisfunktionen, die vor allem für den kernnahen Bereich gedacht sind, enthält die Referenzbasis eine geometrische Reihung, die über ein hohes Maß an diffusen Funktionen verfügt. Damit sicher davon ausgegangen werden kann, dass diese Basis eine ausreichende Polarisierung gewährleistet, wurden ihr zusätzlich Polarisationsfunktionen hinzugefügt. Mit Hilfe dieser Basis wurden für den Katalog von Molekülen aus Tabelle 5.1, die Ergebnisse der Quadrupolaufspaltung ermittelt und zur Bewertung der, in Kapitel 5.2.1 erläuterten Basissätze, herangezogen. Dazu wurden lineare Ausgleichsgeraden erstellt, mit deren Hilfe die Übereinstimmung der Ergebnisse der untersuchten Basissätze mit denen der Referenz ermittelt wurde. Die folgenden Grafiken 5.16-5.22 beinhalten die Auftragungen für den Gebrauch der split-valence-Basissätze SV, TZVP, QZVP und der Basissätze DZ, sp. DZ, triple- ζ und triple- ζ +ppdf, welche die volle Qualität der Basis im gesamten Bereich der Orbitale besitzen. Die Rechnungen wurden unter Verwendung des klassischen B3-LYP Funktional durchgeführt und mit den Ergebnissen der Referenzbasis verglichen.

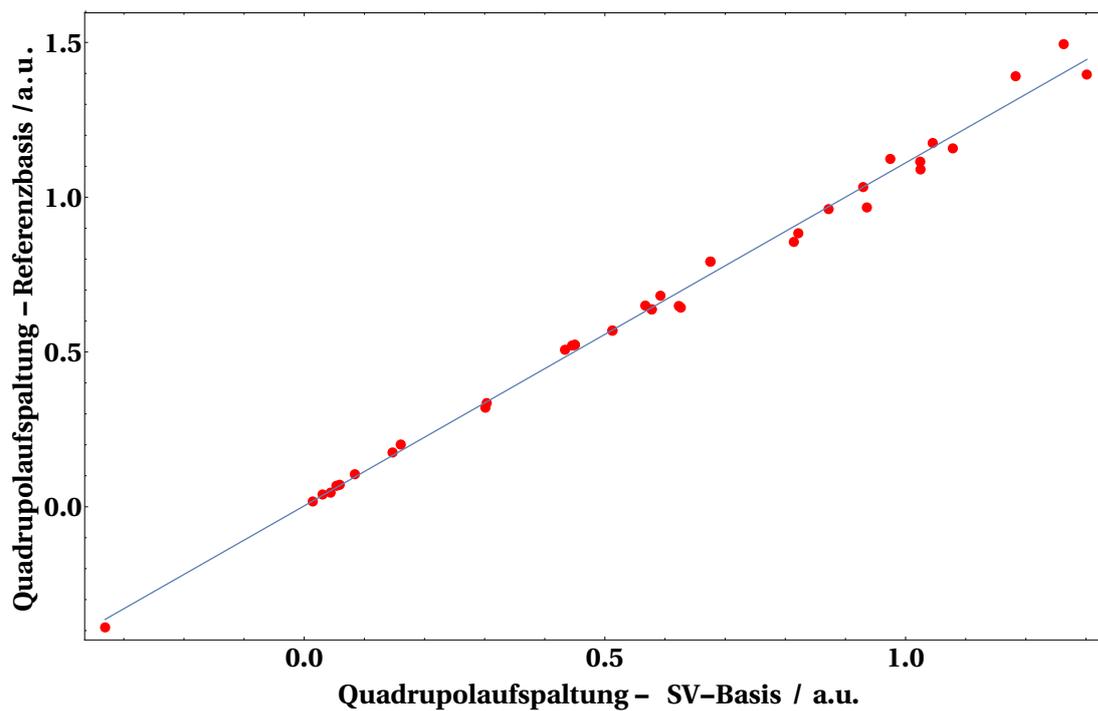


Abb. 5.16.: Übereinstimmung der Referenz mit der SV-Basis.

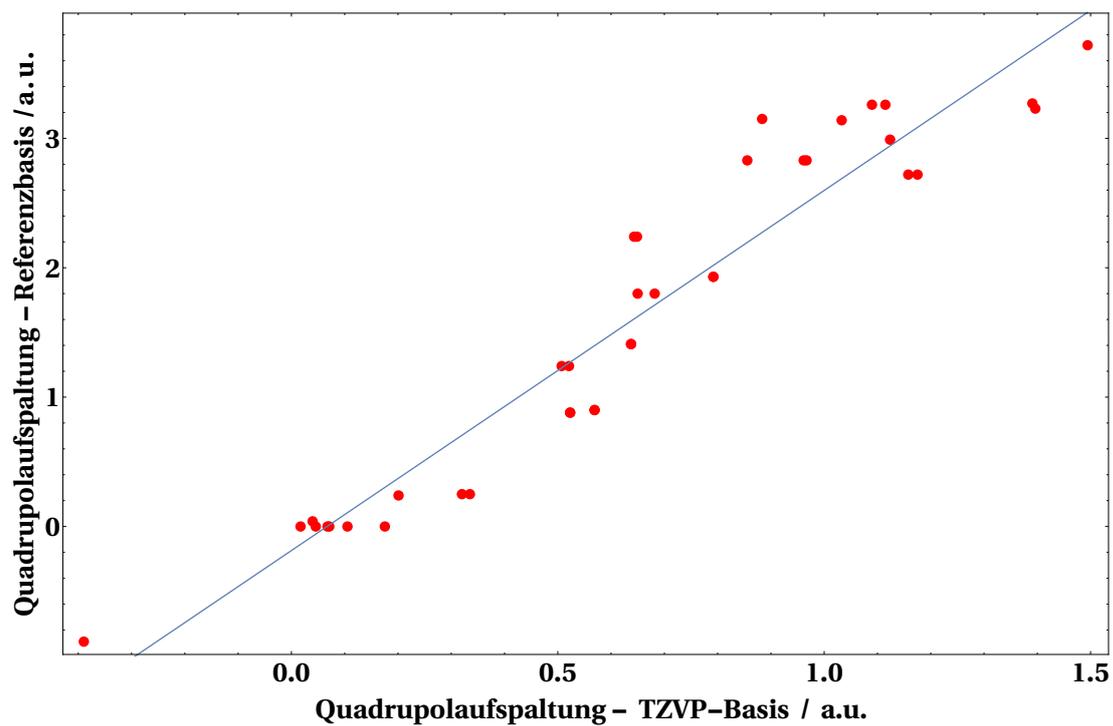


Abb. 5.17.: Übereinstimmung der Referenz mit der TZVP-Basis.

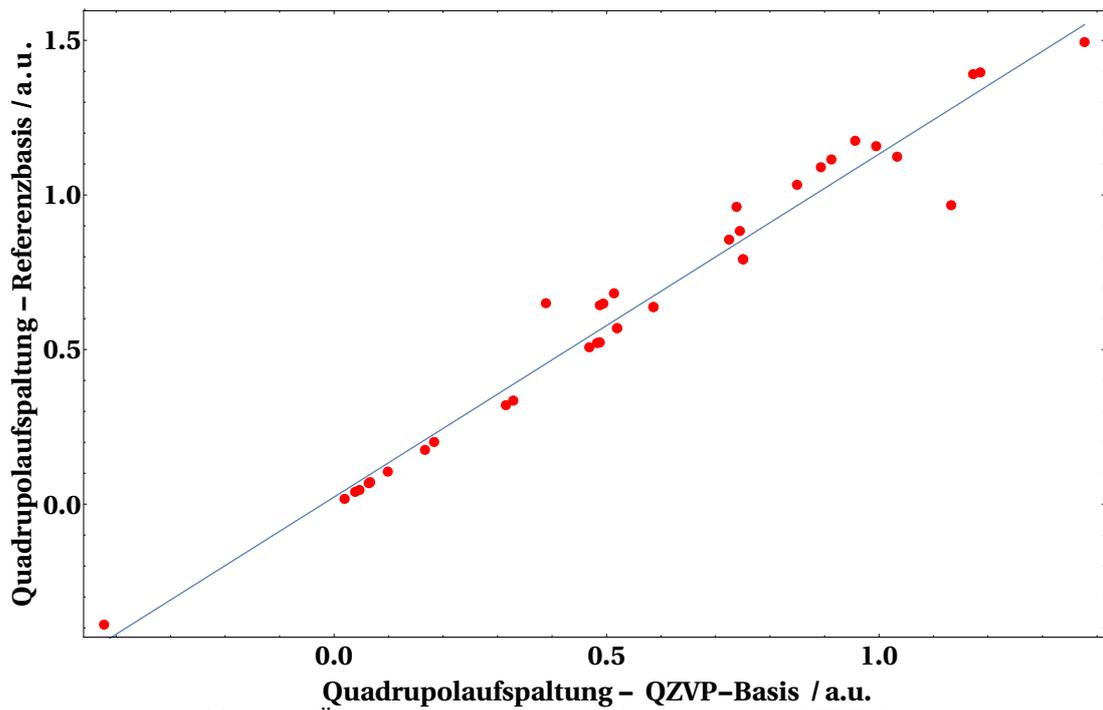


Abb. 5.18.: Übereinstimmung der Referenz mit der QZVP-Basis.

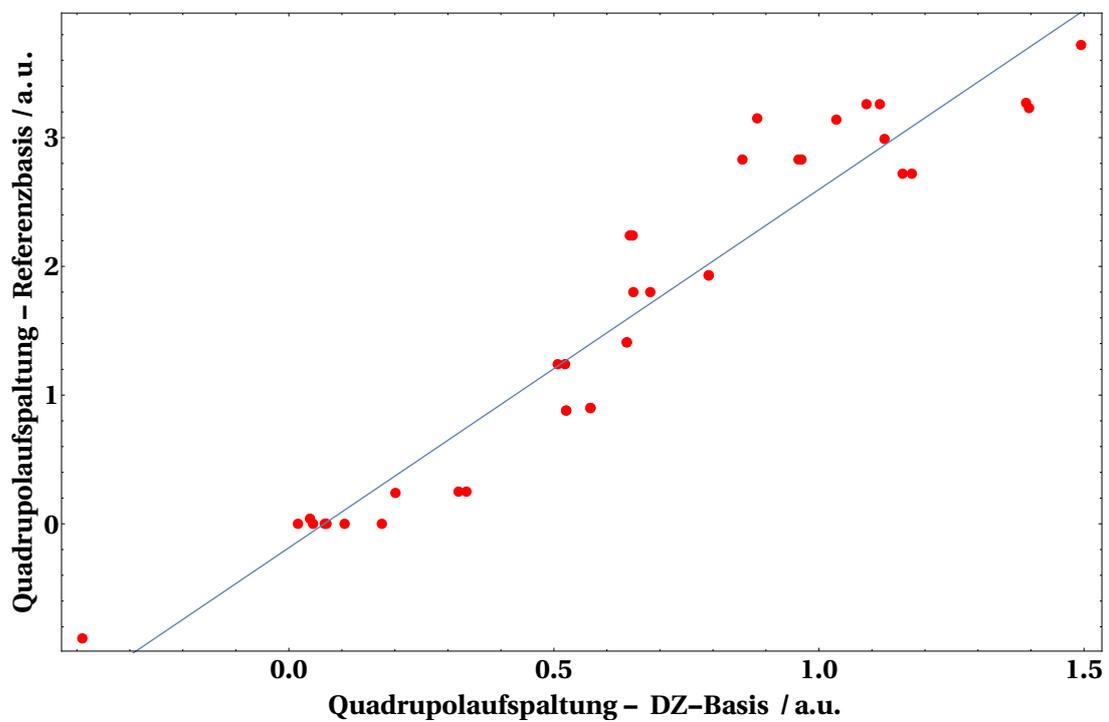


Abb. 5.19.: Übereinstimmung der Referenz mit der DZ-Basis.

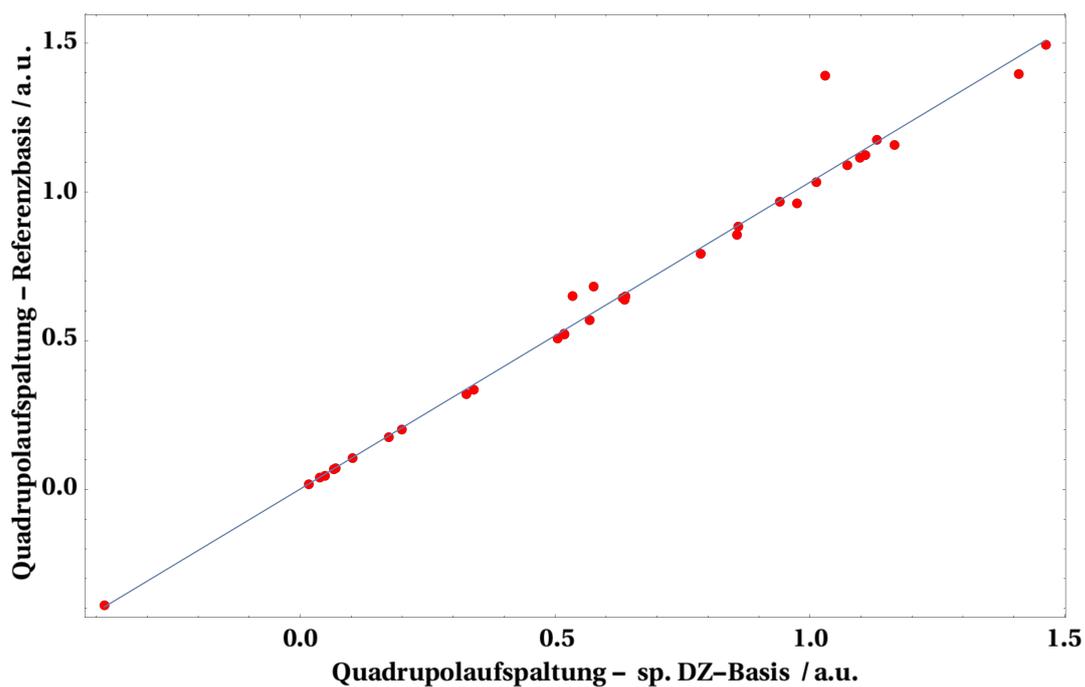


Abb. 5.20.: Übereinstimmung der Referenz mit der sp. DZ-Basis.

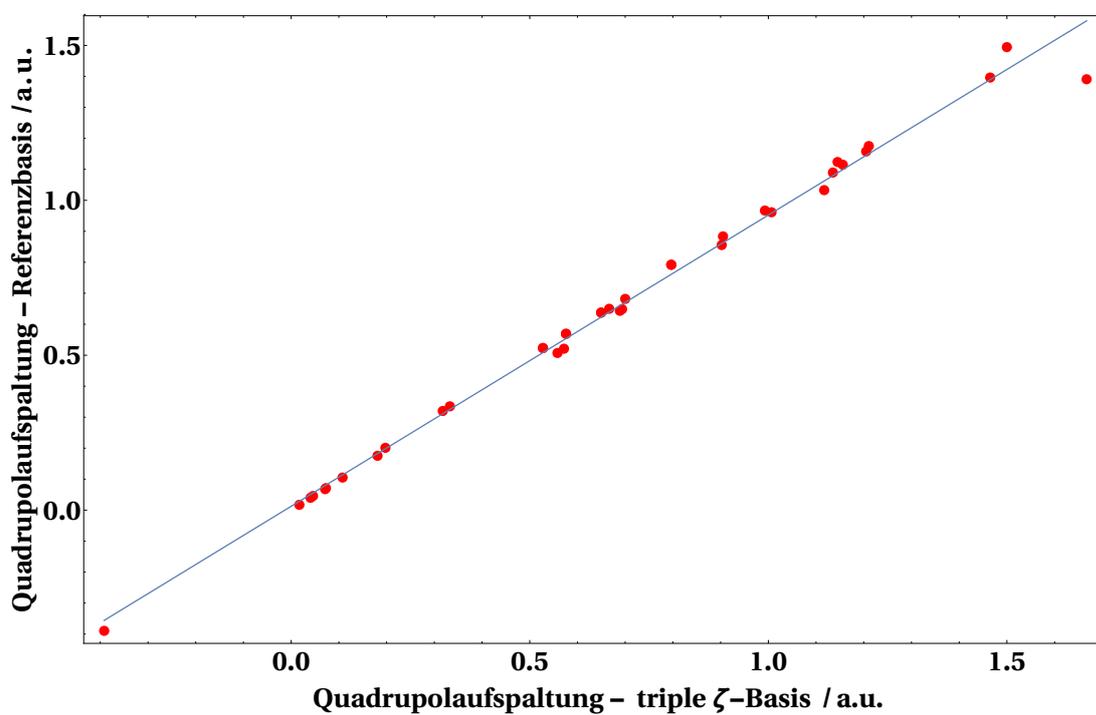


Abb. 5.21.: Übereinstimmung der Referenz mit der triple- ζ -Basis.

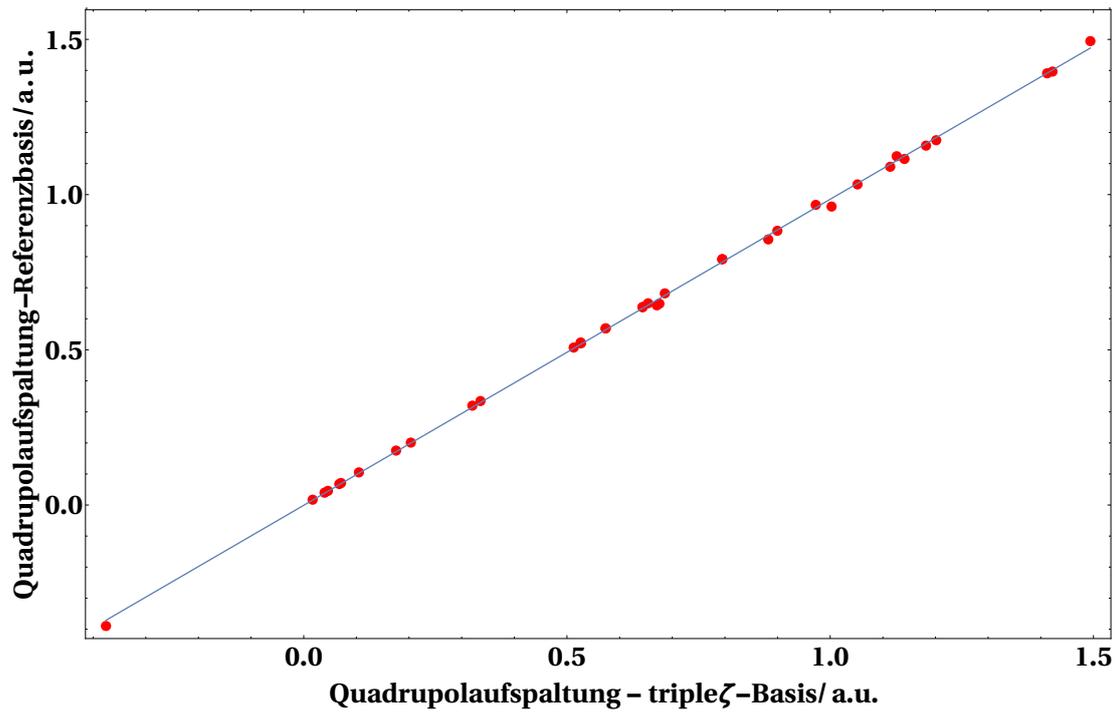


Abb. 5.22.: Übereinstimmung der Referenz mit der triple- ζ +ppdf-Basis.

Tab. 5.22.: Übereinstimmung mit der Referenz unter Verwendung von B3-LYP mit 20 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	4.10	3.29	4.26	3.60	3.20
Mttl. abs. Abw.	2.09	1.46	1.66	1.80	1.39
Max. Abw.	14.87	15.39	16.57	16.58	17.38
			[%]		

Tab. 5.23.: Übereinstimmung mit der Referenz unter Verwendung von B3-LYP mit 20 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.91	0.71	0.89	0.76	0.50
Mttl. abs. Abw.	0.43	0.38	0.48	0.39	0.25
Max. Abw.	2.46	1.86	2.89	2.24	1.38
			[%]		

Bewertet man zunächst nur die Basissätze SV, TZVP und QZVP, welche über eine minimale Basis im Rumpf verfügen, zeigt sich, dass diese Basissätze ein sehr viel kleineres Streuverhalten aufweisen, als dies bei der Isomerieverschiebung der Fall war. Bemerkenswert ist, dass die Unterschiede in der Beschreibung der Valenzorbitale keine signifikante Auswirkung auf das Streuverhalten der drei Basissätze haben. Haben die Ergebnisse bei der Berechnung der Isomerieverschiebung noch enorm von der Erhöhung des Grades der Mehrfachbeschreibung der Basis profitiert, wirkt sich dies bei der Berechnung der Quadrupolaufspaltung nicht spürbar aus. Zudem ähneln alle drei Vertreter der split-valence-Basissätze in ihrer Performance den beiden Basissätzen DZ und sp. DZ. Dieses Verhalten belegt die Unempfindlichkeit auf die Größe der Basis im Valenzbereich. Trotz ihrer geringen Größe liefert beispielsweise die SV-Basis ein annehmbares Ergebnis und kann mit weit größeren Vertretern ihrer Klasse konkurrieren. Außerdem scheint es, dass die Beschreibung der Rumpforbitale kein ausschlaggebendes Kriterium zur korrekten Berechnung der Quadrupolaufspaltung darstellt. Spätere Untersuchungen am Beitrag der Orbitale an der Quadrupolaufspaltung (siehe Kapitel 5.3.1) zeigen jedoch, dass sich eine ausgewogenere Beschreibung der Rumpforbitale positiv auf die Ergebnisse der berechneten Quadrupolaufspaltung auswirkt.

Auffallend ist allerdings das Auftreten von einzelnen großen Abweichungen innerhalb der Auftragungen. Da der Rumpfbereich zunächst nicht als Hauptkriterium der Basis betrachtet wird, müssen die Abweichungen demnach durch den Valenzbereich verursacht werden.

Der Valenzbereich wird jedoch von den untersuchten Basisfunktionen, mit Ausnahme der SV-Basis, ausreichend gut beschrieben. Gerade die QZVP-Basis sollte mit ihrer vierfachen Beschreibung der Valenzorbitale hervorragend geeignet sein, um die Deformation der Elektronenhülle des Atoms korrekt beschreiben zu können. Allein durch die Mehrfachbeschreibung des Valenzbereichs lassen sich die Abweichungen demnach nicht erklären.

Der Grund für die Ausreißer wird daher in den Polarisationsfunktionen der Basissätze vermutet. Die SV-, TZVP- und DZ-Basis sind, verglichen mit der Referenzbasis, im Bereich sehr diffuser Polarisationsfunktionen klar benachteiligt, da sie dort keine Besetzung der benötigten Funktionen aufweisen. Die spezialisierte DZ- oder die QZVP-Basis sind zwar im Bereich der flachen p- und f-Funktionen sehr gut besetzt, jedoch ist der Bereich der diffusen d-Funktionen im Vergleich zur Referenz nicht vollständig abgedeckt.

Um diese These zu stützen, wurde ein ähnliches Experiment wie bei der Berechnung der Isomerieverschiebung vorgenommen, bei dem die spezialisierte DZ-Basis sukzessive mit Polarisationsfunktionen besetzt wurde. An dieser Stelle wurden die Basissätze derjenigen Komplexe, deren Ergebnisse die Ausreißer verursachten, mit den Polarisationsfunktionen der triple- ζ +ppdf Variante

1	p		1	p
0.180000000	1.0000000		0.060000000	1.0000000
1	d		1	f
0.100000000	1.0000000		1.598000000	1.0000000

versehen oder derart verändert, dass der Bereich der Polarisationsfunktionen den gleichen Aufbau besitzt. Die SV-, DZ- und TZVP-Basis wurden mit dem kompletten Satz an zusätzlichen Polarisationsfunktionen versehen, um eine genügende Polarisation der Orbitale zu gewährleisten. Die spezialisierte DZ- und QZVP-Basis wurden mit der flachen d-Funktion erweitert. Die Ergebnisse dieser Rechnungen wurden schließlich erneut mit denen der Referenzbasis verglichen, siehe Abb. 5.23-5.27.

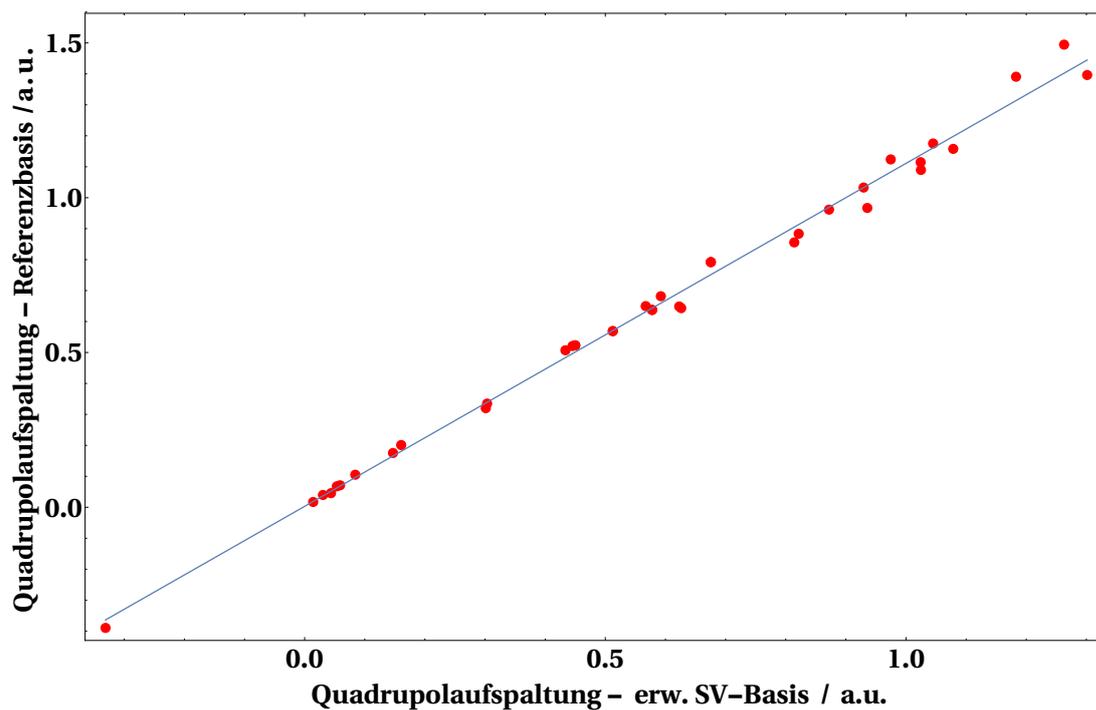


Abb. 5.23.: Übereinstimmung der Referenz mit der erweiterten SV-Basis.

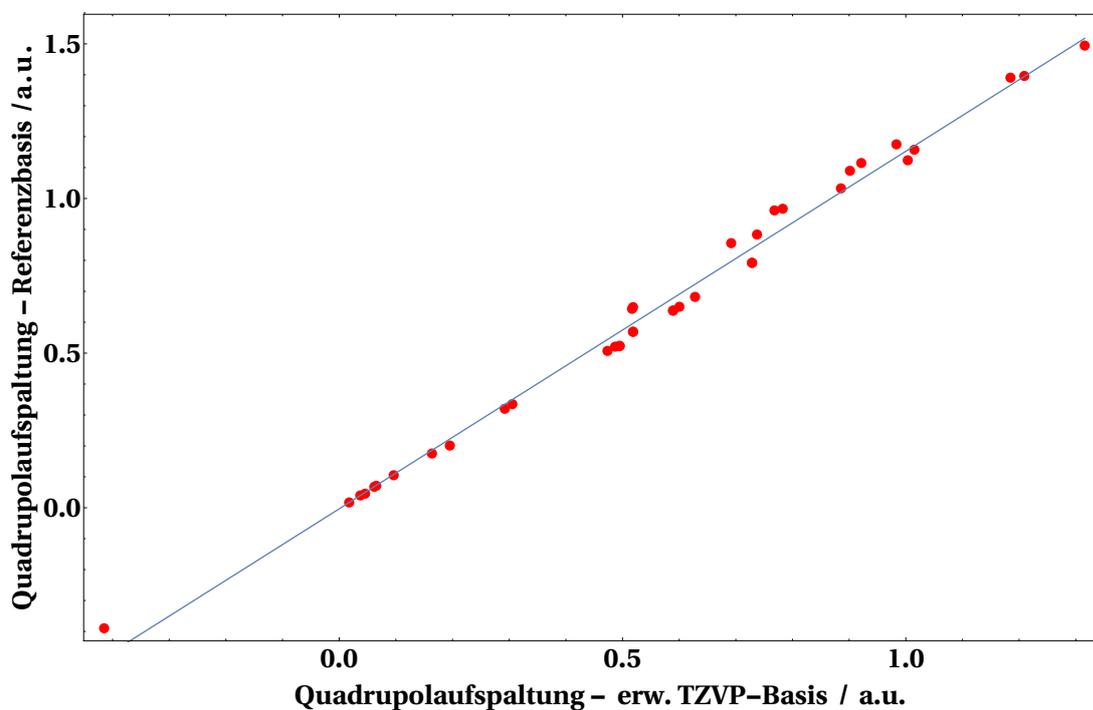


Abb. 5.24.: Übereinstimmung der Referenz mit der erweiterten TZVP-Basis.

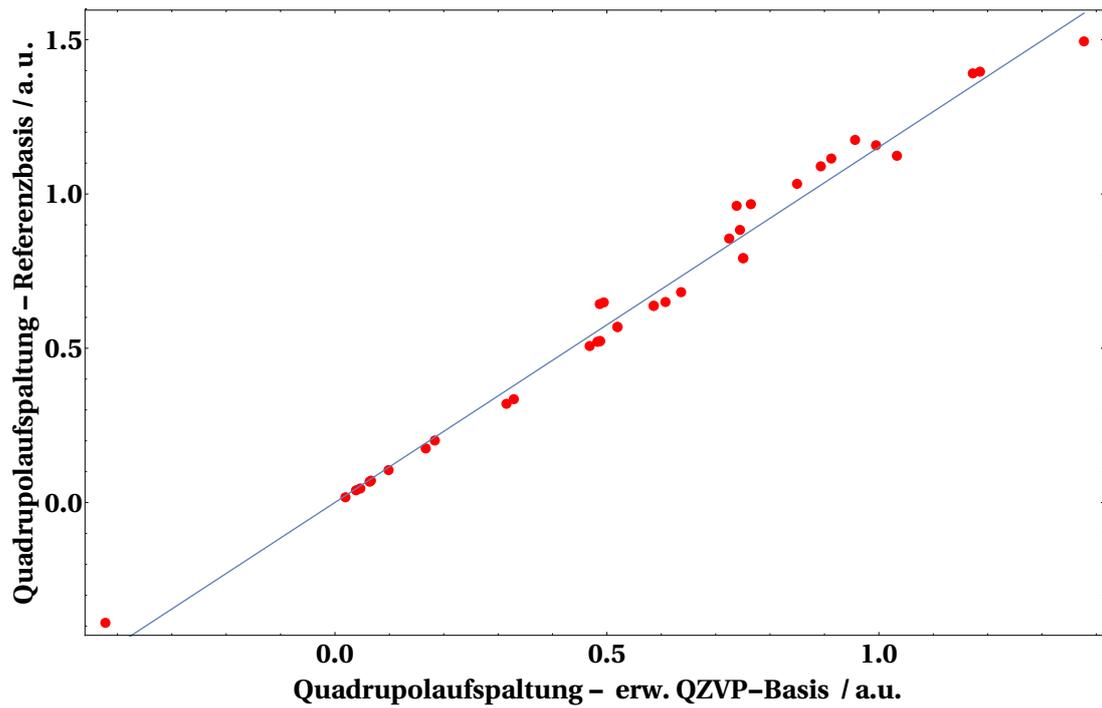


Abb. 5.25.: Übereinstimmung der Referenz mit der erweiterten QZVP-Basis.

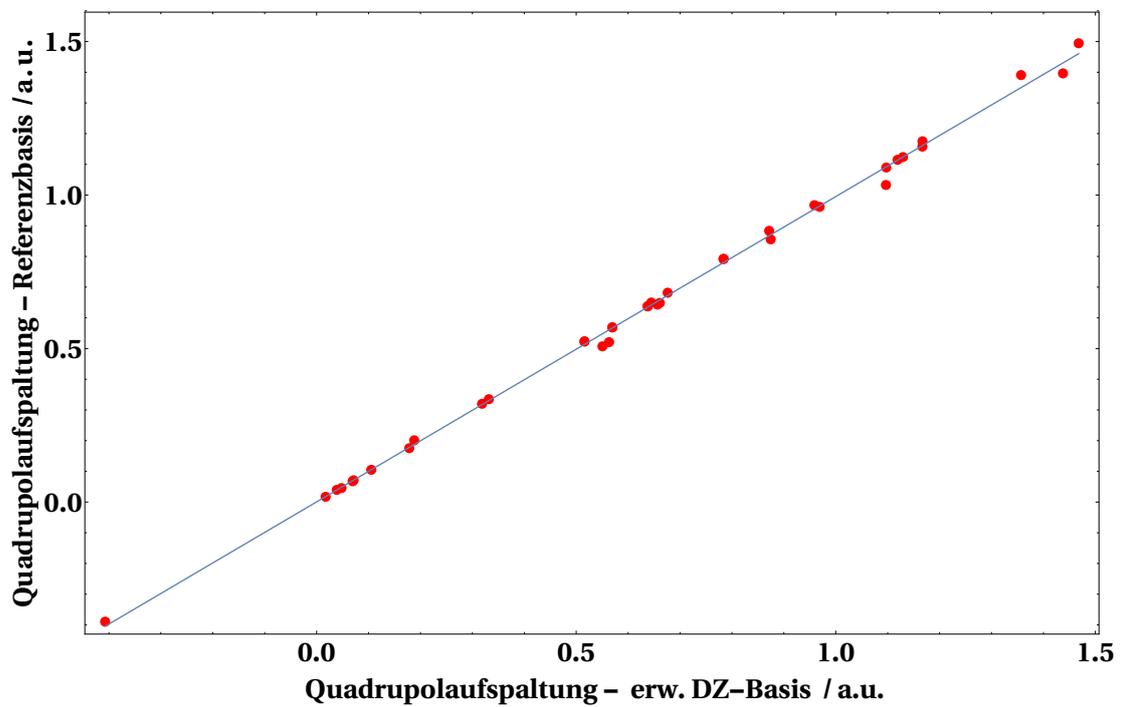


Abb. 5.26.: Übereinstimmung der Referenz mit der erweiterten DZ-Basis.

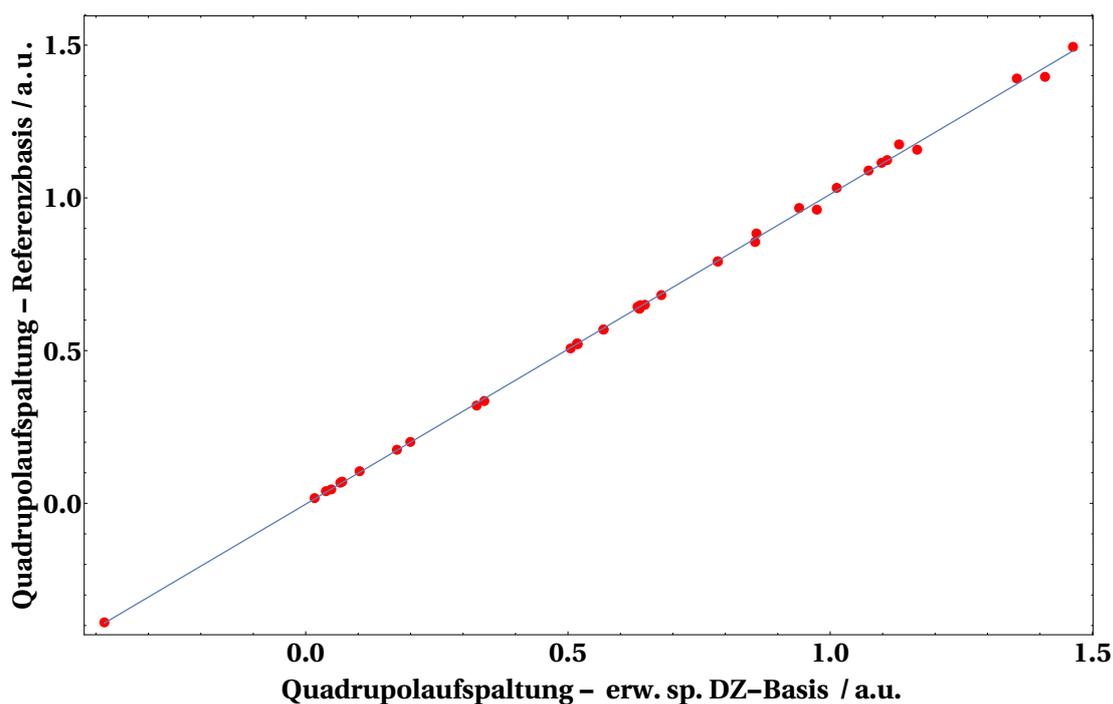


Abb. 5.27.: Übereinstimmung der Referenz mit der erweiterten sp. DZ-Basis.

Tab. 5.24.: Übereinstimmung unter Verwendung der erweiterten Basissätze

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	1.82	2.78	2.09	0.97	0.58
Mttl. abs. Abw.	0.96	1.26	0.99	0.54	0.32
Max. Abw.	4.89	5.88	4.97	3.10	1.64
			[%]		

Die Ergebnisse dieser Anpassungen zeigen eine weitaus bessere Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Referenzbasis. Alle Basissätze profitieren erheblich von der Erweiterung des Polarisationsbereichs mit den erwähnten Funktionen. Die Auswirkungen der zusätzlichen Polarisationsfunktionen werden deutlich sichtbar, wenn man sich die unterschiedlichen Elektronendichten wie in den Abbildungen 5.28-5.33 grafisch betrachtet. Beispielhaft für das Molekül DEBWEM ($[\text{FeCl}_4]^{2-}$), welches die größten Abweichungen verursachte, wurden dazu Grafiken sowohl

für die Basissätze DZ und sp. DZ, die erweiterten Basissätze DZ und sp. DZ, als auch für die triple- ζ +ppdf und die Referenzbasis angefertigt und einander gegenübergestellt.

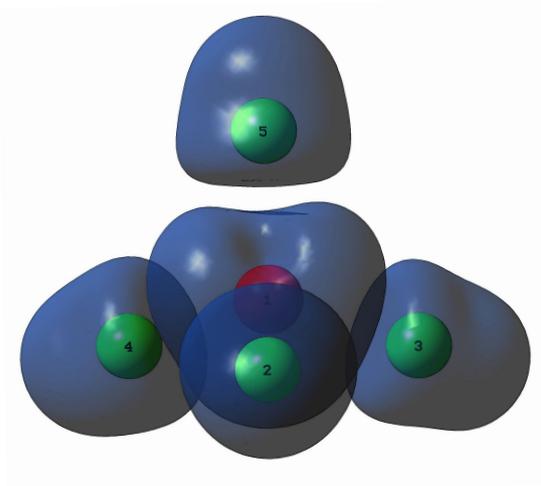


Abb. 5.28.: Elektronendichte unter Nutzung der DZ-Basis.

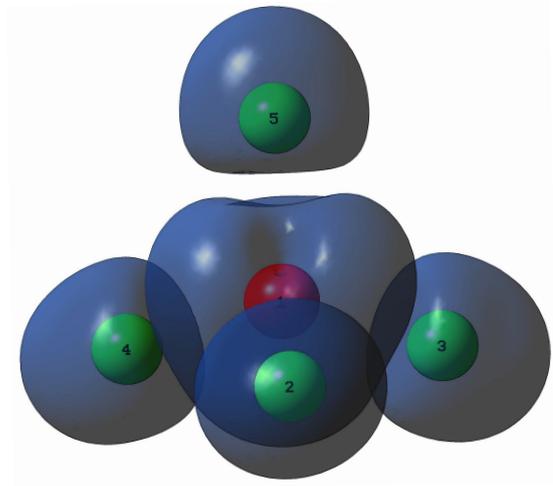


Abb. 5.29.: Elektronendichte unter Nutzung der sp. DZ-Basis.

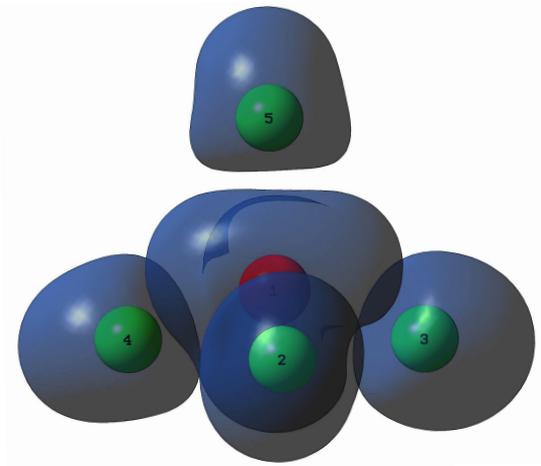


Abb. 5.30.: Elektronendichte unter Nutzung der erweiterten DZ-Basis.

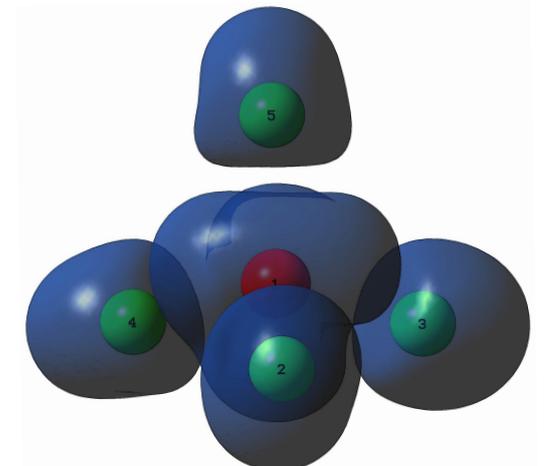


Abb. 5.31.: Elektronendichte unter Nutzung der erweiterten sp. DZ-Basis.

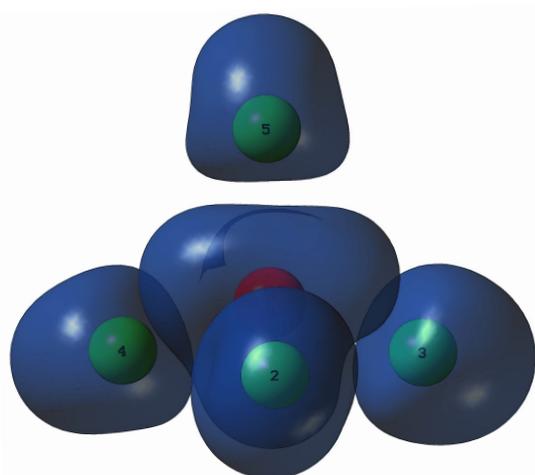


Abb. 5.32.: Elektronendichte unter Nutzung der triple- ζ +ppdf-Basis.

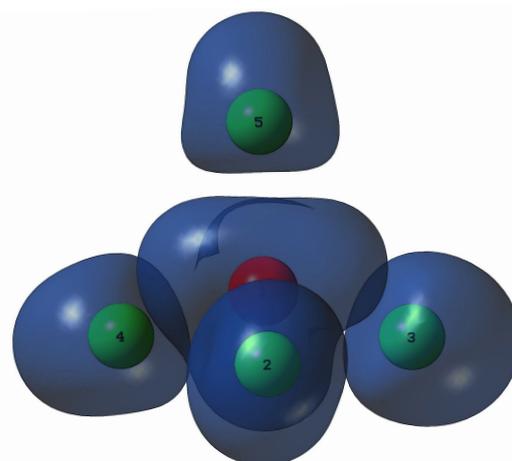


Abb. 5.33.: Elektronendichte unter Nutzung der Referenzbasis.

Beim Vergleich der verschiedenen Grafiken zeigen sich klare Unterschiede in der Form der Elektronendichten, die sich bei der Verwendung der verschiedenen Basissätze ergeben. Alle Elektronendichten zeigen eine asymmetrische Verformung bezogen auf die Kugelsymmetrie, welche auf der Besetzung der d-Orbitale des tetraedrisch koordinierten Komplexes beruht, welcher im Quintett Zustand vorliegt und somit drei Elektronen in den e_g -Orbitalen lokalisiert. Die Unterschiede der Deformationen sind deutlich erkennbar. Besitzen die Elektronendichten beim Verwenden der ursprünglichen DZ oder spezialisierten DZ-Basis noch ein eher herzförmiges Profil, nimmt die Deformation bei den erweiterten Basen deutlich zu. Die Form der Elektronendichte wird speziell an den Positionen der Liganden Nummer Drei und Vier verstärkt eingedrückt, während sie zum Liganden Fünf hin zunehmend abflacht. Diese Veränderungen bedingen eine höhere Abweichung von der Kugelsymmetrie und damit höhere Werte der Quadrupolaufspaltung. Dies wiederum begleicht die zu geringen Werte der berechneten Quadrupolaufspaltung und führt damit zum Verschwinden der Ausreißer.

Die Elektronendichten der erweiterten Basen und der voll polarisierten triple- ζ -Basis zeigen eine sehr hohe Übereinstimmung mit der Referenz. Dies belegt, dass durch die vollständige Sättigung der Basis mit Polarisierungsfunktionen die korrekte Darstellung der Elektronendichten am Eisenzentrum erreicht werden kann. Die hohe Übereinstimmung sowohl der Gestalt der Elektronendichten, als auch der Auftragungen von Referenz- und Testbasis zeigen, dass der Grad der Besetzung und die lückenlose geometrische Reihung der Polarisationsfunktionen

den entscheidenden Beitrag zur exakten Berechnung der Quadrupolaufspaltung liefern.

Man beachte, dass der Fall eines perfekten Tetraeders mit einer d^6 high-spin-Besetzung zur räumlichen Entartung der e_g -Orbitale führt und sich die unterschiedliche Besetzung des e_g -Orbitals auf die Ergebnisse auswirken kann. Die Kristallstruktur des Moleküls DEBWEM weicht zwar leicht von der Struktur eines perfekten Tetraeders ab, was vor allem einem um 118° vergrößerten und einem um 103° verringerten Tetraederwinkel geschuldet ist. Um dennoch sicherzugehen, dass die aufgetretenen Abweichungen der Testbasen von der Referenz nicht durch die unterschiedliche Besetzung des e_g Orbitals hervorgerufen wurde, wurden für sämtlichen Basissätze das oberste mit einem beta-Elektron besetzte Orbital als Spindichteplot visualisiert und diese Grafiken untereinander verglichen. Es kann mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass in allen Fällen das gleiche Orbital besetzt wurde, wodurch das Auftreten der Abweichungen aufgrund der räumlichen Entartung ausgeschlossen werden kann.

Orbitalbeitrag zur Quadrupolaufspaltung ΔE_Q

Um die unterschiedlichen Auswirkungen der untersuchten Basissätze noch genauer zu bewerten, wurden für zehn Vertreter der Testmoleküle die Ergebnisse der Orbitalbeiträge ausgewertet und sowohl grafisch als auch tabellarisch wiedergegeben.

Diese zehn Moleküle sind durch ein Kürzel einer Komplexklasse zuordenbar, welches die Komplexgeometrie, die Ladung des Eisenzentrums und den Spinzustand definiert. Die Komplexgeometrien umfassen oktaedrische (O), tetraedrische (T) und quadratisch pyramidale (QP) Strukturen. Das oktaedrische, zweifach oxidierte und im low-spin-Zustand vorliegende Molekül CEJEV wird demnach mit dem Kürzel O2L versehen.

Die Moleküle wurden nach der Oxidationszahl des Eisenzentrums geordnet, beginnend mit vier Vertretern der zweifach oxidierten Spezies, darauf folgend vier Vertreter der dreifach oxidierten und abschließend die beiden Moleküle der vierfach oxidierten Eisenspezies. Innerhalb der jeweiligen Gruppen sind die Moleküle nach der Symmetrie der Valenzschale geordnet. Das oktaedrisch koordinierte Molekül CEJYEV (O2L), als Vertreter der zweifach positiven Varianten, liegt im low-spin-Zustand vor. Demnach sind die t_{2g} -Orbitale dieses Komplexes voll gefüllt und die umgebende Elektronenhülle ist sehr symmetrisch um das Zentralion verteilt. Das tetraedrische Molekül DEBWEM (T2H) dagegen liegt im high-spin-Fall vor, wo-

durch das e_g -Orbital ein einzelnes beta-spin Elektron enthält. Die Elektronendichte weicht daher stark von der Kugelsymmetrie ab.

Die Elektronenbesetzung einer Gruppe von Orbitalen und die daraus resultierende Form der Elektronendichte dieser Gruppe bestimmen den Beitrag der Orbitale zur Quadrupolaufspaltung. Im Fall einer voll oder halb besetzten Schale, beispielsweise bei einer high-spin d^5 oder einer low-spin d^6 Besetzung, weichen die Orbitale zwar von der sphärischen Form ab, sind jedoch stark kubisch, wodurch kein Quadrupolmoment auftritt. Dennoch reicht eine nur geringfügige Abweichung der Komplexgeometrie von der Idealgeometrie aus, um das Auftreten betragsmäßig kleiner Quadrupolaufspaltungen zu verursachen. Die Quadrupolaufspaltung solcher Eisenkomplexe besitzt kaum einen Anteil an reinem d-Orbital und wird vom Beitrag des p-Orbitals überwogen. d-Orbitale wirken sich nur in Kombination mit s- und p-Orbitalen aus. Bei einer ungleichmäßigen Besetzung der Orbitale schlägt sich der Einfluss der d-Orbitale naturgemäß sehr viel stärker nieder, als bei Komplexen mit höherer Symmetrie der Elektronenverteilung. In einem solchen Fall ergeben sich sehr große Anteile des reinen d-Orbitals und die Beiträge der s- und p-Orbitale fallen stark ab. Das Muster der Aufspaltung kann demnach nicht nur genutzt werden, um über den Einfluss der Orbitale die Notwendigkeit der zugehörigen Basisfunktionen zu deuten, sondern ebenfalls zur Identifikation der Komplexe dienen.

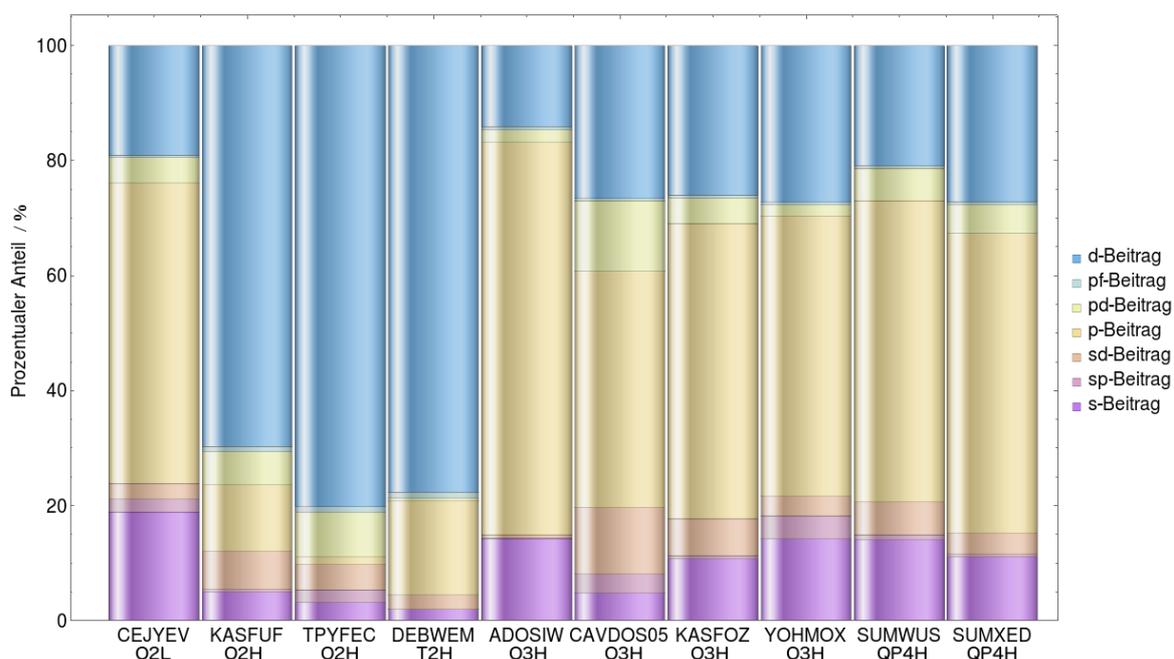


Abb. 5.34.: Anteilige Orbitalbeiträge unter Verwendung der triple- ζ +ppdf-Basis mit B3-LYP.

Tab. 5.25.: Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP mit triple- ζ +ppdf-Basis

Moleküle	Orbitalkombinationen									
	s	sp	sd	sf	p	pd	pf	d	df	f
CEJYEV	18.91	2.24	2.71	0.01	52.26	4.35	0.48	19.04	0.00	0.00
KASFUF	5.02	0.43	6.58	0.01	11.54	5.80	0.93	69.69	0.00	0.00
TPYFEC	3.14	2.27	4.40	0.01	1.28	7.69	1.11	80.10	0.00	0.00
DEBWEM	1.99	0.03	2.48	0.00	16.37	0.43	1.10	77.59	0.00	0.00
ADOSIW	14.31	0.13	0.50	0.01	68.20	2.18	0.56	14.09	0.00	0.00
CAVDOS05	4.84	3.27	11.54	0.02	41.11	12.26	0.41	26.56	0.00	0.00
KASFOZ	10.81	0.53	6.43	0.02	51.27	4.44	0.51	25.99	0.00	0.00
YOYHMOX	14.28	3.97	3.44	0.01	48.67	1.93	0.48	27.22	0.00	0.00
SUMWUS	13.99	0.96	5.75	0.01	52.33	5.58	0.51	20.87	0.00	0.00
SUMXED	11.02	0.52	3.68	0.01	52.12	5.00	0.53	27.12	0.00	0.00

%

Die Grafik 5.34 und Tabelle 5.25 beinhalten die Anteile der verschiedenen Orbitale für die zehn ausgewählten Vertreter der Eisenkomplexe unter Verwendung der triple- ζ +ppdf-Basis. Die Grafik zeigt nur Beiträge, welche größer 0.1 Prozent des Gesamtwerts sind. Dadurch entfallen die Beiträge von Funktionen wie der f-Funktion zu Orbitalen mit reinem als auch anteiligem f-Charakter. Die Ergebnisse der Orbitalbeiträge für sämtliche Basissätze unter Verwendung des klassischen B3-LYP Funktionals finden sich im Anhangkapitel B.5.

Es gilt zu beachten, dass die gezeigten Daten den prozentualen Anteil der Funktionen an der Quadrupolaufspaltung des individuellen Komplexes wiedergeben. Der tatsächliche Betrag des einzelnen Orbitals kann allerdings von dieser Darstellung abweichen, da er davon abhängig ist, ob ein Molekül eine hohe oder niedrige Quadrupolaufspaltung besitzt. Komplexe mit kleiner Quadrupolaufspaltung besitzen Orbitalbeiträge, die insgesamt niedrig ausfallen oder sich gegenseitig kompensieren. Komplexe mit großer Quadrupolaufspaltung dagegen besitzen große Orbitalbeiträge. Ein Vergleich der prozentualen Orbitalbeiträge berücksichtigt diese Effekte nicht, sondern konzentriert sich nur auf den Anteil des einzelnen Orbitals im jeweiligen Komplex, unabhängig von der Größe des Gesamtergebnisses.

Die Ausgabe der Daten innerhalb der Datei `QSorbcon` beinhalten daher ebenfalls die Werte der Orbitalbeiträge zur Quadrupolaufspaltung und die zugehörigen Asymmetrieparameter. Dadurch lassen sich die Orbitalbeiträge der zehn Eisenkomplexe als solche direkt miteinander vergleichen. Diese Teilbeiträge können unterschiedliche Vorzeichen besitzen. Ein unterschiedliches Vorzeichen bedeutet eine Verzerrung der Symmetrie in verschiedene Raumrichtungen bezogen auf die Vorzugsachse des EFG-Tensors. Orbitale mit unterschiedlichen Vorzeichen stehen daher in Konkurrenz zueinander. Ergeben diese Orbitale gleich große Beiträge, entspricht dies einer gleichmäßigen Veränderung der Symmetrie der Elektronendichte. Ein solcher Fall führt zu einer Quadrupolaufspaltung von Null.

Grafik 5.35 beinhaltet die Werte der Quadrupolaufspaltung der verschiedenen Orbitale für die zehn ausgewählten Eisenkomplexe. Die Größe und Verteilung der Aufspaltung lässt die Zuordnung des Komplexes zu einer Klasse von Komplexen zu und gleichzeitig die Beschaffenheit des Komplexes erkennen.

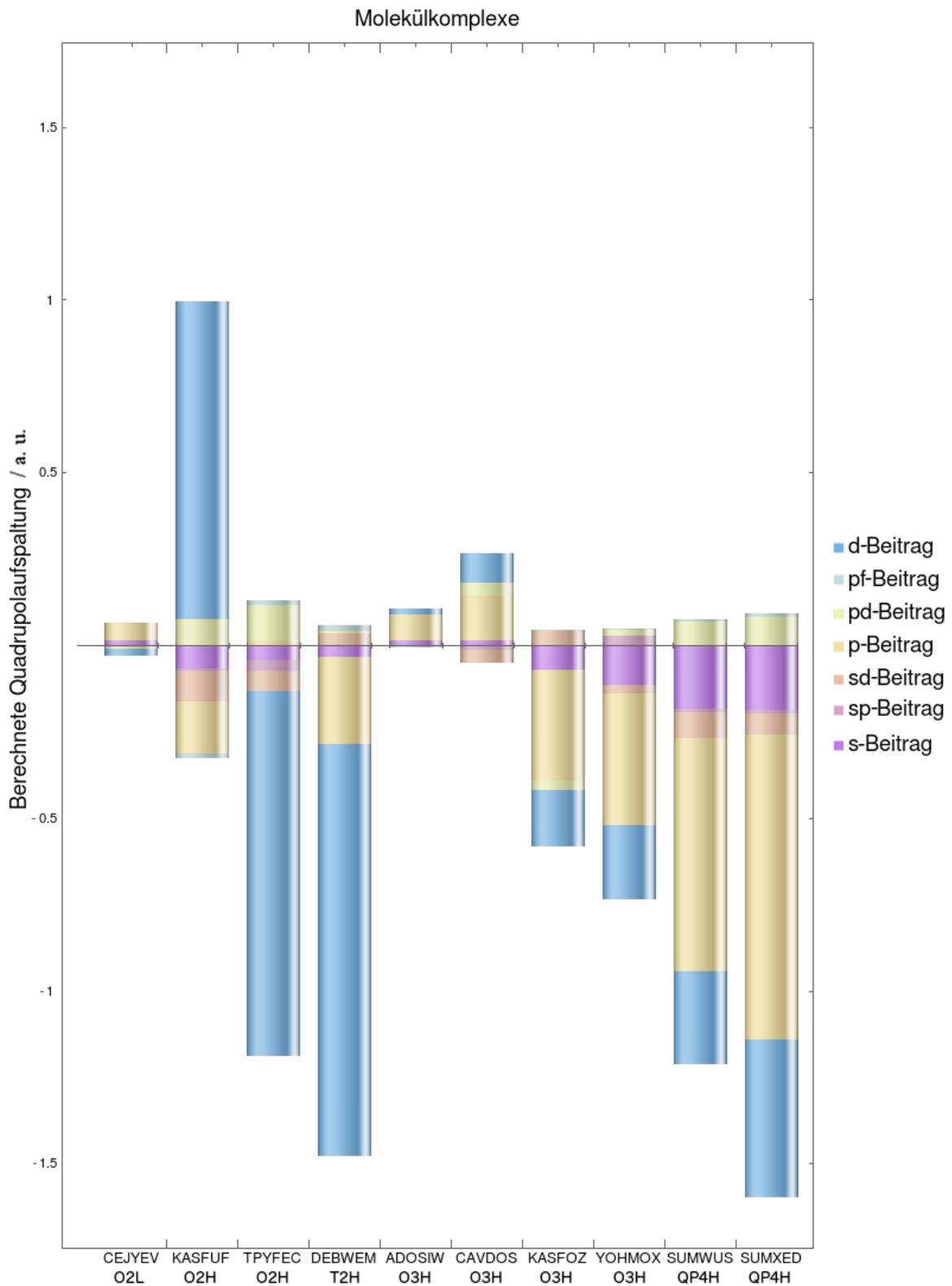


Abb. 5.35.: Orbitalbeiträge unter Verwendung der triple- ζ +ppdf-Basis mit B3-LYP.

Mit Hilfe der Ausgabe der einzelnen Orbitalbeiträge lässt sich die Basissatzabhängigkeit durch den Wert der Orbitale am individuellen Molekül differenziert bewerten. Anhand des Aufspaltungsmusters kann im Vergleich zu dem Muster der Referenzbasis erörtert werden, an welcher Stelle die jeweilige Basis ungenügend aufgestellt ist. Am Molekül DEBWEM ($[\text{FeCl}_4]^{2-}$), welches die größten Ausreißer innerhalb der Rechnungen mit DZ- oder sp. DZ-Basis verursachte, soll dies nun veranschaulicht werden.

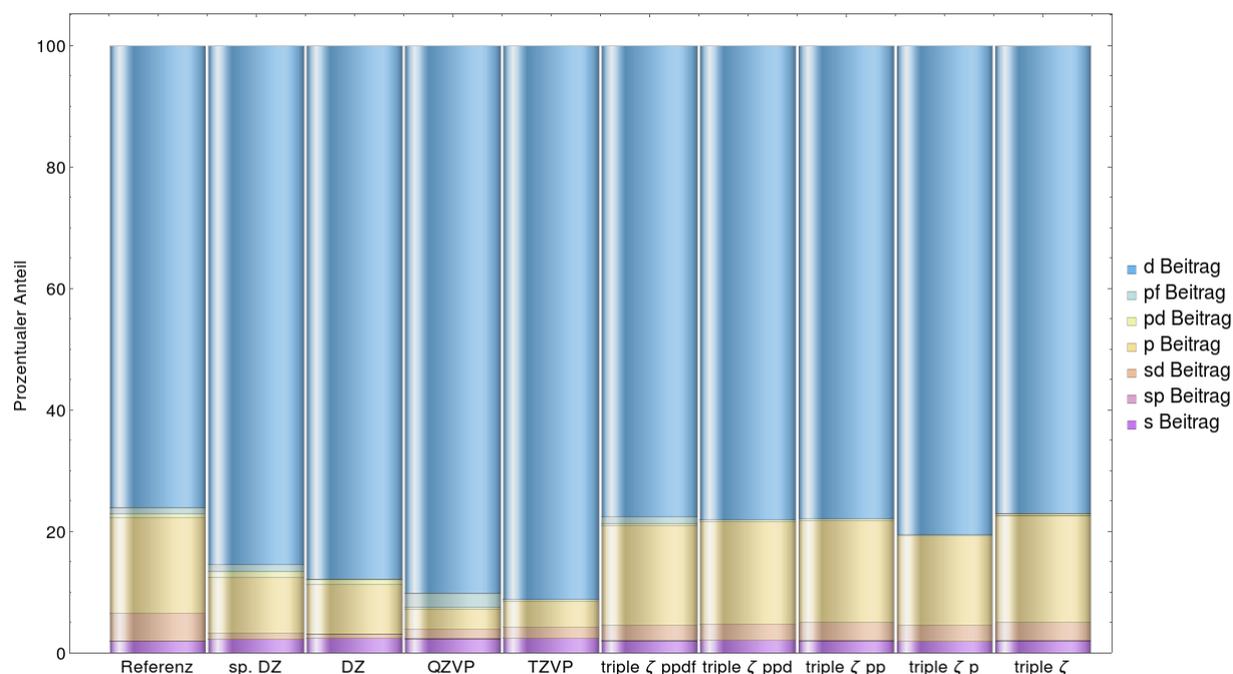


Abb. 5.36.: Orbitalbeiträge zum Molekül DEBWEM (T2H) für die Testbasissätze.

Der Vergleich der Ergebnisse für die verschiedenen Basisfunktionen zeigt, dass die triple- ζ -Varianten eine sehr gute Übereinstimmung mit der Referenzbasis besitzen. Diese Übereinstimmung verbessert sich noch weiter, je weiter die Basis mit zusätzlichen Polarisationsfunktionen besetzt ist. Die Basissätze DZ, sp. DZ, TZVP und QZVP zeigen eine zu hohe Ausprägung des reinen d-Beitrags und einen zu geringen Einfluss des p Beitrags. Diese hohe Ausprägung lässt sich auf verschiedene Weisen erklären.

Der Bereich der Polarisationsfunktionen ist bei der DZ und sp. DZ viel zu schwach besetzt. Dadurch fehlt es den Basissätzen an der notwendigen Flexibilität zur Darstellung des Valenzbereich, insbesondere bei der korrekten Wiedergabe

der Form der Elektronendichte. Dieser Effekt lässt sich auch bei der TZVP-Basis beobachten. Die QZVP-Basis hingegen verfügt über eine hohe Zahl an Funktionen im Polarisationsbereich der Basis. Allein durch die Polarisationsfunktionen lassen sich die Abweichungen demnach nicht erklären.

Eine genauere Untersuchung zeigt, dass sowohl die TZVP- als auch die QZVP-Basis, im Gegensatz zu den restlichen Basissätzen, den Bereich der p-Funktionen durch ihre split-valence-Eigenschaft nur ungenügend abdecken. Die Behandlung der Rumpforbitale durch die minimale Basis führt zur ungenügenden Besetzung der p-Funktionen im Bereich der äußeren Rumpforbitale. Eine Erweiterung der beiden Basen mit zusätzlichen Basisfunktionen

1	p		1	p
9.9502863169	1.0000000		5.2675731722	1.0000000
1	p		1	p
2.7348919350	1.0000000		1.3863254255	1.0000000

ist daher angebracht, um diesen Mangel zu beheben. Die Grafik 5.37 beinhaltet die Ergebnisse der Orbitalbeiträge für die erweiterten Basissätze.

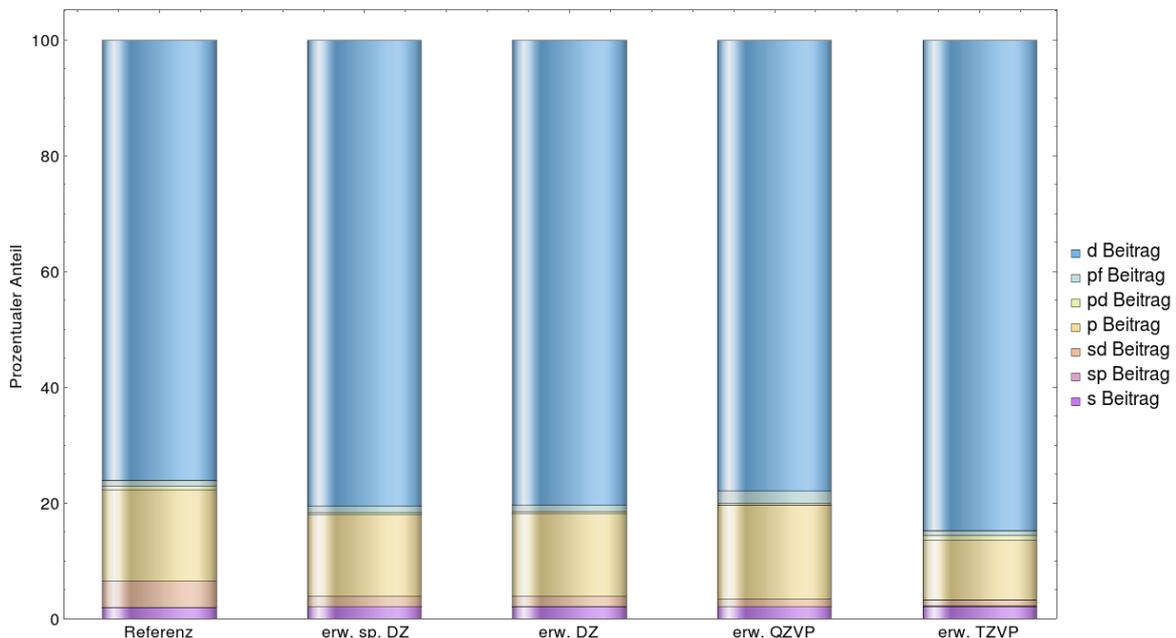


Abb. 5.37.: Orbitalbeiträge zum Molekül DEBWEM (T2H) für die erweiterten Basissätze.

Infolge der besseren Übereinstimmung der Orbitalbeiträge zwischen der Referenzbasis und den Basissätzen TZVP und QZVP wurden die Rechnungen an sämtlichen Komplexen mit den zusätzlichen p-Funktionen wiederholt und die

Übereinstimmung dieser Ergebnisse mit denen der Referenzbasis bewertet. Die Abbildungen 5.38-5.39 und Tabelle 5.26 beinhalten diese Ergebnisse.

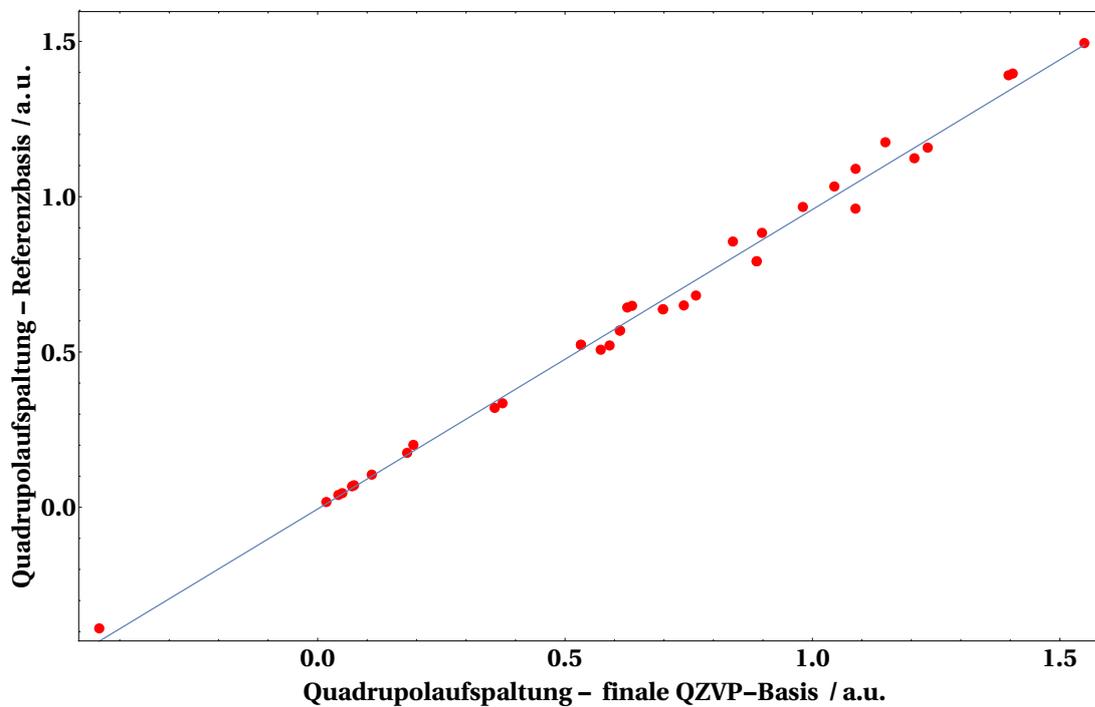


Abb. 5.38.: Übereinstimmung der Referenz mit der erweiterten QZVP-Basis.

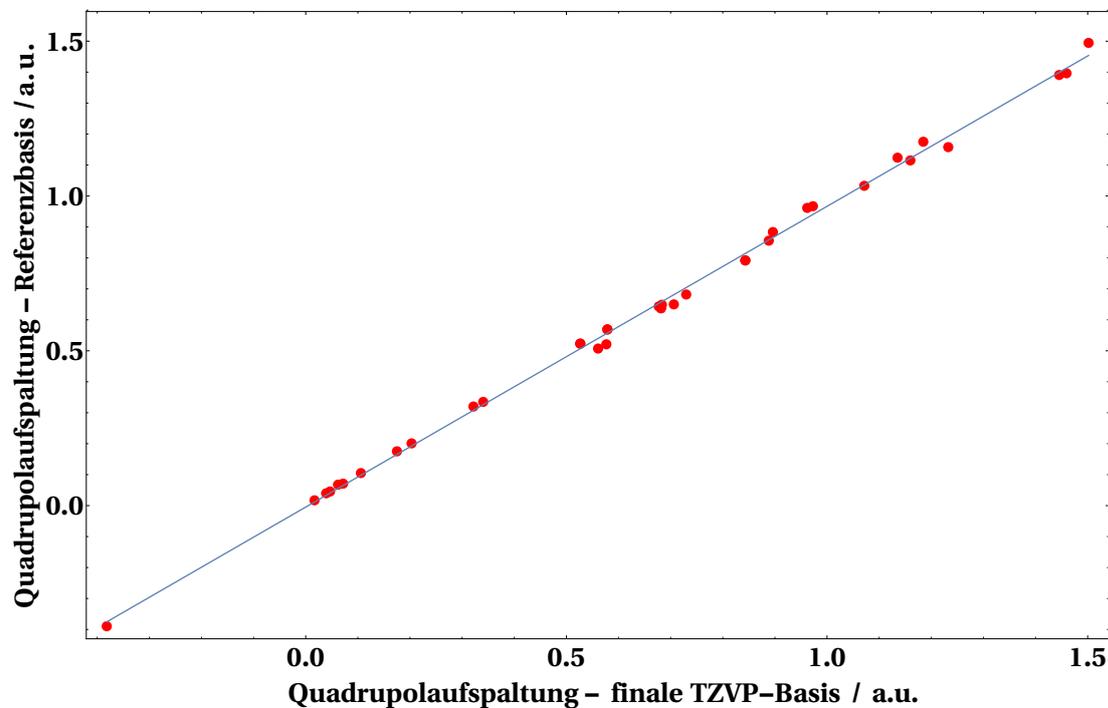


Abb. 5.39.: Übereinstimmung der Referenz mit der erweiterten TZVP-Basis.

Tab. 5.26.: Übereinstimmung mit der Referenz unter Verwendung der erweiterten Basissätze

Kriterium	Basissätze					
	TZVP	TZVP erw.	TZVP final	QZVP	QZVP erw.	QZVP final
Quadr. Mittel	3.29	2.78	1.04	4.26	2.09	1.97
Mttl. abs. Abw.	1.46	1.26	0.45	1.66	0.99	0.92
Max. Abw.	15.39	5.88	2.15	16.57	4.97	4.30
	[%]					

Die Analyse der Daten zeigt, dass durch Hinzufügen der p-Funktionen das Streuverhalten der Ergebnisse noch weiter verbessert wurde und belegt damit die Bedeutsamkeit der p-Funktionen zur Berechnung der Quadrupolaufspaltung. Auch bei den p-Funktionen muss die geometrische Reihe derart aufgebaut sein, dass größere Lücken innerhalb der Exponenten nicht auftreten. Die lückenlose geometrische Reihe garantiert somit eine hohe Übereinstimmung mit dem Basissatzlimit.

Zu klären ist schließlich, welche Wirkung die zusätzlichen p-Funktionen innerhalb der Basis haben. Anhand der Höhe des Exponenten der Basisfunktionen lassen sich diese auf den äußeren Bereich der Rumpforbitale, sprich den 3p-Bereich, einordnen. Dabei kommt die Frage auf, ob diese die Flexibilität des 3p-Bereichs erhöhen und diesem damit erlauben, sich besser deformieren zu können, oder ob sie als Polarisationsfunktionen des 2s-Bereichs dienen.

Um diese Unklarheit zu beseitigen, wurde ein numerisches Experiment vorgenommen, in welchem die Orbitalanteile an der Quadrupolaufspaltung einzelner Rumpforbitale ermittelt wurden. Von Interesse waren die Rumpforbitale des Eisenzentrums und die Basissatzabhängigkeit dieser Orbitale. Tabelle 5.27 enthält die Daten der Rumpforbitalbeiträge für die Referenz und die mit p-Funktionen erweiterten Basissätze und vergleicht sie mit den ursprünglichen Basissätzen.

Tab. 5.27.: Orbitalbeiträge der Eisenrumpforbitale

Basis	Eisenorbitale									
	1 s		2 s		2 p		3 s		3 p	
	FK	$\Delta E_Q(\text{ber.})$	FK	$\Delta E_Q(\text{ber.})$	FK	$\Delta E_Q(\text{ber.})$	FK	$\Delta E_Q(\text{ber.})$	FK	$\Delta E_Q(\text{ber.})$
Referenz	sd	0.02631	sd	0.03974	p	0.21442	sd	0.01392	p	-0.11082
	—	—	—	—	—	—	d	0.0003	pf	0.01644
QZVP	sd	-0.00024	sd	-0.01811	p	0.04745	sd	0.00525	p	-0.17888
	—	—	—	—	pf	-0.00733	d	0.00037	pf	-0.02378
erw. QZVP	sd	-0.00025	sd	-0.01816	p	0.20919	sd	0.00525	p	-0.10690
	—	—	—	—	pf	-0.00742	d	0.00037	pf	-0.02382
TZVP	sd	0.00050	sd	-0.01913	p	0.06192	sd	0.00175	p	-0.21058
	—	—	—	—	sp	-0.00011	d	0.00044	—	—
erw. TZVP	sd	0.00050	sd	-0.01916	p	0.23207	sd	0.00176	p	-0.11927

FK : Funktionskombination

Die Ergebnisse zeigen, dass der Beitrag des 1s-, 2s und 3s-Orbitals der Referenzbasis gegenüber den Testbasen sehr viel größer ist. Dies lässt sich auf die steilen d-Funktionen der Referenzbasis zurückführen, welche bis in die tiefen Rumpforbitale hineinreichen und die inneren s-Orbitale beeinflussen.

Die zusätzlich hinzugefügten p-Funktionen zeigen in den inneren s-Orbitalen keine Auswirkung. Sie schlagen sich in den Ergebnissen des 2p- und 3p-Beitrags nieder. Der Vergleich der ursprünglichen mit den erweiterten Testbasen zeigt eine Angleichung der Beiträge der mit den p-Funktionen erweiterten Basen an den Wert der Referenzbasis und begründet damit die einhergehende bessere Übereinstimmung der Rechnungen. Die zusätzlichen p-Funktionen dienen somit zur optimierten Beschreibung der p-Rumpforbitale und nicht zur Polarisation innerer s-Orbitale. Damit wird belegt, dass die flexible Beschreibung des Rumpfes eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielt. Durch die erhöhte Flexibilität des Rumpfes ist es den dortigen Orbitalen möglich von der Kugelgestalt abzuweichen und somit zur Quadrupolaufspaltung beizutragen.

Experimentelle Übereinstimmung

Um die Anforderungen an die Basis abschließend bewerten zu können, muss die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten überprüft werden. Die Herangehensweise verläuft analog zur Bestimmung der Übereinstimmung mit den experimentellen Werten der Isomerieverschiebung. Die folgenden Tabellen 5.28-5.31 enthalten die Ergebnisse der Auftragungen der berechneten und experimentellen Werte der Quadrupolaufspaltung für das B3-LYP und das PBE Funktional. Es wurde gezielt darauf verzichtet, die im Kapitel 5.3.1 herausgearbeiteten Mängel der Basissätze zu begleichen, um das Abschneiden der unveränderten Basen im Bezug auf die experimentellen Übereinstimmung zu ermitteln.

Tab. 5.28.: Auftragungsergebnisse mit PBE Funktional: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	10.94	13.22	13.70	12.07	12.28
Mttl. abs. Abw.	5.31	6.56	6.35	5.08	5.45
Max. Abw.	32.06	34.64	34.11	33.24	33.14
			[%]		

Tab. 5.29.: Auftragungsergebnisse mit PBE Funktional: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	11.51	11.63	11.62	11.53	11.65
Mttl. abs. Abw.	5.38	5.54	5.49	5.44	5.52
Max. Abw.	33.60	33.76	33.62	33.20	33.04
			[%]		

Tab. 5.30.: Auftragungsergebnisse mit 20 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	7.71	9.51	10.30	8.39	8.38
Mttl. abs. Abw.	3.92	4.95	5.00	3.81	3.79
Max. Abw.	16.73	22.17	21.30	18.76	18.70
			[%]		

Tab. 5.31.: Auftragungsergebnisse mit 20 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	7.53	7.61	7.55	7.51	7.63
Mttl. abs. Abw.	3.66	3.69	3.72	3.71	3.73
Max. Abw.	19.50	19.77	19.54	19.27	18.82
			[%]		

Da alle Basissätze einen hohen Fokus auf den Valenzbereich des Atoms setzen, schneiden, wie sich aus der guten Übereinstimmung sämtlicher Basen mit der Referenzbasis erahnen lässt, alle Basissätze im Hinblick auf die experimentellen Ergebnisse durchweg ähnlich ab.

Die Vertreter der split-valence-Basissätze TZVP und QZVP schneiden geringfügig schlechter ab als die Basissätze mit voller Qualität aller Orbitale, obwohl man eine Steigerung der Ergebnisse mit zunehmender Größe der Basis erwartet. Die SV-Basis bildet an dieser Stelle eine Ausnahme. Im quadratischen Mittel und der mittleren absoluten Abweichung liegt sie auf dem Niveau der triple- ζ -Varianten und damit deutlich unter den Fehlerwerten der TZVP- und QZVP-Basis. Der auftretende Effekt lässt sich nur durch eine Fehlerkompensation erklären, die sich durch die Grenzen der DFT-Methode ergibt. Die DFT-Methode hat, wie in Kapitel 5.2.1 bereits erklärt, lediglich eine begrenzte Möglichkeit die "wahre" Elektronendichte zu berechnen, wodurch sich interne Fehlerkompensationen ergeben können und sich die

beobachteten besseren Übereinstimmungen der SV-Basis mit den experimentellen Daten erklären lassen.

Unabhängig von diesem Fehler wird deutlich, dass Basen mit voller Beschreibung der Rumpforbitale besser abschneiden als die Vertreter der split-valence-Basissätze. Dies zeigt, dass die Rumpforbitale einen nicht zu unterschätzenden Einfluss auf die Höhe der Quadrupolaufspaltung besitzen.

Dennoch mündet die sp. DZ-Basis in der gleichen Qualität wie die DZ-Basis. Wie schon bei der Berechnung der Isomerieverschiebung erbringt die aufwendig konstruierte und teurere Basis keinen Vorteil, weder beim Fokus auf steile s-Funktionen, welche an dieser Stelle keine Rolle spielen, noch bei der zusätzlichen Erweiterung mit Polarisationsfunktionen.

Der Trend, dass eine gesättigte geometrische Reihung der Polarisationsfunktionen zur Verbesserung der Fehlerwerte führt, bestätigt sich bei der Übereinstimmung mit den experimentellen Daten nicht. Dies liegt erneut an der Grenze der DFT-Methode, welche nicht in der Lage ist, die exakte Gestalt der Elektronendichte zu berechnen.

Daher entscheidet nur der Aspekt der Basengröße und die damit verbundene Dauer der Rechnung über die Wahl der Basis. Da die Dauer einer Rechnung mit der Größe korreliert, sollte diese Wahl hier auf die unveränderte DZ-Basis fallen. Diese erzielt trotz der geringen Größe Ergebnisse, welche sich auf dem Niveau einer triple- oder quadruple- ζ -Basis befinden, skaliert aber deutlich besser in der benötigten Zeit zur auskonvergierten Rechnung.

5.3.2. Funktionalabhängigkeit

Auch bei der Berechnung der Quadrupolaufspaltung zeigt sich eine sehr viel stärkere Abhängigkeit vom verwendeten Funktional als vom verwendeten Basissatz. Die sich ergebenden Fehlerwerte liegen bei der Verwendung des reinen Dichtefunktional PBE um durchschnittlich 50 % höher als beim Hybridfunktional B3-LYP. Um die Abhängigkeit vom verwendeten Funktional genau zu analysieren, wurde der in Kapitel 5.2.2 erläuterte Vorgang wiederholt.

Tab. 5.32.: Experimentelle Übereinstimmung der Rechnungen mit DZ-Basis für verschiedene Funktionale - Teil A

Kriterium	Funktionaltypen					
	PBE	B3-LYP				
		5 % HF	10 % HF	15 % HF	20 % HF	25 % HF
Quadr. Mittel	12.07	10.88	9.91	9.00	8.39	8.05
Mttl. abs. Abw.	5.08	4.24	4.12	3.88	3.81	3.71
Max. Abw.	33.24	30.79	27.58	23.66	18.76	14.93
	[%]					

Tab. 5.33.: Experimentelle Übereinstimmung der Rechnungen mit DZ-Basis für verschiedene Funktionale - Teil B

Kriterium	Funktionaltypen						
	B3-LYP						
	30% HF	35% HF	40% HF	45% HF	50% HF	55% HF	60% HF
Quadr. Mittel	6.93	7.80	7.41	7.34	7.40	7.42	7.60
Mttl. abs. Abw.	3.46	3.56	3.46	3.38	3.39	3.36	3.45
Max. Abw.	13.43	16.34	14.89	16.81	18.58	20.49	22.17
	[%]						

Die Tabellen 5.32 und 5.33 zeigen, dass die Verwendung des reinen Dichtefunktionals PBE die höchsten Fehlerabweichungen in allen Qualitätskriterien ergibt. Manipuliert man das B3-LYP Funktional derart, dass es einen geringen Anteil an exaktem Austausch beinhaltet, liegen die Ergebnisse nahe an denen des PBE Funktionals. Eine schrittweise Erhöhung des Anteils an exaktem Austausch führt zu einer drastischen Verbesserung der Ergebnisse und erreicht ihr Minimum bei einem Anteil von 30 %. Erhöht man den Anteil weiter, wachsen die Abweichungen wieder, allerdings nicht in dem Maß, indem sie zuvor abgefallen sind. Die folgenden Grafiken 5.40-5.42 illustrieren den Verlauf der Abweichungen in Abhängigkeit vom verwendeten Funktional und dessen Anteil an exaktem Austausch.

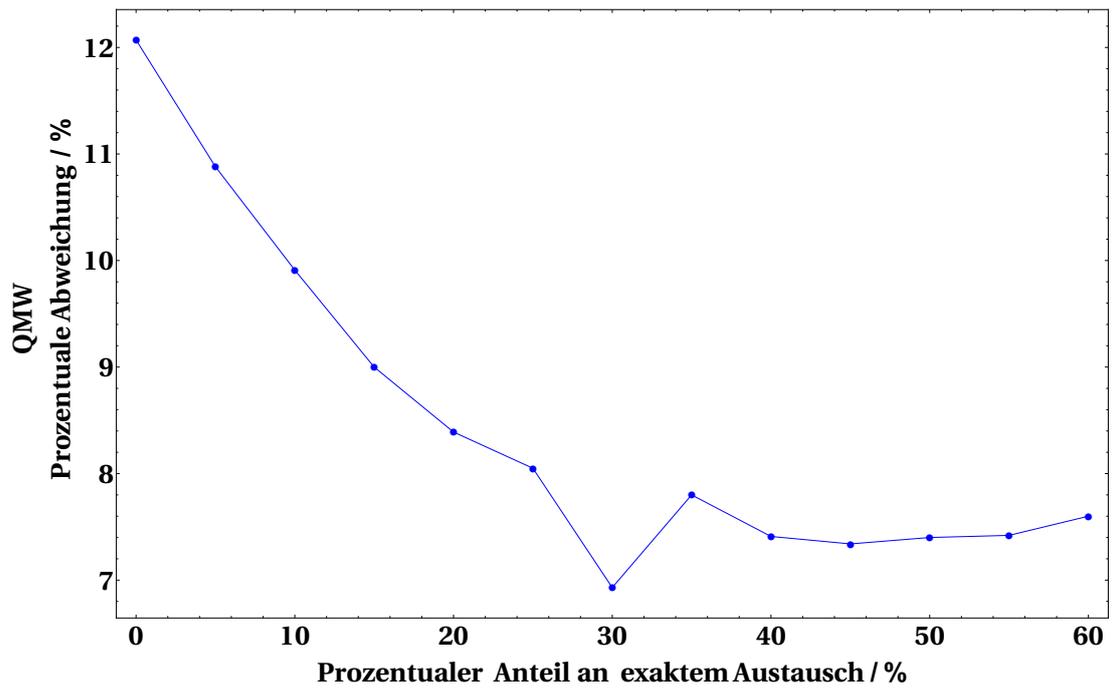


Abb. 5.40.: Quadratischer Mittelwert für die Variation von Funktionalen mit DZ-Basis.

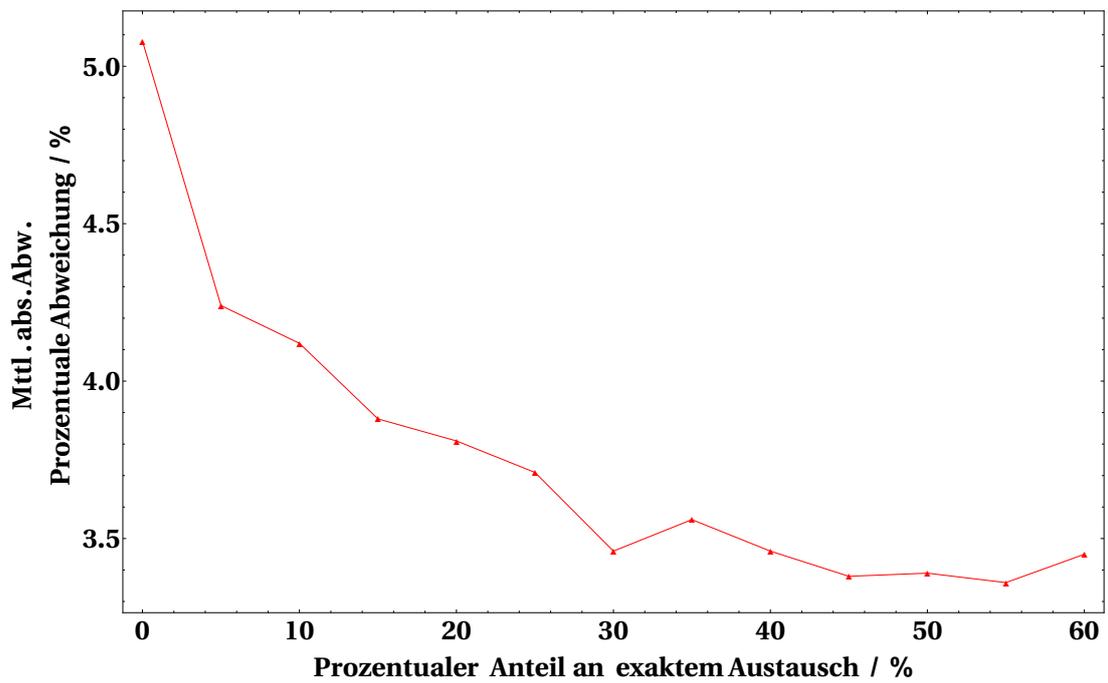


Abb. 5.41.: Mittlere absolute Abweichung für die Variation von Funktionalen mit DZ-Basis.

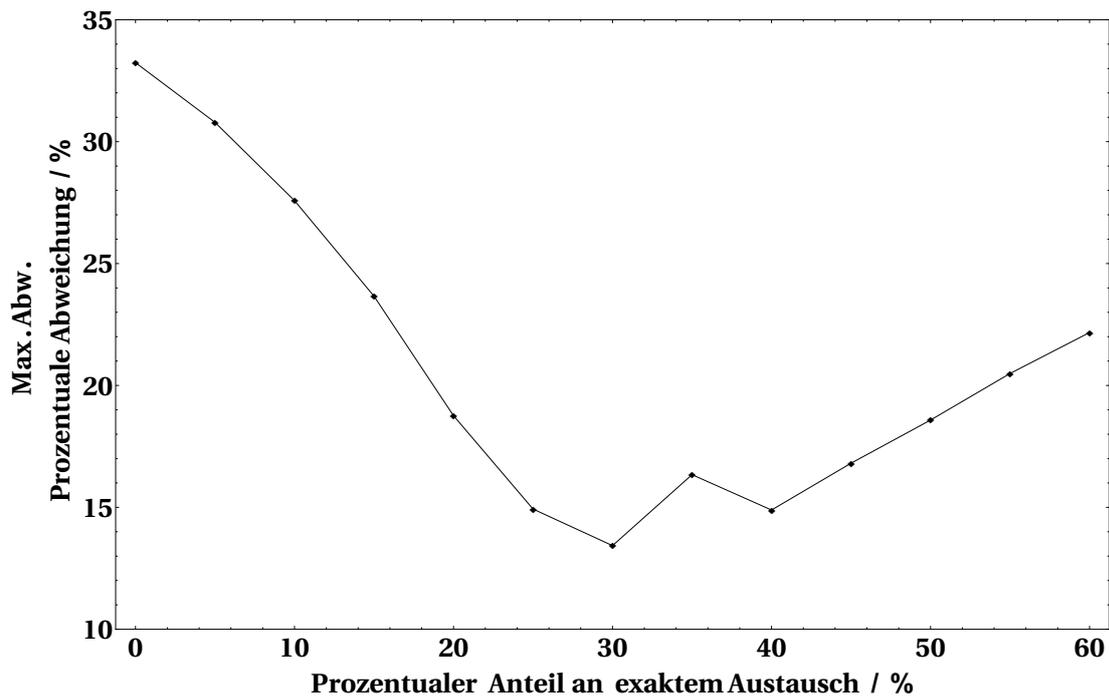


Abb. 5.42.: Maximale Abweichung für die Variation von Funktionalen mit DZ-Basis.

Zwischenfazit zur Quadrupolaufspaltung

Es konnte gezeigt werden, dass die Verwendung von echten triple- ζ -Basissätzen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Referenzbasis [25s17p9d1f] liefert. Generell schneiden die Basissätze mit minimaler Basis im Rumpfbereich, als auch die DZ- und sp. DZ-Basis sehr viel besser ab, als bei der Berechnung der Isomerieverschiebung. Das Streuverhalten aller Basissätze ist sehr ähnlich und die Performance der Basissätze wird lediglich vom Auftreten von Ausreißern und der Schwere dieser Ausreißer bestimmt. Dieses Verhalten bekräftigt die zuvor getroffenen Erwartungen, dass die Hauptbeiträge der Quadrupolaufspaltung aus dem Valenzbereich stammen und dieser von allen gewählten Basissätzen mit der vollen Qualität der Basis beschrieben wird.

Durch gezielte Variation der Polarisationsfunktionen innerhalb einer Basis, dem grafischen Vergleich der unterschiedlichen Formen der berechneten Elektronendichten, als auch der Zuhilfenahme der Orbitalbeiträge, konnte der wesentliche Einfluss der Polarisationsfunktionen bei der Berechnung der Quadrupolaufspaltung aufgezeigt werden. Die Anwesenheit der Polarisationsfunktionen verhindert das Auftreten großer Abweichungen, wobei darauf geachtet werden muss, dass eine

geometrische Reihung der benötigten Polarisationsfunktionen gewährleistet sein muss. Durch den Grad der Polarisation wird demnach die Fähigkeit gewährleistet, jede individuelle Form der Elektronendichte zu simulieren.

Numerische Experimente zeigten, dass die Rumpforbitale ebenfalls einen relevanten Einfluss auf die Quadrupolaufspaltung haben. Das gezielte Besetzen von p-Funktionen im Bereich der 2p- und 3p-Orbitale ergab eine verbesserte Übereinstimmung der getesteten Basissätze mit der Referenz und bestätigte damit die Notwendigkeit auch im äußeren Rumpfbereich eine flexible Basis zu gewähren.

Bei der Übereinstimmung mit den experimentellen Daten schneiden alle Basissätze auf vergleichbarem Niveau ab. Dieses Verhalten wurde bereits durch die hohe Übereinstimmung aller Basissätze mit der Referenzbasis erwartet und bestätigt sich durch die Auftragungen der berechneten mit den experimentellen Daten. Das Verhalten lässt sich erneut durch die Tatsache erklären, dass alle Basissätze ihren Fokus auf den Valenzbereich der Atome setzen und somit in der Lage sind die Form der Elektronendichte, im Rahmen der DFT-Methode, ausreichend gut zu beschreiben.

Die Analyse der Rechnungen zeigte die sehr viel größere Abhängigkeit der Ergebnisse vom verwendeten Funktional. Ein Funktional mit 30 % exaktem Austausch liefert dabei die Ergebnisse mit der geringsten Abweichung bezogen auf die experimentellen Daten.

Fazit zur Basissatz- und Funktionalabhängigkeit

Die umfassenden Rechnungen und Analysen der Daten erlauben eine eindeutige Empfehlung der optimalen Rechenmethode, um sowohl die Isomerieverschiebung δ als auch die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q in zufriedenstellender Qualität berechnen zu können.

Die methodische Vorgehensweise, in welchem die Grenze der Basis selbst ermittelt wurde, favorisiert die Verwendung von Basissätzen, die jeden Bereich des Atoms mit der vollen Qualität der Basis berechnet. Von der Nutzung von split-valence-Typ Basissätze ist insofern abzuraten, da sie der Beschreibung der Rumpforbitale, welche die Hauptbeiträge zur Isomerieverschiebung liefern, nicht gerecht werden. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die Nutzung hoch spezialisierter Basissätze, mit hohem Fokus auf steile s-Funktionen, keine Verbesserung der Ergebnisse mit sich bringt. Statt eine Sättigung der Elektronendichte am Kern zu erreichen, sollte die Basis eine genügende Flexibilität der Elektronendichte erlauben, um jede indi-

viduelle elektronische Situation am Eisenkern darstellen zu können. Aus diesem Grund sollte eine Basis mit voller triple- ζ Qualität in jedem Bereich des Atoms gewählt werden.

Es zeigt sich, dass das angemessene Vorhandensein von Polarisationsfunktionen, insbesondere bei der Berechnung der Quadrupolaufspaltung, die Güte der Ergebnisse entscheidend beeinflusst. Eine ungenügende Besetzung mit Polarisationsfunktionen kann dazu führen, dass bestimmte Bereiche der beitragenden Orbitale nicht korrekt beschrieben werden und daher einen unzureichenden Beitrag zur Quadrupolaufspaltung liefern. Eine lückenlose geometrische Reihung der Polarisationsfunktionen ist daher unabdingbar. Ebenso wichtig ist die lückenlose geometrische Reihe der p-Funktionen. Bei einem zu starken Abfall der Exponenten der p-Funktionen verliert die Basis die Fähigkeit jedes p-Orbital korrekt beschreiben zu können. Dieser Mangel resultiert in einem höheren Streuverhalten der Ergebnisse gemessen an den Ergebnissen der Referenzbasis.

Angesichts der Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Daten zeigt sich, dass die Diskussion bezüglich der Basis insofern weniger wichtig ist, da sie gegenüber der Diskussion des verwendeten Funktionals verblasst. Der Einfluss des Anteils an exaktem Austausch im verwendeten Funktional beeinflusst die Güte der Ergebnisse wesentlich stärker, als die Variation der Basis. Möchte man eine minimale Abweichung der berechneten und experimentellen Daten erreichen, empfiehlt sich sowohl bei der Isomeriewerschiebung als auch der Quadrupolaufspaltung ein Funktional mit einem Anteil von 30 % exaktem Austausch zu verwenden.

Vergleicht man schließlich die getesteten Basisfunktionen vor dem Hintergrund des Kosten Nutzen Faktors lässt sich die unveränderte Double Zeta Basis als optimale Basis bestimmen. Das Niveau dieser Basis liegt, bezüglich der Übereinstimmung der experimentellen Daten, in allen Rechnungen auf dem der triple- ζ Varianten oder der spezialisierten Double Zeta Basis, sie skaliert jedoch aufgrund ihrer geringeren Größe sehr viel besser mit der Rechenzeit.

5.4. Untersuchungen an 2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan-Eisen(II)-Komplexen

Unter Verwendung des B3-LYP Funktionals mit 30 % exaktem Austausch und der triple- ζ +ppdf-Basis wurden Rechnungen an einem oktaedrisch koordinierten Eisenkomplex vorgenommen, bei welchem vier der sechs Koordinationsstellen vom vierzähligen Chelatliganden 2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (kurz LN₄R₂) eingenommen werden. Diese Liganden werden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Hans Jörg Krüger synthetisiert und unter anderem zur Darstellung diverser Spin-Crossover-Komplexe^[68] genutzt.

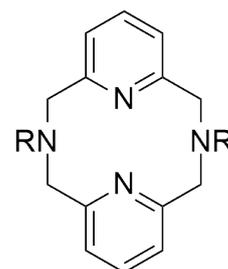
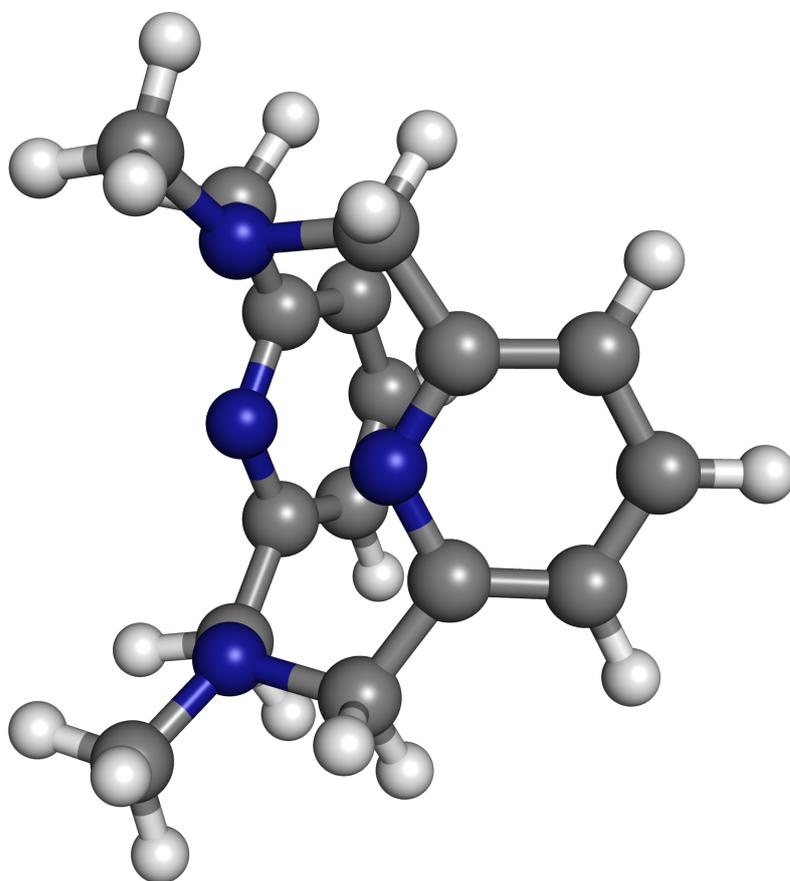


Abb. 5.44.: N,N-Disubstituierter-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan-Ligand.

Abb. 5.43.: N,N-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan-Ligand.

Von Interesse sind diese Liganden beispielsweise, da ihre Geometrie eine starke Verzerrung des oktaedrischen Ligandenfeldes bedingt, welche sich weiter verstärkt, je größer der sterische Anspruch der an den beiden Aminpositionen lokalisierten

Gruppen ist. Solche Komplexe weisen ungewöhnlich hohe Werte der Quadrupolaufspaltung auf. Im Falle des *tert*-Butyl substituierten Chelatliganden *N,N*-Di-*tert*-butyl-2,11-diaza[3.3](2,6) pyridinophan tritt der Effekt auf, dass der im low-spin-Zustand vorliegende, zweifach oxidierte Eisenkomplex $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{tBu}_2)(\text{CN})_2]$

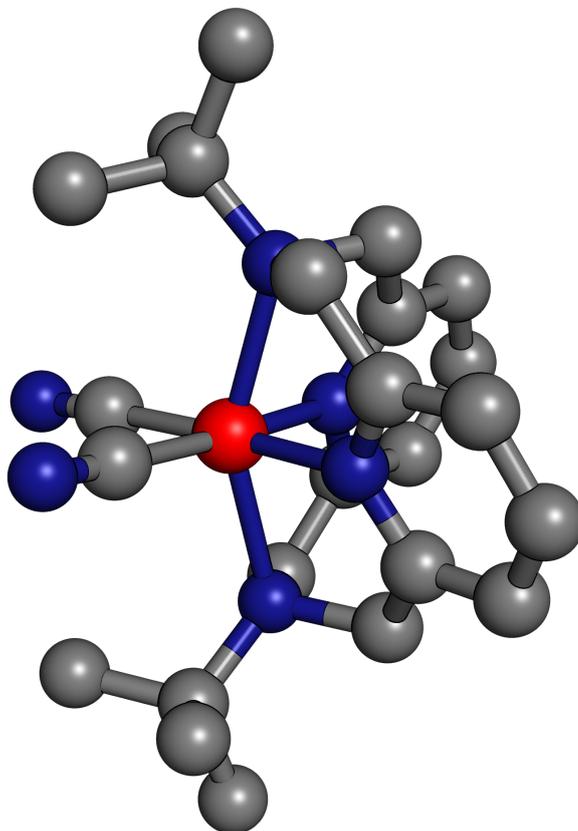


Abb. 5.45.: $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{tBu}_2)(\text{CN})_2]$ (Abbildung ohne H-Atome).

eine experimentelle Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 2.14 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ besitzt, welche ihrer Höhe nach eher auf einen high-spin-Zustand hinweist. Im low-spin-Zustand des Eisen(II)-Komplexes sind im oktaedrischen Ligandenfeld die t_{2g} -Orbitale vollständig besetzt. Daraus resultiert eine Elektronendichte, die im Idealfall eine kubische Gestalt besitzt. Gemäß den theoretischen Erwartungen sollte eine solche Verbindung ein sehr geringe Quadrupolaufspaltung aufweisen. Die experimentelle Beobachtung steht somit im klaren Widerspruch zum theoretischen Wert.

Die Diskussion bezüglich der hohen Werte der Quadrupolaufspaltung beruht bislang auf den starken *cis*-ständigen Cyanidoliganden, die durch die starke Rückbindung in die π^* -Orbitale des Kohlenstoffs einen großen Teil der Elektronendichte vom Eisen abziehen und diese damit stark verformen. In dieser Arbeit

wurde dagegen gezielt der Einfluss des Chelatliganden LN_4^tBu_2 auf die Höhe der Quadrupolaufspaltung untersucht. Zu diesem Zweck wurden zunächst die Wasserstoffpositionen der Kristallstruktur geometrieoptimiert und die erhaltene Struktur als Startgeometrie zur Berechnung der Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung genutzt. Die erhaltenen Werte dieser Geometrie zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten.

Tab. 5.34.: Daten des $[\text{Fe}(\text{LN}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2]$ Komplexes

Methode	$\delta / \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Delta E_Q / \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$
exp.	0.32	2.14
ber.	0.40	2.12

Anschließend wurde für diesen Komplex eine Geometrieoptimierung vorgenommen, in der die Methylengruppen, welche die Pyridin- mit der Amin-Einheit verbinden, entfernt wurden. Auf diese Weise sollten den Liganden während der Geometrieoptimierung sämtliche Freiheitsgrade zur freien Raumorientierung zur Verfügung stehen. Die so erhaltene optimierte Geometrie unterscheidet sich in mehrerer Hinsicht von der ursprünglichen Kristallstruktur mit Cyclophanliganden. Um den Einfluss der einzelnen geometrischen Änderungen auf die Höhe der Quadrupolaufspaltung zu ermitteln, wurden mehrere Zwischenstrukturen definiert, welche sich nur in jeweils einem geometrischen Freiheitsgrad voneinander unterscheiden. Diese Zwischenstrukturen sind derart gewählt, dass sie der Umwandlung der Kristallstruktur hin zur optimierten Struktur entsprechen.

Zusätzlich wurde eine Berechnung des Komplexes mit perfekter Oktaederstruktur in der ersten Ligandensphäre vorgenommen. Abschließend wurde eine Rechnung durchgeführt, in welcher die Liganden unverbrückt vorliegen, die Geometrie des Komplexes aber der Kristallstruktur entspricht. Auf diese Art lassen sich der Einfluss der Struktur des Komplexes und der Ligandverbrückung diskutieren. Die folgenden Grafiken 5.46-5.47 zeigen die entsprechenden Geometrien.

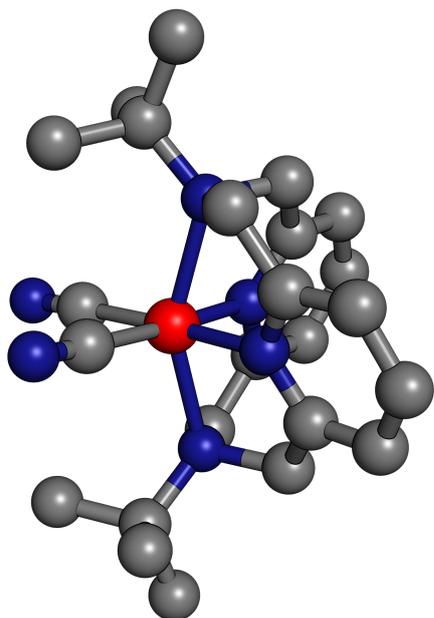


Abb. 5.46.: Kristallstruktur des $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{tBu}_2)(\text{CN})_2]$ -Komplexes - "KG".

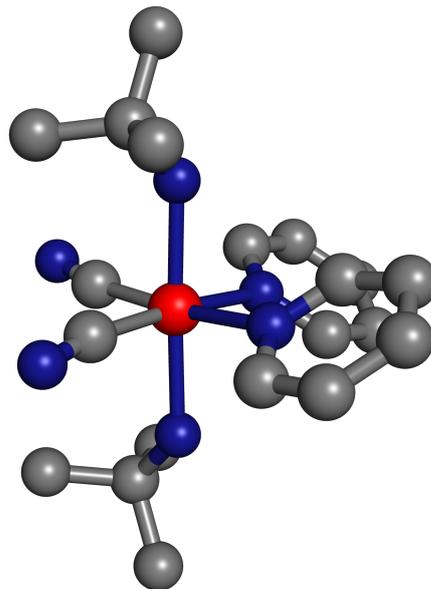


Abb. 5.47.: Geometrieoptimierte Struktur mit unverbrückten Liganden - "optG-UL".

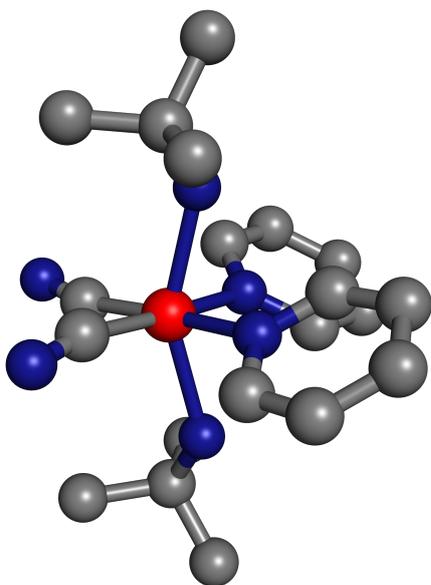


Abb. 5.48.: $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{tBu}_2)(\text{CN})_2]$ -Komplex mit unverbrückten Liganden in Geometrie der Kristallstruktur - "KG-UL".

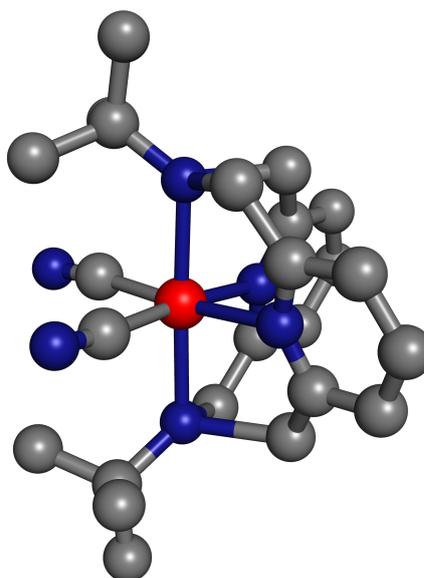


Abb. 5.49.: $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{tBu}_2)(\text{CN})_2]$ -Komplex in Geometrie der optimierten Struktur mit unverbrückten Liganden - "optG-VL".

Tabelle 5.35 enthält die Ergebnisse der Rechnungen für die Kristallstruktur und die drei Strukturvarianten, die sich durch die Geometrieoptimierungen des Komplexes mit unverbrückten Liganden und der Kristallstruktur ergeben.

Tab. 5.35.: Ergebnisse der $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{tBu}_2)(\text{CN})_2]$ -Komplexvarianten

$[\text{Fe}(\text{L} - \text{N}_4\text{tBu}_2)(\text{CN})_2]$ - low-spin					
IK \ Var	optG-UL	optG-VL	KG-UL	KG	
Fe - C _{CN} (62)	1.94	1.94	1.93	1.93	Å
Fe - C _{CN} (63)	1.94	1.94	1.93	1.93	Å
Fe - N _{am} (2)	2.14	2.14	2.17	2.17	Å
Fe - N _{am} (4)	2.14	2.14	2.17	2.17	Å
Fe - N _{py} (3)	2.14	2.14	1.91	1.91	Å
Fe - N _{py} (5)	2.14	2.14	1.91	1.91	Å
\angle N _{py} - Fe - N _{py}	91.35	91.35	91.13	91.13	°
\angle N _{am} - Fe - N _{am}	182.17	182.17	153.19	153.19	°
\angle C _{CN} - Fe - C _{CN}	92.24	92.24	88.92	88.92	°
\angle Dieder Py - Fe - CN	27.43	109.86	27.43	109.86	°
δ (exp: 0.32)	0.582	0.560	0.421	0.406	mm·s ⁻¹
ΔE_Q (exp: 2.14)	1.142	1.038	2.631	2.125	mm·s ⁻¹

IK : Interne Koordinate

optG-UL: Optimierte Geometrie mit unverbrückten Liganden

optG-VL: Optimierte Geometrie mit verbrückten Liganden

KG-UL: Kristallstrukturgeometrie mit unverbrückten Liganden

KG: Kristallstrukturgeometrie

Die Strukturoptimierung des Komplexes mit unverbrückten Liganden (ohne Cyclophanstruktur) zeigt deutliche Abweichungen von der Kristallstruktur. Vor allem der Winkel zwischen den Stickstoffatomen der Amineinheiten und dem Eisenkern unterscheidet sich mit einer Differenz von insgesamt 28.98° erheblich

von dem in der Kristallstruktur vorliegenden Winkel (siehe Abb. 5.46/5.47). Ein weiterer wesentlicher Unterschied der beiden Strukturen liegt in der Rotation der Pyridingruppen. Im unverbrückten Liganden drehen sich die beiden Pyridinliganden um die Bindungsachse zum Eisen, wodurch sich der Diederwinkel, welchen die Pyridinringe mit der *xy*-Ebene des Oktaeders einnehmen, um 82.43° senkt. Weniger stark ändern sich die Winkel zwischen Eisenatom und Ligandatom der *xy*-Ebene sowie die Abstände der Liganden zum Eisenzentrum.

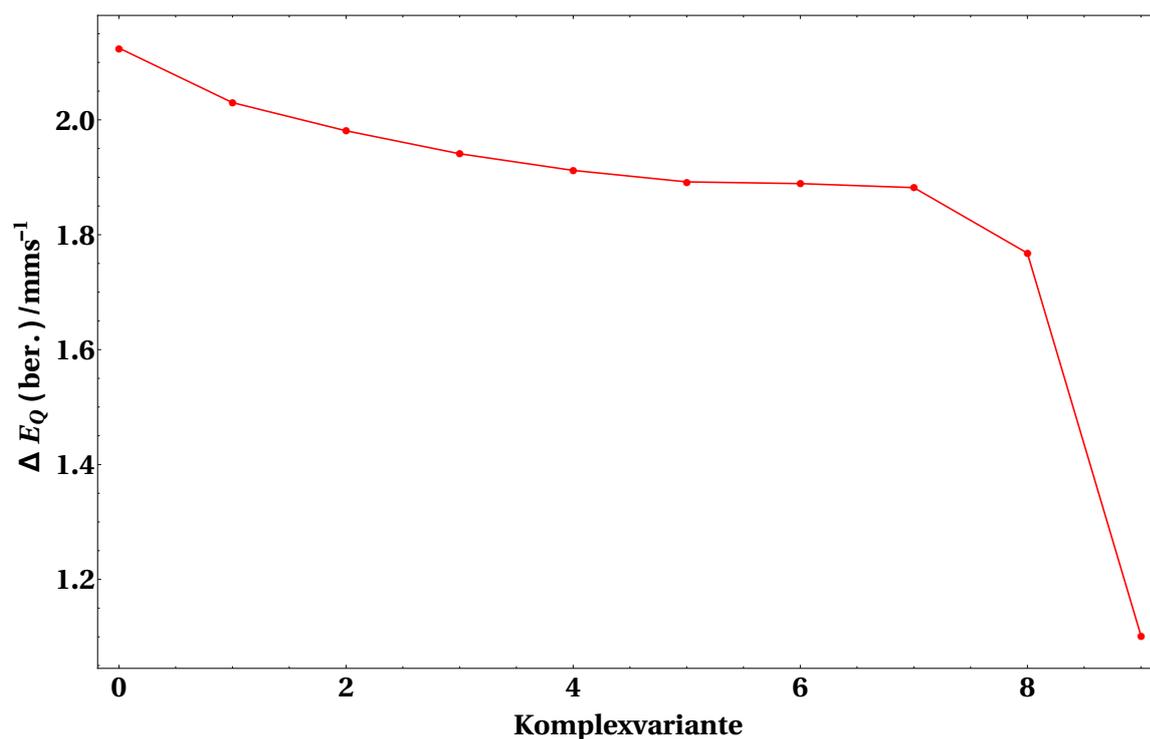
Die in Tabelle 5.35 enthaltenen Ergebnisse verdeutlichen den Einfluss der Geometrie auf die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q . Bei der Verwendung der optimierten Struktur mit unverbrückten Liganden reduziert sich die Höhe der Quadrupolaufspaltung von ursprünglich $2.125 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ auf einen Wert von $1.142 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Dieser Wert ist für einen oktaedrischen low-spin Eisen(II)-Komplex zwar immer noch recht hoch, jedoch hat sich der Betrag deutlich verringert. Zwingt man der Kristallstruktur die Bindungslängen und -winkel der optimierten Struktur auf (Tabellenkürzel: optG-VL), liegen die Ergebnisse in Höhe der optimierten Struktur. Diese Rechnung geht allerdings zu Lasten der Bindungslängen der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen, welche sich an den Methylengruppen strecken und innerhalb der Pyridingruppen stauchen. Im Gegenbeispiel wurde den unverbrückten Liganden die Geometrie der Kristallstruktur aufgezwungen (Tabellenkürzel: KG-UL). Das Resultat dieser Rechnung liegt wiederum auf dem selben Niveau wie das der Kristallstruktur, wobei die Quadrupolaufspaltung sogar noch größer ist. Diese beiden Beispiele sind ein eindeutiger Beleg dafür, dass die Struktur des LN_4 -Chelatliganden einen massiven Einfluss auf die Quadrupolaufspaltung hat.

Um der Frage auf den Grund zu gehen, wie groß der Einfluss der spezifischen internen Koordinaten auf die Höhe der Quadrupolaufspaltung ist, wurde die Kristallstruktur schrittweise verändert. Zunächst wurde der von den beiden Amineinheiten und dem Zentralion aufgespannte Winkel an den der optimierten Geometrie angepasst und zusätzlich eine Struktur mit perfekt oktaedrischer Ligandenkoordination der ersten Sphäre berechnet. Anschließend wurden die Bindungslängen der $\text{N}_{\text{am}}\text{-Fe}$ -Bindungen angeglichen, woraufhin die Bindungslängen der $\text{N}_{\text{py}}\text{-Fe}$ Bindungen geändert wurde. Die Ergebnisse dieser Anpassungen sind in Tabelle 5.36 enthalten.

Tab. 5.36.: Ergebnisse der [Fe(LN₄tBu₂)(CN)₂]-Komplexmanipulationen

[Fe(L – N ₄ tBu ₂)(CN) ₂] - low-spin						
Var IK	Kristall	Geo1	Geo2	Geo3	Geo4	
Fe-N _{amin} (4)	2.17	2.17	2.17	2.17	2.17	Å
Fe-N _{amin} (6)	2.17	2.17	2.17	2.17	2.17	Å
Fe-N _{py} (5)	1.91	1.91	1.91	1.91	1.91	Å
Fe-N _{py} (7)	1.91	1.91	1.91	1.91	1.91	Å
∠ N _{py} - Fe - N _{py}	91.13	91.13	91.13	91.13	91.13	°
∠ N _{am} - Fe - N _{am}	153.19	160.00	165.00	170.00	175.00	°
∠ Dieder Py - Fe - CN	109.86	109.86	109.86	109.86	109.86	°
δ (exp: 0.32)	0.406	0.405	0.407	0.410	0.414	mm·s ⁻¹
ΔE _Q (exp: 2.14)	2.125	2.030	1.981	1.941	1.912	mm·s ⁻¹
	Geo5	Geo6	Geo7	Geo8	Geo9	
Fe-N _{amin} (4)	2.17	2.17	2.17	2.14	2.14	Å
Fe-N _{amin} (6)	2.17	2.17	2.17	2.14	2.14	Å
Fe-N _{py} (5)	1.91	1.91	1.91	1.91	2.14	Å
Fe-N _{py} (7)	1.91	1.91	1.91	1.91	2.14	Å
∠ N _{py} - Fe - N _{py}	91.13	90.00	91.13	91.13	91.13	°
∠ N _{am} - Fe - N _{am}	180.00	180.00	182.17	182.17	182.17	°
∠ Dieder Py - Fe - CN	109.86	109.86	109.86	109.86	109.86	°
δ (exp: 0.32)	0.419	0.418	0.420	0.410	0.574	mm·s ⁻¹
ΔE _Q (exp: 2.14)	1.892	1.889	1.882	1.768	1.102	mm·s ⁻¹

IK : Interne Koordinate



0 : Kristallstruktur

1-9 : geo 1-9 (siehe Tab. 5.36)

Abb. 5.50.: Verlauf der Quadrupolaufspaltung der Komplexvarianten.

Die schrittweise Vergrößerung des Bindungswinkels Fe-N_{am} hat eine leichte Absenkung der Quadrupolaufspaltung zur Folge. Vom ursprünglichen Winkel der Kristallstruktur mit 153.19° bis zum Winkel von 182.17° sinkt die Quadrupolaufspaltung um insgesamt $0.243 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Die Änderung des Bindungswinkels macht somit lediglich 23.75 % der Gesamtänderung von insgesamt $1.023 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ aus. Auch die Änderung der Bindungslänge der Fe-N_{am} -Bindung senkt die Ergebnisse nur um $0.114 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ und damit um 11.11 % ab. Wesentlich stärker wirkt sich die Nähe des Eisenzentrums zum Pyridinliganden aus. In der Struktur ohne Methylenbrücken haben die Pyridinringe einen um 0.23 \AA erhöhten Abstand zum Eisenatom. Passt man diesen Abstand in der Kristallstruktur an, fällt der Betrag der Quadrupolaufspaltung schlagartig um $0.66 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ab. Die Abstandsänderung der Pyridinliganden bedingt demnach über 64 % der Gesamtsenkung der Quadrupolaufspaltung.

Erklären lassen sich die unterschiedlichen Einflüsse der Liganden durch ihre Lage im Oktaederfeld und die dadurch entstehende Wechselwirkung mit den d-Orbitalen des Eisenzentrums. Die Verzerrung des $\text{N}_{\text{am}}\text{-Fe-N}_{\text{am}}$ -Winkels hat nur eine

geringe Auswirkung auf die Höhe der Quadrupolaufspaltung, da die Amingruppen, aufgrund ihres höheren Abstands zum Eisenzentrum, einen viel schwächeren Liganden darstellen als die Pyridingruppen. Diese sind im Unterschied zum Komplex mit unverbrückten Liganden um 0.23 Å näher am Eisenzentrum lokalisiert, wodurch die Stärke des Pyridinliganden bedeutend angehoben wird. Eine ursprüngliche Betrachtung des Komplexes hätte zur Annahme geführt, dass es sich um eine Situation handelt, in der vier schwache Liganden, die Amin- und Pyridingruppen, und zwei starke Liganden das Eisenzentrum komplexieren. Tatsächlich handelt es sich um einen Fall, in dem vier starke Liganden die xy-Ebene des Oktaeders besetzen und lediglich die beiden Amingruppen als schwache Liganden gelten. Um diese Behauptung zu stützen wurden natürliche Populationsanalysen (NPA) an den zehn in Tabelle 5.36 vorgestellten Geometrien vorgenommen (siehe Tab. 5.37).

Tab. 5.37.: Ergebnisse der NPA Rechnungen

Geometrien	Orbitalbesetzung					Symmetrie	
	t _{2g}			e _g		Δ t _{2g}	Δ e _g
	d _{xy}	d _{xz}	d _{yz}	d _{x²-y²}	d _{z²}	$\frac{1}{2}(d_{xz}+d_{yz})-d_{xy}$	d _{z²} -d _{x²-y²}
KS	1.86	1.94	1.94	0.89	0.56	0.08	-0.33
Geo1	1.86	1.94	1.94	0.89	0.58	0.08	-0.31
Geo2	1.86	1.94	1.94	0.89	0.60	0.08	-0.29
Geo3	1.86	1.94	1.94	0.90	0.61	0.08	-0.29
Geo4	1.86	1.94	1.94	0.90	0.63	0.08	-0.27
Geo5	1.86	1.94	1.94	0.90	0.64	0.08	-0.26
Geo6	1.86	1.94	1.94	0.90	0.64	0.08	-0.26
Geo7	1.86	1.94	1.94	0.90	0.64	0.08	-0.26
Geo8	1.86	1.93	1.93	0.91	0.66	0.07	-0.25
Geo9	1.92	1.94	1.94	0.80	0.61	0.02	-0.19

KS : Kristallstruktur

Geo 1-9 : siehe Tab. 5.36

Zur Durchführung der NPA-Rechnungen wurde das Molekül zunächst so gedreht, dass das Eisenatom im Koordinatenursprung zentriert ist und ein Cyanidoligand exakt auf der x-Achse und der zweite Cyanidoligand in der xy-Ebene liegt.

Dieser zweite Ligand liegt allerdings, durch den annähernd 90° großen Winkel der Cyanidoliganden zum Eisenzentrum, in etwa auf der y-Achse. Auf diese Weise lässt sich das $d_{x^2-y^2}$ Orbital als jenes identifizieren, welches die σ -Bindungen mit den Liganden knüpft. Dieses Orbital ist im d^6 low-spin-Fall zwar formal leer, dennoch ergeben sich durch den kovalenten Anteil der Metall-Ligand-Bindungen Besetzungszahlen größer Null in den e_g - und kleiner Zwei in den t_{2g} -Orbitalen.

Man sieht, dass in der Kristallstruktur ein Ungleichgewicht sowohl in der Besetzung der t_{2g} - als auch der e_g -Orbitale herrscht. Dabei gilt darauf zu achten, in welcher Raumrichtung dieses Ungleichgewicht überwiegt. Besitzt die z-Richtung eine höhere Besetzung als die Oktaederebene, wird die Elektronendichte die Form eines verlängerten Rotationsellipsoids (prolater Fall) aufweisen. Überwiegt hingegen die Besetzung der Oktaederebene, handelt es sich um den Fall eines abgeplatteten Rotationsellipsoids (oblater Fall). Identifizieren lassen sich diese Fälle durch das Vorzeichen der berechneten Quadrupolaufspaltung. Ein negatives Vorzeichen ergibt sich im oblaten, ein positives Vorzeichen im prolaten Fall. Letztlich entscheidet das Verhältnis des Ungleichgewichts von t_{2g} - und e_g -Orbitalen über die Gesamtform der Elektronendichte. Zu beachten gilt, dass es sich bei der prolaten bzw. oblaten Ausrichtung um gegensätzliche Effekte handelt. So ergäbe beispielsweise der Fall eines prolaten Ungleichgewichts im e_g und eines oblaten Ungleichgewichts im t_{2g} bei betragsmäßig gleicher Stärke eine kubische Gestalt der Elektronendichte und somit eine Quadrupolaufspaltung nahe Null.

Die berechneten Besetzungszahlen und Differenzen der Orbitale lassen sich mit den Ergebnissen der Quadrupolaufspaltung korrelieren. Im $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{tBu}_2)(\text{CN})_2]$ -Komplex überwiegt das Ungleichgewicht in den e_g -Orbitalen jenes in den t_{2g} . Da dieses Ungleichgewicht zugunsten der Oktaederebene ausfällt, besitzt die Elektronendichte eine oblate Gestalt. Man sieht, dass die Erhöhung des $N_{\text{am}}\text{-Fe-}N_{\text{am}}$ Winkels (Geo1-7) die Besetzung des d_{z^2} -Orbitals erhöht und damit das Ungleichgewicht im e_g verringert. Auch die Annäherung der Amingruppen an das Eisenzentrum folgt diesem Trend. Die Erhöhung des Abstandes der Pyridingruppen zum Eisen hat zwei unterschiedliche Auswirkungen auf die Elektronenbesetzung. Zum einen erhöht sich die Besetzung des d_{xy} -Orbitals, wodurch sich innerhalb der t_{2g} -Orbitale ein Gleichgewicht einstellt. Zum anderen verringert der vergrößerte Abstand das Ungleichgewicht innerhalb der e_g -Orbitale und führt dadurch zur Abschwächung des oblaten Falls, wodurch sich letztlich die Quadrupolaufspaltung als solche senkt.

Die Populationsanalysen bestätigen damit die aus den Geometrieänderungen hervorgegangenen Erkenntnisse. Das Angleichen der Bindungsabstände der Pyridin- und Cyanidgruppen stellt innerhalb der t_{2g} -Orbitale ein Besetzungsgleichgewicht her. Dies bedeutet, dass die Pyridingruppen als ähnlich starke Liganden wie die Cyanidgruppen aufzufassen sind. Die nur sehr geringe Auswirkung der einzelnen Veränderungen der Amingruppen bestätigen deren Funktion als schwache Liganden.

Zusätzlich lässt sich aus den Auswertungen der Besetzungszahlen und den Differenzen eine differenziertere Aussage über die Form der Elektronendichte und deren Abhängigkeit von den einzelnen Geometrieänderungen treffen. Die Änderung der Geometrie des Komplexes wirkt sich nicht generell auf die Höhe der Quadrupolaufspaltung aus, sondern begünstigt den prolaten bzw. oblaten Fall. Da der $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{tBu}_2)(\text{CN})_2]$ -Komplex von der oblaten Form dominiert wird, erklären die Manipulationen der Geometrie, welche den oblaten Fall schwächen, die Senkung der resultierenden Quadrupolaufspaltung.

Die NPA Ergebnisse zeigen zudem aus welchen Bindungen die Stärke der Liganden stammt. Man könnte zunächst annehmen, dass der Pyridinligand seine Stärke aus der π -Rückbindung mit dem d_{xy} -Orbital bezieht, jedoch zeigen die NPA Rechnungen, dass die Besetzung des d_{xy} -Orbitals weniger stark von der Variation der Eisen-Pyridin-Bindungslänge beeinträchtigt wird. Der hauptsächliche Beitrag stammt aus dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital. Da die anfängliche Rotation des Moleküls im Raum das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital als jenes identifiziert, welches die σ -Bindungen mit den Ligandenatomen der Oktaederebene eingeht, kann daher mit Sicherheit gesagt werden, dass die σ -Bindungen den wesentlichen Beitrag zur Quadrupolaufspaltung leisten.

Zuletzt wurden Rechnungen am Modellkomplex $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{NH}_3)_2]^{2-}$ durchgeführt, dessen Ligandenabstände denen in der Kristallstruktur entsprechen. Der Vergleich dieses Modellkomplexes und dessen EFG-Tensor und EFG-Eigenwerte soll zusätzlich das Vorliegen vierer starker Liganden in der Oktaederebene und zweier schwacher Liganden in axialer Position bestätigen.

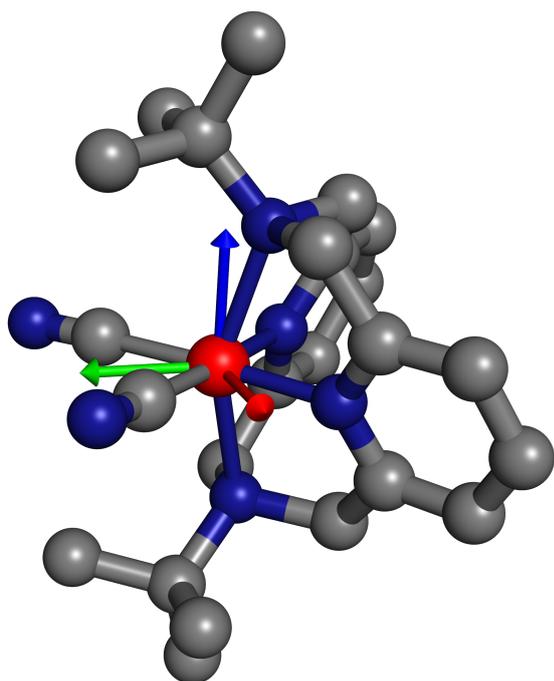


Abb. 5.51.: Lage der EFG-Eigenvektoren im $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{tBu}_2)(\text{CN})_2]$ -Komplex.

$$\begin{array}{l} \text{EFG-Eigenvektoren} \\ \text{grün} \quad \text{rot} \quad \text{blau} \\ \left(\begin{array}{ccc} v_x & v_y & v_z \\ 0.67 & -0.73 & 0.01 \\ 0.73 & 0.67 & 0.00 \\ -0.01 & 0.00 & 0.99 \end{array} \right) \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{EFG-Tensor/a.u.} \\ \text{xx} \quad \text{yy} \quad \text{zz} \\ \left(\begin{array}{ccc} 0.65 & 0.00 & 0.00 \\ 0.00 & 0.76 & 0.00 \\ 0.00 & 0.00 & -1.41 \end{array} \right) \end{array}$$

$$\eta = 0.078$$

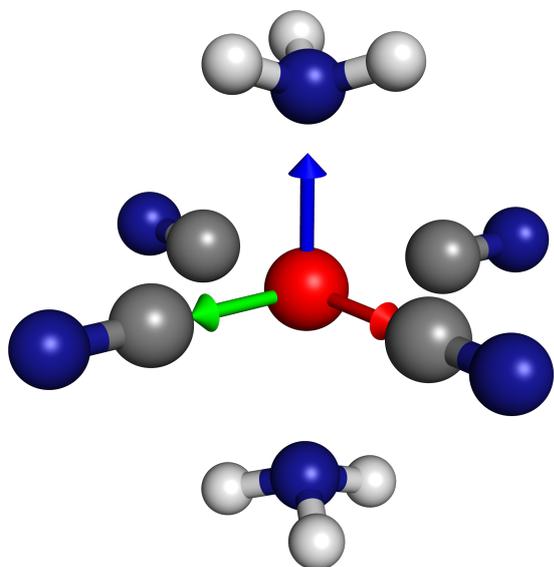


Abb. 5.52.: Lage der EFG-Eigenvektoren im Modell-Komplex.

$$\begin{array}{l} \text{EFG-Eigenvektoren} \\ \text{grün} \quad \text{rot} \quad \text{blau} \\ \left(\begin{array}{ccc} v_x & v_y & v_z \\ -0.01 & -0.99 & 0.00 \\ 0.99 & -0.01 & 0.00 \\ 0.00 & 0.00 & 1.00 \end{array} \right) \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{EFG-Tensor/a.u.} \\ \text{xx} \quad \text{yy} \quad \text{zz} \\ \left(\begin{array}{ccc} 1.05 & 0.00 & 0.00 \\ 0.00 & 1.05 & 0.00 \\ 0.00 & 0.00 & -2.10 \end{array} \right) \end{array}$$

$$\eta = 0.00$$

Sowohl das Verhalten der Eigenwerte der EFG-Tensoren beider Komplexe als auch die Lage der zugehörigen Eigenvektoren sind nahezu identisch. In beiden Molekülen liegen die Eigenvektoren der xx- und yy-Komponente des EFG-Tensors

in der Oktaederebene und haben eine ähnliche Größe. Der Eigenvektor zum betragsgrößten Eigenwert, dem zz -Eigenwert, steht senkrecht auf der Ebene. Der zz -Eigenwert entspricht bei beiden Komplexen der Summe der übrigen Eigenwerte, jedoch mit unterschiedlichem Vorzeichen. Bei beiden Komplexen sind die Asymmetrieparameter η Null bzw. annähernd Null, wodurch die Quadrupolaufspaltung im Wesentlichen von der Größe des zz -Eigenwerts bestimmt wird.

Somit lässt sich auf Grundlage der hohen Übereinstimmung der beiden Komplexe und der Populationsanalysen mit Sicherheit behaupten, dass die Pyridinliganden innerhalb des $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{tBu}_2)(\text{CN})_2]^{2-}$ -Komplexes als starke Liganden aufzufassen sind und es sich um ein Molekül handelt, das von vier starken Liganden in der Oktaederebene und zwei schwachen Liganden in der z -Richtung komplexiert wird.

Als letzte verbleibende Frage gilt zu klären, wodurch sowohl der Modellkomplex $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{NH}_3)_2]^{2-}$ als auch der Komplex $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{tBu}_2)(\text{CN})_2]$ mit unverbrückten Liganden (Tabellenkürzel: KG-UL) eine höhere Quadrupolaufspaltung als die Kristallstruktur des $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{tBu}_2)(\text{CN})_2]$ -Komplexes aufweisen. Da die Abstände zwischen den Liganden und dem Eisenzentrum im Modellkomplex und optimierten Komplexen (optG-UL und optG-VL) identisch sind, scheiden die σ -Bindungen als mögliche Ursache aus. Der veränderte Diederwinkel jedoch gibt den nötigen Hinweis auf die vergrößerte Quadrupolaufspaltung. Die Orientierung der zur π -Rückbindung fähigen Orbitale bezogen auf die Lage der d -Orbitale des Eisenzentrums ist dabei der entscheidende Faktor.

Aufgrund der $C_{\infty v}$ -Symmetrie der Cyanidogruppe kann diese ihre zwei rückbindenden Orbitale in eine optimale Orientierung zu den d -Orbitalen des Eisenzentrums orientieren, wodurch eine Winkelabhängigkeit der Orbitalüberlappung lediglich im Bereich von $0-90^\circ$ gegeben ist. Die Pyridingruppe hingegen besitzt eine C_2 -Drehsymmetrie und verfügt lediglich über ein rückbindendes Orbital, wodurch sich eine Winkelabhängigkeit des Pyridinrings im Bereich von $0-180^\circ$ einstellt. Die Geometrieoptimierung des Komplexes mit unverbrückten Liganden ergab eine Drehung der Pyridinliganden um die Eisen-Stickstoff-Bindungsachse. Die Vermutung liegt nahe, dass diese Drehung eine optimale Überlappung der π -Orbitale des aromatischen Rings und der d -Orbitale des Eisenzentrums zur Folge hat und der Pyridinring in der besseren Lage ist Elektronendichte vom Eisenkern auf den Ring zu transferieren. Um diese Behauptung zu untermauern, wurden Rechnungen am Komplex mit unverbrückten Liganden in Kristallstrukturgeome-

trie (Tabellenkürzel: KG-UL) angefertigt, welche die Rotationsabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung vom Diederwinkel der in Grafik 5.53 aufgeführten Atome aufzeigt. Diese Rechnungen wurde erneut mit natürlichen Populationsanalysen untermauert.

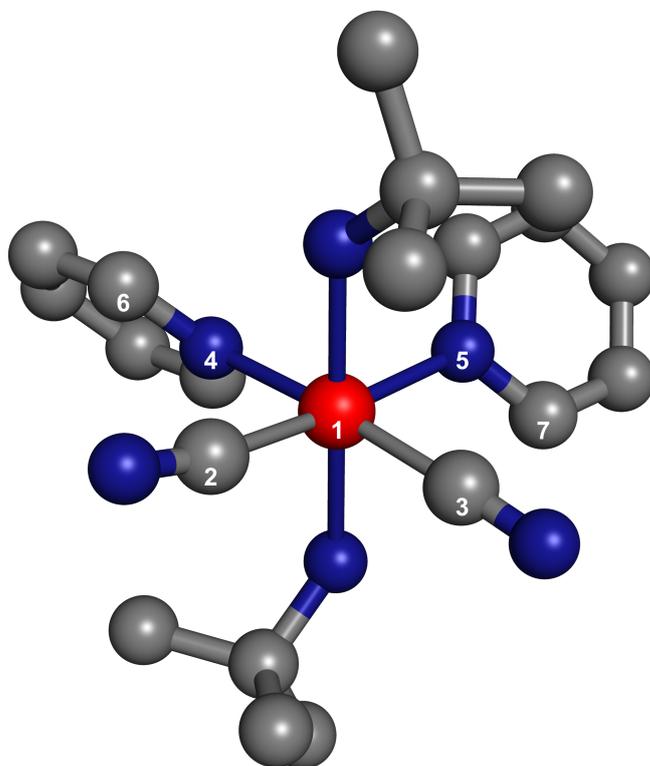


Abb. 5.53.: Vom Diederwinkel betroffene Ebenen.

2-1-4-6 : Diederwinkel der Ebenen mit den Atomen 2-1-4 und 1-4-6

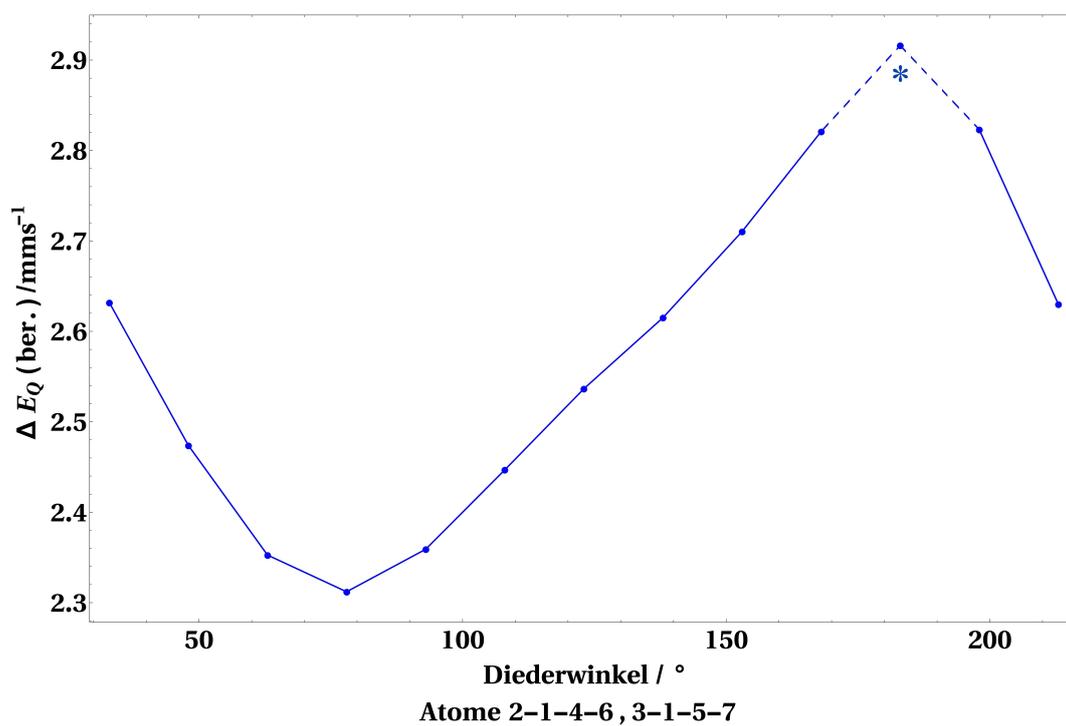
3-1-5-7 : Diederwinkel der Ebenen mit den Atomen 3-1-5 und 1-5-7

In den Rechnungen variieren die Diederwinkel der Ebenen, in welchen die Atome 2-1-4-6 und 3-1-5-7 liegen, um je 15° bis eine Rotation um 180° erreicht wurde, was einer C_2 -Symmetrieoperation entspricht. Die Ergebnisse dieser Rechnungen und der zugehörigen Populationsanalysen sind in den Tabellen 5.38 und 5.39 und der Grafik 5.54 dokumentiert.

Tab. 5.38.: Quadrupolaufspaltung in Abhängigkeit vom Diederwinkel der Atome 2-1-4-6, 3-1-5-7

[Fe(L - N ₄ tBu ₂)(CN) ₂] - unverbrückte Liganden - low-spin							
Var	geo1	geo2	geo3	geo4	geo5	geo6	
IK							
∠ 2-1-4-6, 3-1-5-7	33	48	63	78	93	108	◦
ΔE _Q	2.631	2.473	2.352	2.312	2.359	2.446	mm·s ⁻¹
	geo7	geo8	geo9	geo10	geo11	geo12	
∠ 2-1-4-6, 3-1-5-7	123	138	153	168	183	198	◦
ΔE _Q	2.536	2.615	2.710	2.820	2.916	2.823	mm·s ⁻¹

IK : Interne Koordinate



* : Strukturverwandtes Molekül mit methylenverbrückten Pyridinringen

Abb. 5.54.: Quadrupolaufspaltung in Abhängigkeit vom Diederwinkel der Atome 2-1-4-6,3-1-5-7.

Tab. 5.39.: Ergebnisse der NPA Rechnungen

Geometrien	Orbitalbesetzung					Symmetrie	
	t _{2g}			e _g		Δ t _{2g}	Δ e _g
	d _{xy}	d _{xz}	d _{yz}	d _{x²-y²}	d _{z²}	$\frac{1}{2}(d_{xz}+d_{yz})-d_{xy}$	d _{z²} -d _{x²-y²}
33	1.91	1.92	1.92	0.88	0.56	0.01	-0.32
48	1.88	1.94	1.94	0.89	0.55	0.06	-0.34
63	1.86	1.95	1.95	0.89	0.54	0.09	-0.35
78	1.84	1.96	1.96	0.89	0.53	0.12	-0.36
93	1.84	1.96	1.96	0.89	0.53	0.12	-0.36
108	1.86	1.95	1.95	0.89	0.53	0.09	-0.36
123	1.88	1.94	1.94	0.89	0.54	0.06	-0.35
138	1.90	1.93	1.93	0.88	0.55	0.03	-0.33
153	1.92	1.92	1.92	0.88	0.55	0.00	-0.33
168	1.95	1.91	1.91	0.87	0.55	-0.04	-0.32
183	1.95	1.91	1.91	0.87	0.55	-0.04	-0.32
198	1.94	1.91	1.91	0.88	0.56	-0.03	-0.32

Geo 1-9 : siehe Tab. 5.36

Bei einem Diederwinkel von 183° liegen beide Pyridinringe in der äquatorialen Ebene. In dieser Geometrie haben die π-Orbitale beider Pyridinringe eine optimale Überlappung mit den d_{xz}- und d_{yz}-Orbital des Eisenatoms. Folglich ist es ihnen möglich ein Maximum an Elektronendichte vom Eisen auf den Liganden zu delocalisieren. Ersichtlich ist dies an den Besetzungszahlen des d_{xz}- und d_{yz}-Orbitals im Vergleich zum d_{xy}-Orbital. Sowohl in den t_{2g}- als auch im e_g-Orbitalen herrscht ein Ungleichgewicht zu Gunsten des oblaten Falls. Liegen die Pyridinringe innerhalb der xy-Ebene verstärkt sich demnach der oblate Fall im Vergleich zur Kristallstruktur noch weiter, die Quadrupolaufspaltung erreicht hier die maximale Höhe.

Es sei erwähnt, dass es sich bei dem Komplex mit einem Diederwinkel von 183° nicht um das gleiche Molekül handelt, da in dieser Geometrie die ortho-

Wasserstoffatome der beiden Pyridinringen ineinander fallen. Um diesen Umstand zu beheben, wurde eine Methylengruppe, welche die beiden Pyridinliganden miteinander verbrückt, jedoch nicht die π -Elektronen der Pyridinliganden beeinflusst.

Stehen die Pyridinringe dagegen in einem 90° Winkel auf der Oktaederebene überlappen die π -Systeme der Ringe lediglich mit dem d_{xy} -Orbital und können nur aus dieser Elektronendichte entfernt werden. In dieser Geometrie (93°) ist das Ungleichgewicht maximal in Richtung des prolaten Falls verschoben, was die Dominanz der oblaten Form schwächt.

Abschließende Untersuchungen am Komplex $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{Me}_2)(\text{CN})_2]$ bestätigen den Einfluss des 2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan-Liganden auf die Höhe der Quadrupolaufspaltung.

Die Kristallstruktur dieses Komplexes unterscheidet sich nur geringfügig von der *tert*-butylsubstituierten Variante. Der hauptsächliche Unterschied besteht in dem um 0.1 \AA verringerten Abstand der methylsubstituierten Aminogruppe zum Eisen, einer leichten Streckung des $\text{Fe-N}_{\text{amin}}$ -Winkels und einem erhöhten Diederwinkel zwischen Pyridin- und Oktaederebene. Diese Unterschiede bedingen gemessen am *tert*-butylsubstituierten Chelatliganden eine um $0.078 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ reduzierte Isomerieverschiebung und eine um $0.613 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ verringerte Quadrupolaufspaltung.

Durch das Einstellen der Geometrie des LN_4tBu_2 -Liganden lassen sich jedoch die hohen Werte des $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{tBu}_2)(\text{CN})_2]$ -Komplexes reproduzieren. Dazu wurde zunächst die Bindungslänge der Aminogruppen zum Eisenzentrum um 0.1 \AA und im Anschluss der Diederwinkel zwischen Pyridinring- und Oktaederebene um 11.64° erhöht. Daraufhin wurde der $\text{N}_{\text{am}}\text{-Fe-N}_{\text{am}}$ Winkel um 6.92° verringert. Zuletzt wurde die Geometrie des *tert*-butylsubstituierten Komplexes eingestellt, indem die Länge der Fe-CN-Bindung, der Fe- N_{py} -Bindung und die zugehörigen Winkel angepasst wurden. Tabelle 5.40 beinhaltet die Ergebnisse der Rechnungen der Geometriemanipulationen und zeigt die Höhe der Quadrupolaufspaltung in Abhängigkeit von der vorliegenden Struktur. Zusätzlich wurden für jede Geometrie natürliche Populationsanalysen angefertigt, um den Einfluss der einzelnen Schritte auf die Besetzung der d-Orbitale zu ermitteln. Die Ergebnisse dieser Analysen finden sich in Tabelle 5.41.

Tab. 5.40.: Unterschiede der Kristallstrukturen LN_4Me_2 und LN_4tBu_2

IK	LN_4Me_2	Geo1	Geo2	—	
Fe - C_{CN} (2)	1.92	1.92	1.92	—	Å
Fe - C_{CN} (32)	1.92	1.92	1.92	—	Å
Fe - N_{am} (4)	2.07	2.17	2.17	—	Å
Fe - N_{am} (6)	2.08	2.17	2.17	—	Å
Fe - N_{py} (5)	1.92	1.92	1.92	—	Å
Fe - N_{py} (21)	1.92	1.92	1.92	—	Å
$\angle \text{N}_{\text{py}} - \text{Fe} - \text{N}_{\text{py}}$	83.27	83.27	83.27	—	°
$\angle \text{N}_{\text{am}} - \text{Fe} - \text{N}_{\text{am}}$	160.11	160.11	160.11	—	°
$\angle \text{C}_{\text{CN}} - \text{Fe} - \text{C}_{\text{CN}}$	93.58	93.58	93.58	—	°
\angle Dieder Py - Fe - CN	97.39	97.39	109.03	—	°
δ (ber.)	0.328	0.364	0.364	—	$\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$
ΔE_{Q} (ber.)	1.512	2.022	1.986	—	$\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$
	Geo3	Geo4	Geo5	$\text{LN}_4\text{tBu}_2\text{-Geo}$	
Fe - C_{CN} (2)	1.92	1.92	1.92	1.94	Å
Fe - C_{CN} (32)	1.92	1.92	1.92	1.94	Å
Fe - N_{am} (4)	2.17	2.17	2.17	2.17	Å
Fe - N_{am} (6)	2.17	2.17	2.17	2.17	Å
Fe - N_{py} (5)	1.92	1.92	1.91	1.91	Å
Fe - N_{py} (21)	1.92	1.92	1.91	1.91	Å
$\angle \text{N}_{\text{py}} - \text{Fe} - \text{N}_{\text{py}}$	91.13	91.13	91.13	91.13	°
$\angle \text{N}_{\text{am}} - \text{Fe} - \text{N}_{\text{am}}$	160.11	153.19	153.19	153.19	°
$\angle \text{C}_{\text{CN}} - \text{Fe} - \text{C}_{\text{CN}}$	93.58	93.58	93.58	88.92	°
\angle Dieder Py - Fe - CN	109.03	109.03	109.03	109.03	°
δ (ber.)	0.381	0.384	0.376	0.403	$\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$
ΔE_{Q} (ber.)	2.032	2.145	2.156	2.118	$\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$

IK : Interne Koordinate

Tab. 5.41.: NPA-Ergebnisse LN₄Me₂ nach LN₄tBu₂

Geometrien	Orbitalbesetzung					Symmetrie	
	t _{2g}		e _g			Δ t _{2g}	Δ e _g
	d _{xy}	d _{xz}	d _{yz}	d _{x²-y²}	d _{z²}	$\frac{1}{2}(d_{xz}+d_{yz})-d_{xy}$	d _{z²} -d _{x²-y²}
LN ₄ Me ₂	1.82	1.96	1.96	0.91	0.60	0.14	-0.31
Geo1	1.82	1.96	1.96	0.90	0.55	0.14	-0.35
Geo2	1.81	1.96	1.96	0.90	0.55	0.15	-0.35
Geo3	1.80	1.96	1.96	0.92	0.56	0.16	-0.36
Geo4	1.81	1.96	1.96	0.91	0.54	0.15	-0.36
Geo5	1.80	1.96	1.96	0.92	0.54	0.16	-0.38
LN ₄ tBu ₂ -Geo	1.80	1.96	1.96	0.91	0.54	0.16	-0.37

Es stellt sich heraus, dass die Bindungslänge des Eisens zu den Amingruppen eine ebenso wichtige Rolle spielt, wie der Abstand der Pyridingruppen. Die verringerte Bindungslänge des methylsubstituierten Komplexes hat eine Erniedrigung der Quadrupolaufspaltung um $0.51 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ zur Folge, wobei dies den wesentlichen Unterschied zur methylsubstituierten Variante darstellt. Die Populationsanalyse zeigt, dass der verringerte Abstand der Amingruppen eine höhere Besetzung des d_{z²}-Orbitals bewirkt, wodurch die Dominanz der oblaten Form abgeschwächt wird. Entfernt man die Amingruppen um 0.1 \AA (LN₄Me₂ nach Geo1) wird die Besetzung des d_{z²}-Orbitals herabgesetzt und die oblate Struktur wieder verstärkt. Dieser Effekt ist der Bindung des Stickstoffatoms der Amingruppe zuzuweisen und damit als reiner σ -Effekt zu identifizieren. Die nächstgrößere Auswirkung bringt die Verringerung des N_{am}-Fe-N_{am}-Winkels mit sich, was eine Depopulation des d_{z²}-Orbitals bewirkt und damit, durch die Verringerung der σ -Donorstärke der Amineinheit, die oblate Form der Elektronendichte verstärkt. Dieser Schritt erhöht die Quadrupolaufspaltung um $0.113 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Sämtliche übrigen Manipulationen der Geometrie haben nur geringe Auswirkungen auf die Orbitalbesetzung und die sich ergebende Quadrupolaufspaltung und gleichen sich dem Ergebnis der Kristallstruktur des [(FeLN₄tBu₂)(CN)₂]-Komplexes an.

Wiederholt man die in Tabelle 5.35 aufgeführten Untersuchungen am LN_4Me_2 -Liganden, zeigt sich, dass beide Komplexe das gleiche Verhalten aufweisen.

Tab. 5.42.: Ergebnisse der $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{Me}_2)(\text{CN})_2]$ -Komplexvarianten

		$[\text{Fe}(\text{L} - \text{N}_4\text{Me}_2)(\text{CN})_2]$ - low-spin				
IK	Var	optG-UL	optG-VL	KG-UL	KG	
	Fe - C _{CN}	(2)	1.95	1.95	1.92	1.92
Fe - C _{CN}	(32)	1.94	1.94	1.92	1.92	Å
Fe - N _{am}	(4)	2.11	2.11	2.07	2.07	Å
Fe - N _{am}	(6)	2.09	2.09	2.08	2.08	Å
Fe - N _{am}	(5)	2.10	2.10	1.92	1.92	Å
Fe - N _{py}	(21)	2.11	2.11	1.92	1.92	Å
$\angle \text{N}_{\text{py}} - \text{Fe} - \text{N}_{\text{py}}$		91.32	91.32	83.27	83.27	°
$\angle \text{N}_{\text{am}} - \text{Fe} - \text{N}_{\text{am}}$		184.67	184.67	160.11	160.11	°
$\angle \text{C}_{\text{CN}} - \text{Fe} - \text{C}_{\text{CN}}$		92.15	92.15	93.58	93.58	°
$\angle \text{Dieder Py} - \text{Fe} - \text{CN}$		35.43	35.43	97.31	97.31	°
δ		0.415	0.538	0.341	0.328	mm·s ⁻¹
ΔE_{Q}		1.123	0.914	1.965	1.512	mm·s ⁻¹

IK : Interne Koordinate

optG-UL: Optimierte Geometrie mit unverbrückten Liganden

optG-VL: Optimierte Geometrie mit verbrückten Liganden

KG-UL: Kristallstrukturgeometrie mit unverbrückten Liganden

KG: Kristallstrukturgeometrie

Die Geometrieoptimierung des Komplexes ohne Cyclophanstruktur bewirkt eine Drehung der Pyridinringe. Hierdurch kommt es zur besseren Überlappung der π -Orbitale des Pyridinrings mit den d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen des Eisenatoms und führt somit zu einer erhöhten Delokalisierung der Eisenelektronen auf den Pyridinring. Die mit der Drehung einhergehende erhöhte Population des d_{xz} -Orbitals

führt zu einer gleichen Besetzung der t_{2g} -Orbitale, was eine kubische Elektronenverteilung innerhalb dieser Orbitale zur Folge hat. Damit tragen in der optimierten Struktur wie beim LN_4tBu_2 -Liganden nur noch die e_g -Orbitale zur Deformation der Elektronendichte bei. Die Geometrieoptimierung ohne Cyclophanstruktur bewirkt allerdings, dass sich die Bindungslängen der Pyridin-Eisen-Bindungen vergrößern. Die Nähe des Pyridinrings zum Eisenzentrum in der Kristallstruktur erhöht die Stärke des Pyridins als Ligand und bewirkt eine erhöhte Population des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals und damit eine Verstärkung des oblaten Falls. Durch die Vergrößerung des Abstandes im geometrieoptimierten Fall wird das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital depopuliert und die oblate Form geschwächt. Diese Schwächung führt zur starken Absenkung der berechneten Quadrupolaufspaltung.

Tab. 5.43.: NPA-Ergebnisse LN_4Me_2 nach LN_4tBu_2

Geometrien	Orbitalbesetzung					Symmetrie	
	t_{2g}			e_g		Δt_{2g}	Δe_g
	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}	$\frac{1}{2}(d_{xz}+d_{yz})-d_{xy}$	$d_{z^2}-d_{x^2-y^2}$
optG-UL	1.94	1.95	1.95	0.77	0.58	0.01	-0.19
optG-VL	1.90	1.95	1.95	0.81	0.60	0.05	-0.21
KG-UL	1.90	1.93	1.93	0.88	0.62	0.03	-0.26
KG	1.82	1.96	1.96	0.91	0.60	0.16	-0.31

optG-UL: Optimierte Geometrie mit unverbrückten Liganden

optG-VL: Optimierte Geometrie mit verbrückten Liganden

KG-UL: Kristallstrukturgeometrie mit unverbrückten Liganden

KG: Kristallstrukturgeometrie

Die Rechnungen am $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{Me}_2)(\text{CN})_2]$ -Komplex bestätigen durch die hohe Übereinstimmung mit dem $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{tBu}_2)(\text{CN})_2]$ -Komplex die getroffenen Rückschlüsse betreffend des Einflusses der Ligandengeometrie. Zusätzlich konnte der Einfluss der Bindungslänge des Eisens zur Amingruppe erläutert und dadurch die unterschiedliche Höhe der Quadrupolaufspaltung der beiden Komplexe begründet werden.

Anhand der durchgeführten Untersuchungen lässt sich der Einfluss der Chelatliganden LN_4tBu_2 und LN_4Me_2 auf die Höhe der Quadrupolaufspaltung erklären. Diese verursachen durch ihre Verzerrung fast 50 % der berechneten Quadrupo-

laufspaltung im terbutylsubstituierten und 34 % im methyhlsubstituierten Fall und tragen so wesentlich zu den ungewöhnlich hohen Werten des $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{tBu}_2)(\text{CN})_2]$ - bzw. $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{Me}_2)(\text{CN})_2]$ -Komplexes bei.

Zwischenfazit zur Untersuchung am 2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan-Ligand

Die Verwendung der implementierten Programmteile, unter den in Kapitel 5.2 und 5.3 herausgearbeiteten optimalen Rechenkonditionen, zeigte eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten des untersuchten Komplexes. Diese Voraussetzung ließ eine detaillierte Analyse des N,N-Ditertbutyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan-Liganden (kurz LN_4tBu_2) anhand des $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{tBu}_2)(\text{CN})_2]$ -Komplexes zu.

Die angefertigten Rechnungen konzentrieren sich auf die Geometrie des LN_4tBu_2 -Liganden und dessen Auswirkung auf die Höhe der Quadrupolaufspaltung. Die Rechnungen belegen, dass es sich dabei um ein Molekül handelt, welches in der xy-Ebene des Oktaeders von vier starken Liganden und in der z-Achse von zwei schwachen Liganden komplexiert wird. Diese These wurde durch den Vergleich der EFG-Eigenwerte und EFG-Eigenvektoren der Kristallstruktur mit dem Modellsystem $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{NH}_3)_2]^{2-}$ untermauert. Solche Komplexe führen zu Elektronendichten, welche die Form eines abgeplatteten (oblaten) Rotationsellipsoids besitzen. Jeder geometrische Einfluss, der die oblate Form weiter begünstigt, erhöht demnach die Quadrupolaufspaltung.

Es zeigt sich, dass der Diaza[3.3](2,6)pyridinophan-Chelatligand eine Geometrie erzwingt, welche durch die Verzerrung der Oktaederstruktur die Stärke des Pyridinliganden durch die Verkürzung der Eisen-Pyridin-Bindungen als solchen maßgeblich erhöht. Die vorgenommenen Manipulationen des Liganden zeigen zwei verschiedene Effekte. Zum einen verhindert die Methylenbrücke, dass die Pyridinliganden einen vergrößerten Abstand zum Eisenatom einnehmen können. Dies liefert den hauptsächlichen Beitrag des Chelatliganden zur Quadrupolaufspaltung im LN_4tBu_2 -Komplex. Der geringere Abstand erhöht die Population des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals und führt damit zur Verstärkung der dominanten oblaten Form der Elektronendichte. Zum anderen bewirkt die Methylenbrücke eine Verzerrung des Bindungswinkels des Eisens zu den axialen Amingruppen. Diese Verzerrung bewirkt eine schwächere Besetzung des d_{z^2} -Orbitals, wodurch die oblate Form der Elektronendichte noch weiter verstärkt wird und damit die Quadrupolaufspaltung weiter erhöht.

Andererseits verhindert die Methylenbrücke das Eindrehen der Pyridinringe in die Oktaederebene, was eine noch stärkere Depopulation des d_{xz} - und d_{yz} -Orbitals verhindert.

Durch den Vergleich der Komplexe $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{tBu}_2)(\text{CN})_2]$ und $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{Me}_2)(\text{CN})_2]$ konnte zusätzlich festgestellt werden, dass die Substituenten an der Amingruppe die Entfernung des $\text{N}_{\text{am}}\text{-Fe}$ -Abstandes bestimmen. Die *tert*-Butylgruppe erzwingt einen um 0.1 Å erhöhten Abstand, was das d_{z^2} -Orbital im Vergleich zur methylsubstituierten Variante zusätzlich depopuliert. Diese Depopulation begünstigt wiederum die oblate Form der Elektronendichte und erklärt damit die höhere Quadrupolaufspaltung des $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{tBu}_2)(\text{CN})_2]$ -Komplexes, im Vergleich zum $[\text{Fe}(\text{LN}_4\text{Me}_2)(\text{CN})_2]$ -Komplex .

6. Zusammenfassung und Ausblick

Basissatz- und Funktionalabhängigkeit

Aufbauend auf dem in der Diplomarbeit geschriebenen Programm zur Berechnung der Mößbauer Isomerieverschiebung konnte ein Modul innerhalb des Turbomole 6.4 Quellcodes erstellt werden, welches es ermöglicht die Mößbauer Isomerieverschiebung δ , die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q und die Elektronendichte am Kernort ρ_0 für einen Kern mit gaußförmiger Ladungsverteilung zu berechnen. Dieses Modul lässt sich auf jedes Atom anwenden und wurde innerhalb der vorgestellten Arbeit ausschließlich bei der Berechnung von Eisenatomen genutzt.

Die Zuhilfenahme dieses Moduls ermöglichte es, die Basissatz- und Funktionalabhängigkeit der Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung im Rahmen dichtefunktionaltheoretischer Rechnungen zu bestimmen. Damit diese Abhängigkeiten eine allgemeine Gültigkeit besitzen, wurde die Gruppe von Eisenkomplexen, anhand derer die Abhängigkeiten bestimmt wurden, so gewählt, dass sie jeden experimentell möglichen Bereich abdeckt und somit jede Spin- und Oxidationsstufe von Eisenkomplexen enthält.

Die Bestimmung der Basissatzabhängigkeit wurde auf zwei verschiedenen Arten betrieben. Zum einen wurde eine rein theoretische Herangehensweise gewählt, in welcher das Limit der Basis an sich bestimmt wurde. Hierzu wurde eine komplett dekontrahierte Basis [25s17p9d1f] erstellt, welche sehr viele Basisfunktionen beinhaltet und deren geometrische Reihe, von sehr steilen bis hin zu sehr flachen Basisfunktionen, ausreichend besetzt ist. Diese Basis erfüllt somit sämtliche theoretische Anforderungen und lässt sich als Referenz nutzen, anhand derer sich das Abschneiden einer Vergleichsbasis bewerten lässt.

Mit den Ergebnissen der Referenzbasis-Rechnungen konnte durch linearen Abgleich mit den Ergebnissen der Testbasis-Rechnungen deren Güte bestimmt werden. Dazu wurden die mittlere absolute Abweichung, das quadratische Mittel und die maximale Abweichung der Ergebnisse von der resultierenden Ausgleichsgeraden ermittelt.

Dieses Vorgehen erlaubt es, den Einfluss der Basis auf die Ergebnisse der Isomeriewerschiebung und der Quadrupolaufspaltung im Rahmen der DFT-Methode zu bestimmen. Von der Verwendung von Basissätzen, welche die Rumpforbitale nur mit minimaler Basis beschreiben, ist abzuraten, da die Hauptbeiträge der Isomeriewerschiebung aus den kernnahen s-Orbitalen stammen. Die Berechnung der Isomeriewerschiebung profitiert erheblich von Basissätzen, welche die Rumpforbitale mit der vollen Qualität der Basis beschreiben. Die Übereinstimmung der Ergebnisse mit denen der Referenzbasis sind deutlich höher, als die der sogenannten split valence type Basissätze. Erhöht man die Größe der Basis von einer Doppel- auf eine Dreifachbeschreibung der Orbitale, verbessert sich die Übereinstimmung mit der Referenz noch weiter und bestätigt damit den Variationsansatz. Eine weitere Erhöhung auf eine Vierfachbeschreibung der Orbitale ist allerdings nicht notwendig, da die Ergebnisse der dreifach skalierenden Basis bereits eine lineare Beziehung zur Referenz ergeben.

Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass durch den Fokus auf steile s-Funktionen keine Verbesserung der Ergebnisse erbracht werden kann. Die Ergebnisse einer solchen hoch spezialisierten Basis unterscheiden sich nicht von denen der ursprünglichen Basis.

Die Basissatzabhängigkeit der Berechnung der Quadrupolaufspaltung unterscheidet sich beim genaueren Untersuchen nicht wesentlich von der Abhängigkeit der Isomeriewerschiebung. Deren Hauptbeiträge stammen zwar vor allem aus dem Valenzbereich, wodurch Basissätze mit minimaler Basis im Rumpf auf den ersten Blick eine ähnliche Qualität besitzen, wie Basissätze, die den gesamten Bereich des Atoms berücksichtigen. Die unternommenen Untersuchungen zeigen jedoch, dass die äußeren Rumpforbitale einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zur Gesamthöhe der Quadrupolaufspaltung liefern. Dies macht sich vor allem durch die Flexibilität der Basis im Rumpfbereich der p-Funktionen bemerkbar, wo Basissätze mit minimaler Basis deutlich schlechter abschnitten. Auch hier wird die Verwendung von Basissätzen mit voller Qualität im Rumpf klar favorisiert. Des Weiteren verbessert sich die Qualität der Ergebnisse durch die lückenlose geometrische Reihung der Polarisationsfunktionen. Das Vorhandensein der Polarisationsfunktionen gewährleistet die korrekte Darstellung der Form der Elektronenhülle und verhindert damit das Auftreten großer Abweichungen von der Referenz. Dabei stellt sich heraus, dass vor allem der Bereich der p- und d-Polarisationsfunktionen genügend

abgedeckt sein muss, um eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Referenzbasis zu erhalten.

Im Rahmen der methodischen Herangehensweise lässt sich die optimale Basis genau bestimmen. Die triple- ζ +ppdf-Basis ist die optimale Basis zur gleichzeitigen Berechnung der Isomerieverschiebung und der Quadrupolaufspaltung. Die hohe und lückenlose Besetzung mit Polarisationsfunktionen und die volle Qualität der Basis bei der Berechnung der Rumpforbitale garantieren die höchste Übereinstimmung mit der Referenz und zeigen, dass die triple- ζ +ppdf-Basis am Limit des Basissatzbereiches liegt.

Zusätzlich zur internen Konsistenz der theoretischen Daten wurde die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ermittelt und die dortige Basissatzabhängigkeit bestimmt. Bei der Berechnung der Isomerieverschiebung bestätigte sich erneut die schlechtere Performance der Basissätze SV und TZVP. Die QZVP-Basis hingegen schnitt ähnlich gut ab, wie die DZ- oder triple ζ -Varianten. Daran lässt sich erkennen, dass eine Basis mit minimalem Rumpf zur Berechnung der Isomerieverschiebung geeignet ist, wenn diese Basis nur groß genug ist. Hat sich beim methodischen Vorgehen allerdings noch eine Verbesserung bei der Steigerung der Basis von doppelter auf dreifache Beschreibung der Orbitale ergeben, so zeigen sich hier keine Unterschiede zu den experimentellen Daten. Ermittelt man die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten der Quadrupolaufspaltung beobachtet man, dass alle Basissätze ähnlich abschneiden, was sich durch die volle Qualität aller Basissätze im Valenzbereich erklären lässt. Möchte man demnach die Wahl der Basis ausschließlich anhand der Übereinstimmung mit den experimentellen Daten treffen, kommen die QZVP-, DZ- oder eine der triple- ζ -Basisvarianten in Betracht, da sie bei der Berechnung beider Mößbauerparameter die gleiche Qualität besitzen. Die Wahl würde schließlich auf die DZ-Basis fallen, das sie bei gleichem Abschneiden, die niedrigste Skalierung mit den Basisfunktionen und somit den höchsten Kosten Nutzen Faktor besitzt. In Anbetracht der besten internen Konsistenz allerdings stellt sich die triple- ζ -Basis mit zusätzlichen p-,d- und f-Polarisationsfunktionen als klarer Favorit heraus.

Es zeigte sich, dass die Übereinstimmung der experimentellen mit den berechneten Daten sehr viel stärker von der Wahl des Funktionals als von der Wahl der Basis beeinträchtigt wird. Der Vergleich von reinem Dichte- und Hybridfunktional ergab, dass Funktionale mit exaktem Austausch kleinere Fehlerabweichungen aufweisen. Das Ausmaß der Fehlerabweichungen konnte dabei in Abhängigkeit von

der Höhe des exakten Austauschs ermittelt werden. Sowohl bei der Berechnung der Isomerieverschiebung als auch der Quadrupolaufspaltung lagen die Fehlerwerte bei der Verwendung des reinen Dichtefunktional PBE am höchsten. Verwendet man Hybridfunktionale mit sehr niedrigem Anteil von exaktem Austausch, in dieser Arbeit wurde dazu das B3-LYP Funktional manipuliert, liegen die Abweichungen auf dem Niveau des reinen Dichtefunktional. Steigert man den Anteil an exaktem Austausch, verbessert sich die Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, bis sie bei einem Anteil von 30 % ihr Minimum erreichen. Eine weitere Erhöhung des Anteils führt schließlich zum erneuten Anstieg der Fehlerwerte.

Zur optimalen Übereinstimmung der berechneten und der experimentellen Daten wird daher die Verwendung der DZ-Basis in Kombination mit dem Hybridfunktional B3-LYP mit 30% exaktem Austausch empfohlen.

Rechnungen am 2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan-Eisen(II)-Komplex

Unter Verwendung der triple- ζ +ppdf-Basis und des B3-LYP Funktionals mit 30 % exaktem Austausch konnte der Einfluss des N,N-Ditertbutyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan-Liganden auf die Ergebnisse der ungewöhnlich hohen Quadrupolaufspaltung des $[\text{Fe}(\text{LN}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2]$ -Komplexes erklärt werden.

Es wurde gezeigt, dass die Struktur des Chelatliganden eine Verkürzung der äquatorialen Eisen-Stickstoff-Bindungen bedingt, was eine Erhöhung der Ligandenfeldstärke der Pyridingruppen zur Folge hat. Diese Verkürzung in Kombination mit der leichten Verlängerung der axialen Eisen-Stickstoff-Bindung und der Verzerrung des Winkels zwischen diesen Atomen verursachen eine Erhöhung der Quadrupolaufspaltung, die fast 50 % der Gesamtaufspaltung ausmacht. Der Vergleich der Ergebnisse der Kristallstruktur mit dem Modellkomplex $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{NH}_3)_2]^{2-}$ belegt, dass die vom Chelatliganden ausgeübte Spannung auf die Geometrie die Pyridin-Gruppe zu einem mit der Cyanidgruppe vergleichbar starken Liganden macht. Die Stärke der Pyridin-Gruppe wird im Kristall lediglich durch die Orientierung des Pyridinrings zum Eisenzentrum geschwächt, da diese eine nur ungenügende Überlappung des π -Systems mit den d-Orbitalen des Eisenzentrums zulässt. Bestätigt wurden diese Thesen durch Rechnungen am $[\text{Fe}(\text{LN}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2]$ -Komplex, welche zusätzlich den Einfluss des Bindungsabstandes der Amingruppen zum Eisenzentrum erläutern konnten.

Ausblick

Man sollte die Basissatz- und Funktionalabhängigkeit zusätzlich anhand von geometrieoptimierten Kristallstrukturen ermitteln und die zuvor angestellten Thesen verifizieren. In der vorgelegten Arbeit wurden sämtliche Rechnungen an Strukturen durchgeführt, die lediglich optimierte Positionen der im Molekül enthaltenen Wasserstoffatome beinhalten. Eine komplette Optimierung könnte die Struktur entscheidend beeinflussen und damit die Übereinstimmung der berechneten und experimentellen Daten verändern. In dieser Arbeit jedoch wurde auf diese Vorgehensweise verzichtet, da der Fokus auf der Übereinstimmung mit den in Kapitel B.2 vorzufindenden Kristallstrukturen lag. Zu diesem Zweck wurden umfassende Rechnungen mit dem COSMO Modell angefertigt, mit dem Ziel, durch Variation der Dielektrizitätskonstante ϵ die Situation innerhalb der Kristallstruktur zu simulieren. Da diese Rechnungen allesamt gezeigt haben, dass die Berechnung der Isomerieverschiebung und der Quadrupolaufspaltung nur sehr untergeordnet von der Stärke des simulierten Lösemittels beeinflusst wurde, wurde auf die Diskussion dieser Ergebnisse verzichtet. Trotz allem könnte man den Einfluss solcher Lösemittelmodelle untersuchen, die nicht nur die Umgebung des Moleküls, sondern auch das Zentralion eines Komplexes beeinflussen.

Eine weitere Verbesserungsmöglichkeit birgt die Auswahl einheitlich gemessener Eisenkomplexe. Die Verwendung von Komplexen aus unterschiedlichen Quellen birgt die Gefahr von eventuellen Schwankungen der experimentellen Daten im Rahmen unterschiedlicher Messgenauigkeiten. Um diese Gefahr aufzuheben, sollte eine Kooperation mit einer experimentellen Arbeitsgruppe angestrebt werden, welche die im Benchmarkingprozess verwendeten Komplexe einheitlich vermisst und damit die experimentellen Schwankungen, wie beispielsweise unterschiedliche Temperaturen, minimiert.

Ein zusätzliches Feld interessanter Forschung liegt in der Untersuchung weiterer Diaza[3.3](2,6)pyridinophan-Eisen(II)-Komplexe mit unterschiedlichen *cis*-ständigen Liganden. Der Einfluss der *trans*-Effekte der unterschiedlichen Liganden und deren Auswirkung auf die Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung bergen potentiell interessante Ergebnisse.

Um das Modul `finintenuc.f` zu vervollständigen, sollte abschließend ein Programm zur Berechnung der Hyperfeinaufspaltung geschrieben werden. Anschließend ließe sich die Abhängigkeit der Hyperfeinaufspaltung vom verwendeten

Basissatz und Funktional analog zur Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung ermitteln.

Appendices

A. Mathematische Grundlagen

A.1. Die kartesische Gaußfunktion

Innerhalb der theoretischen Chemie nutzt man im Allgemeinen die kartesische Gaußfunktion oder auch Normalverteilung nach Carl Friedrich Gauß, um Elektronenintegrale zu berechnen. Etabliert hat sich diese Funktion, da die Berechnung von Integralen mit Gaußfunktionen bzw. Ableitungen von Gaußfunktionen nur mit geringem Zeit- und Rechenaufwand verbunden ist.

Die kartesische Gaußfunktion ist von der allgemeinen Form

$$\chi_i(\vec{r}) = C_i(x - x_i)^{n_i}(y - y_i)^{l_i}(z - z_i)^{m_i} \exp[-\alpha_i(\vec{r} - \vec{r}_i)^2] \quad (\text{A.1.1})$$

$$\vec{r} = (x, y, z) ; \vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$$

mit ihrem typischen Erscheinungsbild (siehe Abb. A.1). Sie beschreibt die Lage des Atomzentrums \vec{r}_i , den von den Elektronen eingenommenen Raum \vec{r} , und die Stauchung der Funktion in Abhängigkeit vom Exponenten α_i . Die Funktion ist generell auf den Wert eins normiert, wobei der Koeffizient C_i im Fall primitiver Gaußfunktionen den Wert eins annimmt. Handelt es sich um kontrahierte Funktionen, ist der Wert des Koeffizienten C_i abhängig vom Anteil seiner Gaußfunktion an der kontrahierten Funktion.

Insbesondere bei Rechnungen an Molekülen wird der Vorteil der kartesischen Gaußfunktion deutlich. In diesem Fall, dem sogenannten Mehrzentrenfall, sind Basisfunktionen an verschiedenen Kernorten behaftet. Die Berechnung dieser Überlappung ist unproblematisch, da das Produkt mehrerer Gaußfunktionen wieder eine Gaußfunktion ergibt und sich mit den Standardmethoden zur Berechnung der Gaußfunktionen durchführen lässt. Abbildung A.2 illustriert den Fall von zwei identischen Gaußfunktionen an unterschiedlichen Kernorten x_A und x_B und der entstehenden Überlappfunktion x_{AB} .

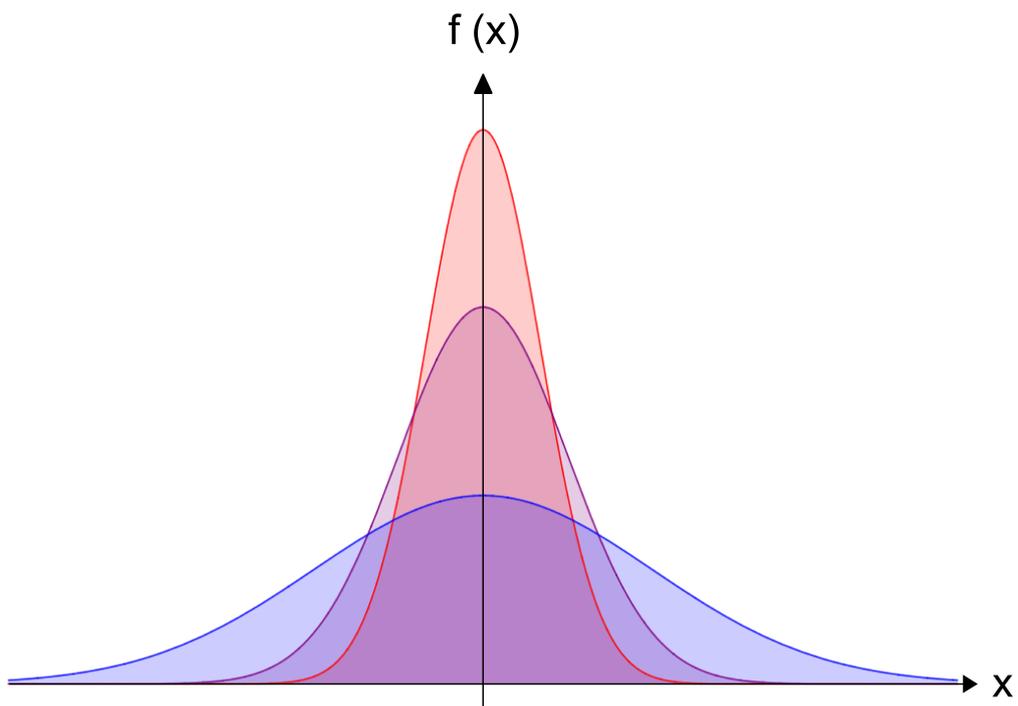


Abb. A.1.: Form einer zweidimensionalen kartesischen Gaußfunktion.

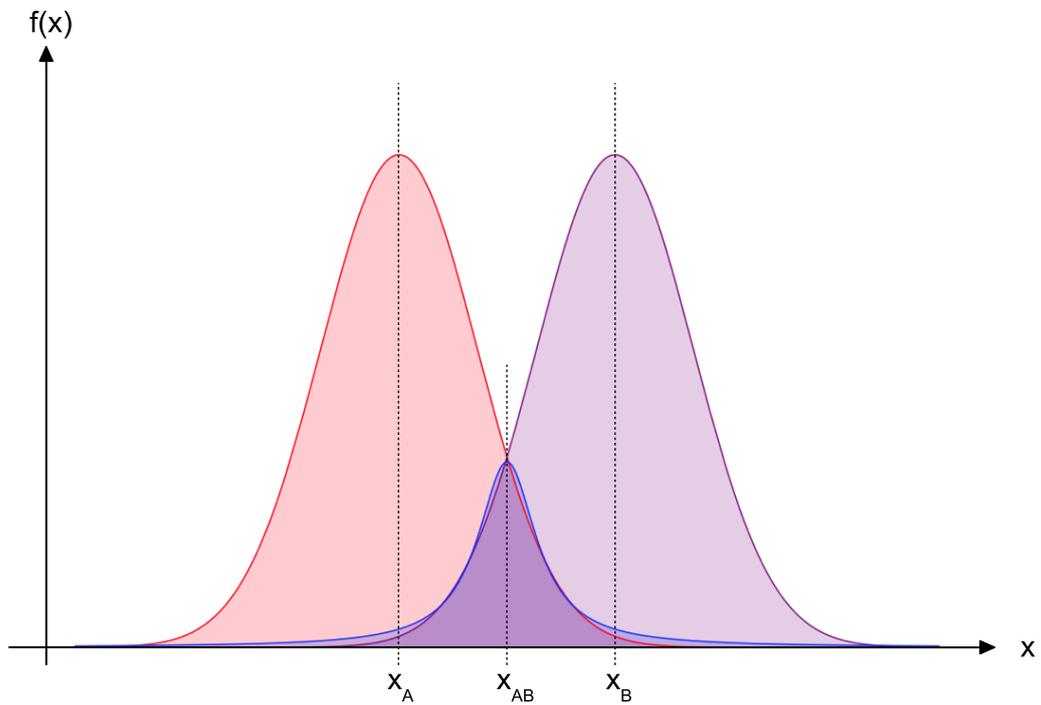


Abb. A.2.: Mehrzentrenfall mit Überlappung.

Es gilt zwischen primitiven und kontrahierten Gaußfunktionen zu unterscheiden. Ist lediglich eine einzelne kart. Gaußfunktion am Atomzentrum lokalisiert spricht man von primitiven Gaußfunktionen. Konstruiert man eine Funktion aus mehreren primitiven Gaußfunktionen, spricht man von kontrahierten Gaußfunktionen. In diesem Fall spielt der Kontraktionskoeffizient der einzelnen Funktion eine wichtige Rolle, da er beeinflusst mit welchem Anteil die entsprechende primitive Gaußfunktion zur Linearkombination der kontrahierten Funktion beiträgt.

Durch Variation der Exponenten n_i , m_i und l_i lassen sich aus den Gaußfunktionen die Analoga der Atomorbitale konstruieren. Diese Funktionen sind nicht Eigenfunktion zum Drehimpulsoperator $\hat{L} = (\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z)$ des entsprechenden sphärischen Atomorbitals, werden jedoch ebenso bezeichnet, um die Notation zu vereinfachen. Tabelle A.1 führt auf, wie die Summe der Exponenten n_i , m_i und l_i bestimmt, um welches Orbital es sich handelt. Innerhalb einer Schale besitzen alle darin enthaltenen Basisfunktionen den gleichen Exponenten, Normierungskoeffizienten und das gleiche Zentrum. Sie können sich im Wert n_i , m_i und l_i unterscheiden, solange die Summe der Exponenten dem Wert der Schale L entspricht. Die Anzahl der kartesischen Gaußfunktionen n unterscheidet sich von der Anzahl der sphärischen Funktionen einer Schale und lässt sich über den Zusammenhang $n = \frac{L(L+1)}{2}$ ermitteln.

Tab. A.1.: Anzahl der Funktionen der verschiedenen Orbitale

Funktion	s	p	d	f	g	h	i
L	0	1	2	3	4	5	6
# sphärisch	1	3	5	7	9	11	13
# kartesisch	1	3	6	10	15	21	28

Eine wichtige Eigenschaft der kartesischen Gaußfunktionen ist, dass sich ihre dreidimensionale Raumkoordinate \vec{r} in die einzelnen Bestandteile x , y und z

faktorisieren lässt.

$$\chi_i(\vec{r}) = C_i X_i(x) Y_i(y) Z_i(z) \quad (\text{A.1.2})$$

$$X_i(x) = (x - x_i)^{n_i} \exp[-\alpha_i(x - x_i)^2] \quad (\text{A.1.3})$$

$$Y_i(y) = (y - y_i)^{l_i} \exp[-\alpha_i(y - y_i)^2] \quad (\text{A.1.4})$$

$$Z_i(z) = (z - z_i)^{m_i} \exp[-\alpha_i(z - z_i)^2] \quad (\text{A.1.5})$$

Dieses Vorgehen verringert den Rechenaufwand, da die Informationen der Orbitale auf kompakte Weise verarbeitet werden können. Im Fall einer f-Funktion beläuft sich die Berechnung des Überlappintegrals auf insgesamt 100 zu berechnende Integrale. Faktorisiert man die Integrale in die Integraltabellen der Raumkoordinaten, ergeben sich drei identische Integraltabellen mit je 16 Elementen. Man spart die Berechnung von 52 Überlappintegralen.

A.2. Das Gauß Produkt Theorem

Das Gauß Produkt Theorem^[69] besagt, dass das Produkt zweier Gaußfunktionen an unterschiedlichen Zentren selbst eine Gaußfunktion als Linearkombination der beiden ursprünglichen Funktionen mit neuem Zentrum und Normierungskoeffizienten ergibt. Der exakte Vorgang dieser Kombination soll nun am Beispiel zweier primitiver s-Funktionen an unterschiedlichen Zentren nachvollzogen werden.

$$\begin{aligned} \chi_i(x) \cdot \chi_j(x) &= (x - x_i)^{n_i} \cdot (x - x_j)^{n_j} \cdot \exp[-\alpha_i(x - x_i)^2] \cdot \exp[-\alpha_j(x - x_j)^2] \\ &= (x - x_i)^{n_i} \cdot (x - x_j)^{n_j} \cdot \exp[-\alpha_i(x - x_i)^2 - \alpha_j(x - x_j)^2] \\ &= (x - x_i)^{n_i} \cdot (x - x_j)^{n_j} \cdot \exp[-\alpha_i(x^2 - 2xx_i + x_i^2) - \alpha_j(x^2 - 2xx_j + x_j^2)] \end{aligned} \quad (\text{A.2.1})$$

Die innere Funktion wird mit $u(x)$ deklariert, um das weitere Vorgehen zu vereinfachen. Zunächst wird $u(x)$ nach den Potenzen von x sortiert.

$$\begin{aligned} u(x) &= -\alpha_i(x^2 - 2xx_i + x_i^2) - \alpha_j(x^2 - 2xx_j + x_j^2) \\ &= -(\alpha_i + \alpha_j)x^2 + 2x(\alpha_ix_i + \alpha_jx_j) - \alpha_ix_i^2 - \alpha_jx_j^2 \\ \alpha_{ij} &= \alpha_i + \alpha_j \end{aligned} \tag{A.2.2}$$

Teilt man die Funktion $u(x)$ durch den Vorfaktor $-\alpha_{ij}$ erkennt man, dass sich die Gleichung mit Erweiterung um die Teleskopsumme $+x_{ij}^2 - x_{ij}^2$ mit

$$x_{ij} = \frac{\alpha_ix_i + \alpha_jx_j}{\alpha_i + \alpha_j} \tag{A.2.3}$$

durch Anwendung der zweiten binomischen Formel vereinfachen lässt.

$$\begin{aligned} -\frac{u(x)}{\alpha_{ij}} &= x^2 - 2xx_{ij} + x_{ij}^2 - x_{ij}^2 + \frac{\alpha_ix_i^2}{\alpha_{ij}} + \frac{\alpha_jx_j^2}{\alpha_{ij}} \\ &= (x - x_{ij})^2 - x_{ij}^2 + \frac{\alpha_ix_i^2}{\alpha_{ij}} + \frac{\alpha_jx_j^2}{\alpha_{ij}} \end{aligned} \tag{A.2.4}$$

Die Berechnung der drei letzten Terme $-x_{ij}^2 + \frac{\alpha_i x_i^2}{\alpha_{ij}} + \frac{\alpha_j x_j^2}{\alpha_{ij}}$ ergibt

$$\begin{aligned}
 & -\left(\frac{\alpha_i x_i + \alpha_j x_j}{\alpha_i + \alpha_j}\right)^2 + \frac{\alpha_i x_i^2}{\alpha_{ij}} + \frac{\alpha_j x_j^2}{\alpha_{ij}} \\
 &= -\left(\frac{\alpha_i^2 x_i^2 + 2\alpha_i \alpha_j x_i x_j + \alpha_j^2 x_j^2}{\alpha_{ij}^2}\right) + \frac{\alpha_i x_i^2}{\alpha_{ij}} + \frac{\alpha_j x_j^2}{\alpha_{ij}} \\
 &= \frac{-\alpha_i^2 x_i^2 - 2\alpha_i \alpha_j x_i x_j - \alpha_j^2 x_j^2}{\alpha_{ij}^2} + \frac{\alpha_i x_i^2 (\alpha_i + \alpha_j)}{\alpha_{ij}^2} + \frac{\alpha_j x_j^2 (\alpha_i + \alpha_j)}{\alpha_{ij}^2} \\
 &= \frac{-\alpha_i^2 x_i^2 - 2\alpha_i \alpha_j x_i x_j - \alpha_j^2 x_j^2 + \alpha_i^2 x_i^2 + \alpha_j^2 x_j^2 + \alpha_i \alpha_j x_i^2 + \alpha_i \alpha_j x_j^2}{\alpha_{ij}^2} \\
 &= \frac{\alpha_i \alpha_j x_i^2 - 2\alpha_i \alpha_j x_i x_j + \alpha_i \alpha_j x_j^2}{\alpha_{ij}^2} \\
 &= \frac{\alpha_i \alpha_j}{\alpha_{ij}^2} (x_i^2 - 2x_i x_j + x_j^2) . \tag{A.2.5}
 \end{aligned}$$

Das vorläufige Ergebnis lässt sich erneut durch die zweite binomische Formel vereinfachen.

$$\frac{\alpha_i \alpha_j}{\alpha_{ij}^2} (x_i^2 - 2x_i x_j + x_j^2) = \frac{\alpha_i \alpha_j}{\alpha_{ij}^2} (x_i - x_j)^2 \tag{A.2.6}$$

Durch Multiplikation mit dem Term $-\alpha_{ij}$ wird die ursprüngliche Form von $u(x)$ wieder hergestellt

$$\begin{aligned}
 -\frac{u(x)}{\alpha_{ij}} &= (x - x_{ij})^2 + \frac{\alpha_i \alpha_j}{\alpha_{ij}^2} (x_i - x_j)^2 \\
 u(x) &= -\alpha_{ij} (x - x_{ij})^2 - \frac{\alpha_i \alpha_j}{\alpha_{ij}} (x_i - x_j)^2 \tag{A.2.7}
 \end{aligned}$$

und das Produkt der beiden Gaußfunktionen erhalten, welches aus dem zentrenunabhängigen Vorfaktor und der neuen Gaußfunktion besteht

$$\begin{aligned}\chi_i(x) \cdot \chi_j(x) &= (x - x_i)^{n_i} \cdot (x - x_j)^{n_j} \cdot \exp[-\alpha_{ij}(x - x_{ij})^2 - \frac{\alpha_i \alpha_j}{\alpha_{ij}}(x_i - x_j)^2] \\ &= (x - x_i)^{n_i} \cdot (x - x_j)^{n_j} \cdot \exp[-\alpha_{ij}(x - x_{ij})^2] \cdot \exp[-\frac{\alpha_i \alpha_j}{\alpha_{ij}}(x_i - x_j)^2] .\end{aligned}\tag{A.2.8}$$

Vereinfacht lässt sich das Produkt zweier Gaußfunktionen über die Zusammenhänge

$$\begin{aligned}\chi_i(\vec{r}) \cdot \chi_j(\vec{r}) &= D_{ij} X_{ij}(x) Y_{ij}(y) Z_{ij}(z) \\ X_{ij}(x) &= (x - x_i)^{n_i} (x - x_j)^{n_j} \exp[-\alpha_{ij}(x - x_{ij})^2] \\ Y_{ij}(y) &= (y - y_i)^{n_i} (y - y_j)^{n_j} \exp[-\alpha_{ij}(y - y_{ij})^2] \\ Z_{ij}(z) &= (z - z_i)^{m_i} (z - z_j)^{m_j} \exp[-\alpha_{ij}(z - z_{ij})^2] \\ D_{ij} &= C_i C_j \exp\left[-\frac{\alpha_i \alpha_j}{\alpha_{ij}}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2\right]\end{aligned}\tag{A.2.9}$$

verallgemeinern. Für das Produkt zweier Gaußfunktionen gilt folglich, dass es sich ebenfalls faktorisieren lässt. Somit können sie analog zu den primitiven oder kontrahierten Gaußfunktionen ermittelt werden, wodurch die Berechnung des Mehrzentrenfalls in modernen Quantenchemieprogrammen zum Standard gehört.

A.3. Rekursion von Integraltabellen

Das Rekursionsverfahren^[70] schafft die Möglichkeit Integraltabellen auf einfache und effiziente Weise zu berechnen, ohne jedes Element explizit analytisch berechnen zu müssen. Um die einzelnen Schritte nachvollziehen zu können, wird das Verfahren Schritt für Schritt am Beispiel des Einelektronenüberlappintegrals erklärt.

Die Notation einer Basisfunktion für den eindimensionalen Fall wird entsprechend den Formeln

$$\begin{aligned} I_x(n_i, n_j) &= \int_{-\infty}^{\infty} X_{ij}(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} (x - x_i)^{n_i} (x - x_j)^{n_j} \exp[-\alpha_{ij}(x - x_{ij})^2] dx \end{aligned} \quad (\text{A.3.1})$$

$$\begin{aligned} I_y(l_i, l_j) &= \int_{-\infty}^{\infty} Y_{ij}(y) dy \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} (y - y_i)^{l_i} (y - y_j)^{l_j} \exp[-\alpha_{ij}(y - y_{ij})^2] dy \end{aligned} \quad (\text{A.3.2})$$

$$\begin{aligned} I_z(m_i, m_j) &= \int_{-\infty}^{\infty} Z_{ij}(z) dz \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} (z - z_i)^{m_i} (z - z_j)^{m_j} \exp[-\alpha_{ij}(z - z_{ij})^2] dz \end{aligned} \quad (\text{A.3.3})$$

gewählt. Das Überlappintegral lässt sich demnach durch Kombination der Raumintegrale ermitteln.

$$\int \chi_i(\vec{r}) \chi_j(\vec{r}) d\vec{r} = D_{ij} I_x I_y I_z \quad (\text{A.3.4})$$

Hat man alle eindimensionalen Integrale für jede mögliche Paarung von n_i, n_j, m_i, m_j und l_i, l_j erfasst, lassen sich alle möglichen Überlappintegrale der Basisfunktionen $\chi_i(\vec{r})$ und $\chi_j(\vec{r})$ auf einmal berechnen. Man muss lediglich ein Tableau für jedes der Raumintegrale konstruieren, welches alle möglichen Kombinationen seiner Exponentenindizes enthält.

$$I_x(0 \leq n_i \leq L_i, 0 \leq n_j \leq L_j) \quad (\text{A.3.5})$$

$$I_y(0 \leq l_i \leq L_i, 0 \leq l_j \leq L_j) \quad (\text{A.3.6})$$

$$I_z(0 \leq m_i \leq L_i, 0 \leq m_j \leq L_j) \quad (\text{A.3.7})$$

Wie bereits erwähnt, liegt der Vorteil dieser Methode im geringeren Aufwand gegenüber der expliziten Berechnung jedes einzelnen Überlappintegrals. Zur Berechnung einer g-Schale sind klassischerweise insgesamt 225 Integrale von Nöten. Ein einzelnes Raumtableau für sich beinhaltet lediglich 25 Elemente, wodurch der

Aufwand auf 75 benötigte Integralelemente sinkt. Ein Integraltableau lässt sich effizient durch Rekursion ermitteln. Erweitert man den Term $(x - x_j)$ über eine Teleskopsumme

$$(x - x_j) = (x - x_i) + (x_i - x_j) , \quad (\text{A.3.8})$$

so lässt sich eine Transfergleichung für das Integral $I_x(n_i, n_j)$ entwickeln, die es ermöglicht neue Elemente aus bestehenden zu entwickeln.

$$\begin{aligned} (x - x_i)^{n_i} (x - x_j)^{n_j} &= (x - x_i)^{n_i} \cdot [(x - x_j)(x - x_j)^{n_j-1}] \\ &= (x - x_i)^{n_i} [[(x - x_i) + (x_i - x_j)](x - x_j)^{n_j-1}] \\ &= (x - x_i)^{n_i} [(x - x_i)(x - x_j)^{n_j-1} + (x_i - x_j)(x - x_j)^{n_j-1}] \\ &= (x - x_i)^{n_i+1} (x - x_j)^{n_j-1} \\ &\quad + (x_i - x_j)(x - x_i)^{n_i} (x - x_j)^{n_j-1} \\ \rightarrow I_x(n_i, n_j) &= I_x(n_i + 1, n_j - 1) + (x_i - x_j)I_x(n_i, n_j - 1) \end{aligned} \quad (\text{A.3.9})$$

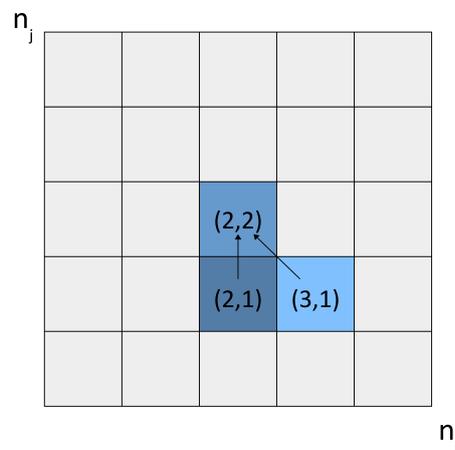


Abb. A.3.: Rekursion eines Integralelements.

Um ein Tableau dieser Art zielgerichtet zu erstellen, konstruiert man zuerst die untersten Elemente des Integraltableaus $I_x(0 \leq n_i \leq L_i, 0)$, die fortan als Basis des

Tableaus definiert werden. Durch partielle Integration

$$\int f'(x)g(x)dx = [f(x) \cdot g(x)] \Big|_a^b - \int f(x)g'(x)dx \quad (\text{A.3.10})$$

mit entsprechender Wahl der Funktionen

$$f(x) = (x - x_i)^{n_i} \exp[-\alpha_i(x - x_{ij})^2] \quad (\text{A.3.11})$$

$$g(x) = 1 \quad (\text{A.3.12})$$

lässt sich die dazu benötigte Transfergleichung ermitteln. Wenden wir zunächst die Regeln der partiellen Integration auf die Funktionen $f(x)$ an und integrieren über den gesamten Raum zeigt sich, dass sich die Gleichung stark vereinfachen lässt.

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial x} ((x - x_i)^{n_i} \exp[-\alpha_{ij}(x - x_{ij})^2]) \cdot 1 dx &= [(x - x_i)^{n_i} \exp[-\alpha_{ij}(x - x_{ij})^2]] \Big|_{-\infty}^{\infty} \\ &- \int_{-\infty}^{\infty} (x - x_i)^{n_i} \exp[-\alpha_{ij}(x - x_{ij})^2] \frac{\partial}{\partial x} 1 dx \end{aligned} \quad (\text{A.3.13})$$

Die Stammfunktion verläuft in den Grenzen von $-\infty$ bis ∞ . Der Abfall von $\lim_{x \rightarrow \infty} \exp[-\alpha_{ij}(\infty)^2]$ auf Null geschieht sehr viel schneller als das Wachstum von $\lim_{x \rightarrow \infty} (x - x_i)^{n_i}$. Das Produkt beider Funktionen ergibt demnach Null wodurch sich Gleichung A.3.13 mit

$$g'(x) = \frac{\partial}{\partial x} 1 = 0 \quad (\text{A.3.14})$$

auf

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial x} ((x - x_i)^{n_i} \exp[-\alpha_{ij}(x - x_{ij})^2]) dx = 0 \quad (\text{A.3.15})$$

reduzieren lässt. Die Ableitung lässt sich ebenfalls durch Anwenden der Teleskopsumme $(x - x_{ij}) = (x - x_i) + (x_i - x_{ij})$ manipulieren. Wir wählen die Funktion

$u(x) = \exp[-\alpha_{ij}(x - x_{ij})^2]$ und erhalten

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial x} [(x - x_i)^{n_i} u(x)] dx = 0$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \left(n_i (x - x_i)^{n_i-1} u(x) - 2\alpha_{ij} (x - x_{ij})(x - x_i) u(x) \right) dx \quad (\text{A.3.16})$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \left(n_i (x - x_i)^{n_i-1} u(x) - 2\alpha_{ij} [(x - x_i) + (x_i - x_{ij})] (x - x_i)^{n_i} u(x) \right) dx \quad (\text{A.3.17})$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \left(n_i (x - x_i)^{n_i-1} u(x) - 2\alpha_{ij} (x - x_i)^{n_i+1} u(x) - 2\alpha_{ij} (x_i - x_{ij})(x - x_i)^{n_i} u(x) \right) dx \quad (\text{A.3.18})$$

$$\Leftrightarrow \int_{-\infty}^{\infty} (x - x_i)^{n_i+1} u(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{n_i}{2\alpha_{ij}} (x - x_i)^{n_i-1} u(x) dx - \int_{-\infty}^{\infty} (x_i - x_{ij})(x - x_i)^{n_i} u(x) dx \quad (\text{A.3.19})$$

Man sieht, dass zur Berechnung eines neuen Elements der Basis die beiden vorherigen Elemente nötig sind.

$$I_x(n+1, 0) = \frac{n}{2\alpha_{ij}} I_x(n-1, 0) + (x_{ij} - x_i) I_x(n, 0) \quad (\text{A.3.20})$$



Abb. A.4.: Rekursion der Integralbasis.

Um die Rekursion dieser Basis zu starten, benötigt man lediglich das Startelement $I_x(0, 0)$. Dieses ist das einzige Element welches analytisch berechnet werden muss und, im gegebenen Fall, den Wert

$$I_x(0, 0) = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\alpha_{ij}}} \quad (\text{A.3.21})$$

annimmt. Das Element $I_x(1,0)$ kann dann bereits aus der Rekursion durch eine einfache Multiplikation erhalten werden.

$$I_x(1,0) = (x_{ij} - x_i)I_x(0,0) \quad (\text{A.3.22})$$

Zum Erstellen eines Integraltableaus ist somit lediglich die Kenntnis der Transfergleichungen

$$I_x(n+1,0) = \frac{n_i}{2\alpha_{ij}} I_x(n_i-1,0) + (x_{ij} - x_i)I_x(n_i,0) \quad (\text{A.3.23})$$

$$I_x(n_i, n_j) = I_x(n_i+1, n_j-1) + (x_i - x_j)I_x(n_i, n_j-1) \quad (\text{A.3.24})$$

und das Startintegral $I_x(0,0)$ notwendig.

Die Tableaus I_y und I_z werden analog erstellt. Um den Rechenaufwand zu reduzieren, werden die Elemente $I_z v$ und $I_z(1,0)$ zu Beginn der Rekursion mit D_{ij} multipliziert, damit D_{ij} in jedem folgenden Element des Tableaus enthalten ist. Dabei ist anzumerken, dass es sich hierbei um den nicht faktorisierten Faktor $D_{ij} = C_i C_j \exp\left[-\frac{\alpha_i \alpha_j}{\alpha_{ij}} (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2\right]$ handelt. Den Vorfaktor zu faktorisieren führt nur zu erhöhtem Rechenaufwand, da auch die Elemente der Integraltabellen I_x und I_y einer zusätzlichen Multiplikation unterlägen.

Nutzt man das soeben beschriebene Verfahren, müssen zusätzliche Tableauelemente berechnet werden, die keinen direkten Beitrag zum Wert des Integrals leisten. Diese Elemente werden benötigt, um Integralelemente mit hohen Werten von n_i und n_j zu berechnen. Daher vergrößert man die Basis des Tableaus bis zum maximalen Wert von $n_i = L_i + L_j$. Die so erstellte Basis genügt, um jedes einzelne Element des Tableaus zu entwickeln.

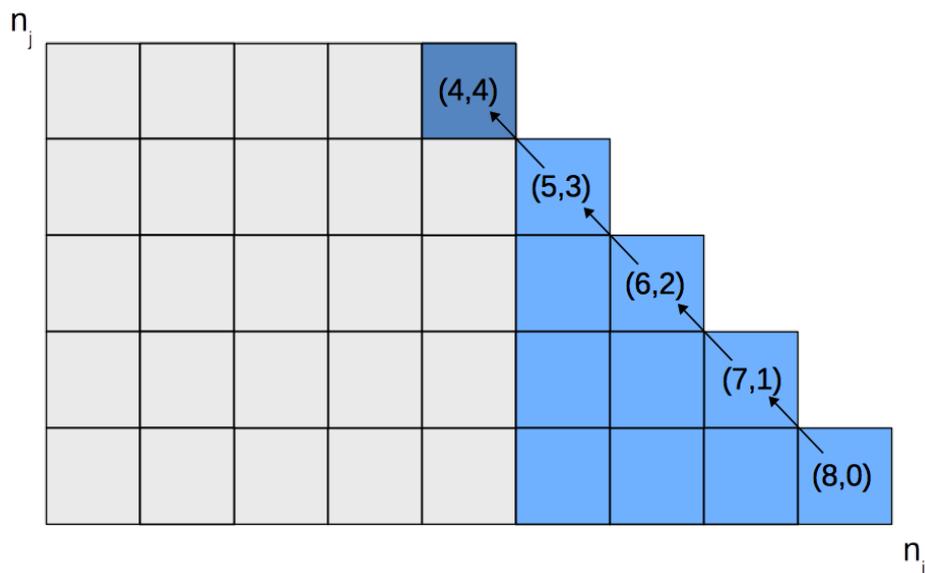


Abb. A.5.: Erweiterte Basis des Integraltableaus.

A.4. Ableitungen von kartesischen Gaußfunktionen

Die zur Berechnung der Mößbauer Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung geschriebenen Programme basieren auf Ableitungen von kartesischen Gaußfunktionen. Um die im Turbomole eingebauten Teilprogramme besser verstehen zu können, werden im folgenden Kapitel die Herleitungen der Ableitungen explizit erarbeitet.

Einfach abgeleitete Gaußfunktionen

Zunächst leiten wir die eindimensionale Funktion $\chi_i(x)$

$$\chi_i(x) = [(x - x_i)^{n_i} \exp[-\alpha_i(x - x_i)^2]] \quad (\text{A.4.1})$$

nach der x-Koordinate ab.

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)\chi_i(x) = \left(\frac{\partial}{\partial x}\right)[(x-x_i)^{n_i}\exp[-\alpha_i(x-x_i)^2]] \quad (\text{A.4.2})$$

$$= \exp[-\alpha_i(x-x_i)^2]\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)(x-x_i)^{n_i} + (x-x_i)^{n_i}\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)\exp[-\alpha_i(x-x_i)^2] \quad (\text{A.4.3})$$

$$= n_i(x-x_i)^{n_i-1}\exp[-\alpha_i(x-x_i)^2] - 2\alpha_i(x-x_i)^{n_i+1}\exp[-\alpha_i(x-x_i)^2] \quad (\text{A.4.4})$$

Bei der einfachen Ableitung der kartesischen Gaußfunktion entstehen zwei neue Funktionen, deren Exponenten n_i jeweils um den Wert eins verringert oder erhöht wurden. Nach der in Kapitel A.3 gewählten Notation errechnet sich die einfache Ableitung eines Integrals

$$I_x(n_i) = \int_{-\infty}^{\infty} (x-x_i)^{n_i} \exp[-\alpha_{ij}(x-x_i)^2] dx \quad (\text{A.4.5})$$

gemäß

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)I_x(n_i, 0) = n_i I_x(n_i - 1, 0) - 2\alpha_i I_x(n_i + 1, 0) . \quad (\text{A.4.6})$$

Die einfache Ableitung eines Integrals

$$\begin{aligned} I_x(n_i, n_j) &= \int_{-\infty}^{\infty} X_{ij}(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} (x-x_i)^{n_i} (x-x_j)^{n_j} \exp[-\alpha_{ij}(x-x_{ij})^2] dx \end{aligned} \quad (\text{A.4.7})$$

resultiert in der Summe aus vier Integralen da hier zusätzlich die von n_j abhängigen Funktionen abgeleitet werden müssen.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial x}\right)I_x(n_i, n_j) &= n_i I_x(n_i - 1, n_j) - 2\alpha_i I_x(n_i + 1, n_j) \\ &+ n_j I_x(n_i, n_j - 1) - 2\alpha_j I_x(n_i, n_j + 1) \end{aligned} \quad (\text{A.4.8})$$

Doppelt abgeleitete Gaußfunktionen

Leitet man die Funktion $\chi_i(x)$ doppelt nach der x -Koordinate ab, erhält man insgesamt vier Integrale.

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\chi_i(x) &= \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)[(x-x_i)^{n_i}\exp[-\alpha_i(x-x_i)^2]] & (A.4.9) \\
 &= n_i(n_i-1)(x-x_i)^{n_i-2}\exp[-\alpha_i(x-x_i)^2] \\
 &\quad - 2\alpha_i n_i(x-x_i)^{n_i}\exp[-\alpha_i(x-x_i)^2] \\
 &\quad - 2\alpha_i(n_i+1)(x-x_i)^{n_i}\exp[-\alpha_i(x-x_i)^2] \\
 &\quad + 4\alpha_i^2(x-x_i)^{n_i+2}\exp[-\alpha_i(x-x_i)^2] & (A.4.10)
 \end{aligned}$$

Erneut erhöht und verringert sich der Wert des Exponenten n_i . Dadurch kommen Integrale zustande, die ihren Wert sowohl um zwei erhöht als auch verringert haben und die den ursprünglichen Wert n_i wiedererlangen. Gemäß der Notation werden diese Integrale wie folgt geschrieben.

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)I_x(n_i,0) &= n_i(n_i-1)I_x(n_i-2,0) - 2\alpha_i n_i I_x(n_i,0) \\
 &\quad - 2\alpha_i(n_i+1)I_x(n_i,0) + 4\alpha_i^2(n_i+2)I_x(n_i+2,0) & (A.4.11)
 \end{aligned}$$

Die doppelte Ableitung des Integrals $\int \chi_i(x)\chi_j(x)dx$ ergibt die Summe von insgesamt 16 Integralen. Diese kommen durch die doppelten Ableitungen der einzelnen Funktionen $\chi_i(x)$ und $\chi_j(x)$, als auch durch die Beiträge der gemischten

Ableitungen zustande.

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) I_x(n_i, n_j) \\ &= \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \left[(x - x_i)^{n_i} (x - x_j)^{n_j} \exp[-\alpha_i(x - x_i)^2] \exp[-\alpha_j(x - x_j)^2] \right] \quad (\text{A.4.12}) \end{aligned}$$

$$= \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) \left[(x - x_i)^{n_i} (x - x_j)^{n_j} \exp[-\alpha_i(x - x_i)^2] \exp[-\alpha_j(x - x_j)^2] \right] \quad (\text{A.4.13})$$

Zur Berechnung der zweiten Ableitungen greift man auf das Ergebnis der ersten Ableitungen des Integrals $I_x(n_i, n_j)$ zurück und leitet dieses erneut nach der Ortskoordinate x ab.

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} \right) \left[n_i I_x(n_i - 1, n_j) - 2\alpha_i I_x(n_i + 1, n_j) + n_j I_x(n_i, n_j - 1) - 2\alpha_j I_x(n_i, n_j + 1) \right] \quad (\text{A.4.14})$$

Aus dieser Ableitung resultieren 16 Integrale, jeweils vier aus der Ableitung jedes einzelnen Terms aus Gleichung A.4.14. Diese Ableitungen lassen sich nach den Potenzen der Exponenten n_i und n_j zusammenfassen, wodurch sich das Ergebnis auf zehn zu rekursierende Integrale reduzieren lässt.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) I_x(n_i, n_j) &= 4\alpha_i^2 I_x(n_i + 2, n_j) && + 4\alpha_j^2 I_x(n_i, n_j + 2) \\ &+ 8\alpha_i \alpha_j I_x(n_i + 1, n_j + 1) \\ &- 2\alpha_i(2n_i + 1) I_x(n_i, n_j) && - 2\alpha_j(2n_j + 1) I_x(n_i, n_j) \\ &- 4\alpha_i \alpha_j I_x(n_i - 1, n_j + 1) && - 4\alpha_i \alpha_j I_x(n_i + 1, n_j - 1) \\ &+ 2n_i n_j I_x(n_i - 1, n_j - 1) \\ &+ n_i(n_i - 1) I_x(n_i - 1, n_j) && + n_j(n_j - 1) I_x(n_i, n_j - 2) \end{aligned} \quad (\text{A.4.15})$$

Es wird erkennbar, dass die zweite Ableitung des Integrals in einer Variante mündet, bei der sich der Exponent n_i bzw. n_j um den Wert zwei erhöht. Dies zeigt, dass die Anzahl der vorgenommenen Ableitungen Integraltypen generiert, deren maximaler Exponent um genau diesen Wert erhöht ist.

Um das Tableau zu einer gewünschten Ableitung zu generieren, muss man demnach die Zahl der darin enthaltenen Elemente erhöhen. Dazu ist lediglich ein Anbau der Integralbasis notwendig, der eben der maximal vorgenommenen Ableitung entspricht. Möchte man ein Tableau erstellen, das es ermöglicht zweite Ableitungen nach den Ortskoordinaten zu berechnen, so muss die Basis demnach um zwei Integralelemente erweitert werden. Der maximale Wert von n_i ist somit $n_{max} = L_i + L_j + 2$. Das Erstellen der Tableaus erfolgt anschließend gemäß den in Kapitel A.3 errechneten Formeln A.3.23 und A.3.24.

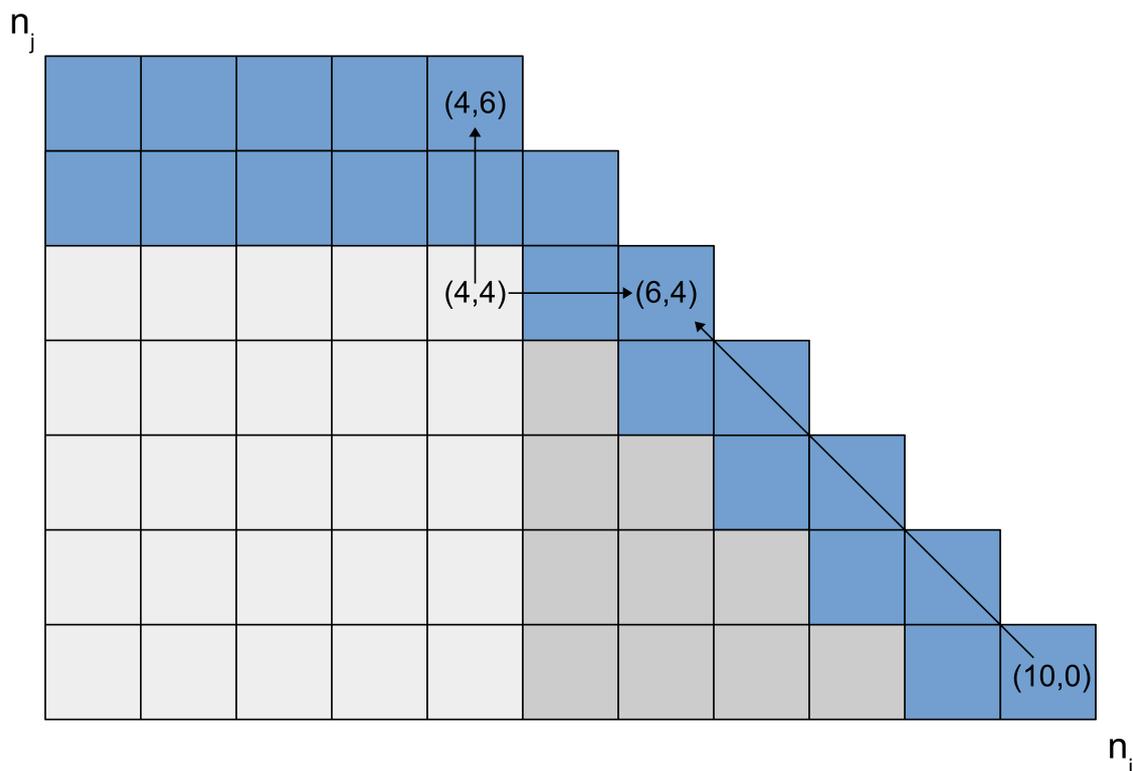


Abb. A.6.: Erweiterung des Integraltableaus für zweite Ableitungen nach Ortskoordinaten.

A.5. Partielle Integration am Beispiel der EFG-Integrale

Zur Berechnung von Integralen des Elektrischen Feldgradiententensors sind zweite Ableitungen der Kernpotentialintegrale notwendig.

$$\begin{aligned} \text{EFG} &= \int_{-\infty}^{\infty} \chi_i \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_N|} \right) \chi_j d\vec{r} \\ \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_N|} &= \left((x - X_N)^2 + (y - Y_N)^2 + (z - Z_N)^2 \right)^{-\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (\text{A.5.1})$$

Wendet man die Ableitungen auf das Kernpotential an, nachfolgend an den Ableitungen nach der x -Koordinate verdeutlicht, ergeben sich die Integrale des elektrischen Feldes aus der ersten und die Integrale des elektrischen Feldgradienten aus der zweiten Ableitung.

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \chi_i \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_N|} \right) \chi_j d\vec{r} &= - \int_{-\infty}^{\infty} \chi_i \frac{(x - X_N)}{|\vec{r} - \vec{R}_N|^3} \chi_j d\vec{r} \\ \int_{-\infty}^{\infty} \chi_i \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_N|} \right) \chi_j d\vec{r} &= \int_{-\infty}^{\infty} \chi_i \left(\frac{3(x - X_N)}{|\vec{r} - \vec{R}_N|^5} - \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_N|^3} \right) \chi_j d\vec{r} \end{aligned} \quad (\text{A.5.2})$$

Der generelle Ausdruck der zweifachen Ableitung nach den Ortskoordinaten besitzt folgende Form.

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \chi_i \left(\frac{\partial^2}{\partial i \partial j} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_N|} \right) \chi_j d\vec{r} &= \int_{-\infty}^{\infty} \chi_i \left(\frac{3(i - I_N)(j - J_N)}{|\vec{r} - \vec{R}_N|^5} - \frac{\delta_{ij}}{|\vec{r} - \vec{R}_N|^3} \right) \chi_j d\vec{r} \\ i, j &= \{x, y, z\} ; \quad I, J = \{X, Y, Z\} \end{aligned} \quad (\text{A.5.3})$$

Zu beachten ist, dass bei dem Integral über den gesamten Raum eine Deltafunktion entsteht

$$\delta(\vec{r}) = \frac{4\alpha^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}} \exp[-\alpha \vec{r}^2] , \quad (\text{A.5.4})$$

welche sich durch eine Gaußfunktion annähern lässt für den Fall, sofern sich α sich dem Wert ∞ annähert. Diese Deltafunktion tritt auf, wenn die Koordinaten der Ladung und des Kerns aufeinander fallen. Es stellt sich heraus, dass die

Deltafunktion am Kernort gerade die dort vorhandene Elektronendichte ergibt.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \chi_i \left[\frac{|\vec{r} - \vec{R}_N|^2}{|\vec{r} - \vec{R}_N|^5} - \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_N|^3} \right] \chi_j d\vec{r} = \begin{cases} V_{ij} & , \quad \forall \vec{r} \neq \vec{R}_N \\ -4\pi\rho(\vec{R}_N) & , \quad \vec{r} = \vec{R}_N \end{cases} \quad (\text{A.5.5})$$

Das Integral über den gesamten Raum beinhaltet somit die Dichte am Kernort auf der Spur des EFG-Tensors. Möchte man die Quadrupolaufspaltung über den gezeigten Weg berechnen, muss man den so ermittelten Tensor demnach von seiner Spur befreien.

Durch Ausnutzen der partiellen Integration

$$\int_a^b f'(x) \cdot g(x) dx = [f(x) \cdot g(x)] \Big|_a^b - \int_a^b f(x) \cdot g'(x) dx \quad (\text{A.5.6})$$

lässt sich die zweifache Ableitung des Potentials auf die Basisfunktionen transformieren.

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \chi_i \left(\frac{\partial^2}{\partial i \partial j} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_N|} \right) \chi_j d\vec{r} = \\ & \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial^2 \chi_i}{\partial i \partial j} \right) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_N|} \chi_j d\vec{r} + \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial \chi_i}{\partial i} \right) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_N|} \left(\frac{\partial \chi_j}{\partial j} \right) d\vec{r} + \int_{-\infty}^{\infty} \chi_i \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_N|} \left(\frac{\partial \chi_j}{\partial i \partial j} \right) d\vec{r} \\ & \quad \quad \quad i, j = \{x, y, z\} \end{aligned} \quad (\text{A.5.7})$$

Die Transformation der Ableitungen vom Operator $\frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_N|}$ auf die Basisfunktionen χ_i und χ_j bringt den Vorteil mit sich, dass sich diese Ableitungen als Variante einfacher Kernanziehungsintegrale berechnen lassen. Die entstehenden Integrale sind im Detail im vorherigen Kapitel A.4 aufgeführt.

B. Basissätze, Strukturen und Tabellen

B.1. Spezielle Basissätze

B.1.1. Die Referenzbasis [25s17p9d1f]

1 s	1 s	1 p
34987855.0625508726	4.5805603435	9.9502863169
1 s	1 s	1 p
5187286.9758183481	2.3350550092	5.2675731722
1 s	1 s	1 p
1172050.8610787296	1.1463731113	2.7348919350
1 s	1 s	1 p
329363.6209101825	0.5415852072	1.3863254255
1 s	1 s	1 p
106641.3721261554	0.2440437369	0.6797575215
1 s	1 s	1 p
38230.2236615773	0.1230297061	0.3168986781
1 s	1 s	1 d
14820.6194621917	0.0647540383	191.2594453550
1 s	1 s	1 d
6116.5084442514	0.0292204963	55.9861031569
1 s	1 p	1 d
2656.3878403111	26944.6124332289	20.5558680909
1 s	1 p	1 d
1203.3326584450	6365.2195901719	8.3524731367
1 s	1 p	1 d
565.9455569379	2070.2341177998	3.6567768744
1 s	1 p	1 d
274.6023890869	791.8702236531	1.5973183066
1 s	1 p	1 d
135.9225253160	330.4810875478	0.6846434635
1 s	1 p	1 d
68.6019556484	149.8777621778	0.2911951752
1 s	1 p	1 p
34.6945484378	71.9487199347	0.1800000000
1 s	1 p	1 p
7.7116667785	36.1788787933	0.0600000000
1 s	1 p	1 d
8.9374892047	18.9263901280	0.1000000000
		1 f
		1.5980000000

B.1.2. Die Triple- ζ -Basis

6 s		4 p	
765418.0590627725	0.75366306764534D-04	3209.5757462089	0.81443010642028D-03
114737.4740049875	0.58409871814929D-03	762.0528178509	0.68939128469101D-02
26197.8133502905	0.30413834774398D-02	246.2042298613	0.36097915108822D-01
7456.5299290883	0.12553376835177D-01	92.5276127419	0.12847027378823D+00
2446.5556384701	0.43365873724369D-01	1 p	
888.3237289811	0.12433934721552D+00	38.3873164611	
1 s		1 p	
347.3717162951		16.8722320899	
1 s		1 p	
143.9064500042		7.5785343652	
1 s		1 p	
61.6635246990		3.2290607302	
1 s		1 p	
21.7667723892		1.3555960911	
1 s		1 p	
9.9365364396		0.5324857764	
1 s		3 d	
4.4554050125		52.1877427785	0.16776936037059D-01
1 s		15.0047203362	0.98074683910206D-01
1.8747344014		5.2055829384	0.27817777149443D+00
1 s		1 d	
0.7716143564		1.9471022163	
1 s		1 d	
0.3130907836		0.7255869821	
1 s		1 d	
0.1276621336		0.2496172847	
1 s			
0.0517115258			

Die vier zusätzlichen Polarisationsfunktionen

1 p	
0.180000000	1.000000000
1 p	
0.060000000	1.000000000
1 d	
0.100000000	1.000000000
1 f	
1.598000000	1.000000000

B.1.3. Die spezialisierte Double Zeta Basis

1 s		1 s	
5478814.4700	1.0000000000	0.41316804349E-01	1.0000000000
1 s		3 p	
2191525.7880	1.0000000000	1953.6045319	0.19381610539E-02
1 s		463.29314066	0.15916196664E-01
875510.31520	1.0000000000	149.67493331	0.76149150478E-01
1 s		3 p	
350644.12607	1.0000000000	56.707112031	0.23624430461
1 s		23.341028866	0.43978884628
52557.104477	1.0000000000	10.011393164	0.38362585555
1 s		1 p	
11962.157603	1.0000000000	4.1564019580	1.0000000000
1 s		1 p	
3389.2987902	1.0000000000	1.6369582567	1.0000000000
1 s		1 p	
1109.9409814	1.0000000000	0.60376297473	1.0000000000
1 s		3 d	
406.75892124	1.0000000000	38.966442392	0.27884067710E-01
1 s		10.798970877	0.14863134930
161.55419196	1.0000000000	3.6129748398	0.36912958700
1 s		1 d	
65.675211180	1.0000000000	1.2130285825	1.0000000000
1 s		1 d	
16.425713224	1.0000000000	0.36523978460	1.0000000000
1 s		1 p	
7.0930281780	1.0000000000	0.13491500000	1.0000000000
1 s		1 p	
2.1594285091	1.0000000000	0.04184300000	1.0000000000
1 s		1 f	
0.84771349067	1.0000000000	1.59800000000	1.0000000000
1 s			
0.11079496206	1.0000000000		

B.2. Komplexgeometrien

Die verwendeten Komplexe werden gemäß ihrer Cambridge Structure Database ID (CSD) benannt, um einen einfachen Zugang zu gewährleisten und im folgenden alphabetisch wiedergegeben. Lediglich der Komplex $[\text{FeO}_4]^{2-}$ stammt nicht aus der CSD, sondern wurde aus der angegebenen Quelle entnommen. Die Angaben der

Raumkoordinaten entsprechen dem Turbomole Input und sind daher in atomaren Einheiten vorgenommen. Der Umrechnungsfaktoren berechnen sich gemäß:

$$1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 100 \text{ pm}$$

$$1 \text{ \AA} = 1.889726133730053 a_0$$

$$1 a_0 = 5.291772083535412 \cdot 10^{-11} \text{ m}$$

ADOSIW

Komplex : $[\text{FeF}_6]^{3-}$

x	y	z	
6.84458753063286	6.31357452784218	19.38480919084259	fe
10.35380869142392	5.89216563238908	20.45061464840111	f
3.43552184723648	6.96552999390191	18.29632702142113	f
6.65939438375213	9.02911077343009	21.80176873023504	f
7.26599642608596	3.48654444892811	17.13414553844510	f
7.86881901644264	8.83068954462931	16.93572430964431	f
5.71453138946266	3.94574786415279	21.86979886582388	f

CAVDOS05

Komplex : $[\text{Fe}(\text{bipy})2\text{Cl}_2]^+$

x	y	z	
1.24910887845067	5.58980947421646	12.84068809239378	fe
4.50510675677215	2.84781706478844	12.96729973362857	cl
3.26922596024154	9.28611350787683	12.15471755853964	cl
0.25133355648100	5.14194441492325	8.98753680168136	n
-2.40184173148381	7.52677861250985	12.43817645682647	n
-1.23399107054204	2.45853351114118	13.89704492000940	n
0.89573011858641	5.89783481035482	16.82045102434100	n
1.79712941513856	3.88716635850685	7.33024710969764	c
1.14328422309025	3.73220882744337	4.77155812116178	c
-0.92029655643794	4.96053072001967	3.99299101386726	c
-2.44719515520971	6.34758959563660	5.60492728212509	c

-1.78768078519566	6.37404575947671	8.12015257292363	c
-3.26166705628722	7.70252312944769	10.04389362929698	c
-5.49154372281035	9.00454433557857	9.48264501068904	c
-6.80112383289555	10.11003403889724	11.39693743711948	c
-5.99043138379519	9.93051006998224	13.85547094826067	c
-3.76811362122637	8.58313544012547	14.29577710359955	c
-2.20719995466018	0.71809587565999	12.30211618564879	c
-3.58103074835706	-1.29446230217656	13.22997164604104	c
-3.87771772856395	-1.59303900837203	15.74897638881675	c
-2.92151637834302	0.16062670902921	17.38547909492609	c
-1.61193626825782	2.26200200832897	16.42360856673942	c
-0.57447670052799	4.21975813249674	18.02231675307719	c
-1.09037189541004	4.47865059293205	20.57155711167016	c
-0.04913287570305	6.44774507303129	21.92838037146982	c
1.50800133888598	8.06912997123200	20.76241943651663	c
1.94263831625913	7.79322997689948	18.15648729826630	c
3.30891020600169	3.12371705912096	7.91984161813427	h
2.13916981907134	2.77978692919960	3.61882526812864	h
-1.36060271177682	4.88116222849936	2.25255337838608	h
-3.88338690652969	7.23765053625728	5.00210469176841	h
-6.08113823124697	9.11225871692757	7.79134025091090	h
-8.30345599381579	11.02088196539228	11.02655114335802	h
-6.90694848825596	10.69017991739097	15.20284557811744	h
-3.19174719470980	8.40550119719905	15.98708186337769	h
-1.99555064393934	0.87872258468920	10.52766348237318	h
-4.31802388390284	-2.47554104503839	12.09424632690511	h
-4.74888140929883	-3.02734103370344	16.38581404696784	h
-3.14072459301817	-0.03401506779442	19.15615234622454	h
-2.16373625692287	3.29946157605880	21.39547764269057	h
-0.43274725138457	6.65183547979781	23.66881800695101	h
2.30924515804344	9.38437925928293	21.68271599295457	h
3.06135610149786	8.95163200789836	17.36469210905173	h

CEJYEV

Komplex : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

x	y	z	
17.49886265424083	0.00000000000000	0.00000000000000	fe
14.91938667983060	0.20975958473226	-5.22320263243214	n
14.42427847082292	4.36526703361731	2.34892940380360	n

13.57768122793956	-3.90039444042690	1.89728489253324	n
15.81889625039417	0.18141369490358	-3.21442390657275	c
15.52409899617586	2.71931569756507	1.38705887561693	c
15.03843941711107	-2.40751090944955	1.20186572873620	c
19.17693933209891	-0.18141369490358	3.21442390657275	c
20.07644890266248	-0.20975958473226	5.22320263243214	n
19.47173658631723	-2.71931569756507	-1.38705887561693	c
20.57155711167016	-4.36526703361731	-2.34892940380360	n
19.95739616538201	2.40751090944955	-1.20186572873620	c
21.41815435455351	3.90039444042690	-1.89728489253324	n

COCJIN

Komplex : $[(\text{HB}(\text{pz})_3)\text{Fe}(\text{OH})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)]^+$

x	y	z	
2.38483419758660	4.49943757880642	24.61179127525190	fe
7.34914436958343	0.47432122313331	23.44016116233296	fe
4.42951771722900	2.43207734730107	22.31766392511708	o
2.33003214391781	1.73665818350403	27.17236998977634	o
5.43296221716440	6.04145398548682	26.23317617345261	o
5.41595468326719	-1.02045203383262	26.32766247288156	o
8.57557653617115	3.27111568623012	25.66247892490178	o
-1.01100340388972	3.14450404499533	23.03198034879992	n
0.00566917796574	6.80301355888412	26.83032958584355	n
2.20342050268302	7.42095395714943	21.96806461722998	n
-2.85915542071991	4.82636017483057	22.33845091099145	n
-2.01255817783655	7.97464367180306	25.70405289665052	n
-0.05102260169163	8.54345119436531	21.44083106641646	n
6.40428137529397	-2.54546090661581	21.06099614271210	n
10.57868608406481	-1.66484859593803	24.34156045888511	n
9.62815391180961	1.80279859310429	20.45439410037827	n
8.24487448816984	-3.68685540371748	19.64370165127791	n
11.90905318002437	-2.83458898286839	22.47640090815771	n
10.93773402189481	0.13606027117768	18.98418728126386	n
-1.88594653660177	0.84659724288336	22.44427556635187	c
-4.26889100819979	1.05446710162704	21.42382353251925	c
-4.83391907878489	3.56969239242559	21.37091120483904	c
-0.15873698304063	7.34914436958343	29.28886309698473	c
-2.23365611850029	8.80990255875494	29.77452267604951	c
-3.36182253368190	9.16517104460778	27.47283642196039	c

3.90984307036979	8.57368681018257	20.54888039980721	c
2.80435336705112	10.46341279876150	19.11268864848723	c
0.31747396608126	10.36136759537824	19.74574685466117	c
4.27456018616552	-3.82858485286090	20.63769752127042	c
4.71297661551584	-5.79767933296014	18.98040782928670	c
7.20930464642859	-5.64839097986240	18.39648249881582	c
11.91661208397869	-2.03712461568808	26.49017890789935	c
14.04066409514140	-3.43741157322506	26.00451932883456	c
13.96696478158682	-3.91551224833553	23.46472760018449	c
10.18184362646324	4.10070539521626	19.59645850156343	c
11.82212578454974	3.94196841217563	17.56878251581825	c
12.24920385796858	1.41540476544561	17.27209553561136	c
3.48654444892811	-0.29290752822973	27.56165354342360	c
2.55113008458155	-2.01444790382513	29.62712404894036	c
7.69307449950480	5.33091701378114	26.47506109999071	c
9.48264501068904	7.04489848542223	27.86400970159622	c
-2.47554104503839	7.70441285543627	22.85245637988492	b
10.95285182980344	-2.69663898570212	19.72873932076396	b
3.94007868618705	2.59837323429602	21.09690093649510	h
-0.99777532196967	-0.69352943780846	22.69938857481003	h
-5.31768893186109	-0.28534862427542	20.85312628396842	h
-6.35325877360234	4.30290607599421	20.75863998453947	h
1.01478285586688	6.79923410690697	30.53230279746967	h
-2.77600747722244	9.43540186097457	31.36756168442155	h
-4.86037524262499	10.11003403889724	27.17803916774207	h
5.65972933579388	8.15983681868379	20.52053450997853	h
3.59992800824285	11.58213058400022	17.95428661748835	h
-0.96942943214099	11.42339360095959	19.08434275865855	h
2.68152117779349	-3.44119102520222	21.37091120483904	h
3.52433896869969	-7.00332451367349	18.38325441689577	h
8.08235805315205	-6.74821150521534	17.27398526159994	h
11.44229086084538	-1.41162531346846	28.10589462813433	h
15.29355242556923	-3.96086567206142	27.17803916774207	h
15.17827914026591	-4.86415469460215	22.54632076973513	h
9.53744706435783	5.63327317195377	20.27864958344043	h
12.50809631840389	5.28556359005525	16.60313253565442	h
13.31689904151567	0.68597053385415	16.02676610913785	h
1.09226162139862	-1.27934449426793	30.37167608844045	h
3.80212868902079	-2.27334036426044	30.89135073529966	h
2.11460338121982	-3.59236910428853	28.89013091339458	h
8.50943612657089	8.16739572263811	28.87123365350879	h
10.41616964904702	7.98220257575737	26.64891589093997	h

10.61648060383639	6.13027110695003	28.91469735124610	h
-4.00432936979874	8.77399776497194	22.09656598445335	h
12.15849701051679	-3.80212868902079	18.59490372761660	h

CPENFE01

Komplex : $[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$

x	y	z	
26.59033438529403	3.77945197715785	13.82145588046624	fe
27.48606450388044	3.04812801957780	9.78689089485024	n
26.57332685139682	1.25855750839356	8.28266900794142	c
27.42370354625734	0.86360477678057	5.83925330470887	c
29.27374528907610	2.36782666368939	4.90005948838515	c
30.29041787093156	4.29534717203989	6.40239164930539	c
29.35122405460784	4.54290127654373	8.87226351637804	c
32.22927673521354	5.98098275385229	5.57658139229640	c
29.22272268738447	0.61038149431099	14.88915106401334	c1
29.47972542183120	6.44396562105413	12.95785110368568	n
30.49828772967524	8.06346079326627	14.60002298776076	c
32.47872056570596	9.66972788355835	13.93105998780382	c
33.38200958824667	9.62248473384388	11.52543880434285	c
32.35588837644833	7.95763613790585	9.73775801914719	c
30.41325006018919	6.36648685552239	10.55034019423613	c
33.20626507130883	7.73842792323069	7.14505396281691	c
23.81810636004875	6.41750945721402	12.25865248791148	n
24.03731457472390	8.89871968021815	12.02999564329343	c
22.11735297032772	10.42750800497850	11.09269155295828	c
19.93282972753048	9.34091556154562	10.36136759537824	c
19.58700987162054	6.72742451934097	10.59569361796202	c
21.60712695341141	5.32524783581541	11.61236619981748	c
17.35146402713167	5.35359372564409	9.93617924794798	c
25.66814810286752	5.28178413807809	17.67649689716725	c1
23.31354952109817	1.48910407900019	13.23375109801820	n
23.09056185444586	-0.95242189824378	13.81011752453477	c
20.82855984611689	-2.27145063827187	13.21863329010957	c
18.89159070782350	-1.07336436151283	12.08290797097364	c
19.06922495074991	1.46642736713724	11.49331346253701	c
21.33500641105604	2.68530062977065	12.09991550487084	c
17.08879211471920	2.91773692636586	10.38215458125260	c
25.24107002944868	0.19086232484647	8.96108063784125	h

26.70560767059734	-0.47054177115615	4.81502181889910	h
29.87656787943278	2.10704447726550	3.23899034442427	h
32.89823973517047	5.84870193465177	3.90795334438121	h
29.81420692180967	8.11826284693506	16.30077637748179	h
33.21193424927458	10.79411484676281	15.17260996230018	h
34.77851709380651	10.70151827332244	11.07001484109533	h
34.49127874354251	8.90627858417247	6.50821630466581	h
25.58688988535862	9.67161760954693	12.55722919410695	h
22.33278173302572	12.20951961220842	10.99631552754076	h
18.63080852139960	10.41994910102418	9.68862514344414	h
15.96251542552616	6.22097795440181	9.13871488076767	h
24.45305429221127	-1.81602667502435	14.63781750753234	h
20.67927149301916	-4.04968279352463	13.65704971945988	h
17.38169964294894	-1.99933009591650	11.68039633540632	h
15.56567296792459	2.01255817783655	9.97019431574240	h

DALLILKomplex : $[\text{FeCl}_6]^{3-}$

x	y	z	
9.08580255308746	0.00000000000000	0.00000000000000	fe
7.80267860684237	2.89506021450291	3.22198281052706	cl
4.96997934996257	-1.78579105920708	0.00000000000000	cl
10.36892649933255	-2.89506021450291	-3.22198281052706	cl
10.36892649933255	-2.89506021450291	3.22198281052706	cl
7.80267860684237	2.89506021450291	-3.22198281052706	cl
13.20162575621236	1.78579105920708	0.00000000000000	cl

DEBWEMKomplex : $[\text{FeCl}_4]^{2-}$

x	y	z	
0.00000000000000	21.78476119633783	7.27922450800601	fe
1.84626229084161	19.26386672757355	4.27833963814268	cl
-2.59081433034170	24.42281867639400	4.92651565222525	cl
-1.84626229084161	19.26386672757355	10.27821965188076	cl
2.59081433034170	24.42281867639400	9.63004363779819	cl

DEBWIQKomplex : $[\text{FeBr}_4]^{2-}$

x	y	z	
0.00000000000000	22.00207968502441	8.04078408140332	fe
2.77222802524528	24.82910976393847	10.44829499085287	br
1.97476365806497	19.31677905525375	4.86604442059073	br
-2.77222802524528	24.82910976393847	5.63138344596519	br
-1.97476365806497	19.31677905525375	11.21552374221591	br

DIBWUGKomplex : $[(\text{Me}_3\text{TACN})\text{Fe}(\text{OH})(\text{Oac})_2\text{Fe}(\text{Me}_3\text{TACN})]^+$

x	y	z	
10.16861554454319	6.81435191481560	11.38181962921085	fe
13.45862849065909	7.17717930462275	13.15816205847504	o
9.73586829315861	10.65616484959655	10.18184362646324	o
11.70685249924643	5.41406495727862	7.65716970572180	n
6.59892315211760	6.17940398265308	8.99509570563567	n
9.79822925078172	2.47554104503839	11.68417578738348	n
11.19095730436438	1.27367531630219	9.58657994006088	c
9.90405390614214	0.59337396041378	8.50376694860515	h
12.26054221390005	-0.06991986157742	10.17239499652034	h
7.90094435824848	7.38693888935501	14.63781750753234	o
11.25709771396465	12.33424152745463	10.17050527053176	c
10.68451073942523	14.53955175612623	8.33180188364447	c
12.00353947945332	15.76598392271396	8.55478955029679	h
10.67128265750518	13.97263395955256	6.60837178206049	h
9.08958200506462	15.29355242556923	8.73242379322321	h
12.89737987205115	3.25032870035575	8.25810257008989	c
14.42427847082292	3.54134650259690	9.19351693443646	h
13.29800178162988	2.43774652526681	6.68585054759223	h
7.21875327637149	6.73309369730670	6.45152452500844	c
7.51732998256696	8.50943612657089	6.22664713236755	h
5.90161426233198	6.20019096852745	5.32713756180398	h
6.84647725662144	2.17507461285434	11.57835113202306	c
6.54601082443739	0.38928355364726	11.45173949078827	h
6.10381494310992	2.80624309303970	13.10902918277199	h
10.01176828749113	5.34792454767835	5.78067179906293	c
9.58091076209514	3.59236910428853	5.62949371997661	h

10.72230525919681	5.93373960413782	4.21786840650816	h
10.64671621965365	1.66484859593803	14.12570176462745	c
9.69618404739846	0.21731848868658	14.66427367137244	h
12.40794084100921	1.24343970048493	14.06334080700435	h
10.38971348520692	3.02734103370344	15.29733187754639	h
5.83547385273171	3.34292527379612	9.32768747962557	c
4.03834443759316	3.36560198565906	9.56579295418651	h
6.23609576231045	2.40373145747239	7.82724504469390	h
4.46920196298915	7.94818750796295	9.87003883834772	c
4.00243964381016	7.38315943737785	11.58968948795454	h
5.12304715503746	9.43351213498599	9.75665527903298	h
3.00088486986333	7.59102929612154	8.81557173672068	h
13.70429286917435	7.53244779047559	6.70663753346660	c
12.90493877600547	9.11981762088188	6.33247178772797	h
14.94584284367070	7.77055326503653	8.00487928762032	h
14.50742641432039	6.89183068034733	5.20997455051209	h
13.82145588046624	10.46719225073866	14.93261476175065	fe
8.30156626782721	9.37871008131720	16.14392912042974	c
13.24886890592683	12.73486343703336	11.67661688342917	o
9.97964294568529	10.89993950212323	16.13259076449827	o
15.22174283800323	8.92895529603541	18.65726468523971	n
14.45640381262876	14.03688464316424	17.31933868532583	n
18.16026675024345	10.83757854450013	14.63025860357802	n
6.09625603915561	9.95129705585661	17.98263250731704	c
17.38547909492609	7.73842792323069	18.05633182087161	c
15.28788324760349	10.62403950779071	20.53376259189858	c
13.10336000480625	6.93151492610749	19.60779685749491	c
13.90271409797514	13.41705451891035	19.86290986595306	c
17.29288252148573	14.80033394255013	16.98674691133594	c
12.68762028731889	16.16660583229269	16.44439555261379	c
19.36213247897965	9.44485049091746	16.72785445090063	c
18.46073318242750	13.78933053866040	14.73608325893844	c
18.97095919934381	9.98909157562819	12.18873262633405	c
4.86982387256788	8.63226831582852	17.75964484066472	h
6.66317383572928	9.96452513777666	19.70606260890101	h
5.34225536971262	11.54622579021722	17.58201059773830	h
17.09446129268494	6.21152932445892	17.12091745652505	h
18.19806127001503	7.33780601365196	19.62858384336928	h
17.04343869099331	11.05489703318670	20.68494067098489	h
14.70206819114402	9.91350253608503	22.09656598445335	h
11.51599017439996	7.73086901927638	19.98196260323353	h
12.86525453024531	5.68996495161114	18.30955510334119	h

13.74397711493451	6.12838138096145	21.10445984044942	h
12.12637166871095	13.11847781271489	20.08778725859396	h
14.43561682675440	14.73419353294987	20.98729682915752	h
17.27020580962278	16.59746335768868	16.74864143677500	h
18.23207633780945	14.39971203297140	18.48718934626761	h
13.25264835790399	16.63336815147168	14.72474490300697	h
11.20229566029586	15.51276064024438	16.55777911192853	h
13.04477849916031	17.63492292541851	17.49886265424083	h
20.04243383486806	10.73175388913971	17.81066744235635	h
20.70572765685926	8.37526558138179	16.14203939444116	h
20.24652424163459	14.08979697084445	14.86269490017323	h
17.82956470224214	14.53199285217192	13.20540520818952	h
20.41848930659527	10.93962374788339	11.65016071958906	h
19.39236809479691	8.22786695427263	12.25109358395716	h
17.60846676157841	10.24609431007492	11.01710251341512	h
14.93132717805107	6.54848969140017	12.30551863729123	h

ESILIBKomplex : $[\text{FeBr}_4]^{1-}$

x	y	z	
12.58935453591279	0.00000000000000	-3.41851431333927	fe
9.09147173105320	-1.12627668919304	-1.02612121179836	br
16.08912706676095	1.12627668919304	-1.02612121179836	br
11.46496757270833	3.49788280485959	-5.81090741488019	br
13.71563122510583	-3.49788280485959	-5.81090741488019	br

FACTEIKomplex : $[\text{Cl}_3\text{FeOFeCl}_3]^{2-}$

x	y	z	
1.00722395191257	9.87192856433630	16.22896678991579	fe
3.65850951388880	15.74330721085101	17.43650169661773	fe
3.29190267210448	8.67006283560010	12.95974082967425	cl
-2.95742117212601	10.21207924228050	14.99308599338518	cl
1.18674792082756	6.92584574814175	19.25819754960781	cl
7.08647245717096	15.73196885491953	15.05733667699686	cl
4.82824990081915	16.53321267407700	21.39736736867915	cl

1.16785066094177	18.76119961461155	15.96440515151474	c1
2.14105954505992	12.77832713477068	17.37225101300604	o

FEMTEX

Komplex : $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OH}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_3)_3(\text{THF})_2(\text{OH}_2)]$

x	y	z	
3.53267266030932	-0.28644466534879	12.08235995043695	c
4.75273645031553	0.82958970898615	11.20569716707530	h
2.81701453117460	-1.49072924335037	10.84160366085580	h
4.80334331228968	-1.68627808864852	14.23160200902741	c
4.08800643657301	-3.40284848489395	14.42601701873241	h
6.64529702787733	-1.82362337349843	13.94527072723794	h
4.25171339896360	-0.09973973767720	16.51514689362618	c
3.97891255525235	-1.18211809215555	18.01396416420767	h
5.67598097929565	1.06172364942318	16.86510524945112	h
1.91478375518748	1.35122967087347	15.89654509126487	c
0.44535172372839	0.62839058298215	16.79794438781702	h
2.10774367588127	3.14040333960011	16.40911436840702	h
-4.17835423608697	10.73984191637082	6.38124561549319	o
-2.77965464838040	12.50654674309326	4.82516964745777	c
-4.74166265602246	13.96337430220852	3.42180243655940	c
-6.94852246000470	12.00108283566817	3.29101450088985	c
-6.71453658809886	10.56655404321814	5.49326337345996	c
1.61596138461349	5.46185612752978	6.80331591504230	c
3.67922091072362	5.40353918352223	4.81456828466184	c
6.22445505022080	5.12011807975516	5.51835893458829	c
8.09348853922478	5.28170854903855	3.65369071261792	c
9.81799578462225	5.11195446348450	4.12171914820926	h
7.48208659287996	5.67607546559508	1.15946027755248	c
8.77499931974589	5.78849526465564	-0.08129601202867	h
4.96056851453945	5.90860624848972	0.47192127112781	c
4.53740217391697	6.13677176435074	-1.25842522757436	h
3.04438636212042	5.81587739423015	2.26623499454339	c
0.40007388904204	6.14620149703375	1.36341840349981	c
-1.52848596860218	4.51570811956808	2.09691554596672	c
-1.18310074966961	3.18906378380602	3.25565772764354	h
-3.95825785019718	4.81815876404014	1.14708257232729	c
-5.28528013115696	3.72279799202025	1.66140929463882	h
-4.39933879319139	6.72863394397366	-0.54790715312857	c

-2.56441485828126	8.36581695143889	-1.31959565782466	c
-2.93168310416157	9.68165205454628	-2.48858015435958	h
-0.15399377080930	8.05877427281459	-0.35313309548574	c
1.14942583255313	9.17832353748829	-0.87312899576301	h
7.06971058765227	4.77747296350603	8.17803487995381	c
6.15975083237186	6.24503416623643	10.13851220954512	c
4.90236495409121	7.48240784629802	9.80232995617693	h
7.04274419779525	5.94736452851547	12.57973583063092	c
6.39783740967292	6.95623254203810	13.91698152918891	h
8.87891535185784	4.16484269526863	13.02618359543269	c
9.84380944162624	2.68688799960106	11.14207009303985	c
11.12322952493372	1.47733108609134	11.49556223646342	h
8.92901198781507	2.98104274698325	8.70651564991979	c
9.57433451565489	1.95000824761459	7.38444445105009	h
-3.40328312187133	-0.86041113985987	7.45549814822065	c
-3.82988876379302	-3.60720345329888	6.71565152643212	c
-6.28486959007567	-4.44888740861193	6.25045767982365	c
-6.75176419007386	-7.03939938279546	6.14368816146894	c
-8.43681395682980	-7.63152612405678	5.94927315176394	h
-4.78862234683865	-8.76604201856002	6.32043423318072	c
-5.12898089464160	-10.52874062618667	6.29216393239158	h
-2.34035004781545	-7.90432696776803	6.53537166712169	c
-0.98513305510608	-9.08200420385042	6.53253707813882	h
-1.81523299010914	-5.33698303420448	6.75841602555366	c
0.88259652296579	-4.51867498937015	6.78315253874416	c
1.69791880073816	-2.51297651687214	5.29178078855767	c
0.49886876372495	-1.55639722145349	4.35502471875922	h
4.24710246755147	-1.89428022821140	5.15392527769084	c
4.80122681918247	-0.52269820844093	4.13938808620247	h
5.93511910410948	-3.29643801447707	6.51133435254697	c
5.22777576932450	-5.26326482339002	8.02780166386178	c
6.44266171012201	-6.17989531141011	8.97871178131470	h
2.68231486270870	-5.88022256414126	8.14798823673540	c
2.15596948310981	-7.25320298114328	9.17666057861834	h
-8.48097685318289	-2.74677341617912	5.75060625858463	c
-8.51406595524291	-1.23790280333840	3.60349959036126	c
-7.04111903344507	-1.11168800456121	2.58403021404271	h
-10.67069684244872	0.08849586804515	2.93045478226899	c
-10.69930729391580	1.12347989472994	1.46346049733518	h
-12.76273689536490	-0.13579570953928	4.43985451838652	c
-12.79692203849830	-1.52888281105978	6.55020601613204	c
-14.26924535071991	-1.60250653557481	7.57534457041633	h

-10.61525228194381	-2.88067939972982	7.21123216693694	c
-10.61753885039000	-3.90192511847765	8.68884671192657	h
1.21106869430057	12.11637501823137	11.86744141375587	c
2.08981017624966	14.76526062820210	12.43409464869114	c
3.11572351818927	16.29712920632383	10.50472220887183	c
3.88438846130363	18.75588948458364	11.11379979225071	c
4.63413724727232	19.78592242917836	9.84828809221917	h
3.57050497460067	19.69627382828017	13.51399746212445	c
4.05567322490843	21.38412038949921	13.88517744080113	h
2.55116787910132	18.19679515360268	15.38397581412273	c
2.33951856838048	18.86796913296626	17.03478374596562	h
1.82902798982577	15.72316273181276	14.89686114604674	c
0.79925960686946	14.13473465485286	16.98211708266392	c
2.12450554539997	13.94020626158854	19.24411909099290	c
3.66958330818187	14.83049396932785	19.43853410069789	h
1.23191237195460	12.47827644230412	21.21306239301304	c
2.14170205189604	12.35714500643621	22.75428511477825	h
-0.99728399321264	11.21210333817658	20.87725808484257	c
-2.35238760236270	11.34695418472157	18.68205789020987	c
-3.88841357765931	10.43461337469556	18.50177803089944	h
-1.45605277145995	12.82012787363804	16.74917056005180	c
-2.39447180012835	12.94254432317819	15.22491757766404	h
3.47382659302498	15.36800762951924	7.86838437946526	c
2.81183668196589	16.88596782436503	5.83968794168625	c
2.08423548458335	18.49996389395040	6.15075573666622	h
3.18673942084007	16.10564327190113	3.37231051291852	c
2.75072294349525	17.16776376378192	1.99016492487189	h
4.20371435885370	13.75578790236313	2.97817036348061	c
4.89752725556045	12.18234535249266	4.90999944708507	c
5.61139014500603	10.56746111169265	4.57772892651324	h
4.52848266725087	13.00815560950165	7.36501806788750	c
5.00374875337847	11.94465561764920	8.73125216311029	h
-5.14175544232439	4.09422363507544	15.49144453109321	c
-7.26083747413714	3.19958955756240	17.18078397584323	c
-6.68394192434377	2.05420773862483	19.49651089402749	c
-8.64474050735314	1.21730479006289	21.04232564994494	c
-8.26594493294250	0.40421238895703	22.59522687831955	h
-11.11304390185527	1.55715311184892	20.34418528072434	c
-12.42976717617730	0.96574446646326	21.41103008757657	h
-11.70371555410539	2.75431342287355	18.09384288174490	c
-13.42548269681942	3.02433636938160	17.65693823318546	h
-9.79838042886080	3.56906878284936	16.45752914823441	c

-10.50916306494499	4.69198175978272	13.97601656907212	c
-12.08434416272496	6.79435861385643	13.88164365320248	c
-12.62370975438515	7.57870828267600	15.40166364937583	h
-12.87090481095116	7.75057886133725	11.55918931049887	c
-13.93601106989390	9.19332796183760	11.47789329847021	h
-12.08795353936314	6.58002589223181	9.39936478637236	c
-10.56107383785126	4.51604827024603	9.40289857397101	c
-10.05417373867485	3.73638512187813	7.86520963980445	h
-9.76268350493655	3.58012367988254	11.72922685495120	c
-8.67994610252037	2.14676651754543	11.77482594305561	h
-4.03201385553142	1.77360232658075	20.39509449885666	c
-3.00141399314013	-0.61002244637316	20.67859119166327	c
-3.96742302124179	-2.04878422503761	20.20561167398185	h
-0.59505581654362	-0.93981742589996	21.63619093911575	c
0.10486089510624	-2.58387903596362	21.81399525738114	h
0.75715651184392	1.15987601726997	22.32444804141608	c
-0.18031765383020	3.55661548858462	22.05792108798691	c
0.79100150429937	4.98609871264515	22.53513359188274	h
-2.59948817262928	3.83875157867945	21.07414863559261	c
-3.28031865179450	5.48574226402541	20.86663782478676	h
-6.77366611428149	7.02927045149668	-1.48819701052567	f
9.75308369691457	3.84595143469594	15.42781745705776	f
-14.88673221474795	1.13255057947512	3.72652075221775	f
8.43271325143459	-2.71882436880804	6.33458828083518	f
4.57088811843459	12.97429171978632	0.55321728315648	f
-1.87194366702640	9.73713440957096	22.80449513429479	f
3.12626818920554	0.85538446873025	23.29230900098655	f
-12.88762888595008	7.49816816104277	7.13418803838258	f
-1.33390088355820	2.82840957888573	11.13182777818175	fe
-2.39934729317889	8.64993725382173	9.23851131022453	fe
-4.21582750244049	4.89567532409164	8.64217048000867	o
-4.08400021747723	3.91917831675337	7.384444445105009	h
-5.55677706393609	5.09698783365496	9.47005943560510	h
-0.72145958791966	6.60136089864287	12.52175903730132	o
0.54490248880673	7.49280133923520	12.80701317527731	h
-1.87795299567008	6.81869828458933	13.60237994661029	h
-5.71233930731591	9.20298446163924	11.40330581370100	o
-5.68643116401249	8.57440490605823	12.85650509891819	h
-6.28764748727888	10.66876932194037	11.48496087366749	h
1.25889765907151	3.54907548189019	8.15046377778044	o
0.43397557327715	7.52241334547623	6.94364696695417	o
-2.44500307306295	-0.54683000931508	9.62666102827864	o

-4.08779856671427	0.86793224929441	6.00193981506563	o
-0.73848601907676	11.93509360414699	10.51144963339117	o
2.43927720331756	10.31316068540959	12.80347938767867	o
-4.05212054004990	2.50229956503667	14.11776491547542	o
-4.61287782990081	6.42075978591438	15.58052621419482	o
1.55178629004135	1.18336531130801	13.24958700180249	o
-7.16290304838861	8.63548772861170	5.09519059085626	h
-7.97660974272157	11.27870111815786	6.90341564552032	h
-6.74615089130561	10.82323603447283	1.65999205683916	h
-8.73303349441616	12.95129065535469	3.25729475947293	h
-4.09470623329840	14.44933039817817	1.56874939648057	h
-5.29771709818916	15.60988000827677	4.45540484677942	h
-1.58619064138942	11.51057754563443	3.53203370615807	h
-1.68084875470525	13.74595862491435	5.98490898084698	h

Ferrat

Komplex : $[\text{FeO}_4]^{2-}$

x	y	z	
-0.33330036454383	0.06172644432792	-0.00000000000000	fe
0.71823040525312	1.53237262473467	2.54736945427523	o
-3.44180214368967	0.08449299376436	0.00936500956790	o
0.74681279428927	-2.87534927640096	-0.00000000000000	o
0.72849018117935	1.53035908389932	-2.54427342170185	o

GATFUC10

Komplex : $[\text{Fe}_2\text{BPMP}(\text{OPr})_2]^+$

x	y	z	
5.50099235275325	1.47020681911440	3.62638417208295	fe
3.88149718054111	-1.72531982757256	8.84202790056078	fe
6.52522383856302	0.65384519204831	7.29623204190322	o
4.34259032175437	-1.91051297445329	2.21097940663734	o
1.96909448009924	2.90261911845723	5.03611975956283	o
0.56691779657368	-0.13039109321195	7.66094915769896	o
4.33692114378863	-4.26511155622263	5.73342864934845	o
7.37749025941212	5.26666633016946	4.17629443475942	n
9.57146213215225	0.67085272594552	2.87238350263996	n

4.36904648559447	3.57347184440274	0.30424588416121	n
7.05245738937654	-3.37505061560196	11.14371415464991	n
4.09692594323911	0.93163491236941	12.13393057266527	n
2.15995680494571	-5.02100195165420	10.60325252191634	n
8.59069434407979	1.53067805074893	8.46408270284500	c
9.19540666042504	4.11582320312489	8.35636832149600	c
11.35347373938217	5.00021496577983	9.59224911802661	c
12.91627713193694	3.38449924554485	10.96230045974633	c
12.29644700768305	0.83336916096331	11.03222032132375	c
10.16294636657745	-0.12094246326905	9.80578815473603	c
7.50977107861264	5.89783481035482	6.92395602215317	c
9.90027445416498	5.22320263243214	3.00844377381765	c
11.12481689476412	2.65317528796481	3.24276979640143	c
13.68728533527714	2.35270885578076	3.72653964947764	c
14.67750175329250	-0.03968424576016	3.85315129071242	c
13.09769082684052	-2.10326502528834	3.49221362689385	c
10.57112718011050	-1.66106914396087	2.99710541788617	c
5.74287727929135	7.10725944304533	2.85726569473133	c
4.81502181889910	6.07735877926982	0.36282738980715	c
4.30479580198279	7.60803683001874	-1.67618695186950	c
3.17473966081259	6.58191561822039	-3.80023896303222	c
2.59648350830744	4.03267525962742	-3.82480540088374	c
3.24465952239001	2.59459378231886	-1.73854790949261	c
9.54500596831214	-2.89317048851433	9.90972308410787	c
6.95419163797044	-2.25822255635181	13.71185177312867	c
3.19741637267554	3.30324102803596	12.06590043707642	c
4.22920676243963	5.26477660418088	13.43973123077330	c
6.28144918603634	4.76966839517320	14.97796818547655	c
7.21308409840575	2.33759104787213	15.11024900467707	c
6.07735877926982	0.45353423725894	13.64949081550556	c
6.56490808432318	-6.11515329904140	11.26087716594180	c
3.78701088111216	-6.65372520578639	11.65205044557764	c
2.95931089811459	-8.79289502485773	12.95596137769710	c
0.39117327963584	-9.34280528753420	13.01076343136589	c
-1.28501367223367	-7.73086901927638	11.81834633257258	c
-0.33070204800131	-5.56902248834209	10.67884156145949	c
4.13472046301068	-3.97598347997005	3.39961705345348	c
3.62638417208295	-6.30601562388787	1.82736503095582	c
0.30424588416121	1.86893900270456	6.33814096569371	c
-2.28656844618050	3.12182733313238	6.37215603348813	c
15.22174283800323	4.38983347146884	12.32668262350032	c
3.55268485852838	-8.66817310961152	2.98954651393186	c

-4.04212388957032	2.21286913262592	8.13149092885511	c
11.75409564896090	6.74443205323818	9.49398336662051	h
13.34146547936720	-0.29101780224115	11.95062715177311	h
8.15038818874090	7.57024231024717	7.09592108711386	h
5.85437111261750	5.81846631883451	7.61748545996164	h
10.93962374788339	6.43829644308839	3.82291567489516	h
9.73964774513577	5.63705262393093	1.26989586432504	h
14.74742161486992	3.78512115512358	3.95141704211853	h
16.42360856673942	-0.28345889828684	4.18952251667947	h
13.73074903301446	-3.78323142913500	3.58481020033422	h
9.49398336662051	-3.07458418341791	2.72120542355365	h
6.67073273968360	8.60770187797699	2.56813761847876	h
4.31802388390284	7.47575601081822	3.90606361839263	h
4.71675606749299	9.35792309544283	-1.61571572023498	h
2.81380199699402	7.60803683001874	-5.22887181039788	h
1.78390133321850	3.27300541221870	-5.23643071435220	h
2.87238350263996	0.83525888695188	-1.74799653943550	h
10.82246073659149	-3.72842937546622	10.84513744845444	h
9.49587309260909	-3.53378759864259	8.23731558421553	h
8.59069434407979	-2.32436296595208	14.43939627873155	h
5.81279714086877	-3.21631363256133	14.71907572504123	h
1.77445270327561	3.64339170598016	11.02655114335802	h
3.53000814666543	6.91450739221028	13.34524493134436	h
7.02978067751360	6.08302795723555	15.92850035773174	h
8.60203270001126	1.94830749422487	16.17983391421274	h
7.49843272268117	-6.81813136679276	12.62336960370721	h
7.09025190914812	-6.87104369447297	9.71886075926140	h
4.12527183306779	-9.86059020840482	13.78933053866040	h
-0.20786985874368	-10.80923265467144	13.85547094826067	h
-3.03678966364633	-8.08991695710637	11.77866208681243	h
-1.48532462702303	-4.42573826525184	9.91350253608503	h
4.91139784431662	-6.37026630749955	0.55179998866505	h
2.03334516371092	-6.06413069734977	1.02045203383262	h
-3.00088486986333	2.91773692636586	4.73187387540162	h
-2.03901434167666	4.86037524262499	6.70474780747802	h
16.06078117693227	3.04434856760065	13.16194151045220	h
16.33479144527621	5.15895194882046	11.14938333261565	h
14.70962709509834	5.61815536404514	13.54555588613372	h
3.23899034442427	-9.93428952195940	1.75744516937840	h
5.15706222283188	-8.98942652766994	3.76055471727206	h
2.27900954222618	-8.68329091752015	4.22920676243963	h
-5.57280194031924	3.12560678510954	7.96519504186016	h

-4.34825949972010	0.46865204516757	7.80834778480811	h
-3.38827869752201	2.40940063543813	9.78122171688451	h

JESGUJ

Komplex : $[\text{FeCl}(\eta^4 - \text{MAC})]^-$

x	y	z	
5.19296701661488	1.54957531063472	7.04867793739938	fe
2.54168145463865	-1.79146023717282	7.97275394581448	cl
2.18263351680866	8.04078408140332	9.06501556721309	o
8.42250873109626	2.69663898570212	13.91405245390661	o
11.95251687776169	-2.03334516371092	7.64394162380174	o
7.39449779330933	1.09793079936435	-0.10204520338326	o
-1.66673832192661	1.26800613833646	3.17473966081259	o
2.82136090094833	4.18763279069089	7.16206149671412	n
6.28522863801350	2.89506021450291	10.17617444849750	n
8.48864914069652	0.10960410733758	6.47042178489423	n
4.91895674827094	1.46453764114867	3.45441910712227	n
3.25788760431006	6.02822590356677	8.94596282993262	c
5.15139304486615	5.33280673976972	10.94529292584912	c
8.02377654750611	1.83681366089871	11.77488263483527	c
9.52421898243777	-0.50455683895057	11.05489703318670	c
10.05901143720561	-0.83147943497473	8.22786695427263	c
9.20107583839078	-0.16062670902921	3.79268005907790	c
7.11103889502249	0.94675272027804	2.19586159872871	c
2.54735063260439	1.67240749989235	1.96153557614492	c
0.36849656777289	2.24877392640892	3.64906088394590	c
0.40629108754447	4.27644991215410	5.73531837533703	c
3.62071499411722	5.13249578498036	13.39815725902457	c
7.24709916620017	7.34536491760627	11.11158881284407	c
8.04267380739190	-2.94230336421738	11.80322852466396	c
7.28867313794891	-3.16907048284685	14.46963189454882	c
12.08857714893937	-0.38928355364726	12.39660248507774	c
13.73263875900304	1.82547530496724	11.66338880150911	c
9.42784295702025	-2.84403761281128	2.92151637834302	c
11.61992510377180	1.31146983607377	3.25032870035575	c
2.13916981907134	-0.79557464119173	0.63683765815110	c
2.69285953372497	3.63583280202585	-0.06991986157742	c
-1.78201160722992	3.64150197999159	7.56457313228143	c
-0.06047123163453	6.79356492894123	4.41439990932036	c

4.66951291777852	4.74888140929883	14.82679010639023	h
2.49632803091276	3.74354718337485	13.08446274492047	h
2.65317528796481	6.62726904194628	13.74208738894593	h
8.57746626215973	7.28489368597175	12.34369015739753	h
6.42695808715692	8.96108063784125	11.18717785238723	h
7.94251832999722	7.09403136112528	9.45618884684893	h
9.09336145704178	-4.36715675960589	11.41016551903954	h
6.53656219449450	-3.00277459585191	10.79222512077423	h
6.56112863234602	-4.72620469743589	15.04788804705397	h
6.08491768322413	-1.82925475694440	14.66616339736102	h
8.77588749096052	-2.79679446309681	15.44284077866696	h
12.99375589746868	-1.91429242643045	12.01298810939621	h
11.78811071675532	-0.29668698020689	14.18428327027340	h
15.42772297075833	1.69508421175529	12.29077782971732	h
13.02777096526310	3.42229376531643	12.16038673650537	h
13.74397711493451	1.70453284169819	9.85492103043909	h
10.40483129311555	-3.58103074835706	4.25944237825689	h
10.28199910385792	-3.09159171731512	1.33981572590246	h
7.79511970288806	-3.63583280202585	2.85537596874275	h
11.80511825065253	1.06769518354709	1.46264791516009	h
12.90871822798263	0.38361437568152	4.12716155905637	h
11.77677236082385	3.07647390940649	3.63961225400301	h
0.35148903387568	-0.65195546605973	0.36282738980715	h
2.49065885294702	-2.33381159589497	1.53067805074893	h
2.99521569189759	-0.81636162706609	-0.96187052818667	h
2.96875952805749	5.26666633016946	0.68219108187699	h
1.15651230501030	3.65095060993448	-1.01478285586688	h
4.08558758730763	3.25032870035575	-1.17918901687325	h
-3.29946157605880	3.49788280485959	6.58002589223181	h
-1.99744036992792	4.93785400815673	8.81557173672068	h
-1.44375065527430	2.05980132755103	8.38471421132468	h
-0.53101300279068	7.93873887802006	5.74287727929135	h
-1.42674312137709	6.64805602782065	3.23143144046996	h
1.41540476544561	7.42662313511517	3.56591294044843	h

KASFOZ

Komplex : $[\text{Fe}(\text{salmp})_2]$

x	y	z	
-0.24377465252668	2.27523009024902	17.97696332935130	fe

-3.12182733313238	-0.24188492653810	17.95995579545409	o
2.20531022867160	4.83391907878489	18.49285852423334	o
-1.16596093495320	3.50166225683674	14.68695038323539	o
-2.58703487836455	4.13094101103353	20.74541190261942	n
1.94074859027055	-0.54424108471073	16.07778871082948	n
-6.55545945438028	2.21475885861450	19.42638316259133	c
-5.51799988665046	0.61038149431099	17.61602566553272	c
-6.92017657017602	-0.09826575140610	15.55055516001596	c
-9.34469501352278	0.86360477678057	15.21796338602607	c
-10.38404430724118	2.43963625125539	17.00375444523315	c
-9.02155186947578	3.08781226533796	19.10135029255576	c
-4.91895674827094	2.88372185857144	21.63736256922867	c
2.72498487553081	-0.27778972032110	13.80444834656903	c
-1.98610201399645	6.21719850242466	21.84901187994951	c
2.14672872302566	1.80846777107003	12.13582029865385	c
0.22298766665231	3.58103074835706	12.65171549353589	c
-0.24566437851526	5.46508755897025	10.81490183263718	c
1.12816641518162	5.60681700811367	8.62659913786278	c
3.05190747155496	3.85126156472385	8.13527038083226	c
3.50922116079106	1.97287393207640	9.86436966038198	c
0.26078218642389	7.68740532153906	21.43327216246215	c
2.24877392640892	6.92773547413033	19.81944616821575	c
4.38227456751452	8.49998749662800	19.66070918517512	c
4.49187867485210	10.72419498518539	21.00052491107757	c
2.55679926254728	11.50087236649133	22.54821049572371	c
0.46865204516757	9.99665047958250	22.73907282057018	c
-6.22853685835613	-1.25477805641641	14.33546134935971	h
-10.29711691176655	0.42518834743026	13.73641821098019	h
-12.06590043707642	3.08214308737222	16.78076677858084	h
-9.76799363496445	4.15739717487363	20.35990780094932	h
-1.55902394057761	6.67829164363791	11.11158881284407	h
0.77289792932878	6.91450739221028	7.42284368313801	h
4.03267525962742	3.96275539805000	6.61026150804907	h
4.79234510703615	0.74266231351152	9.51288062650630	h
5.77500262109719	8.01999709552895	18.60057290558234	h
5.96586494594366	11.77110318285811	20.85123655797984	h
2.67018282186202	13.05800658108036	23.47417623012739	h
-0.90328902254073	10.52955320836176	23.79731937417438	h
3.79834923704364	-1.58359037842914	13.14304425056641	h
-3.15962185290396	6.85214643458718	23.07922349851439	h
-5.82413549680024	4.00054991782158	22.74285227254734	h
0.88250203666636	0.24188492653810	21.11012901841515	o

-1.99555064393934	-2.27523009024902	21.09312148451794	fe
2.67963145180491	-2.88372185857144	17.43272224464057	c
-4.18007388673658	0.54424108471073	22.99229610303976	n
3.27867459018443	-0.61038149431099	21.45405914833652	c
-4.44463552513763	-4.83391907878489	20.57911601562448	o
-1.07336436151283	-3.50166225683674	24.38313443063385	o
0.34770958189852	-4.13094101103353	18.32467291124982	n
4.31613415791426	-2.21475885861450	19.64370165127791	c
3.58481020033422	-4.00054991782158	16.32723254132190	h
-4.96431017199683	0.27778972032110	25.26752619328878	c
4.68085127370999	0.09826575140610	23.51952965385328	c
-4.48809922287494	-6.92773547413033	19.25063864565349	c
-2.46231296311834	-3.58103074835706	26.41836932033335	c
-0.25322328246958	-6.21719850242466	17.22296265990831	c
6.78222657300976	-3.08781226533796	19.96873452131348	c
-4.38605401949168	-1.80846777107003	26.93426451521539	c
-6.03767453350966	1.58359037842914	25.92704056330283	h
7.10725944304533	-0.86360477678057	23.85212142784317	c
3.98921156189011	1.25477805641641	24.73462346450953	h
-2.49821775690134	-7.68740532153906	17.63681265140709	c
-6.62159986398055	-8.49998749662800	19.40937562869412	c
-1.99366091795076	-5.46508755897025	28.25518298123206	c
0.92029655643794	-6.85214643458718	15.99086131535485	h
8.14471901077516	-2.43963625125539	22.06633036863609	c
7.52866833849843	-4.15739717487363	18.71017701291992	h
-5.74665673126851	-1.97287393207640	29.20571515348726	c
8.05779161530053	-0.42518834743026	25.33366660288905	h
-2.70608761564502	-9.99665047958250	16.33101199329905	c
-6.73120397131812	-10.72419498518539	18.06955990279166	c
-8.01432791756321	-8.01999709552895	20.46951190828690	h
-3.36749171164764	-5.60681700811367	30.44348567600645	c
-0.67841162989983	-6.67829164363791	27.95849600102517	h
9.82657514061040	-3.08214308737222	22.28931803528840	h
-5.29123276802098	-3.85126156472385	30.93670415902555	c
-7.03167040350217	-0.74266231351152	29.55720418736294	h
-4.79612455901331	-11.50087236649133	16.52187431814553	c
-1.33603627392530	-10.52955320836176	15.27276543969486	h
-8.20519024240968	-11.77110318285811	18.21884825588940	h
-3.01222322579480	-6.91450739221028	31.64724113073123	h
-6.27011083010487	-3.96275539805000	32.45982330582017	h
-4.90950811832804	-13.05800658108036	15.59590858374185	h

KASFUF

Komplex : $[\text{Fe}(\text{salmp})_2]^{2-}$

x	y	z	
7.62693408990453	4.86226496861357	9.61492582988956	fe
7.13371560688543	-0.34393012992136	12.65927439749021	fe
9.22942172821946	3.11237870318949	12.95785110368568	o
5.52744851659335	1.44564038126288	9.28044432991109	o
9.06690529320167	8.34691969155310	10.42183882701276	o
5.62004509003372	-3.83425403082664	11.95062715177311	o
6.81435191481560	6.29656699394497	6.04523343746397	o
8.12960120286653	-1.71209174565250	16.16093665432695	o
10.46530252475008	2.58136570039881	7.62126491193880	n
4.25566292627973	1.81980612700150	14.59435380979502	n
4.66573346580136	5.77689234708577	12.35313878734042	n
10.02877582138835	-1.33981572590246	9.97208404173098	n
4.60715196015542	7.77433271701369	13.74586684092309	c
10.85458607839733	2.59648350830744	5.21753345446641	c
10.22152787222340	-3.43174239525932	8.74187242316610	c
3.69441430767180	1.65539996599514	16.96218047348442	c
2.89883966648007	3.72276019750048	13.15816205847504	c
11.84669222240127	0.66896299995694	9.10469981297325	c
8.29589708986147	10.19885116036045	11.85425112635559	c
6.16239644875587	9.96452513777666	13.54366616014514	c
5.52177933862761	12.07534906701932	15.04599832106539	c
6.83891835266712	14.33357162337113	14.97607845948797	c
8.88549159829810	14.52821340019476	13.30745041157278	c
9.57146213215225	12.50431686642674	11.85425112635559	c
9.88704637224493	4.27267046017695	3.36560198565906	c
7.99354093168885	6.11326357305282	3.94007868618705	c
7.38315943737785	7.85370120853400	1.95208694620203	c
8.51510530453663	7.66094915769896	-0.39873218359015	c
10.24042513210918	5.84114303069745	-0.94108354231230	c
10.90749840607755	4.10826429917058	0.94108354231230	c
8.62092995989705	-5.66917796573677	9.09147173105320	c
6.46664233291708	-5.75043618324566	10.65427512360797	c
5.19296701661488	-8.10314503902642	10.87726279026028	c
5.96208549396650	-10.21774842024624	9.56390322819793	c
8.04456353338048	-10.01176828749113	7.88771627632843	c
9.30123131578546	-7.79134025091090	7.72708956729922	c
7.64961080176748	-3.26166705628722	20.31077492524627	c
4.83769853076204	-0.02834588982868	18.78765577845165	c

6.94852246000470	-1.61571572023498	18.27176058356961	c
6.48742931879144	-3.21820335854991	22.62190980927829	c
4.43896634717189	-1.62327462418930	23.10001048438876	c
3.73031910145479	-0.04157397174874	21.21406394778699	c
3.04434856760065	1.50044243493167	9.03855940337299	c
1.54768558464614	2.62860885011328	10.90371895410039	c
-1.07525408750141	2.65128556197623	10.75065114902549	c
-2.19586159872871	1.54768558464614	8.60581215198842	c
-0.78423628526025	0.53101300279068	6.74065260126102	c
1.83870338688729	0.48565957906478	6.92017657017602	c
13.17327986638367	1.87271845468171	11.28922305577049	c
11.69362441732638	3.02545130771486	13.20162575621236	c
12.93139493984557	4.05724169747895	15.25953735777480	c
15.55811406397028	4.09692594323911	15.34646475324944	c
17.02265170511894	3.04245884161207	13.43028260083041	c
15.77165310067969	1.96342530213350	11.41583469700528	c
12.07345934103074	2.80435336705112	0.55557944064220	h
10.97930799364354	5.74665673126851	-2.57380679644449	h
8.07479914919774	8.84202790056078	-1.68185612983524	h
6.17562453067592	9.15005323669915	2.25066365239750	h
10.71285662925392	-7.67984641758474	6.61782041200339	h
8.54723064634247	-11.41205524502812	6.88049232441586	h
5.11737797707172	-11.79189016873248	9.77933199089593	h
3.77000334721495	-8.22597722828405	11.96385523369316	h
11.00009497951791	12.67817165737600	10.78655594280849	h
9.80011897677030	16.06456062890943	13.18839767429231	h
6.36270740354523	15.71118186904517	16.02676610913785	h
4.11960265510205	11.94117852183022	16.16093665432695	h
2.40562118346097	1.13005614117020	21.54665572177688	h
3.57536157039132	-1.64973078802940	24.67604195886358	h
7.10725944304533	-4.28778826808558	23.93526937134064	h
8.97808817173846	-4.44463552513763	20.03487493091374	h
2.81947117495975	-0.24755410450384	5.60303755613651	h
-1.59114928238345	-0.15117807908631	5.28745331604383	h
-3.99299101386726	1.51933969481745	8.46597242883358	h
-2.07869858743682	3.38449924554485	12.05078262916779	h
16.73541335485494	1.26233696037072	10.07223951912566	h
18.81600166828034	3.06702527946359	13.52287917427077	h
16.37069623905921	4.87171359855646	16.75242088875216	h
11.97897304160180	4.73943277935594	16.62202979554021	h
13.10336000480625	-0.07558903954316	8.05968134128911	h
1.65728969198372	4.37093621158305	14.28443874766808	h

3.37883006757911	7.78567107294516	15.05922640298544	h
2.39995200549523	2.74766158739375	17.56311333785251	h
11.94495797380737	1.30580065810804	4.60148278218968	h
11.51410044841138	-3.53567732463117	7.49465327070401	h

KEFFEG

Komplex : $[\text{Fe}(\text{NCS})_4]^{2-}$

x	y	z	
7.98409230174595	6.90694848825596	2.04090406766524	fe
15.95873597354901	6.90694848825596	6.20397042050461	s
8.22975668026121	14.37892504709703	-2.85348624275417	s
0.00000000000000	6.90694848825596	6.16050672276729	s
11.51976962637712	6.90694848825596	4.00999854776448	n
7.79889915486522	10.09680595697719	0.05291232768021	n
4.86037524262499	6.90694848825596	4.17440470877084	n
13.26965589180120	6.90694848825596	4.98509715787120	c
8.01621764355179	11.90905318002437	-1.13194586715877	c
2.76466912129096	6.90694848825596	4.98509715787120	c
7.79889915486522	3.71520129354616	0.05291232768021	n
8.01621764355179	1.90295407049898	-1.13194586715877	c
8.22975668026121	-0.56691779657368	-2.85348624275417	s

MICYFE10

Komplex : $[\text{FeCl}_4]^{1-}$

x	y	z	
4.07991840934189	5.66917796573677	7.84047312661395	cl
5.25721770022656	0.09259657344037	4.26133210424547	cl
0.00377945197716	4.04023416358174	2.68908008174781	cl
-0.13228081920052	0.41384999149878	8.21652859834116	cl
2.33381159589497	2.60215268627318	5.77122316912003	fe

SUMWUS

Komplex : $[\text{Fe}(\text{OEC})\text{Cl}]$

x	y	z	
23.53464746176191	16.71273664299200	7.56646285827001	fe
22.10223516241908	19.07867358069281	9.73019911519288	n
20.92871532351158	17.25508800171415	5.20619509853493	n
24.38313443063385	13.58901958387104	6.07357932729266	n
25.36768167068346	15.87369830406296	10.43884636090997	n
23.16615089398902	19.48118521626012	12.08101824498506	c
21.98129269915004	21.58256051555988	13.18650794830373	c
20.23140643372595	22.51041597595214	11.50465181846848	c
20.29376739134906	20.89658998170573	9.29367241183114	c
18.94828248748086	20.95517148735168	7.06946492327375	c
19.21284412588191	19.25063864565349	5.14950331887757	c
17.68027634914441	19.09379138860144	2.88183213258286	c
18.48152016830187	17.08879211471920	1.56091366656619	c
20.47140163427548	15.92094145377743	2.93474446026307	c
21.76019475848630	13.80255862058046	2.28467872019192	c
23.54220636571623	12.70273809522752	3.72653964947764	c
24.87635291365294	10.42372855300134	3.12560678510954	c
26.51474534575087	9.97586349370814	4.96619989798541	c
26.24640425537266	11.91283263200153	6.82569027074707	c
27.53330765359491	12.15282783255106	9.08958200506462	c
27.09678095023318	13.99909012339266	10.88293196822602	c
28.09455627220285	14.45640381262876	13.40949561495604	c
26.83410903782071	16.57667637181432	14.32601271941682	c
25.17492961984841	17.47807566836646	12.52699357828968	c
22.51797487990645	22.71828583469582	15.74519693683959	c
24.64580634304632	24.64958579502348	15.60346748769617	c
18.50230715417624	24.73651319049810	11.76732373088096	c
19.60590713150633	27.14024464797050	10.66939293151660	c
15.43906132668980	20.83422902408263	2.22987666652313	c
16.35935788312774	22.93182487140523	0.88061231067778	c
17.36658183504030	16.10424487466959	-0.93541436434657	c
18.81978112025750	16.66927294525468	-3.04434856760065	c
24.31132484306785	8.76076968305189	0.82958970898615	c
21.86790913983530	7.27544505602885	1.21509381065625	c
28.40069188235264	7.81590668876243	5.09659099119736	c
27.31220971293118	5.54256632450198	6.32491288377366	c
29.92570075513583	12.62903878167294	14.62836887758944	c
32.51273563350037	12.92194630990268	13.65138054149414	c
27.34055560275986	17.60468730960125	16.96784965145015	c
29.77263295006094	19.25819754960781	17.15682225030805	c
26.15002822995514	18.88214207788060	5.98476220582945	c

25.96483508307441	21.48240503816520	6.09247658717845	c
27.81676655188175	22.96206048722249	4.96808962397399	c
29.79341993593530	21.91704201553835	3.76622389523779	c
30.01829732857620	19.37158110892254	3.65473006191164	c
28.18337339366606	17.80877771636777	4.76021976523031	c
17.84468251015077	22.17593447597366	6.86915396848439	h
21.24807901558141	12.78210658674784	0.15117807908631	h
28.65202543883364	11.11347853883265	9.39193816323725	h
20.97595847322605	23.54220636571623	16.39337295092216	h
22.99040637705118	21.36146257489615	16.93761403563289	h
24.95950085715042	25.27697482323168	17.19083731810246	h
24.18093374985590	25.94404809720004	14.54900038606913	h
26.07632891640056	23.88613649563759	14.98741681541944	h
18.11302360052898	25.01997208878494	13.66271889742562	h
16.81100239439810	24.33967073289653	10.86025525636307	h
18.41726948469019	28.50651653771306	10.88293196822602	h
19.94227835747338	26.89835972143239	8.89494022824099	h
21.15926189411820	27.54464600952639	11.53488743428575	h
14.02743601322135	19.78921055239848	1.06391573156993	h
14.49230860641176	21.48051531217662	4.00054991782158	h
14.62836887758944	24.32077347301074	0.36849656777289	h
17.35146402713167	22.21939817371098	-1.03934929371841	h
17.87869757794519	24.04865293065538	2.15239790099139	h
19.44905987445428	18.33223181520414	-2.90450884444580	h
17.81633662032209	16.53321267407700	-4.51266566072647	h
20.18416328401148	15.52220927018728	-3.15017322296107	h
26.04042412261756	7.30757039783470	0.49699793499626	h
24.11668306624422	10.07034979313708	-1.02990066377551	h
21.54098654381114	6.18129370864166	-0.30991506212694	h
20.41659958060669	8.48864914069652	1.44941983324003	h
22.03231530084167	6.17373480468734	2.76277939530239	h
29.02808091056084	7.31512930178901	3.12371705912096	h
30.11845280597088	8.45085462092494	6.18696288660739	h
28.70304804052526	4.09881566922768	6.40995055325971	h
25.73806796444493	4.89816976239657	5.26288687819230	h
26.71883575251740	6.00743891769240	8.18629298252390	h
29.93703911106730	12.96729973362857	16.83934828422678	h
29.23217131732736	10.53711211231608	14.25798258382798	h
33.71082191025941	11.61614565179464	14.54711066008055	h
33.15335274362863	14.76820860074429	14.01231820531272	h
32.51840481146611	12.58935453591279	11.69173469133780	h
27.51630011969770	15.96251542552616	18.32278318526124	h

25.66436865089036	18.77631742252018	17.58390032372688	h
29.93136993310157	19.87991739985027	18.78954550444023	h
29.65924939074620	20.59612354952168	16.03243528710358	h
31.17480963358650	18.28309893950108	16.76753869666079	h
24.54565086565163	22.27420022737977	6.95419163797044	h
27.70149326657844	24.48140018203995	5.03611975956283	h
30.93859388501413	22.88269199570218	3.05379719754354	h
31.34299524657002	18.68183112309124	2.87427322862854	h
28.33644119874095	16.03243528710358	4.66384373981278	h
17.17406458265933	14.09558000480100	-0.80613129307076	h
15.53045971936711	16.91392010316755	-1.18359406263892	h

SUMXEDKomplex : $[\text{Fe}(\text{OEC})\text{C}_6\text{H}_5]$

x	y	z	
24.06566046455259	23.61212622729364	20.39014341676658	fe
27.56921244737791	25.57555152942715	18.96906947335523	cl
23.03198034879992	25.56232344750709	23.19260705782913	n
25.38468920458068	21.14981326417531	22.72206528667297	n
23.54220636571623	21.12902627830094	17.79743936043630	n
21.44272079240504	25.56043372151851	18.94072358352655	n
21.45783860031367	27.56354326941218	22.80332350418187	c
21.18760778394689	28.92036652921184	25.13335564809968	c
22.64458652114124	27.68826518465838	26.90780835137529	c
23.78787074423148	25.56799262547283	25.67192755484468	c
25.26374674131162	23.64047211712233	26.63568780901992	c
25.96861453505156	21.50508175002815	25.22406249555147	c
27.24984875530807	19.31866878124233	26.19727137966961	c
27.45582888806318	17.64059210338425	24.25274333742190	c
26.29742685706430	18.77820714850876	22.07010982061324	c
25.98751179493735	17.75586538868756	19.69472425296954	c
24.67604195886358	18.77253797054302	17.68783525309872	c
24.17337484590159	17.63870237739567	15.28977297359207	c
22.75041117650166	19.31110987728801	13.92728053582666	c
22.37435570477445	21.49941257206241	15.49197365437001	c
20.91926669356868	23.63291321316801	14.89293051599049	c
20.42604821054958	25.57933098140430	16.55588938593995	c
18.80655303833744	27.77708230612159	16.37636541702495	c
18.84623728409760	28.97705830886921	18.65348523326255	c

20.53754204387574	27.57866107732081	20.26164204954322	c
19.50008247614591	31.13701511381492	25.66814810286752	c
16.84690718818110	30.36222745849756	26.40892069039045	c
22.92993514541666	28.24195489931201	29.65735966475762	c
21.35201394495325	26.50907616778514	31.33354661662712	c
27.95471654904801	18.97284892533239	28.91469735124610	c
25.74184741642209	18.23774551577519	30.51151581159530	c
28.52730352358743	15.01765243123670	24.31888374702216	c
26.56954739941966	13.13359562062352	24.63635771310343	c
25.02564126675068	15.02332160920244	14.54900038606913	c
23.35323376685833	12.94462302176562	15.56000378995885	c
21.61090640538857	18.95773111742376	11.35914291734791	c
18.97095919934381	17.96940442539698	11.47441620265122	c
17.30800032939436	28.46683229195290	14.04255382112998	c
14.79088531260723	27.64858093889823	14.12570176462745	c
17.39114827289183	31.32976716464997	19.36780165694539	c
18.88592152985776	33.68436574641930	18.99552563719534	c
25.87034878364546	23.77464266231143	28.46116311398716	h
26.64702616495140	16.41793938877369	19.45283932643144	h
20.23896533768027	23.73873786852843	13.26965589180120	h
19.41882425863702	32.17825413352190	24.20361046171885	h
20.22006807779448	32.11400344991022	26.99851519882708	h
15.82078597638275	31.88534660529217	26.72639465647171	h
16.91304759778136	29.32476789076773	27.95660627503659	h
16.08156816280664	29.37390076647078	25.02753099273926	h
22.44049611437471	29.96916445287314	29.96727472688456	h
24.68738031479505	28.06810010836275	30.11845280597088	h
21.60334750143425	26.93048506323823	33.00973356849663	h
21.83578379802946	24.85178647580142	31.07276443020324	h
19.66070918517512	26.69237958867729	30.93103498105981	h
28.65580489081079	20.51675505800137	29.54775555742004	h
29.23028159133878	17.69161470507588	29.03752954050373	h
26.23128644746403	18.05444209488303	32.08187810810438	h
25.11445838821389	16.80722294242094	29.95971582293025	h
24.58344538542321	19.41693453264844	30.42836786809782	h
29.48539459979694	14.67372230131534	22.66915295899276	h
29.78964048395815	14.87781270808186	25.78153166218225	h
27.57866107732081	10.91127785805470	24.68171113682932	h
24.99540565093342	13.27532506976694	22.77497761435318	h
25.38657893056925	13.53421753020225	26.73206383443745	h
26.73017410844887	14.75875997080139	15.16694078433444	h
25.06910496448799	14.91182777587628	12.72163535511331	h

24.04487347867822	11.22308264617022	14.99308599338518	h
21.55232489974262	13.17516959237225	14.87403325610471	h
23.32299815104107	13.02210178729736	17.49886265424083	h
22.62757898724403	17.80688799037920	10.41239019706987	h
21.61090640538857	20.53565231788716	10.48986896260160	h
18.31522428130693	17.75964484066472	9.75476555304440	h
17.90326401579672	19.16938042814460	12.39849221106632	h
18.95962084341233	16.33479144527621	12.34369015739753	h
17.33067704125730	30.19026239353688	13.84980177029493	h
18.07900853273456	27.76952340216728	12.65360521952447	h
14.03499491717566	28.08321791627138	12.75754014889631	h
14.04255382112998	28.32888229478664	15.39937708092964	h
14.75309079283566	26.02908576668609	14.27876956970234	h
16.86958390004405	31.20693497539234	21.19138723592405	h
15.81133734643985	31.42425346407892	18.31522428130693	h
17.82011607229925	35.21693352315681	19.52086946202028	h
19.37725028688828	33.85066163341425	17.12847636047936	h
20.49029889416126	33.61066643286473	20.08022835463964	h

TEMKUR

Komplex : $[\text{Fe}_2(\text{Cat})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$

x	y	z	
0.99021641801536	2.24877392640892	1.87649790665887	fe
-0.27778972032110	1.47020681911440	-1.68374585582382	o
0.58203560448231	5.68429577364540	0.49699793499626	o
-0.63872738413968	3.53189787265401	-3.15773212691538	c
-0.18141369490358	5.82791494877740	-1.88783626259034	c
-0.50455683895057	8.06346079326627	-3.21631363256133	c
-1.18485819483898	8.00676901360890	-5.72775947138272	c
-1.59114928238345	5.76555399115430	-6.94663273401612	c
-1.36060271177682	3.47520609299664	-5.64272180189667	c
4.66195401382420	1.88594653660177	1.31146983607377	o
2.12594173715129	3.03489993765775	5.29501221999814	o
6.02444645158961	2.65317528796481	3.30891020600169	c
4.63549784998410	3.27489513820727	5.49154372281035	c
5.89027590640050	4.06669032742184	7.64205189781316	c
8.46786215482216	4.31802388390284	7.62126491193880	c
9.81523678467893	3.73976773139769	5.51611016066188	c
8.60959160396557	2.88183213258286	3.34859445176185	c

-2.62293967214755	2.62293967214755	3.66228896586595	o
-0.21164931072084	9.66594843158119	-2.33381159589497	h
-1.36438216375398	9.59224911802661	-6.61971013799197	h
-2.00499927388224	5.77500262109719	-8.69840872542878	h
-1.66484859593803	1.88405681061319	-6.44963479901987	h
4.93596428216815	4.45408415508052	9.16517104460778	h
9.32579775363699	4.91895674827094	9.12359707285904	h
11.65205044557764	3.91551224833553	5.51611016066188	h
9.59224911802661	2.44719515520971	1.86704927671598	h
-3.32024856193317	2.25066365239750	2.12216228517413	h
-3.11993760714380	3.91551224833553	4.96431017199683	h
-0.99021641801536	-2.24877392640892	-1.87649790665887	fe
0.27778972032110	-1.47020681911440	1.68374585582382	o
0.63872738413968	-3.53189787265401	3.15773212691538	c
0.18141369490358	-5.82791494877740	1.88783626259034	c
-0.58203560448231	-5.68429577364540	-0.49699793499626	o
-4.66195401382420	-1.88594653660177	-1.31146983607377	o
-6.02444645158961	-2.65317528796481	-3.30891020600169	c
-4.63549784998410	-3.27489513820727	-5.49154372281035	c
-2.12594173715129	-3.03489993765775	-5.29501221999814	o
2.62293967214755	-2.62293967214755	-3.66228896586595	o
3.32024856193317	-2.25066365239750	-2.12216228517413	h
3.11993760714380	-3.91551224833553	-4.96431017199683	h
-5.89027590640050	-4.06669032742184	-7.64205189781316	c
-8.46786215482216	-4.31802388390284	-7.62126491193880	c
-9.81523678467893	-3.73976773139769	-5.51611016066188	c
-8.60959160396557	-2.88183213258286	-3.34859445176185	c
-9.59224911802661	-2.44719515520971	-1.86704927671598	h
-11.65205044557764	-3.91551224833553	-5.51611016066188	h
-9.32579775363699	-4.91895674827094	-9.12359707285904	h
-4.93596428216815	-4.45408415508052	-9.16517104460778	h
0.50455683895057	-8.06346079326627	3.21631363256133	c
1.18485819483898	-8.00676901360890	5.72775947138272	c
1.59114928238345	-5.76555399115430	6.94663273401612	c
1.36060271177682	-3.47520609299664	5.64272180189667	c
1.66484859593803	-1.88405681061319	6.44963479901987	h
2.00499927388224	-5.77500262109719	8.69840872542878	h
1.36438216375398	-9.59224911802661	6.61971013799197	h
0.21164931072084	-9.66594843158119	2.33381159589497	h

TPYFEC

Komplex : $[\text{Fe}(\text{Py})_4\text{Cl}_2]$

x	y	z	
0.000000000000000	7.53244779047559	4.08369786131905	fe
3.24843897436717	10.78088676484276	4.08369786131905	cl
2.15806707895713	5.48776427083319	1.10171025134151	n
3.30891020600169	6.70474780747802	-0.77667738130594	c
4.62226976806405	5.47831564089030	-2.68152117779349	c
4.81124236692194	2.91395747438870	-2.61727049418181	c
3.59803828225427	1.57603147447482	-0.71809587565999	c
2.31113488403202	2.97442870602323	1.07147463552425	c
3.27300541221870	8.61148132995415	-0.78990546322599	h
5.57091221433067	6.44585534704271	-4.07046977939900	h
5.76933344313145	1.86893900270456	-3.97598347997005	h
3.69063485569464	-0.39495273161299	-0.57447670052799	h
1.29824175415372	1.98610201399645	2.42640816933534	h
-3.24843897436717	4.28400881610842	4.08369786131905	cl
-2.15806707895713	9.57902103610656	1.10171025134151	n
2.04657324563097	5.37627043750704	7.06568547129659	n
-2.04657324563097	9.69051486943272	7.06568547129659	n
-3.30891020600169	8.36203749946174	-0.77667738130594	c
-2.31113488403202	12.09235660091653	1.07147463552425	c
0.82769998299757	4.22353758447389	8.94407310394404	c
4.55801908445236	5.22131290644356	7.09592108711386	c
-0.82769998299757	10.84135799647728	8.94407310394404	c
-4.55801908445236	9.84358267450761	7.09592108711386	c
-4.62226976806405	9.58846966604946	-2.68152117779349	c
-3.27300541221870	6.45341425099702	-0.78990546322599	h
-3.59803828225427	13.49075383246493	-0.71809587565999	c
-1.29824175415372	13.08068329294331	2.42640816933534	h
2.05413214958529	2.91017802241154	10.84891690043160	c
-1.07903353947857	4.26133210424547	8.95730118586410	h
5.95641631600077	3.93440950822132	8.88549159829810	c
5.54634577647914	6.23420603632187	5.73909782731419	h
-2.05413214958529	12.15471755853964	10.84891690043160	c
1.07903353947857	10.80545320269428	8.95730118586410	h
-5.95641631600077	11.13048607272986	8.88549159829810	c
-5.54634577647914	8.83068954462931	5.73909782731419	h
-4.81124236692194	12.15282783255106	-2.61727049418181	c
-5.57091221433067	8.62092995989705	-4.07046977939900	h
-3.69063485569464	15.45984831256417	-0.57447670052799	h

4.61849031608689	2.72120542355365	10.78277649083134	c
1.08848216942146	1.96153557614492	12.23786550203711	h
7.92740052208858	3.84181293478095	8.74187242316610	h
-4.61849031608689	12.34557988338611	10.78277649083134	c
-1.08848216942146	13.10336000480625	12.23786550203711	h
-7.92740052208858	11.22497237215880	8.74187242316610	h
-5.76933344313145	13.19784630423520	-3.97598347997005	h
5.66539851375961	1.76311434734414	12.14337920260816	h
-5.66539851375961	13.30367095959562	12.14337920260816	h

TUKBOQ

Komplex : $[\text{FeF}_6]^{3-}$

x	y	z	
7.21875327637149	4.74132250534452	3.48276499695096	fe
6.83702862667854	4.61093141213257	7.01277314361638	f
7.37182108144638	8.32802243166731	3.40150677944206	f
10.85647580438591	4.57880607032673	3.79456978506648	f
3.59425883027711	4.86793414657931	3.07647390940649	f
7.03167040350217	1.08659244343288	3.16718075685828	f
7.72708956729922	4.65817456184705	-0.16440616100637	f

VABMUG

Komplex : $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{OAc})_2(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$

31.80030893580612	5.36871153355272	9.49209364063193	fe
26.49584808586508	2.92907528229733	8.32802243166731	fe
34.89945955707555	2.56057871452444	11.19095730436438	cl
25.87223850963404	0.71053697170568	4.51077593473789	cl
29.44193090205962	8.29022791189574	7.97086421982590	o
27.25362820728523	8.28266900794142	7.05623684135370	c
25.80042892206804	6.37593548546529	6.88805122837018	o
26.24451452938409	10.73553334111686	6.09436631316703	c
30.12412198393662	6.00365946571524	12.83879836640520	o
27.83566381176754	5.56524303636493	13.42083397088751	c
26.18215357176098	4.76210949121889	11.95440660375027	o
27.04764807453013	6.13027110695003	16.08156816280664	c
29.87089870146704	2.90828829642296	8.23920531020411	o

34.06798012210083	5.86004029058324	6.16617590073303	n
33.88278697522009	4.32558278785716	4.13849991498784	c
35.34354516439160	4.62982867201836	2.00499927388224	c
37.04240882812405	6.60837178206049	1.92563078236192	c
37.24271978291342	8.22408750229548	3.99299101386726	c
35.74605679995891	7.80267860684237	6.08680740921271	c
35.82164583950207	9.37871008131720	8.43762653900489	c
37.37689032810253	11.48386483259412	8.65872447966863	c
37.24649923489058	12.88226206414252	10.89049087218033	c
35.63267324064418	12.13204084667669	12.76320932686205	c
34.17947395542699	10.00231965754824	12.43817645682647	c
34.23994518706151	8.64738612373715	10.29900663775513	n
26.25585288531556	-0.33448149997847	10.75254087501407	n
28.33077202077522	-1.47965544905730	11.67661688342917	c
28.19093229762037	-3.35237390373901	13.42839287484183	c
25.84200289381678	-4.10826429917058	14.28821819964524	c
23.72550978660838	-2.98198760997754	13.32634767145857	c
23.97306389111222	-1.08659244343288	11.57646140603448	c
21.81499681215509	0.34581985590994	10.52199430440744	c
19.29221261740223	-0.23243629659521	11.04355867725523	c
17.40626608080046	1.23588079653062	10.01554773946829	c
18.04877291691730	3.25788760431006	8.50187722261657	c
20.56966738568158	3.73976773139769	8.05401216332337	c
22.42348858047750	2.33381159589497	9.06312584122452	n
25.58122070739289	11.51787990038854	7.33969573964054	h
27.49173368184617	11.72008058116648	5.18729783864914	h
24.98406729500195	10.51821485243029	4.92462592623667	h
28.40447133432979	7.01277314361638	17.05099759494762	h
25.43760153226089	7.11670807298823	15.95117706959469	h
26.97394876097555	4.64116702794984	16.91115787179278	h
32.69792878038111	3.08781226533796	4.35203895169726	h
35.07142462203624	3.53189787265401	0.58770478244805	h
37.84743209925868	7.04300875943365	0.47999040109905	h
38.48238003142119	9.50721144854056	3.90228416641548	h
38.53907181107856	11.93172989188732	7.37182108144638	h
38.31419441843767	14.31278463749677	11.04166895126665	h
35.54574584516954	12.92005658391410	14.29388737761098	h
32.98327740465653	9.32012857567125	13.72130040307156	h
29.81987609977541	-0.71809587565999	10.97930799364354	h
29.65169048679189	-4.01377799974163	14.20129080417061	h
25.74184741642209	-5.23076153638646	14.88159216005902	h
21.96995434321856	-3.55079513253980	13.64382163753983	h

19.02198180103544	-1.56091366656619	11.86181003030990	h
15.77921200463401	0.75022121746583	10.28199910385792	h
16.90170924184989	4.14416909295358	7.78945052492232	h
21.12902627830094	4.92084647425952	7.02978067751360	h

YOCKAC

Komplex $[\text{Fe}_2\text{O}_2(6\text{TLa})_2]^{2+}$

x	y	z	
10.95852100776918	1.06958490953567	1.75366571740124	fe
12.06967988905358	-2.26200200832897	0.86549450276915	o
8.65683475368005	-0.67274245193410	4.72620469743589	n
7.09403136112528	0.43841642935031	-0.00566917796574	n
9.19162720844788	4.50699648276073	3.52244924271111	n
13.41327506693320	1.25477805641641	5.22698208440930	n
7.00710396565065	-2.55868898853586	3.45063965514511	c
5.77122316912003	-1.37572051968546	1.19241709879330	c
3.49032390090527	-2.29034789815766	0.29668698020689	c
2.52089446876428	-1.35304380782251	-1.94263831625913	c
3.87771772856395	0.52345409883636	-3.14639377098391	c
6.13216083293861	1.43241229934282	-2.15617735296855	c
7.49276354471543	3.57158211841416	-3.38260951955627	c
7.14883341479407	1.24154997449635	6.14160946288150	c
7.61937518595022	3.93818896019848	5.41973413524435	c
6.33625123970513	5.77689234708577	6.78411629899833	c
6.71986561538665	8.28833818590716	6.15672727079013	c
8.34880941754168	8.87793269434378	4.21975813249674	c
9.59035939203804	6.96552999390191	2.90072939246865	c
11.23253127611312	7.67228751363043	0.72376505362573	c
10.47475115469297	-2.04279379365382	6.41939918320260	c
12.74053261499910	-0.48188012708763	6.99387588373060	c
14.13704012055893	-0.90706847451788	9.17084022257351	c
16.35368870516200	0.43085752539599	9.49020391464335	c
17.08312293675347	2.20531022867160	7.74787655317358	c
15.54677570803880	2.64183693203333	5.62193481602230	c
16.23274624189295	4.65628483585847	3.79645951105506	c
8.00487928762032	-3.95897594607284	2.92151637834302	h
5.74665673126851	-3.12182733313238	4.59770333021252	h
2.60026296028460	-3.55268485852838	1.21131435867909	h
0.98265751406104	-1.97476365806497	-2.62293967214755	h

3.25410815233291	1.20942463269051	-4.68274099969857	h
9.17650940053925	3.07458418341791	-3.75677526529490	h
6.65372520578639	4.02133690369595	-4.90761839233946	h
7.51544025657838	4.98320743188262	-2.27523009024902	h
5.40839577931288	0.89006094062067	5.86193001657182	h
7.52299916053269	1.06013627959278	7.88771627632843	h
5.22320263243214	5.32335810982683	8.11448339495790	h
5.86570946854898	9.58846966604946	7.05623684135370	h
8.62848886385136	10.59569361796202	3.77756225116927	h
12.89926959803973	7.06001629333086	1.00911367790115	h
10.58057581005339	6.94096355605039	-0.78234655927167	h
11.27032579588470	9.45807857283751	0.55557944064220	h
9.64138199372967	-2.45286433317544	7.95952586389442	h
11.00009497951791	-3.55457458451695	5.60681700811367	h
13.58335040590530	-2.08247803941397	10.40672101910413	h
17.38169964294894	0.11905273728047	10.93206484392907	h
18.60624208354808	3.13127596307528	7.97275394581448	h
17.76909347060761	5.43107249117583	4.31046497994852	h
16.43683664865948	3.94007868618705	2.16562598291145	h
14.92694558378492	5.88838618041193	3.74732663535200	h
14.02743601322135	-1.06958490953567	-1.75366571740124	fe
12.91627713193694	2.26200200832897	-0.86549450276915	o
16.32912226731048	0.67274245193410	-4.72620469743589	n
17.97885305533988	2.55868898853586	-3.45063965514511	c
19.21473385187049	1.37572051968546	-1.19241709879330	c
17.89192565986524	-0.43841642935031	0.00566917796574	n
15.79432981254264	-4.50699648276073	-3.52244924271111	n
17.36658183504030	-3.93818896019848	-5.41973413524435	c
17.83712360619646	-1.24154997449635	-6.14160946288150	c
14.51120586629755	2.04279379365382	-6.41939918320260	c
12.24542440599142	0.48188012708763	-6.99387588373060	c
11.57268195405732	-1.25477805641641	-5.22698208440930	n
9.43918131295172	-2.64183693203333	-5.62193481602230	c
7.90283408423706	-2.20531022867160	-7.74787655317358	c
8.63226831582852	-0.43085752539599	-9.49020391464335	c
10.84891690043160	0.90706847451788	-9.17084022257351	c
11.40260661508522	2.08247803941397	-10.40672101910413	h
7.60425737804159	-0.11905273728047	-10.93206484392907	h
6.37971493744244	-3.13127596307528	-7.97275394581448	h
8.75321077909757	-4.65628483585847	-3.79645951105506	c
7.21686355038291	-5.43107249117583	-4.31046497994852	h
8.54912037233105	-3.94007868618705	-2.16562598291145	h

10.05901143720561	-5.88838618041193	-3.74732663535200	h
15.34457502726086	2.45286433317544	-7.95952586389442	h
13.98586204147261	3.55457458451695	-5.60681700811367	h
19.57756124167764	-0.89006094062067	-5.86193001657182	h
17.46295786045783	-1.06013627959278	-7.88771627632843	h
18.64970578128539	-5.77689234708577	-6.78411629899833	c
18.26609140560387	-8.28833818590716	-6.15672727079013	c
16.63714760344884	-8.87793269434378	-4.21975813249674	c
15.39559762895249	-6.96552999390191	-2.90072939246865	c
13.75342574487740	-7.67228751363043	-0.72376505362573	c
12.08668742295079	-7.06001629333086	-1.00911367790115	h
14.40538121093713	-6.94096355605039	0.78234655927167	h
13.71563122510583	-9.45807857283751	-0.55557944064220	h
16.35746815713916	-10.59569361796202	-3.77756225116927	h
19.12024755244155	-9.58846966604946	-7.05623684135370	h
19.76275438855838	-5.32335810982683	-8.11448339495790	h
18.85379618805192	-1.43241229934282	2.15617735296855	c
21.10823929242657	-0.52345409883636	3.14639377098391	c
22.46506255222624	1.35304380782251	1.94263831625913	c
21.49563312008525	2.29034789815766	-0.29668698020689	c
22.38569406070593	3.55268485852838	-1.21131435867909	h
24.00329950692948	1.97476365806497	2.62293967214755	h
21.73184886865762	-1.20942463269051	4.68274099969857	h
17.49319347627509	-3.57158211841416	3.38260951955627	c
15.80944762045127	-3.07458418341791	3.75677526529490	h
18.33223181520414	-4.02133690369595	4.90761839233946	h
17.47051676441214	-4.98320743188262	2.27523009024902	h
16.98107773337021	3.95897594607284	-2.92151637834302	h
19.23930028972202	3.12182733313238	-4.59770333021252	h

YOHMOX

Komplex : $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{Me}_3\text{TACN})_2(\text{Cl}_2\text{cat})_2]$

x	y	z	
0.99021641801536	-0.05480205366879	3.25977733029864	fe
4.94352318612246	11.96574495968174	2.27711981623760	cl
-0.07936849152031	9.16328131861920	3.75299581331774	cl
9.86814911235914	8.83446899660647	1.40784586149130	cl
9.60358747395809	2.89883966648007	1.50233216092024	cl
0.00000000000000	0.00000000000000	0.00000000000000	o
0.53101300279068	3.58292047434564	4.14416909295358	o
4.60904168614399	0.95809107620951	3.02356158172628	o

-2.57380679644449	-1.62327462418930	4.70352798557294	n
2.03334516371092	-4.12716155905637	3.40339650543064	n
1.80090886711571	-0.79935409316888	7.62126491193880	n
-2.58892460435312	-4.22731703645105	3.64717115795732	c
-0.27589999433252	-5.52744851659335	3.42418349130501	c
3.52433896869969	-4.57124716637242	5.63516289794235	c
3.11615815516664	-3.22576226250422	7.81779641475100	c
-0.66518354797978	-0.77478765531736	8.79478475084631	c
-2.67396227383918	-1.59114928238345	7.44552039500096	c
-4.75077113528741	-0.20975958473226	3.60370746022001	c
3.53567732463117	-4.75833003924173	1.13950477111309	c
3.35426362972759	1.22643216658772	8.70596762938310	c
4.78667592907041	3.45252938113369	2.94608281619454	c
2.58514515237597	4.87171359855646	3.51300061276822	c
2.67963145180491	7.47764573680680	3.27111568623012	c
4.91517729629378	8.68329091752015	2.59837323429602	c
7.05245738937654	7.32268820574333	2.16373625692287	c
6.96741971989049	4.69407935563005	2.27334036426044	c
-3.30135130204738	-4.13283073702210	1.98421228800787	h
-3.67362732179743	-5.21942318045499	4.71486634150441	h
-0.17763424292642	-6.65750465776355	4.83958825675062	h
-0.33637122596705	-6.48553959280286	1.88594653660177	h
5.24398961830651	-4.24243484435968	5.16840057876335	h
3.33347664385322	-6.32869233575081	6.04901288944113	h
2.12216228517413	-4.28778826808558	8.90438885818389	h
4.72809442342447	-2.91206774840012	8.58880461809121	h
-1.01856230784404	0.94108354231230	9.26154707002530	h
-0.55368971465362	-1.79712941513856	10.28955800781224	h
-2.96875952805749	-3.30513075402454	7.95763613790585	h
-4.09692594323911	-0.56502807058510	7.91228271417995	h
-4.14322697006197	1.63657538497087	3.04652815865861	h
2.70797734163360	-4.39928210141173	-0.43463697737315	h
3.90039444042690	-6.53278274251734	1.23588079653062	h
5.08147318328872	-3.81724649692943	1.23966024850777	h
4.96053072001967	1.40028695753698	7.88015737237411	h
3.61693554214006	0.95053217225520	10.48231005864729	h
2.38105474560944	2.73632323146228	8.46597242883358	h
-0.99021641801536	0.05480205366879	-3.25977733029864	fe
-0.53101300279068	-3.58292047434564	-4.14416909295358	o
-4.60904168614399	-0.95809107620951	-3.02356158172628	o
2.57380679644449	1.62327462418930	-4.70352798557294	n
-2.03334516371092	4.12716155905637	-3.40339650543064	n

-1.80090886711571	0.79935409316888	-7.62126491193880	n
-2.58514515237597	-4.87171359855646	-3.51300061276822	c
-4.78667592907041	-3.45252938113369	-2.94608281619454	c
2.58892460435312	4.22731703645105	-3.64717115795732	c
2.67396227383918	1.59114928238345	-7.44552039500096	c
4.75077113528741	0.20975958473226	-3.60370746022001	c
0.27589999433252	5.52744851659335	-3.42418349130501	c
-3.52433896869969	4.57124716637242	-5.63516289794235	c
-3.53567732463117	4.75833003924173	-1.13950477111309	c
-3.11615815516664	3.22576226250422	-7.81779641475100	c
0.66518354797978	0.77478765531736	-8.79478475084631	c
-3.35426362972759	-1.22643216658772	-8.70596762938310	c
-2.67963145180491	-7.47764573680680	-3.27111568623012	c
-6.96741971989049	-4.69407935563005	-2.27334036426044	c
3.30135130204738	4.13283073702210	-1.98421228800787	h
3.67362732179743	5.21942318045499	-4.71486634150441	h
2.96875952805749	3.30513075402454	-7.95763613790585	h
4.09692594323911	0.56502807058510	-7.91228271417995	h
4.14322697006197	-1.63657538497087	-3.04652815865861	h
0.17763424292642	6.65750465776355	-4.83958825675062	h
0.33637122596705	6.48553959280286	-1.88594653660177	h
-5.24398961830651	4.24243484435968	-5.16840057876335	h
-3.33347664385322	6.32869233575081	-6.04901288944113	h
-2.70797734163360	4.39928210141173	0.43463697737315	h
-3.90039444042690	6.53278274251734	-1.23588079653062	h
-5.08147318328872	3.81724649692943	-1.23966024850777	h
-2.12216228517413	4.28778826808558	-8.90438885818389	h
-4.72809442342447	2.91206774840012	-8.58880461809121	h
1.01856230784404	-0.94108354231230	-9.26154707002530	h
0.55368971465362	1.79712941513856	-10.28955800781224	h
-4.96053072001967	-1.40028695753698	-7.88015737237411	h
-3.61693554214006	-0.95053217225520	-10.48231005864729	h
-2.38105474560944	-2.73632323146228	-8.46597242883358	h
0.07936849152031	-9.16328131861920	-3.75299581331774	c1
-4.91517729629378	-8.68329091752015	-2.59837323429602	c
-9.60358747395809	-2.89883966648007	-1.50233216092024	c1
-7.05245738937654	-7.32268820574333	-2.16373625692287	c
-4.94352318612246	-11.96574495968174	-2.27711981623760	c1
-9.86814911235914	-8.83446899660647	-1.40784586149130	c1
-5.45340716263484	-1.20389329133838	1.98923778750738	h
-6.21716380705551	-0.04808027943015	4.98648143884961	h
5.45340716263484	1.20389329133838	-1.98923778750738	h

6.21716380705551 0.04808027943015 -4.98648143884961 h

[Fe(LN₄tBu₂)(CN)₂]-Kristallstruktur

x	y	z	
4.28261041887687	12.00153636990543	71.97414490508454	fe
4.01846452019331	8.36222647206059	70.09022037529056	n
7.12747951112313	12.38350668397688	69.76394028610251	n
4.76184492958049	16.07434940953027	72.01800544527946	n
1.99258377413727	12.77785470327354	69.27833739881738	n
7.95126776132433	11.07621314233787	76.43765879284807	n
-0.25014302910819	11.04106423895030	75.54648291389414	n
5.59665028229511	8.65983941800189	67.72917782790016	c
6.39655239600068	7.01914152019790	67.31901280207911	h
4.47899074360999	9.12418288791550	66.30239691200330	h
7.60786675467977	10.62294346671733	68.00084483601826	c
9.74034694375155	10.79802657955917	66.47477771668147	c
10.12226056604334	9.51887105789009	65.27425369339716	h
11.29527017893394	12.89167289956564	66.75336112191778	c
12.78376954561779	13.03831563627937	65.75985658068230	h
10.68581465035735	14.76873772402109	68.47335192220254	c
11.69749835560297	16.24540740601643	68.61111294676994	h
8.59182817967293	14.45640381262876	69.97557069956346	c
7.58488768665865	16.32575855505080	71.88871039314088	c
8.33321917813591	15.98362366481859	73.56869569424744	h
8.04698238264586	18.06657413572971	71.38233941724128	h
3.72294917009934	16.93470385761048	69.47919637414344	c
2.94540251483865	18.62462911741695	69.67697509610812	h
5.13529257944345	17.09306289545339	68.26249629639690	h
1.78664143590194	15.13899173696336	68.42565523825080	c
0.05935629330126	15.75028029974887	66.56559794769258	c
-0.13607916843757	17.44757549091080	66.01457274668284	h
-1.37978343056090	13.82971398303633	65.52435892798559	c
-2.56944152941088	14.20265140688239	64.23225878329475	h
-1.09118447758513	11.37350483486111	66.35704778759300	c
-2.05428332766438	10.04345899231960	65.63133631619904	h
0.62684100767151	10.88472720791517	68.26788201546435	c
1.28248143940897	8.33044128093270	69.29602523407048	c
1.01013412993498	7.02248633519768	67.98699314452199	h
0.19352683849037	7.93138784392448	70.76438012171609	h
4.74221067655915	5.87221012594969	71.41389784125055	c
7.60905728205258	5.92041703591834	71.88563013977949	c

8.06383873846398	7.48715105852935	72.76217953958184	h
8.50285988013064	5.83740137324007	70.26570033058999	h
8.08723354620259	4.46784136027738	72.92994941284786	h
3.39668797817119	5.68541071197866	73.95348170004188	c
3.90468411842097	4.12270180572332	74.80769453865921	h
1.56476870758289	5.67301410949359	73.68181469192378	h
3.85536227011906	7.14032964784546	75.00316779491781	h
4.02713836248089	3.55827844745457	69.79702938816253	c
4.69946507469750	2.02302725981328	70.58506402265982	h
4.74402481350819	3.74573926552160	68.09935625180289	h
2.18318153734534	3.43440690890322	69.67773098650355	h
3.64940103462384	17.76058970365901	74.12739318277079	c
0.77716871006297	17.71807086891598	73.88267366724982	c
0.17978853055340	15.96553898710789	73.92500352939399	h
0.28253293255243	18.50009617476960	72.27888211800277	h
0.02398062279507	18.66111972625641	75.28713691922157	h
4.60303235750031	20.49532556529089	73.96655860388283	c
4.43630183352799	21.10595272398039	72.22578081772370	h
6.38234165656657	20.55993529684040	74.47525394274840	h
3.59892645346890	21.56659233095639	75.09474391632435	h
4.36980237598990	16.68095145186410	76.70853211605097	c
3.60812941903328	17.71372449914225	78.04375580780118	h
6.21264426279218	16.69669286934896	76.89170325612393	h
3.75044468323316	14.94115632321903	76.84476246256762	h
6.55606416669663	11.36445304737581	74.77538022425450	c
1.45282134001948	11.46589353844273	74.23898150239638	c

[Fe(LN₄tBu₂)(CN)₂]- unverbrückte Liganden

x	y	z	
-0.00014739862711	-0.86045649328360	-0.16794183833100	fe
-3.11881510990659	-0.28443966607491	-2.69410486315144	n
-1.83392804931415	1.48688554068960	2.57411860123261	n
3.11782111403659	-1.28632703179573	2.38831885230954	n
1.83695539034786	2.34547876414846	-1.82552443784294	n
-2.75256542633412	3.78032125111259	1.96967273625174	c
-4.14943575928375	5.27019255886415	3.61138730663759	c
-4.84761392302412	7.08733984139972	2.98354663391812	h
-4.62598874880957	4.38338572639581	6.03679581092497	c
-5.71140200322558	5.49313487209273	7.37046992736455	h
-3.68711618590390	2.02348457350252	6.69262710498727	c
-4.01820562773287	1.22171730024622	8.54453778680875	h

-2.33206359935553	0.63991413206050	4.92346752420567	c
2.75668502898922	4.24065094302646	-0.39996617466069	c
4.15456825506873	6.23940278279046	-1.35773221800017	c
4.85332845441358	7.68480316885279	-0.09040638101960	h
4.63143871856063	6.33388530276743	-3.93834769718152	c
5.71900626060362	7.86382447065482	-4.75389296262055	h
3.68967676461843	4.39792149869996	-5.43707804036753	c
4.01949631058307	4.35685019406418	-7.45500870918961	h
2.33351112946279	2.44916235996382	-4.32131011739698	c
-5.61508833876568	-1.66058537410780	-2.92128016259444	c
-5.10615300469957	-4.44576558127880	-3.51480530108731	c
-3.98397702090174	-4.64608598469811	-5.23596017258104	h
-6.90239235889750	-5.42428648515084	-3.79524819669638	h
-4.08953333517178	-5.36375478228468	-1.98298018666332	h
-7.11166817377668	-0.45712282691125	-5.10663488482665	c
-7.48647264689945	1.54783298327325	-4.75469231671371	h
-8.93235113363689	-1.40051939383358	-5.34215899368720	h
-6.08354385243044	-0.62216204612379	-6.89212547760155	h
-7.08929003861993	-1.37645184364304	-0.45007414897385	c
-6.07564479779818	-2.24504549703345	1.11457550587176	h
-8.92377177764874	-2.30526917456347	-0.62477364744001	h
-7.43913123143357	0.61405134218081	-0.00827322037800	h
5.61201186485627	-2.64236794503613	2.07848315867412	c
5.10509097869398	-5.44646241962681	1.57715964089000	c
3.98530360854573	-6.28165705589509	3.09690940624698	h
6.90146639316310	-6.45716535708435	1.46808276710324	h
4.08718629549397	-5.72014576537473	-0.18665768452188	h
7.11007513476831	-2.35264271537116	4.55574196463613	c
6.08392557708013	-3.18011593125010	6.14758288673140	h
7.48266484903246	-0.36322045281278	4.98658626195020	h
8.93075998435451	-3.31301280112290	4.41671671338236	h
7.08589420101846	-1.44601454700861	-0.10303353007529	c
8.92102411606135	-2.37163635128237	-0.29288863096985	h
7.43610578012586	0.56391880142980	0.23980622795067	h
6.07068048762618	-1.65970665152311	-1.87920399427452	h
-3.53344366851266	1.59447142067138	-2.65128367225024	h
-2.20403844308129	-0.57322948137553	-4.36135341109497	h
3.52708663028709	0.46879566434270	3.06315134118701	h
2.19904389729348	-2.18882425914724	3.81697059693509	h
-1.70265634379153	-1.25640700021856	5.34797746000603	h
-2.33882503894267	4.45227379758346	0.08402477635617	h
1.70084787602046	0.85562824338278	-5.43218365005711	h

2.34284448612038	4.15249711538525	1.60009902466536	h
1.38772405916491	-2.92346846528922	-2.86062184808705	c
-1.39229719605727	-3.78594696538059	1.55129307155834	c
2.05601809612189	-3.92626856866252	-4.70257556367470	n
-2.06005455083350	-5.41275348744254	2.87549210189118	n

[Fe(LN₄tBu₂)(CN)₂]- Kristallstruktur in Geometrie unverbrückter

Liganden

x	y	z	
4.28533145422509	12.02925005190463	71.98051394307014	fe
3.91735361623606	8.14093642185286	70.93186935177555	n
7.46358169680118	12.42317930792221	69.51118382264389	n
4.67054038069577	15.95260224424350	72.88216124726104	n
1.71960365212148	12.86424651260848	68.96822778939992	n
8.05149319637511	10.52616795322582	76.19669342587328	n
-0.32012861535550	11.70318949218469	75.57236437426660	n
5.59665028229511	8.65983941800189	67.72917782790016	c
6.39655239600068	7.01914152019790	67.31901280207911	h
4.47899074360999	9.12418288791550	66.30239691200330	h
7.60786675467977	10.62294346671733	68.00084483601826	c
9.74034694375155	10.79802657955917	66.47477771668147	c
10.12226056604334	9.51887105789009	65.27425369339716	h
11.29527017893394	12.89167289956564	66.75336112191778	c
12.78376954561779	13.03831563627937	65.75985658068230	h
10.68581465035735	14.76873772402109	68.47335192220254	c
11.69749835560297	16.24540740601643	68.61111294676994	h
8.59182817967293	14.45640381262876	69.97557069956346	c
7.58488768665865	16.32575855505080	71.88871039314088	c
8.33321917813591	15.98362366481859	73.56869569424744	h
8.04698238264586	18.06657413572971	71.38233941724128	h
3.72294917009934	16.93470385761048	69.47919637414344	c
2.94540251483865	18.62462911741695	69.67697509610812	h
5.13529257944345	17.09306289545339	68.26249629639690	h
1.78664143590194	15.13899173696336	68.42565523825080	c
0.05935629330126	15.75028029974887	66.56559794769258	c
-0.13607916843757	17.44757549091080	66.01457274668284	h
-1.37978343056090	13.82971398303633	65.52435892798559	c
-2.56944152941088	14.20265140688239	64.23225878329475	h
-1.09118447758513	11.37350483486111	66.35704778759300	c
-2.05428332766438	10.04345899231960	65.63133631619904	h

0.62684100767151	10.88472720791517	68.26788201546435	c
1.28248143940897	8.33044128093270	69.29602523407048	c
1.01013412993498	7.02248633519768	67.98699314452199	h
0.19352683849037	7.93138784392448	70.76438012171609	h
4.62816047860742	5.88343086533563	72.71111812291841	c
7.50711835685891	5.96851094027287	73.09586174215892	c
8.01059769294806	7.67469774574530	73.61089146143544	h
8.35534110424313	5.52672475153972	71.50989503329914	h
7.98991020114699	4.75881278864277	74.41221041609822	h
3.34896387429536	6.26508279837254	75.26313877866659	c
3.85464761354470	4.90703741498154	76.41630636316340	h
1.51040678999410	6.23498201450456	75.04248834401420	h
3.859215444030703	7.89840811920469	75.97088441721726	h
3.83247302077418	3.29653176378337	71.63654550840299	c
4.50105860465668	1.94784606093298	72.71546080772646	h
4.50611947982669	3.10648538482424	69.92153978637884	h
1.98420956680245	3.18986548115941	71.58861238193556	h
3.47390694417401	17.13697190711991	75.26874691848289	c
0.60964499250420	17.10088373432698	74.94299372269498	c
0.04916645613387	15.36958621212379	74.59876182243050	h
0.13542163827984	18.19603812937166	73.52732267596032	h
-0.19573870606822	17.71365790519842	76.49380493302348	h
4.37212740035995	19.85894333110303	75.71386743423659	c
4.23247725451628	20.82081287663219	74.13707426790755	h
6.13745425778877	19.84325323857602	76.27267138992212	h
3.31956366854313	20.65135659299669	77.01495698655783	h
4.15765665314912	15.54810276811428	77.58280314881792	c
3.34346293863439	16.26305610504431	79.08464150544009	h
5.99502969183772	15.55445366473040	77.81493593652210	h
3.57277574493759	13.80905963702911	77.33241721433114	h
6.61667208221191	10.94375875180530	74.59677105279331	c
1.41557151486685	11.98089906922661	74.26838968279229	c

[Fe(LN₄tBu₂)(CN)₂]- unverbrückter Liganden in Kristallstrukturgeometrie

x	y	z	
-0.00014739862711	-0.86045649328360	-0.16794183833100	fe
-3.07193934182155	0.56443960991225	-2.48085126955260	n
-1.63177412035717	1.23797996085051	2.27377033361463	n
3.06510790678380	-0.42144515929482	2.52041521535632	n

1.63400239075660	2.00115230199551	-1.64047341725381	n
-2.38885390932595	3.62259374079780	1.81601046117536	c
-3.65440992343191	5.11091057884841	3.56228389176270	c
-4.22643366514043	7.00682130043728	3.05045160775610	h
-4.16511320954390	4.12119609095288	5.94047288680772	c
-5.15127561729321	5.22657293983551	7.35255557065720	h
-3.39206015260871	1.66596549958632	6.44541012759980	c
-3.75835012513926	0.78380512537870	8.25362716982566	h
-2.16201851489651	0.29389536359300	4.57865322928877	c
2.39231335510420	4.03623527662279	-0.31638943343915	c
3.65876116869869	6.07311759164461	-1.37167263213162	c
4.23149467259126	7.63530470675998	-0.18208840267054	h
4.16947344990639	6.05450849607482	-3.94747061395302	c
5.15772494973608	7.61020406226875	-4.83730282214004	h
3.39330045536406	3.97303611214019	-5.34249472240633	c
3.75793550036011	3.84090068845722	-7.35050206211719	h
2.16231019410285	1.99797181756769	-4.13188763147298	c
-5.76360103493414	-0.35330235824254	-2.77997110189444	c
-5.72884570477821	-3.07402108286783	-3.76231412775646	c
-4.69213785114938	-3.20848633082485	-5.54246503518899	h
-7.66631841725304	-3.70668856929637	-4.09179633873489	h
-4.84245833478756	-4.34556193476867	-2.41316283421701	h
-7.09107522496682	1.36426938490698	-4.71687797371652	c
-7.12605934424819	3.33463168217196	-4.08391803329398	h
-9.04595038627596	0.76356706710949	-4.99611786976125	h
-6.14278322838479	1.28815175121030	-6.55187186628275	h
-7.11752500153309	-0.18537000633601	-0.23054953747643	c
-6.22529920971716	-1.41271851995285	1.15783399826397	h
-9.08230771274145	-0.77808970581802	-0.44701436134493	h
-7.12828623514765	1.75441227255029	0.48834457733840	h
5.75396133479654	-1.38155945173675	2.45653684555891	c
5.72067558785015	-4.27229045517790	2.33903665045887	c
4.68177406470474	-5.06818374196582	3.93539209014634	h
7.65763520192456	-4.98182139345904	2.41070299679494	h
4.83761065850357	-4.94165757303750	0.60865284856568	h
7.07672222696029	-0.52281025029479	4.90149059677356	c
6.12578733519967	-1.28624409172209	6.57018588113942	h
7.10979985838356	1.54023885482650	5.05955740738960	h
9.03099488693249	-1.18317890873649	4.93703798668034	h
7.11395674533241	-0.26334214152884	0.16249931410033	c
9.07920223153811	-0.89418320778942	0.14320608103089	h
7.12557848457313	1.80434125201781	0.23009815752680	h

6.22457578481421	-0.87527991967773	-1.58839712324821	h
-3.17349845098877	2.46088737272981	-2.16903565330716	h
-2.25305982495102	0.36888963077851	-4.21033968147788	h
3.16078809729781	1.45117525640260	2.95341742857127	h
2.23915486207911	-1.26251763707249	4.04031562966911	h
-1.66673843531017	-1.66411303899424	4.88409846584315	h
-1.94994875904047	4.37152711000242	-0.03461934547379	h
1.66356843886159	0.30199909444709	-5.15589297377371	h
1.95343330037985	4.03258835112921	1.68027450477184	h
1.73501204319538	-3.06254109197351	-2.51764164562562	c
-1.73971184842075	-3.78531912281815	1.18115550353148	c
2.47905302519912	-4.16401199062131	-4.27211688384585	n
-2.48359569970855	-5.47024121968630	2.38679922915582	n

[Fe(LN₄Me₂)(CN)₂]-Kristallstruktur

x	y	z	
-0.01457734627590	-1.90498174648472	0.00000000000000	fe
-0.01013649020274	-4.38959158654230	2.64514395251335	c
0.02166381873307	-5.78267490861082	4.29262785634233	n
-3.87688435940299	-1.21972552905425	0.00000000000000	n
-0.01904465851290	0.81162786346470	-2.41514351271742	n
3.86961080407295	-1.23224118427661	0.00000000000000	n
-4.42659620085065	0.30457091703124	-2.33506070477342	c
-4.72566801525513	-1.08428697772681	-3.85802867348895	h
-6.18379948530251	1.40334075473453	-2.11290451755608	h
-2.21489302915969	1.91957043111655	-3.02263561599187	c
-2.25977591111443	4.23916183894746	-4.24948541202307	c
-4.06393132747852	5.11589076271871	-4.72471181390491	h
0.02626719124125	5.38860089958251	-4.84538404635759	c
0.04184609229109	7.21043092311779	-5.80873800944530	h
2.28619239070877	4.21393588672592	-4.22521944060373	c
4.10191104039698	5.07729877857995	-4.68438884076061	h
2.21910711811422	1.90764248067664	-3.00106439383224	c
4.43181751375710	0.28465509483761	-2.31888276058520	c
6.18688351811587	1.38615747632038	-2.09415465629740	h
4.73256173566147	-1.09878117605921	-3.84749912028059	h
-5.55403129207469	-3.46499968293233	0.00000000000000	c
-5.15628743517656	-4.61283814565505	1.67772518882421	h
-7.56101288851895	-2.89395850425157	0.00000000000000	h
5.51089451693340	-3.50029409522101	0.00000000000000	c

5.09808387472833	-4.64271093408250	1.67764015115472	h
7.52613421594775	-2.95786147828135	0.00000000000000	h
-0.01904465851290	0.81162786346470	2.41514351271742	n
-4.42659620085065	0.30457091703124	2.33506070477342	c
-4.72566801525513	-1.08428697772681	3.85802867348895	h
-6.18379948530251	1.40334075473453	2.11290451755608	h
-2.21489302915969	1.91957043111655	3.02263561599187	c
-2.25977591111443	4.23916183894746	4.24948541202307	c
-4.06393132747852	5.11589076271871	4.72471181390491	h
0.02626719124125	5.38860089958251	4.84538404635759	c
0.04184609229109	7.21043092311779	5.80873800944530	h
2.28619239070877	4.21393588672592	4.22521944060373	c
4.10191104039698	5.07729877857995	4.68438884076061	h
2.21910711811422	1.90764248067664	3.00106439383224	c
4.43181751375710	0.28465509483761	2.31888276058520	c
6.18688351811587	1.38615747632038	2.09415465629740	h
4.73256173566147	-1.09878117605921	3.84749912028059	h
-5.15628743517656	-4.61283814565505	-1.67772518882421	h
5.09808387472833	-4.64271093408250	-1.67764015115472	h
-0.01013649020274	-4.38959158654230	-2.64514395251335	c
0.02166381873307	-5.78267490861082	-4.29262785634233	n

[Fe(LN₄Me₂)(CN)₂]- unverbrückte Liganden

x	y	z	
-0.01172147034900	-1.57293608476100	0.11356865164500	fe
-2.52116395913600	-4.24461172622500	0.50523928945600	c
-4.12687351937200	-5.69472263847400	0.90483073373000	n
-0.26422119372600	-1.94616388740200	-3.82417131101500	n
2.65542417852000	1.34504957152000	-0.17630040545300	n
0.09207568497700	-1.48343715588000	4.11309028011000	n
4.81280106498200	1.00517080169900	-1.48581162701900	c
6.68501077241600	2.83421471097200	-1.65918100706500	c
8.37825678412700	2.43476467156200	-2.73476245754200	h
6.36572626205200	5.12067986205000	-0.41186016510300	c
7.80232975616000	6.57496173329700	-0.49649725257200	h
4.16078549067500	5.48185771358500	0.96997942330800	c
3.81867278912000	7.21764112915300	1.99680489672800	h
2.37350585236400	3.56675227986300	1.02952170568600	c
0.03187063284800	-4.51167653295800	-4.93212330404900	c
-1.36776149458000	-5.75179816438800	-4.08184721307300	h

-0.21266533545700	-4.48227190790500	-6.98518515542000	h
2.48884739139600	-1.22384618224000	5.53357476384000	c
3.83389076826200	-2.59093697435500	4.79499418918200	h
2.22068102591800	-1.54545047024800	7.55786988518000	h
-3.02454960131900	1.03873214381700	-0.05667826304700	n
-5.13232394037000	0.68883083596600	1.33060812729600	c
-7.21044541086100	2.28296121505100	1.20643668344100	c
-8.84467649938000	1.88769351164400	2.37118310750000	h
-7.16911157281800	4.32452014476200	-0.44276144509200	c
-8.77196357058000	5.58749726508800	-0.59466574332800	h
-5.02161989357200	4.68651781101200	-1.91075988221300	c
-4.88820521388800	6.23332287203200	-3.24298107041300	h
-3.01289485228300	3.02324312508200	-1.65045181522100	c
1.89253778508000	-5.23759582703600	-4.45548854943900	h
3.26279045291700	0.66469194526300	5.26482615880400	h
2.76574123050700	-3.97801029861300	0.20202306611300	c
4.54172362830700	-5.27669888391100	0.20663823904200	n
-1.21059031268200	-0.26954072356300	4.83832935605500	h
-0.61804253934100	-3.24363464843900	4.41687281943200	h
0.63971597141700	3.80214733524900	2.08650044154000	h
-1.31025672252700	3.28436634648000	-2.75227534454400	h
-5.16345625257500	-0.98593868470300	2.50011471696200	h
5.05839870254500	-0.83735087724100	-2.33414923281000	h
0.98178545578100	-0.76432283690800	-4.69007934453300	h
-2.01211197217100	-1.30084409894100	-4.29081694433300	h

[Fe(LN₄Me₂)(CN)₂]- Kristallstruktur in Geometrie unverbrückter Liganden

x	y	z	
-0.01457734627590	-1.90498174648472	0.00000000000000	fe
0.08369396092461	-4.44802478649266	2.63881269015025	c
0.14174604093760	-5.80608989862299	4.31880405727722	n
-3.99858012414287	-1.89682289232355	-0.16245208984788	n
-0.01916006407902	0.88181258903668	-2.85175240026239	n
3.93166237575720	-1.91306327305844	-0.16091226552334	n
-4.42659620085065	0.30457091703124	-2.33506070477342	c
-4.72566801525513	-1.08428697772681	-3.85802867348895	h
-6.18379948530251	1.40334075473453	-2.11290451755608	h
-2.21489302915969	1.91957043111655	-3.02263561599187	c
-2.25977591111443	4.23916183894746	-4.24948541202307	c

-4.06393132747852	5.11589076271871	-4.72471181390491	h
0.02626719124125	5.38860089958251	-4.84538404635759	c
0.04184609229109	7.21043092311779	-5.80873800944530	h
2.28619239070877	4.21393588672592	-4.22521944060373	c
4.10191104039698	5.07729877857995	-4.68438884076061	h
2.21910711811422	1.90764248067664	-3.00106439383224	c
4.43181751375710	0.28465509483761	-2.31888276058520	c
6.18688351811587	1.38615747632038	-2.09415465629740	h
4.73256173566147	-1.09878117605921	-3.84749912028059	h
-5.26178248453006	-4.39797582832213	-0.21375147970505	c
-4.74065426044044	-5.45975016019632	1.48670603561794	h
-7.33549816689115	-4.18207452074343	-0.29832720567320	h
5.14812678577571	-4.43044047042922	-0.21072495125353	c
4.61309877666339	-5.48455491139227	1.49003756584403	h
7.22503453658492	-4.24413690166034	-0.29539724221969	h
-0.01913835112741	0.86860502954087	2.83823698550578	n
-4.42659620085065	0.30457091703124	2.33506070477342	c
-4.72566801525513	-1.08428697772681	3.85802867348895	h
-6.18379948530251	1.40334075473453	2.11290451755608	h
-2.21489302915969	1.91957043111655	3.02263561599187	c
-2.25977591111443	4.23916183894746	4.24948541202307	c
-4.06393132747852	5.11589076271871	4.72471181390491	h
0.02626719124125	5.38860089958251	4.84538404635759	c
0.04184609229109	7.21043092311779	5.80873800944530	h
2.28619239070877	4.21393588672592	4.22521944060373	c
4.10191104039698	5.07729877857995	4.68438884076061	h
2.21910711811422	1.90764248067664	3.00106439383224	c
4.43181751375710	0.28465509483761	2.31888276058520	c
6.18688351811587	1.38615747632038	2.09415465629740	h
4.73256173566147	-1.09878117605921	3.84749912028059	h
-4.60394624788565	-5.46003012310153	-1.86595828121099	h
4.47639769940298	-5.48427496738432	-1.86245682682401	h
-0.10421729222905	-4.46146255240841	-2.65242202428850	c
-0.09880143203209	-5.82068062415888	-4.33241320244287	n

[Fe(LN₄Me₂)(CN)₂]- unverbrückter Liganden in

Kristallstrukturgeometrie

x	y	z	
-0.01450077457884	-1.56654353823137	0.14849978933996	fe
-2.51923808614077	-4.17429007799237	0.44903349576920	c

-4.14335773910038	-5.60969749854080	0.82669708651817	n
-0.65717279164434	-1.32225610855768	-3.70233775866657	n
2.23516075612691	1.26339292035588	-0.15948419959377	n
-0.32114222658125	-0.86112468149590	4.00313440156986	n
4.40438198052615	1.05673293977912	-1.47720513585421	c
6.14249589554822	3.00997696520396	-1.68797485471640	c
7.85412152138838	2.71473065539898	-2.76810872494634	h
5.66966413554185	5.28634506734056	-0.47131918553059	c
7.00004959963802	6.83650451117561	-0.58538202574918	h
3.45187077383215	5.51196393176760	0.91870886535411	c
2.99384775704898	7.23424757438882	1.92285526621346	h
1.80394178284108	3.47718246292180	1.01636733441653	c
-0.53806884278957	-3.68274840553472	-5.22252344601459	c
-1.87435994626443	-5.03002911600986	-4.43576029475145	h
-0.98866032315006	-3.32716308822264	-7.20904172885180	h
1.91476801376999	-0.33876840007534	5.60236107202712	c
3.33136285305418	-1.78051484976067	5.23059790501311	h
1.43835894577546	-0.34330549989310	7.61385767739232	h
-2.58026106107219	0.99062374845219	-0.05678350695685	n
-4.71436373108323	0.77027708725248	1.31680859545041	c
-6.67461937691883	2.50828806889995	1.20741729015640	c
-8.33842830230972	2.21252287813303	2.35973865535553	h
-6.48157218867888	4.56505391069827	-0.41183191532106	c
-7.99088350451741	5.93971688302873	-0.55184772314352	h
-4.30659576598691	4.79581700610867	-1.86579396953628	c
-4.05807257220161	6.34813241942682	-3.17490463389139	h
-2.42110733675929	2.99179224539942	-1.62155947108754	c
1.34292045121539	-4.49028896176147	-5.06133777493522	h
2.70948819645873	1.49772725773402	5.11914488976830	h
2.75844508198046	-3.90050366658904	0.31515166291663	c
4.55074375277989	-5.17638423642812	0.33811319428058	n
-1.69396305622353	0.42801790974200	4.39033787712971	h
-1.05621965240611	-2.56424695612717	4.50700356923319	h
0.06331052603511	3.60567865229595	2.08047852034546	h
-0.69880931332329	3.14805363070324	-2.71263572406530	h
-4.86903663161830	-0.91456337345297	2.46178036274572	h
4.77454182842241	-0.77618416282292	-2.30077858090229	h
0.52331369219541	-0.02877451747741	-4.49759628649492	h
-2.42696911559779	-0.59681218456918	-3.87804261025591	h

B.3. Isomerieverschiebung

Die folgenden Teilkapitel beinhalten Tabellen, die verschiedene Aspekte der durchgeführten Rechnungen vergleicht und anhand der Fehlerabweichungen bewertet.

Die Tabellen sind nach den verwendeten Funktionalen geordnet, wobei die B3-LYP Varianten, anfangend bei 5%, den Anteil an exaktem Hartree Fock Austausch sukzessive um 5% steigern.

B.3.1. Auftragungen der Störenergie gegen die Dichte am Kernort

Die folgenden Tabellen beinhalten die Kriterien der Übereinstimmung der berechneten Elektronendichte am Kernort $\rho(R_0)$ mit der Energieableitung $\left\langle \psi_e \left| \frac{\partial \hat{H}_e(V_N)}{\partial R_N} \right| \psi_e \right\rangle \Big|_{R_N=R}$

B.3.1.1. PBE

Tab. B.1.: Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit PBE Funktional - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	0.0061	0.0049	0.0072	0.0072	0.0072
Mttl. abs. Abw.	0.0024	0.0021	0.0031	0.0030	0.0025
Max. Abw.	0.0107	0.0101	0.0134	0.0138	0.0129
	[%]				

Tab. B.2.: Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit PBE Funktional - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.0073	0.0071	0.0077	0.0082	0.0073
Mttl. abs. Abw.	0.0029	0.0037	0.0029	0.0034	0.0028
Max. Abw.	0.0127	0.0137	0.0139	0.0127	0.0137
	[%]				

B.3.1.2. B3-LYP Varianten

Tab. B.3.: Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 5 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	0.0058	0.0046	0.0071	0.0081	0.0065
Mttl. abs. Abw.	0.0024	0.0018	0.0032	0.0035	0.0035
Max. Abw.	0.0111	0.0100	0.0121	0.0154	0.0122
			[%]		

Tab. B.4.: Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 5 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.0074	0.0071	0.0071	0.0078	0.0072
Mttl. abs. Abw.	0.0030	0.0032	0.0034	0.0033	0.0028
Max. Abw.	0.0143	0.0126	0.0129	0.0129	0.0136
			[%]		

Tab. B.5.: Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 10 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	0.0052	0.0055	0.0064	0.0068	0.0069
Mttl. abs. Abw.	0.0021	0.0024	0.0027	0.0030	0.0028
Max. Abw.	0.0123	0.0090	0.0128	0.0138	0.0130
			[%]		

Tab. B.6.: Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 10 % HF Anteil -Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.0074	0.0061	0.0066	0.0061	0.0071
Mttl. abs. Abw.	0.0035	0.0025	0.0024	0.0022	0.0030
Max. Abw.	0.0128	0.0108	0.0113	0.0131	0.0130
			[%]		

Tab. B.7.: Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 15 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	0.0056	0.0049	0.0071	0.0069	0.0067
Mttl. abs. Abw.	0.0028	0.0020	0.0027	0.0032	0.0029
Max. Abw.	0.0093	0.0088	0.0116	0.0112	0.0121
			[%]		

Tab. B.8.: Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 15 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.0066	0.0056	0.0059	0.0068	0.0059
Mttl. abs. Abw.	0.0025	0.0026	0.0030	0.0030	0.0027
Max. Abw.	0.0099	0.0120	0.0110	0.0119	0.0121
			[%]		

Tab. B.9.: Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 20 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	0.0057	0.0056	0.0064	0.0068	0.0058
Mttl. abs. Abw.	0.0026	0.0021	0.0025	0.0028	0.0030
Max. Abw.	0.0103	0.0096	0.0130	0.0106	0.0114
	[%]				

Tab. B.10.: Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 20 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.0061	0.0054	0.0062	0.0060	0.0063
Mttl. abs. Abw.	0.0026	0.0027	0.0030	0.0030	0.0026
Max. Abw.	0.0133	0.0107	0.0117	0.0113	0.0117
	[%]				

Tab. B.11.: Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 25 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	0.0059	0.0047	0.0065	0.0060	0.0059
Mttl. abs. Abw.	0.0028	0.0019	0.0029	0.0028	0.0029
Max. Abw.	0.0097	0.0102	0.0113	0.0114	0.0102
	[%]				

Tab. B.12.: Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 25 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.0070	0.0055	0.0067	0.0067	0.0066
Mttl. abs. Abw.	0.0027	0.0028	0.0023	0.0025	0.0028
Max. Abw.	0.0111	0.0116	0.0115	0.0111	0.0121
			[%]		

Tab. B.13.: Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 30 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	0.0051	0.0045	0.0062	0.0056	0.0053
Mttl. abs. Abw.	0.0020	0.0018	0.0024	0.0030	0.0024
Max. Abw.	0.0081	0.0096	0.0104	0.0123	0.0111
			[%]		

Tab. B.14.: Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 30 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.0064	0.0059	0.0061	0.0058	0.0059
Mttl. abs. Abw.	0.0028	0.0030	0.0021	0.0026	0.0025
Max. Abw.	0.0120	0.0111	0.0105	0.0100	0.0105
			[%]		

Tab. B.15.: Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 35 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	0.0068	0.0044	0.0052	0.0050	0.0052
Mttl. abs. Abw.	0.0026	0.0019	0.0026	0.0025	0.0024
Max. Abw.	0.0113	0.0082	0.0104	0.0096	0.0100
			[%]		

Tab. B.16.: Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 35 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.0058	0.0053	0.0053	0.0056	0.0060
Mttl. abs. Abw.	0.0021	0.0021	0.0026	0.0026	0.0023
Max. Abw.	0.0104	0.0095	0.0114	0.0115	0.0101
			[%]		

Tab. B.17.: Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 40 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	0.0047	0.0047	0.0055	0.0062	0.0056
Mttl. abs. Abw.	0.0024	0.0022	0.0022	0.0029	0.0027
Max. Abw.	0.0094	0.0084	0.0093	0.0117	0.0103
			[%]		

Tab. B.18.: Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 40 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.0057	0.0061	0.0050	0.0057	0.0054
Mttl. abs. Abw.	0.0026	0.0023	0.0020	0.0024	0.0026
Max. Abw.	0.0096	0.0107	0.0103	0.0112	0.0115
			[%]		

Tab. B.19.: Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 45 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	0.0056	0.0048	0.0058	0.0060	0.0061
Mttl. abs. Abw.	0.0022	0.0022	0.0022	0.0022	0.0019
Max. Abw.	0.0091	0.0085	0.0089	0.0091	0.0100
			[%]		

Tab. B.20.: Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 45 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.0056	0.0053	0.0053	0.0062	0.0056
Mttl. abs. Abw.	0.0023	0.0020	0.0022	0.0026	0.0023
Max. Abw.	0.0115	0.0085	0.0103	0.0107	0.0095
			[%]		

Tab. B.21.: Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 50 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	0.0054	0.0038	0.0056	0.0058	0.0058
Mttl. abs. Abw.	0.0026	0.0017	0.0029	0.0026	0.0023
Max. Abw.	0.0108	0.0076	0.0108	0.0107	0.0110
			[%]		

Tab. B.22.: Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 50 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.0050	0.0058	0.0054	0.0051	0.0060
Mttl. abs. Abw.	0.0023	0.0022	0.0022	0.0022	0.0029
Max. Abw.	0.0096	0.0096	0.0090	0.0099	0.0101
			[%]		

Tab. B.23.: Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 55 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	0.0053	0.0041	0.0054	0.0061	0.0058
Mttl. abs. Abw.	0.0019	0.0018	0.0023	0.0024	0.0023
Max. Abw.	0.0107	0.0082	0.0105	0.0100	0.0105
			[%]		

Tab. B.24.: Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 55 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.0056	0.0041	0.0054	0.0052	0.0057
Mttl. abs. Abw.	0.0016	0.0019	0.0025	0.0017	0.0022
Max. Abw.	0.0092	0.0088	0.0091	0.0088	0.0107
			[%]		

Tab. B.25.: Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 60 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	0.0048	0.0045	0.0056	0.0057	0.0060
Mttl. abs. Abw.	0.0022	0.0018	0.0027	0.0023	0.0023
Max. Abw.	0.0092	0.0082	0.0106	0.0101	0.0116
			[%]		

Tab. B.26.: Auftragungsergebnisse der Rechnungen mit 60 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.0050	0.0054	0.0046	0.0055	0.0057
Mttl. abs. Abw.	0.0020	0.0022	0.0021	0.0023	0.0025
Max. Abw.	0.0094	0.0096	0.0083	0.0095	0.0109
			[%]		

B.3.2.2. B3-LYP Varianten

Tab. B.29.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 5 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	8.67	3.27	0.48	1.08	0.96
Mttl. abs. Abw.	4.02	1.74	0.23	0.50	0.41
Max. Abw.	25.96	8.43	1.24	3.46	3.51
			[%]		

Tab. B.30.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 5 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.26	0.33	0.32	0.19	0.19
Mttl. abs. Abw.	0.14	0.16	0.15	0.09	0.10
Max. Abw.	0.87	1.37	1.39	0.52	0.63
			[%]		

Tab. B.31.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 10 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	8.29	3.09	0.44	1.03	0.95
Mttl. abs. Abw.	3.84	1.64	0.20	0.48	0.41
Max. Abw.	24.71	7.98	1.24	3.25	3.27
			[%]		

Tab. B.32.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 10 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.24	0.40	0.31	0.17	0.17
Mttl. abs. Abw.	0.13	0.24	0.15	0.09	0.09
Max. Abw.	0.83	1.39	1.29	0.48	0.59
			[%]		

Tab. B.33.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 15 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	7.98	3.11	0.44	1.08	0.97
Mttl. abs. Abw.	3.58	1.63	0.21	0.46	0.39
Max. Abw.	23.41	7.31	1.38	2.93	2.99
			[%]		

Tab. B.34.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 15 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.23	0.29	0.27	0.16	0.16
Mttl. abs. Abw.	0.18	0.16	0.14	0.08	0.09
Max. Abw.	0.81	1.15	1.16	0.49	0.58
			[%]		

Tab. B.35.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 20 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	7.62	2.70	0.45	1.02	0.88
Mttl. abs. Abw.	3.46	1.44	0.21	0.44	0.37
Max. Abw.	22.24	7.24	1.40	2.71	2.30
			[%]		

Tab. B.36.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 20 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ				
		+ p	+ pp	+ ppd	+ ppdf
Quadr. Mittel	0.21	0.27	0.26	0.18	0.15
Mttl. abs. Abw.	0.11	0.15	0.13	0.09	0.08
Max. Abw.	0.75	1.08	1.13	0.61	0.52
			[%]		

Tab. B.37.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 25 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	7.47	2.54	0.45	0.97	0.83
Mttl. abs. Abw.	3.70	1.33	0.20	0.43	0.37
Max. Abw.	20.97	6.89	1.28	2.47	2.74
			[%]		

Tab. B.38.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 25 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.20	0.31	0.51	0.19	0.14
Mttl. abs. Abw.	0.10	0.17	0.24	0.11	0.08
Max. Abw.	0.69	0.92	1.93	0.54	0.50
			[%]		

Tab. B.39.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 30 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	6.75	2.38	0.40	0.89	0.87
Mttl. abs. Abw.	3.31	1.26	0.16	0.42	0.38
Max. Abw.	20.40	6.63	1.27	2.41	2.42
			[%]		

Tab. B.40.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 30 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.18	0.22	0.22	0.15	0.12
Mttl. abs. Abw.	0.09	0.11	0.11	0.08	0.06
Max. Abw.	0.66	0.87	0.94	0.55	0.45
			[%]		

Tab. B.41.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 35 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	6.44	2.25	0.48	0.90	0.77
Mttl. abs. Abw.	3.07	1.17	0.23	0.39	0.35
Max. Abw.	19.19	6.33	1.21	2.18	2.37
			[%]		

Tab. B.42.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 35 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.17	0.25	0.45	0.14	0.41
Mttl. abs. Abw.	0.09	0.13	0.22	0.07	0.18
Max. Abw.	0.61	0.88	1.76	0.53	1.72
			[%]		

Tab. B.43.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 40 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	6.08	2.14	0.43	0.86	0.84
Mttl. abs. Abw.	2.80	1.11	0.18	0.43	0.46
Max. Abw.	18.59	6.08	1.31	2.10	2.22
			[%]		

Tab. B.44.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 40 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.17	0.40	0.35	0.35	0.12
Mttl. abs. Abw.	0.10	0.21	0.16	0.16	0.06
Max. Abw.	0.54	1.49	1.51	1.50	0.38
			[%]		

Tab. B.45.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 45 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	5.79	2.04	0.47	0.82	0.71
Mttl. abs. Abw.	2.67	1.09	0.20	0.40	0.34
Max. Abw.	17.56	5.93	1.45	2.00	2.08
			[%]		

Tab. B.46.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 45 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.21	0.22	0.16	0.20	0.13
Mttl. abs. Abw.	0.12	0.11	0.09	0.10	0.07
Max. Abw.	0.76	0.84	0.39	0.75	0.38
			[%]		

Tab. B.47.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 50 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	5.44	1.97	0.46	0.80	0.71
Mttl. abs. Abw.	2.43	1.00	0.20	0.40	0.36
Max. Abw.	17.17	5.87	1.31	1.90	1.92
			[%]		

Tab. B.48.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 50 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.19	0.30	0.19	0.23	0.14
Mttl. abs. Abw.	0.11	0.15	0.10	0.12	0.07
Max. Abw.	0.54	1.14	0.66	0.77	0.39
			[%]		

Tab. B.49.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 55 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	5.43	2.15	0.40	0.78	0.65
Mttl. abs. Abw.	2.62	1.24	0.15	0.38	0.33
Max. Abw.	16.18	6.25	1.40	1.80	1.82
			[%]		

Tab. B.50.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 55 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.23	0.26	0.14	0.24	0.19
Mttl. abs. Abw.	0.13	0.13	0.07	0.12	0.09
Max. Abw.	0.89	0.87	0.43	0.88	0.65
			[%]		

Tab. B.51.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 60 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	4.89	1.84	0.25	0.75	0.64
Mttl. abs. Abw.	2.14	0.99	0.15	0.38	0.32
Max. Abw.	15.82	5.53	1.37	1.85	1.71
			[%]		

Tab. B.52.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 60 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.22	0.27	0.16	0.25	0.16
Mttl. abs. Abw.	0.43	0.14	0.08	0.15	0.07
Max. Abw.	0.63	1.00	0.58	0.74	0.63
			[%]		

B.3.3. Auftragungen der Störenergie gegen die experimentellen Werte der zugehörigen Komplexe

Die folgenden Tabellen beinhalten die Kriterien der Übereinstimmung der Energieableitung der ausgewählten Basissätze bezogen auf die experimentellen Werte der zugehörigen Komplexe.

B.3.3.1. PBE

Tab. B.53.: Auftragungsergebnisse mit PBE Funktional: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	11.17	6.52	5.62	5.39	5.30
Mttl. abs. Abw.	4.40	2.94	2.34	2.52	2.48
Max. Abw.	29.52	14.57	13.87	14.51	14.43
			[%]		

Tab. B.54.: Auftragungsergebnisse mit PBE Funktional: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	5.47	5.47	5.33	5.40	5.41
Mttl. abs. Abw.	2.52	2.51	2.42	2.47	2.45
Max. Abw.	14.01	14.08	13.99	13.90	13.83
			[%]		

B.3.3.2. B3-LYP Varianten

Tab. B.55.: Auftragungsergebnisse mit 5 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	11.65	6.52	5.19	5.06	5.10
Mttl. abs. Abw.	4.58	2.92	2.33	2.39	2.39
Max. Abw.	30.23	15.04	12.72	13.45	13.46
			[%]		

Tab. B.56.: Auftragungsergebnisse mit 5 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	5.17	5.12	5.14	5.21	5.21
Mttl. abs. Abw.	2.34	2.31	2.32	2.35	2.35
Max. Abw.	12.98	13.11	13.07	12.92	12.84
			[%]		

Tab. B.57.: Auftragungsergebnisse mit 10 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	11.17	6.20	4.83	4.71	4.69
Mttl. abs. Abw.	4.52	2.81	2.18	2.22	2.22
Max. Abw.	29.61	14.57	11.69	12.42	12.41
			[%]		

Tab. B.58.: Auftragungsergebnisse mit 10 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	4.85	4.84	4.79	4.86	4.86
Mttl. abs. Abw.	2.23	2.17	2.19	2.22	2.23
Max. Abw.	11.96	12.06	12.07	11.93	11.81
			[%]		

Tab. B.59.: Auftragungsergebnisse mit 15 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	10.70	5.97	4.57	4.47	4.37
Mttl. abs. Abw.	4.47	2.65	2.10	2.12	2.18
Max. Abw.	29.53	14.29	10.32	11.10	11.05
			[%]		

Tab. B.60.: Auftragungsergebnisse mit 15 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	4.34	4.29	4.29	4.35	4.35
Mttl. abs. Abw.	2.12	2.09	2.09	2.11	2.12
Max. Abw.	10.55	10.74	10.63	10.47	10.35
			[%]		

Tab. B.61.: Auftragungsergebnisse mit 20 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	10.24	5.41	4.23	4.11	4.11
Mttl. abs. Abw.	4.39	2.62	2.12	2.05	2.10
Max. Abw.	29.44	14.12	9.97	9.21	9.11
			[%]		

Tab. B.62.: Auftragungsergebnisse mit 20 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ				
		+ p	+ pp	+ ppd	+ ppdf
Quadr. Mittel	4.10	4.11	4.05	4.11	4.11
Mttl. abs. Abw.	2.11	2.10	2.07	2.11	2.12
Max. Abw.	9.68	10.21	10.05	9.76	9.73
			[%]		

Tab. B.63.: Auftragungsergebnisse mit 25 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	9.96	5.41	4.02	4.00	3.92
Mttl. abs. Abw.	4.40	2.78	2.05	2.02	2.03
Max. Abw.	29.13	14.90	9.66	8.32	7.68
			[%]		

Tab. B.64.: Auftragungsergebnisse mit 25 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	4.14	4.17	3.89	4.14	4.14
Mttl. abs. Abw.	2.16	2.16	1.99	2.12	2.15
Max. Abw.	9.62	8.99	8.94	9.75	9.68
			[%]		

Tab. B.65.: Auftragungsergebnisse mit 30 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	9.33	5.45	4.10	3.90	3.90
Mttl. abs. Abw.	4.31	2.88	2.04	1.85	1.92
Max. Abw.	29.32	15.29	9.37	8.91	8.80
			[%]		

Tab. B.66.: Auftragungsergebnisse mit 30 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	4.15	4.10	4.09	4.14	4.15
Mttl. abs. Abw.	2.07	2.03	2.02	2.06	2.06
Max. Abw.	9.51	9.50	9.49	9.52	9.47
			[%]		

Tab. B.67.: Auftragungsergebnisse mit 35 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	9.20	5.53	4.14	4.18	4.03
Mttl. abs. Abw.	4.45	2.91	1.92	1.99	1.88
Max. Abw.	28.95	15.99	9.33	8.95	9.14
			[%]		

Tab. B.68.: Auftragungsergebnisse mit 35 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	4.30	4.26	4.10	4.27	4.15
Mttl. abs. Abw.	2.11	2.11	1.95	2.09	1.97
Max. Abw.	9.62	9.64	9.68	9.61	9.63
			[%]		

Tab. B.69.: Auftragungsergebnisse mit 40 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	8.67	5.52	4.10	4.06	3.98
Mttl. abs. Abw.	4.34	2.88	1.93	1.85	1.77
Max. Abw.	29.15	16.71	9.32	9.68	10.32
			[%]		

Tab. B.70.: Auftragungsergebnisse mit 40 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	4.31	4.17	4.16	4.16	4.27
Mttl. abs. Abw.	2.09	2.00	1.97	1.98	2.06
Max. Abw.	10.63	10.68	10.63	10.52	10.44
			[%]		

Tab. B.71.: Auftragungsergebnisse mit 45 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	8.59	5.51	4.11	4.12	4.13
Mttl. abs. Abw.	4.40	2.88	1.92	1.90	1.90
Max. Abw.	28.79	17.38	10.08	10.66	11.22
			[%]		

Tab. B.72.: Auftragungsergebnisse mit 45 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	4.37	4.33	4.32	4.34	4.31
Mttl. abs. Abw.	2.14	2.15	2.11	2.15	2.08
Max. Abw.	11.57	11.54	11.50	11.42	11.39
			[%]		

Tab. B.73.: Auftragungsergebnisse mit 50 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	8.15	5.47	4.14	4.18	4.19
Mttl. abs. Abw.	4.28	2.79	1.96	1.98	1.96
Max. Abw.	28.98	18.08	10.96	11.61	12.14
			[%]		

Tab. B.74.: Auftragungsergebnisse mit 50 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ				
		+ p	+ pp	+ ppd	+ ppdf
Quadr. Mittel	4.41	4.34	4.37	4.39	4.36
Mttl. abs. Abw.	2.16	2.13	2.14	2.20	2.13
Max. Abw.	12.47	12.49	12.37	12.25	12.25
			[%]		

Tab. B.75.: Auftragungsergebnisse mit 55 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	8.21	5.73	4.24	4.28	4.31
Mttl. abs. Abw.	4.38	2.92	2.00	2.02	2.00
Max. Abw.	28.59	18.50	11.74	12.48	13.01
			[%]		

Tab. B.76.: Auftragungsergebnisse mit 55 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	4.49	4.47	4.43	4.46	4.45
Mttl. abs. Abw.	2.14	2.15	2.10	2.15	2.13
Max. Abw.	13.31	13.20	13.24	13.04	13.08
			[%]		

Tab. B.77.: Auftragungsergebnisse mit 60 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	7.76	5.66	4.33	4.41	4.43
Mttl. abs. Abw.	4.07	2.73	2.05	2.10	2.10
Max. Abw.	28.75	19.17	12.54	13.33	13.82
			[%]		

Tab. B.78.: Auftragungsergebnisse mit 60 % HF: Energieableitung gegen exp. Werte - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	4.60	4.59	4.55	4.61	4.55
Mttl. abs. Abw.	2.12	2.14	2.11	2.14	2.11
Max. Abw.	14.09	13.96	13.98	13.87	13.85
			[%]		

B.4. Quadrupolaufspaltung

B.4.1. Vergleich der Ergebnisse der Referenzbasis mit denen der verschiedenen Basissätze

Die folgenden Tabellen beinhalten die Kriterien der Übereinstimmung der Quadrupolaufspaltungsergebnisse der ausgewählten Basissätze bezogen auf die Referenzbasis [25s17p9d1f].

B.4.1.1. PBE

Tab. B.79.: Übereinstimmung unter Verwendung von PBE - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	3.56	3.39	3.36	2.80	2.50
Mttl. abs. Abw.	1.71	1.72	1.46	1.23	0.93
Max. Abw.	15.07	14.08	14.08	15.67	14.53
			[%]		

Tab. B.80.: Übereinstimmung unter Verwendung von PBE - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	1.50	1.30	1.30	1.23	1.25
Mttl. abs. Abw.	0.69	0.60	0.59	0.50	0.53
Max. Abw.	5.54	5.19	5.26	5.36	5.53
			[%]		

B.4.1.2. B3-LYP

Tab. B.81.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 5 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	3.86	3.68	3.79	2.89	2.58
Mttl. abs. Abw.	1.88	1.39	1.62	1.24	0.97
Max. Abw.	15.25	19.29	16.96	16.24	15.02
	[%]				

Tab. B.82.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 5 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	1.04	0.97	0.97	0.78	0.45
Mttl. abs. Abw.	0.51	0.47	0.47	0.37	0.23
Max. Abw.	2.45	3.34	3.34	3.18	1.15
	[%]				

Tab. B.83.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 10 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	4.30	7.13	3.51	3.52	3.12
Mttl. abs. Abw.	2.28	3.36	1.75	1.60	1.37
Max. Abw.	17.17	22.30	14.95	18.70	17.15
	[%]				

Tab. B.84.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 10 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	1.14	0.90	0.69	0.71	0.64
Mttl. abs. Abw.	0.63	0.53	0.39	0.38	0.34
Max. Abw.	2.74	2.51	1.52	1.92	1.97
			[%]		

Tab. B.85.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 15 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	3.92	6.92	4.25	3.37	3.20
Mttl. abs. Abw.	1.99	3.18	1.60	1.63	1.46
Max. Abw.	15.08	20.31	16.58	16.65	15.14
			[%]		

Tab. B.86.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 15 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.93	0.69	0.77	0.72	0.50
Mttl. abs. Abw.	0.45	0.36	0.41	0.35	0.26
Max. Abw.	2.46	1.84	2.01	2.18	1.19
			[%]		

Tab. B.87.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 20 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	4.10	3.29	4.26	3.60	3.20
Mttl. abs. Abw.	2.09	1.46	1.66	1.80	1.39
Max. Abw.	14.87	15.39	16.57	16.58	17.38
	[%]				

Tab. B.88.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 20 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.91	0.71	0.89	0.76	0.50
Mttl. abs. Abw.	0.43	0.38	0.48	0.39	0.25
Max. Abw.	2.46	1.86	2.89	2.24	1.38
	[%]				

Tab. B.89.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 25 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	3.45	3.06	3.65	3.13	2.86
Mttl. abs. Abw.	1.61	1.31	1.57	1.36	1.08
Max. Abw.	15.10	13.61	14.64	17.20	16.64
	[%]				

Tab. B.90.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 25 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	1.25	1.01	0.92	0.71	0.83
Mttl. abs. Abw.	0.65	0.56	0.46	0.34	0.44
Max. Abw.	3.35	3.28	2.14	1.78	2.70
			[%]		

Tab. B.91.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 30 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	3.38	3.29	3.86	3.09	2.73
Mttl. abs. Abw.	1.67	1.45	1.65	1.25	0.95
Max. Abw.	14.96	15.43	16.39	17.76	16.17
			[%]		

Tab. B.92.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 30 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.92	0.71	0.86	0.75	0.47
Mttl. abs. Abw.	0.44	0.37	0.47	0.38	0.24
Max. Abw.	2.48	1.95	2.17	2.14	1.10
			[%]		

Tab. B.93.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 35 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	3.43	4.99	4.22	3.21	2.92
Mttl. abs. Abw.	1.71	1.97	1.43	1.32	1.04
Max. Abw.	14.88	22.16	16.76	17.97	16.88
			[%]		

Tab. B.94.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 35 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ				
		+ p	+ pp	+ ppd	+ ppdf
Quadr. Mittel	0.94	0.73	0.90	0.76	0.48
Mttl. abs. Abw.	0.44	0.38	0.48	0.40	0.24
Max. Abw.	2.54	2.05	2.26	2.00	1.12
			[%]		

Tab. B.95.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 40 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	3.49	5.30	3.91	3.22	2.78
Mttl. abs. Abw.	1.75	2.11	1.61	1.32	0.99
Max. Abw.	15.41	24.29	16.56	18.01	16.04
			[%]		

Tab. B.96.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 40 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.93	0.73	1.13	0.77	0.50
Mttl. abs. Abw.	0.44	0.37	0.62	0.42	0.26
Max. Abw.	2.59	2.13	3.62	2.10	1.23
			[%]		

Tab. B.97.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 45 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	3.72	4.57	4.28	3.62	3.76
Mttl. abs. Abw.	1.72	1.78	1.70	1.54	1.37
Max. Abw.	16.66	22.68	16.95	19.64	21.36
			[%]		

Tab. B.98.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 45 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	1.18	0.87	1.08	0.92	0.76
Mttl. abs. Abw.	0.59	0.43	0.59	0.47	0.36
Max. Abw.	3.69	2.85	2.78	2.89	3.18
			[%]		

Tab. B.99.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 50 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	3.49	4.03	3.78	3.30	2.81
Mttl. abs. Abw.	1.69	1.56	1.59	1.34	1.01
Max. Abw.	15.43	20.98	16.23	18.58	16.17
	[%]				

Tab. B.100.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 50 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.89	0.70	0.91	0.81	0.49
Mttl. abs. Abw.	0.43	0.35	0.48	0.43	0.25
Max. Abw.	2.37	2.04	2.51	2.11	1.18
	[%]				

Tab. B.101.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 55 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	5.05	4.66	3.74	3.45	3.44
Mttl. abs. Abw.	2.35	1.90	1.51	1.56	1.41
Max. Abw.	22.51	21.50	16.07	18.19	18.76
	[%]				

Tab. B.102.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 55 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.87	0.69	0.73	0.78	0.48
Mttl. abs. Abw.	0.43	0.34	0.36	0.40	0.24
Max. Abw.	2.36	2.00	2.05	1.98	1.16
			[%]		

Tab. B.103.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 60 % HF Anteil - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	3.41	4.04	5.46	3.46	3.28
Mttl. abs. Abw.	1.61	1.65	2.15	1.54	1.36
Max. Abw.	15.24	20.85	22.67	18.33	17.72
			[%]		

Tab. B.104.: Übereinstimmung unter Verwendung von B3-LYP mit 60 % HF Anteil - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	0.94	0.65	0.94	0.73	0.45
Mttl. abs. Abw.	0.46	0.32	0.49	0.38	0.21
Max. Abw.	3.51	1.75	2.74	2.03	1.13
			[%]		

B.4.2. Auftragungen der Quadrupolaufspaltung gegen die experimentellen Werte der zugehörigen Komplexe

Die folgenden Tabellen beinhalten die Kriterien der Übereinstimmung der Quadrupolaufspaltung der ausgewählten Basissätze bezogen auf die experimentellen Werte der zugehörigen Komplexe.

B.4.2.1. PBE

Tab. B.105.: Auftragungsergebnisse mit PBE Funktional: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	10.94	13.22	13.70	12.07	12.28
Mttl. abs. Abw.	5.31	6.56	6.35	5.08	5.45
Max. Abw.	32.06	34.64	34.11	33.24	33.14
	[%]				

Tab. B.106.: Auftragungsergebnisse mit PBE Funktional: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	11.51	11.63	11.62	11.53	11.65
Mttl. abs. Abw.	5.38	5.54	5.49	5.44	5.52
Max. Abw.	33.60	33.76	33.62	33.20	33.04
	[%]				

B.4.2.2. B3-LYP

Tab. B.107.: Auftragungsergebnisse mit 5 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	9.92	12.43	12.61	10.88	11.07
Mttl. abs. Abw.	4.81	4.90	5.86	4.65	4.88
Max. Abw.	29.32	31.01	31.84	30.79	30.69
			[%]		

Tab. B.108.: Auftragungsergebnisse mit 5 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	10.57	10.64	10.64	10.44	10.57
Mttl. abs. Abw.	4.78	4.99	4.99	4.78	4.75
Max. Abw.	30.82	30.98	30.98	30.41	30.27
			[%]		

Tab. B.109.: Auftragungsergebnisse mit 10 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	8.16	11.50	11.07	9.91	9.99
Mttl. abs. Abw.	4.05	4.50	5.25	4.24	4.36
Max. Abw.	21.51	23.96	25.39	27.58	27.59
			[%]		

Tab. B.110.: Auftragungsergebnisse mit 10 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	8.32	8.43	8.40	9.44	8.41
Mttl. abs. Abw.	3.95	4.08	4.10	4.41	4.03
Max. Abw.	24.26	24.49	24.33	27.37	23.50
			[%]		

Tab. B.111.: Auftragungsergebnisse mit 15 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	8.16	11.57	11.07	9.00	9.30
Mttl. abs. Abw.	4.05	4.52	5.25	3.88	4.12
Max. Abw.	21.51	23.87	25.39	23.66	23.47
			[%]		

Tab. B.112.: Auftragungsergebnisse mit 15 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	8.32	8.43	8.40	8.25	8.41
Mttl. abs. Abw.	3.95	4.08	4.10	3.98	4.03
Max. Abw.	24.26	24.49	24.33	23.75	23.50
			[%]		

Tab. B.113.: Auftragungsergebnisse mit 20 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	7.71	9.51	10.30	8.39	8.38
Mttl. abs. Abw.	3.92	4.95	5.00	3.81	3.79
Max. Abw.	16.73	22.17	21.30	18.76	18.70
			[%]		

Tab. B.114.: Auftragungsergebnisse mit 20 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ				
		+ p	+ pp	+ ppd	+ ppdf
Quadr. Mittel	7.53	7.61	7.55	7.51	7.63
Mttl. abs. Abw.	3.66	3.69	3.72	3.71	3.73
Max. Abw.	19.50	19.77	19.54	19.27	18.82
			[%]		

Tab. B.115.: Auftragungsergebnisse mit 25 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	7.24	9.53	9.77	8.05	7.89
Mttl. abs. Abw.	3.70	4.45	4.85	3.71	3.55
Max. Abw.	16.14	17.28	17.98	14.93	13.80
			[%]		

Tab. B.116.: Auftragungsergebnisse mit 25 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	7.77	7.79	7.34	7.25	7.55
Mttl. abs. Abw.	3.56	3.64	3.50	3.49	3.49
Max. Abw.	15.63	14.52	14.50	14.13	14.66
			[%]		

Tab. B.117.: Auftragungsergebnisse mit 30 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	6.29	8.65	9.10	6.93	7.10
Mttl. abs. Abw.	3.19	4.50	4.92	3.46	3.40
Max. Abw.	13.33	18.52	17.92	13.43	13.27
			[%]		

Tab. B.118.: Auftragungsergebnisse mit 30 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	6.62	6.66	6.62	6.55	6.69
Mttl. abs. Abw.	3.31	3.33	3.31	3.32	3.32
Max. Abw.	13.01	12.65	12.38	12.74	13.11
			[%]		

Tab. B.119.: Auftragungsergebnisse mit 35 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	7.15	9.07	8.79	7.80	7.12
Mttl. abs. Abw.	3.58	3.94	4.44	3.56	3.12
Max. Abw.	16.62	16.66	18.25	16.34	13.24
			[%]		

Tab. B.120.: Auftragungsergebnisse mit 35 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ				
		+ p	+ pp	+ ppd	+ ppdf
Quadr. Mittel	7.17	7.25	6.62	6.99	6.52
Mttl. abs. Abw.	3.29	3.35	3.35	3.36	3.27
Max. Abw.	14.10	14.16	13.77	14.40	13.10
			[%]		

Tab. B.121.: Auftragungsergebnisse mit 40 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	6.15	9.04	8.99	7.41	6.86
Mttl. abs. Abw.	3.14	4.02	4.48	3.46	3.36
Max. Abw.	13.08	18.01	18.60	14.89	15.17
			[%]		

Tab. B.122.: Auftragungsergebnisse mit 40 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	7.01	6.42	6.46	6.34	7.01
Mttl. abs. Abw.	3.15	3.16	3.22	3.18	3.21
Max. Abw.	13.45	12.81	13.23	12.90	12.78
			[%]		

Tab. B.123.: Auftragungsergebnisse mit 45 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	6.78	9.04	9.21	7.34	7.33
Mttl. abs. Abw.	3.53	3.89	4.43	3.38	3.42
Max. Abw.	13.70	20.38	18.25	16.81	16.35
			[%]		

Tab. B.124.: Auftragungsergebnisse mit 45 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	7.02	7.06	7.27	6.39	6.81
Mttl. abs. Abw.	3.12	3.22	3.32	3.17	3.09
Max. Abw.	14.47	12.94	14.17	14.12	13.78
			[%]		

Tab. B.125.: Auftragungsergebnisse mit 50 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	6.38	8.70	9.24	7.40	7.28
Mttl. abs. Abw.	3.38	4.02	4.41	3.39	3.23
Max. Abw.	16.39	23.08	19.67	18.58	17.78
			[%]		

Tab. B.126.: Auftragungsergebnisse mit 50 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ				
		+ p	+ pp	+ ppd	+ ppdf
Quadr. Mittel	7.08	7.06	7.13	7.04	6.85
Mttl. abs. Abw.	3.11	3.20	3.33	3.29	3.06
Max. Abw.	15.68	14.64	14.57	14.67	15.44
			[%]		

Tab. B.127.: Auftragungsergebnisse mit 55 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	7.60	9.22	9.09	7.42	7.54
Mttl. abs. Abw.	3.94	4.09	4.45	3.36	3.33
Max. Abw.	25.26	23.93	21.79	20.49	19.50
			[%]		

Tab. B.128.: Auftragungsergebnisse mit 55 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	6.69	6.67	6.73	6.61	6.71
Mttl. abs. Abw.	3.09	3.18	3.23	3.21	3.19
Max. Abw.	18.30	17.17	17.16	17.24	17.54
			[%]		

Tab. B.129.: Auftragungsergebnisse mit 60 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil A

Kriterium	Basissätze				
	SV	TZVP	QZVP	DZ	sp. DZ
Quadr. Mittel	6.80	9.06	9.85	7.60	7.63
Mttl. abs. Abw.	3.62	3.77	4.63	3.45	3.30
Max. Abw.	19.76	25.60	23.50	22.17	21.06
			[%]		

Tab. B.130.: Auftragungsergebnisse mit 60 % HF: Quadrupolaufspaltung gegen exp. Werte - Teil B

Kriterium	Basissätze				
	triple- ζ	triple- ζ + p	triple- ζ + pp	triple- ζ + ppd	triple- ζ + ppdf
Quadr. Mittel	6.97	6.82	7.04	6.70	6.85
Mttl. abs. Abw.	3.27	3.25	3.42	3.23	3.26
Max. Abw.	19.78	18.70	18.34	18.83	19.04
			[%]		

B.5. Orbitalaufspaltungsmuster der Quadrupolaufspaltung

Referenzbasis $[25s17p9d1f]$

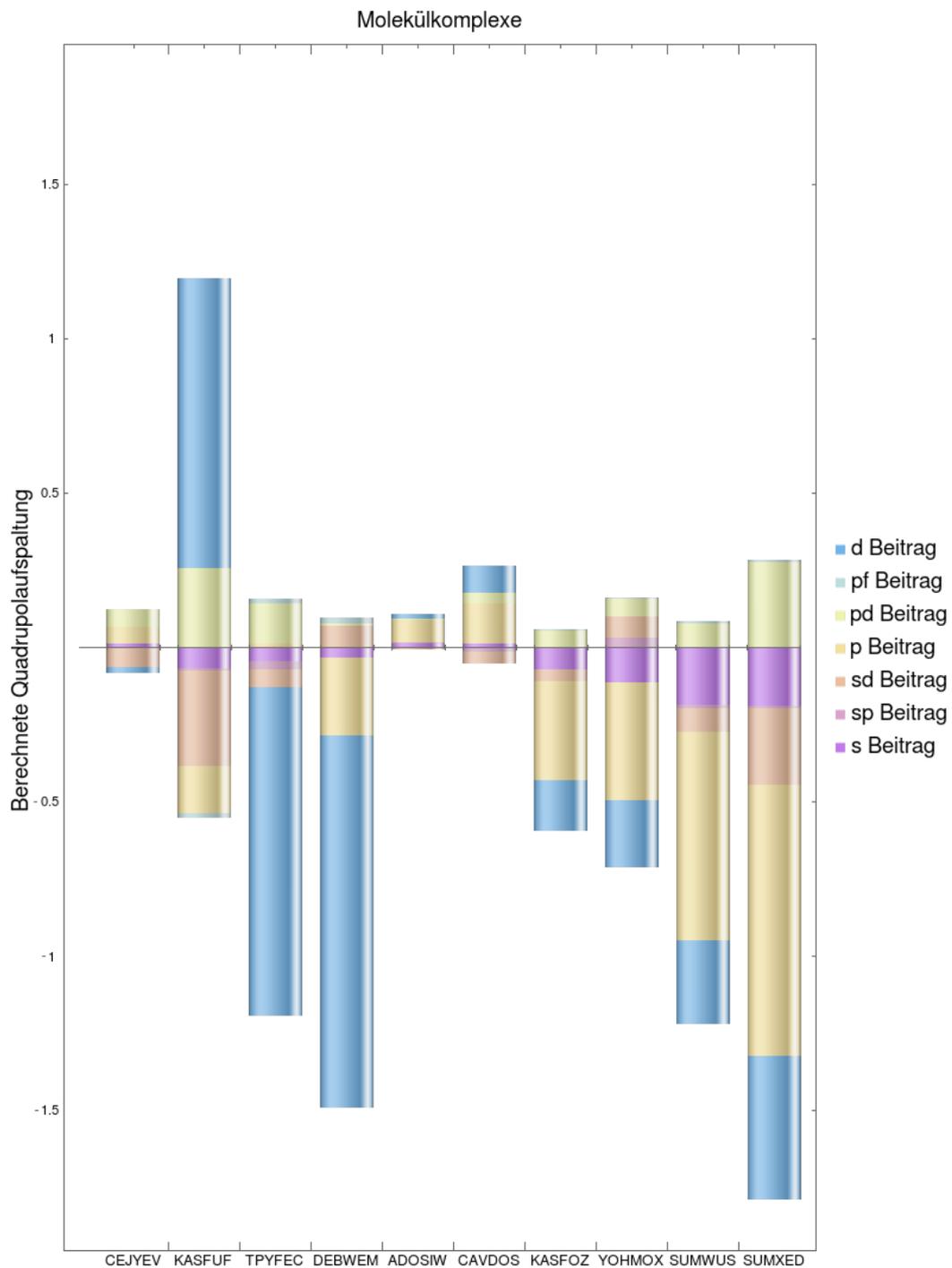


Abb. B.1.: Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP/Referenzbasis

Tab. B.131.: Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / Referenzbasis - Teil A

Moleküle	Orbitalkombinationen				
	s	sp	sd	sf	p
CEJYEV	0.01632	-0.00076	-0.06156	0.00001	0.05020
KASFUF	-0.06618	-0.00635	-0.31020	-0.00006	-0.15327
TPYFEC	-0.04219	-0.02842	-0.05447	-0.00007	0.01470
DEBWEM	-0.03056	-0.00067	0.07092	-0.00002	-0.25128
ADOSIW	0.01605	0.00032	-0.00385	0.00001	0.07597
CAVDOS05	0.01514	-0.01184	-0.03666	-0.00008	0.13034
KASFOZ	-0.06768	0.00191	-0.04171	-0.00009	-0.31974
YOHMOX	-0.11222	0.03239	0.07119	0.00003	-0.38232
SUMWUS	-0.18220	-0.01170	-0.07757	-0.00023	-0.67354
SUMXED	-0.18627	-0.00945	-0.24829	-0.00029	-0.87691

Tab. B.132.: Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / Referenzbasis - Teil B

Moleküle	Orbitalkombinationen				
	pd	pf	d	df	f
CEJYEV	0.05793	0.00046	-0.01829	-0.00000	0.00000
KASFUF	0.25842	-0.01231	0.93779	-0.00000	0.00001
TPYFEC	0.12881	0.01459	-1.06631	0.00000	0.00000
DEBWEM	0.00937	0.01689	-1.20603	0.00000	-0.00002
ADOSIW	0.00172	-0.00063	0.01579	0.00000	0.00000
CAVDOS05	0.03438	-0.00131	0.08510	0.00000	0.00000
KASFOZ	0.05478	0.00318	-0.16243	0.00002	-0.00002
YOHMOX	0.05632	0.00370	-0.21517	-0.00001	-0.00002
SUMWUS	0.07977	0.00656	-0.27124	0.00000	-0.00001
SUMXED	0.27663	0.00897	-0.46433	0.00000	-0.00001

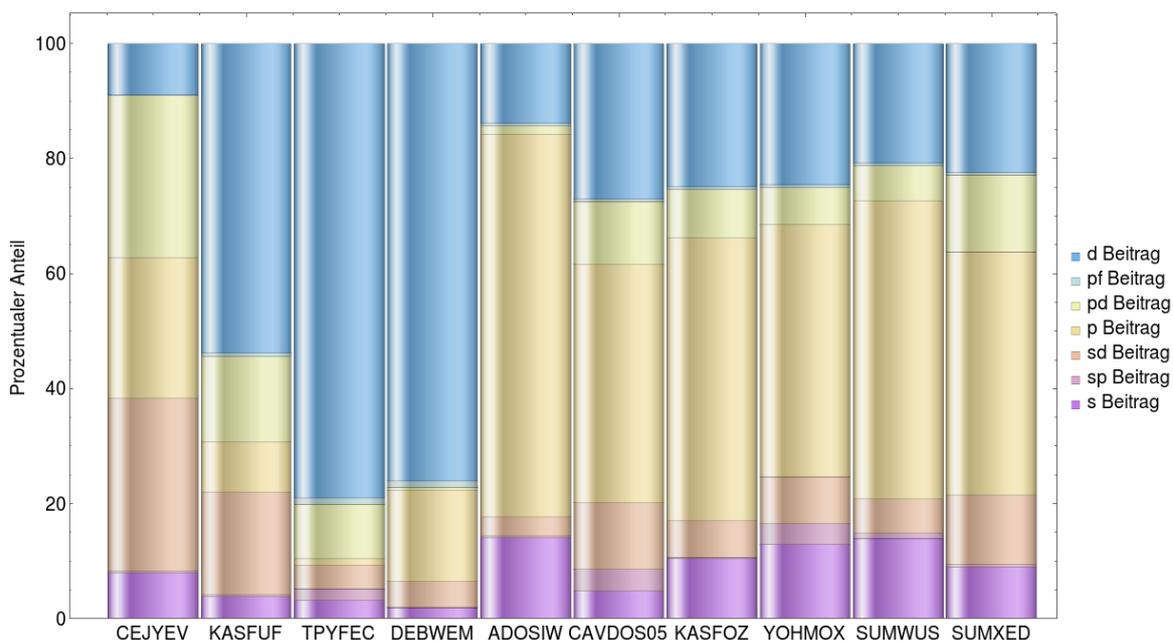


Abb. B.2.: Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP/Referenzbasis

Tab. B.133.: Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / Referenzbasis

Moleküle	Orbitalkombinationen										
	s	sp	sd	sf	p	pd	pf	d	df	f	
CEJYEV	7.94	0.37	29.95	0.00	24.42	28.18	0.22	8.90	0.00	0.00	%
KASFUF	3.79	0.36	17.78	0.00	8.79	14.81	0.71	53.75	0.00	0.00	%
TPYFEC	3.13	2.11	4.04	0.01	1.09	9.54	1.08	79.01	0.00	0.00	%
DEBWEM	1.93	0.04	4.47	0.00	15.85	0.59	1.07	76.05	0.00	0.00	%
ADOSIW	14.04	0.28	3.36	0.01	66.44	1.51	0.55	13.81	0.00	0.00	%
CAVDOS05	4.81	3.76	11.64	0.03	41.39	10.92	0.42	27.03	0.00	0.00	%
KASFOZ	10.39	0.29	6.40	0.01	49.07	8.41	0.49	24.93	0.00	0.00	%
YOYHMOX	12.85	3.71	8.15	0.00	43.78	6.45	0.42	24.64	0.00	0.00	%
SUMWUS	13.98	0.90	5.95	0.02	51.70	6.12	0.50	20.82	0.00	0.00	%
SUMXED	8.99	0.46	11.99	0.01	42.34	13.36	0.43	22.42	0.00	0.00	%

Spezialisierte DZ Basis

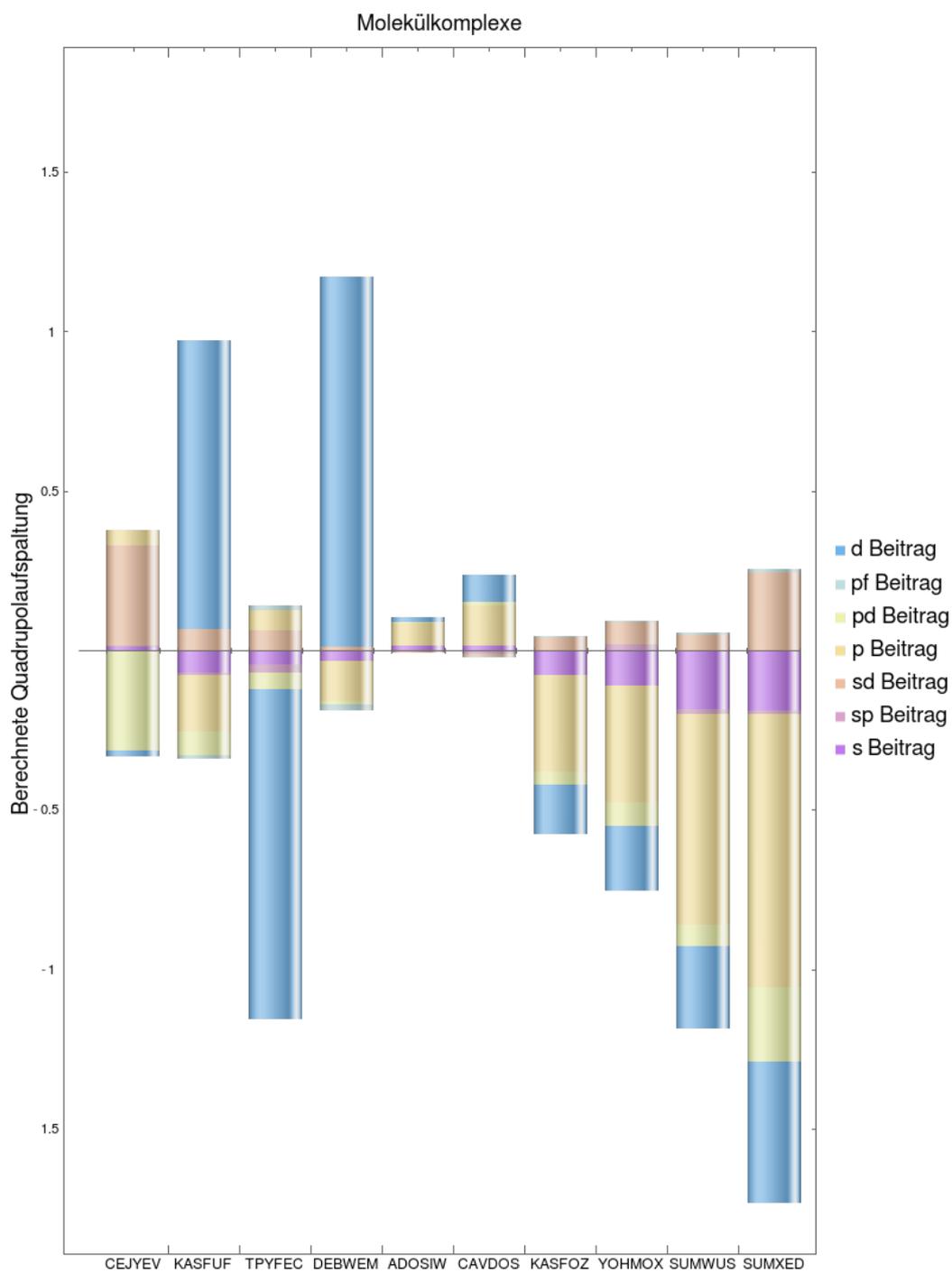


Abb. B.3.: Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / sp. DZ - Basis

Tab. B.134.: Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP/sp. DZ - Basis - Teil A

Moleküle	Orbitalkombinationen					
	s	sp	sd	sf	p	
CEJYEV	0.01556	0.00055	0.31449	0.00003	0.04778	%
KASFUF	-0.06670	-0.00841	0.07101	-0.00006	-0.17750	%
TPYFEC	-0.04268	-0.02553	0.06600	-0.00006	0.06074	%
DEBWEM	-0.02999	0.00002	0.01266	-0.00001	-0.12621	%
ADOSIW	0.01594	-0.00020	-0.00311	0.00001	0.07331	%
CAVDOS05	0.01685	-0.00836	-0.00888	-0.00005	0.12683	%
KASFOZ	-0.07286	0.00252	0.04146	-0.00008	-0.30454	%
YOHMOX	-0.10836	0.02212	0.06815	-0.00008	-0.36392	%
SUMWUS	-0.18313	-0.01511	0.05221	-0.00013	-0.66047	%
SUMXED	-0.18407	-0.01199	0.24705	-0.00008	-0.85551	%

Tab. B.135.: Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / sp. DZ - Basis - Teil B

Moleküle	Orbitalkombinationen					
	pd	pf	d	df	f	
CEJYEV	-0.31156	0.00044	-0.01908	-0.00000	0.00000	%
KASFUF	-0.07289	-0.01237	0.90392	-0.00000	0.00001	%
TPYFEC	-0.05029	0.01481	-1.03553	0.00000	0.00000	%
DEBWEM	-0.01199	-0.01619	1.16012	0.00000	0.00002	%
ADOSIW	0.00226	-0.00062	0.01528	0.00000	0.00000	%
CAVDOS05	0.00959	-0.00129	0.08483	0.00000	0.00000	%
KASFOZ	-0.03890	0.00315	-0.15612	-0.00000	-0.00002	%
YOHMOX	-0.07443	0.00377	-0.20289	0.00000	-0.00002	%
SUMWUS	-0.06496	0.00643	-0.25746	0.00000	-0.00001	%
SUMXED	-0.23239	0.00871	-0.44435	0.00000	-0.00001	%

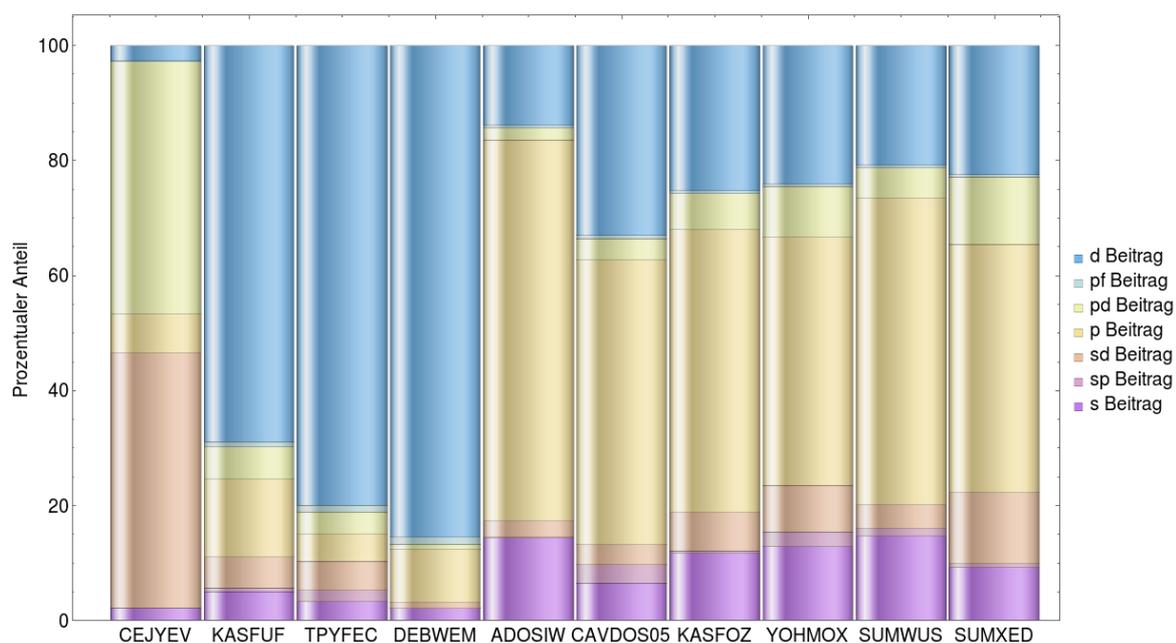


Abb. B.4.: Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / sp. DZ - Basis

Tab. B.136.: Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / sp. DZ - Basis

Moleküle	Orbitalkombinationen										
	s	sp	sd	sf	p	pd	pf	d	df	f	
CEJYEV	2.19	0.08	44.33	0.00	6.73	43.91	0.06	2.69	0.00	0.00	%
KASFUF	5.08	0.64	5.41	0.00	13.52	5.55	0.94	68.85	0.00	0.00	%
TPYFEC	3.29	1.97	5.09	0.00	4.69	3.88	1.14	79.92	0.00	0.00	%
DEBWEM	2.21	0.00	0.93	0.00	9.30	0.88	1.19	85.48	0.00	0.00	%
ADOSIW	14.39	0.18	2.81	0.01	66.20	2.04	0.56	13.80	0.00	0.00	%
CAVDOS05	6.56	3.26	3.46	0.02	49.41	3.74	0.50	33.05	0.00	0.00	%
KASFOZ	11.76	0.41	6.69	0.01	49.15	6.28	0.51	25.19	0.00	0.00	%
YOYHMOX	12.84	2.62	8.08	0.01	43.13	8.82	0.45	24.05	0.00	0.00	%
SUMWUS	14.77	1.22	4.21	0.01	53.27	5.24	0.52	20.76	0.00	0.00	%
SUMXED	9.28	0.60	12.45	0.00	43.12	11.71	0.44	22.39	0.00	0.00	%

DZ Basis

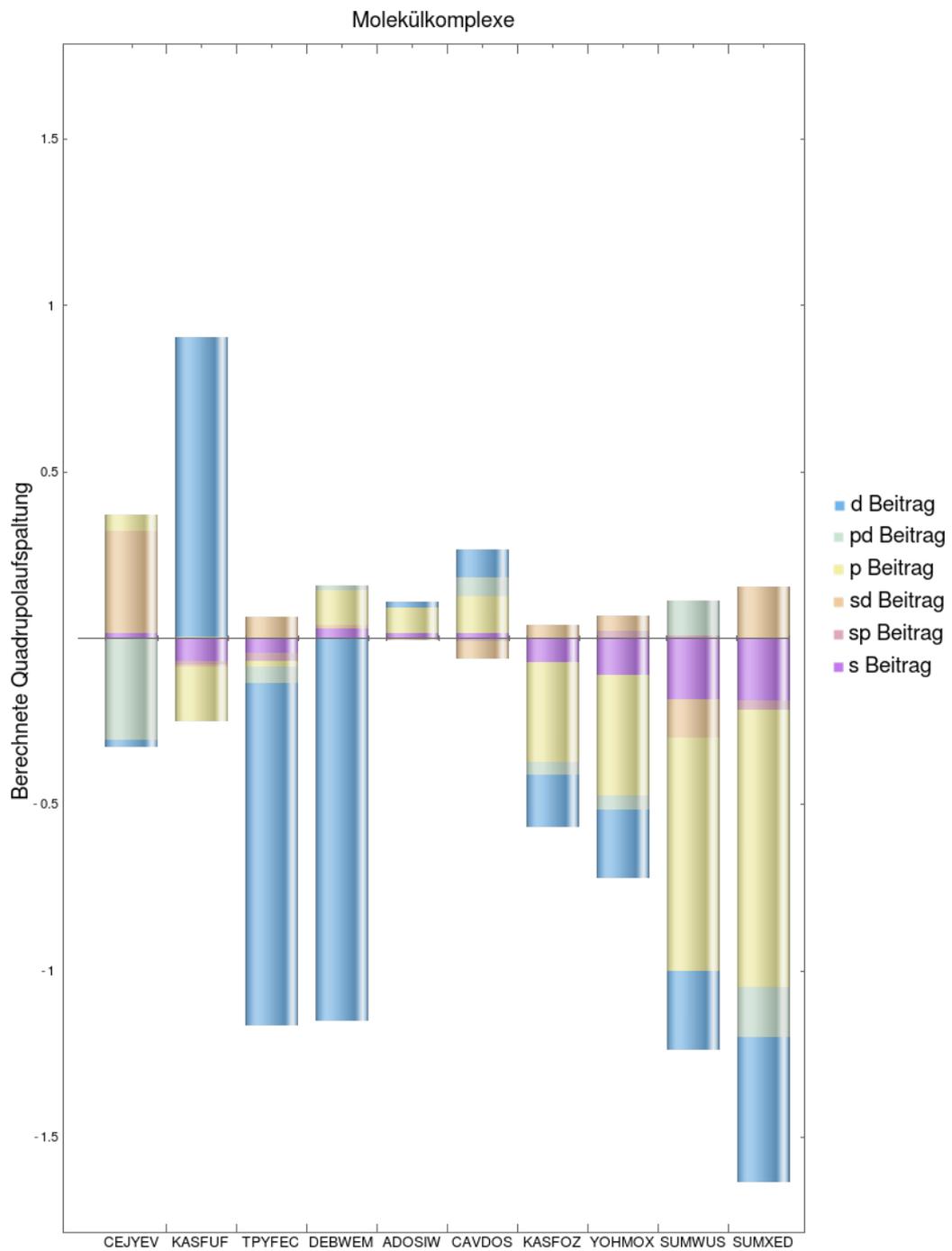


Abb. B.5.: Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / DZ - Basis

Tab. B.137.: Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / DZ - Basis

Moleküle	Orbitalkombinationen					
	s	sp	sd	p	pd	d
CEJYEV	0.01574	-0.00009	0.30885	0.04723	-0.30591	-0.01859
KASFUF	-0.06670	-0.00909	-0.00846	-0.16371	0.00629	0.90179
TPYFEC	-0.04120	-0.02750	0.06584	-0.01488	-0.04805	-1.03110
DEBWEM	0.03086	-0.00010	0.01010	0.10540	0.01209	-1.14814
ADOSIW	0.01600	-0.00043	-0.00341	0.07576	0.00239	0.01518
CAVDOS05	0.01794	-0.00804	-0.05321	0.11104	0.05523	0.08198
KASFOZ	-0.06974	-0.00224	0.04033	-0.29983	-0.03797	-0.15692
YOHMOX	-0.11065	0.02526	0.04419	-0.36023	-0.04440	-0.20487
SUMWUS	-0.18086	0.01043	-0.11520	-0.70141	0.10299	-0.23741
SUMXED	-0.18695	-0.02609	0.15725	-0.83541	-0.14888	-0.43630

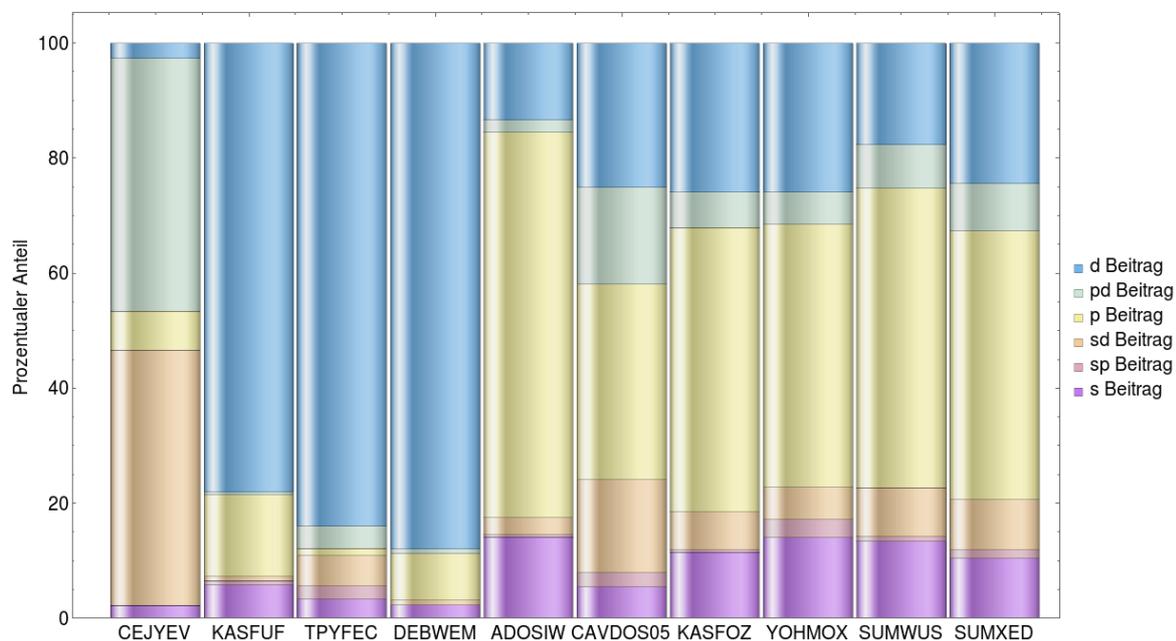


Abb. B.6.: Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / DZ - Basis

Tab. B.138.: Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / DZ - Basis

Moleküle	Orbitalkombinationen						
	s	sp	sd	p	pd	d	
CEJYEV	2.26	0.01	44.35	6.78	43.93	2.67	%
KASFUF	5.77	0.79	0.73	14.16	0.54	78.01	%
TPYFEC	3.35	2.24	5.36	1.21	3.91	83.93	%
DEBWEM	2.36	0.01	0.77	8.07	0.93	87.87	%
ADOSIW	14.14	0.38	3.01	66.94	2.11	13.41	%
CAVDOS05	5.48	2.45	16.25	33.91	16.87	25.04	%
KASFOZ	11.49	0.37	6.64	49.39	6.25	25.85	%
YOHMOX	14.01	3.20	5.60	45.62	5.62	25.95	%
SUMWUS	13.41	0.77	8.54	52.02	7.64	17.61	%
SUMXED	10.44	1.46	8.78	46.65	8.31	24.36	%

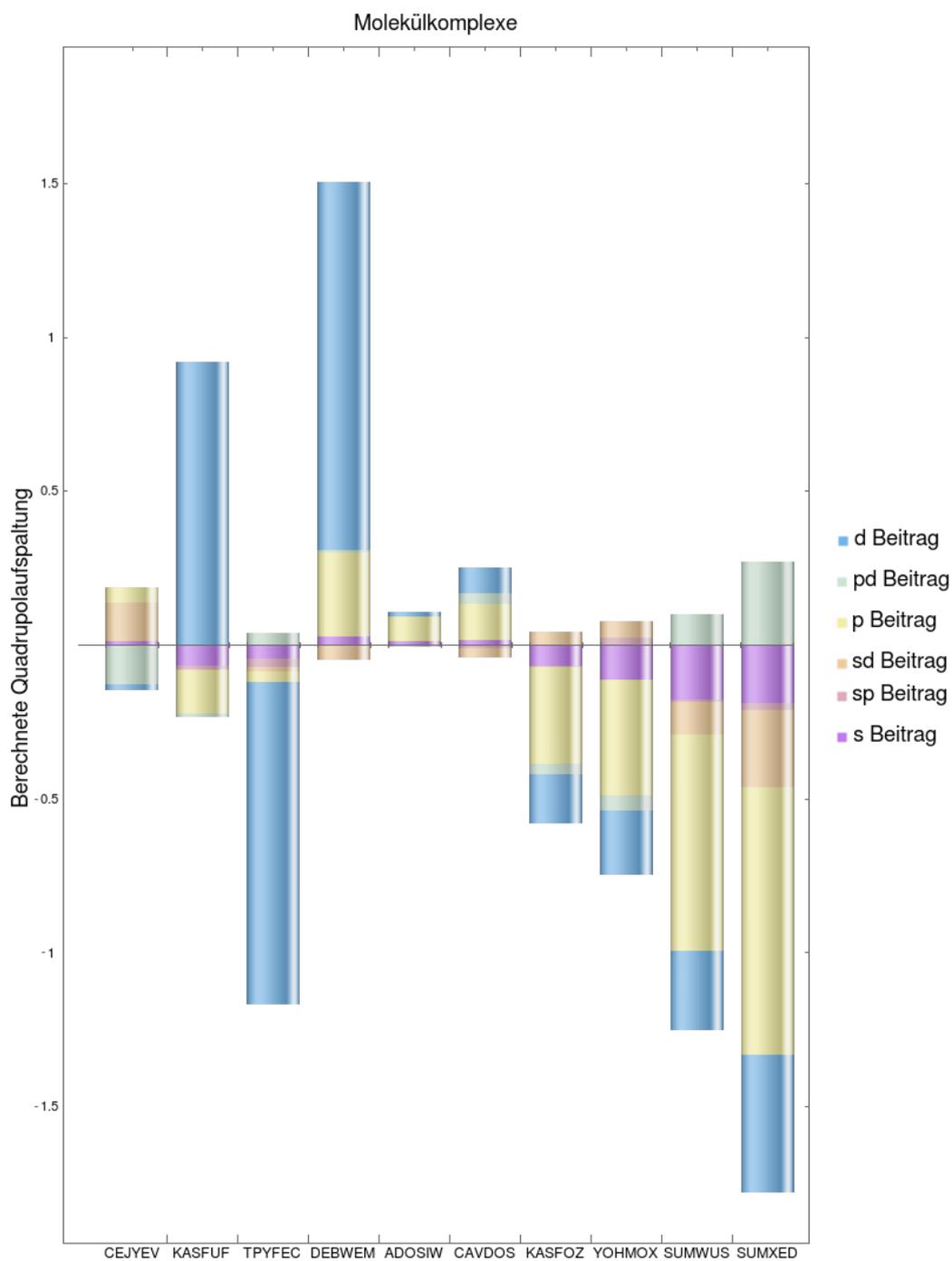
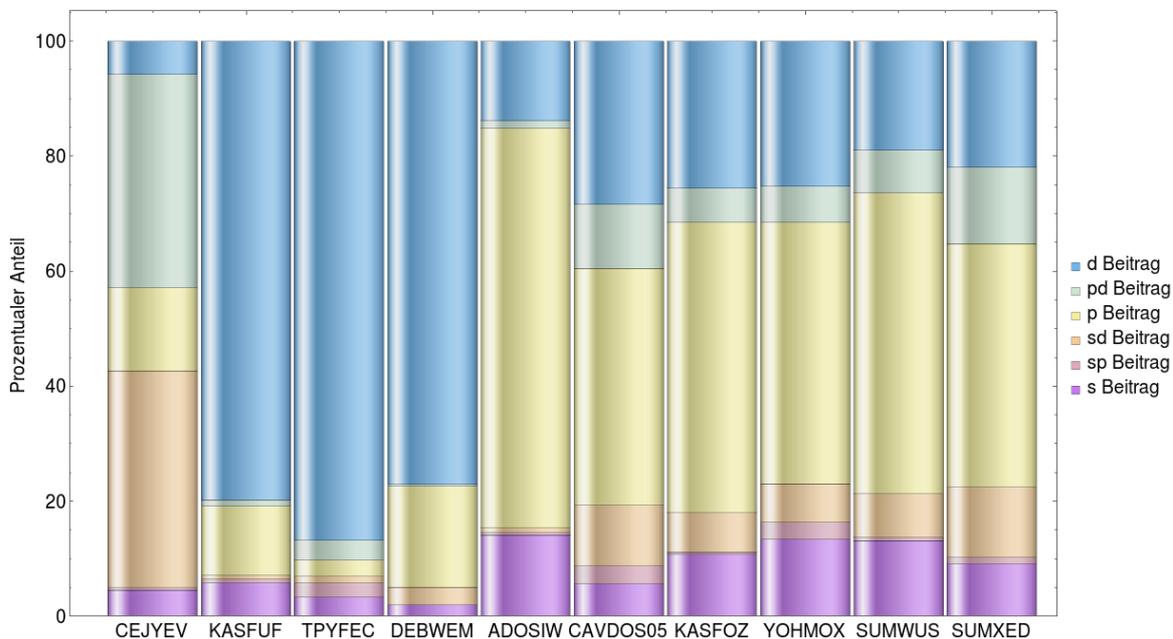
Triple ζ Basis

Abb. B.7.: Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ - Basis

Tab. B.139.: Orbitalbeitrag unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ - Basis

Moleküle	Orbitalkombinationen						
	s	sp	sd	p	pd	d	
CEJYEV	0.01514	-0.00160	0.12488	0.04809	-0.12296	-0.01919	%
KASFUF	-0.06656	-0.00842	-0.00696	-0.13923	-0.01286	0.92129	%
TPYFEC	-0.04096	-0.02994	-0.01371	-0.03395	0.04194	-1.04874	%
DEBWEM	0.03092	-0.00028	-0.04758	0.27322	0.00491	1.19747	%
ADOSIW	0.01603	-0.00047	-0.00090	0.07873	-0.00148	0.01571	%
CAVDOS05	0.01645	-0.00933	-0.03069	0.12067	0.03241	0.08325	%
KASFOZ	-0.06688	-0.00252	0.04295	-0.31379	-0.03723	-0.15888	%
YOHMOX	-0.11028	0.02455	0.05578	-0.37583	-0.05183	-0.20830	%
SUMWUS	-0.17758	-0.00743	-0.10335	-0.70573	0.10031	-0.25666	%
SUMXED	-0.18818	-0.02311	-0.25011	-0.86904	0.27365	-0.44952	%

Abb. B.8.: Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ - Basis

Tab. B.140.: Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ - Basis

Moleküle	Orbitalkombinationen						
	s	sp	sd	p	pd	d	
CEJYEV	4.56	0.48	37.63	14.49	37.05	5.78	%
KASFUF	5.76	0.73	0.60	12.05	1.11	79.74	%
TPYFEC	3.39	2.48	1.13	2.81	3.47	86.73	%
DEBWEM	1.99	0.02	3.06	17.58	0.32	77.04	%
ADOSIW	14.14	0.42	0.79	69.48	1.30	13.86	%
CAVDOS05	5.62	3.19	10.48	41.21	11.07	28.43	%
KASFOZ	10.75	0.40	6.90	50.43	5.98	25.53	%
YOHMOX	13.34	2.97	6.75	45.47	6.27	25.20	%
SUMWUS	13.14	0.55	7.65	52.24	7.42	19.00	%
SUMXED	9.16	1.13	12.18	42.32	13.33	21.89	%

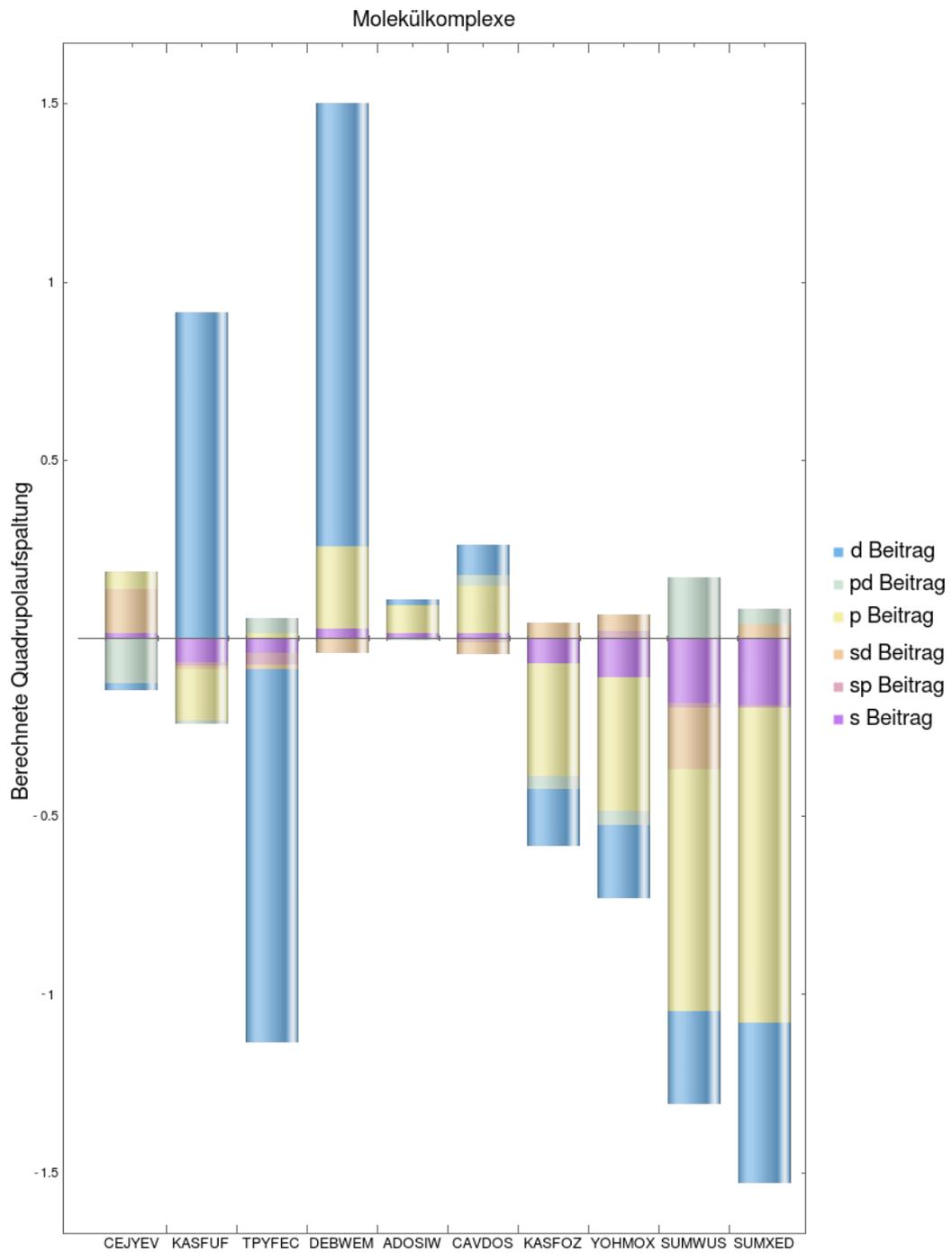
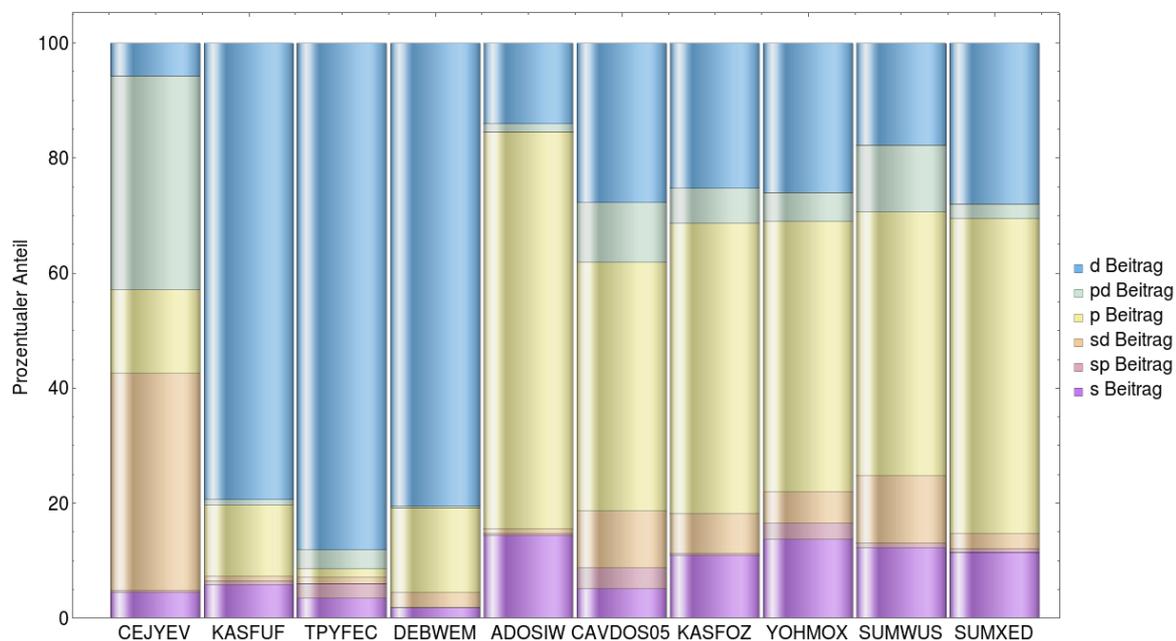
Triple ζ + p Basis

Abb. B.9.: Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + p - Basis

Tab. B.141.: Orbitalbeitrag unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + p - Basis

Moleküle	Orbitalkombinationen						
	s	sp	sd	p	pd	d	
CEJYEV	0.01491	-0.00104	0.12541	0.04832	-0.12354	-0.01891	%
KASFUF	-0.06674	-0.00859	-0.00894	-0.14346	-0.01027	0.91759	%
TPYFEC	-0.04102	-0.03082	-0.01343	0.01698	0.03948	-1.04807	%
DEBWEM	0.02934	-0.00040	-0.03994	0.22803	0.00299	1.24491	%
ADOSIW	0.01598	-0.00041	-0.00095	0.07702	-0.00153	0.01570	%
CAVDOS05	0.01564	-0.01125	-0.03028	0.13251	0.03187	0.08504	%
KASFOZ	-0.06831	-0.00175	0.04349	-0.31505	-0.03803	-0.15790	%
YOHMOX	-0.10899	0.02223	0.04412	-0.37355	-0.04018	-0.20678	%
SUMWUS	-0.18094	-0.01268	-0.17357	-0.67756	0.17147	-0.26228	%
SUMXED	-0.18561	-0.00900	0.04205	-0.88324	0.04160	-0.45050	%

Abb. B.10.: Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + p - Basis

Tab. B.142.: Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + p - Basis

Moleküle	Orbitalkombinationen						
	s	sp	sd	p	pd	d	
CEJYEV	4.49	0.31	37.76	14.55	37.20	5.69	%
KASFUF	5.78	0.74	0.77	12.41	0.89	79.41	%
TPYFEC	3.45	2.59	1.13	1.43	3.32	88.09	%
DEBWEM	1.90	0.03	2.58	14.75	0.19	80.55	%
ADOSIW	14.32	0.36	0.85	69.02	1.37	14.07	%
CAVDOS05	5.10	3.67	9.88	43.22	10.40	27.74	%
KASFOZ	10.94	0.28	6.96	50.45	6.09	25.28	%
YOHMOX	13.69	2.79	5.54	46.94	5.05	25.98	%
SUMWUS	12.24	0.86	11.74	45.83	11.60	17.74	%
SUMXED	11.51	0.56	2.61	54.79	2.58	27.95	%

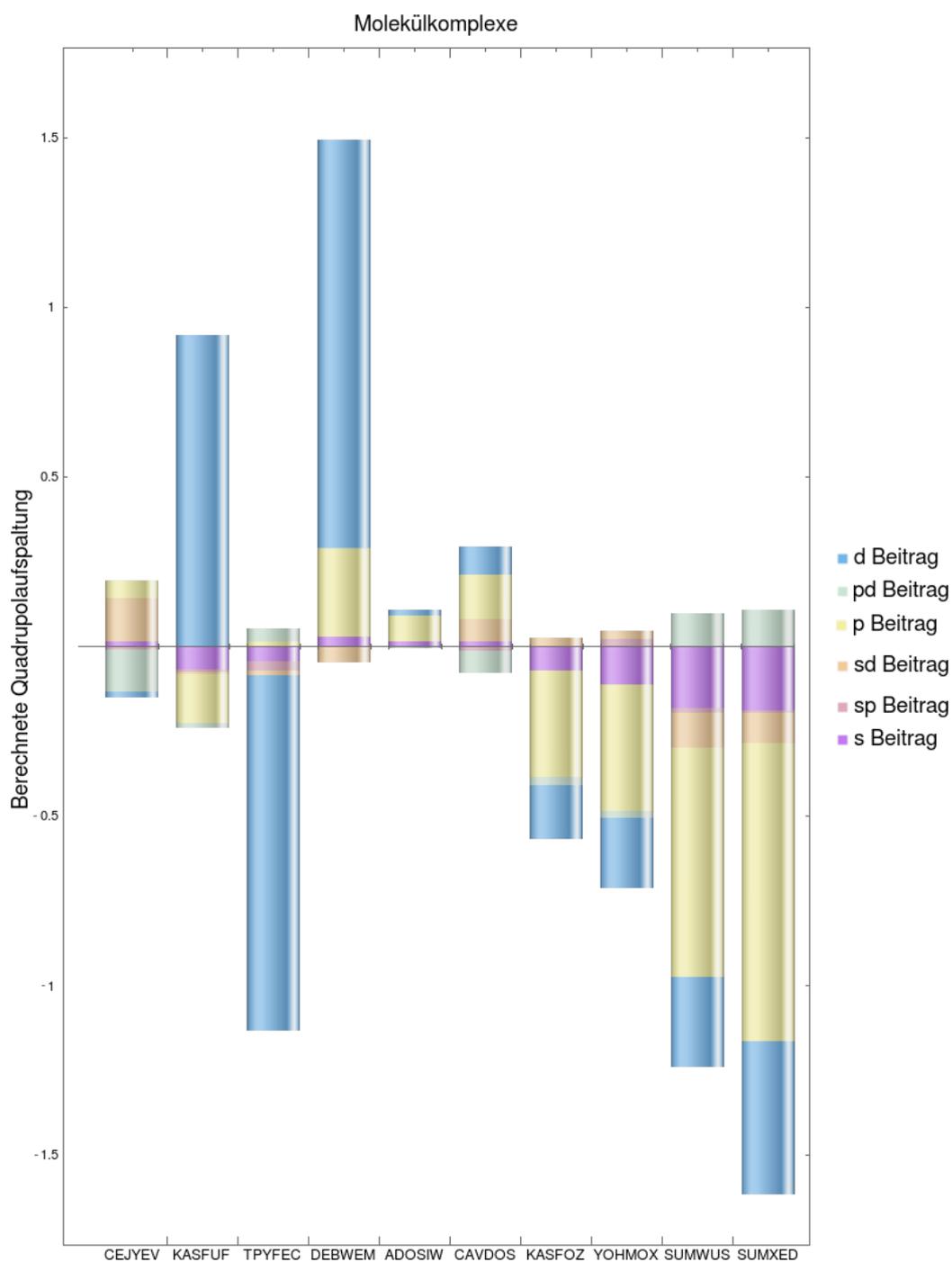
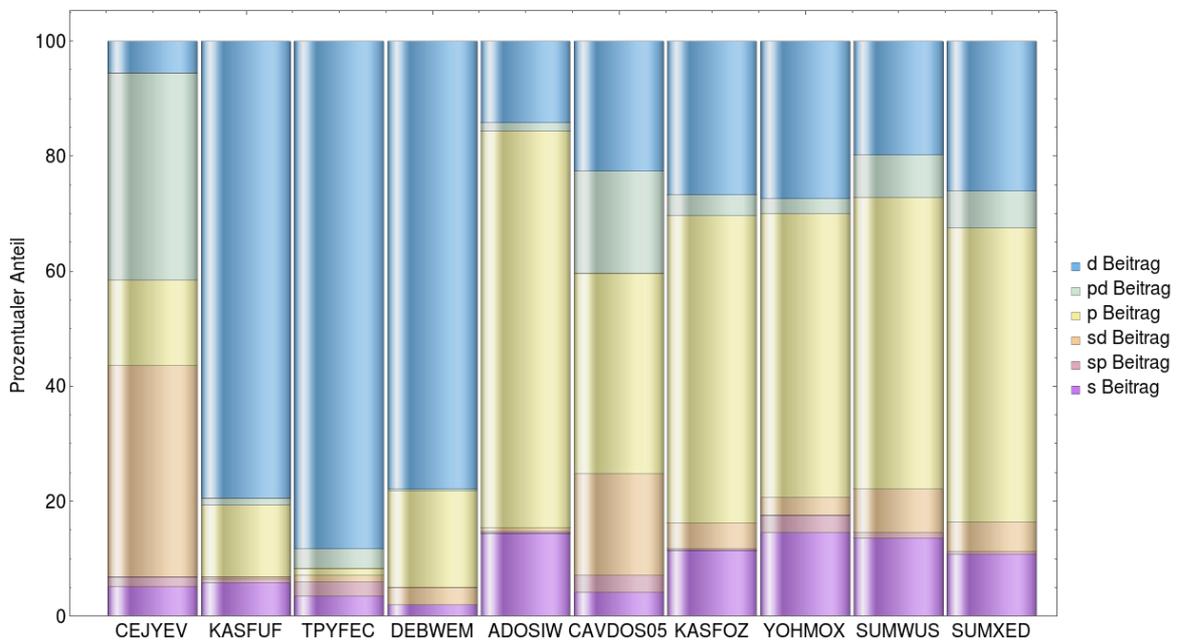
Triple ζ + pp Basis

Abb. B.11.: Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + pp - Basis

Tab. B.143.: Orbitalbeitrag unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + pp - Basis

Moleküle	Orbitalkombinationen						
	s	sp	sd	p	pd	d	
CEJYEV	0.01746	-0.00618	0.12576	0.05089	-0.12389	-0.01897	%
KASFUF	-0.06662	-0.00780	-0.00494	-0.14445	-0.01372	0.91765	%
TPYFEC	-0.04187	-0.02864	-0.01346	0.01556	0.03934	-1.04827	%
DEBWEM	0.03063	0.00012	-0.04714	0.25766	0.00476	1.20006	%
ADOSIW	0.01600	-0.00021	-0.00086	0.07627	-0.00163	0.01568	%
CAVDOS05	0.01561	-0.01091	0.06600	0.13066	-0.06647	0.08442	%
KASFOZ	-0.06801	-0.00099	0.02636	-0.31582	-0.02181	-0.15773	%
YOHMOX	-0.10977	0.02321	0.02358	-0.37253	-0.02025	-0.20675	%
SUMWUS	-0.18120	-0.01290	-0.10178	-0.67690	0.09999	-0.26424	%
SUMXED	-0.18514	-0.00979	-0.08706	-0.88096	0.11035	-0.45050	%

Abb. B.12.: Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + pp - Basis

Tab. B.144.: Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + pp - Basis

Moleküle	Orbitalkombinationen						
	s	sp	sd	p	pd	d	
CEJYEV	5.09	1.80	36.65	14.83	36.10	5.53	%
KASFUF	5.77	0.68	0.43	12.50	1.19	79.44	%
TPYFEC	3.53	2.41	1.13	1.31	3.31	88.30	%
DEBWEM	1.99	0.01	3.06	16.73	0.31	77.91	%
ADOSIW	14.46	0.19	0.78	68.93	1.47	14.17	%
CAVDOS05	4.17	2.92	17.64	34.93	17.77	22.57	%
KASFOZ	11.51	0.17	4.46	53.46	3.69	26.70	%
YOHMOX	14.52	3.07	3.12	49.27	2.68	27.34	%
SUMWUS	13.55	0.96	7.61	50.63	7.48	19.76	%
SUMXED	10.74	0.57	5.05	51.11	6.40	26.13	%

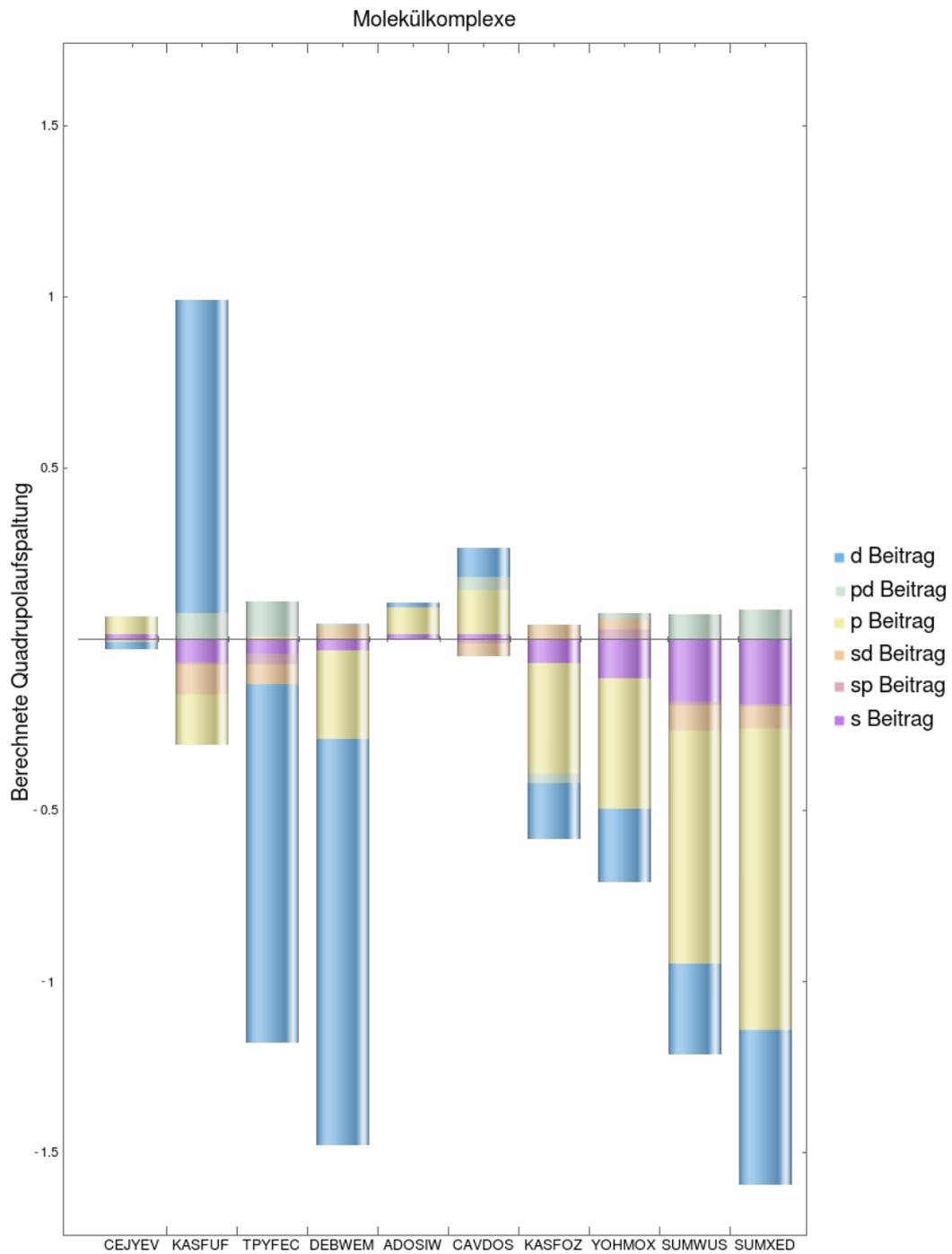
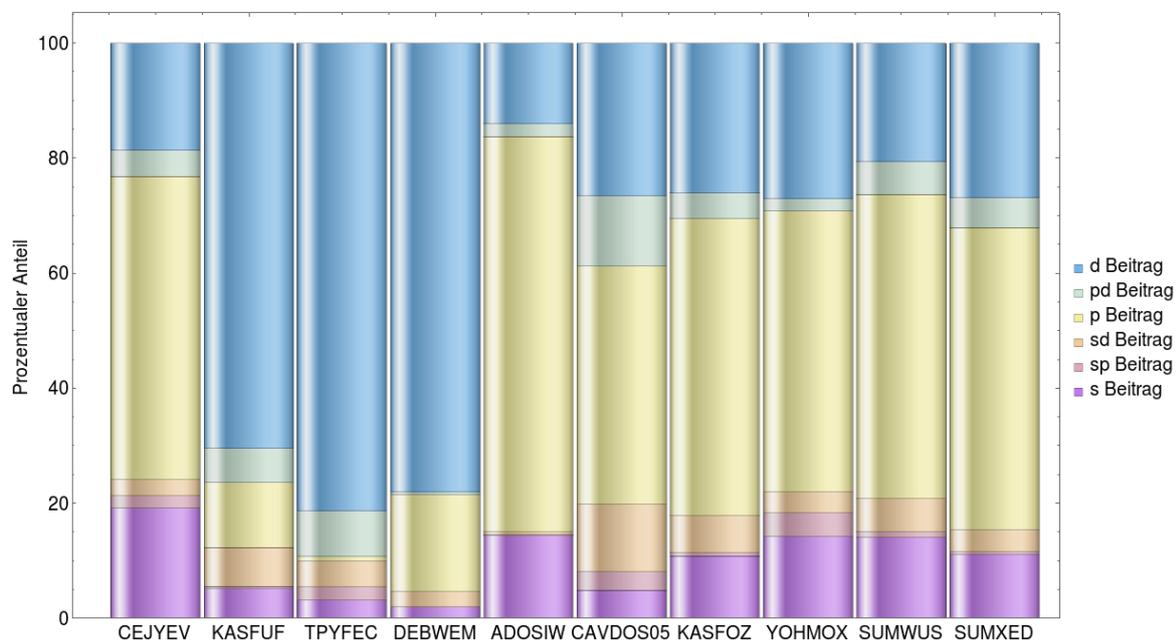
Triple ζ + ppd Basis

Abb. B.13.: Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + ppd - Basis

Tab. B.145.: Orbitalbeitrag unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + ppd - Basis

Moleküle	Orbitalkombinationen						
	s	sp	sd	p	pd	d	
CEJYEV	0.01787	-0.00209	-0.00255	0.04925	-0.00422	-0.01742	%
KASFUF	-0.06642	-0.00573	-0.08794	-0.14744	0.07680	0.91485	%
TPYFEC	-0.04143	-0.02989	-0.05708	0.01097	0.10132	-1.04984	%
DEBWEM	-0.03051	-0.00053	0.03964	-0.25749	0.00629	-1.18875	%
ADOSIW	0.01598	0.00015	0.00056	0.07612	-0.00242	0.01560	%
CAVDOS05	0.01537	-0.01035	-0.03648	0.13034	0.03871	0.08337	%
KASFOZ	-0.06780	0.00327	0.04084	-0.32226	-0.02801	-0.16263	%
YOHMOX	-0.11182	0.03151	0.02931	-0.38218	0.01644	-0.21261	%
SUMWUS	-0.18019	-0.01245	-0.07436	-0.67734	0.07241	-0.26510	%
SUMXED	-0.18616	-0.00839	-0.06336	-0.88181	0.08652	-0.45175	%

Abb. B.14.: Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + ppd - Basis

Tab. B.146.: Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + ppd - Basis

Moleküle	Orbitalkombinationen						
	s	sp	sd	p	pd	d	
CEJYEV	19.13	2.24	2.73	52.73	4.52	18.64	%
KASFUF	5.11	0.44	6.77	11.35	5.91	70.42	%
TPYFEC	3.21	2.32	4.42	0.85	7.85	81.35	%
DEBWEM	2.00	0.03	2.60	16.90	0.41	78.04	%
ADOSIW	14.42	0.13	0.51	68.68	2.18	14.08	%
CAVDOS05	4.89	3.29	11.60	41.43	12.30	26.50	%
KASFOZ	10.85	0.52	6.54	51.58	4.48	26.03	%
YOHMOX	14.27	4.02	3.74	48.76	2.10	27.12	%
SUMWUS	14.06	0.97	5.80	52.84	5.65	20.68	%
SUMXED	11.09	0.50	3.78	52.55	5.16	26.92	%

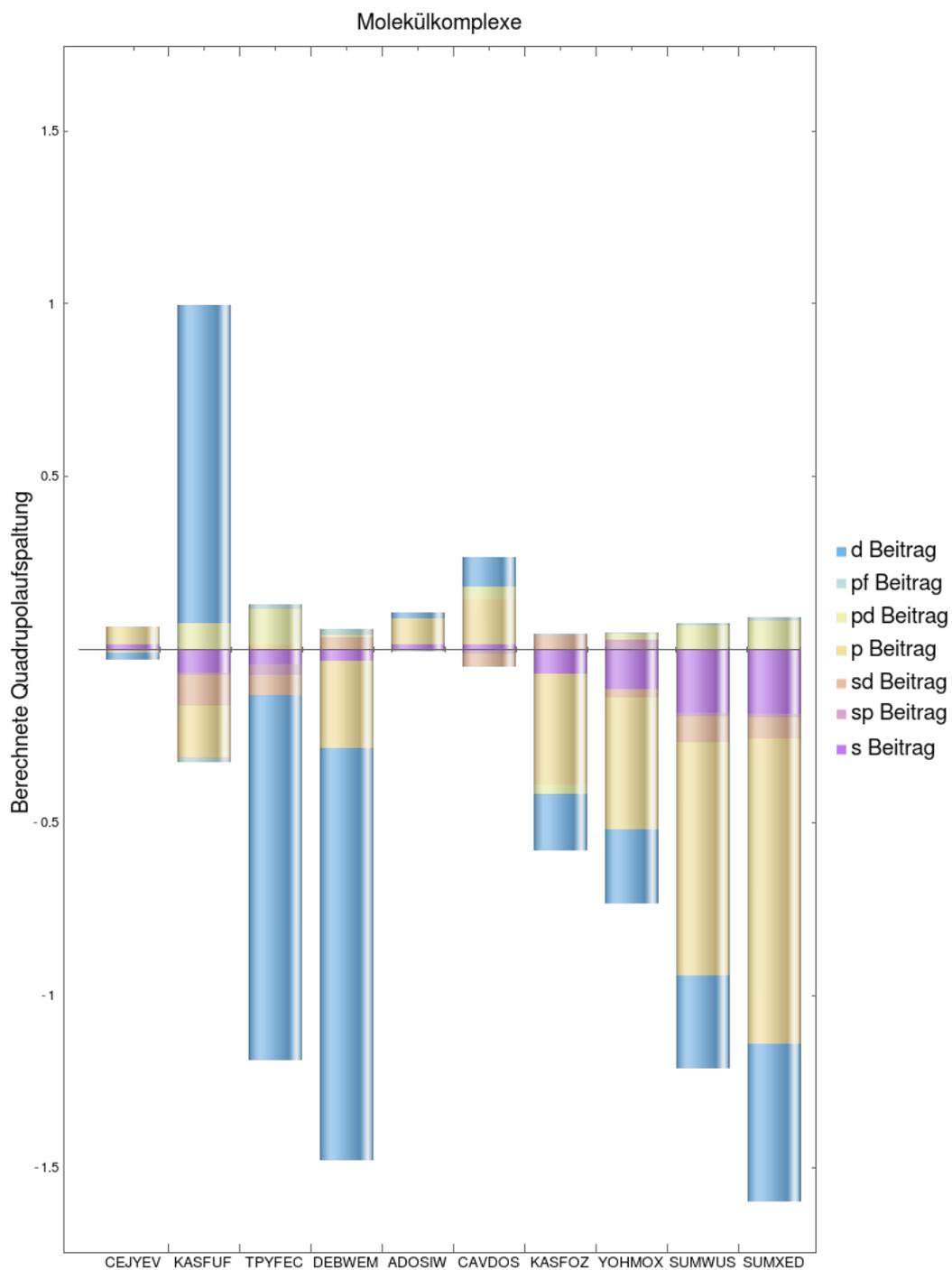
Triple ζ + ppdf Basis

Abb. B.15.: Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / Referenzbasis

Tab. B.147.: Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + ppdf - Basis - Teil A

Moleküle	Orbitalkombinationen					
	s	sp	sd	sf	p	
CEJYEV	0.01789	-0.00211	-0.00257	0.00001	0.04942	%
KASFUF	-0.06637	-0.00570	-0.08710	-0.00007	-0.15272	%
TPYFEC	-0.04140	-0.02995	-0.05801	-0.00007	0.01691	%
DEBWEM	-0.03052	-0.00052	0.03810	-0.00002	-0.25163	%
ADOSIW	0.01597	0.00015	0.00056	0.00001	0.07610	%
CAVDOS05	0.01533	-0.01034	-0.03653	-0.00008	0.13012	%
KASFOZ	-0.06790	0.00331	0.04041	-0.00010	-0.32199	%
YOHMOX	-0.11172	0.03105	-0.02694	0.00004	-0.38077	%
SUMWUS	-0.18017	-0.01236	-0.07411	-0.00015	-0.67403	%
SUMXED	-0.18599	-0.00878	-0.06210	-0.00020	-0.87980	%

Tab. B.148.: Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + ppdf - Basis - Teil B

Moleküle	Orbitalkombinationen					
	pd	pf	d	df	f	
CEJYEV	-0.00411	0.00045	-0.01801	-0.00000	0.00000	%
KASFUF	0.07678	-0.01230	0.92196	-0.00001	0.00001	%
TPYFEC	0.10128	0.01462	-1.05539	0.00000	-0.00000	%
DEBWEM	0.00665	0.01689	-1.19258	0.00000	-0.00002	%
ADOSIW	-0.00243	-0.00063	0.01573	0.00000	0.00000	%
CAVDOS05	0.03879	-0.00129	0.08406	0.00000	0.00000	%
KASFOZ	-0.02786	0.00321	-0.16320	0.00001	-0.00002	%
YOHMOX	0.01507	0.00374	-0.21296	-0.00001	-0.00002	%
SUMWUS	0.07182	0.00653	-0.26884	0.00000	-0.00001	%
SUMXED	0.08438	0.00888	-0.45785	0.00000	-0.00001	%

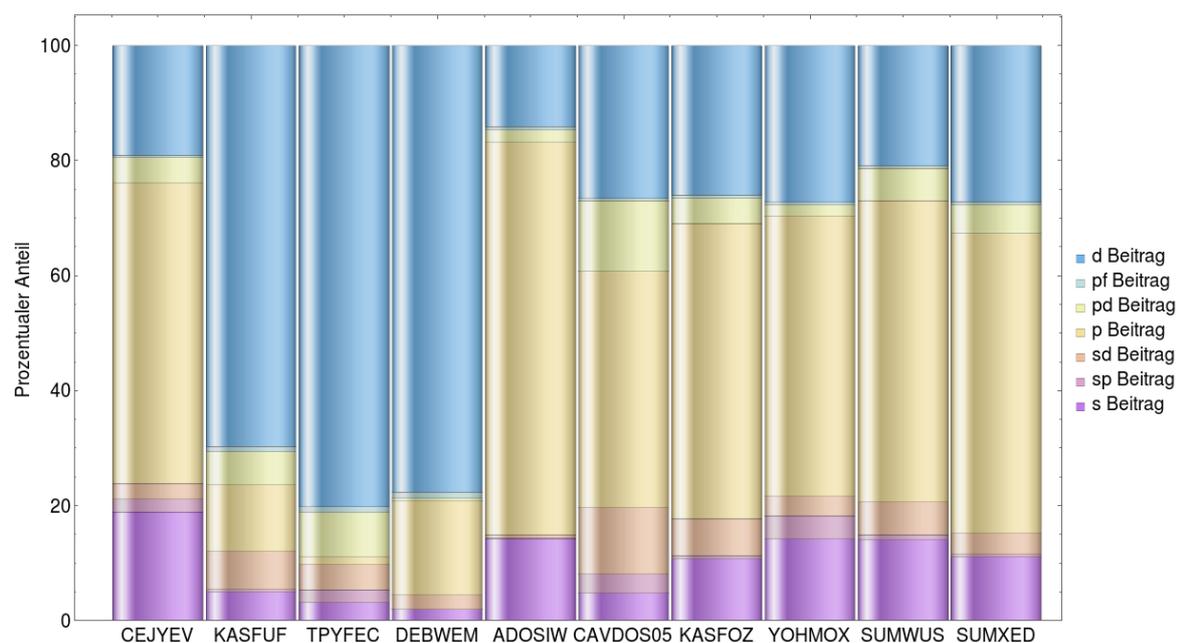


Abb. B.16.: Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + ppdf - Basis

Tab. B.149.: Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / triple- ζ + ppdf - Basis

Moleküle	Orbitalkombinationen										
	s	sp	sd	sf	p	pd	pf	d	df	f	
CEJYEV	18.91	2.24	2.71	0.01	52.26	4.35	0.48	19.04	0.00	0.00	%
KASFUF	5.02	0.43	6.58	0.01	11.54	5.80	0.93	69.69	0.00	0.00	%
TPYFEC	3.14	2.27	4.40	0.01	1.28	7.69	1.11	80.10	0.00	0.00	%
DEBWEM	1.99	0.03	2.48	0.00	16.37	0.43	1.10	77.59	0.00	0.00	%
ADOSIW	14.31	0.13	0.50	0.01	68.20	2.18	0.56	14.09	0.00	0.00	%
CAVDOS05	4.84	3.27	11.54	0.02	41.11	12.26	0.41	26.56	0.00	0.00	%
KASFOZ	10.81	0.53	6.43	0.02	51.27	4.44	0.51	25.99	0.00	0.00	%
YOYHMOX	14.28	3.97	3.44	0.01	48.67	1.93	0.48	27.22	0.00	0.00	%
SUMWUS	13.99	0.96	5.75	0.01	52.33	5.58	0.51	20.87	0.00	0.00	%
SUMXED	11.02	0.52	3.68	0.01	52.12	5.00	0.53	27.12	0.00	0.00	%

TZVP Basis

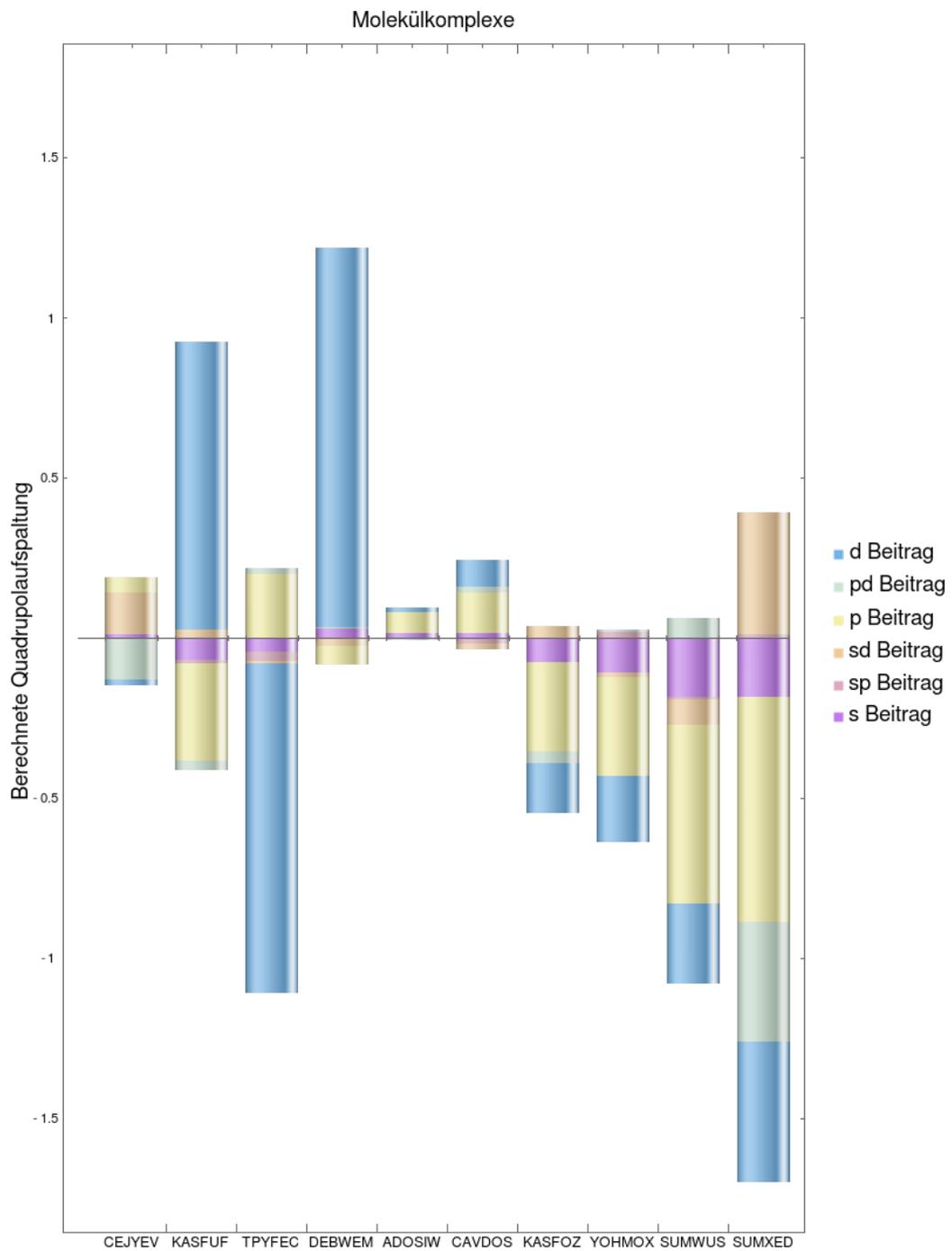


Abb. B.17.: Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / TZVP - Basis

Tab. B.150.: Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / TZVP - Basis

Moleküle	Orbitalkombinationen						
	s	sp	sd	p	pd	d	
CEJYEV	0.01508	-0.00008	0.12915	0.04703	-0.12732	-0.01866	%
KASFUF	-0.06724	-0.00930	0.02746	-0.30666	-0.02733	0.89999	%
TPYFEC	-0.04132	-0.03010	-0.00637	0.20400	0.01739	-1.03090	%
DEBWEM	0.03070	-0.00062	-0.02248	-0.05606	0.00515	1.18537	%
ADOSIW	0.01589	-0.00065	-0.00117	0.06647	-0.00081	0.01559	%
CAVDOS05	0.01645	-0.01596	-0.01616	0.12772	0.01795	0.08194	%
KASFOZ	-0.07250	-0.00246	0.03931	-0.27720	-0.03715	-0.15669	%
YOHMOX	-0.10765	0.02112	-0.01155	-0.31100	0.00595	-0.20449	%
SUMWUS	-0.18136	-0.00983	-0.07904	-0.55595	0.06452	-0.25056	%
SUMXED	-0.18124	0.01540	0.38010	-0.70597	-0.37180	-0.43924	%

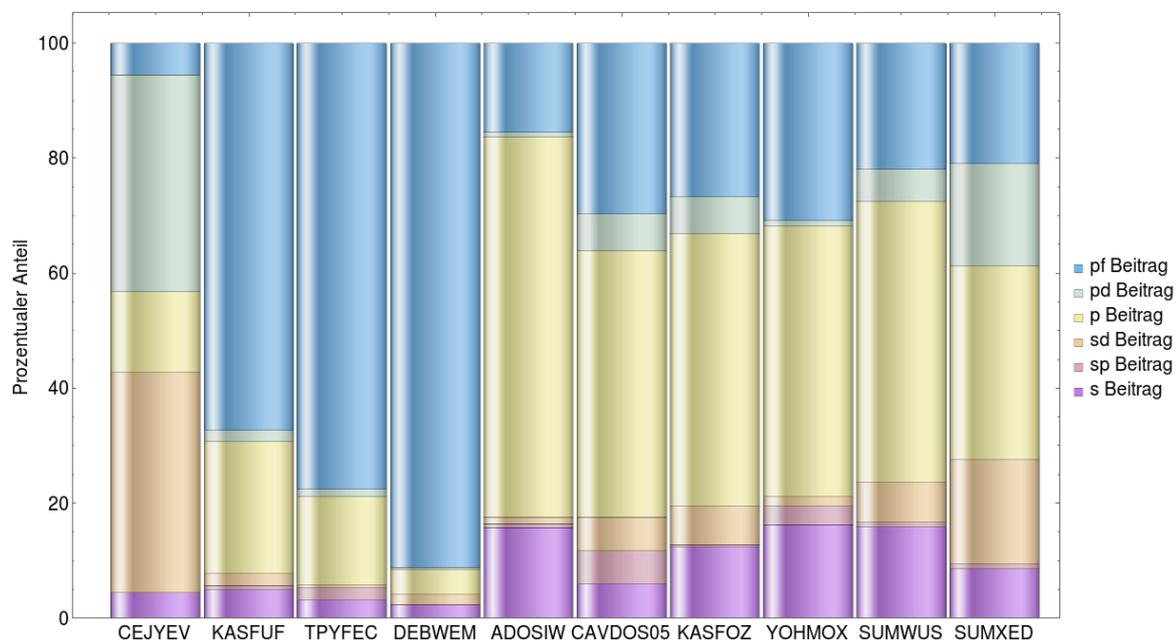


Abb. B.18.: Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / TZVP - Basis

Tab. B.151.: Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / TZVP - Basis

Moleküle	Orbitalkombinationen						
	s	sp	sd	p	pd	d	
CEJYEV	4.47	0.02	38.29	13.94	37.75	5.53	%
KASFUF	5.03	0.70	2.05	22.92	2.04	67.26	%
TPYFEC	3.11	2.26	0.48	15.34	1.31	77.51	%
DEBWEM	2.36	0.05	1.73	4.31	0.40	91.16	%
ADOSIW	15.80	0.64	1.17	66.09	0.80	15.50	%
CAVDOS05	5.96	5.78	5.85	46.24	6.50	29.67	%
KASFOZ	12.39	0.42	6.72	47.36	6.35	26.77	%
YOHMOX	16.27	3.19	1.75	47.00	0.90	30.90	%
SUMWUS	15.89	0.86	6.93	48.71	5.65	21.95	%
SUMXED	8.66	0.74	18.15	33.72	17.76	20.98	%

SV Basis

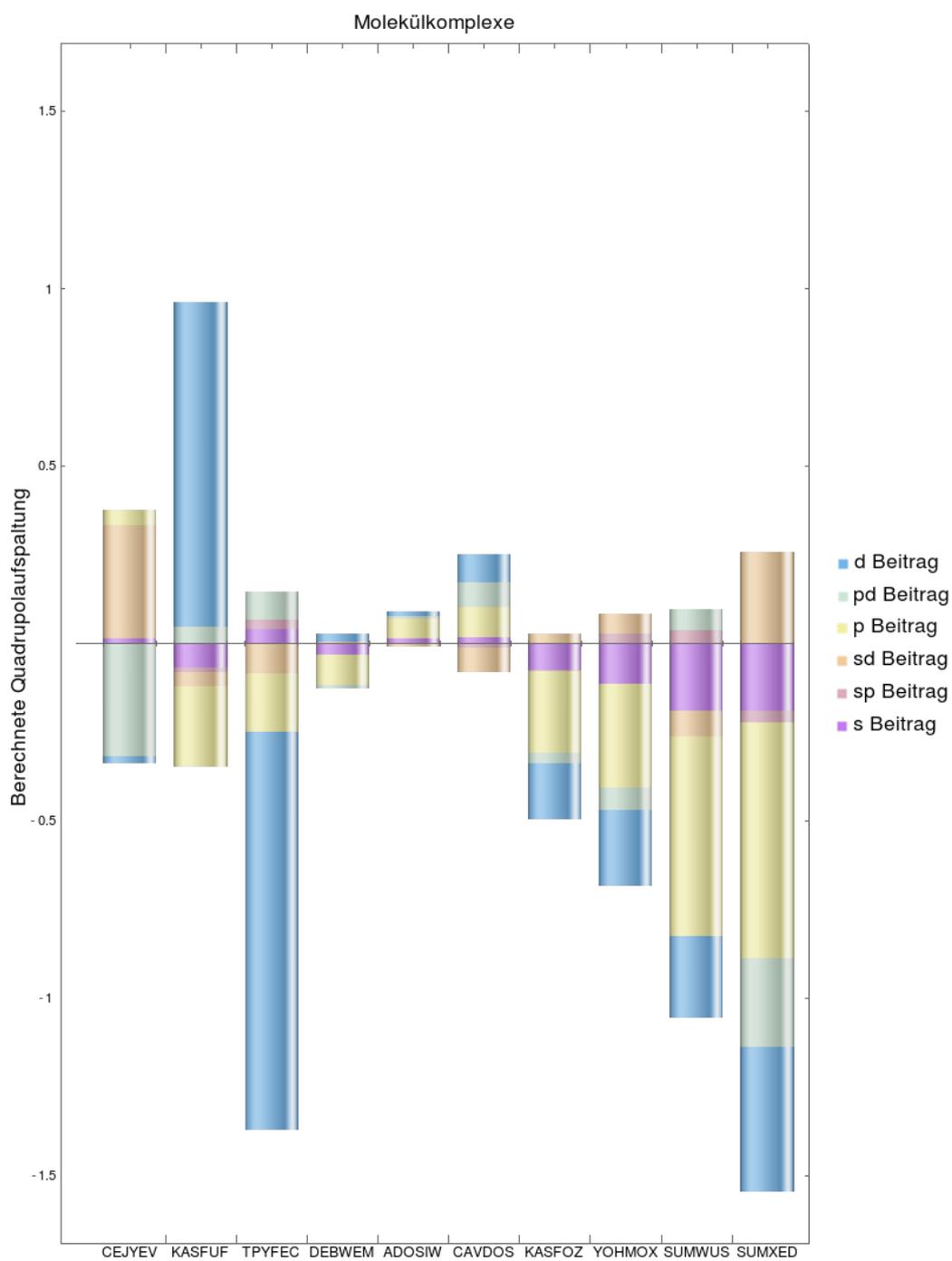


Abb. B.19.: Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / SV - Basis

Tab. B.152.: Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / SV - Basis

Moleküle	Orbitalkombinationen						
	s	sp	sd	p	pd	d	
CEJYEV	0.01581	0.00106	0.31728	0.04456	-0.31547	-0.01973	%
KASFUF	-0.06814	-0.00996	-0.04034	-0.22650	0.04959	0.91348	%
TPYFEC	0.04338	0.02614	-0.08256	-0.16419	0.07860	-1.12445	%
DEBWEM	-0.03146	0.00056	0.00688	-0.08518	-0.00797	0.02183	%
ADOSIW	0.01603	-0.00041	-0.00607	0.05578	0.00513	0.01384	%
CAVDOS05	0.01955	-0.01085	-0.06922	0.08606	0.06890	0.07655	%
KASFOZ	-0.07276	-0.00299	0.02799	-0.23227	-0.02739	-0.15794	%
YOHMOX	-0.11182	0.02841	0.05607	-0.29391	-0.06195	-0.21320	%
SUMWUS	-0.18770	0.03777	-0.07190	-0.56334	0.05919	-0.23004	%
SUMXED	-0.18720	-0.03350	0.25802	-0.66505	-0.25067	-0.40928	%

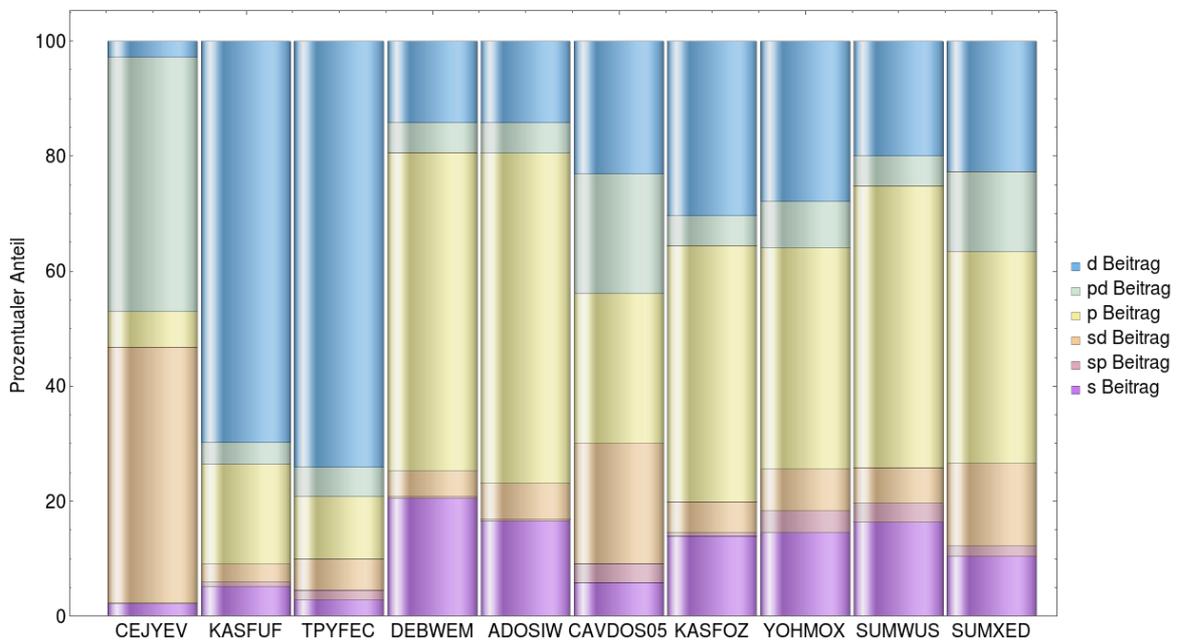


Abb. B.20.: Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / SV - Basis

Tab. B.153.: Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / SV - Basis

Moleküle	Orbitalkombinationen						
	s	sp	sd	p	pd	d	
CEJYEV	2.21	0.15	44.44	6.24	44.19	2.76	%
KASFUF	5.21	0.76	3.08	17.32	3.79	69.84	%
TPYFEC	2.86	1.72	5.43	10.81	5.17	74.01	%
DEBWEM	20.45	0.36	4.47	55.35	5.18	14.19	%
ADOSIW	16.48	0.42	6.24	57.36	5.28	14.23	%
CAVDOS05	5.90	3.28	20.90	25.99	20.81	23.12	%
KASFOZ	13.96	0.57	5.37	44.55	5.25	30.30	%
YOHMOX	14.61	3.71	7.33	38.40	8.09	27.86	%
SUMWUS	16.32	3.28	6.25	48.99	5.15	20.00	%
SUMXED	10.38	1.86	14.30	36.87	13.90	22.69	%

QZVP Basis

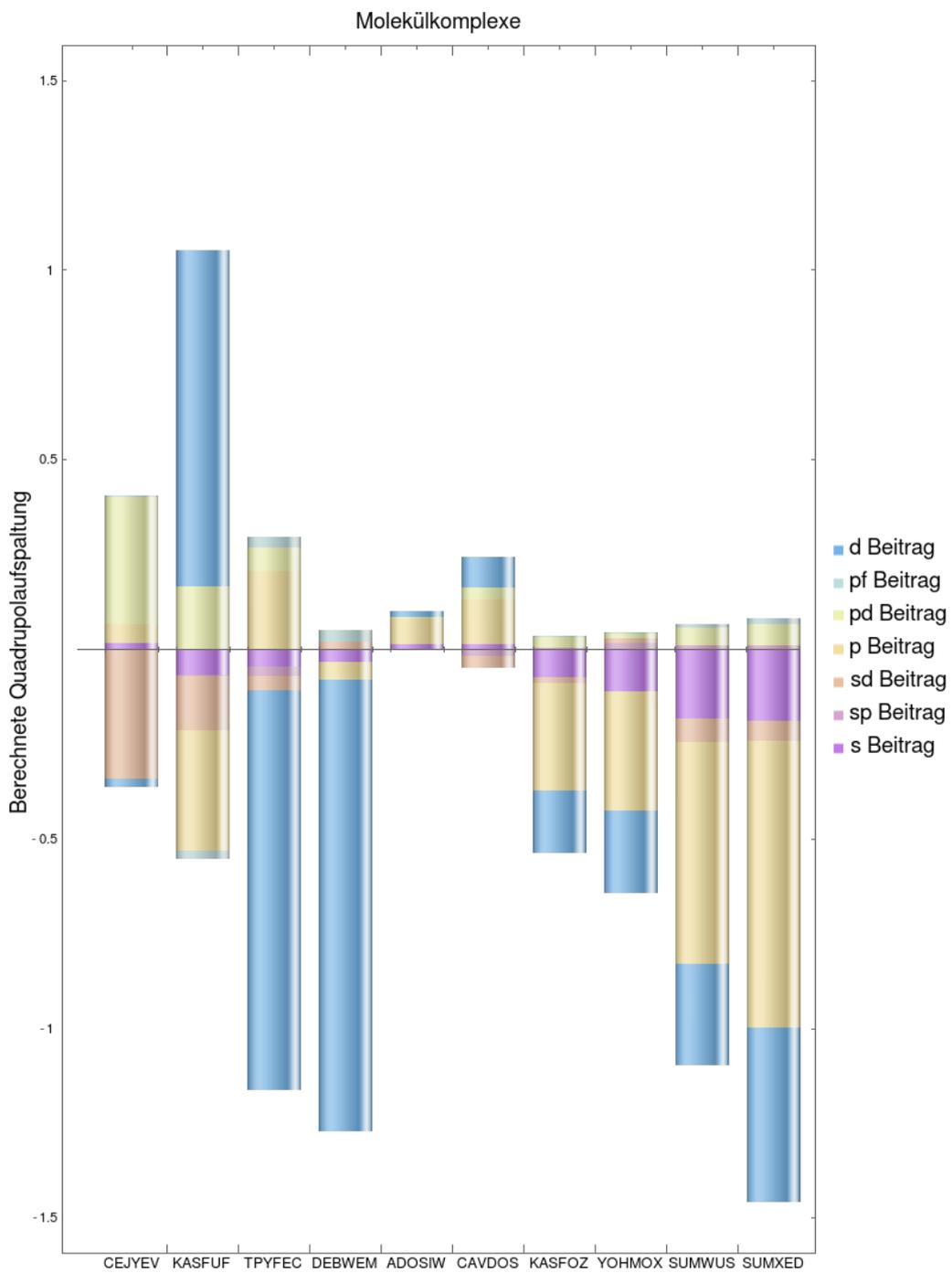


Abb. B.21.: Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / QZVP - Basis

Tab. B.154.: Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / QZVP - Basis - Teil A

Moleküle	Orbitalkombinationen					
	s	sp	sd	sf	sg	
CEJYEV	0.01943	-0.00130	-0.33708	-0.00003	0.00000	%
KASFUF	-0.06743	-0.00259	-0.14065	-0.00029	0.00000	%
TPYFEC	-0.04295	-0.02679	-0.03788	-0.00019	-0.00001	%
DEBWEM	-0.03046	-0.00054	0.01990	-0.00005	-0.00000	%
ADOSIW	0.01593	-0.00036	-0.00109	0.00006	0.00000	%
CAVDOS05	0.01555	-0.01504	-0.03096	-0.00020	0.00000	%
KASFOZ	-0.07109	0.00416	-0.01743	-0.00033	-0.00001	%
YOHMOX	-0.10921	0.01679	0.01393	-0.00016	-0.00001	%
SUMWUS	-0.18175	0.01232	-0.06034	-0.00050	-0.00001	%
SUMXED	-0.18714	0.01317	-0.05252	-0.00053	-0.00001	%

Tab. B.155.: Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / QZVP - Basis - Teil B

Moleküle	Orbitalkombinationen					
	p	pd	pf	pg	d	
CEJYEV	0.04823	0.33715	0.00091	0.00001	-0.02164	%
KASFUF	-0.31721	0.16586	-0.02347	-0.00000	0.88778	%
TPYFEC	0.20749	0.06379	0.02761	-0.00001	-1.05208	%
DEBWEM	-0.04407	-0.00384	0.03141	-0.00001	-1.18951	%
ADOSIW	0.06880	0.00048	-0.00071	0.00001	0.01593	%
CAVDOS05	0.11688	0.03245	-0.00185	0.00001	0.08029	%
KASFOZ	-0.28124	0.02818	0.00448	-0.00002	-0.16638	%
YOHMOX	-0.31293	0.01105	0.00498	-0.00002	-0.21991	%
SUMWUS	-0.58601	0.04599	0.01033	-0.00003	-0.26797	%
SUMXED	-0.75719	0.05587	0.01504	-0.00001	-0.45901	%

Tab. B.156.: Orbitalbeiträge unter Verwendung von B3-LYP / QZVP - Basis - Teil C

Moleküle	Orbitalkombinationen					
	df	dg	f	fg	g	
CEJYEV	-0.00001	0.00045	0.00000	0.00000	0.00000	%
KASFUF	-0.00001	-0.00881	0.00003	0.00000	0.00001	%
TPYFEC	0.00002	0.01020	0.00001	0.00000	0.00000	%
DEBWEM	-0.00000	0.01161	-0.00005	0.00000	0.00001	%
ADOSIW	0.00000	-0.00029	0.00001	0.00000	0.00000	%
CAVDOS05	0.00002	-0.00082	0.00002	0.00000	0.00000	%
KASFOZ	0.00001	0.00182	-0.00006	0.00000	0.00000	%
YOHMOX	-0.00002	0.00218	-0.00005	0.00000	0.00000	%
SUMWUS	0.00003	0.00540	-0.00001	0.00000	0.00000	%
SUMXED	0.00002	0.00490	-0.00001	0.00000	0.00000	%

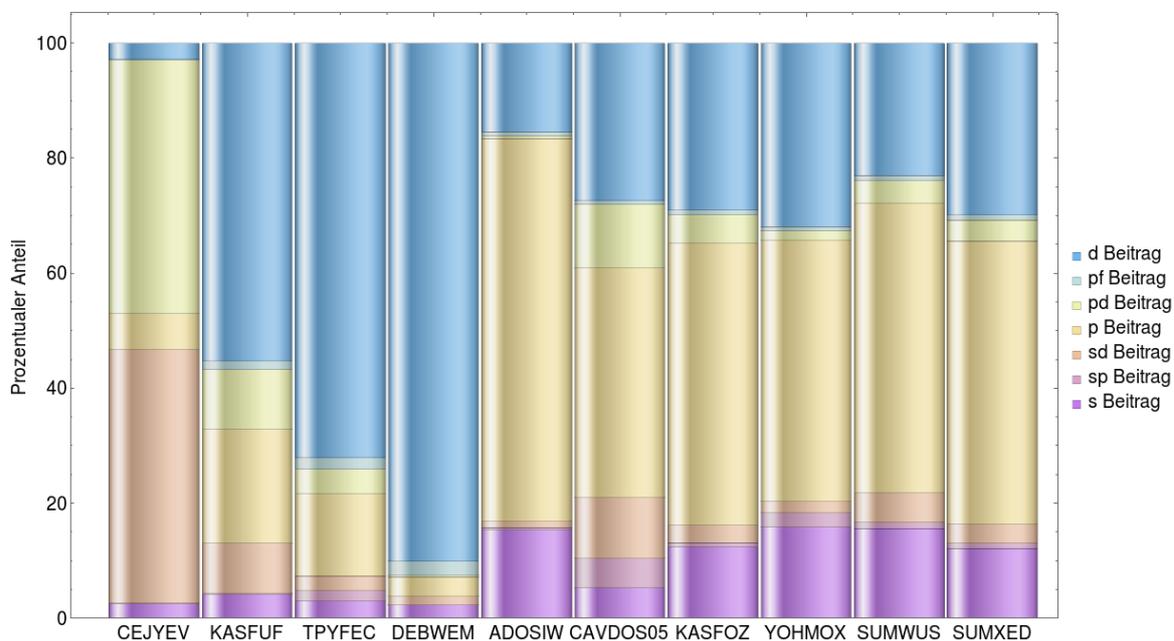


Abb. B.22.: Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / QZVP - Basis

Tab. B.157.: Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / QZVP - Basis - Teil A

Moleküle	Orbitalkombinationen										
	s	sp	sd	sf	sg	p	pd	pf	pg	d	
CEJYEV	2.54	0.17	43.99	0.00	0.00	6.29	44.00	0.12	0.00	2.82	%
KASFUF	4.18	0.16	8.71	0.02	0.00	19.65	10.28	1.45	0.00	55.00	%
TPYFEC	2.92	1.82	2.58	0.01	0.00	14.12	4.34	1.88	0.00	71.62	%
DEBWEM	2.29	0.04	1.49	0.00	0.00	3.31	0.29	2.36	0.00	89.34	%
ADOSIW	15.37	0.35	1.06	0.06	0.00	66.36	0.47	0.69	0.01	15.36	%
CAVDOS05	5.29	5.12	10.53	0.07	0.00	39.74	11.03	0.63	0.00	27.30	%
KASFOZ	12.36	0.72	3.03	0.06	0.00	48.89	4.90	0.78	0.00	28.93	%
YOHMOX	15.80	2.43	2.02	0.02	0.00	45.27	1.60	0.72	0.00	31.81	%
SUMWUS	15.53	1.05	5.15	0.04	0.00	50.06	3.93	0.88	0.00	22.89	%
SUMXED	12.11	0.85	3.40	0.03	0.00	49.00	3.62	0.97	0.00	29.70	%

Tab. B.158.: Orbitalanteil unter Verwendung von B3-LYP / QZVP - Basis - Teil B

Moleküle	Orbitalkombinationen					
	df	dg	f	fg	g	
CEJYEV	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	%
KASFUF	0.00	0.55	0.00	0.00	0.00	%
TPYFEC	0.00	0.69	0.00	0.00	0.00	%
DEBWEM	0.00	0.87	0.00	0.00	0.00	%
ADOSIW	0.00	0.28	0.01	0.00	0.00	%
CAVDOS05	0.01	0.28	0.01	0.00	0.00	%
KASFOZ	0.00	0.32	0.01	0.00	0.00	%
YOHMOX	0.00	0.32	0.01	0.00	0.00	%
SUMWUS	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	%
SUMXED	0.00	0.32	0.00	0.00	0.00	%

Literaturverzeichnis

- [1] Kowollik, S. Diplomarbeit, TU Kaiserslautern, 2012.
- [2] Häser, M.; Ahlrichs, R. *J. Comput. Chem* **1989**, *10*, 104.
- [3] Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmell, C. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- [4] Filatov, M. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 594.
- [5] Filatov, M. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 084101.
- [6] Gütlich, P. *Chem. unserer Zeit* **1970**, *4*, 133–144.
- [7] Kerler, W.; Neuwirth, W.; Fluck, E. *Z. Phys.* **1963**, *175*, 200.
- [8] Mehlich, C.; van Wüllen, C. Forschungspraktikum, TU Kaiserslautern, 2011.
- [9] Hernandez-Gomez, J. J.; Marquina, V.; Gomez, R. W. *Rev. Mex. Fís.* **2013**, *58*, 13.
- [10] Nieuwpoort, W. C.; Post, D.; van Duijnen, P. T. *Phys. Rev. B* **1978**, *17*, 91.
- [11] van Wüllen, C. "Vorlesungsskript: MO Theorie II : post-Hartree-Fock-Methoden """; 2010.
- [12] Koch, W.; Holthausen, M.C., *A Chemist's guide to Density Functional Theory*; WILEY-VCH, 2000.
- [13] Koch, W. O.; Schünemann, V.; Gerdan, M.; Trautwein, A. X.; Krüger, H.-J. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1255.
- [14] Mössbauer, R. L. *Z. Physik* **1958**, *151*, 124.
- [15] Mößbauer, R. L. *Naturwissenschaften* **1958**, *45*, 538.
- [16] Lamb, W. E. *Phys. Rev.* **1939**, *55*, 190.

- [17] P. Gülich, E. Bill, A. X. Trautwein, *Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry: fundamentals and applications*; Springer Berlin, 2009.
- [18] Alvarez, L. W. *Phys. Rev.* **1937**, *52*, 134.
- [19] Stark, J. *Nachr. Ges. Wiss. Gottingen, Math.-Phys. Kl.* **1905**, 1905, 459.
- [20] Debye, P. *An. Phys* **1913**, *348*, 49.
- [21] Waller, I. *Z. Phys.* **1923**, *17*, 398.
- [22] Dupuis, M.; Rys, J.; King, H. F. *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 111.
- [23] Rys, J.; Dupuis, M.; King, H. F. *J. Comput. Chem* **1983**, *4*, 154.
- [24] Visscher, L.; Dyall, K. *At. Data Nucl. Data Tables* **1997**, *67*, 207.
- [25] Kurian, R.; Filatov, M. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 278.
- [26] Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. *Acta Cryst.* **2016**, *B72*, 171.
- [27] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [28] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [29] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [30] Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- [31] Hoppe, M. L.; Schlemper, E. O.; Murmann, R. K. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1982**, *38*, 2237.
- [32] Witten, E.; Reiff, W.; Lazar, K.; Sullivan, B. W.; Foxman, B. M. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4585.
- [33] Armstrong, W. H.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4632.
- [34] Figgis, B. N.; Patrick, J. M.; Reynolds, P. A.; Skelton, B. W.; White, A. H.; Healy, P. C. *Aust. J. Chem.* **1983**, *36*, 2043.
- [35] Demant, U.; Conradi, E.; Muller, U.; Dehnicke, K. *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1985**, *40*, 443.

- [36] Schmid, G.; Barbenheim, G.; Boese, R. *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1985**, *40*, 787.
- [37] Gütlich, P.; Enslin, J. *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*; Wiley: New York, 1999; p 161.
- [38] Oetridis, D.; Terzis, A. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *119*, 129.
- [39] Yoon, S. J.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16692.
- [40] A. S., B., Jr; Que, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2345.
- [41] Kostka, K.; Fox, B.; Hendrich, M.; Collins, T.; Rickard, C.; Wright, L.; Münck, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6764.
- [42] Snyder, B.; Patterson, G. S.; Abrahamson, A. J.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5214.
- [43] Fan, Y.-P.; Du, G.-Y.; Zhang, W.-X. *Acta Chim. Sin.* **1989**, *47*, 276.
- [44] Constant, G.; Daran, J.-C.; Jeannin, Y. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 4083.
- [45] Vogel, E.; Will, S.; Tilling, A.; Lex, J.; Bill, E.; Trautwein, A.; Wieghardt, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 731.
- [46] Grillo, V. A.; Hanson, G. R.; Wang, D.; Hambley, T. W.; Gahan, L. R.; Murray, K. S.; Moubaraki, B.; Hawkins, C. J. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3568.
- [47] Long, G. J.; Clark, P. J. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1394.
- [48] Rother, G.; Worzala, H.; Bentrup, U. *Z Anorg Allg Chem* **1996**, *622*, 1991.
- [49] Vincent, J. B.; Huffman, J. C.; Christou, G.; Li, Q.; Nanny, M. A.; Hendrickson, D. N.; Fong, R. H.; Fish, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6898.
- [50] Zang, Y.; Jr., Y. D.; Que, L.; Kaufmann, K.; Münck, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1169.
- [51] Justel, T.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K.; Bill, E.; Lengen, M.; Trautwein, A. X.; Hildebrandt, P. *Angew Chem Int Ed Engl* **1995**, *34*, 669.
- [52] Wolfram Research Inc., Mathematica, Version 8.0, Champaign, IL (2010), <http://www.wolfram.com/mathematica/>.

- [53] Neese, F. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 337, 181.
- [54] Sinnecker, S.; Slep, L. D.; Bill, E.; Neese, F. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 2245.
- [55] Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571.
- [56] Wachters, A. J. H. *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 1033.
- [57] Han, W. G.; Liu, T.; Lovell, T.; Noodleman, L. *J. Comput. Chem.* **2006**, 27, 1292.
- [58] Liu, T.; Lovel, T.; Han, W.; Noodleman, L. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5244.
- [59] Zhang, Y.; Gossman, W.; Oldfield, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 16387.
- [60] Nemykin, V. N.; Hadt, R. G. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8297.
- [61] Van Lenthe, E.; Baerends, E. J. *J. Comput. Chem.* **2003**, 24, 1142.
- [62] Radom, L.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2371.
- [63] Weigend, F.; Furche, F.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 12753.
- [64] Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244.
- [65] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [66] Zhang, Y.; Mao, J.; Godbout, N.; Oldfield, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13921.
- [67] Havlin, R. H.; Godbout, N.; Salzmann, R.; Wojdelski, M.; Schulz, W. A. C. E.; Oldfield, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3144.
- [68] Krüger, H.-J. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2450.
- [69] Besalù, E.; Carbò-Dorca, R. *J. Math. Chem.* **2011**, 49, 1769.
- [70] van Wüllen, C. "Notes to the lecture: Algorithms in Quantum Chemistry"; 2010.

Danksagung

Mein herzlicher Dank gebührt Prof. Dr. Christoph van Wüllen für die Möglichkeit die vorgelegte Arbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen zu dürfen. Außerdem möchte ich ihm für die stete und gute Betreuung, die fachlichen Ratschläge und das Erweitern meiner Erfahrungen und wissenschaftlichen Sichtweise danken.

Ferner danke ich Prof. Dr. Volker Schünemann für seine hilfreichen Ratschläge und das Erstellen des Zweitgutachtens.

Prof. Dr. Hans-Jörg Krüger danke ich für die freundliche Zusammenarbeit und Beratung sowie die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ich möchte mich bei einigen wichtigen Menschen bedanken, die mich während der Promotion fachlich und persönlich unterstützt und aufgebaut haben und dadurch erheblich zur Anfertigung dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke dem gesamten Arbeitskreis der Theoretischen Chemie der TU Kaiserslautern für die fachliche Unterstützung, allen voran möchte ich Christine Mehlich und Jessica Groß für die Korrektur meiner Arbeit danken. Markus Mang und Thorsten Bonck gilt mein Dank für die Unterstützung in technischen Fragen. Ich bedanke mich weiterhin bei Andreas Heimermann, Patrick Jost, Marcel Jung, Sebastian Schmitt und Dawei Zhao für viele witzige und erinnerungswürdige Stunden. Besonders möchte ich Eva Kessler und Andreas Molberg danken, die mich durch das Studium und die Promotion begleitet haben und mir zu sehr wichtigen Freunden wurden.

Ich möchte den guten Seelen der Theoretischen und Physikalischen Chemie Hilde Seelos und Sibylle Heieck danken, dass sie jedwede formelle Angelegenheiten immer schnell und freundlich gelöst haben.

Ich danke den Menschen die mir während des Studiums und der Promotion zu wichtigen Freunden geworden sind und damit mein Leben bereicherten. Besonders zu erwähnen sind dabei Christian Kerner und Tina Bernhardt, Daniel Gotzmann und Thomas Kaufmann und diejenigen die ich an dieser Stelle leider vergessen habe.

Ich bedanke mich bei Tina Blaß für die lange und wunderbare Freundschaft und das sie mir immer wieder Mut gemacht hat durchzuhalten.

Ich möchte meinen Jungs Thorsten Braun, Benedikt Eser, Oliver Müller, Patrick Reichert, Klaus Schmidt, Daniel Schweizer und Mathias Vatter für die jahrelange Freundschaft und die unvergesslichen Geschichten und Erinnerungen danken.

Ohne meine Familie und deren Unterstützung wäre ich heute nicht der Mensch der ich bin und hätte nicht soviel erreicht. Deshalb möchte ich meinen Eltern Simone und Alexander Kowollik, meiner Schwester Lisa-Marie Kowollik und meinen Großeltern Hertha Hebestadt, Siegfried und Eva Kowollik für ihre Unterstützung und für alles danken was sie für mich getan haben.

Zuletzt möchte ich meiner zukünftigen Frau und der Liebe meines Lebens Johanna Hirsch dafür danken, dass sie mich in den teils schweren Zeiten unterstützt und mir den nötigen Halt gegeben hat, um diese Arbeit zu einem erfolgreichen Abschluss zu bringen.

Abschließen möchte ich diese Arbeit mit zwei ausgewählten Zitaten, die mich und meinen Charakter und meine Sicht auf die Dinge geprägt haben und mich lehrten stets zu hinterfragen kritisch zu denken:

“Wahrhaftigkeit ist das Ende und der Beginn aller Dinge. Ohne Wahrhaftigkeit gäbe es nichts.”

“Verurteile andere niemals. Gib vielmehr darauf acht, dass du hinter deinem eigenen Wert nicht zurückbleibst”.

Inazo Nitobe, japanischer Philosoph, Pädagoge und Samurai (01.09.1862, †15.10.1933)

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, Sandro Kowollik, dass ich die vorliegende Doktorarbeit

„Methodenentwicklung und Prozessoptimierung zur dichtefunktionaltheoretischen Berechnung der Mößbauer Isomerieverschiebung δ und Quadrupolaufspaltung ΔE_Q “

und alle darin enthaltenen Daten selbstständig verfasst habe. Es wurden keine anderen als die in der Arbeit angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt. Die wörtlich oder sinngemäß übernommenen Zitate habe ich als solche kenntlich gemacht, die dargebrachten theoretischen und physikalischen Grundlagen stellen Lehrbuchwissen dar, welches den angegebenen Quellen entnommen wurde.

Ort, Datum

Unterschrift

Lebenslauf



Sandro Kowollik

curriculum vitae

Persönliche Daten

Nationalität	Deutsch
Familienstand	Ledig
Führerschein	Klasse A, B

Akademischer Werdegang und Schulbildung

Akademische Ausbildung

- seit 09/2012 **Promotion in Naturwissenschaft (doctor rerum naturalium) / Theoretische Chemie**, *Technische Universität Kaiserslautern*, Prof. Dr. Christoph van Wüllen, Titel der Dissertation: "Methodenentwicklung und Prozessoptimierung zur dichtefunktionaltheoretischen Berechnung der Mößbauer Isomerieverschiebung δ und Quadrupolaufspaltung ΔE_Q ".
Abschluss: 22.08.2017, Note: sehr gut (magna cum laude)
- 10/2006 - 08/2012 **Studium der Chemie**, *Technische Universität Kaiserslautern*, abgeschlossen als Diplom-Chemiker, Diplomarbeit: "Analytische Berechnung der Mößbauerisomerieverschiebung δ durch einfach abgeleitete Gaußkernintegrale".
Note: 1,6
- 04/2004 - 09/2006 **Studium der Rechtswissenschaften**, *Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg*.

Schulische Ausbildung

08/2000-07/2003 **Wirtschaftliches Gymnasium - BBS2,**
Kaiserslautern, abgeschlossen mit Abitur.

Endnote: 1,8

[Auszeichnungen](#)

07/2003 **Buchpreis als jahrgangsbester Abschlussab-**
solvent, *Wirtschaftliches Gymnasium - BBS2,*
Kaiserslautern.

[Konferenzbeiträge](#)

2014 **50th Symposium for Theoretical Chemistry,**
Wien, Posterpräsentation, "Investigation on Basis Set
Dependency of calculated Mössbauer Isomer Shifts us-
ing Density Functional Theory".