
Quantenchemische Modellierung von
Dispersionswechselwirkungen innerer
Schalen schwerer Atome

DISSERTATION

vorgelegt von

Felix van der Vight

aus

Tönisvorst

zur Erlangung des Dr. rer. nat.

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

ub | universitäts
bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

DOI: 10.17185/duepublico/76966

URN: urn:nbn:de:hbz:465-20221011-070153-0

Alle Rechte vorbehalten.

Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen

1. Gutachter: Prof. Dr. Georg Jansen
2. Gutachter: Prof. Dr. Eckhard Spohr

Vorsitzende: Jun.-Prof. Dr. Anzhela Galstyan

Einreichung der Dissertation: 10.06.2022

Datum der Disputation: 23.09.2022

Die vorliegende Arbeit wurde von November 2018 bis Dezember 2021 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Georg Jansen des Lehrstuhls für theoretische organische Chemie an der Universität Duisburg-Essen angefertigt.

„If we knew what it was we were doing, it would not be called research, would it?“
– *Albert Einstein* –

„Ich sprach von einer konkreten Katze in der Box.“
– *Florian Breuers* –

Danksagung

Die folgenden Zeilen sind verschiedenen Personen gewidmet, denen ein besonderer Dank gebührt. Zunächst möchte ich mich bei meinen Eltern Klaus und Dagmar van der Vight für die Unterstützung während des Studiums und auch noch weiter danach bedanken. Ohne euch wäre ich nicht da, wo ich heute bin. Ebenfalls gilt mein Dank meiner Freundin Svenja Kolm, die mich sehr beim Korrekturlesen der Arbeit unterstützt hat. Des Weiteren bedanke ich mich bei meinem ehemaligen Lehrer Dirk Busche, der mir damals jeden Zweifel nahm, ob Chemie das richtige Fach für mich sei. Mein besonderer Dank gilt Herrn PD Dr. rer. nat. Holger Somnitz für die Unterstützung bei meiner Arbeit. Ohne ihn wäre vieles in dieser Form nicht möglich gewesen. In diesem Zuge möchte ich dem kompletten AK Jansen danken. Ohne die mentale Unterstützung von (ehemaligen) Mitarbeitern und Kollegen wäre das Verfassen dieser Arbeit sicherlich deutlich schwieriger gewesen. Dabei möchte ich besonders Robert Externbrink hervorheben, der mich viele Jahre lang in der Arbeitsgruppe begleitete. Für die Betreuung meiner Doktorarbeit und der Hilfe bei vielen Fragestellungen und Problemen möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. rer. nat. Georg Jansen ebenfalls besonders danken. Gleichzeitig bin ich Herrn Prof. Dr. rer. nat. Eckhard Spohr für die Zweitkorrektur meiner Arbeit sehr dankbar. Abschließend möchte ich die Unterstützung meiner Freunde und Kommilitonen während der Arbeit und den vielen Jahren davor hervorheben, ebenso wie die meiner Familie, die mich größtenteils auch auf meinem Weg begleitet und unterstützt hat.

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit umfasst die strukturelle Untersuchung eines TeBi_2Et_4 -Moleküls in seiner Kristallstruktur^[1] und die Beschreibung der intra- und intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Kristalls. Von besonderem Interesse war dabei der Bi-Te-Bi-Bindungswinkel innerhalb der Moleküle, da dieser im Hinblick auf Dispersionswechselwirkungen zwischen den Bismutatomen analysiert werden sollte. Eine zweite Fragestellung der Arbeit behandelte die Berechnung und Zerlegung von C_6 -Dispersionskoeffizienten in Anteile verschiedener Elektronenschalen für ausgewählte Elemente der Gruppen 11 - 16 des Periodensystems. Beide Fragestellungen wurden unter Zuhilfenahme quantenchemischer Methoden bearbeitet und basieren lediglich auf den experimentellen Daten der Kristallstruktur des TeBi_2Et_4 ^[1]. Die Strukturaufklärung der Kristallstruktur zeigte einen signifikanten Einfluss von Wechselwirkungen zwischen freien Elektronenpaaren der Telluratome mit antibindenden Orbitalen benachbarter Moleküle, die neben strukturellen Einflüssen auch für eine intermolekulare Ladungsübertragung verantwortlich waren. Die Untersuchungen der C_6 -Koeffizienten bestätigten den erwarteten Einfluss der Valenzelektronen auf die Dispersionswechselwirkungen homoatomarer Systeme. Gleichzeitig konnte für die Nebengruppenelemente eine ausgeprägte Beteiligung der d-Elektronen an den Dispersionswechselwirkungen festgestellt werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern Grundlagen für die Beantwortung zukünftiger Fragestellungen zur Strukturaufklärung anorganischer Kristallsysteme mit ähnlichen Bindungsmustern. Die Überlegungen zu den C_6 -Koeffizienten können zukünftig als Grundlage zur Entwicklung, oder Verbesserung von Kernpotenzialen verwendet werden, in denen eine Beschreibung von Dispersionswechselwirkungen hinzugefügt wird.

Abstract

The present work includes the structural investigation of the TeBi_2Et_4 molecule in its crystal structure^[1] and the description of the intra- and intermolecular interactions between the molecules inside the crystal. Of particular interest was the Bi-Te-Bi bond angle within the molecules, which was to be analysed with regard to dispersion interactions between the bismuth atoms. A second issue of the work dealt with the calculation and decomposition of C_6 dispersion coefficients into parts including different electron shells for selected elements of groups 11 - 16 of the periodic table. Both questions were processed with the help of quantum chemical methods and are based only on the experimental data of the crystal structure of TeBi_2Et_4 ^[1]. The structural elucidation of the crystal structure showed a significant influence of interactions between electron pairs of the tellurium atoms and antibonding orbitals of neighbouring molecules, which were responsible for intermolecular charge transfer in addition to structural influences. The investigations of the C_6 -coefficients confirmed the expected influence of the valence electrons on the dispersion interactions of homoatomic systems. At the same time, a pronounced participation of the d-electrons in the dispersion interactions could be determined for the transition group elements. The results of this work provide the basis for answering future questions regarding the structure elucidation of inorganic crystal systems with similar bonding patterns. In the future, the considerations of the C_6 -coefficients can be used as a basis for the development or improvement of core potentials in which a description of dispersion interactions is added.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	3
Tabellenverzeichnis	9
1 Einleitung	17
2 Theoretische Grundlagen	21
2.1 Schrödingergleichung	21
2.2 Hartree-Fock-Methode	22
2.3 Dichtefunktionaltheorie	27
2.3.1 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie	31
2.4 Allgemeine Herleitung der Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie	33
2.5 DFT-SAPT	36
2.6 Møller-Plesset Störungstheorie	39
2.6.1 SCS-MP2	40
2.7 Coupled-Cluster Theorie	42
2.7.1 Abgebrochene Coupled-Cluster-Entwicklungen und CCSD(T)	43
2.8 Polarisierbarkeiten und C_6 Koeffizienten	44
2.8.1 Polarisierbarkeiten	46
2.8.2 Dispersion und C_6 Koeffizienten	47
3 Technische Details und Durchführung	49
4 Ergebnisse und Auswertung	53
4.1 Bi-Te-Bi-Verbindungen und verwandte Systeme	53
4.1.1 System und Kristallstruktur	53
4.1.2 Betrachtung des $\text{Te}(\text{BiH}_2)_2$ -Monomers auf CCSD(T)-Niveau	55
4.1.3 Vergleich mit Monomeren der verwandten Systeme $\text{Se}(\text{BiH}_2)_2$ und $\text{H}_2\text{Si}(\text{BiH}_2)_2$	60
4.1.3.1 Betrachtung des $\text{Se}(\text{BiH}_2)_2$	61
4.1.3.2 Betrachtung des $\text{H}_2\text{Si}(\text{BiH}_2)_2$	62
4.1.3.3 Zusammenfassung und Vergleich der drei Systeme	64
4.1.3.4 Betrachtung des TeBi_2Et_4	68
4.1.3.5 Evaluierung einfacher Bindungsmodelle im Bezug auf die Bindungsparameter der Systeme $\text{Te}(\text{BiH}_2)_2$, $\text{Se}(\text{BiH}_2)_2$ und $\text{H}_2\text{Si}(\text{BiH}_2)_2$	69
4.1.4 Betrachtung von Trimeren und Pentameren des C_{2v} -symmetrischen TeBi_2H_4	89
4.1.5 Zerlegung des C_{2v} symmetrischen TeBi_2H_4 Monomers in wechselwirkende Bereiche mit Hilfe von LED Rechnungen	110
4.1.6 Untersuchung der strukturgebenden Effekte im Trimer Down des C_{2v} symmetrischen TeBi_2H_4	112

4.1.7	Untersuchung der strukturgebenden Effekte im Trimer Up des C_{2v} symmetrischen $TeBi_2H_4$	126
4.1.8	Untersuchungen zum intermolekularen Abstand im Trimer Up und Trimer Down des C_{2v} symmetrischen $TeBi_2H_4$	132
4.1.9	Betrachtung des $TeBi_2Et_4$	152
4.2	Untersuchung der C_6 Koeffizienten diverser Metalle mit vollbesetzter d-Schale	164
5	Fazit	179
6	Anhang	183
6.1	Quadratische Näherung zur Bestimmung der Minima der Potentialflächen	183
6.2	Kristallstrukturausschnitt $TeBi_2Et_4$	184
6.3	Geometrien der Monomere, der Trimere und der Pentamere des $TeBi_2H_4$	190
6.4	Geometrie des $TeBi_2Et_4$ Monomers	210
6.5	Abbildungen zu den Untersuchungen der Kernladungsveränderung auf den Zentralatomen des $Te(BiH_2)_2$, $Se(BiH_2)_2$ und $H_2Si(BiH_2)_2$	211
6.6	Geometrien der Metallhydride zur Berechnung der Dipolpolarisierbarkeiten	217
6.7	Tabellen zu den C_6 Koeffizienten der Elemente	218
	Literaturverzeichnis	221

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der Anordnung verschiedener Moleküle im Kristall der Verbindung $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$. Gezeigt werden die intermolekularen Wechselwirkungen eines zentralen Moleküls mit seinen Nachbarn (blau), die intermolekularen Wechselwirkungen der Nachbarmoleküle untereinander (grün) und die intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den Bi-Atomen innerhalb der Moleküle (rot).	18
1.2	Aufteilung der Beiträge verschiedener Schalen an den Dispersionskoeffizienten für homoatomare Systeme. Aus Gründen der Übersicht wurden die Einflüsse jeweils nur in eine Richtung durch Pfeile dargestellt. . . .	19
4.1	Kristallstrukturausschnitt des $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$. Zu sehen ist ein Pentamer aus fünf Molekülen.	54
4.2	Monomer der Te-Verbindung bei denen die Ethylgruppen durch Wasserstoffatome ersetzt wurden. Die C_{2v} -symmetrische Struktur wurde nach einer Strukturoptimierung des modifizierten Monomers im Kristall erhalten.	54
4.3	Bindungsparameter, die zur Beschreibung der Monomerstruktur der Hydridverbindung des Te verwendet wurden.	55
4.4	Beispielhafte Potentialfläche der CCSD(T)-Rechnungen an der Hydridverbindung des Te.	56
4.5	Struktur der Hydridverbindung des Se.	60
4.6	Struktur der Hydridverbindung des Si.	60
4.7	Effekt der d-Korrelation im Bezug auf die Bi-M-Bindungswinkel. Die Differenz zwischen den Rechnungen mit korrelierten d-Elektronen und eingefrorenen d-Elektronen wird für alle drei Systeme (Se, Te, Si) für die SCS-MP2-Methode (Blau) und die CCSD(T)-Methode (Rot) angegeben. Die Unsicherheiten wurden dabei ebenfalls eingezeichnet.	66
4.8	Effekt der d-Korrelation im Bezug auf die Bi-M-Bindungsabstände. Die Differenz zwischen den Rechnungen mit korrelierten d-Elektronen und eingefrorenen d-Elektronen wird für alle drei Systeme (Se, Te, Si) für die SCS-MP2-Methode (Blau) und die CCSD(T)-Methode (Rot) angegeben. Die Unsicherheiten wurden dabei ebenfalls eingezeichnet.	66
4.9	Effekt der d-Korrelation im Bezug auf die Bi-Bi-Abstände. Die Differenz zwischen den Rechnungen mit korrelierten d-Elektronen und eingefrorenen d-Elektronen wird für alle drei Systeme (Se, Te, Si) für die SCS-MP2-Methode (Blau) und die CCSD(T)-Methode (Rot) angegeben. Die Unsicherheiten wurden dabei ebenfalls eingezeichnet.	67
4.10	Ladung der Bi-Atome der untersuchten Verbindungen bei Veränderung der Kernladung auf den Zentralatomen.	76

4.11	Ladung der Bi-Atome der Verbindungen bei denen nur die Kernladung des Zentralatoms verändert wurde (Te, Se, Si) im Vergleich zu den Systemen, bei denen die Kernladung des Zentralatoms sowie der Bi-Atome verändert wurde (Te+Bi, Si+Bi).	82
4.12	Verdeutlichung des Effekts, der die resultierenden Ergebnisse für die Änderung des Bi-M-Bi-Bindungswinkels erklärt.	86
4.13	Darstellung eines Pentamers aus der Kristallstruktur des TeBi ₂ Et ₄	89
4.14	Trimer Up der Ethylverbindung.	90
4.15	Trimer Down der Ethylverbindung.	90
4.16	Trimer Up der Hydridverbindung.	91
4.17	Trimer Down der Hydridverbindung.	91
4.18	Geometrie der Struktur, die sich aus der DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ No_fix-Rechnung am Trimer Up ergibt.	93
4.19	Geometrien der Strukturen, die sich aus den DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ Te_fix- und Te_fix_+zent-Rechnungen am Trimer Up ergeben.	93
4.20	Geometrien der Strukturen, die sich aus den DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ Ext_fix- und Ext_fix_+Te-Rechnungen am Trimer Up ergeben.	94
4.21	Geometrie der Struktur, die sich aus der SCS-MP2/d-korr/aug-cc-pwCVTZ No_fix-Rechnung am Trimer Up ergibt.	95
4.22	Geometrien der Strukturen, die sich aus den SCS-MP2/d-korr/aug-cc-pwCVTZ Te_fix- und Te_fix_+zent-Rechnungen am Trimer Up ergeben.	96
4.23	Geometrien der Strukturen, die sich aus den SCS-MP2/d-korr/aug-cc-pwCVTZ Ext_fix- und Ext_fix_+Te-Rechnungen am Trimer Up ergeben.	96
4.24	Geometrie der Struktur, die sich aus der DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ No_fix-Rechnung am Trimer Down ergibt.	99
4.25	Geometrien der Strukturen, die sich aus den DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ Te_fix- und Te_fix_+zent-Rechnungen am Trimer Down ergeben.	99
4.26	Geometrien der Strukturen, die sich aus den DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ Ext_fix- und Ext_fix_+Te-Rechnungen am Trimer Down ergeben.	100
4.27	Geometrien der Strukturen, die sich aus den SCS-MP2/d-korr/aug-cc-pwCVTZ No_fix- und Te_fix-Rechnungen am Trimer Down ergeben.	101
4.28	Geometrien der Strukturen, die sich aus den SCS-MP2/d-korr/aug-cc-pwCVTZ Te_fix_+zent- und Te_fix_+zent_cryst-Rechnungen am Trimer Down ergeben.	101
4.29	Geometrien der Strukturen, die sich aus den SCS-MP2/d-korr/aug-cc-pwCVTZ Ext_fix- und Ext_fix_+Te-Rechnungen am Trimer Down ergeben.	102
4.30	Geometrie der Struktur, die sich aus der DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ No_fix-Rechnung am Pentamer ergibt.	104
4.31	Geometrien der Strukturen, die sich aus den DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ Te_fix- und Te_fix_+zent-Rechnungen am Pentamer ergeben.	104
4.32	Geometrien der Strukturen, die sich aus den DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ Ext_fix- und Ext_fix_+Te-Rechnungen am Pentamer ergeben.	104
4.33	Geometrie der Struktur, die sich aus der SCS-MP2/d-korr/aug-cc-pwCVTZ No_fix-Rechnung am Pentamer ergibt.	106
4.34	Geometrien der Strukturen, die sich aus den SCS-MP2/d-korr/aug-cc-pwCVTZ Te_fix- und Te_fix_+zent-Rechnungen am Pentamer ergeben.	106
4.35	Geometrien der Strukturen, die sich aus den SCS-MP2/d-korr/aug-cc-pwCVTZ Ext_fix- und Ext_fix_+Te-Rechnungen am Pentamer ergeben.	106

4.36	Geometrie der Struktur, die sich aus der HF/aug-cc-pwCVTZ No_fix-Rechnung am Pentamer ergibt.	108
4.37	Geometrien der Strukturen, die sich aus den HF/aug-cc-pwCVTZ Te_fix- und Te_fix.+zent-Rechnungen am Pentamer ergeben.	108
4.38	Geometrien der Strukturen, die sich aus den HF/aug-cc-pwCVTZ Ext_fix- und Ext_fix.+Te-Rechnungen am Pentamer ergeben.	109
4.39	Darstellung der verschiedenen wechselwirkenden Bereiche bei der Zerlegung mittels LED Analyse des TeBi ₂ H ₄	110
4.40	Zusammenfassung der Ergebnisse der DFT-SAPT Rechnung am Trimer Down des TeBi ₂ H ₄	113
4.41	Darstellung der vermuteten Richtung der Wechselwirkung zwischen externem und Zentralkmolekül.	114
4.42	Darstellung der Te-Lonepairs am externen Molekül und der Bi-Te-Antibindung am Zentralkmolekül. Darstellung (a) stellt das Lonepair 1 an einem der externen Te-Atome und die Bi-Te-Antibindung des zentralen Moleküls dar und Darstellung (b) zeigt die Bi-Te-Antibindung des zentralen Moleküls mit dem zweiten Lonepair an einem der externen Te-Atome.	117
4.43	Darstellung der Te Lonepairs (Lonepair 1 in Darstellung (a) und Lonepair 2 in Darstellung (b)) am externen Molekül und einer der Bi-H Antibindungen am Zentralkmolekül.	117
4.44	Darstellung der Te Lonepairs (Lonepair 1 in Darstellung (a) und Lonepair 2 in Darstellung (b)) am externen Molekül und der anderen Bi-H Antibindung am Zentralkmolekül.	118
4.45	Verlauf der Stabilisierungsenergie des ersten, s-Orbital ähnlichen Lonepair am Te-Atom des externen Moleküls mit dem antibindenden Orbital der Bi-Te-Bindung am Zentralkmolekül in Abhängigkeit des Bi-Te-Bindungswinkels.	120
4.46	Verlauf der Stabilisierungsenergie des zweiten, p-Orbital ähnlichen Lonepair am Te-Atom des externen Moleküls mit dem antibindenden Orbital der Bi-Te-Bindung am Zentralkmolekül in Abhängigkeit des Bi-Te-Bindungswinkels.	121
4.47	Darstellung der Winkelabhängigkeit der Orbitalbesetzung des antibindenden Orbitals der Bi-Te-Bindung am Zentralkmolekül.	122
4.48	Darstellung der Winkelabhängigkeit der Orbitalbesetzung des Lonepair 1 am Te-Atom des externen Moleküls.	123
4.49	Darstellung der Winkelabhängigkeit der Orbitalbesetzung des Lonepair 2 am Te-Atom des externen Moleküls.	124
4.50	Darstellung der Winkelabhängigkeit der Gesamtladung des Zentralkmoleküls im Trimer Down des TeBi ₂ H ₄	125
4.51	Verdeutlichung des Te-Te-Te Winkels innerhalb der untersuchten Ausschnitte.	125
4.52	Zusammenfassung der Ergebnisse der DFT-SAPT-Rechnung am Trimer Up des TeBi ₂ H ₄	127
4.53	Darstellung der Lonepairs 1 (a) und 2 (b) am Te-Atom des Zentralkmoleküls, sowie der Bi-Te-Antibindung am Zentralkmolekül des Trimer Up.	129

4.54	Darstellung des bindenden Orbitals der Bi-Te-Bindung am Zentralmolekül, sowie den antibindenden Orbitalen der Bi-Te-Bindung der externen Moleküle im Trimer Up.	130
4.55	Darstellung des Lonepair 1 am Te Atom des externen Moleküls und der Bi-Te Antibindung am Zentralmolekül des Trimer Up.	131
4.56	Untersuchte intermolekulare Abstände im Trimer Down und im Trimer Up des TeBi_2H_4	133
4.57	Graphische Darstellung der Ergebnisse der DFT-SAPT-Rechnung am Trimer Down für verschiedene intermolekulare Abstände.	135
4.58	Graphische Darstellung der Ergebnisse der DFT-SAPT-Rechnung am Trimer Up für verschiedene intermolekulare Abstände.	136
4.59	Darstellung des Verlaufs der Gesamtenergie der DFT-SAPT-Rechnungen für das Trimer Down und das Trimer Up.	137
4.60	Darstellung des kubischen Splines für den Energieverlauf der Gesamtenergie aus den DFT-SAPT-Rechnungen am Trimer Down.	138
4.61	Darstellung des kubischen Splines für den Energieverlauf der Gesamtenergie aus den DFT-SAPT-Rechnungen am Trimer Up.	139
4.62	Verhalten des Bi-Te-Bi-Bindungswinkels am Zentralmolekül des Trimer Down für verschiedene intermolekulare Abstände.	140
4.63	Verhalten des Bi-Te Bindungsabstands am Zentralmolekül des Trimer Down für verschiedene intermolekulare Abstände.	141
4.64	Verhalten des Bi-Bi Abstands am Zentralmolekül des Trimer Down für verschiedene intermolekulare Abstände.	142
4.65	Grafische Darstellung der Ladungen das Te-Atoms und der BiH_2 -Gruppe, am Zentralmolekül, sowie dessen Gesamtladung für verschiedene intermolekulare Abstände im Trimer Down.	144
4.66	Verhalten des Bi-Te-Bi-Bindungswinkels am Zentralmolekül des Trimer Up für verschiedene intermolekulare Abstände.	146
4.67	Verhalten des Bi-Te-Bindungsabstands am Zentralmolekül des Trimer Up für verschiedene intermolekulare Abstände.	147
4.68	Verhalten des Bi-Bi-Abstands am Zentralmolekül des Trimer Up für verschiedene intermolekulare Abstände.	147
4.69	Graphische Darstellung der Ladungen das Te-Atoms und der BiH_2 -Gruppe, am Zentralmolekül, sowie dessen Gesamtladung für verschiedene intermolekulare Abstände im Trimer Up.	149
4.70	Verlauf der SCS-MP2-Energien für verschiedene intermolekulare Abstände im Trimer Up	150
4.71	Verlauf der SCS-MP2-Energien für verschiedene intermolekulare Abstände im Trimer Down	150
4.72	Ausschnitt aus der Kristallstruktur des TeBi_2Et_4 . Dieser Ausschnitt entspricht dem Trimer Down.	152
4.73	Zusammenfassung der DFT-SAPT-Ergebnisse für das Trimer Down der Ethylverbindung.	154
4.74	Graphische Unterstützung für die Zuordnung der genannten Atomladungen im Trimer Down der Ethylverbindung.	155
4.75	Graphische Unterstützung zur Erläuterung verschiedener Molekülpaare der durchgeführten DFT-SAPT-Analysen für die externen Moleküle. . .	160

4.76	DFT-SAPT-Beiträge zur Interaktion zwischen den beiden oberen Molekülen des Pentamers der Ethylverbindung (Up-Up).	162
4.77	DFT-SAPT-Beiträge zur Interaktion zwischen den beiden unteren Molekülen des Pentamers der Ethylverbindung (Down-Down).	162
4.78	DFT-SAPT-Beiträge zur Interaktion zwischen einem oberen und einem unteren Molekül des Pentamers der Ethylverbindung (Up-Down 1).	163
4.79	DFT-SAPT-Beiträge zur Interaktion zwischen einem oberen und einem unteren Molekül des Pentamers der Ethylverbindung (Up-Down 2).	163
4.80	Darstellung der untersuchten Elemente im Periodensystem.	164
4.81	Anteile der verschiedenen Schalen am C_6 Koeffizienten für Elemente der Gruppe 11.	168
4.82	Anteile der verschiedenen Schalen am C_6 Koeffizienten für Elemente der Gruppe 12.	169
4.83	Anteile der verschiedenen Schalen am C_6 Koeffizienten für Elemente der Gruppe 13.	170
4.84	Anteile der verschiedenen Schalen am C_6 Koeffizienten für Elemente der Gruppe 14.	171
4.85	Anteile der verschiedenen Schalen am C_6 Koeffizienten für Elemente der Gruppe 15.	172
4.86	Anteile der verschiedenen Schalen am C_6 Koeffizienten für Elemente der Gruppe 16.	173
4.87	Visualisierung der absoluten C_6 Koeffizienten der untersuchten Elemente. Oben aus den reinen Elementen, unten aus den Hydriden.	176
4.88	Verdeutlichung der Tendenz bezüglich des Anteils der d-Elektronen am C_6 Koeffizienten innerhalb der Hauptgruppen.	177
6.1	Änderung des Bi-M-Bi Bindungswinkels der drei untersuchten Verbindungen bei Veränderung der Kernladung auf dem Zentralatom	211
6.2	Änderung des Bi-M Bindungsabstands der drei untersuchten Verbindungen bei Veränderung der Kernladung auf dem Zentralatom	212
6.3	Änderung des Bi-Bi Abstands der drei untersuchten Verbindungen bei Veränderung der Kernladung auf dem Zentralatom	212
6.4	Bi-M-Bi Bindungswinkel der Te und Se Verbindung für fixierte Bi-M Bindungsabstände bei Veränderung der Kernladung des Zentralatoms.	213
6.5	Bi-Bi Abstände der Te und Se Verbindung für fixierte Bi-M Bindungsabstände bei Veränderung der Kernladung des Zentralatoms.	213
6.6	Veränderung des Bi-Te-Bi-Bindungswinkels bei gleichzeitiger Variation der Kernladung auf dem Te- und den Bi-Atomen im $\text{Te}(\text{BiH}_2)_2$	214
6.7	Veränderung des Bi-Te-Bindungsabstands bei gleichzeitiger Variation der Kernladung auf dem Te- und den Bi-Atomen im $\text{Te}(\text{BiH}_2)_2$	214
6.8	Veränderung des Bi-Bi-Abstands bei gleichzeitiger Variation der Kernladung auf dem Te- und den Bi-Atomen im $\text{Te}(\text{BiH}_2)_2$	215
6.9	Veränderung des Bi-Si-Bi-Bindungswinkels bei gleichzeitiger Variation der Kernladung auf dem Si- und den Bi-Atomen im $\text{H}_2\text{Si}(\text{BiH}_2)_2$	215
6.10	Veränderung des Bi-Si-Bindungsabstands bei gleichzeitiger Variation der Kernladung auf dem Si- und den Bi-Atomen im $\text{H}_2\text{Si}(\text{BiH}_2)_2$	216
6.11	Veränderung des Bi-Bi-Abstands bei gleichzeitiger Variation der Kernladung auf dem Si- und den Bi-Atomen im $\text{H}_2\text{Si}(\text{BiH}_2)_2$	216

Tabellenverzeichnis

4.1	Kombinationen der Basissätze und der Korrelation der d-Elektronen. . .	56
4.2	Abstände der Datenpunkte für die Parameter Bi-Te und Bi-Te-Bi. . . .	56
4.3	Berechnete Bi-Te-Bi-Bindungswinkel aus den Potentialflächen der CCSD(T)- und SCS-MP2-Rechnungen. Dabei wurden die Basissätze und die Kor- relation der d-Elektronen variiert.	57
4.4	Berechnete Bi-Te-Bindungsabstände aus den Potentialflächen der CCSD(T)- und SCS-MP2-Rechnungen. Dabei wurden die Basissätze und die Kor- relation der d-Elektronen variiert.	57
4.5	Berechnete Bi-Bi-Abstände aus den Ergebnissen der CCSD(T)- und SCS-MP2-Rechnungen für die gewählten Parameter Bi-Te-Bi und Bi- Te. Dabei wurden die Basissätze und die Korrelation der d-Elektronen variiert.	58
4.6	Mittelwerte für die Strukturparameter der verschiedenen Methoden im Basissatzlimit der Te-Verbindung für nicht-korrelierte d-Elektronen der äußeren Schale und die daraus abgeleiteten Abweichungen.	58
4.7	Berechnete Bi-Se-Bi-Bindungswinkel für die unterschiedlichen Basissätze aug-cc-pwCVXZ und aug-cc-pVXZ und die unterschiedliche Korrelation der d-Elektronen unter Verwendung der CCSD(T)- und der SCS-MP2- Methode.	61
4.8	Berechnete Bi-Se-Bindungsabstände für die unterschiedlichen Basissätze aug-cc-pwCVXZ und aug-cc-pVXZ und die unterschiedliche Korrelation der d-Elektronen unter Verwendung der CCSD(T)- und der SCS-MP2- Methode.	61
4.9	Berechnete Bi-Bi-Abstände der Se Verbindung für die unterschiedlichen Basissätze aug-cc-pwCVXZ und aug-cc-pVXZ und die unterschiedliche Korrelation der d-Elektronen unter Verwendung der CCSD(T)- und der SCS-MP2-Methode.	61
4.10	Mittelwerte für die Strukturparameter der verschiedenen Methoden im Basissatzlimit der Se-Verbindung für nicht-korrelierte d-Elektronen der äußeren Schale und die daraus abgeleiteten Abweichungen.	62
4.11	Berechnete Bi-Si-Bi Bindungswinkel für die unterschiedlichen Basissätze aug-cc-pwCVXZ und aug-cc-pVXZ und die unterschiedliche Korrelation der d-Elektronen unter Verwendung der CCSD(T)- und der SCS-MP2- Methode.	62
4.12	Berechnete Bi-Si Bindungsabstände für die unterschiedlichen Basissätze aug-cc-pwCVXZ und aug-cc-pVXZ und die unterschiedliche Korrelation der d-Elektronen unter Verwendung der CCSD(T)- und der SCS-MP2- Methode.	63

4.13	Berechnete Bi-Bi Abstände der Si Verbindung für die unterschiedlichen Basissätze aug-cc-pwCVXZ und aug-cc-pVXZ und die unterschiedliche Korrelation der d-Elektronen unter Verwendung der CCSD(T)- und der SCS-MP2-Methode.	63
4.14	Mittelwerte für die Strukturparameter der verschiedenen Methoden im Basissatzlimit der Si-Verbindung für nicht-korrelierte d-Elektronen der äußeren Schale und die daraus abgeleiteten Abweichungen.	63
4.15	Effekt der Korrelation der d-Elektronen der äußeren d-Schale für das Monomer des Systems TeBi ₂ H ₄	64
4.16	Effekt der Korrelation der d-Elektronen der äußeren d-Schale für das Monomer des Systems SeBi ₂ H ₄	65
4.17	Effekt der Korrelation der d-Elektronen der äußeren d-Schale für das Monomer des Systems H ₂ SiBi ₂ H ₄	65
4.18	Parameter, die zur Berechnung der empirischen Bi-M-Abstände in das Modell von Shoemaker und Stevenson eingesetzt wurden.	69
4.19	Atomladungen des TeBi ₂ H ₄ mittels NPA-Analyse auf DFT- und HF-Niveau.	70
4.20	Atomladungen des SeBi ₂ H ₄ mittels NPA-Analyse auf DFT- und HF-Niveau.	70
4.21	Atomladungen des H ₂ SiBi ₂ H ₄ mittels NPA-Analyse auf DFT- und HF-Niveau.	71
4.22	Veränderte Bindungsparameter und Atomladungen (s. Text) von TeBi ₂ H ₄ nach Veränderung der Kernladung des Te-Atoms.	72
4.23	Veränderte Bindungsparameter und Atomladungen (s. Text) von SeBi ₂ H ₄ nach Veränderung der Kernladung des Se-Atoms.	74
4.24	Veränderte Bindungsparameter und Atomladungen (s. Text) von H ₂ SiBi ₂ H ₄ nach Veränderung der Kernladung des Si-Atoms.	75
4.25	Veränderte Bindungsparameter und Atomladungen von TeBi ₂ H ₄ nach Veränderung der Kernladung des Te-Atoms. Die Bi-Te-Bindung wurde dabei auf einen Wert von 2.836 Å fixiert.	77
4.26	Veränderte Bindungsparameter und Atomladungen von H ₂ SiBi ₂ H ₄ nach Veränderung der Kernladung des Si-Atoms. Die Bi-Si-Bindung wurde dabei auf einen Wert von 2.678 Å fixiert.	78
4.27	Veränderte Bindungsparameter und Atomladungen von TeBi ₂ H ₄ nach Veränderung der Kernladung auf den Te- und Bi-Atomen.	80
4.28	Veränderte Bindungsparameter und Atomladungen von H ₂ SiBi ₂ H ₄ nach Veränderung der Kernladung auf den Si und Bi Atomen.	81
4.29	Dipolpolarisierbarkeiten eines Te-Atoms bei verschiedenen Kernladungen.	83
4.30	Dipolpolarisierbarkeiten eines Se-Atoms bei verschiedenen Kernladungen.	83
4.31	Dipolpolarisierbarkeiten eines Si-Atoms bei verschiedenen Kernladungen.	84
4.32	Dipolpolarisierbarkeiten eines Bi-Atoms bei verschiedenen Kernladungen.	84
4.33	Dipolpolarisierbarkeiten eines Ar-Atoms bei verschiedenen Kernladungen.	87
4.34	Dipolpolarisierbarkeiten eines Xe-Atoms bei verschiedenen Kernladungen.	87
4.35	Erklärung der unterschiedlichen Rechnungen an den Trimeren.	92
4.36	Ergebnisse der DFT-D3-Rechnung am Trimer Up unter Verwendung des def2-TZVPP-Basissatzes.	92
4.37	Ergebnisse der DFT-D3-Rechnung am Trimer Up unter Verwendung des aug-cc-pwCVTZ-Basissatzes.	94

4.38	Ergebnisse der DFT-Rechnung am Trimer Up unter Verwendung des aug-cc-pwCVTZ-Basissatzes.	94
4.39	Ergebnisse der SCS-MP2-Rechnung mit korrelierten d-Elektronen der äußeren Schale am Trimer Up unter Verwendung des aug-cc-pwCVTZ-Basissatzes.	95
4.40	Ergebnisse der SCS-MP2-Rechnung mit eingefrorenen d-Elektronen der äußeren Schale am Trimer Up unter Verwendung des aug-cc-pVTZ-Basissatzes.	96
4.41	Ergebnisse der HF-Rechnung am Trimer Up unter Verwendung des aug-cc-pwCVTZ-Basissatzes.	97
4.42	Ergebnisse der DFT-D3-Rechnung am Trimer Down unter Verwendung des def2-TZVPP-Basissatzes.	98
4.43	Ergebnisse der DFT-D3-Rechnung am Trimer Down unter Verwendung des aug-cc-pwCVTZ-Basissatzes.	98
4.44	Ergebnisse der DFT-Rechnung am Trimer Down unter Verwendung des aug-cc-pwCVTZ-Basissatzes.	99
4.45	Ergebnisse der SCS-MP2-Rechnung mit korrelierten d-Elektronen der äußeren Schale am Trimer Down unter Verwendung des aug-cc-pwCVTZ-Basissatzes.	100
4.46	Ergebnisse der SCS-MP2 Rechnung mit eingefrorenen d-Elektronen der äußeren Schale am Trimer Down unter Verwendung des aug-cc-pVTZ Basissatzes.	102
4.47	Ergebnisse der HF-Rechnung am Trimer Down unter Verwendung des aug-cc-pwCVTZ-Basissatzes.	103
4.48	Ergebnisse der DFT-D3-Rechnung am Pentamer unter Verwendung des def2-TZVPP-Basissatzes.	103
4.49	Ergebnisse der DFT-D3-Rechnung am Pentamer unter Verwendung des aug-cc-pwCVTZ-Basissatzes.	105
4.50	Ergebnisse der DFT-Rechnung am Pentamer unter Verwendung des aug-cc-pwCVTZ-Basissatzes.	105
4.51	Ergebnisse der SCS-MP2-Rechnung mit korrelierten d-Elektronen der äußeren Schale am Pentamer unter Verwendung des aug-cc-pwCVTZ-Basissatzes.	105
4.52	Ergebnisse der SCS-MP2-Rechnung mit eingefrorenen d-Elektronen der äußeren Schale am Pentamer unter Verwendung des aug-cc-pVTZ-Basissatzes.	107
4.53	Ergebnisse der HF-Rechnung am Pentamer unter Verwendung des aug-cc-pwCVTZ-Basissatzes.	107
4.54	Ergebnisse der LED-Analyse für die Wechselwirkung zwischen Te-Atom und BiH ₂ -Gruppen.	110
4.55	Ergebnisse der LED-Analyse für die Wechselwirkung zwischen den BiH ₂ -Gruppen.	111
4.56	Ergebnisse der LED-Analyse für die Wechselwirkung zwischen den Te- und Bi-Atomen sowie zwischen den Bi-Atomen bei weiterer Zerlegung. .	111
4.57	Ergebnisse der LED-Analyse für die Wechselwirkung zwischen den Te-, Bi- und den Wasserstoffatomen bei weiterer Zerlegung.	112
4.58	Ergebnisse der DFT-SAPT-Rechnung für das Trimer Down des TeBi ₂ H ₄ zwischen zentralem und externen Molekül.	112

4.59	Ergebnisse der LED-Rechnung für die Wechselwirkung zwischen Zentralmolekül und externen Molekül im Trimer Down des TeBi_2H_4	114
4.60	Ergebnisse der NBO Analyse zur Bestimmung der Ladungssituation, den Orbitalbesetzungen und der Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen im Trimer Down.	116
4.61	Winkelabhängige Stabilisierungsenergien für die Wechselwirkungen der Te Lonepairs der externen Moleküle mit den antibindenden Orbitalen der Bi-Te Bindung am Zentralmolekül.	119
4.62	Winkelabhängige Orbitalbesetzungszahlen für die relevanten Orbitale der Wechselwirkung zwischen externen und zentralem Molekül.	121
4.63	Winkelabhängige Gesamtladung des zentralen und des externen Moleküls im Trimer Down des TeBi_2H_4	124
4.64	Ergebnisse der DFT-SAPT-Rechnung für das Trimer Up des TeBi_2H_4 zwischen zentralem und externen Molekül.	126
4.65	Ergebnisse der LED-Rechnung für die Wechselwirkung zwischen Zentralmolekül und externen Molekül im Trimer Up des TeBi_2H_4	127
4.66	Ergebnisse der NBO-Analyse zur Bestimmung der Ladungssituation, den Orbitalbesetzungen und der Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen im Trimer Up.	128
4.67	Vergleich verschiedener Orbitalbesetzungszahlen der Moleküle im Trimer Up und dem entsprechenden Monomer.	130
4.68	Stabilisierungsenergien für weitere Wechselwirkungen innerhalb der Moleküle des Trimer Up.	131
4.69	Ergebnisse der DFT-SAPT-Rechnung am Trimer Down für verschiedene intermolekulare Abstände.	134
4.70	Ergebnisse der DFT-SAPT-Rechnung am Trimer Up für verschiedene intermolekulare Abstände.	135
4.71	Aufführung der Strukturparameter, die sich aus den SCS-MP2-Rechnungen am Trimer Down für verschiedene intermolekulare Abstände ergeben.	139
4.72	Ergebnisse der NBO-Analysen für verschiedene intermolekulare Abstände im Trimer Down im Hinblick auf Atom- und Gruppenladungen.	143
4.73	Ergebnisse der NBO-Analysen für verschiedene intermolekulare Abstände im Trimer Down im Hinblick auf Orbitalbesetzungszahlen ausgewählter Orbitale.	143
4.74	Ergebnisse der NBO-Analysen für verschiedene intermolekulare Abstände im Trimer Down im Hinblick auf ausgewählte Stabilisierungsenergien und Molekülladungen.	144
4.75	Aufführung der Strukturparameter, die sich aus den SCS-MP2-Rechnungen am Trimer Up für verschiedene intermolekulare Abstände ergeben.	145
4.76	Ergebnisse der NBO-Analysen für verschiedene intermolekulare Abstände im Trimer Up im Hinblick auf Atom- und Gruppenladungen.	148
4.77	Ergebnisse der NBO Analysen für verschiedene intermolekulare Abstände im Trimer Up im Hinblick auf Orbitalbesetzungszahlen ausgewählter Orbitale.	148
4.78	Ergebnisse der NBO-Analysen für verschiedene intermolekulare Abstände im Trimer Up im Hinblick auf ausgewählte Stabilisierungsenergien und Molekülladungen.	148

4.79	Zahlenwerte der SCS-MP2-Energien für verschiedene intermolekulare Abstände im Trimer Up.	151
4.80	Zahlenwerte der SCS-MP2-Energien für verschiedene intermolekulare Abstände im Trimer Down.	151
4.81	Ergebnisse der DFT-SAPT-Rechnung am Trimer Down der Ethylverbindung.	153
4.82	Verschiedene Ergebnisse aus der NBO-Rechnung am Trimer Down der Ethylverbindung. Betrachtet werden die Molekülladung, die Besetzungszahlen wichtiger Orbitale und die Stabilisierungsenergien deren Wechselwirkungen.	153
4.83	Ausgewählte Atomladungen aus der NBO-Rechnung am Trimer Down der Ethylverbindung. Zum Vergleich wurden die Ergebnisse der Hydridverbindung ebenfalls aufgeführt.	155
4.84	Weitere Orbitalbesetzungen und Stabilisierungsenergien aus der NBO Analyse des Trimer Down der Ethylverbindung.	156
4.85	Vergleich der Orbitalcharaktere für die Lonepairs am Te-Atom des Zentralmoleküls im Trimer Up und im Trimer Down der Ethylverbindung.	157
4.86	Verschiedene Ergebnisse aus der NBO-Rechnung am Trimer Up der Ethylverbindung. Betrachtet werden die Molekülladung, die Besetzungszahlen wichtiger Orbitale und die Stabilisierungsenergien deren Wechselwirkungen.	157
4.87	Weitere Orbitalbesetzungen und Stabilisierungsenergien aus der NBO-Analyse des Trimer Up der Ethylverbindung.	158
4.88	Verschiedene Ergebnisse aus der NBO-Rechnung am Pentamer der Ethylverbindung. Betrachtet werden die Molekülladung, die Besetzungszahlen wichtiger Orbitale und die Stabilisierungsenergien deren Wechselwirkungen.	159
4.89	Ergebnisse der DFT-SAPT-Rechnungen zu den Interaktionen zwischen verschiedenen externen Molekülen im Pentamer der Ethylverbindung.	161
4.90	Erklärung der Bindungsschemen nach der 18 Elektronen Regel für die Hydride und die Anteile der Dipolpolarisierbarkeit von H_2 der von den Dipolpolarisierbarkeiten der Hydride abgezogen wird, um die der reinen Metalle anzunähern.	165
4.91	Erläuterung der verwendeten Kationen für die einzelnen Gruppen, die die Elemente ohne Valenz-Elektronen und ohne d-Elektronen der äußeren Schale nähern sollen.	165
6.1	In Terme zerlegte C_6 Koeffizienten der Elemente der Gruppe 11. Es wurden jeweils immer die Werte für einzelne Atumpaare angenähert.	218
6.2	In Terme zerlegte C_6 Koeffizienten der Elemente der Gruppe 12. Es wurden jeweils immer die Werte für einzelne Atumpaare angenähert.	218
6.3	In Terme zerlegte C_6 Koeffizienten der Elemente der Gruppe 13. Es wurden jeweils immer die Werte für einzelne Atumpaare angenähert.	218
6.4	In Terme zerlegte C_6 Koeffizienten der Elemente der Gruppe 14. Es wurden jeweils immer die Werte für einzelne Atumpaare angenähert.	219
6.5	In Terme zerlegte C_6 Koeffizienten der Elemente der Gruppe 15. Es wurden jeweils immer die Werte für einzelne Atumpaare angenähert.	219

6.6 In Terme zerlegte C_6 Koeffizienten der Elemente der Gruppe 16. Es wurden jeweils immer die Werte für einzelne Atompaare angenähert. . . 219

1 Einleitung

Viele Fragestellungen der modernen Chemie vereinen unterschiedliche Teilgebiete und Forschungsschwerpunkte, so dass die Zusammenarbeit zwischen Naturwissenschaftlern zunehmend wichtiger wird. Die Synthese von Molekülkristallen zählt zu den Forschungsgebieten, bei denen die Beschreibung der Kristallstrukturen durch quantenchemische Modelle von großer Wichtigkeit sein kann, um vorliegende Wechselwirkungen zu charakterisieren, oder Strukturparameter ähnlicher Systeme vorherzusagen. Lange Zeit war es jedoch unmöglich, zuverlässige Vorhersagen über die Kristallstrukturen von Molekülkristallen im Rahmen theoretischer Modelle zu treffen, da die intermolekularen Wechselwirkungen aufgrund ihrer geringen Stärke meist schwer zu quantifizieren sind. Ebenso ergeben sich Probleme durch polymorphe Kristallstrukturen ein und desselben Moleküls, die den benötigten Rechenaufwand erhöhen und eine Beschreibung des Systems erschweren. Eine weitere Schwierigkeit liegt in der Charakterisierung subtiler Wechselspiele zwischen inter- und intramolekularen Wechselwirkungen. Inzwischen bleibt die Vorhersage von Kristallstrukturen durch die Entwicklung und Verbesserung quantenchemischer Methoden jedoch nicht mehr erfolglos^[2] und ermöglicht dadurch die Unterstützung anorganischer und organischer Chemiker bei der Strukturaufklärung von Molekülkristallen.^[3]

Die Verwendung von Kristallstrukturdaten zur Bestimmung molekularer Bindungslängen und -winkel ist heutzutage eine der Standardmethoden, weshalb im Falle metallorganischer Verbindungen des Typs $Y(ER_2)_2$ (mit $Y = \text{Se, Te}$ und $E = \text{Sb, Bi}$) ebenfalls auf Kristallstrukturdaten zur Strukturbeschreibung zurückgegriffen wurde.^{[4] [5] [6] [7]} Dabei wurde für die Verbindung $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$ ein auffallend kleiner Bi-Te-Bi-Bindungswinkel von 86.6° beobachtet. Eine ähnliche Beobachtung im Hinblick auf den Bi-Te-Bi-Bindungswinkel beschreiben Breuning et al. für das System $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH})_2\text{Bi}_2\text{Te}$ ^[8] bei dem der entsprechende Winkel 88.0° beträgt. Diese Beobachtung entspricht zunächst nicht den Erwartungen, da die Bi-Te-Bindungen unter Beteiligung nicht-hybridisierter p-Orbitale des Te-Atoms zustande kommen sollten und demnach ein Bindungswinkel von 90° zu erwarten wäre. In der Veröffentlichung von Haack, Schulz und Jansen^[1] wurde infolgedessen untersucht, ob eventuelle attraktive Wechselwirkungen zwischen den beiden Bi-Atomen in der Verbindung $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$ für den Bindungswinkel von unter 90° verantwortlich sind. Hierbei wurde der Fokus auf intramolekulare Dispersionswechselwirkungen zwischen den benachbarten Bi-Atomen gelegt. In diesem Rahmen wurde ein besonderes Augenmerk auf den Beitrag der Elektronen der voll besetzten d-Schale unter der Valenzschale der Bi-Atome zu den vermuteten Dispersionswechselwirkungen gelegt. Der Anlass für diese Untersuchung war die Beobachtung des Einflusses der d-Schalen-Elektronen auf die Dispersionswechselwirkungen für das Element Gold durch Pyykkö.^{[9] [10] [11] [12]} Da Bismut und Gold in der gleichen Periode im Periodensystem der Elemente zu finden sind ist eine Beteiligung der d-Schale für das Bi-Atom ebenfalls nicht ausgeschlossen.^[9]

1 Einleitung

Bei den genannten quantenchemischen Untersuchungen^[1] ergaben sich Bi-Te-Bi-Bindungswinkel, die von den entsprechenden Kristallstrukturdaten noch recht weit abweichen (etwa um 4-5 °). Neben dem größeren Bi-Te-Bi-Bindungswinkel ergab sich zudem ein signifikant kleinerer Bi-Te-Abstand für die berechneten Moleküle im Vergleich zur Kristallstruktur. Diese Beobachtungen dienen als Grundlage für das vorliegende Promotionsthema, bei dem zunächst die Verbesserung des Rechenlevels und dessen Einfluss auf die Strukturparameter (und dabei insbesondere auf den Bi-Te-Bi-Bindungswinkel und den Bi-Te-Abstand) im Vordergrund stand.

Der Hauptteil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Beschreibung der Strukturparameter des Systems $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$, bei der sich herausstellen wird, dass die Nachbarmoleküle einen erheblichen Einfluss auf die strukturellen Parameter eines Moleküls im Kristall haben (vgl. Abbildung 1.1). Die intramolekularen Wechselwirkungen der Bi-Atome sind ebenfalls Teil der Forschungsfrage und werden, ebenso wie die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Nachbarmolekülen, untersucht und charakterisiert (vgl. ebenfalls Abbildung 1.1).

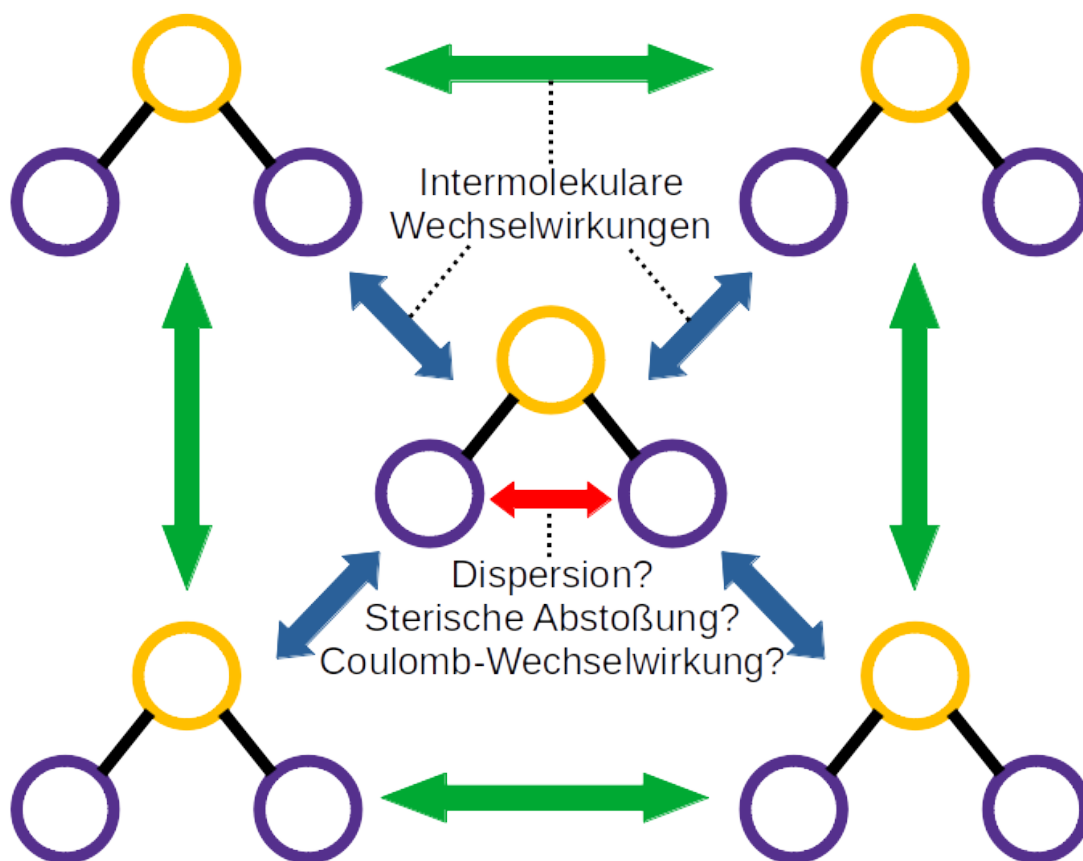


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Anordnung verschiedener Moleküle im Kristall der Verbindung $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$. Gezeigt werden die intermolekularen Wechselwirkungen eines zentralen Moleküls mit seinen Nachbarn (blau), die intermolekularen Wechselwirkungen der Nachbarmoleküle untereinander (grün) und die intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den Bi-Atomen innerhalb der Moleküle (rot).

Darüber hinaus wurde in dieser Arbeit auch eine möglichst direkte Quantifizierung des Einflusses der äußersten d-Schale verschiedener Atome auf Dispersionswechselwirkungen angestrebt, da sich bisherige Arbeiten dazu auf die Beobachtung allgemeiner struktureller und energetischer Veränderungen durch Berücksichtigung, bzw. Weglassen der Elektronenkorrelation der entsprechenden d-Elektronen beschränkt haben. Eine solche Beschreibung erweist sich als schwierig, da zu diesen Korrelationseffekten vermutlich nicht nur die Dispersionswechselwirkungen als langreichweitiger Anteil beitragen, sondern weitere Wechselwirkungen hinzukommen. Zur quantitativen Untersuchung der Dispersionswechselwirkungen wurden im Rahmen dieser Arbeit daher direkt Dispersionskoeffizienten für die schweren Atome der Gruppen 11 - 17 mittels dynamischer Polarisierbarkeiten berechnet und in Beiträge diverser Schalen aufgeteilt (vgl. Abbildung 1.2).

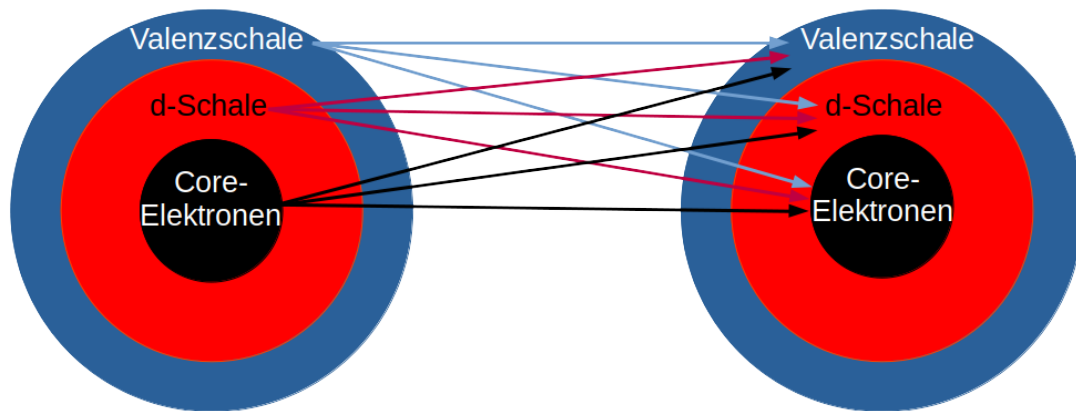


Abbildung 1.2: Aufteilung der Beiträge verschiedener Schalen an den Dispersionskoeffizienten für homoatomare Systeme. Aus Gründen der Übersicht wurden die Einflüsse jeweils nur in eine Richtung durch Pfeile dargestellt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Schrödingergleichung

Das im Jahre 1926 von Erwin Schrödinger gefundene Analogon der Hamiltonschen Bewegungsgleichung für die zeitliche Entwicklung von Zustandsvektoren wird allgemein als zeitabhängige Schrödingergleichung (SGL) bezeichnet und lautet für ein Teilchen in einem externen (zeitabhängigen) Potential $V(\vec{r},t)$:^{[13][14]}

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r},t) + V(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) \quad (2.1)$$

Hierbei beschreibt m die Masse des Teilchens, \hbar die Planck Konstante und $\Psi(\vec{r},t)$ die (zeitabhängige) Wellenfunktion. Für diese Wellenfunktion beschreibt der Ausdruck $|\Psi(\vec{r},t)|^2 d\vec{r}$ die Wahrscheinlichkeit das entsprechende Teilchen in einem Raumelement $d\vec{r}$ um die Position \vec{r} zu einem Zeitpunkt t anzutreffen.^[14] Der Ausdruck ∇^2 ist der Laplace-Operator und kann in kartesischen Koordinaten wie folgt geschrieben werden:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.2)$$

Betrachtet man die linke Seite der Gleichung 2.1 ist zu erkennen, dass sie umgeschrieben werden kann in:^[14]

$$\hat{H}\Psi(\vec{r},t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) \quad (2.3)$$

mit

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r},t) \quad (2.4)$$

Dabei ist \hat{H} der Hamiltonoperator. Für den Fall, dass ein statisches (also zeitunabhängiges) Potential vorliegt, also $V(\vec{r},t) = V(\vec{r})$, kann die zeitunabhängige Schrödingergleichung aus 2.1 hergeleitet werden. Dazu bedient man sich der Form stationärer Wellenfunktionen $\Psi(\vec{r},t) = \Psi(\vec{r}) \cdot A(t)$, die zu verschiedenen Zeitpunkten durch Skalierung ineinander überführt werden können.^[14] Ein Resultat daraus ist, dass die zeitliche Entwicklung eines geschlossenen quantenmechanischen Systems mit zeitunabhängigem Hamiltonoperator \hat{H} gegeben ist durch:^[13]

$$\Psi(\vec{r},t) = \Psi(\vec{r}) \cdot \exp(-itE/\hbar) \quad (2.5)$$

Hierbei stellt $\Psi(\vec{r})$ eine Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (2.6)$$

dar. E ist entsprechend ein Eigenwert zu \hat{H} und der Eigenvektor $\Psi(\vec{r})$ stellt einen stationären Zustand des Systems dar.^[13] Für quantenchemische Systeme wird $\Psi(\vec{r})$ oftmals als Wellenfunktion bezeichnet. Sie enthält die Ortskoordinaten aller Teilchen (und für den zeitabhängigen Fall zusätzlich die Zeit) und kann reellwertig oder komplex sein.^[15] Für quantenmechanische Systeme gibt es spezielle Randbedingungen, die eine Wellenfunktion erfüllen muss. Wellenfunktionen müssen eindeutig, stetig und normierbar sein.^{[16] [17] [18]}

2.2 Hartree-Fock-Methode

Eine zentrale Rolle darin, Lösungen für die Schrödingergleichung zu finden, die auch für Systeme mit mehreren Elektronen gelten, spielt die Hartree-Fock-(HF)-Methode. Sie liefert dabei nicht nur eine einfache Möglichkeit, durch geeignete Näherungen Mehrelektronensysteme zu beschreiben, sondern bildet ebenfalls die Grundlage für präzisere Methoden.^[19] Die für die HF-Methode zugrundeliegende Wellenfunktion soll dabei das Orbitalbild, welches bereits in der Hartree-Näherung auftritt, beibehalten und gleichzeitig die Antisymmetrieanforderung erfüllen. Diese ist ein fundamentales Prinzip der Quantentheorie und bedeutet, dass die Elektronen einer Wellenfunktion ununterscheidbar sein müssen.^[20] Im Hartree-Fock-Formalismus sind solche Wellenfunktionen als Determinanten formuliert und haben die folgende Form:

$$\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{x}_1) & \Psi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \Psi_N(\vec{x}_1) \\ \Psi_1(\vec{x}_2) & \Psi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \Psi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(\vec{x}_N) & \Psi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \Psi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

Der Faktor $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ vor der Determinante dient zur Normierung. Diese Determinante wird auch als Slater-Determinante bezeichnet und stellt die Wellenfunktion der Hartree-Fock-Näherung dar.^[20] Eine der Näherungen, die in der HF-Methode (sowie darauf aufbauenden Korrelationsmethoden und der Dichtefunktionaltheorie) benutzt werden, ist die Born-Oppenheimer-Näherung. Hierbei werden die Positionen der Atomkerne als fixiert angesehen, weshalb die Bewegung der Elektronen vereinfacht beschrieben werden kann. Zur Verdeutlichung wird hier der Hamiltonoperator für ein System aus mehreren Kernen und Elektronen (in atomaren Einheiten $\hbar = m_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$) gezeigt:^[21]

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^M \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.8)$$

Hierbei sind R_A und r_i die Positionsvektoren der Kerne und Elektronen, M_A das Verhältnis aus Masse des Kerns A und der Masse eines Elektrons und Z_A die Ordnungszahl des Kerns A . Der erste Term beschreibt den Operator der kinetischen Energie der Elektronen, während der zweite Term den Operator der kinetischen Energie der

Kerne ausdrückt. Der dritte Term stellt die Coulombanziehung zwischen Elektronen und Kernen dar. Die Terme vier und fünf repräsentieren die Abstoßung zwischen den Elektronen sowie die Abstoßung zwischen den Kernen. Beachtet man nun die Born-Oppenheimer-Näherung kann der zweite Term weggelassen werden, da die Kerne als bewegungslos angesehen werden, während der letzte Term nur noch als Konstante auftritt.^{[21][22]} Nun kann der elektronische Hamiltonoperator definiert werden als:

$$H_{elec} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.9)$$

Mit diesem elektronischen Hamiltonoperator kann die elektronische Schrödingergleichung gelöst werden und liefert die elektronische Wellenfunktion, die nun von den Koordinaten der Elektronen abhängt und nur noch parametrisch von den Koordinaten der Kerne.^[21]

$$\begin{aligned} H_{elec} \Phi_{elec} &= E_{elec} \Phi_{elec} \\ \Phi_{elec} &= \Phi_{elec}(\{r_i\}; \{R_A\}) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Der Ausdruck für die Gesamtenergie bei fixierten Kernen setzt sich dann zusammen zu:

$$E_{tot} = E_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.11)$$

Unter ähnlichen Annahmen kann ebenfalls eine Energie für die Bewegung der Kerne gefunden werden, da sich die Elektronen im Vergleich zu den Kernen deutlich schneller bewegen und deren Bewegung durch einen geeigneten Mittelwert ersetzt werden kann. Dies wird an dieser Stelle allerdings nicht weiter ausgeführt. Durch das Variationsprinzip ist klar, dass die beste Wellenfunktion der zuvor benannten Form die ist, die die niedrigste Energie liefert:

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \quad (2.12)$$

Hierbei ist H der vollständige elektronische Hamiltonoperator (Anmerkung: Von nun an sei $H = H_{elec}$). Mittels Minimierung der Energie E_0 durch die Wahl der Spinorbitale der Wellenfunktion kann eine Gleichung erhalten werden, die als Hartree-Fock-Gleichung bekannt ist:^[19]

$$f(i) \Psi(\vec{x}_i) = \epsilon \Psi(\vec{x}_i) \quad (2.13)$$

Hierbei ist $f(i)$ ein effektiver Einelektronenoperator, der auch als Fock-Operator bezeichnet wird:^{[19][20]}

$$f(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \nu^{HF}(i) \quad (2.14)$$

Dabei ist $\nu^{HF}(i)$ ein mittleres Potential, welches das i -te Elektron erfährt. Dies stellt eine der Grundideen der Hartree-Fock-Methode dar, bei der das Mehrelektronenproblem durch ein Einelektronenproblem ersetzt wird, indem die Elektron-Elektron-Abstoßung als Mittelwert behandelt wird. Durch die Abhängigkeit dieses Potentials (oder des zugehörigen elektrischen Feldes) von den Spinorbitalen der anderen Elektronen wird die Hartree-Fock-Gleichung nichtlinear und muss über ein iteratives Verfahren gelöst werden, welches als SCF-Methode (self consistent field) bekannt ist.^{[19][20]} Der Fock-Operator kann an dieser Stelle noch anders formuliert werden:

$$f(i) = h(i) + \sum_{l=1}^N [J_l(i) - K_l(i)] \quad (2.15)$$

Dabei stellt $h(i)$ den Operator der kinetischen und potentiellen Energie im Kernfeld für das i -te Elektron dar. Die neuen Operatoren $J_l(i)$ und $K_l(i)$ werden als Coulomboperator und als Austauschoperator bezeichnet.^{[23][24]} Der Coulomboperator in der Hartree-Fock-Näherung repräsentiert die Coulombwechselwirkung eines Elektrons mit einem Coulombpotential während der Austauschoperator die Effekte der Spinkorrelation berücksichtigt.^[25]

Die Lösungen des Eigenwertproblems aus Gleichung 2.13 ergeben einen Satz an orthonormalen HF-Spinorbitalen Ψ_i mit den entsprechenden Orbitalenergien ϵ_i . Die N Spinorbitale mit der niedrigsten Energie werden als besetzte Orbitale bezeichnet.^[19] Die HF-Gesamtenergie kann nun einmal geschrieben werden als^[22]

$$E = \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | h | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \quad (2.16)$$

(mit V_{nn} als Operator der Kernrepulsion und $\langle \Psi_i | h | \Psi_i \rangle = h_{ii}$) oder als Resultat der Orbitalenergien:

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \quad (2.17)$$

An dieser Stelle ist zu erkennen, dass die HF-Gesamtenergie nicht nur die Summe der Orbitalenergien ist. Es ist zu beachten, dass es sich bei der HF-Energie E^{HF} lediglich um die beste Eindeterminantennäherung der Grundzustandsfunktion eines N -Elektronensystems handelt.^[23] Bezeichnet man die hypothetische exakte Grundzustandsenergie, die sich aus der Schrödingergleichung ergibt als E^{ex} , gilt nach dem Variationsprinzip:

$$E^{HF} > E^{ex} \quad (2.18)$$

Die Differenz zwischen exakter Energie und HF-Energie wird als Korrelationsenergie bezeichnet.^[23]

$$E^{ex} - E^{HF} = E^{corr} \quad (2.19)$$

Diese ist negativ und beschreibt den Fehler, der bei der HF-Methode durch die falsche Beschreibung der Elektronenkorrelation gemacht wird. Viele Methoden bauen auf der HF-Methode auf und versuchen die Korrelationsenergie besser zu beschreiben. Beispiele dafür sind CI- (configuration interaction) und CC-Methoden (coupled cluster).

Um die HF-Methode in der Praxis für Moleküle durchzuführen, werden die räumlichen Anteile der Orbitale, die die notwendige Slaterdeterminante bilden, aus Linearkombinationen bekannter Atomorbitale (AOs) gebildet. Der Grund ist, dass sowohl die Ortsfunktionen der Molekülorbitale (MOs) im Allgemeinen nicht analytisch erhalten werden können. Dieser Ansatz, die MOs aus verschiedenen AOs durch Linearkombinationen zusammensetzen, wird LCAO-Ansatz (linear combination of atomic orbitals) genannt.^[26]

$$\Psi_i = \sum_k^m c_{ki} \chi_k \quad (2.20)$$

Die passenden LCAO-Koeffizienten c_{ki} zu den m Atomorbitalen werden im iterativen SCF-Verfahren berechnet. Die Gleichungen, die durch Einsetzen der LCAO-Näherung in die HF-Gleichungen entstehen, werden Roothaan-Gleichungen genannt.^[26]

$$f(i) \sum_k^m c_{ki} \chi_k = \epsilon_i \sum_k^m c_{ki} \chi_k \quad (2.21)$$

Nach Multiplikation einer komplex konjugierten Basisfunktion χ_l^* von links und anschließender Bildung des Erwartungswerts ergibt sich in Dirac-Notation:

$$\sum_k^m c_{ki} \langle \chi_l | f(i) | \chi_k \rangle = \epsilon_i \sum_k^m c_{ki} \langle \chi_l | \chi_k \rangle \quad (2.22)$$

Die Fockmatrix $F_{kl} = \langle \chi_l | f(i) | \chi_k \rangle$ wird aus den Integralen über den Fock-Operator gebildet. Das ϵ_i ist die Orbitalenergie des i -ten Orbitals und der Ausdruck $\langle \chi_l | \chi_k \rangle$ ist der Überlapp zwischen den Atomorbitalen χ_l und χ_k und wird als Überlappungsmatrix S_{kl} bezeichnet. Die Summe über alle Koeffizienten c_{ki} kann in der Koeffizientenmatrix C zusammengefasst werden. Die Roothaan-Gleichung ist dann in Matrixschreibweise:^[26]

$$FC = SC\epsilon \quad (2.23)$$

Die Basisfunktionen sind zwar normiert, aber nicht zwangsläufig orthogonal zueinander, weshalb durch eine geeignete Transformation die Orbitale in orthonormierte Orbitale umgewandelt werden. Die Überlappungsmatrix ist hermitesch, weshalb sie sich durch eine unitäre Transformation diagonalisieren lässt und entsprechend in einer orthonormierten Basis gleich der Einheitsmatrix wird. Die notwendige Transformationsmatrix wird durch Diagonalisierung der Überlappungsmatrix ermittelt.^[26]

$$\langle \chi'_l | \chi'_k \rangle = S'_{lk} \stackrel{!}{=} \delta_{lk} \quad (2.24)$$

Dadurch vereinfacht sich die Roothaan-Gleichung zu:

$$F' C' = C' \epsilon \quad (2.25)$$

Die Fockmatrix wird während der Orbitaltransformation ebenfalls transformiert. F' wird dann verwendet um C' zu erhalten und da die Transformationsmatrix bekannt ist, kann anschließend aus C' wieder C berechnet werden. Zusammen mit der bekannten Fockmatrix F und der Überlappungsmatrix S wird dann die Gesamtenergie bestimmt.^[26]

Ein anderer Ansatz für die HF-Lösungen führt über eine sogenannte Dichtematrix P . Das Betragsquadrat einer Eielektronenwellenfunktion $|\Psi(\vec{r})|^2$ kann nach der Bornschen Wahrscheinlichkeitsinterpretation als Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte gedeutet werden:

$$|\Psi(\vec{r})|^2 = \Psi^*(\vec{r})\Psi(\vec{r}) \quad (2.26)$$

Geht man von einem RHF-Formalismus (gepaarte Elektronen) aus, lautet die totale Elektronendichte:^[26]

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_a^{N/2} \Psi_a^*(\vec{r})\Psi_a(\vec{r}) \quad (2.27)$$

Nach erneutem Einsetzen der LCAO-Näherung:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= 2 \sum_a^{N/2} \sum_k^m c_{ka}^* \chi_k^*(\vec{r}) \sum_l^m c_{la} \chi_l(\vec{r}) \\ &= \sum_k^m \sum_l^m P_{kl} \chi_k^*(\vec{r}) \chi_l(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.28)$$

Hierbei sind die P_{kl} Matrixelemente der Dichtematrix P . Bei einem bekannten Satz an Basisfunktionen $\{\chi_k\}$ lässt sich dann die RHF-Energie für den Grundzustand berechnen nach:^[26]

$$E_{el,0} = \frac{1}{2} \sum_k^m \sum_l^m P_{kl} (\langle \chi_k | h | \chi_l \rangle + F_{kl}) \quad (2.29)$$

Im Folgenden soll der SCF-Algorithmus noch einmal zur Veranschaulichung aufgeführt werden:^[27]

1. Definition des betrachteten Systems (Position und Ordnungszahl der Kerne, Basissatz und Zahl der Elektronen)
2. Berechnung der Ein- und Zweielektronenintegrale: $\langle \Psi_i | h | \Psi_j \rangle$ und $\langle \Psi_i \Psi_j | \frac{1}{r} | \Psi_k \Psi_l \rangle$ sowie die Überlappungsmatrix S
3. Die Startdichtematrix P (bzw. die LCAO-Koeffizienten) wird bestimmt

4. Bildung der Fock-Matrix F aus P und den Ein- bzw. Zweielektronenintegralen
5. Transformation von F zu F'
6. Diagonalisierung von F' , um C' mitsamt der Orbitalenergien zu erhalten
7. Transformation von C' zu C , was neue und bessere LCAO-Koeffizienten liefert.
8. Berechnung der neuen Dichtematrix P aus C
9. Berechnung der Gesamtenergie. Weicht diese zu sehr von der vorherigen ab, wird ab Schritt 4 wieder eingesetzt

2.3 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) bietet eine andere Herangehensweise an die Berechnung der Eigenschaften von Molekülen. Nachdem die ersten Ansätze bereits kurz nach der Veröffentlichung der Schrödingergleichung entwickelt wurden, dauerte es einige Jahre bis mathematisch gut begründete Ansätze aufkamen. In den Jahren 1964 und 1965 präsentierten Walter Kohn, Pierre Hohenberg und Lu Jeu Sham zwei Arbeiten, die die Grundlage der Kohn-Sham Dichtefunktionaltheorie lieferten.^{[28] [29] [30]} Zunächst stellten Hohenberg und Kohn zwei Theoreme auf. Das erste Theorem sagt aus, dass es eine direkte Verknüpfung zwischen der exakten Grundzustandsenergie und einem unbekanntem Funktional $F[\rho(\vec{r})]$ der Elektronendichte gibt. Dieses Funktional ist dabei für jedes System identisch.^[31] Die Überlegung, wie die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ mit dem System zusammenhängt, lässt sich verstehen wenn man bedenkt, dass die Positionen der Atomkerne Maxima in der Elektronendichte darstellen. Ferner ist die Steigung der Elektronendichte an der Position der Kerne von der Kernladung abhängig und das Integral über die gesamte Elektronendichte ergibt die Anzahl der Elektronen des Systems.^[31] Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit aller N Elektronen eines Systems am Punkt \vec{r}_1 kann definiert werden als:^[32]

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N \quad (2.30)$$

Diese Anzahl der Elektronen pro Raumelement wird auch als Elektronendichte bezeichnet. Die Zahl der Elektronen erhält man dann über Integration der Elektronendichte über den ganzen Raum:^[32]

$$\int \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = N \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N = N \quad (2.31)$$

Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem sagt aus, dass für die Elektronendichte das Variationsprinzip gilt. Das bedeutet, dass das universelle Funktional bei Testdichten Energien liefert, die größer oder gleich groß wie die exakte Grundzustandsenergie sind und nur dann die kleinste Energie liefert, wenn die Testdichte mit der exakten Grundzustandsdichte übereinstimmt.^[31]

$$F[\rho(\vec{r})_{Test}] \geq E_{exakt,0} \quad (2.32)$$

Dabei hat die Definition der Elektronendichte einen großen Vorteil für das Variationsprinzip: es muss lediglich eine Größe bestimmt werden, die von drei Dimensionen abhängig ist, da die Elektronendichte nur von den drei Raumdimensionen abhängig ist und nicht, wie die Wellenfunktion, die Koordinaten jedes Teilchens beinhaltet.^[30] Die größte Herausforderung der Dichtefunktionaltheorie stellt jedoch das Bestimmen des unbekanntes Funktionals dar. Da eine Näherung des Funktionals häufig große Ungenauigkeiten mit sich bringt, schlugen Kohn und Sham einen anderen Ansatz vor, der als Kohn-Sham-DFT (KS-DFT) bekannt ist. Zunächst soll hier jedoch der funktionale Zusammenhang zwischen Energie und Elektronendichte erklärt werden. Im Hartree-Fock-Formalismus setzt sich die elektronische Energie eines Mehrelektronensystems wie folgt zusammen:^[32]

$$E = E_T + E_V + E_J + E_X + E_C \quad (2.33)$$

E_T beschreibt die kinetische Energie der Elektronen, E_V die potentielle Energie der Elektronen im Kernfeld, E_J und E_X die Coulomb- und die Austauschenergie und E_C die Korrelationsenergie. Für die DFT müssen diese Energiebeiträge als Funktionale der Elektronendichte ausgedrückt werden. Für E_V ergibt sich dabei folgender Ausdruck:^[32]

$$E_V[\rho] = - \sum_{a=1}^K Z_a e \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{R}_a - \vec{r}|} d\vec{r} \quad (2.34)$$

Dabei ist Z_a die Kernladungszahl des Kerns a und $|\vec{R}_a - \vec{r}|$ der Abstand des Kerns vom Integrationspunkt \vec{r} . Für E_J kann ebenfalls eine Beschreibung postuliert werden:^[32]

$$E_J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (2.35)$$

Während die beiden zuvor gezeigten Formeln der klassischen Elektrostatik entspringen, gibt es für die nichtklassischen Energiebeiträge E_T , E_X und E_C keine geschlossenen analytischen Ausdrücke. Zwar gibt es einen Ausdruck für das Funktional der kinetischen Energie einer homogenen Ladungsverteilung, jedoch versagt dieses bei inhomogenen Ladungsverteilungen, wie man sie aus Atomen und Molekülen kennt.^[32] An dieser Stelle kommt die Dichtefunktionaltheorie ins Spiel, die die geeigneten Berechnungsmöglichkeiten für nichtklassische Beiträge zum Energiefunktional liefert. Bei der DFT werden Energiefunktionale häufig wie folgt aufgeteilt:^[32]

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.36)$$

Die systemunabhängigen Terme werden in $F[\rho]$ zusammengefasst:

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.37)$$

Diese Terme entsprechen der kinetischen Energie und den Elektron-Elektron Wechselwirkungen (Coulomb-, Austausch- und Korrelationsterme)^{[32][33]}

Lediglich der zweite Term aus Gleichung 2.36 enthält ein systemspezifisches externes Potential. Eine Dichte, die Gleichung 2.36 minimiert, entspricht der Grundzustandsdichte. Allerdings benötigt man dazu geeignete Variationsdichten, die eine praktische Durchführung des Variationsprinzips erlauben.^[32]

Die bisherigen Vorstellungen der DFT kommen ohne Orbitale aus. Kohn und Sham führten das Orbitalbild in ihrem Ansatz wieder ein und konnten damit einen Durchbruch der DFT als praktikable Methode erzielen.^[32] Ihr Ansatz sah vor, ein System aus N wechselwirkenden Elektronen durch ein ausgedachtes Referenzsystem aus N nicht-wechselwirkenden Elektronen zu beschreiben. Dieses fiktive System sollte allerdings die gleiche Grundzustandsdichte und Energie wie das ursprüngliche System besitzen. Der Vorteil dieses fiktiven Systems gegenüber der Hartree-Fock-Methode ist, dass seine exakte Grundzustandsfunktion als einzelne Slater-Determinante gegeben ist und nicht nur näherungsweise durch die Verwendung einer Determinante beschrieben wird. Die notwendige Slater-Determinante besteht aus N Einteilchenfunktionen $\Psi_k(\vec{r}_i)$ ($k = 1, \dots, N$), die als Kohn-Sham-Orbitale bezeichnet werden.^[32] Die Grundzustandsdichte lautet in diesem Fall:^{[32] [33] [30]}

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N e |\Psi_k(\vec{r})|^2 \quad (2.38)$$

Die kinetische Energie hat für das Kohn-Sham System dann den Ausdruck:^{[33] [32]}

$$T_s[\rho] = \sum_{k=1}^N \int \Psi_k^*(\vec{r}_i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \right] \Psi_k(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \quad (2.39)$$

Das Funktional der kinetischen Energie kann also dadurch für beliebige Ladungsverteilungen aus den Orbitalen bestimmt werden. Hierbei stimmt $T_s[\rho]$ allerdings nicht exakt mit $T[\rho]$ überein. Der vergleichsweise geringe Fehler wird jedoch an anderer Stelle korrigiert.^[32] Durch die Formulierung der Grundzustandsdichte aus den Eielektronenfunktionen lässt sich das Funktional des Coulomb-Anteils für die Wechselwirkung zwischen den Elektronen schreiben als:^{[32] [33]}

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^N \int \int \Psi_k^*(\vec{r}_i) \Psi_l^*(\vec{r}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi_k(\vec{r}_i) \Psi_l(\vec{r}_j) d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (2.40)$$

Nun lässt sich Gleichung 2.37 umformulieren:^[32]

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.41)$$

Das Austausch-Korrelations-Funktional $E_{XC}[\rho]$ beinhaltet dann alle Ausdrücke die nicht durch explizite Formeln erfasst werden können.^[33]

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (2.42)$$

Das Energiefunktional ergibt sich demnach zu:^[32]

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.43)$$

Die Hartree-Fock ähnlichen Gleichungen für die Kohn-Sham-Orbitale, die das Energiefunktional minimieren, können damit nun aufgestellt werden:^{[32] [30]}

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_i + V_{eff}(\vec{r}_i) \right\} \Psi_k(\vec{r}_i) = \epsilon_k \Psi_k(\vec{r}_i) \quad (2.44)$$

mit

$$V_{eff}(\vec{r}_i) = V_{ext}(\vec{r}_i) + \int \frac{e\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_j + V_{XC}(\vec{r}_i) \quad (2.45)$$

Der Term $V_{XC}(\vec{r}_i)$ wird als Austausch-Korrelations-Potential bezeichnet, wobei $V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho}$ die Funktionalableitung des Austausch-Korrelations-Funktional darstellt. Im Gegensatz zu den Hartree-Fock-Gleichungen enthalten die Kohn-Sham-Gleichungen sowohl einen Ausdruck für den Austausch als auch für die Korrelation der Elektronen in den Kohn-Sham-Orbitalen. Die Elektronen spüren also ein Potential, welches sich aus den klassischen Potentialen für die Elektron-Kern-Wechselwirkung, dem Coulomb-Anteil der Elektron-Elektron Wechselwirkung sowie dem nichtklassischen Austausch-Korrelations-Potential zusammensetzt.^[32]

Im Folgenden wird kurz auf die praktische Lösung der KS-DFT eingegangen. Grundsätzlich gilt die Dichtefunktionaltheorie als exakte Theorie durch die Hohenberg-Kohn-Theoreme. Die Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie ist im Prinzip ebenfalls eine exakte Theorie, die als Lösungen die Einelektronenfunktionen oder Kohn-Sham-Orbitale liefert, die zur Bildung der exakten Grundzustandsdeterminante gebraucht werden.^[32] Das setzt jedoch die Kenntnis der exakten Austausch-Korrelations-Energie bzw. des entsprechenden Potentials voraus und diese ist nicht bekannt. Die damit einhergehenden Näherungen führen dazu, dass die Rechnungen der Dichtefunktionaltheorie ebenfalls nur Näherungen für die Grundzustandsdichte und die Grundzustandsenergie sein können. Die Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen erfolgt erneut iterativ, da die entsprechenden Orbitale bereits im effektiven Potential V_{eff} enthalten sind.^[32] Auch hier werden Funktionen vorgegeben und damit die entsprechenden Gleichungen gelöst. Anschließend werden die N resultierenden Orbitale mit der niedrigsten Energie besetzt und dann verwendet um V_{eff} erneut zu bilden und die Gleichungen wieder zu lösen. Diese Methodik wird bis zur Selbstkonsistenz (SCF-Verfahren) wiederholt. Dann entsprechen die N Funktionen mit den niedrigsten Orbitalenergien den Kohn-Sham-Orbitalen.^[32] In Analogie zu den Hartree-Fock-Gleichungen werden die Kohn-Sham-Orbitale in der Praxis ebenfalls ausgehend von bekannten Atomorbitalen (LCAO-MO-Verfahren) angenähert. Das hat zur Folge, dass die entsprechenden Rechnungen formal sehr ähnlich zu den Roothaan-Hall-Rechnungen ablaufen.

Der Vorteil der DFT ist, dass der Aufwand nicht größer ist als für die HF-Methode, die Elektronenkorrelation allerdings über das Austausch-Korrelations-Potential als Näherung beschrieben wird. Vor dem Hintergrund dieses Aspekts ist es nicht verwunderlich, dass

es zahlreiche Bemühungen gab und gibt die Austausch-Korrelations-Funktionale zu verbessern. Erste Ansätze versuchten den Austausch- und den Korrelationsbeitrag über Funktionale zu erfassen, die direkt von der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ abhängen. Die Modelle gingen jedoch von homogenen Ladungsverteilungen aus oder konnten Inhomogenität nur anhand der Funktionswerte der Dichte an den einzelnen Koordinaten einbinden. Diese Ansätze werden lokale Dichtenäherungen (LDA) genannt.^{[32] [30]} Deutlich erfolgreicher waren Ansätze, bei denen auch der Gradient der Dichte $\nabla\rho$ berücksichtigt wird. Die Funktionale aus diesen Ansätzen werden als gradientenkorierte Dichtefunktionale (GGA) bezeichnet und haben den Vorteil, inhomogene Ladungsverteilungen besser zu beschreiben.^{[32] [30]} Die Formeln für die Austauschfunktionale E_X und die Korrelationsfunktionale E_C , die heutzutage verwendet werden, beinhalten Parameter, die semiempirisch an genaue Rechnungen oder experimentelle Daten zu Atomen und Molekülen angelehnt wurden. Im Rahmen dieser Methode wurden die sogenannten Hybridfunktionale zu einem Standard, der in DFT-Rechnungen häufig Verwendung findet. Das in dieser Arbeit verwendete Funktional PBE0 ist ein solches Hybridfunktional und setzt sich wie folgt zusammen:^[34]

$$E_{XC}^{\omega PBEh} = aE_X^{HF,SR}(\omega) + (1-a)E_X^{PBE,SR}(\omega) + E_X^{PBE,LR}(\omega) + E_C^{PBE} \quad (2.46)$$

Hierbei ist a ein Mischparameter und ω ein Parameter, der die kurzreichweitigen Interaktionen kontrolliert. Für $a = 1/4$ und $\omega = 0$ wird der Ausdruck zum PBE0 Funktional. Der Term $E_X^{HF,SR}(\omega)$ ist der kurzreichweitige Anteil des exakten Hartree-Fock-Austausch-Funktional, $E_X^{PBE,SR}(\omega)$ und $E_X^{PBE,LR}(\omega)$ die kurz- und langreichweitigen Komponenten des PBE Austausch Funktionals und E_C^{PBE} das PBE-Korrelations-Funktional^[35]. Die Genauigkeit solcher Methoden hängt von der Wahl der Integrationsgitter ab, da die Integrationen über die Austausch- und Korrelations-Funktionale nur numerisch durchgeführt werden können.^[32]

2.3.1 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

Nun soll eine kurze Beschreibung der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie folgen. Die externen potentiale $V_{ext}(\vec{r})$ wurden bisher nur erwähnt aber nicht beschrieben. In der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie können hier zeitlich veränderliche äußere Felder verwendet werden, um die zeitliche Veränderung der Elektronendichte in Abhängigkeit des Feldes zu beschreiben.^[36] Das Runge-Gross-Theorem bildet hierfür die Grundlage und ist die Erweiterung des ersten Hohenberg-Kohn-Theorems um die Komponente der Zeit. Demnach ist für einen gegebenen Anfangszustand die zeitabhängige Elektronendichte $\rho(\vec{r},t)$ eindeutig durch ein externes zeitabhängiges Potential $V_{ext}(\vec{r},t)$ bestimmt und umgekehrt.^[32] Betrachtet man ein äußeres zeitabhängiges elektrisches Feld lautet für den Fall eines kleinen Feldes nach zeitabhängiger Störungstheorie das externe Potential:^[32]

$$V_{ext}(\vec{r},t) = V^{(0)}(\vec{r}) + \lambda V^{(1)}(\vec{r},t) \quad (2.47)$$

Die störungsfreie Situation wird im ersten Term beschrieben und beinhaltet in diesem Fall das zeitunabhängige Coulomb-Potential der Elektron-Kern-Wechselwirkung:^[32]

$$V^{(0)}(\vec{r}) = - \sum_{a=1}^K \frac{Z_a e^2}{r_{ai}} \quad (2.48)$$

Im zweiten Term wird die Störung beschrieben, die durch das äußere Feld ab dem Zeitpunkt $t = 0$ vorliegt.^[32]

$$V^{(1)}(\vec{r}, t) = e|\vec{E}|z \cos(\omega t) \quad (2.49)$$

Die Elektronendichte für Zeitpunkte $t > 0$ wird als Entwicklung nach einem Störparameter λ formuliert:^[32]

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho^{(0)}(\vec{r}) + \lambda \rho^{(1)}(\vec{r}, t) + \lambda^2 \rho^{(2)}(\vec{r}, t) + \dots \quad (2.50)$$

Da es sich um eine kleine Störung handelt, wird sich nur auf den Beitrag erster Ordnung beschränkt, was als linear-response Theorie bezeichnet wird. Nach dem Runge-Gross-Theorem gilt dann allgemein:^[32]

$$\rho^{(1)}(\vec{r}, t) = \int \int \chi(\vec{r}, t, \vec{r}', t') V^{(1)}(\vec{r}', t') d\vec{r}' dt' \quad (2.51)$$

Hierbei ist $\chi(\vec{r}, t, \vec{r}', t')$ die linear-response Funktion, mit der sich der Störbeitrag erster Ordnung zur Elektronendichte aus dem Störpotential ergibt.^[32] Durch Fourier-Transformation wird die Zeitabhängigkeit in eine Frequenzabhängigkeit umgewandelt und ermöglicht so z.B. die Beschreibung von Fotoabsorptionsspektren:^[32]

$$\rho^{(1)}(\vec{r}, \omega) = \int \chi(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) V^{(1)}(\vec{r}', \omega) d\vec{r}' \quad (2.52)$$

Die Einbettung dieser Überlegungen in den Kohn-Sham-Formalismus umgeht das Problem, welches durch die Beschreibung wechselwirkender Elektronen aufkommt, da in der KS-DFT nicht-wechselwirkende Elektronen beschrieben werden. Die entsprechende Elektronendichte $\rho^{(1)}(\vec{r}, t)$ stimmt aber mit der des Systems wechselwirkender Elektronen überein. Für den Kohn-Sham Fall gilt dann:^[32]

$$\rho^{(1)}(\vec{r}, t) = \int \int \chi_{KS}(\vec{r}, t, \vec{r}', t') V_{eff}^{(1)}(\vec{r}', t') d\vec{r}' dt' \quad (2.53)$$

Die Verwendung der Kohn-Sham-Funktion $\chi_{KS}(\vec{r}, t, \vec{r}', t')$ führt dazu, dass das entsprechende Potential Korrekturterme enthalten muss, die als effektives Potential

$$V_{eff}^{(1)}(\vec{r}, t) = V^{(1)}(\vec{r}, t) + V_J^{(1)}(\vec{r}, t) + V_{XC}^{(1)}(\vec{r}, t) \quad (2.54)$$

geschrieben werden^[32] und neben der Störung durch das äußere Feld noch die Änderung des Coulomb-Potentials^[32]

$$V_J^{(1)}(\vec{r},t) = \int \frac{e\rho^{(1)}(\vec{r}',t)}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.55)$$

und des Austausch-Korrelations-Potentials

$$V_{XC}^{(1)} = \int \int f_{XC}(\vec{r},t,\vec{r}',t')\rho^{(1)}(\vec{r}',t')d\vec{r}' dt' \quad (2.56)$$

beinhaltet.^[32] Der Austausch-Korrelations-Term $f_{XC}(\vec{r},t,\vec{r}',t')$ entspricht der funktionalen Ableitung des Austausch-Korrelations Potentials nach der Elektronendichte.^[32] Die zuvor präsentierten Gleichungen lassen sich dann verwenden, um Anregungsenergien und Intensitäten für das Fotoelektronenspektrum des ungestörten Systems zu berechnen. Auch diese Theorie wäre erneut exakt, wenn das Austausch-Korrelations Potential bekannt wäre.^[32]

2.4 Allgemeine Herleitung der Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie

Da viele der im Rahmen dieser Arbeit besprochenen Methoden die Formalismen der Störungstheorie verwenden soll an dieser Stelle eine kurze Abhandlung zur Herleitung der Störungstheorie nach Rayleigh und Schrödinger^{[37][38]} erfolgen. Bereits für die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie wurden Ansätze dieses Formalismus verwendet und auch für die DFT-SAPT-Methode sowie für die Møller-Plesset-Störungstheorie bildet die Störungstheorie die Grundlage.

Allgemein wird bei störungstheoretischen Methoden davon ausgegangen, dass die gesuchten Lösungen zu einem Problem nur geringfügig von bereits bekannten Lösungen abweichen. Das lässt sich in einem Ausdruck beschreiben, bei dem ein Operator A zerlegt wird in einen Teil für den die Lösungen bekannt sind A_0 und einen Teil der als Störoperator V bekannt ist.^{[37][38]}

$$A = A^{(0)} + \lambda V \quad (2.57)$$

$A^{(0)}$ ist hierbei der Operator für den man Eigenwerte finden kann (bereits bekannte Lösungen) und λ ein dimensionsloser Parameter. Zunächst folgt eine Taylor-Entwicklung der Grundzustandseigenfunktion und Eigenwerte nach λ :^{[37][38]}

$$\Phi_0 = \Phi_0^{(0)} + \lambda \left. \frac{\partial \Phi_0^{(0)}}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} + \frac{1}{2!} \lambda^2 \left. \frac{\partial^2 \Phi_0^{(0)}}{\partial \lambda^2} \right|_{\lambda=0} + \frac{1}{3!} \lambda^3 \left. \frac{\partial^3 \Phi_0^{(0)}}{\partial \lambda^3} \right|_{\lambda=0} + \dots \quad (2.58)$$

und

$$a_0 = a_0^{(0)} + \lambda \left. \frac{\partial a_0^{(0)}}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} + \frac{1}{2!} \lambda^2 \left. \frac{\partial^2 a_0^{(0)}}{\partial \lambda^2} \right|_{\lambda=0} + \frac{1}{3!} \lambda^3 \left. \frac{\partial^3 a_0^{(0)}}{\partial \lambda^3} \right|_{\lambda=0} + \dots \quad (2.59)$$

2 Theoretische Grundlagen

Dabei sind die $a_0^{(0)}$ die Eigenwerte von $\Phi_0^{(0)}$, der normierten Grundzustandseigenfunktion von $A^{(0)}$.^{[37][38]} In Kurzform:^[37]

$$\begin{aligned}\Phi_0 &= \Phi_0^{(0)} + \lambda\Phi_0^{(1)} + \lambda^2\Phi_0^{(2)} + \dots \\ a_0 &= a_0^{(0)} + \lambda a_0^{(1)} + \lambda^2 a_0^{(2)} + \dots\end{aligned}\quad (2.60)$$

Die hochgestellten Zahlen (n) bezeichnen dabei die Ordnung der Terme. Wir können nun die Eigenwertgleichung

$$(A^{(0)} + \lambda V)|\Phi_0\rangle = a|\Phi_0\rangle \quad (2.61)$$

umschreiben in:^[37]

$$\begin{aligned}(A^{(0)} + \lambda V)|\Phi_0^{(0)} + \lambda\Phi_0^{(1)} + \lambda^2\Phi_0^{(2)} + \dots\rangle = \\ (a_0^{(0)} + \lambda a_0^{(1)} + \lambda^2 a_0^{(2)} + \dots)|\Phi_0^{(0)} + \lambda\Phi_0^{(1)} + \lambda^2\Phi_0^{(2)} + \dots\rangle\end{aligned}\quad (2.62)$$

Da die vorherige Gleichung für alle λ zwischen 0 und 1 gilt, können die linke und die rechte Seite nach Potenzen von λ geordnet werden. Für die Potenzen 0 bis 3 schreiben wir:^[37]

$$A^{(0)}|\Phi_0^{(0)}\rangle = a_0^{(0)}|\Phi_0^{(0)}\rangle \quad (2.63)$$

$$A^{(0)}|\Phi_0^{(1)}\rangle + V|\Phi_0^{(0)}\rangle = a_0^{(0)}|\Phi_0^{(1)}\rangle + a_0^{(1)}|\Phi_0^{(0)}\rangle \quad (2.64)$$

$$A^{(0)}|\Phi_0^{(2)}\rangle + V|\Phi_0^{(1)}\rangle = a_0^{(0)}|\Phi_0^{(2)}\rangle + a_0^{(1)}|\Phi_0^{(1)}\rangle + a_0^{(2)}|\Phi_0^{(0)}\rangle \quad (2.65)$$

$$A^{(0)}|\Phi_0^{(3)}\rangle + V|\Phi_0^{(2)}\rangle = a_0^{(0)}|\Phi_0^{(3)}\rangle + a_0^{(1)}|\Phi_0^{(2)}\rangle + a_0^{(2)}|\Phi_0^{(1)}\rangle + a_0^{(3)}|\Phi_0^{(0)}\rangle \quad (2.66)$$

Die erste Gleichung ist die Lösung nullter Ordnung, die als Grundlage dient, während die zweite Gleichung schon die Korrekturen erster Ordnung für die Wellenfunktion sowie die Eigenwerte enthält.^{[37][38]} Wir stellen nun die Normierungsbedingung^[37]

$$\langle\Phi_0|\Phi_0^{(0)}\rangle = 1 \quad (2.67)$$

auf. Dann gilt nach Gleichung 2.60:^[37]

$$\langle\Phi_0^{(n)}|\Phi_0^{(0)}\rangle = \delta_{n0} \quad (2.68)$$

Um die Gleichungen 2.64 bis 2.66 zu lösen wird von links mit $\Phi_0^{(0)}$ multipliziert und integriert.^{[37][38]}

$$\langle\Phi_0^{(0)}|A^{(0)}|\Phi_0^{(1)}\rangle + \langle\Phi_0^{(0)}|V|\Phi_0^{(0)}\rangle = a_0^{(0)}\langle\Phi_0^{(0)}|\Phi_0^{(1)}\rangle + a_0^{(1)}\langle\Phi_0^{(0)}|\Phi_0^{(0)}\rangle \quad (2.69)$$

Wir benutzen $\langle\Phi_0^{(0)}|A^{(0)}|\Phi_0^{(1)}\rangle = \langle\Phi_0^{(1)}|A^{(0)}|\Phi_0^{(0)}\rangle^*$ und erhalten die vereinfachte Gleichung:^{[37][38]}

$$\langle \Phi_0^{(0)} | V | \Phi_0^{(0)} \rangle = a_0^{(1)} \quad (2.70)$$

Die Korrektur erster Ordnung für den Eigenwert ist also der Erwartungswert des Störoperators für die ungestörte Wellenfunktion.^[37] Die Funktion $\Phi_0^{(1)}$ kann wie jede andere Funktion von Elektronenkoordinaten auch durch eine Linearkombination des kompletten Satzes an Eigenfunktionen von $A^{(0)}$ ausgedrückt werden.^[37]

$$\Phi_0^{(1)} = \sum_{i>0} c_i \Phi_i^{(0)} \quad (2.71)$$

Die Koeffizienten c_i werden bestimmt, indem an Gleichung 2.64 von links mit $\Phi_j^{(0)}$ multipliziert und integriert wird:

$$\langle \Phi_j^{(0)} | A^{(0)} | \Phi_0^{(1)} \rangle + \langle \Phi_j^{(0)} | V | \Phi_0^{(0)} \rangle = a_0^{(0)} \langle \Phi_j^{(0)} | \Phi_0^{(1)} \rangle + a_0^{(1)} \langle \Phi_j^{(0)} | \Phi_0^{(0)} \rangle \quad (2.72)$$

Hier wird Gleichung 2.71 eingesetzt:^[37]

$$\left\langle \Phi_j^{(0)} | A^{(0)} | \sum_{i>0} c_i \Phi_i^{(0)} \right\rangle + \langle \Phi_j^{(0)} | V | \Phi_0^{(0)} \rangle = a_0^{(0)} \left\langle \Phi_j^{(0)} | \sum_{i>0} c_i \Phi_i^{(0)} \right\rangle + a_0^{(1)} \langle \Phi_j^{(0)} | \Phi_0^{(0)} \rangle \quad (2.73)$$

Durch die Orthonormalität der Eigenfunktionen vereinfacht sich dieser Ausdruck zu:

$$c_j a_j^{(0)} + \langle \Phi_j^{(0)} | V | \Phi_0^{(0)} \rangle = c_j a_0^{(0)} \quad (2.74)$$

Durch Umformen erhalten wir:

$$c_j = \frac{\langle \Phi_j^{(0)} | V | \Phi_0^{(0)} \rangle}{a_0^{(0)} - a_j^{(0)}} \quad (2.75)$$

Nach dem gleichen Prinzip wie für die Korrektur erster Ordnung erhalten wir so die Korrekturen der höheren Ordnungen für den Eigenwert.^[37]

$$a_0^{(2)} = \sum_{j>0} \frac{|\langle \Phi_j^{(0)} | V | \Phi_0^{(0)} \rangle|^2}{a_0^{(0)} - a_j^{(0)}} \quad (2.76)$$

$$a_0^{(3)} = \sum_{j>0, k>0} \frac{\langle \Phi_0^{(0)} | V | \Phi_j^{(0)} \rangle \left[\langle \Phi_j^{(0)} | V | \Phi_k^{(0)} \rangle - \delta_{jk} \langle \Phi_0^{(0)} | V | \Phi_0^{(0)} \rangle \right] \langle \Phi_k^{(0)} | V | \Phi_0^{(0)} \rangle}{(a_0^{(0)} - a_j^{(0)})(a_0^{(0)} - a_k^{(0)})} \quad (2.77)$$

Diese Überlegungen gehen durch Verwendung von Fock Operatoren in die später beschriebene Møller-Plesset-Störungstheorie über.

2.5 DFT-SAPT

DFT-SAPT verbindet DFT-Rechnungen mit symmetrieadaptierter Störungstheorie^{[39][40]} und stellt eine Methode dar, nichtkovalente Wechselwirkungsenergien zwischen Dimeren zu berechnen. Ein Vorteil hierbei ist die einfache Berücksichtigung intramolekularer Korrelationseffekte, die durch die Beschreibung der Orbitale und Orbitalenergien der DFT automatisch eingebracht werden und nicht explizit implementiert werden müssen.^[41] Die Beschreibung der theoretischen Grundlagen zur DFT-SAPT-Methode ist hier stark an die entsprechende Veröffentlichung von Heßelmann, Jansen und Schütz angelehnt.^[42] Die verschiedenen Terme, die im Zuge der DFT-SAPT-Rechnung auftreten, sind die elektrostatische Wechselwirkung $E_{pol}^{(1)}$, die Austauschenergie erster Ordnung $E_{exch}^{(1)}$, die Induktionsenergie zweiter Ordnung $E_{ind}^{(2)}$, die Austausch-Induktionsenergie zweiter Ordnung $E_{exch-ind}^{(2)}$, die Dispersionsenergie zweiter Ordnung $E_{disp}^{(2)}$, die Austausch-Dispersionsenergie zweiter Ordnung $E_{exch-disp}^{(2)}$ und eine Abschätzung für die Energien höherer Ordnung $\delta(HF)$. Die elektrostatische Wechselwirkung eines Dimers AB berechnet sich nach:^[42]

$$E_{pol}^{(1)} = \langle \Phi_0^A \Phi_0^B | V^{AB} | \Phi_0^A \Phi_0^B \rangle \quad (2.78)$$

Die Φ_0 sind dabei die exakten Grundzustandswellenfunktionen der Monomere A und B während V^{AB} das intermolekulare Potential darstellt, welches alle Coulombwechselwirkungen zwischen den Elektronen und den Kernen der Monomere beinhaltet. Diese Gleichung wird so umgeschrieben, dass sie durch die Elektronendichten der Monomere beschrieben wird:^[42]

$$E_{pol}^{(1)} = Tr(P^A V^B + P^B V^A + 2P^B J^A) + E_{nuc} \quad (2.79)$$

Dabei sind die $P^{A,B}$ Einteilchendichtematrizen, $V^{A,B}$ die elektrostatischen Potentiale der Atomkerne, $J^{A,B}$ die Coulombmatrizen (es gilt ebenfalls, dass $P^B J^A = P^A J^B$) und E_{nuc} die internukleare Abstoßungsenergie. Die Austauschenergie ergibt sich in allgemeiner Form zu:^[42]

$$E_{exch}^{(1)} = \frac{\langle \Phi_0^A \Phi_0^B | V^{AB} - E_{pol}^{(1)} \hat{P} | \Phi_0^A \Phi_0^B \rangle}{\langle \Phi_0^A \Phi_0^B | 1 + \hat{P} | \Phi_0^A \Phi_0^B \rangle} \quad (2.80)$$

Hierbei stellt $\hat{P} = \hat{P}_1 + \hat{P}_2 + \dots$ den Mehrelektronen-Austauschoperator innerhalb eines Monomers dar. Für die Austauschenergie kann ebenfalls ein Ausdruck in Abhängigkeit von Dichtematrizen gefunden werden. Hierzu sind allerdings Mehrteilchendichtematrizen notwendig, die bei der DFT-SAPT-Methode aus Einteilchendichtematrizen der Kohn-Sham-Determinante gebildet werden.^[42]

$$\begin{aligned} E_{exch}^{(1)} = & -Tr(P^A K^B + 2T^A h^B + 2T^B h^A + 4T^{AB}(h^A + h^B) \\ & + 8(T^{AB} + T^B)(J[T^A] - \frac{1}{2}K[T^A]) + 8(T^{BA} + T^B)(J[T^{BA}] - \frac{1}{2}K[T^{BA}])) \end{aligned} \quad (2.81)$$

Dabei sind $J[X]$ und $K[X]$ Coulomb- und Austauschmatrizen, die aus generalisierten Dichtematrizen X erhalten wurden. Die Matrizen $K^{A,B} = K[P^{A,B}]$ sind die Austauschmatrizen der Monomere in AO Basis und

$$h^{A,B} = V^{A,B} + 2J^{A,B} - K^{A,B}. \quad (2.82)$$

Die Matrizen $T^{A,AB}$ beinhalten die Entwicklung $-S + S^2 - S^3 + \dots$ der Überlappungsmatrix des Dimers.^[42] Für die Induktionsenergie lässt sich allgemein formulieren:^[42]

$$E_{ind}^{(2)} = - \sum_{m \neq 0} \frac{|\langle \Phi_0^A \Phi_0^B | V^{AB} | \Phi_m^A \Phi_0^B \rangle|^2}{E_m^A - E_0^A} - \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \Phi_0^A \Phi_0^B | V^{AB} | \Phi_0^A \Phi_n^B \rangle|^2}{E_n^A - E_0^A} \quad (2.83)$$

Hierbei stellen die $\Phi^{A,B}$ die Wellenfunktionen angeregter Zustände der Monomere dar, während $E^{A,B}$ die zugehörigen Energien angibt. Die Induktionsenergie zweiter Ordnung kann im Rahmen der Couple-Perturbed-Hartree-Fock (CPHF) und der Kohn-Sham-Theorie folgendermaßen ausgedrückt werden:^[42]

$$E_{ind}^{(2)} = -x^A \omega^B - x^B \omega^A \quad (2.84)$$

Die $x^{A,B}$ sind dabei die CPHF/CPKS Koeffizienten, die mittels Störung durch das elektrische Potential des Partnermonomers erhalten werden und^[42]

$$\begin{aligned} \omega^{A,B} &= [(C^{B,A})^\dagger (V^{A,B} + 2J^{A,B}) C^{B,A}]_{occ,virt} \\ &= [(C^{B,A})^\dagger \Omega^{A,B} C^{B,A}]_{occ,virt}. \end{aligned} \quad (2.85)$$

Eine allgemeine Formulierung der Austausch-Induktionsenergie gelingt in der sogenannten S^2 -Näherung^{[42][43]} und liefert:

$$E_{exch-ind}^{(2)}(S^2) = \langle \Phi_0^A \Phi_0^B | (V^{AB} - E_{pol}^{(1)}) (\hat{P}_1 - \overline{P}_1) | \Phi_{ind}^{(1)} \rangle \quad (2.86)$$

Der Term \overline{P}_1 kann als quadratische Überlappung (S^2) zwischen den Systemen verstanden werden und $\Phi_{ind}^{(1)}$ entspricht der Induktions-Wellenfunktion erster Ordnung des Systems. Der Ausdruck für die Austausch-Induktionsenergie zweiter Ordnung für Monomer A (und entsprechend durch Vertauschung der Indizes für Monomer B) in Eindeterminantennäherung und AO Basis lautet:^{[41][42]}

$$\begin{aligned} E_{exch-ind}^{(2)}(A \leftarrow B) &= Tr \left(2X^A K^B + X^A S P^B h^A + 2X^A J[O] - X^A K[O] \right. \\ &\quad + P^B S X^A h^B - \frac{1}{2} P^B S X^A S P^B \Omega^A - P^B S O J[X^A] - O S X^A \Omega^B \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} X^A S O^T \Omega^B - \frac{1}{2} P^B S X^A K[O] + \frac{1}{2} X^A S P^B K^T[O] \right) \end{aligned} \quad (2.87)$$

2 Theoretische Grundlagen

mit der AO Überlappmatrix S , $O = P^A S P^B$ und $X^{A,B}$ als in die AO Basis zurück transformierte CPHF/CPKS-Koeffizienten. $\omega^{A,B}$ wurde durch Gleichung 2.85 bereits definiert. Allgemein lautet der Ausdruck für die Dispersionsenergie zweiter Ordnung:^[42]

$$E_{disp}^{(2)} = - \sum_{\substack{m \neq 0 \\ n \neq 0}} \frac{|\langle \Phi_0^A \Phi_0^B | V^{AB} | \Phi_m^A \Phi_n^B \rangle|^2}{E_m^A - E_0^A + E_n^B - E_0^B} \quad (2.88)$$

Die Dispersionsenergie zweiter Ordnung kann im Rahmen der zeitabhängigen Hartree-Fock-Theorie (TDHF) und TDDFT unter Berücksichtigung der Casimir-Polder-Integraltransformation geschrieben werden als:^{[41] [42]}

$$E_{disp}^{(2)} = 4 \sum_{ia,jb} T_{ia,jb}(ia|jb) \quad (2.89)$$

Die Amplituden $T_{ia,jb}$ sind wie folgt definiert:^{[41] [42]}

$$T_{ia,jb} = -\frac{1}{8\pi} \sum_{i'a',j'b'} (i'a'|j'b') \times \int_0^\infty \chi_{ia,i'a'}(i\omega) \chi_{jb,j'b'}(i\omega) d\omega \quad (2.90)$$

Die $\chi_{ia,i'a'}(i\omega)$ sind generalisierte lineare Response Funktionen. Die allgemeine Formulierung der Austausch-Dispersionsenergie gelingt durch:^{[41] [42]}

$$E_{exch-disp}^{(2)}(S^2) = \left\langle \Phi_0^A \Phi_0^B \left| \left(V^{AB} - E_{pol}^{(1)} \right) \left(\hat{P}_1 - \overline{P}_1 \right) \right| \Phi_{disp}^{(1)} \right\rangle \quad (2.91)$$

mit $\Phi_{disp}^{(1)}$ als Dispersions-Wellenfunktion erster Ordnung des Systems. Für die Austausch-Dispersionsenergie gilt innerhalb der S^2 -Näherung der folgende Zusammenhang:^{[41] [42]}

$$\begin{aligned} E_{exch-disp}^{(2)} = & -2 \sum_{ia,jb} T_{ia,jb} \left[- \sum_{a',b'} (ia'|jb') S_{a'b} S_{ab'} + \sum_{i',b'} ((i'a\alpha j'b') S_{ib} - 2(ia|jb') S_{i'b}) S_{i'b'} \right. \\ & + \sum_{a',j'} ((ia'|j'b) S_{aj} - 2(ia'|jb) S_{aj'}) S_{a'j'} - \sum_{i',j'} (i'a|j'b) S_{ij'} S_{i'j} + 2 \sum_{i',j'} (ia|j'b) S_{i'j'} S_{i'j} \\ & + 2 \sum_{i',j'} (i'a|jb) S_{ij'} S_{i'j'} + \sum_{j'} (-2\omega_{jb} S_{aj} + \omega_{j'b} S_{aj}) S_{ij'} + \sum_{i'} (-2\omega_{ia} S_{i'b} + \omega_{i'a} S_{ib}) S_{i'j} \\ & \left. - \sum_{a'} \omega_{ia'} S_{a'b} S_{aj} - \sum_{b'} \omega_{jb'} S_{ib} S_{ab'} \right] \quad (2.92) \end{aligned}$$

Hierbei ist S die Überlappungsmatrix in MO Basis für beide Monomere und $\omega^{A,B}$ wurde in Gleichung 2.85 definiert. Die Beiträge der dritten Ordnung und höherer Ordnungen können, ohne Berücksichtigung der Korrelation, sehr leicht zusammengefasst ausgedrückt werden durch:^{[41] [42]}

$$\delta(HF) = E_{int}(HF) - E_{pol}^{(1)}(HF) - E_{exch}^{(1)}(HF) - E_{ind}^{(2)}(HF) - E_{exch-ind}^{(2)}(HF) \quad (2.93)$$

Dabei ist $E_{int}(HF)$ die supermolekulare counterpoise-korrigierte HF Wechselwirkungsenergie.

2.6 Møller-Plesset Störungstheorie

Nachdem mit der Dichtefunktionaltheorie eine neue Herangehensweise an die Berechnung quantenmechanischer Systeme beschrieben wurde, soll im Folgenden eine über Hartree-Fock hinausgehende Methode zur Erfassung der Elektronenkorrelation aufgezeigt werden. Die Störungstheorie nach Møller und Plesset (MP) beschäftigt sich mit der Beschreibung der Korrelationsenergie für ein System aus N Elektronen.^[44] Dazu wird der Hamiltonoperator in folgenden Ausdruck unterteilt:^[44]^[37]

$$H = H_0 + V \quad (2.94)$$

Dabei ist H_0 der reguläre Hartree-Fock Hamiltonoperator^[37]

$$H_0 = \sum_i f(i) = \sum_i [h(i) + \nu^{HF}(i)] \quad (2.95)$$

und

$$V = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - V^{HF} = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \nu^{HF}(i) \quad (2.96)$$

Der Störoperator V ist nichts anderes als die Differenz zwischen der tatsächlichen Elektron-Elektron-Repulsion und der mittleren Elektron-Elektron-Abstoßung des HF-Modells.^[37] Für die Bestimmung der Energie nullter Ordnung wird die HF-Determinante verwendet und führt zu einem Ausdruck in der Form:^[45]

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H_0 | \Phi_0 \rangle = \left\langle \Phi_0 \left| \sum_{i=1}^N f(i) \right| \Phi_0 \right\rangle = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \quad (2.97)$$

Die Energie nullter Ordnung ist nichts anderes als eine Summe an Orbitalenergien, die in dieser Form noch eine doppelte Zählung an Elektron-Elektron-Wechselwirkungen beinhaltet. Dieser Fehler wird erst in der Energie erster Ordnung korrigiert und entspricht dann in Summe ($E_0 + E_1$) der Hartree-Fock-Energie.^[44]^[37]

$$E_1 = \langle \Phi_0 | V | \Phi_0 \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle \quad (2.98)$$

Wenn man n als Ordnung und MPn als Gesamtenergie bis Ordnung n schreibt, gilt aus den Überlegungen bisher:^[45]

$$\begin{aligned} E(MP0) &= \sum_{i=1}^N \epsilon_i \\ E(MP0) + E(MP1) &= E(HF) \end{aligned} \quad (2.99)$$

Für die Energie zweiter Ordnung kann ebenfalls ein Ausdruck gefunden werden:^[45]

$$E_2 = \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{virt} \frac{\langle \Phi_0 | V | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \langle \Phi_{ij}^{ab} | V | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_{ij}^{ab}} \quad (2.100)$$

Hierbei ist zu beachten, dass der generelle Ausdruck für die Energiekorrektur zweiter Ordnung Matrixelemente im Störoperator beinhaltet, die für Störungen zwischen der HF-Referenz und allen möglichen Anregungen sorgen. Da die Störung jedoch ein Zwei-Elektronen Operator ist, fallen die Matrixelemente mit Dreifach-, Vierfach-, ..., N-fach-Anregungen weg. Werden kanonische HF-Orbitale verwendet, ergeben sich Matrixelemente mit Einfachanregungen ebenfalls zu Null (wegen Brillouin's Theorem). Deshalb ist in der Korrektur für die Energie zweiter Ordnung lediglich eine Summation über doppelt angeregte Determinanten zu finden. Diese Summen werden limitiert um Mehrfachzählungen auszuschließen.^[45]

Wird der Ausdruck für die Energie zweiter Ordnung umgeschrieben und durch Zweielektronenintegrale über Orbitale ausgedrückt, wird die Energiedifferenz im Nenner ebenfalls eine Differenz von Orbitalenergien.^{[45] [44]}

$$E(MP2) = \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{virt} \frac{(\langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_b \phi_a \rangle)^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (2.101)$$

An dieser Stelle wird darauf verzichtet, die höheren Ordnungen für die Energie in der MP-Störungstheorie anzugeben. Für die meisten Anwendungen bringen MP2-Rechnungen bereits ausreichend gute Ergebnisse für vergleichsweise wenig Rechenaufwand.^[45] Die MP-Störungstheorie nutzt die generellen Überlegungen der Many-Body-Perturbation-Theorie (MBPT) und führt für den Hamiltonoperator die zuvor beschriebenen Summen über Fock-Operatoren ein.

2.6.1 SCS-MP2

Da die HF Wellenfunktion die Fermi Korrelation berücksichtigt (zwischen Elektronen gleichen Spins) werden bei der MP2 Methode (MP zweiter Ordnung) die Korrelation von Elektronen gleichen Spins (SS) und die Korrelation von Elektronen entgegengesetzten Spins (OS) mit unterschiedlicher Genauigkeit beschrieben.^[45] Die SCS-MP2-Methode (Spin Component Scaled) nimmt sich dieser Problematik an, indem die SS und OS Komponenten durch empirische Konstanten unterschiedlich gewichtet werden. Eine kurze Erläuterung der Theorie hinter dieser Methode findet im Folgenden statt und ist im Grunde an die entsprechende Veröffentlichung von Grimme^[46] angelehnt.

Betrachtet man einen einzelnen HF Referenzzustand, welcher durch kanonische Spinorbitale beschrieben wird, setzt sich dessen Korrelationsenergie zusammen als $E_{korr} = E_{exact} - E_{HF}$ und kann durch eine Entwicklung aus zweifach angeregten Determinanten beschrieben werden.^[46] Die Korrelationsenergie wird nun weiter unterteilt in eine Summe aus Spinkomponenten für gleichen und entgegengesetzten Spin:^[46]

$$E_{korr} = E_S + E_T \quad (2.102)$$

Die einzelnen Komponenten setzen sich aus $\alpha\alpha, \beta\beta$ und $\alpha\beta$ Zuständen zusammen:

$$E_T = \frac{1}{2} \sum_{ij} e_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{\tilde{i}\tilde{j}} e_{\tilde{i}\tilde{j}} \quad (2.103)$$

$$E_S = \sum_{i\tilde{j}} e_{i\tilde{j}} \quad (2.104)$$

Die Energien der Paare sind dann:^[46]

$$e_{ij} = \sum_{ab} (T_{ij}^{ab} - T_{ij}^{ba})(ia|jb) \quad (2.105)$$

$$e_{\tilde{i}\tilde{j}} = \sum_{\tilde{a}\tilde{b}} (T_{\tilde{i}\tilde{j}}^{\tilde{a}\tilde{b}} - T_{\tilde{i}\tilde{j}}^{\tilde{b}\tilde{a}})(\tilde{ia}|\tilde{j}\tilde{b}) \quad (2.106)$$

$$e_{i\tilde{j}} = \sum_{\tilde{a}\tilde{b}} (T_{i\tilde{j}}^{\tilde{a}\tilde{b}} - T_{i\tilde{j}}^{\tilde{b}\tilde{a}})(ia|\tilde{j}\tilde{b}) \quad (2.107)$$

Die verschiedenen T sind die Amplituden der Doppelanregungen, $(ia|jb)$ sind Zweielektronenintegrale und ij sowie ab stehen für besetzte und virtuelle Spinorbitale.^[46] Die Idee der SCS-Methodik ist nun die beiden Anteile der Korrelationsenergie unterschiedlich zu gewichten, um die ungleiche Beschreibung der Spinzustände auszugleichen:^[46]

$$E_{korr, gewichtet} = p_S E_S + p_T E_T \quad (2.108)$$

Für die Werte p_S und p_T gilt in erster Näherung, dass die Korrelationsenergie von Zweielektronen-Systemen durch die MP2-Methode deutlich unterschätzt wird und p_S demnach einen Wert von mehr als 1 annehmen muss. Nach Grimme^[46] ist $6/5$ eine gute erste Näherung, die in der originalen Methode als Faktor beibehalten wurde. Für p_T wurde der Ausdruck $p_T = 1 - \frac{E_S}{E_T}(p_S - 1)$ gefunden, der einen Bereich von $1/5$ bis $2/5$ für p_T als mögliche Werte vorgibt, da das Verhältnis E_S/E_T nicht konstant für verschiedene Moleküle ist. Der Wert, der letztlich verwendet wurde, beträgt $p_T = 1/3$. Die Amplituden der Doppelanregung T sind nach MP-Störungstheorie:^[46]

$$T_{ij}^{ab} = \frac{(ij|ab)}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (2.109)$$

Einsetzen in die Energieausdrücke der Spinpaare führt letztlich zu:^[46]

$$E_{korr} \approx E_{korr, SCS-MP2} = p_S E_S^{(2)} + p_T E_T^{(2)} \quad (2.110)$$

Die Vorteile dieser Methode sind die Größenkonsistenz, die dadurch entsteht, dass die MP2 Methode bereits größenkonsistent ist und die Invarianz gegenüber unitären Rotationen, was für die Beschreibung ausgedehnter Systeme von großer Bedeutung ist.^[46]

2.7 Coupled-Cluster Theorie

Die Coupled-Cluster-(CC)-Methode stellt einen weiteren Ansatz dar die Korrelationsenergie zu beschreiben. Dabei wird die Wellenfunktion als Linearkombination einer Referenzdeterminante und vieler angeregter Zustände beschrieben.^[47] Eine zentrale Rolle bei der CC-Methode stellt der Cluster-Operator T dar:^{[48][49]}

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_n \quad (2.111)$$

Dieser Cluster-Operator ist als Anregungsoperator zu verstehen und beinhaltet alle möglichen, bis zu n -fach Anregungen eines Systems. So wirkt T_1 beispielsweise wie folgt:^[47]

$$T_1 \Psi_0 = \sum_i^{occ} \sum_a^{virt} t_i^a \Psi_i^a \quad (2.112)$$

Die verschiedenen Operatoren T_i generieren also unterschiedliche Anregungsklassen, wobei n die Zahl der Elektronen ist und demnach keine höhere Anregung möglich ist.^[47] Im Gegensatz zur verwandten CI-(configuration interaction)-Methode wirkt bei der CC-Methode der Cluster-Operator in Form einer Exponentialfunktion auf die Wellenfunktion:^{[47][48][49]}

$$\Psi_{CC} = e^T \Phi_0 \quad (2.113)$$

Im Vergleich dazu der Ansatz, der bei der CI-Methode verfolgt wird:^[49]

$$\Psi_{CI} = (1 + T) \Phi_0 = (1 + T_1 + T_2 + \dots) \Phi_0 \quad (2.114)$$

Der entscheidende Vorteil des exponentiellen Formalismus liegt darin, dass die CC-Methode dadurch größenkonsistent wird.^[49] Entwickelt man die Exponentialfunktion in eine Taylor-Reihe, ergibt sich zunächst^[49]

$$e^T = 1 + T + \frac{1}{2}T^2 + \frac{1}{6}T^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} T^k \quad (2.115)$$

Nun kann dieser Ausdruck so zusammengefasst werden, dass die einzelnen Terme nach der Art der Anregung sortiert sind:^[49]

$$e^T = 1 + T_1 + \left(T_2 + \frac{1}{2}T_1^2 \right) + \left(T_3 + T_2 T_1 + \frac{1}{6}T_1^3 \right) + \dots \quad (2.116)$$

Hierbei erzeugt der erste Term die Referenz-HF-Wellenfunktion und der zweite Term die Einfachanregungen. Der erste Ausdruck in Klammern enthält alle Zweifachanregungen, die entweder verbunden (connected) T_2 oder getrennt (disconnected) T_1^2 vorliegen können. Das Gleiche gilt für die darauffolgenden Dreifachanregungen und die

höheren Anregungen.^{[49][47]} Mit dem Ausdruck der Cluster-Wellenfunktion wird dann die Schrödingergleichung entsprechend zu:^[49]

$$He^T\Phi_0 = E_{CC}e^T\Phi_0 \quad (2.117)$$

Nach Projektion der Coupled-Cluster-Schrödingergleichung auf die Referenzwellenfunktion, Multiplikation von links mit Φ_0^* , Integration und einigen Umformungen kann für die Coupled-Cluster-Energie folgender Ausdruck gefunden werden:^[49]

$$E_{CC} = E_0 + \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{virt} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) \langle \Phi_0 | H | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \quad (2.118)$$

Demnach ist die gesamte Korrelationsenergie der CC-Methode durch die Einzelanregungs- und Doppelanregungsamplituden sowie die Zweielektronen-MO-Integrale bestimmt. Gleichungen für die Amplituden können durch Projektion der Coupled-Cluster-SGL auf den Raum der Anregungsdeterminanten erhalten werden:^[49]

$$\begin{aligned} \langle \Phi_m^e | He^T | \Phi_0 \rangle &= E_{CC} \langle \Phi_m^e | e^T \Phi_0 \rangle \\ \langle \Phi_{mn}^{ef} | He^T | \Phi_0 \rangle &= E_{CC} \langle \Phi_{mn}^{ef} | e^T \Phi_0 \rangle \\ \langle \Phi_{mnl}^{efg} | He^T | \Phi_0 \rangle &= E_{CC} \langle \Phi_{mnl}^{efg} | e^T \Phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (2.119)$$

2.7.1 Abgebrochene Coupled-Cluster-Entwicklungen und CCSD(T)

Die Verwendung aller Anregungsoperatoren bei der CC-Methode liefert soweit eine exakte Lösung für die Korrelationsenergie.^[50] Da für größere Systeme eine Berücksichtigung aller Anregungen technisch kaum durchführbar ist, wird der Anregungsoperator T oft auf seine ersten Summanden eingeschränkt, was die damit erzielten Ergebnisse wiederum zu Näherungen macht.^[50] Da die alleinige Verwendung des T_1 Operators keine Verbesserung gegenüber der HF-Methode gibt (da die Matrixelemente zwischen HF und den einfach angeregten Zuständen Null sind), ist die erste sinnvolle Näherung $T = T_2$ oder auch CCD (coupled cluster doubles). Meist wird der Operator T_1 aber zusätzlich berücksichtigt, um ein vollständigeres Ergebnis zu generieren, was zur CCSD-Methode führt. Der Rechenaufwand skaliert dabei mit M_{Basis}^6 .^[50] Für die nächst bessere Näherung CCSDT ist der Rechenaufwand bereits bei M_{Basis}^8 , was die Methode erneut sehr unpraktikabel macht. Für die CCSD-Methode soll nun die Entwicklung der Exponentialfunktion vorgestellt werden. Auch hier wurden die Terme bereits nach der Art der Anregung sortiert:^[50]

$$e^{T_1+T_2} = 1 + T_1 + (T_2 + \frac{1}{2}T_1^2) + (T_2T_1 + \frac{1}{6}T_1^3) + \dots \quad (2.120)$$

Die Beschreibung der Anregungsoperatoren in der exponentiellen Form wird an dieser Stelle äußerst praktisch, da der Abbruch des Anregungsoperators nach den Doppelanregungen trotzdem einen Ausdruck hinterlässt in dem höhere Anregungen berücksichtigt werden. Diese Beschreibung findet durch die getrennten (disconnected) Terme statt und

sorgt dafür, dass die Methode größenkonsistent bleibt. Damit hat die CC-Methode einen entscheidenden Vorteil gegenüber der CI-Methode, die diese Eigenschaft nicht aufweist.^[47] Wie zuvor erwähnt führt die CCSDT-Methode in der Praxis zu langen Rechenzeiten. Teilweise ist der Rechenaufwand sogar einfach zu groß, um die Rechnungen durchführen zu können. An dieser Stelle findet die CCSD(T)-Methode Anwendung. Hierbei wird zunächst eine CCSD-Rechnung durchgeführt. Die Beschreibung der Dreifachanregungen findet dann störungstheoretisch statt und wird anschließend dem Ergebnis der CCSD-Rechnung zugefügt. Die CCSD(T)-Methode wird wegen der großen Zuverlässigkeit in vielen Rechnungen verwendet.^{[47][50]}

2.8 Polarisierbarkeiten und C_6 Koeffizienten

Die Beschreibung der Polarisierbarkeit ist eng verbunden mit Ladungsverteilungen in Molekülen. Zu Beginn wird eine kurze Beschreibung der Multipolentwicklung von Ladungen erfolgen. Das einfachste Multipolmoment ist die Gesamtladung $q = \sum_a e_a$ mit e_a als Ladung auf Teilchen a und der Summe über alle Elektronen und Kerne. In einem Potentialfeld $V(\vec{r})$ wird die resultierende Energie ausgedrückt als:^[51]

$$U_{es} = \sum_a e_a V(\vec{a}) \quad (2.121)$$

Der Vektor \vec{a} wird dabei verwendet, um die Position des Teilchens a zu beschreiben. Für ein homogenes Feld der Stärke F_z in z Richtung wird das elektrostatische Potential $V(\vec{r}) = V_0 - zF_z$ und die Energie:^[51]

$$U_{es} = qV_0 - \sum_a e_a a_z F_z \quad (2.122)$$

V_0 ist dabei das elektrostatische Potential im Ursprung und somit eine frei wählbare Konstante. Im zweiten Term wird das Dipolmoment eingeführt als $\hat{\mu}_z = \sum_a e_a a_z$ und die Energie wird $U_{es} = -F_z \hat{\mu}_z$. Falls das elektrische Feld Komponenten in alle Raumrichtungen aufweist wird die Energie ausgedrückt als:^[51]

$$U_{es} = qV_0 - (\hat{\mu}_x F_x + \hat{\mu}_y F_y + \hat{\mu}_z F_z) = qV_0 - \hat{\mu} \cdot \vec{F} \quad (2.123)$$

Die drei Komponenten des Dipolmoments lassen sich in Tensor-Notation schreiben:^[51]

$$\hat{\mu}_\alpha = \sum_a e_a a_\alpha \quad (2.124)$$

Einen Wert für das Dipolmoment für ein quantenmechanisches System im Grundzustand $|0\rangle$ erhält man über den Erwartungswert des Operators:^[51]

$$\mu_\alpha = \langle 0 | \hat{\mu}_\alpha | 0 \rangle = \int \rho(\vec{r}) r_\alpha d^3 \vec{r} \quad (2.125)$$

In der zweiten Gleichung wird das Dipolmoment als molekulare Ladungsdichte $\rho(\vec{r})$ ausgedrückt. Eine Integration rein über elektronische Koordinaten führt zu einer Aussage über das Dipolmoment bei fixierten Kernpositionen. Werden die Kernpositionen ebenfalls durch eine Wellenfunktion beschrieben und integriert erhält man einen Wert, welcher experimentell messbar ist.^[51]

Das nächste Multipolmoment ist das Quadrupolmoment. Auf gleiche Weise wie beim Dipolmoment können wir einen Operator definieren:^[51]

$$\hat{\Theta}_{zz} = \sum_a e_a \left(\frac{3}{2} a_z^2 - \frac{1}{2} a^2 \right) = \sum_a e_a a^2 \left(\frac{3}{2} \cos^2(\theta) - \frac{1}{2} \right) \quad (2.126)$$

Beim zweiten Ausdruck wurde der Vektor \vec{a} in sphärischen Polarkoordinaten angegeben. Auch hier kann der Erwartungswert ausgedrückt werden als^[51]

$$\Theta_{zz} = \int \rho(\vec{r}) r^2 \left(\frac{3}{2} \cos^2(\theta) - \frac{1}{2} \right) d^3 \vec{r} \quad (2.127)$$

Die anderen Komponenten des Quadrupolmoments lauten entsprechend:^[51]

$$\begin{aligned} \Theta_{xx} &= \sum_a e_a \left(\frac{3}{2} a_x^2 - \frac{1}{2} a^2 \right) \\ \Theta_{yy} &= \sum_a e_a \left(\frac{3}{2} a_y^2 - \frac{1}{2} a^2 \right) \\ \Theta_{xy} &= \sum_a e_a \frac{3}{2} a_x a_y \\ \Theta_{xz} &= \sum_a e_a \frac{3}{2} a_x a_z \\ \Theta_{yz} &= \sum_a e_a \frac{3}{2} a_y a_z \end{aligned} \quad (2.128)$$

Aus direkter Konsequenz der Definition folgt $\Theta_{xx} + \Theta_{yy} + \Theta_{zz} = 0$. Für entlang der z-Achse ausgerichtete, lineare und achsensymmetrische Moleküle ist $\Theta_{xy} = \Theta_{xz} = \Theta_{yz} = 0$ und $\Theta_{xx} = \Theta_{yy}$. Die entsprechende Tensor-Notation der Quadrupolmomente lautet:

$$\Theta_{\alpha\beta} = \sum_a e_a \left(\frac{3}{2} a_\alpha a_\beta - \frac{1}{2} a^2 \delta_{\alpha\beta} \right) \quad (2.129)$$

An dieser Stelle wird auf die Definition der höheren Multipolmomente nicht weiter eingegangen, da für die vorliegende Arbeit die wichtigsten Multipole bereits definiert wurden.

2.8.1 Polarisierbarkeiten

Zur Definition der Polarisierbarkeit wird, wie in vielen anderen Fällen, auf drei grundsätzliche Methoden zurückgegriffen:^[52]

1. Ableitungen der Energie
2. Störungstheorie basierend auf der Energie
3. Ableitungen von Erwartungswerten eines Operators

Im Folgenden wird eine solche Herangehensweise für die elektrische Dipolpolarisierbarkeit betrachtet, da diese für die Thematik dieser Arbeit von großer Bedeutung ist.

Für den statischen Fall lässt sich die Energie durch eine Taylor-Reihe zur Störung P hin entwickeln:^[52]

$$E(P) = E(0) + \frac{\partial E}{\partial P}P + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial P^2}P^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 E}{\partial P^3}P^3 + \dots \quad (2.130)$$

Hierbei gilt, dass eine Eigenschaft n-ter Ordnung der Ableitung n-ten Grades der Energie $\frac{\partial^n E}{\partial P^n}$ entspricht. Die Störung ist meistens als Vektor gegeben, weshalb die erste Ableitung ebenfalls ein Vektor ist, die zweite Ableitung eine Matrix, die Dritte ein Tensor (dritten Grades), usw.. Der Polarisierbarkeitsensor (Matrix) entspricht der zweiten Ableitung bezüglich des elektrischen Feldes:^[52]

$$\alpha_{\alpha\beta} = -\frac{\partial^2 E}{\partial F_\alpha \partial F_\beta} \quad (2.131)$$

Wie schon für die Störungstheorie gezeigt können die Wellenfunktion, der Hamiltonoperator und die Energie bezüglich eines Störparameters λ entwickelt werden. Der Term für die zweite Ordnung der Energie war definiert als:^[52]

$$E_2 = 2 \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | P | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | P | \Psi_0 \rangle}{E_0 - E_i} \quad (2.132)$$

Die Polarisierbarkeit entspricht einer Störung durch ein elektrisches Dipolfeld, so dass $P = \mu_\alpha$, womit sich die Gleichung umformulieren lässt zu^[52]

$$\alpha_{\alpha\beta} = 2 \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \mu_\alpha | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | \mu_\beta | \Psi_0 \rangle}{E_0 - E_i} \quad (2.133)$$

Die dritte Möglichkeit, die Polarisierbarkeit zu definieren, erfolgt über die Entwicklung des Erwartungswerts eines Operators O bezüglich einer Störung P :^[52]

$$\langle \Psi | O | \Psi \rangle = \langle \Psi_0 | O | \Psi_0 \rangle + \frac{\partial \langle \Psi_0 | O | \Psi_0 \rangle}{\partial P}P + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \langle \Psi_0 | O | \Psi_0 \rangle}{\partial P^2}P^2 + \dots \quad (2.134)$$

Die Polarisierbarkeit ist dann die Veränderung erster Ordnung des Dipolmoments bezüglich eines linear-störenden elektrischen Feldes:^[52]

$$\alpha_{\alpha\beta} = \frac{\partial \langle \Psi_0 | \mu_\alpha | \Psi_0 \rangle}{\partial F_\beta} \quad (2.135)$$

2.8.2 Dispersion und C_6 Koeffizienten

Um die Dispersion zu beschreiben wird an dieser Stelle auf ein vereinfachtes System zurückgegriffen, welches bereits 1930 von London vorgestellt wurde.^[53] Die Dispersion selber ist als nicht-klassisches Phänomen zu verstehen. Jedes Atom wird durch ein Drude-Modell beschrieben. Das entspricht einem eindimensionalen harmonischen Oszillator bei dem der Schwerpunkt der Elektronenwolke mit der Masse m durch ein harmonisches Potential mit Kraftkonstante k an den Kern gebunden ist. Der Hamiltonoperator für jedes Atom ist dann $\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$. Es existiert ein atomarer Dipol, der proportional zur Verschiebung x der Elektronen relativ zum Kern ist. Die Interaktionsenergie zweier benachbarter Atome ist proportional zum Produkt der Dipolmomente.^[54] Dann ist der Hamiltonoperator des gesamten Systems:^[54]

$$H = \frac{1}{2m}(p_A^2 + p_B^2) + \frac{1}{2}k(x_A^2 + x_B^2 + 2cx_Ax_B) \quad (2.136)$$

Hierbei entspricht c einer (abstandsabhängigen) Kopplungskonstante. Eine Aufteilung in zwei ungekoppelte Oszillatoren entsprechend der Normalmoden $x_A \pm x_B$ gelingt durch:^[54]

$$H = \frac{1}{4m}(p_A + p_B)^2 + \frac{1}{4}k(1+c)(x_A + x_B)^2 + \frac{1}{4m}(p_A - p_B)^2 + \frac{1}{4}k(1-c)(x_A - x_B)^2 \quad (2.137)$$

Die Frequenzen der Normalmoden sind $\omega_{\pm} = \omega_0\sqrt{1 \pm c}$ mit der Frequenz eines isolierten Oszillators $\omega_0 = \sqrt{k/m}$.^[54] Ein klassisches System hätte eine minimale Energie von 0, egal ob es gekoppelt wäre oder nicht. Ein quantenmechanisches System hat jedoch eine Nullpunktsenergie. Die Energie des gekoppelten Systems im niedrigsten Zustand lautet:^[54]

$$\frac{1}{2}\hbar(\omega_+ + \omega_-) = \frac{1}{2}\hbar\omega_0 \left(\sqrt{1+c} + \sqrt{1-c} \right) = \frac{1}{2}\hbar\omega_0 \left[2 - \frac{1}{4}c^2 - \frac{5}{64}c^4 - \dots \right] \quad (2.138)$$

Das führt zu der Beobachtung, dass es eine Verringerung der Energie im Vergleich zur Nullpunktsenergie der beiden ungekoppelten Systeme von $\hbar\omega_0$ gibt:^[54]

$$U_{disp} = -\hbar\omega_0 \left(\frac{1}{8}c^2 + \frac{5}{128}c^4 + \dots \right) \quad (2.139)$$

Diese Interaktion kommt durch die Bewegung der Elektronen relativ zueinander zustande und führt zu einer Verringerung der Energie. Diese Energie hängt von der Kopplungskonstante c ab, ist jedoch immer negativ.^[54] Für Dipolinteraktionen verhält sich die Kopplungskonstante proportional zu R^{-3} , wodurch der Term in der Dispersionsenergie proportional zu R^{-6} wird (woher auch der immer wieder mitschwingende Name der C_6 -Koeffizienten kommt). Die quantenmechanische Formulierung der Dispersionswechselwirkung erfolgt erneut über störungstheoretische Verfahren. Auch hier wird nur das Dipolmoment im Störoperator H' berücksichtigt. Damit ergibt sich:^[54]

$$\begin{aligned}
 U_{disp}^{(6)} &= - \sum_{m_a \neq 0} \sum_{n_B \neq 0} \frac{\langle \Psi_0^A \Psi_0^B | \hat{\mu}_\alpha^A T_{\alpha\beta} \hat{\mu}_\beta^B | \Psi_m^A \Psi_n^B \rangle \langle \Psi_m^A \Psi_n^B | \hat{\mu}_\gamma^A T_{\gamma\delta} \hat{\mu}_\delta^B | \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle}{E_{m0}^A + E_{n0}^B} \\
 &= -T_{\alpha\beta} T_{\gamma\delta} \sum_{m_a \neq 0} \sum_{n_B \neq 0} \frac{\langle \Psi_0^A | \hat{\mu}_\alpha^A | \Psi_m^A \rangle \langle \Psi_m^A | \hat{\mu}_\gamma^A | \Psi_0^A \rangle \langle \Psi_0^B | \hat{\mu}_\beta^B | \Psi_n^B \rangle \langle \Psi_n^B | \hat{\mu}_\delta^B | \Psi_0^B \rangle}{E_{m0}^A + E_{n0}^B}
 \end{aligned} \tag{2.140}$$

Hierbei entspricht $E_{m0}^A = E_m^A - E_0^A$ und die $T_{\alpha\beta}$ sind Dipol-Dipol-Wechselwirkungs-Tensoren.^[54] Dieser Ausdruck stellt sich in der praktischen Verwendung als ungeeignet heraus, da der Nenner nicht in Ausdrücke für A und B separiert werden kann. Neben einer alternativen Formulierung von London^[53] mit der Unsöld-Näherung^[55], die an dieser Stelle nicht ausgeführt wird, gibt es eine weitere Darstellung, die auf der Arbeit von Casimir und Polder (1948) beruht.^[56] Nach einigen Modifikationen durch Linder (1962)^[57], Mavroyannis und Stephen (1962)^[58] und McLachlan (1963)^[59] kann eine Gleichung für die Dispersionsenergie mit den frequenzabhängigen Polarisierbarkeiten für A und B bei imaginären Frequenzen $i\nu$ formuliert werden als:^[54]

$$U_{disp}^{(6)} = -\frac{\hbar}{2\pi} T_{\alpha\beta} T_{\gamma\delta} \int_0^\infty \alpha_{\alpha\gamma}^A(i\nu) \alpha_{\beta\delta}^B(i\nu) d\nu \tag{2.141}$$

Eine weitere Formulierung der Dispersionsinteraktion erfolgt über die Slater-Kirkwood-Formel, die eine Näherung für den C_6 -Koeffizienten der Interaktion von A und B liefert.^[54]

$$\frac{C_6^{AB}}{E_h a_0^6} = \frac{3}{2} \frac{\tilde{\alpha}^A \tilde{\alpha}^B}{\left(\frac{\tilde{\alpha}^A}{N_A}\right)^{1/2} + \left(\frac{\tilde{\alpha}^B}{N_B}\right)^{1/2}} \tag{2.142}$$

Hierbei entspricht $\tilde{\alpha} = \alpha / (4\pi\epsilon_0 a_0^3)$, also dem numerischen Wert der Polarisierbarkeit in atomaren Einheiten. N_A ist die Zahl der effektiven Valenzelektronen von Atom A und $E_h = e^2 / 4\pi\epsilon_0 a_0$ die Hartree-Energie. Diese Formel wurde von Slater und Kirkwood^[60] durch eine Näherung entwickelt. Mavroyannis und Stephen^[58] konnten aber zeigen, dass der Ausdruck hergeleitet werden konnte, wenn man von

$$\bar{U}_{disp}^{(6)} = -\frac{3\hbar}{(4\pi\epsilon_0)^2 \pi R^6} \int_0^\infty \bar{\alpha}^A(i\nu) \bar{\alpha}^B(i\nu) d\nu \tag{2.143}$$

ausgeht (entspricht der Dispersionsenergie für sphärische Atome) und die Polarisierbarkeit bei imaginären Frequenzen annähert mit der analytischen Form:^[54]

$$\alpha(i\nu) = \frac{\alpha\nu_0^2}{\nu_0^2 + \nu^2} \tag{2.144}$$

worin ν_0 die Frequenz darstellt, in deren Nähe alle relevanten Dipolübergänge liegen sollen.

3 Technische Details und Durchführung

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Beschreibung der verwendeten Programme und der Definition der in den Rechnungen benutzten Parameter.

Die Berechnung der Fitfunktionen für die quadratischen Gleichungen der Parameter, die bei den einzelnen Energiehyperflächen des TeBi_2H_4 Monomers auf CCSD(T)-Niveau verwendet wurden, erfolgte über das Programm Gnuplot (5.2).^[61] Dazu wurde das Kommando 'fit' verwendet, welches standardmäßig betrieben wurde. Der zugrundeliegende Mechanismus für die Erstellung des Fits ist in diesem Zusammenhang eine Implementierung des nonlinear least-squares (NLLS) Marquardt-Levenberg Algorithmus. Die Darstellung der beispielhaften Hyperfläche erfolgte ebenfalls über das Programm Gnuplot.

Die Visualisierung von Molekülen gelang über die Programme Avogadro (1.93.0)^[62] und Jmol (14.6.4.2016.11.05)^[63]. Dabei wurde Avogadro ebenfalls für die Messung von Strukturparametern, wie Bindungslängen- und -Winkeln, verwendet. Das Programm Jmol fand zusätzliche Verwendung bei der Erstellung von Bildern der Moleküle auf denen spezielle Pfeile und Vektoren mit abgebildet waren.

Die Visualisierung von Molekülorbitalen erfolgte über das Programm Gaussview (6.0.16).^[64] Das Programm wurde ebenfalls zur Manipulation verschiedener Geometrien verwendet, bei denen Moleküle entlang einer Bindung verschoben oder im Rahmen eines Winkels bewegt werden mussten.

Die in der Arbeit verwendeten Diagramme wurden mit dem Programm Matlab (R2021a [9.10.0.1602886])^[65] erstellt.

Die numerische Integration der Polarisierbarkeiten und die damit einhergehende Berechnung der C_6 -Koeffizienten wurde mit Python (2.7.17)^[66] durchgeführt. Das für die Integration verwendete Modul ist Numpy.^[67] Zur numerischen Integration wurde die Trapezmethode (`numpy.trapz`) unter Standardeinstellungen verwendet.

Die Durchführung der Rechnung zur Energiehyperfläche für die TeBi_2H_4 -Monomere (und die entsprechenden Se- und Si-Verbindungen) auf CCSD(T)-^[68]^[69] und SCS-MP2^[68]^[69]-Niveau erfolgte über das Programm Molpro (2015.1).^[70] Hierbei wurden die Basissätze aug-cc-pwCVTZ/QZ-PP^[71]^[72]^[73]^[74] für die Atome Bi/Te verwendet, die Basissätze aug-cc-pwCVTZ/QZ^[75]^[76] für Se/Si und die Basissätze aug-cc-pVTZ/QZ^[77]^[78] für H. Für die Rechnungen ohne korrelierte d-Elektronen wurden die Basissätze aug-cc-pVTZ/QZ-PP für Bi/Te und die Basissätze aug-cc-pVTZ/QZ^[79] für Se/Si/H benutzt. Zur Beschreibung der unterschiedlichen Korrelation der d-Elektronen wurden

die Anzahlen für die core electrons/closed electrons entsprechend angepasst. Die Erfassung der verschiedenen Parameter erfolgte über das Input-Script von Molpro und alle weiteren Einstellungen wurden nicht gesondert verändert. Die Startgeometrie der einzelnen Strukturen im Bezug auf die nicht optimierten H Atome wurde wie folgt erstellt: Für die drei Moleküle TeBi_2H_4 , SeBi_2H_4 und $\text{H}_2\text{SiBi}_2\text{H}_4$ wurden Strukturoptimierungen auf SCS-MP2-Niveau unter Verwendung der entsprechend oben genannten QZ-Basen durchgeführt. Die sich daraus ergebenden Parameter bezüglich der H-Atome wurden dann für alle weiteren Schritte fixiert und nicht mehr verändert. Die entsprechenden Werte lauten: Für die Te Verbindung; $r_{\text{Bi-H}} = 1.774 \text{ \AA}$, $\theta_{\text{Te-Bi-H}} = 93.09^\circ$ und $\theta_{\text{H-Bi-H}} = 89.51^\circ$. Für die Se Verbindung; $r_{\text{Bi-H}} = 1.775 \text{ \AA}$, $\theta_{\text{Se-Bi-H}} = 93.21^\circ$ und $\theta_{\text{H-Bi-H}} = 89.57^\circ$. Für die Si Verbindung; $r_{\text{Bi-H}} = 1.763 \text{ \AA}$, $\theta_{\text{Si-Bi-H}} = 89.56^\circ$ und $\theta_{\text{H-Bi-H}} = 89.48^\circ$. Die Wasserstoffe, die am Si direkt gebunden sind, wurden mit folgenden Parametern fixiert; $r_{\text{Si-H}} = 1.476 \text{ \AA}$, $\theta_{\text{Si-Bi-H}} = 109.06^\circ$ und $\theta_{\text{H-Si-H}} = 110.00^\circ$.

Die Berechnung der Geometrien der drei Moleküle TeBi_2H_4 , SeBi_2H_4 und $\text{H}_2\text{SiBi}_2\text{H}_4$ bei veränderten Kernladungen erfolgte über das Programm Turbomole (7.1).^{[80][81]} Dazu wurden SCS-MP2^{[82][83]}-Rechnungen (RI) für die Geometrieoptimierung verwendet. Die dabei genutzten Basissätze sind die aug-cc-pwCVTZ(-PP)/aug-cc-pVTZ Varianten und wurden, wie bereits bei den CCSD(T)-Methoden beschrieben, den einzelnen Atomen zugeteilt. Die Startgeometrien der einzelnen Moleküle entsprechen denen der CCSD(T)-Strukturen auf QZ Niveau. Bei den Rechnungen wurden die Befehle 'freeze' und 'cbas' ohne weitere Änderungen eingegeben sowie die Option 'denconv' auf 10^{-7} eingestellt. Die Veränderung der Kernladungen erfolgte im Zuge der normalen 'define' Prozedur. Die Rechnung selber wurde mit den Spezifikationen '-energy 7' und '-gcart 4' gestartet. Nach der Strukturoptimierung wurde die Methode auf 'DFT'^[84] geändert und dabei das Funktional PBE0^[35] sowie eine Genauigkeit des Integrationsgitters von 'm4'^[85] eingestellt. Die Berechnung der Ladungen wurde über die Option 'pop = NBO'^[86] durchgeführt.

Die Berechnung der Polarisierbarkeiten im Rahmen der Kernladungsveränderung wurde ebenfalls mit dem Programm Turbomole durchgeführt. Hierzu wurde erneut auf die DFT-Methode zurückgegriffen und das Funktional PBE0 bei einer Genauigkeit des Integrationsgitters 'm4' verwendet. Die zuvor beschriebenen TZ-Basissätze wurden auch für diese Rechnungen benutzt. Die Besetzung der nicht geschlossenschaligen Atome erfolgte nach den Hund'schen Regeln. Für die Berechnung der Polarisierbarkeiten wurde die Option 'denconv' auf 10^{-7} eingestellt und der Befehl 'scfinstab polly' zur Berechnung statischer Polarisierbarkeiten eingefügt. Die statischen und dynamischen Polarisierbarkeiten für den letzten Teil der Arbeit wurden prinzipiell ähnlich berechnet. Hierbei wurde jedoch der Basissatz def2-QZVP^{[87][88][89][90]} für alle Atome verwendet und das Funktional für die DFT-Methode leicht variiert. Das variierte Funktional ist als PBE38^[91] bekannt und wird aus dem PBE0 Funktional gebildet, indem der Anteil des Fock-Austauschs auf $a_x = 3/8$ geändert wird. Für die H Atome wurden dabei dem Basissatz zusätzliche 2s2p Funktionen beigelegt während die Hauptgruppenelemente um 2s2pd Funktionen erweitert wurden. Den Nebengruppenelementen wurde zusätzlich noch eine f-Funktion in die Basissätze eingefügt (2s2pdf). Für die dynamischen Polarisierbarkeiten wurde hierbei der Befehl 'scfinstab dynpol' verwendet.

Die Strukturoptimierung der Trimere und Pentamere für das TeBi_2H_4 wurde mit drei Methoden (HF^[92], DFT, SCS-MP2) im Programm Turbomole durchgeführt. Für die HF-Methode wurde erneut die beschriebene aug-cc-pwCVTZ(-PP)/aug-cc-pVTZ Basis für die entsprechenden Elemente verwendet. Keine weiteren Parameter wurden verändert und die Rechnung mit den Befehlen 'energy 7' und 'gcart 4' gestartet.

Die DFT-Rechnungen verwendeten zwei verschiedene Basissätze. Zum einen die bereits bekannten aug-cc-pwCVTZ(-PP)/aug-cc-pVTZ Basen und zum anderen die def2-TZVPP Basis^{[71][90]}. Ebenso wurde die Dispersionkorrektur D3^[91] für einen Teil der Rechnungen eingesetzt. Das verwendete Funktional war auch hier PBE0 mit einer Genauigkeit des Integrationsgitters von 'm4'. Alle weiteren Einstellungen wurden nicht verändert. Die Rechnungen wurden mit den Befehlen 'energy 7' und 'gcart 4' gestartet.

Die SCS-MP2-Rechnungen verwendeten ebenfalls die aug-cc-pwCVTZ(-PP)/aug-cc-pVTZ Basissätze. Hierbei wurde erneut eine Unterscheidung zwischen Rechnungen mit korrelierten d-Elektronen und eingefrorenen d-Elektronen vorgenommen. Die Basissätze wurden, wie bei den CCSD(T)-Rechnungen am Monomer beschrieben, angepasst. Die Einstellungen für die Option 'cbas' wurde auf dem Standard belassen und die Option 'denconv' auf 10^{-7} eingestellt. Im Falle der Rechnung mit eingefrorenen d-Elektronen wurden dem 'core' 45 Elektronen zugefügt (15 pro Molekül und entsprechend 75 Elektronen im Pentamer). An dieser Stelle sei noch einmal erwähnt, dass die Terminologie 'korrelierte/eingefrorene d-Elektronen' auf die äußeren d-Elektronen bezogen ist. Die Rechnungen wurden mit den Befehlen 'energy 7' und 'gcart 4' gestartet.

Die LED-Rechnungen^{[93][94]} für diese Arbeit wurden mit dem Programm Orca (4.2.1)^{[95][96]} durchgeführt. Dabei wurde die DLPNO-CCSD(T)^[97] Methode verwendet. Die Basissätze wurden im Input mit aug-cc-pwCVTZ-PP/C (Bi,Te) und aug-cc-pVTZ/C (H) angegeben. Die Eingaben, die getätigt wurden, umfassen die Keywords: 'TightPNO', 'LED', 'RHF', 'VeryTightSCF', 'def2/JK' und 'RIJK'. Neben diesen Eingaben wurden keine weiteren Einstellungen an den Rechnungen vorgenommen.

Die DFT-SAPT^[42]-Rechnungen, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, bedienten sich erneut des Programms Molpro. Dabei wurde die def2-AQZVPP^[89] Basis verwendet mit den entsprechenden Fit-Basen def2-AQZVPP/jkfit^[98] und def2-AQZVPP/mp2fit.^[99] Abweichend von den Standardeinstellungen wurden folgende Optionen eingestellt; 'energy 1d-8' und 'orbital 1d-8'. Für die SAPT-Rechnungen selber wurden folgende Einstellungen verwendet; 'HF Grid 1d-6', 'DFT Grid 1d-8', SAPT Grid 1d-6' und 'fitlevel 3'.

Die NBO^{[86][86][100]}-Rechnungen für die Bestimmung der Wechselwirkungen zwischen Molekülen in den Trimer- und den Pentamerstrukturen wurden mit Gaussian (G16)^[101] durchgeführt. Hierbei wurde der def2-QZVPP^[89] Basissatz verwendet. Die Methode, mit der die Rechnungen ausgeführt wurden, war erneut die DFT mit dem Funktional PBE0 und D3 Dispersionskorrektur. Als zusätzliche Einstellungen zu den Standardeinstellungen im Input wurden 'pop=NBO' gesetzt und für die Generierung der Density Fitting Sets wurde 'auto' verwendet.

4 Ergebnisse und Auswertung

Der Hauptteil der vorliegenden Arbeit wird in zwei Themengebiete unterteilt, wobei das erste Themengebiet den Großteil ausmachen wird. Im ersten Teil soll es um die Untersuchung der Kristallstruktur einer Bi-Te Verbindung und dabei speziell um die Aufklärung von inter- und intramolekularen Wechselwirkungen gehen, die zum strukturellen Aufbau beitragen. Der zweite Teil widmet sich der Betrachtung von Polarisierbarkeiten und C_6 -Dispersionskoeffizienten diverser Elemente aus dem Periodensystem, die, wie Bi und Te, der Kategorie der Metalle und Halbmetalle zuzuordnen sind und (bis auf die Ausnahme der Gruppe 11) eine vollständig abgeschlossene d-Schale aufweisen.

4.1 Bi-Te-Bi-Verbindungen und verwandte Systeme

4.1.1 System und Kristallstruktur

Grundlage für die Betrachtung der folgenden Strukturen ist eine Veröffentlichung aus dem Jahr 2018 von R. Haack, S. Schulz und G. Jansen.^[1] In dieser wurde die Geometrie eines $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$ -Moleküls im Kristall (s. Abbildung 4.1) untersucht, wobei ein ungewöhnlich kleiner Bi-Te-Bi-Winkel von 86.6° beobachtet wurde. Erste quantenchemische Untersuchungen konnten diesen Winkel nicht reproduzieren, gaben jedoch einen Hinweis auf die Relevanz der Elektronen der d-Schalen von Te und Bi im Hinblick auf die zwischenatomaren Dispersionswechselwirkungen innerhalb der Verbindung.

Diese Untersuchungen dienen als Grundlage für das erste Teilprojekt dieser Dissertation bei dem die Gründe für den kleinen Bi-Te-Bi-Winkel beleuchtet werden sollen. Zum besseren Verständnis werden im Folgenden die Kristallstruktur sowie der Strukturausschnitt, der zur Berechnung der Monomere verwendet wurde, dargestellt.

Dazu wird im Folgenden teilweise auch TeBi_2H_4 als vereinfachtes Modellsystem untersucht, da hier genauere quantenchemische Methoden verwendet werden können. Grundlage für die Betrachtung des TeBi_2H_4 -Monomers ist ein Monomer aus der Kristallstruktur bei dem die Ethylgruppen durch Wasserstoffatome ersetzt wurden. Eine freie Strukturoptimierung dieser C_2 -symmetrischen Geometrie (sowohl durch DFT-, als auch SCS-MP2-Methoden) führt zu einer C_{2v} -symmetrischen Struktur 4.2, die im Folgenden als Grundlage für die ersten Untersuchungen der Monomerstrukturen dienen soll. Die Näherung der Ethylgruppen durch Wasserstoffe ist für erste Betrachtungen eine sinnvolle Näherung, da die Rechenzeiten dadurch drastisch verkürzt und die grundlegenden Effekte durch Orbitalwechselwirkungen sowie durch Dispersionswechselwirkungen zwischen den Bi-Atomen vermutlich nur geringfügig verändert werden.

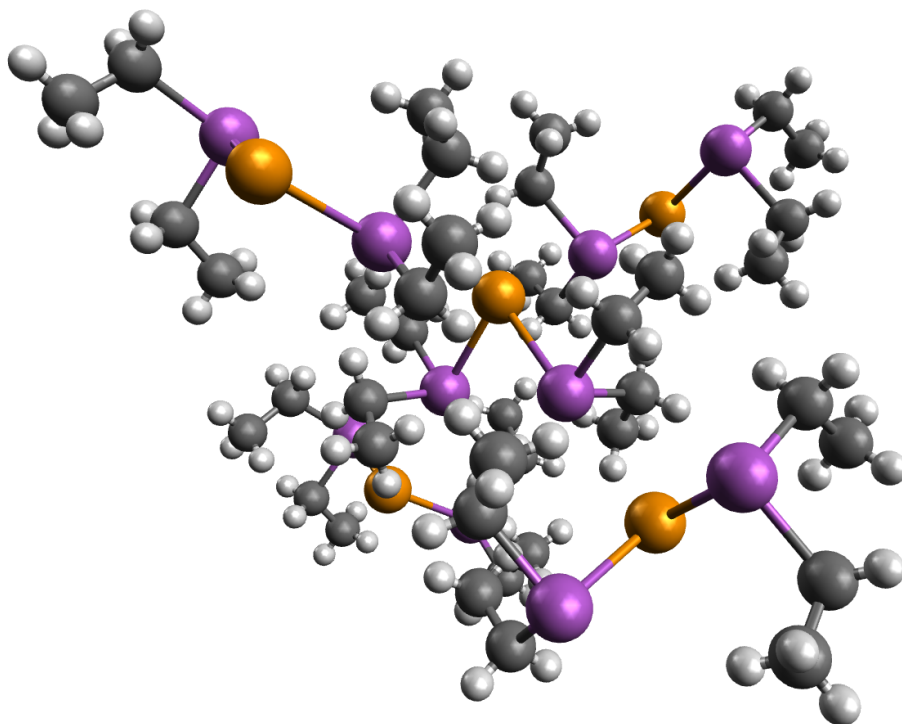
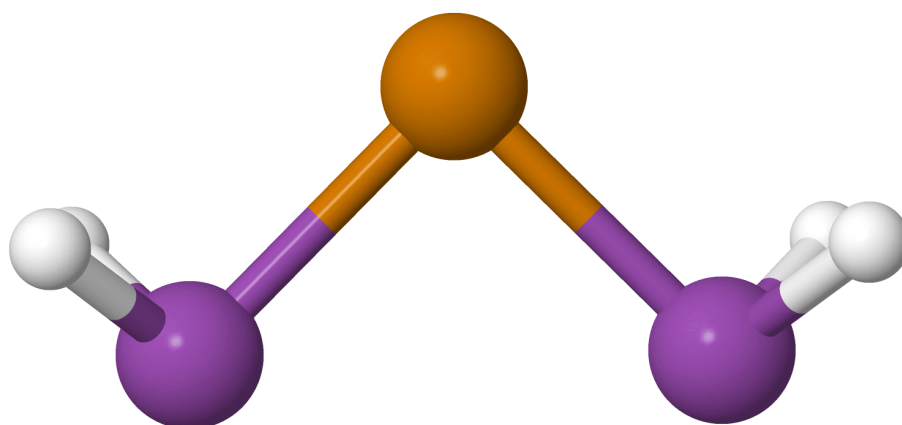


Abbildung 4.1: Kristallstrukturausschnitt des $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$. Zu sehen ist ein Pentamer aus fünf Molekülen.



jmol

Abbildung 4.2: Monomer der Te-Verbindung bei denen die Ethylgruppen durch Wasserstoffatome ersetzt wurden. Die C_{2v} -symmetrische Struktur wurde nach einer Strukturoptimierung des modifizierten Monomers im Kristall erhalten.

4.1.2 Betrachtung des $\text{Te}(\text{BiH}_2)_2$ -Monomers auf CCSD(T)-Niveau

Zunächst sollte die Struktur des Monomers mit Hilfe einer bekannt guten Methode untersucht werden. Da allgemein das CCSD(T)-Niveau als der "Goldstandard" gilt, wurde diese Methode benutzt. Für die in dieser Arbeit verwendeten Programme zur Berechnung quantenchemischer Systeme liegen bislang jedoch keine Methoden vor, die Gradienten solcher Rechnungen in Optimierungsverfahren zu bestimmen und anzuwenden. Die Strukturoptimierung und damit die Suche nach den Bindungsparametern, welche die geringste Energie liefern, geschah hier also über Potentialflächen.

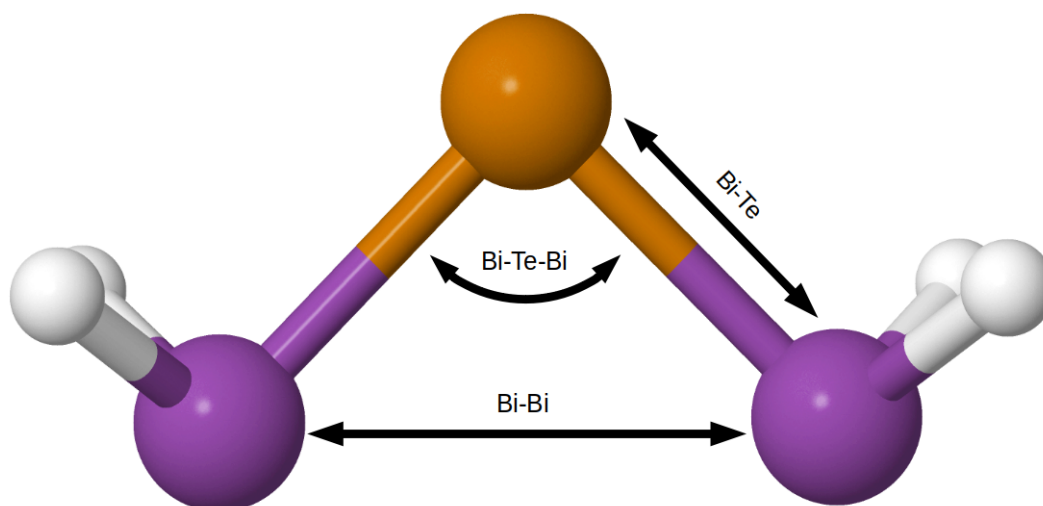


Abbildung 4.3: Bindungsparameter, die zur Beschreibung der Monomerstruktur der Hydridverbindung des Te verwendet wurden.

Abbildung 4.3 zeigt drei Strukturparameter des TeBi_2H_4 . Bi-Te steht dabei für den Abstand zwischen dem zentralen Telluratome und den äußeren Bismutatomen, Bi-Te-Bi bezeichnet den Winkel, der durch die drei Atome eingeschlossen wird und Bi-Bi kennzeichnet den Abstand zwischen beiden Bismutatomen.

Zwei dieser Parameter sind unabhängig voneinander und der Dritte ergibt sich aus den beiden Anderen. Für die Optimierung der Struktur auf CCSD(T)-Niveau wurden der Bi-Te-Abstand und der Bi-Te-Bi-Winkel als Parameter ausgewählt. Der Bi-Bi-Abstand kann anschließend berechnet werden nach:

$$(Bi - Bi) = 2 \cdot \left(\sin\left(\frac{Bi - Te - Bi}{2}\right) \cdot (Bi - Te) \right) \quad (4.1)$$

Die restlichen Parameter der Struktur, wie die Bi-H-Bindungslängen und H-Bi-Te-Bindungswinkel wurden nicht variabel gehalten, sondern sind zuvor durch eine Strukturoptimierung (Turbomole, SCS-MP2, aug-cc-pwCVQZ mit korrelierten d-Elektronen) bestimmt und daraus übernommen worden (vgl. Kapitel 3). Grundlage dieser Näherung ist die Annahme, dass diese restlichen Parameter nur einen geringen Einfluss auf die Bindungssituation der Bi- und Te-Atome ausüben.

Zur eigentlichen Optimierung der beiden variierten Parameter wurde das Programm Molpro^[70] genutzt. Der Einfluss der Elektronen der äußeren d-Schale sollte hierbei ebenfalls direkt überprüft werden, weshalb verschiedene Rechnungen durchgeführt wurden, bei denen die äußeren d-Elektronen entweder explizit korreliert (corr.), oder ein-

gefroren (froz.) wurden. Die Rechnung mit unkorrelierten d-Elektronen wurde zur Bestimmung des Einflusses durch den Basissatz einmal mit der aug-cc-pwCVXZ (X=T,Q) Basis, sowie mit der aug-cc-pVXZ Basis durchgeführt. Damit ergeben sich jeweils drei Rechnungen für das TZ- und das QZ-Niveau:

Tabelle 4.1: Kombinationen der Basissätze und der Korrelation der d-Elektronen.

Basissatz (X=T,Q)	d-Elektronen korreliert	d-Elektronen eingefroren
aug-cc-pVXZ	—	✓
aug-cc-pwCVXZ	✓	✓

Die Veränderung der Basis, sowie der Korrelation der d-Elektronen der äußeren Schale wirkt sich an dieser Stelle ebenfalls auf die Wahl des Grids, also die Abstände der jeweiligen Variablen für die Potentialfläche aus. Der Grund dafür ist die unterschiedliche Steigung der Potentialkurve in der Nähe der Minima und deren unterschiedliche Position. Tabelle 4.2 zeigt die Werte für die Abstände der Datenpunkte:

Tabelle 4.2: Abstände der Datenpunkte für die Parameter Bi-Te und Bi-Te-Bi.

Basissatz (X=T,Q)	d-Elektronen korreliert	d-Elektronen eingefroren
aug-cc-pVXZ	—	Bi-Te: 0.0025 Å, Bi-Te-Bi: 0.5°
aug-cc-pwCVXZ	Bi-Te: 0.0100 Å, Bi-Te-Bi: 1.0°	Bi-Te: 0.0100 Å, Bi-Te-Bi: 1.0°

Abbildung 4.4 zeigt eine beispielhafte Potentialfläche. Zur Bestimmung der Minima wurde für die verschiedenen Rechnungen eine quadratische Näherung verwendet, um die Kurven zu fitten. Die Beschreibung der genauen Durchführung ist im Anhang zu finden.

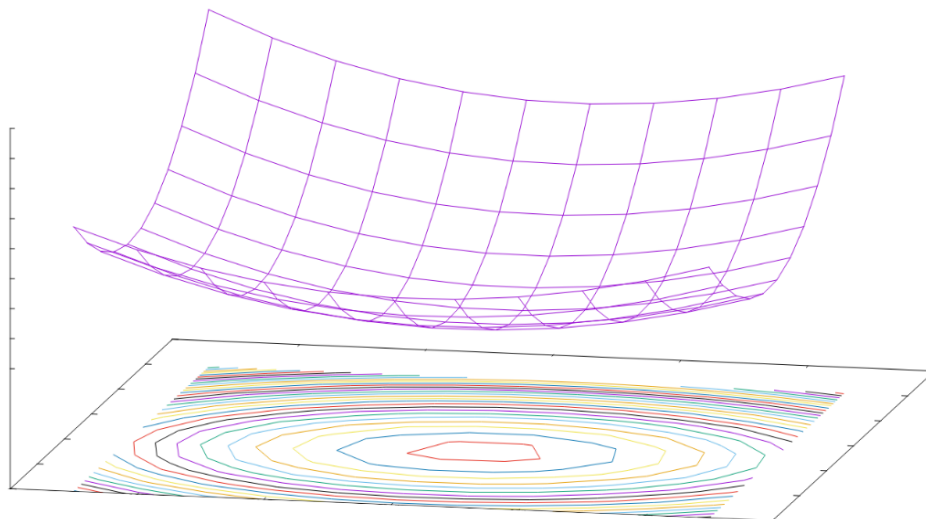


Abbildung 4.4: Beispielhafte Potentialfläche der CCSD(T)-Rechnungen an der Hydridverbindung des Te.

Da zur Berechnung der CCSD(T)-Energien die SCS-MP2-Energien im Zuge der Rechnungen ebenfalls ausgegeben werden, wurden die Potentialflächen sowohl für das Minimum der Energie der CCSD(T)-Rechnungen erstellt, sowie für das Minimum der

Energie der SCS-MP2-Rechnungen. Gleichzeitig wurden die Energien für das Basissatzlimit aus den Rechnungen auf TZ- und QZ-Niveau nach folgender Gleichung berechnet^{[102][103]}:

$$\begin{aligned}
 E_{lim} &= E_{SCF}^{QZ} + E_{korr}^{\infty} \\
 E_{korr}^{\infty} &= \frac{E_{korr}^{QZ} \cdot 4^3 - E_{korr}^{TZ} \cdot 3^3}{4^3 - 3^3} \\
 E_{korr}^{XZ} &= E_{CCSD(T)}^{XZ} - E_{SCF}^{XZ}
 \end{aligned}
 \tag{4.2}$$

Hierbei steht E_{lim} für die Energie am Basissatzlimit. Anstelle der CCSD(T)-Energien können in die obigen Gleichungen auch die SCS-MP2-Energien eingesetzt werden, um das entsprechende Basissatzlimit zu berechnen. Die Tabellen 4.3, 4.4 und 4.5 zeigen die berechneten Werte, die aus den erstellten Potentialflächen am Minimum resultieren. Dabei wurden für die Bi-Te-Bi-Winkel zwei Nachkommastellen angegeben, von der vermutlich nur die erste als signifikant zu erachten ist. Für die Abstände wurden drei Nachkommastellen angegeben. Hier sind alle drei als signifikant anzusehen.

Tabelle 4.3: Berechnete Bi-Te-Bi-Bindungswinkel aus den Potentialflächen der CCSD(T)- und SCS-MP2-Rechnungen. Dabei wurden die Basissätze und die Korrelation der d-Elektronen variiert.

Bi-Te-Bi	d-Elektronen eingefroren		d-Elektronen korreliert	
	SCS-MP2	CCSD(T)	SCS-MP2	CCSD(T)
aug-cc-pVTZ	91,55	91,53	—	—
aug-cc-pwCVTZ	91,88	91,85	90,19	91,17
aug-cc-pVQZ	91,66	91,65	—	—
aug-cc-pwCVQZ	91,87	91,88	90,05	91,14
Basissatzlimit (pV)	91,60	91,61	—	—
Basissatzlimit (pwCV)	91,82	91,83	89,90	91,07

Tabelle 4.4: Berechnete Bi-Te-Bindungsabstände aus den Potentialflächen der CCSD(T)- und SCS-MP2-Rechnungen. Dabei wurden die Basissätze und die Korrelation der d-Elektronen variiert.

Bi-Te	d-Elektronen eingefroren		d-Elektronen korreliert	
	SCS-MP2	CCSD(T)	SCS-MP2	CCSD(T)
aug-cc-pVTZ	2,885	2,895	—	—
aug-cc-pwCVTZ	2,875	2,884	2,837	2,852
aug-cc-pVQZ	2,876	2,882	—	—
aug-cc-pwCVQZ	2,870	2,877	2,827	2,839
Basissatzlimit (pV)	2,872	2,876	—	—
Basissatzlimit (pwCV)	2,873	2,868	2,820	2,831

Die verschiedenen Werte, die sich für die einzelnen Parameter im Basissatzlimit ergeben werden im Folgenden genauer betrachtet, da sie die genaueste Abschätzung der

Tabelle 4.5: Berechnete Bi-Bi-Abstände aus den Ergebnissen der CCSD(T)- und SCS-MP2-Rechnungen für die gewählten Parameter Bi-Te-Bi und Bi-Te. Dabei wurden die Basissätze und die Korrelation der d-Elektronen variiert.

Bi-Bi	d-Elektronen eingefroren		d-Elektronen korreliert	
	SCS-MP2	CCSD(T)	SCS-MP2	CCSD(T)
aug-cc-pVTZ	4,135	4,148	—	—
aug-cc-pwCVTZ	4,131	4,144	4,018	4,075
aug-cc-pVQZ	4,126	4,134	—	—
aug-cc-pwCVQZ	4,125	4,135	3,999	4,055
Basissatzlimit (pV)	4,118	4,125	—	—
Basissatzlimit (pwCV)	4,120	4,128	3,985	4,041

Tabelle 4.6: Mittelwerte für die Strukturparameter der verschiedenen Methoden im Basissatzlimit der Te-Verbindung für nicht-korrelierte d-Elektronen der äußeren Schale und die daraus abgeleiteten Abweichungen.

	Methode	Mittelwert	Abweichung der Parameter vom Mittelwert
Bi-Te-Bi [°]	SCS-MP2	91.7	± 0.1
	CCSD(T)	91.7	± 0.1
Bi-Te [Å]	SCS-MP2	2.873	± 0.001
	CCSD(T)	2.872	± 0.004
Bi-Bi [Å]	SCS-MP2	4.119	± 0.001
	CCSD(T)	4.127	± 0.002

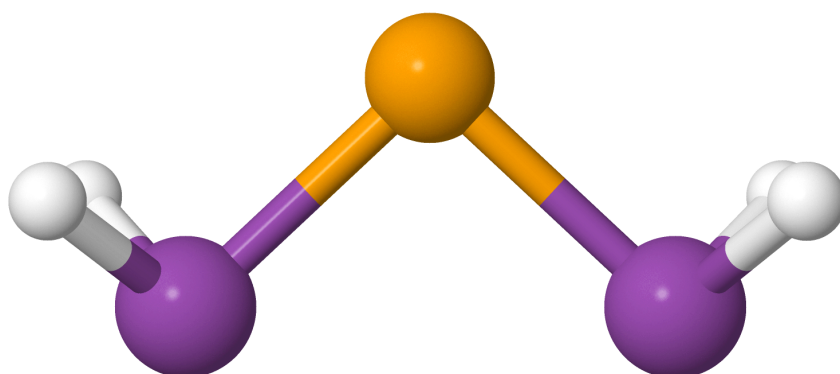
tatsächlichen Werte darstellen. Die Unsicherheiten, die sich für die Basissatzextrapolation ergeben, können anhand der Ergebnisse der Strukturparameter für die Rechnungen mit eingefrorenen d-Elektronen grob abgeschätzt werden. Das gelingt, da für diesen Fall die Rechnungen mit zwei verschiedenen Basissätzen durchgeführt wurden. Wäre die Basissatzextrapolation perfekt, müsste sich für beide Basissatzreihen (also aug-cc-pVXZ und aug-cc-pwCVXZ, X = T,Q) der gleiche Wert für die jeweiligen Strukturparameter ergeben. Da dies nicht der Fall ist werden nun die Mittelwerte der entsprechenden Parameter innerhalb der verwendeten Rechenmethoden SCS-MP2 und CCSD(T) verwendet um anhand der Abweichungen der Einzelwerte eine Unsicherheit anzugeben. Hier sei noch einmal betont, dass diese nur ein grober Indikator der systematischen Unsicherheiten der Extrapolation auf das Basissatzlimit sein kann. Für die Bi-Te-Bi-Winkel wird hierbei nur eine Nachkommastelle angegeben, während für die Abstände weiterhin drei verwendet werden. Tabelle 4.6 zeigt die entsprechenden Mittelwerte und Abweichungen.

Da die Abweichungen für die CCSD(T)-Methode etwas größer sind als die der SCS-MP2 Methode werden hier die Abweichungen der CCSD(T)-Methode als die Relevanten angesehen, weshalb diese Werte im Folgenden verwendet werden. Demnach ist der Bi-Te-Bi-Bindungswinkel mit einer Unsicherheit von $\pm 0.1^\circ$ belegt, der Bi-Te-Bindungsabstand mit $\pm 0.004 \text{ \AA}$ und der Bi-Bi-Abstand mit $\pm 0.002 \text{ \AA}$. Ferner wird angenommen, dass die Rechnungen mit korrelierten d-Elektronen der äußeren Schale ebenfalls mit den gleichen Unsicherheiten belegt sind. Diese können aus den Daten

nicht explizit berechnet werden, da nur eine Basissatzserie zur Berechnung verwendet werden konnte (Grund dafür ist, dass mit den aug-cc-pVXZ-Basissätzen zu wenig Basisfunktionen für die Korrelation der d-Elektronen zur Verfügung stünden). Die genauen Auswirkungen der Korrelation der d-Elektronen der äußeren Schale werden zusammen mit den Ergebnissen des nächsten Abschnitts in Kapitel 4.1.3.3 diskutiert.

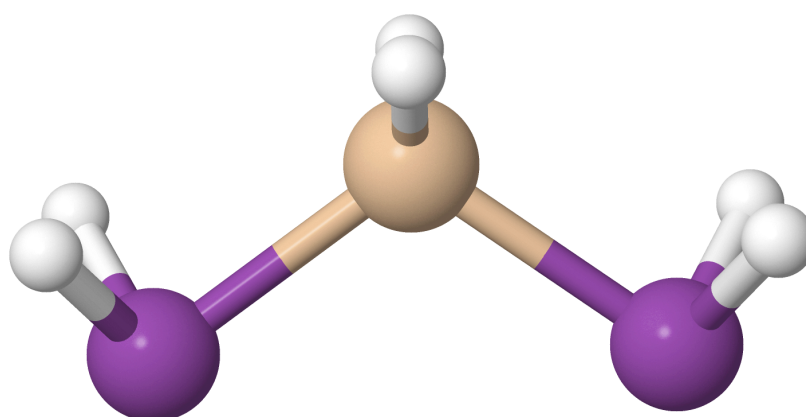
4.1.3 Vergleich mit Monomeren der verwandten Systeme $\text{Se}(\text{BiH}_2)_2$ und $\text{H}_2\text{Si}(\text{BiH}_2)_2$

Der Abstand der beiden Bi-Atome in Hakensystemen wie dem TeBi_2H_4 ist interessant für die Betrachtung möglicher Dispersionswechselwirkungen zwischen diesen Atomen. Die beiden Systeme $\text{Se}(\text{BiH}_2)_2$ und $\text{H}_2\text{Si}(\text{BiH}_2)_2$ wurden gezielt ausgewählt, da bei ihnen im Falle des $\text{Se}(\text{BiH}_2)_2$ ein kleinerer und im Falle des $\text{H}_2\text{Si}(\text{BiH}_2)_2$ ein größerer Bi-Bi Abstand vermutet wurde. Die Strukturen der beiden betrachteten Monomere (vgl. Abbildungen 4.5 und 4.6) wurden auf die gleiche Weise untersucht, wie die Te-Verbindung. Für die Si-Verbindung wurden im Falle der Korrelationsuntersuchungen nur die d-Elektronen des Bi korreliert, da Si keine d-Elektronen aufweist. Die Beschreibungen zu den Ausgangsstrukturen sind bereits in Kapitel 3 erfolgt.



Jmol

Abbildung 4.5: Struktur der Hydridverbindung des Se.



Jmol

Abbildung 4.6: Struktur der Hydridverbindung des Si.

4.1.3.1 Betrachtung des $\text{Se}(\text{BiH}_2)_2$ **Tabelle 4.7:** Berechnete Bi-Se-Bi-Bindungswinkel für die unterschiedlichen Basissätze aug-cc-pwCVXZ und aug-cc-pVXZ und die unterschiedliche Korrelation der d-Elektronen unter Verwendung der CCSD(T)- und der SCS-MP2-Methode.

Bi-Se-Bi	d-Elektronen eingefroren		d-Elektronen korreliert	
	SCS-MP2	CCSD(T)	SCS-MP2	CCSD(T)
aug-cc-pVTZ	95.49	95.32	—	—
aug-cc-pwCVTZ	95.68	95.50	94.24	94.90
aug-cc-pVQZ	95.55	95.38	—	—
aug-cc-pwCVQZ	95.67	95.49	94.10	94.84
Basissatzlimit (pV)	95.46	95.31	—	—
Basissatzlimit(pwCV)	95.60	95.42	93.92	94.73

Tabelle 4.8: Berechnete Bi-Se-Bindungsabstände für die unterschiedlichen Basissätze aug-cc-pwCVXZ und aug-cc-pVXZ und die unterschiedliche Korrelation der d-Elektronen unter Verwendung der CCSD(T)- und der SCS-MP2-Methode.

Bi-Se	d-Elektronen eingefroren		d-Elektronen korreliert	
	SCS-MP2	CCSD(T)	SCS-MP2	CCSD(T)
aug-cc-pVTZ	2.686	2.694	—	—
aug-cc-pwCVTZ	2.676	2.684	2.645	2.658
aug-cc-pVQZ	2.677	2.683	—	—
aug-cc-pwCVQZ	2.672	2.677	2.635	2.645
Basissatzlimit (pV)	2.674	2.678	—	—
Basissatzlimit(pwCV)	2.669	2.674	2.629	2.637

Tabelle 4.9: Berechnete Bi-Bi-Abstände der Se Verbindung für die unterschiedlichen Basissätze aug-cc-pwCVXZ und aug-cc-pVXZ und die unterschiedliche Korrelation der d-Elektronen unter Verwendung der CCSD(T)- und der SCS-MP2-Methode.

Bi-Bi (Se)	d-Elektronen eingefroren		d-Elektronen korreliert	
	SCS-MP2	CCSD(T)	SCS-MP2	CCSD(T)
aug-cc-pVTZ	3.976	3.983	—	—
aug-cc-pwCVTZ	3.968	3.974	3.877	3.916
aug-cc-pVQZ	3.965	3.968	—	—
aug-cc-pwCVQZ	3.960	3.964	3.857	3.895
Basissatzlimit (pV)	3.958	3.959	—	—
Basissatzlimit(pwCV)	3.955	3.956	3.842	3.879

Tabelle 4.10: Mittelwerte für die Strukturparameter der verschiedenen Methoden im Basissatzlimit der Se-Verbindung für nicht-korrelierte d-Elektronen der äußeren Schale und die daraus abgeleiteten Abweichungen.

	Methode	Mittelwert	Abweichung der Parameter vom Mittelwert
Bi-Se-Bi [°]	SCS-MP2	95.5	±0.1
	CCSD(T)	95.4	±0.1
Bi-Se [Å]	SCS-MP2	2.672	±0.003
	CCSD(T)	2.676	±0.002
Bi-Bi [Å]	SCS-MP2	3.957	±0.002
	CCSD(T)	3.958	±0.002

Tabellen 4.7, 4.8 und 4.9 zeigen die berechneten Parameter für die Se-Struktur, die aus den erstellten Potentialflächen abgeleitet wurden. Die Abschätzung der Ungenauigkeiten für die Werte des Basissatzlimits erfolgt auf die gleiche Art wie beim TeBi_2H_4 . Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 4.10 aufgeführt.

Auch für die Unsicherheiten der Strukturparameter im Basissatzlimit des SeBi_2H_4 werden die größten Abweichungen innerhalb der beiden Methoden CCSD(T) und SCS-MP2 zur Abschätzung verwendet. Die Unsicherheit für den Bi-Se-Bi-Bindungswinkel ist dann $\pm 0.1^\circ$, die des Bi-Se-Bi-Bindungsabstands $\pm 0.003 \text{ \AA}$ und die des Bi-Bi-Abstands $\pm 0.002 \text{ \AA}$. Eine Diskussion der Ergebnisse erfolgt zusammen mit den Werten der anderen Systeme im Kapitel 4.1.3.3.

4.1.3.2 Betrachtung des $\text{H}_2\text{Si}(\text{BiH}_2)_2$

Für die Si-Verbindung werden im Folgenden die gleichen Betrachtungen durchgeführt. Die entsprechenden Werte sind in den Tabellen 4.11, 4.12 und 4.13 aufgelistet.

Tabelle 4.11: Berechnete Bi-Si-Bi Bindungswinkel für die unterschiedlichen Basissätze aug-cc-pwCVXZ und aug-cc-pVXZ und die unterschiedliche Korrelation der d-Elektronen unter Verwendung der CCSD(T)- und der SCS-MP2-Methode.

Bi-Si-Bi	d-Elektronen eingefroren		d-Elektronen korreliert	
	SCS-MP2	CCSD(T)	SCS-MP2	CCSD(T)
aug-cc-pVTZ	110.72	110.61	—	—
aug-cc-pwCVTZ	110.82	110.71	109.04	109.89
aug-cc-pVQZ	110.69	110.55	—	—
aug-cc-pwCVQZ	110.76	110.62	108.84	109.71
Basissatzlimit (pV)	110.59	110.42	—	—
Basissatzlimit(pwCV)	110.68	110.52	108.66	109.53

Wie bereits für das Te- und das Se-System werden die Unsicherheiten für die Strukturparameter im Basissatzlimit für die CCSD(T)- und die SCS-MP2-Methode für das Si-System grob abgeschätzt. Auch hier werden die Abweichungen der Werte der Parameter vom Mittelwert als Annäherung verwendet. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 4.14 aufgeführt.

Tabelle 4.12: Berechnete Bi-Si Bindungsabstände für die unterschiedlichen Basissätze aug-cc-pwCVXZ und aug-cc-pVXZ und die unterschiedliche Korrelation der d-Elektronen unter Verwendung der CCSD(T)- und der SCS-MP2-Methode.

Bi-Si	d-Elektronen eingefroren		d-Elektronen korreliert	
	SCS-MP2	CCSD(T)	SCS-MP2	CCSD(T)
aug-cc-pVTZ	2.709	2.712	—	—
aug-cc-pwCVTZ	2.703	2.706	2.679	2.685
aug-cc-pVQZ	2.703	2.705	—	—
aug-cc-pwCVQZ	2.699	2.701	2.671	2.676
Basissatzlimit (pV)	2.701	2.702	—	—
Basissatzlimit(pwCV)	2.697	2.698	2.666	2.669

Tabelle 4.13: Berechnete Bi-Bi Abstände der Si Verbindung für die unterschiedlichen Basissätze aug-cc-pwCVXZ und aug-cc-pVXZ und die unterschiedliche Korrelation der d-Elektronen unter Verwendung der CCSD(T)- und der SCS-MP2-Methode.

Bi-Bi (Si)	d-Elektronen eingefroren		d-Elektronen korreliert	
	SCS-MP2	CCSD(T)	SCS-MP2	CCSD(T)
aug-cc-pVTZ	4.457	4.460	—	—
aug-cc-pwCVTZ	4.450	4.452	4.363	4.395
aug-cc-pVQZ	4.448	4.446	—	—
aug-cc-pwCVQZ	4.442	4.442	4.345	4.375
Basissatzlimit (pV)	4.441	4.438	—	—
Basissatzlimit(pwCV)	4.437	4.434	4.332	4.361

Tabelle 4.14: Mittelwerte für die Strukturparameter der verschiedenen Methoden im Basissatzlimit der Si-Verbindung für nicht-korrelierte d-Elektronen der äußeren Schale und die daraus abgeleiteten Abweichungen.

	Methode	Mittelwert	Abweichung der Parameter vom Mittelwert
Bi-Si-Bi [°]	SCS-MP2	110.65	±0.1
	CCSD(T)	110.45	±0.1
Bi-Si [Å]	SCS-MP2	2.699	±0.002
	CCSD(T)	2.700	±0.002
Bi-Bi [Å]	SCS-MP2	4.439	±0.002
	CCSD(T)	4.436	±0.002

Die Abschätzung der Unsicherheit für die Strukturparameter erfolgt analog zu denen der vorausgegangenen Systeme und führt zu einer Unsicherheit des Bi-Si-Bindungswinkels von $\pm 0.1^\circ$, des Bi-Si-Bindungsabstands von $\pm 0.002 \text{ \AA}$ und des Bi-Bi-Abstands von $\pm 0.002 \text{ \AA}$. Die Werte werden im Zusammenhang mit denen der anderen Systeme in Kapitel 4.1.3.3 diskutiert.

4.1.3.3 Zusammenfassung und Vergleich der drei Systeme

Die Datenlage für die drei betrachteten Systeme TeBi_2H_4 , SeBi_2H_4 und $\text{H}_2\text{SiBi}_2\text{H}_4$ lässt sowohl einen Vergleich des Einflusses der unterschiedlichen Basissätze als auch den Vergleich zwischen der unterschiedlich behandelten Korrelation der d-Elektronen der äußeren d-Schale zu. Da die Effekte für die verschiedenen Basissätze nur sehr gering ausfallen wird jedoch nicht weiter darauf eingegangen.

Die Korrelation der d-Elektronen der äußeren d-Schale zeigt einen signifikanten Effekt bei den verschiedenen Systemen und den verwendeten Methoden. Dieser Effekt soll anhand der Werte für die Strukturparameter im Basissatzlimit aus den vorausgegangenen Unterkapiteln gezeigt und beschrieben werden. Die Unsicherheiten für die entsprechenden Effekte ergeben sich dabei jeweils aus der doppelten „berechneten“ Unsicherheit, da die Betrachtung über Differenzen der Werte erfolgt (für die Strukturparameter wurden jeweils die Werte der Rechnungen mit eingefrorenen d-Elektronen von denen mit korrelierten d-Elektronen abgezogen). In den Tabellen 4.15, 4.16 und 4.17 sind die Differenzen der Werte der Strukturparameter im Basissatzlimit für die CCSD(T)- und die SCS-MP2-Methode angegeben.

Tabelle 4.15: Effekt der Korrelation der d-Elektronen der äußeren d-Schale für das Monomer des Systems TeBi_2H_4 .

TeBi_2H_4	Methode	Effekt der d-Korrelation mit Unsicherheit
Bi-Te-Bi [$^\circ$]	SCS-MP2	-1.8 ± 0.2
	CCSD(T)	-0.6 ± 0.2
Bi-Te [\AA]	SCS-MP2	-0.052 ± 0.008
	CCSD(T)	-0.041 ± 0.008
Bi-Bi [\AA]	SCS-MP2	-0.134 ± 0.004
	CCSD(T)	-0.086 ± 0.004

Aus den Werten der Tabellen 4.15, 4.16 und 4.17 ist zu entnehmen, dass die Korrelation der d-Elektronen die betrachteten Bindungswinkel sowie die Abstände zwischen den Atomen verkleinert. Diese allgemeine Beobachtung war zu erwarten, da die Korrelation der d-Elektronen der äußeren d-Schale einen direkten Einfluss auf die Wechselwirkung zwischen den entsprechenden Atomen hat. Auffällig ist, dass die Verkleinerung des Winkels und die Verkürzung der Atomabstände für die SCS-MP2-Methode größer ausfällt, als für die CCSD(T)-Methode. Das lässt darauf schließen, dass der Effekt der Elektronenkorrelation der d-Schale durch die SCS-MP2 Methode überschätzt wird.

Die Verkleinerung des Bi-M-Bi-Bindungswinkels ($M = \text{Te, Se, Si}$) ist bei allen betrachteten Systemen stärker methodenabhängig, als die entsprechenden Verkürzungen der Atomabstände. Der Unterschied zwischen der CCSD(T)- und der SCS-MP2-Methode ist für die Winkelveränderung beim TeBi_2H_4 mit einem Faktor von etwa 3 am größten.

Tabelle 4.16: Effekt der Korrelation der d-Elektronen der äußeren d-Schale für das Monomer des Systems SeBi_2H_4 .

SeBi_2H_4	Methode	Effekt der d-Korrelation mit Unsicherheit
Bi-Se-Bi [$^\circ$]	SCS-MP2	-1.6 ± 0.2
	CCSD(T)	-0.7 ± 0.2
Bi-Se [\AA]	SCS-MP2	-0.043 ± 0.006
	CCSD(T)	-0.039 ± 0.006
Bi-Bi [\AA]	SCS-MP2	-0.115 ± 0.004
	CCSD(T)	-0.079 ± 0.004

Tabelle 4.17: Effekt der Korrelation der d-Elektronen der äußeren d-Schale für das Monomer des Systems $\text{H}_2\text{SiBi}_2\text{H}_4$.

$\text{H}_2\text{SiBi}_2\text{H}_4$	Methode	Effekt der d-Korrelation mit Unsicherheit
Bi-Si-Bi [$^\circ$]	SCS-MP2	-2.0 ± 0.2
	CCSD(T)	-0.9 ± 0.2
Bi-Si [\AA]	SCS-MP2	-0.033 ± 0.004
	CCSD(T)	-0.031 ± 0.004
Bi-Bi [\AA]	SCS-MP2	-0.107 ± 0.004
	CCSD(T)	-0.075 ± 0.004

Die Verkürzung des Bi-Bi-Abstands scheint für die CCSD(T)-Methode wenig vom initialen Bi-Bi-Abstand innerhalb der Systeme abzuhängen ($\text{Bi-Bi}_{\text{Se}}^0 < \text{Bi-Bi}_{\text{Te}}^0 < \text{Bi-Bi}_{\text{Si}}^0$) sondern nimmt immer um etwa den gleichen Wert ab. Abbildungen 4.7, 4.8 und 4.9 stellen die zuvor beschriebenen Effekte noch einmal grafisch dar.

Hierbei wird der Unterschied für alle Strukturparameter zwischen den beiden Methoden SCS-MP2 und CCSD(T) noch einmal deutlich. Ebenfalls ist der geringe Unterschied in der Veränderung der Bi-Bi-Abstände für die CCSD(T)-Methode gut zu erkennen.

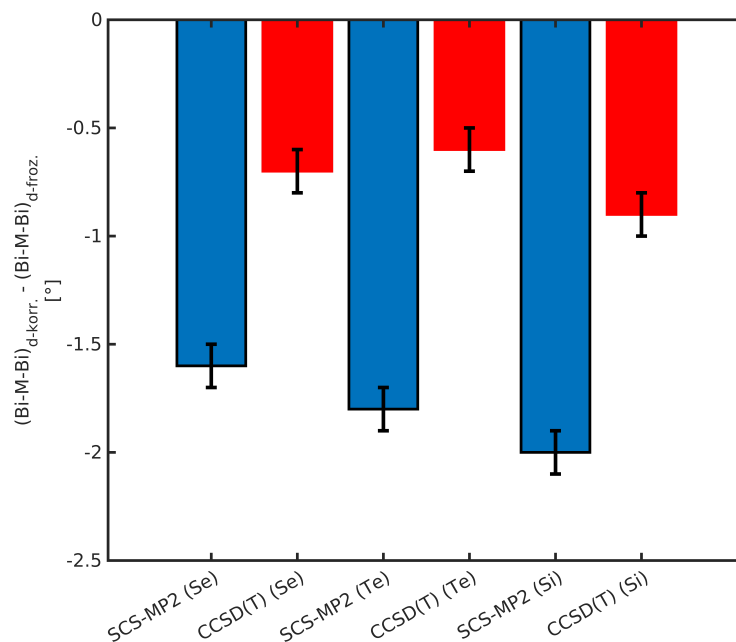


Abbildung 4.7: Effekt der d-Korrelation im Bezug auf die Bi-M-Bi-Bindungswinkel. Die Differenz zwischen den Rechnungen mit korrelierten d-Elektronen und eingefrorenen d-Elektronen wird für alle drei Systeme (Se, Te, Si) für die SCS-MP2-Methode (Blau) und die CCSD(T)-Methode (Rot) angegeben. Die Unsicherheiten wurden dabei ebenfalls eingezeichnet.

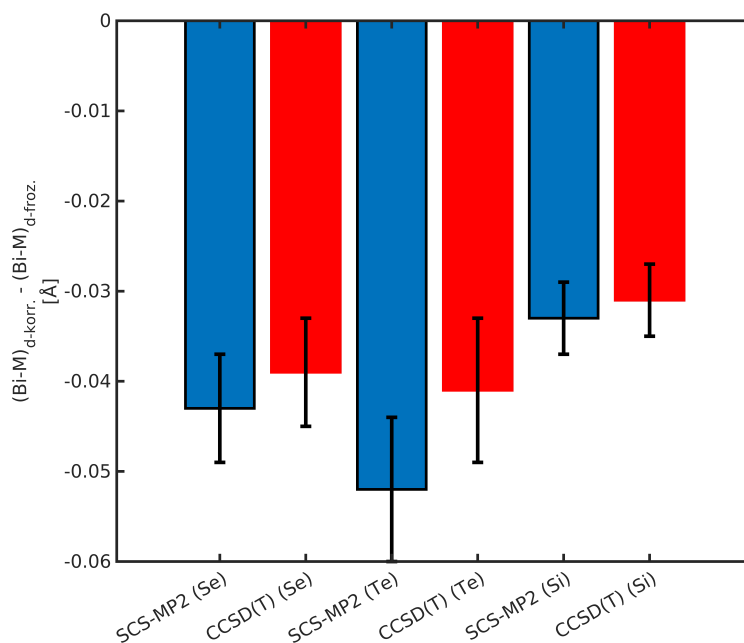


Abbildung 4.8: Effekt der d-Korrelation im Bezug auf die Bi-M-Bindungsabstände. Die Differenz zwischen den Rechnungen mit korrelierten d-Elektronen und eingefrorenen d-Elektronen wird für alle drei Systeme (Se, Te, Si) für die SCS-MP2-Methode (Blau) und die CCSD(T)-Methode (Rot) angegeben. Die Unsicherheiten wurden dabei ebenfalls eingezeichnet.

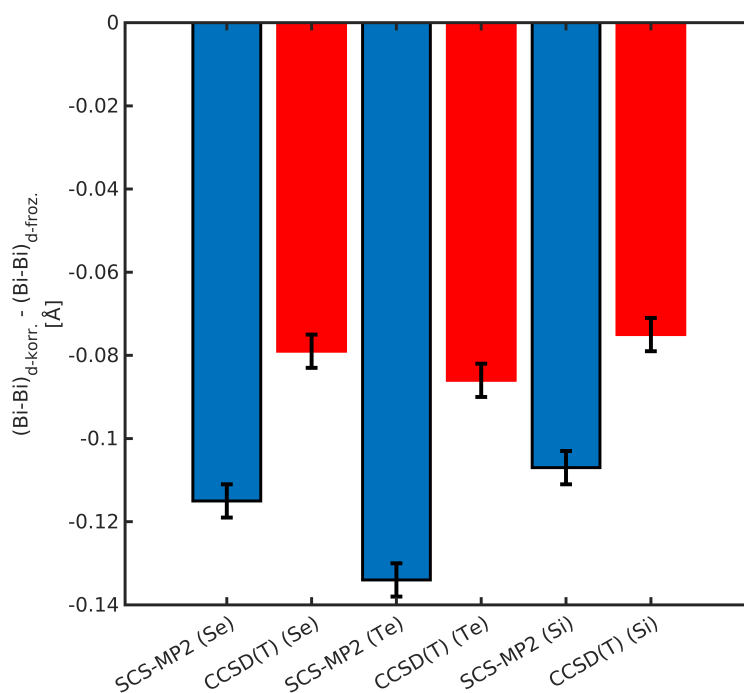


Abbildung 4.9: Effekt der d-Korrelation im Bezug auf die Bi-Bi-Abstände. Die Differenz zwischen den Rechnungen mit korrelierten d-Elektronen und eingefrorenen d-Elektronen wird für alle drei Systeme (Se, Te, Si) für die SCS-MP2-Methode (Blau) und die CCSD(T)-Methode (Rot) angegeben. Die Unsicherheiten wurden dabei ebenfalls eingezeichnet.

4.1.3.4 Betrachtung des TeBi_2Et_4

Im Hinblick auf die ursprüngliche Fragestellung fällt auf, dass die experimentell beobachteten Strukturparameter für den Bi-Te-Bi-Bindungswinkel sowie für den Bi-Te-Bindungsabstand des TeBi_2Et_4 durch das TeBi_2H_4 -Monomer nicht wiedergegeben werden. Für die CCSD(T)-Methode im Basissatzlimit der aug-cc-pwXV-PP-Basis mit korrelierten d-Elektronen der äußeren d-Schale liegt der entsprechende Bindungswinkel bei 91.07° und der Bindungsabstand bei 2.831 \AA . Für die SCS-MP2-Rechnungen mit entsprechender Basis im Basissatzlimit und korrelierten d-Elektronen ergeben sich die Strukturparameter zu 89.90° und 2.820 \AA . In beiden Fällen ist der Bindungswinkel zu groß und der Bindungsabstand zu klein (im Vergleich mit den Werten des Monomers aus der Kristallstruktur). Schon hier zeichnet sich ab, dass eine alleinige Beschreibung durch eine TeBi_2H_4 -Monomereinheit nicht der richtige Ansatz zur Strukturaufklärung ist.

Deswegen wurde in einem nächsten Schritt die Näherung der Ethylgruppen durch H-Atome rückgängig gemacht, was allerdings nur unter Erniedrigung des Rechenniveaus möglich war. Die Beschreibung auf SCS-MP2-Niveau stellt allerdings nur ein geringes Problem war, da die vorangegangenen Untersuchungen zeigen, dass diese Methode die Trends der CCSD(T)-Methode ausreichend gut wiedergibt. Eine freie Strukturoptimierung der Monomereinheit des TeBi_2Et_4 auf SCS-MP2-Niveau und Verwendung der aug-cc-pwCVTZ-PP Basis (Bi,Te. Für C: aug-cc-pwCVTZ und H: aug-cc-pVTZ) mit korrelierten d-Elektronen führt zu einer C_2 -symmetrischen Struktur mit einem Bindungswinkel von 89.43° und einem Bindungsabstand von 2.831 \AA . Auch hier weichen die Werte von der Kristallstruktur ab. Damit kommen die Ethylgruppen nicht als alleinige Ursache der Abweichung zwischen den experimentellen Strukturparametern eines Monomers innerhalb der Kristallstruktur und den quantenchemisch für isolierte Monomere berechneten Strukturparametern in Frage.

4.1.3.5 Evaluierung einfacher Bindungsmodelle im Bezug auf die Bindungsparameter der Systeme $\text{Te}(\text{BiH}_2)_2$, $\text{Se}(\text{BiH}_2)_2$ und $\text{H}_2\text{Si}(\text{BiH}_2)_2$

Die zuvor ausgeführte Auswertung der Bindungsabstände und -winkel für das Monomersystem des $\text{Te}(\text{BiH}_2)_2$ lässt erkennen, dass die Betrachtung der Monomereinheiten nicht in Frage kommt, wenn eine Abbildung der zugehörigen Kristallstruktur erstrebt wird. Dieser Abschnitt dient nun eher dazu, die Gültigkeit einfacher Modelle für verschiedene Strukturparameter, die in den betrachteten Verbindungen auftreten, zu überprüfen.

Zunächst soll der Fokus auf dem **Bi-M-Abstand** liegen. Hierzu wurde ein Modell von Shoemaker und Stevenson^[104], welches sie 1941 veröffentlichten, ausgewählt. Es handelt sich dabei um eine empirische Formel, die den Bindungsabstand d_{AB} in Abhängigkeit der kovalenten Radien r_a und r_b sowie der Elektronegativitäten x_A und x_B berechnet.

$$d_{AB} = r_A + r_B - 0.09|x_A - x_B| \quad (4.3)$$

Tabelle 4.18: Parameter, die zur Berechnung der empirischen Bi-M-Abstände in das Modell von Shoemaker und Stevenson eingesetzt wurden.

Eingesetzte Parameter	kovalenter Radius ^[105] [Å]	Elektronegativität ^[106]
Te	1.380	2.10
Se	1.200	2.35
Si	1.110	1.90
Bi	1.480	2.02

Die in die Formel eingesetzten Werte sind in Tabelle 4.18 aufgeführt. Mit diesen Werten ergeben sich für die empirischen Bi-M-Abstände: Bi-Te (2.853 Å), Bi-Se (2.650 Å) und Bi-Si (2.579 Å). Dazu im Vergleich die Werte, die für CCSD(T)-Rechnungen der Monomere mit korrelierten d-Elektronen der äußeren d-Schale am Basissatzlimit erhalten wurden: Bi-Te (2.831 Å), Bi-Se (2.637 Å) und Bi-Si (2.669 Å). Hierbei fällt auf, dass die Beschreibung der Bi-M-Abstände für das Te- und das Se-System auf etwa 0.02 Å genau gelingt und die empirischen Werte den Bi-M-Abstand leicht überschätzen. Für das Si-System liegt der empirische Wert hingegen 0.09 Å unter dem berechneten Wert in der Monomerstruktur. Diese Abweichung lässt sich durch die zusätzlichen Wasserstoffatome erklären, die an das Si-Atom binden und die elektronische Situation um das Bindungszentrum herum verändern. Diese Beobachtung für ein System, bei dem zusätzliche Atome an die bindenden Atome geknüpft sind erschließt sich leicht, da die Elektronegativität durch zusätzliche Substituenten verändert werden kann (vgl. Gruppenelektronegativitäten^{[107][108]}).

Da der **Bi-Bi-Abstand** bereits durch die Untersuchungen von R. Haack, S. Schulz und G. Jansen^[1] als interessante Größe für die dispersionstechnische Untersuchung des Systems beschrieben wurde, soll dieser im folgenden Abschnitt näher untersucht werden. Hierzu wird das VSEPR-Modell^{[109][110]} (valence shell electron pair repulsion) und dessen LCP-Erweiterung^{[111][112][113]} (ligand close packing) als Erklärungsmodell vorgestellt und auf seine Gültigkeit überprüft.

Grundlegende Überlegung ist hierbei, dass die Ladung der Bi-Atome sowie die Ladungsverteilung die Größe der Bi-Atome und deren Wechselwirkungen untereinander dirigieren. Zunächst wurden NPA-Analysen (natural population analysis) der entsprechenden Monomere (TeBi_2H_4 , SeBi_2H_4 und $\text{H}_2\text{SiBi}_2\text{H}_4$) durchgeführt (aug-cc-pwCVTZ-Niveau, Details siehe Kapitel 3), um die Atomladungen für das jeweilige Monomer zu bestimmen (vgl. Tabellen 4.19 bis 4.21).

Tabelle 4.19: Atomladungen des TeBi_2H_4 mittels NPA-Analyse auf DFT- und HF-Niveau.

$\text{Te}(\text{BiH}_2)_2$	DFT	HF
Atom	Ladung [a.u.]	Ladung [a.u.]
Bi	0.452	0.601
Te	- 0.346	- 0.416
H	- 0.139	- 0.197
BiH_2 -Gruppe	0.173	0.208

Tabelle 4.20: Atomladungen des SeBi_2H_4 mittels NPA-Analyse auf DFT- und HF-Niveau.

$\text{Se}(\text{BiH}_2)_2$	DFT	HF
Atom	Ladung [a.u.]	Ladung [a.u.]
Bi	0.561	0.723
Se	- 0.543	- 0.635
H	- 0.145	- 0.203
BiH_2 -Gruppe	0.272	0.317

Die Tabellen 4.19 bis 4.21 zeigen die unterschiedlichen Atomladungen der drei untersuchten Systeme. Für Te und Se wurden die BiH_2 -Gruppen und für Si sowohl die SiH_2 - als auch die BiH_2 -Gruppen zusätzlich zusammengefasst. Für alle Systeme ist zu vermerken, dass die Werte der HF-Rechnungen denen der DFT-Rechnungen von den generellen Tendenzen gleichen, jedoch wie erwartet etwas andere Werte aufweisen. Diese sind in allen Fällen größer bei positiven und kleiner bei negativen Werten der DFT-Rechnungen.

Vergleicht man die Systeme nun miteinander stellt man fest, dass für das Si-System die geringste positive Ladung auf den Bi-Atomen vorliegt, gefolgt vom Te-System und dem Se-System. Für die entsprechenden Zentralatome verläuft dieser Trend genau gegenläufig. Hier zeigt das Se-System die negativste Atomladung auf dem Zentralatom,

Tabelle 4.21: Atomladungen des $\text{H}_2\text{SiBi}_2\text{H}_4$ mittels NPA-Analyse auf DFT- und HF-Niveau.

$\text{H}_2\text{Si}(\text{BiH}_2)_2$	DFT	HF
Atom	Ladung [a.u.]	Ladung [a.u.]
Bi	0.289	0.390
Si	0.165	0.330
H (Bi)	- 0.120	- 0.180
H (Si)	- 0.130	- 0.195
BiH_2 -Gruppe	0.048	0.031
SiH_2 -Gruppe	- 0.094	- 0.060

gefolgt von Te, und für das Si ist die Atomladung sogar positiv, was an den zusätzlichen Wasserstoffatomen an diesem Zentralatom liegt. Für das Si-System wurde daher die SiH_2 Gruppe als entsprechende Referenz gewählt, die in Summe einen kleinen negativen Wert ergibt.

Die Tabellen 4.5, 4.9 und 4.13 zeigen die berechneten Werte für die Bi-Bi-Abstände der drei Verbindungen. Demnach ist der größte Bi-Bi-Abstand für das Si-System mit 4.434 \AA zu verzeichnen. Das Te-System folgt mit 4.128 \AA und den geringsten Bi-Bi-Abstand sehen wir für das Se-System mit 3.956 \AA (Alle Werte für die CCSD(T) Rechnungen am Basissatzlimit mit korrelierten d-Elektronen der äußeren d-Schale). Diese Reihenfolge in den Bi-Bi Abständen entspricht nicht den Erwartungen, die sich aus den reinen Ladungen der Bi-Atome ableiten lassen würden. Die Ergebnisse zeigen den größten Bi-Bi-Abstand für das System bei dem die Bi-Atome die geringste positive Ladung tragen und die daraus resultierende Coulomb-Abstoßung am geringsten ausfallen sollte. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass eine geringere positive Partialladung auf den Bi-Atomen (äquivalent dazu auf den BiH_2 -Gruppen) andererseits einen größeren Atomradius (Gruppenradius) hervorrufen sollte.

Zum besseren Verständnis, wie die Partialladungen den Bi-Bi-Abstand innerhalb der drei Systeme beeinflussen, wurde in einem nächsten Schritt systematisch die Kernladungszahl bestimmter Atome für die Systeme verändert. Diese Experimente sollen dann die Zu- oder Abnahme der Elektronegativität auf den entsprechenden Atomen simulieren. In einer ersten Testreihe wurde dazu die Kernladungszahl des jeweiligen Zentralatoms (Te, Se und Si) in positive und negative Richtung verändert. Die daraus resultierenden Erwartungen sind dann:

1. Verringerung der Kernladung auf dem Zentralatom erniedrigt die Elektronegativität (und umgekehrt)
 - Elektronendichte auf dem Zentralatom verringert, was die Partialladung zu positiveren Werten verschiebt.
 - Elektronendichte auf den Bi-Atomen (und dadurch auch den BiH_2 -Gruppen) erhöht, was die Partialladung zu negativeren Werten verschiebt.
2. Höhere Elektronendichte auf den Bi-Atomen (und BiH_2 -Gruppen)

- Vergrößerung des Atomradius der Bi-Atome, was zu einer stärkeren Bi-Bi-Abstoßung führen sollte (bedingt durch sterische Wechselwirkungen, vgl. DFT-SAPT E_{exch}).
- Erhöhung der Polarisierbarkeit der Bi-Atome (sowohl statische, als auch dynamische), was zu einer stärkeren Anziehung führen sollte (bedingt durch London-Dispersionswechselwirkungen, vgl. DFT-SAPT E_{disp})
- Beeinflussung der Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Bi-Atomen. Hierbei ist der daraus resultierende Trend unklar, da die reine Ladungs-Ladungs-Abstoßung ein zu simples Modell für die eigentlich ausgedehnten atomaren Ladungsverteilungen darstellt.

Zunächst sollen die zuvor genannten Erwartungen anhand des Te-Systems überprüft werden, um festzustellen, welche der gegenläufigen Tendenzen im Bezug auf den Bi-Bi-Abstand überwiegt. Die Ergebnisse zu den Rechnungen mit veränderten Kernladungen auf dem Te sind im folgenden aufgeführt. Die Geometrieoptimierung fand dabei mittels SCS-MP2-Rechnung statt (aug-cc-pwCVTZ-Niveau) und die Partialladungen wurden anschließend mittels DFT (PBE0 als Funktional bei unveränderten Basissätzen) auf Grundlage der SCS-MP2-Geometrien berechnet.

Tabelle 4.22: Veränderte Bindungsparameter und Atomladungen (s. Text) von TeBi_2H_4 nach Veränderung der Kernladung des Te-Atoms.

Veränderung der Te Kernladung	-0.5	-0.4	-0.3	-0.2	-0.1
Bi-Te-Bi [$^\circ$]	87.35	87.87	88.40	88.95	89.52
Bi-Te [\AA]	2.835	2.834	2.833	2.833	2.834
Bi-Bi [\AA]	3.916	3.933	3.951	3.970	3.992
Escs-mp2 [Hartree]	-685.462	-687.972	-690.493	-693.026	-695.571
Partialladungen [a.u.]					
Te	0.010	-0.062	-0.133	-0.204	-0.274
Bi	0.311	0.339	0.366	0.394	0.422
H	-0.158	-0.154	-0.150	-0.146	-0.143
BiH ₂	-0.005	0.031	0.067	0.102	0.137
Veränderung der Te Kernladung	Neutral	0.1	0.2	0.3	0.4
Bi-Te-Bi [$^\circ$]	90.12	90.74	91.40	92.11	92.87
Bi-Te [\AA]	2.836	2.839	2.842	2.847	2.852
Bi-Bi [\AA]	4.015	4.040	4.068	4.099	4.133
Escs-mp2 [Hartree]	-698.127	-700.695	-703.274	-705.866	-708.468
Partialladungen [a.u.]					
Te	-0.344	-0.414	-0.483	-0.552	-0.621
Bi	0.451	0.479	0.508	0.537	0.566
H	-0.139	-0.136	-0.133	-0.130	-0.128
BiH ₂	0.172	0.207	0.242	0.276	0.311

Tabelle 4.22 zeigt die resultierenden Bindungsparameter und Partialladungen nach der Veränderung der Kernladung auf dem Te Atom in Schritten von 0.1 a.u. in einem Intervall von -0.5 a.u. bis 0.4 a.u.. Bei der Betrachtung fällt auf, dass der Bi-Te-Bi Winkel

sowie der Bi-Bi Abstand mit höherer positiver Kernladung stetig größer werden. Für den Bi-Te Abstand gibt es im Bereich der negativen Kernladungsänderung ein sehr flaches Minimum. Für die positiven Kernladungsänderungen steigt der Bi-Te Abstand ebenfalls stetig, wenn auch nur mit geringer Steigung. Eine genauere Betrachtung der Ladungen auf den einzelnen Atomen zeigt, dass die Atomladung des Te bei Reduktion der Kernladung positiver und bei Erhöhung der Kernladung negativer wird. Die Partiaalladungen auf dem Te-Atom wurden hierbei auf Grundlage der unmanipulierten „Standardladung“ des Te berechnet. Diese Beobachtung ist keine große Überraschung, da die Elektronendichte durch die Reduktion der effektiven Kernladung um das Te Atom herum verringert wird. Die Atomladungen auf den Bi und H Atomen zeigen, dass die BiH₂ Gruppen die negative Ladung auf den Te Atomen kompensieren. Die Elektronendichte verschiebt sich also vom Te Atom auf die BiH₂ Gruppen, wenn die Kernladung des Te-Atoms verringert wird.

Auf Grundlage der vorgestellten Werte lässt sich im Bezug auf die zuvor aufgestellten Erwartungen folgende Beobachtung tätigen: Bei einer Verringerung der Kernladung auf dem Te-Atom werden die Bi-Bi-Abstände kleiner, obwohl die Elektronendichte auf den Bi-Atomen dabei größer wird. Daraus lässt sich ableiten, dass die Dispersionswechselwirkung durch die veränderten Polarisierbarkeiten als attraktiver Effekt überwiegt, wenn die Coulomb-Abstoßung zwischen den Bi-Atomen als konstant (oder numerisch unbedeutend) angesehen wird.

Zur Überprüfung der Gültigkeit der Ansätze aus dem VSEPR-LCP-Modell werden im Folgenden die gleichen Rechnungen mit veränderten Kernladungen auf dem Zentralatom für das Se- und das Si-System vorgestellt. Das Vorgehen zum Berechnen der Werte sowie das Intervall zur Veränderung der Kernladungen wurden den Untersuchungen am Te-System nachempfunden.

In Tabelle 4.23 werden die Ergebnisse zusammengefasst, die sich aus der Veränderung der Kernladung auf dem Se-Atom im Se(BiH₂)₂ im Hinblick auf die Strukturparameter und die Partiaalladungen der Atome ergeben. Hierbei ist zu erkennen, dass die Tendenzen, was die Veränderung der Strukturparameter betrifft, denen der Te-Verbindung generell folgen. Die exakten Werte sind jedoch durch das Vorliegen eines anderen Zentralatoms grundsätzlich verschoben. Der Bi-M-Bi-Bindungswinkel startet für die Se-Verbindung ohne Veränderung der Kernladung bei einem größeren Winkel, während der Bi-Se-Abstand, sowie der Bi-Bi-Abstand im Se-System bei unveränderter Kernladung kleiner sind als in der Te-Verbindung. Das Minimum des Bi-Se-Abstands fällt auch hier sehr flach aus. Die Trends der Partiaalladungen der einzelnen Atome decken sich ebenfalls mit denen des Te-Systems.

Tabelle 4.24 zeigt die Veränderungen der Bindungsparameter und Partiaalladungen der Atome für die Si-Verbindung nach Manipulation der Kernladung auf dem Zentralatom. Generell gilt auch für die Si-Verbindung, dass die Werte durch das andere Zentralatom entsprechend verschoben sind (größerer Bi-Si-Bi-Winkel, kleinerer Bi-Si-Abstand und größerer Bi-Bi-Abstand für das unveränderte System). Das Verhalten im Bezug auf den Bi-M-Bi-Bindungswinkel sowie den Bi-Bi-Abstand bei Veränderung der Kernladung deckt sich mit den Ergebnissen der beiden zuvor betrachteten Systeme. Für den Bi-Si-Bindungsabstand erhalten wir allerdings ein anderes Ergebnis. Dieser nimmt mit

steigender Kernladung auf dem Si-Atom stetig ab. Eine Betrachtung der Atomladungen führt im Falle der Si Verbindung zu einer interessanten Abweichung, da durch die beiden Hydridsubstituenten am Si-Atom dessen Ladung in vielen Fällen positive Werte annimmt. Das Si-Atom folgt jedoch auch hier der Tendenz der anderen Zentralatome mit steigender Kernladung eine geringere Partiaalladung anzunehmen. Die Veränderung der Partiaalladung auf dem Bi-Atom verläuft ebenfalls den Beobachtungen der vorherigen Systeme entsprechend.

Tabelle 4.23: Veränderte Bindungsparameter und Atomladungen (s. Text) von SeBi_2H_4 nach Veränderung der Kernladung des Se-Atoms.

Veränderung der Se Kernladung	-0.5	-0.4	-0.3	-0.2	-0.1
Bi-Se-Bi [°]	90.99	91.57	92.17	92.78	93.43
Bi-Se [Å]	2.646	2.645	2.644	2.644	2.644
Bi-Bi [Å]	3.775	3.792	3.810	3.829	3.850
Escs-mp2 [Hartree]	-2749.096	-2765.791	-2782.531	-2799.316	-2816.145
Partiaalladungen [a.u.]					
Se	-0.168	-0.245	-0.320	-0.395	-0.469
Bi	0.413	0.442	0.472	0.501	0.531
H	-0.164	-0.160	-0.156	-0.152	-0.148
BiH ₂	0.084	0.122	0.160	0.198	0.235
Veränderung der Se Kernladung	Neutral	0.1	0.2	0.3	0.4
Bi-Se-Bi [°]	94.11	94.82	95.59	96.39	97.25
Bi-Se [Å]	2.646	2.647	2.650	2.653	2.658
Bi-Bi [Å]	3.873	3.898	3.926	3.956	3.989
Escs-mp2 [Hartree]	-2833.018	-2849.935	-2866.896	-2883.900	-2900.946
Partiaalladungen [a.u.]					
Se	-0.542	-0.615	-0.686	-0.757	-0.827
Bi	0.560	0.589	0.619	0.648	0.678
H	-0.144	-0.141	-0.138	-0.135	-0.132
BiH ₂	0.271	0.307	0.343	0.379	0.414

Die Abbildungen, die die Ergebnisse der Kernladungsveränderung auf den Zentralatomen für die drei Systeme zusammenfassen sind in Kapitel 6.5 dargestellt.

Zur Überprüfung des VSEPR-LCP-Modells zur Beschreibung der hier betrachteten Monomere werden nun die Systeme miteinander verglichen. Dazu wird zunächst das Te-System im unveränderten Zustand betrachtet. Der hierbei vorliegende Bi-Bi-Abstand beträgt 4.015 Å bei einer Partiaalladung auf dem Bi-Atom von 0.451 a.u.. Eine ähnliche Partiaalladung auf dem Bi-Atom wird für das Se-System bei einer Kernladungsveränderung von etwa -0.4 a.u. erreicht, was hier einem Bi-Bi-Abstand von 3.792 Å entspricht. Die gleiche Vorgehensweise führt beim Si-System zu einer Übereinstimmung in den Partiaalladungen der Bi-Atome bei einer Kernladungsveränderung von etwa 0.4 a.u.. Der entsprechende Bi-Bi-Abstand ist dabei 4.445 Å. Würde der Abstand der Liganden (in diesem Falle die Bi-Atome) in den jeweiligen Verbindungen lediglich durch die

Tabelle 4.24: Veränderte Bindungsparameter und Atomladungen (s. Text) von $\text{H}_2\text{SiBi}_2\text{H}_4$ nach Veränderung der Kernladung des Si-Atoms.

Veränderung der Si Kernladung	-0.5	-0.4	-0.3	-0.2	-0.1
Bi-Si-Bi [$^\circ$]	104.38	105.28	106.19	107.10	108.05
Bi-Si [\AA]	2.732	2.719	2.707	2.696	2.686
Bi-Bi [\AA]	4.317	4.322	4.328	4.337	4.347
Escs-mp2 [Hartree]	-696.646	-701.379	-706.155	-710.974	-715.837
Partialladungen [a.u.]					
Si	0.811	0.682	0.553	0.424	0.295
Bi	0.101	0.138	0.174	0.212	0.249
H (Si)	-0.244	-0.221	-0.198	-0.175	-0.152
H (Bi)	-0.131	-0.129	-0.127	-0.124	-0.122
SiH_2	0.323	0.240	0.157	0.074	-0.010
BiH_2	-0.161	-0.120	-0.079	-0.037	0.005
Veränderung der Si Kernladung	Neutral	0.1	0.2	0.3	0.4
Bi-Si-Bi [$^\circ$]	109.01	110.04	111.11	112.25	113.50
Bi-Si [\AA]	2.678	2.671	2.665	2.661	2.657
Bi-Bi [\AA]	4.360	4.377	4.396	4.418	4.445
Escs-mp2 [Hartree]	-720.742	-725.690	-730.680	-735.714	-740.790
Partialladungen [a.u.]					
Si	0.166	0.038	-0.090	-0.217	-0.342
Bi	0.288	0.326	0.365	0.404	0.444
H (Si)	-0.130	-0.108	-0.086	-0.065	-0.044
H (Bi)	-0.120	-0.119	-0.117	-0.116	-0.115
SiH_2	-0.094	-0.178	-0.262	-0.346	-0.430
BiH_2	0.047	0.089	0.131	0.173	0.215

Ladungen und Elektronegativitäten bestimmt sein, müssten die entsprechenden Bi-Bi-Abstände zumindest annähernd gleich groß sein, wenn wir die Systeme im Hinblick auf die Ladungen der Bi-Atome vergleichen. Die zuvor gezeigten Werte zeigen jedoch, dass dies nicht der Fall ist. Der Vollständigkeit halber wird die gleiche Überlegung erneut in ähnlicher Form durchgeführt. Dieses Mal werden allerdings die Ladungen der Bi-Atome bei den unveränderten Verbindungen des Se- und des Si-Systems betrachtet und mit den entsprechenden Werten der Te-Verbindung verglichen. Die Se-Verbindung hat im unveränderten Zustand eine Ladung von 0.560 a.u. auf den Bi-Atomen bei einem Bi-Bi-Abstand von 3.873 \AA . Die gleiche Ladung auf den Bi-Atomen hat die Te-Verbindung in etwa, wenn die Kernladung des Te um 0.4 a.u. erhöht wurde. Hier beträgt der Bi-Bi-Abstand dann 4.133 \AA . Für die Si-Verbindung ergibt sich im unveränderten System eine Partialladung der Bi-Atome von 0.288 a.u. bei einem Bi-Bi-Abstand von 4.360 \AA , was bei der Te-Verbindung einer Kernladungsveränderung von etwa -0.5 a.u. entspricht. Hier liegt dann ein Bi-Bi-Abstand von 3.916 \AA vor. Auch bei der Betrachtung in dieser Richtung stimmen die Bi-Bi-Abstände der Systeme nicht überein. Die vereinfachte Beschreibung der Bi-Bi-Abstände durch das VSEPR-LCP-Modell gelingt also für die untersuchten Monomere nicht. In Abbildung 4.10 sind die Partialladungen der Bi-

4 Ergebnisse und Auswertung

Atome bei veränderten Kernladungen des Zentralatoms für die drei Systeme dargestellt. Die eingezeichneten Pfeile verdeutlichen noch einmal das Vorgehen bei der Bestimmung der Änderung der Kernladungszahl für gleiche Atomladungen auf dem Bi-Atom.

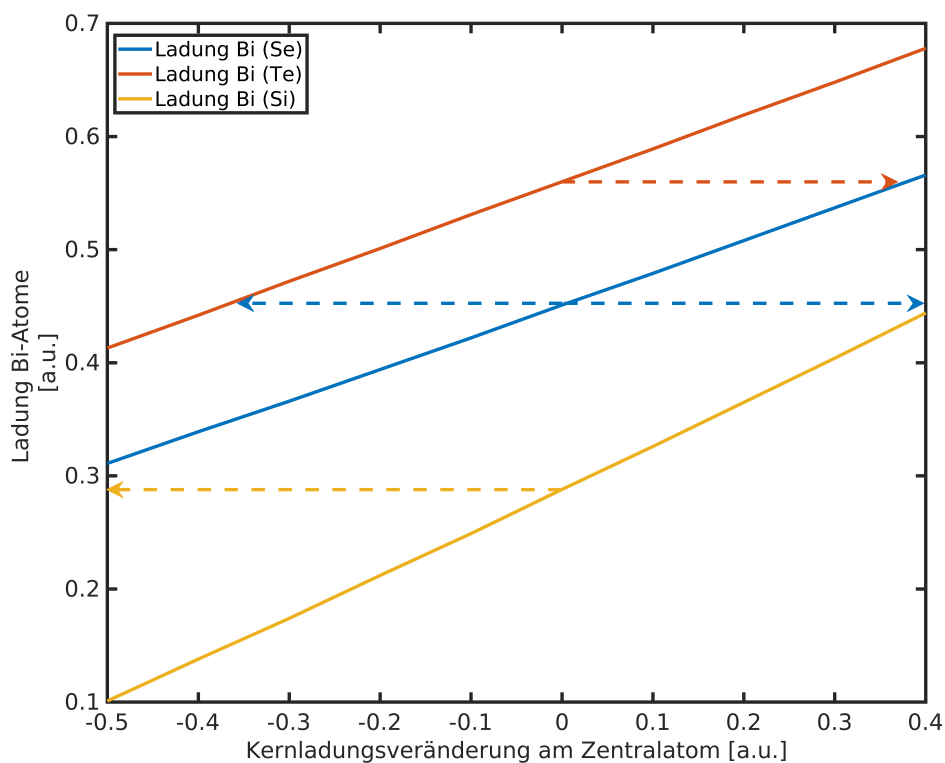


Abbildung 4.10: Ladung der Bi-Atome der untersuchten Verbindungen bei Veränderung der Kernladung auf den Zentralatomen.

Die gegenläufige Tendenz beim Verhalten des Bi-M-Bindungsabstands bei Veränderung der Kernladung des Zentralatoms Si im Gegensatz zu den Zentralatomen Te und Se machte eine weitere Reihe an Rechnungen notwendig, um den Einfluss der Bi-M-Bindung auf die zuvor beschriebenen Beobachtungen auszuschließen. Hierbei wurde der Bi-M-Abstand in den Rechnungen auf die Bindungslänge des neutralen Moleküls fixiert um zu sehen, ob die anderen beiden Parameter sich in ihren Tendenzen genauso verhalten, wie sie es ohne die Fixierung der Bindungslänge taten. Die Se-Verbindung wurde hier allerdings nicht mehr berücksichtigt, da diese der Te-Verbindung, insbesondere beim Verhalten des Bi-M-Abstands, in den beobachteten Tendenzen sehr ähnlich ist. Die Ergebnisse der Rechnungen werden im Folgenden vorgestellt.

Tabelle 4.25: Veränderte Bindungsparameter und Atomladungen von TeBi_2H_4 nach Veränderung der Kernladung des Te-Atoms. Die Bi-Te-Bindung wurde dabei auf einen Wert von 2.836 Å fixiert.

Veränderung der Te Kernladung	-0.5	-0.4	-0.3	-0.2	-0.1
Bi-Te-Bi	87.23	87.73	88.24	88.79	89.36
Bi-Te	2.836	2.836	2.836	2.836	2.836
Bi-Bi	3.913	3.930	3.949	3.968	3.988
Escs-mp2	-686.140	-688.648	-691.168	-693.700	-696.244
Partialladungen [a.u.]					
Te	0.009	-0.062	-0.134	-0.205	-0.275
Bi	0.311	0.338	0.366	0.394	0.422
H	-0.158	-0.154	-0.150	-0.146	-0.142
BiH ₂	-0.005	0.031	0.067	0.102	0.137
Veränderung der Te Kernladung	Neutral	0.1	0.2	0.3	0.4
Bi-Te-Bi	90.12	90.62	91.31	92.06	92.86
Bi-Te	2.836	2.836	2.836	2.836	2.836
Bi-Bi	4.015	4.032	4.056	4.082	4.110
Escs-mp2	-698.127	-701.366	-703.944	-706.534	-709.136
Partialladungen [a.u.]					
Te	-0.344	-0.414	-0.482	-0.550	-0.617
Bi	0.451	0.479	0.507	0.535	0.562
H	-0.139	-0.136	-0.133	-0.130	-0.127
BiH ₂	0.172	0.207	0.241	0.275	0.308

Tabelle 4.25 zeigt die Werte für die Bindungsparameter bei Veränderung der Kernladung des Te-Atoms und auf 2.836 Å fixiertem Bi-Te-Abstand. In den Abbildungen 6.4 und 6.5 (siehe Anhang) werden die Ergebnisse zusammen mit denen für die Si-Verbindung grafisch dargestellt. Die Veränderungen des Bi-Te-Bi-Winkels und des Bi-Bi-Abstands unterscheiden sich kaum von den Tendenzen die für das System ohne fixierten Bi-Te-Abstand erhalten wurden. Die Bi-Te-Bi-Winkel und die Bi-Bi-Abstände für die Rechnungen bei fixiertem Bi-Te-Abstand sind ein wenig kleiner als die für das uneingeschränkte System. Werden die Ladungen betrachtet ist ebenfalls so gut wie keine Veränderung zu bemerken.

Tabelle 4.26 zeigt die berechneten Bindungsparameter der Si-Verbindung bei veränderten Kernladungen des Si-Atoms und einem auf 2.678 Å fixierten Bi-Si-Abstand. Wie schon für das Te-System beschrieben, werden die zwei verbleibenden Bindungsparameter kaum durch die Fixierung des Bi-Si-Abstands verändert. Die Atomladungen weisen hier ebenfalls keine nennenswerten Veränderungen auf und liegen sehr nah an denen des unfixierten Systems.

Werden für diese Rechnungen ebenfalls die Bi-Bi-Abstände der beiden Systeme so verglichen, dass immer die Rechnungen bei denen die Bi-Atome gleiche Ladungen tragen berücksichtigt werden, stellt man fest, dass die gleichen Aussagen gelten, die bereits für die uneingeschränkten Systeme getätigt wurden. Die Schlussfolgerung daraus ist, dass der Bi-M-Abstand auf die Beobachtungen zur Gültigkeit des VSEPR-LCP-Modells für diese Gruppe an Molekülen keinen größeren Einfluss hat.

Tabelle 4.26: Veränderte Bindungsparameter und Atomladungen von $\text{H}_2\text{SiBi}_2\text{H}_4$ nach Veränderung der Kernladung des Si-Atoms. Die Bi-Si-Bindung wurde dabei auf einen Wert von 2.678 Å fixiert.

Veränderung der Si Kernladung	-0.5	-0.4	-0.3	-0.2	-0.1
Bi-Si-Bi	104.52	105.35	106.21	107.09	108.02
Bi-Si	2.678	2.678	2.678	2.678	2.678
Bi-Bi	4.235	4.259	4.283	4.308	4.333
Escs-mp2	-697.352	-702.084	-706.859	-711.677	-716.538
Partialladungen [a.u.]					
Si	0.798	0.674	0.549	0.423	0.297
Bi	0.098	0.134	0.171	0.209	0.248
H (Si)	-0.240	-0.218	-0.196	-0.174	-0.153
H (Bi)	-0.128	-0.127	-0.125	-0.123	-0.122
SiH ₂	0.317	0.237	0.157	0.074	-0.009
BiH ₂	-0.158	-0.119	-0.078	-0.037	0.004
Veränderung der Si Kernladung	Neutral	0.1	0.2	0.3	0.4
Bi-Si-Bi	109.01	110.05	111.16	112.36	113.66
Bi-Si	2.678	2.678	2.678	2.678	2.678
Bi-Bi	4.360	4.388	4.418	4.449	4.483
Escs-mp2	-720.742	-726.389	-731.378	-736.410	-741.485
Partialladungen [a.u.]					
Si	0.166	0.042	-0.086	-0.212	-0.339
Bi	0.288	0.326	0.367	0.407	0.448
H (Si)	-0.130	-0.109	-0.088	-0.067	-0.047
H (Bi)	-0.120	-0.119	-0.118	-0.117	-0.116
SiH ₂	-0.094	-0.177	-0.262	-0.347	-0.432
BiH ₂	0.047	0.089	0.131	0.174	0.216

Zum Abschluss der numerischen Experimente mit den Kernladungen der Atome wurde eine letzte Testreihe durchgeführt, bei der nicht nur die Kernladungen der Zentralatome verändert wurden, sondern gleichzeitig die Kernladungen der beiden Bi-Atome der Systeme so angepasst wurden, dass die Gesamtladung der Moleküle wieder neutral war. Der Grund für diesen Satz an Rechnungen ist der Ausschluss der Effekte einer von Null verschiedenen Gesamtladung auf den Molekülen auf die zuvor besprochenen Beobachtungen. Auch hier werden lediglich das Te- und das Si-System betrachtet.

Tabelle 4.27 zeigt die resultierenden Bindungsparameter bei gleichzeitiger Veränderung der Kernladung auf dem Te- und den Bi-Atomen. Die Kernladung auf dem Te-Atom konnte hierbei deutlich weiter reduziert werden, da das System durch die gleichzeitige Kernladungsveränderung an den Bi-Atomen neutral blieb und man keinen Verlust an Elektronen durch Rundungen im Programm erfuhr. Die grafische Darstellung der Ergebnisse ist in den Abbildungen 6.6 bis 6.8 (siehe Anhang) zu sehen. Hierbei wurde auf der x-Achse allerdings nur die Veränderung der Kernladung der Te-Atome für eine bessere Übersicht angegeben. Der Bi-Te-Bi-Bindungswinkel wird auch hier von negativen zu positiven Kernladungsveränderungen auf dem Te-Atom stetig größer, wobei sich der Verlauf der dabei resultierenden Kurve allerdings stark unterscheidet von dem des Systems, bei dem nur das Te-Atom eine Änderung der Kernladung erfuhr. Die Gesamtkrümmung der Kurve ist gegensätzlich zu der des Systems bei dem nur die Kernladung des Zentralatoms verändert wurde. Ein kurzer Blick auf die Bi-Te- und Bi-Bi-Abstände zeigt, dass die Tendenzen der Rechnungen bei denen nur die Kernladung des Te verändert wurde, hier weitgehend unverändert bleiben. Die quadratische Natur des Verlaufs der Bi-Te-Abstände ist durch das größere Betrachtungsintervall allerdings deutlicher zu erkennen.

Tabelle 4.28 zeigt die verschiedenen Bindungsparameter der Si-Verbindung bei veränderten Kernladungen auf den Si- und Bi-Atomen. Das Intervall für die Veränderungen der Kernladung des Si-Atoms und der Bi-Atome wurde hierbei anders gewählt als für das Te-System, da die quadratische Natur der Bi-Si-Abstandsänderung deutlicher herausgestellt werden sollte. Die grafische Darstellung erfolgt in den Abbildungen 6.9 bis 6.11 (siehe Anhang). Auch hier wurde der Übersicht halber nur die Veränderung der Kernladung auf dem Si-Atom auf der x-Achse aufgetragen. Auffallend ist die gute Übereinstimmung der Werte für die Testreihe, bei der nur die Kernladung des Si manipuliert wurde und derjenigen Testreihe, bei der die Kernladung des Si sowie des Bi manipuliert wurden. Größere Abweichungen treten bei den Atomladungen auf, da die Manipulation der Kernladung beider Atomsorten einen direkten Einfluss auf die Atomladungen ausübt.

Tabelle 4.27: Veränderte Bindungsparameter und Atomladungen von TeBi_2H_4 nach Veränderung der Kernladung auf den Te- und Bi-Atomen.

Veränderung der Te Kernladung	-1.0	-0.9	-0.8	-0.7	-0.6
Veränderung der Bi Kernladung	0.5	0.45	0.4	0.35	0.3
Bi-Te-Bi	85.66	86.22	86.75	87.25	87.71
Bi-Te	2.844	2.840	2.836	2.833	2.831
Bi-Bi	3.867	3.881	3.895	3.909	3.922
Partialladungen [a.u.]					
Te	0.628	0.526	0.424	0.325	0.226
Bi	-0.143	-0.083	-0.024	0.036	0.095
H	-0.086	-0.090	-0.094	-0.099	-0.104
BiH_2	-0.314	-0.263	-0.212	-0.162	-0.113
Veränderung der Te Kernladung	-0.5	-0.4	-0.3	-0.2	-0.1
Veränderung der Bi Kernladung	0.25	0.2	0.15	0.1	0.05
Bi-Te-Bi	88.15	88.57	88.98	89.37	89.75
Bi-Te	2.829	2.829	2.829	2.830	2.833
Bi-Bi	3.936	3.950	3.965	3.981	3.997
Partialladungen[a.u.]					
Te	0.128	0.032	-0.064	-0.159	-0.252
Bi	0.154	0.214	0.273	0.332	0.391
H	-0.109	-0.115	-0.121	-0.127	-0.133
BiH_2	-0.064	-0.016	0.032	0.079	0.126
Veränderung der Te Kernladung	Neutral	0.1	0.2	0.3	0.4
Veränderung der Bi Kernladung	Neutral	-0.05	-0.1	-0.15	-0.2
Bi-Te-Bi	90.12	90.47	90.82	91.15	91.46
Bi-Te	2.836	2.841	2.846	2.853	2.862
Bi-Bi	4.015	4.034	4.054	4.076	4.099
Partialladungen [a.u.]					
Te	-0.344	-0.436	-0.526	-0.614	-0.702
Bi	0.451	0.509	0.568	0.627	0.685
H	-0.139	-0.146	-0.153	-0.160	-0.167
BiH_2	0.172	0.218	0.263	0.307	0.351

Tabelle 4.28: Veränderte Bindungsparameter und Atomladungen von $\text{H}_2\text{SiBi}_2\text{H}_4$ nach Veränderung der Kernladung auf den Si und Bi Atomen.

Veränderung der Si Kernladung	-0.5	-0.4	-0.3	-0.2	-0.1
Veränderung der Bi Kernladung	0.25	0.2	0.15	0.1	0.05
Bi-Si-Bi	104.38	105.31	106.23	107.16	108.06
Bi-Si	2.732	2.717	2.705	2.694	2.685
Bi-Bi	4.316	4.321	4.327	4.336	4.347
Partialladungen [a.u.]					
Si	0.867	0.726	0.585	0.445	0.305
Bi	-0.033	0.030	0.094	0.158	0.223
H (Si)	-0.227	-0.207	-0.187	-0.168	-0.149
H (Bi)	-0.087	-0.093	-0.100	-0.106	-0.113
SiH_2	0.412	0.312	0.211	0.109	0.008
BiH_2	-0.206	-0.156	-0.105	-0.055	-0.004
Veränderung der Si Kernladung	Neutral	0.1	0.2	0.3	0.4
Veränderung der Bi Kernladung	Neutral	-0.05	-0.1	-0.15	-0.2
Bi-Si-Bi	109.02	110.01	111.05	112.19	113.43
Bi-Si	2.678	2.672	2.668	2.665	2.663
Bi-Bi	4.361	4.378	4.398	4.423	4.453
Partialladungen [a.u.]					
Si	0.166	0.028	-0.109	-0.244	-0.377
Bi	0.288	0.353	0.418	0.484	0.549
H (Si)	-0.130	-0.111	-0.093	-0.075	-0.058
H (Bi)	-0.120	-0.128	-0.135	-0.143	-0.151
SiH_2	-0.094	-0.195	-0.295	-0.395	-0.494
BiH_2	0.047	0.097	0.148	0.198	0.247
Veränderung der Si Kernladung	0.5	0.6	0.7	0.8	
Veränderung der Bi Kernladung	-0.25	-0.3	-0.35	-0.4	
Bi-Si-Bi	114.76	116.25	117.85	119.76	
Bi-Si	2.664	2.666	2.669	2.675	
Bi-Bi	4.487	4.527	4.572	4.627	
Partialladungen [a.u.]					
Si	-0.508	-0.637	-0.763	-0.885	
Bi	0.614	0.679	0.743	0.807	
H (Si)	-0.041	-0.025	-0.009	0.007	
H (Bi)	-0.159	-0.168	-0.176	-0.185	
SiH_2	-0.591	-0.687	-0.780	-0.872	
BiH_2	0.295	0.343	0.390	0.436	

Der erneute Vergleich der Bi-Bi-Abstände, für Rechnungen bei denen in beiden Systemen die Bi-Atome die gleiche Partialladung tragen, zeigt auch hier große Abweichungen. In Abbildung 4.11 werden die Ladungen der Bi-Atome für die Rechnungen bei denen nur die Kernladung der Zentralatome verändert wurden zusammen mit den zuvor beschriebenen Rechnungen aufgetragen. Hierbei ist die Beobachtung interessant, dass die gleichzeitige Veränderung der Kernladung des Zentralatoms sowie der Bi-Atome eine Erhöhung der Steigung der entsprechenden Geraden bewirkt.

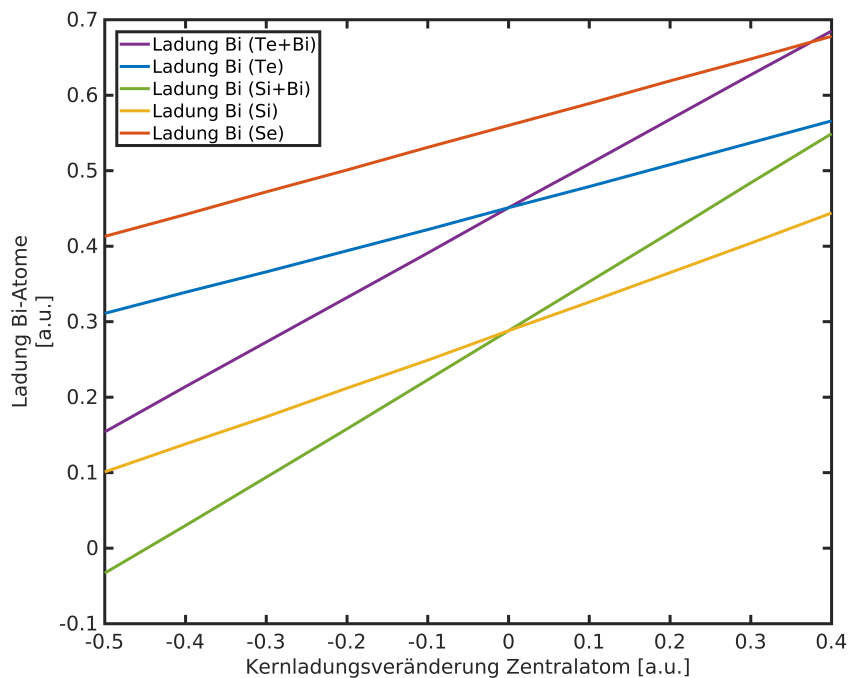


Abbildung 4.11: Ladung der Bi-Atome der Verbindungen bei denen nur die Kernladung des Zentralatoms verändert wurde (Te, Se, Si) im Vergleich zu den Systemen, bei denen die Kernladung des Zentralatoms sowie der Bi-Atome verändert wurde (Te+Bi, Si+Bi).

Eine generelle Anmerkung zu den vorangegangenen Experimenten ist an dieser Stelle sicherlich notwendig: Die Manipulation der Kernladung kann natürlich nichts anderes sein als eine rein theoretische Betrachtung, da die Atomkerne verändert werden und sich formal dadurch auch keine realen Elemente mehr im betrachteten System befinden. Das Modell muss daher letztlich als unphysikalisch bezeichnet werden.

Nach der Betrachtung des VSEPR-LCP-Modells im Hinblick auf den Bi-Bi-Abstand der betrachteten Systeme soll nun der Fokus auf den **Bi-M-Bi-Bindungswinkel** gelegt werden. Dazu wird ein Modell von Linker et al.^[114] verwendet, welches die Veränderung der Bindungswinkel in Systemen der Form A-B-A mit den Polarisierbarkeiten der Atome in Verbindung setzt. Demnach wird der A-B-A-Bindungswinkel größer, wenn das Zentralatom B kleinere Polarisierbarkeiten aufweist, oder die äußeren Atome A größere Polarisierbarkeiten aufweisen. In unserem Fall wird die Überprüfung der beschriebenen Effekte jedoch erneut zum Großteil auf die Veränderung von Kernladungen gestützt. Um den Effekt einer Kernladungsveränderung auf die Polarisierbarkeit der Atome zu charakterisieren, wurden Rechnungen durchgeführt, bei denen die Dipolpolarisierbarkeiten der isolierten Atome bei Kernladungsveränderungen im Intervall von -0.5 bis 0.4 berechnet wurden.

Tabelle 4.29: Dipolpolarisierbarkeiten eines Te-Atoms bei verschiedenen Kernladungen.

Te Kernladungs- veränderung	Dipolpol.	XX	YY	ZZ	1/3 Spur(alpha)
	-0.5		55.77	75.08	55.77
-0.4		50.94	66.80	50.94	56.23
-0.3		46.71	59.80	46.71	51.07
-0.2		42.98	53.85	42.98	46.61
-0.1		39.71	48.78	39.71	42.73
0		36.82	44.43	36.82	39.35
+0.1		34.25	40.68	34.25	36.39
+0.2		31.98	37.42	31.98	33.79
+0.3		29.94	34.57	29.94	31.49
+0.4		28.12	32.07	28.12	29.44

Tabelle 4.30: Dipolpolarisierbarkeiten eines Se-Atoms bei verschiedenen Kernladungen.

Se Kernladungs- veränderung	Dipolpol.	XX	YY	ZZ	1/3 Spur(alpha)
	-0.5		38.33	53.26	38.33
-0.4		34.79	46.85	34.79	38.81
-0.3		31.67	41.45	31.67	34.93
-0.2		28.92	36.89	28.92	31.58
-0.1		26.50	33.02	26.50	28.67
0		24.36	29.72	24.36	26.15
+0.1		22.47	26.88	22.47	23.94
+0.2		20.79	24.45	20.79	22.01
+0.3		19.29	22.33	19.29	20.30
+0.4		17.95	20.48	17.95	18.79

Tabelle 4.31: Dipolpolarisierbarkeiten eines Si-Atoms bei verschiedenen Kernladungen.

Si Kernladungs- veränderung	Dipolpol.	XX	YY	ZZ	1/3 Spur(alpha)
-0.5		96.61	96.61	60.04	84.42
-0.4		81.09	81.09	52.82	71.66
-0.3		68.41	68.41	46.61	61.14
-0.2		58.13	58.13	41.30	52.52
-0.1		49.80	49.80	36.76	45.45
0		43.03	43.03	32.90	39.65
+0.1		37.50	37.50	29.59	34.86
+0.2		32.94	32.94	26.74	30.88
+0.3		29.16	29.16	24.29	27.53
+0.4		25.98	25.98	22.15	24.71

Tabelle 4.32: Dipolpolarisierbarkeiten eines Bi-Atoms bei verschiedenen Kernladungen.

Bi Kernladungs- veränderung	Dipolpol.	XX	YY	ZZ	1/3 Spur(alpha)
-0.5		90.80	90.80	90.80	90.80
-0.4		80.25	80.25	80.25	80.25
-0.3		71.43	71.43	71.43	71.43
-0.2		64.02	64.02	64.02	64.02
-0.1		57.76	57.76	57.76	57.76
0		52.44	52.44	52.44	52.44
+0.1		47.90	47.90	47.90	47.90
+0.2		44.00	44.00	44.00	44.00
+0.3		40.61	40.61	40.61	40.61
+0.4		37.66	37.66	37.66	37.66

Tabellen 4.29 bis 4.32 zeigen die Dipolpolarisierbarkeiten (Dipolpol.) der Te-, Se-, Si- und Bi-Atome, deren Kernladung manipuliert wurden. Eine generelle Beobachtung ist, dass für die vier betrachteten Atome die Dipolpolarisierbarkeit kleiner wird, wenn die Kernladung der Atome sich erhöht (Dipolpol. durch Tensorform hier als 1/3 der Spur des Tensors genähert). Der Vergleich der Komponenten der Raumrichtungen zeigt eine Anisotropie, die durch die nicht gleiche Besetzung der Orbitale der Atome entsteht. Eine weitere Beobachtung kann im Verlauf der Dipolpolarisierbarkeiten gefunden werden. Hier wird deutlich, dass diese sich nicht linear mit der Kernladungszahl verändern, sondern im Bereich der größeren Polarisierbarkeiten auch größere Steigungen aufweisen und umgekehrt.

Zunächst sollen die Abbildungen 6.6 und 6.9 (siehe Anhang) betrachtet werden. Dort sind die Bi-M-Bi-Bindungswinkel für das Te- und das Si-System bei gleichzeitiger Kernladungsveränderung der Zentralatome sowie der Bi-Atome aufgetragen. Für das Te-

System ist das untersuchte Intervall der Kernladungsveränderung zu deutlich negativeren Kernladungen verschoben, während das betrachtete Intervall für das Si-System bei positiveren Kernladungsveränderungen liegt. Auffällig ist dabei der andere Verlauf des Bi-M-Bi-Bindungswinkels für beide Systeme bei Veränderung der Kernladungen. Für das Te-System ist der beobachtete Verlauf des Bi-M-Bi-Winkels konkav, während sich für das Si-System ein konvexer Verlauf ergibt. Vernachlässigt man die unterschiedliche Verschiebung der Werte die durch das Vorliegen unterschiedlicher Zentralatome bedingt ist, erkennt man, dass die Veränderung des Bi-M-Bi-Winkels über das gesamte Intervall S-kurvenförmig verläuft. Dieser Verlauf ist in Abbildung 4.12 durch die gelbe Kurve skizziert. Eine wichtige Bemerkung zu dieser Darstellung ist, dass die Beschriftung der x-Achse erneut nur die Kernladungsveränderung des Zentralatoms angibt und die gleichzeitige Veränderung der Kernladung der Bi-Atome aus Gründen der Übersicht unerwähnt bleibt (diese entspricht immer der halben, negativen Veränderung). Die blaue Kurve in Abbildung 4.12 stellt die Polarisierbarkeit des Zentralatoms dar, während die rote Kurve die Polarisierbarkeit der Bi-Atome abbildet. Der gegensätzliche Verlauf der beiden Polarisierbarkeiten ist dadurch zu erklären, dass die Richtung der Kernladungsveränderung der Bi-Atome im Vergleich zum Zentralatom umgekehrt ist. In Abbildung 4.12 ist zu erkennen, dass der Verlauf der Polarisierbarkeiten die Krümmung der Kurve für den Bi-M-Bi-Abstand dirigieren kann. Die Erklärung dafür kann durch das Modell von Linker et al.^[114] geliefert werden. Im linken Teil des Graphen dominiert die steigende Polarisierbarkeit des Zentralatoms, was nach dem Modell eine Verkleinerung des Winkels zu Folge hat, wie es auch beobachtet werden kann. Dabei ist zu erwähnen, dass der nichtlineare Anstieg der Polarisierbarkeit des Zentralatoms der Grund für die konkave Krümmung der Kurve in diesem Bereich ist, welche auch nicht durch die kleinen Werte der Polarisierbarkeit der Bi-Atome ausgeglichen werden kann, die laut dem Modell von Linker et al. eine Vergrößerung des Winkels bedeuten würden. Für den rechten Teil des Graphen und damit den konvexen Teil der gelben Kurve ist die Argumentation identisch und bestätigt auch hier die Gültigkeit des Modells für diese Betrachtung. Die in der Abbildung dargestellten Zahlen und Kurvenverläufe sind an dieser Stelle völlig willkürlich gewählt, da sie nur plakativ den beschriebenen Zusammenhang darstellen sollen.

Um das Verhalten der Polarisierbarkeit bei veränderten Kernladungen noch einmal zu validieren, wurden zwei geschlossenschalige Systeme untersucht. Dazu wurden Ar und Xe ausgewählt, da diese in den gleichen Perioden stehen wie Si und Te und gleichzeitig ein Vergleich zwischen Systemen mit (Xe) und ohne (Ar) Pseudopotential möglich ist. Die entsprechenden Werte sind in den Tabellen 4.33 und 4.34 dargestellt. Auch für die beiden Edelgase ist ein nichtlinearer Verlauf zu erkennen, bei dem die größten Polarisierbarkeiten bei den kleinsten Kernladungszahlen auftreten und im Bereich der kleinen Kernladungszahlen der größte Anstieg in der Polarisierbarkeit zu erkennen ist. Es ist also davon auszugehen, dass das beobachtete Verhalten der Dipolpolarisierbarkeit im Bezug auf die Kernladungsveränderung ein allgemeiner Trend ist und auch die Beschreibung durch Pseudopotentiale diesen Trend übernimmt.

Das Modell von Linker et al.^[114] stellt den Verlauf von Winkeln innerhalb der betrachteten Monomere für unterschiedliche Polarisierbarkeiten, die durch Veränderung der Kernladungen auf den Atomen erzielt wurden, korrekt dar. Im nächsten Schritt soll geprüft werden, ob das Modell auch für eine Vorhersage bezüglich der Bi-M-Bi-Bindungswinkel zwischen den betrachteten Systeme geeignet ist. Dazu werden zunächst die Tabellen 4.29 und 4.30 betrachtet. Hier sind die Dipolpolarisierbarkeiten für das

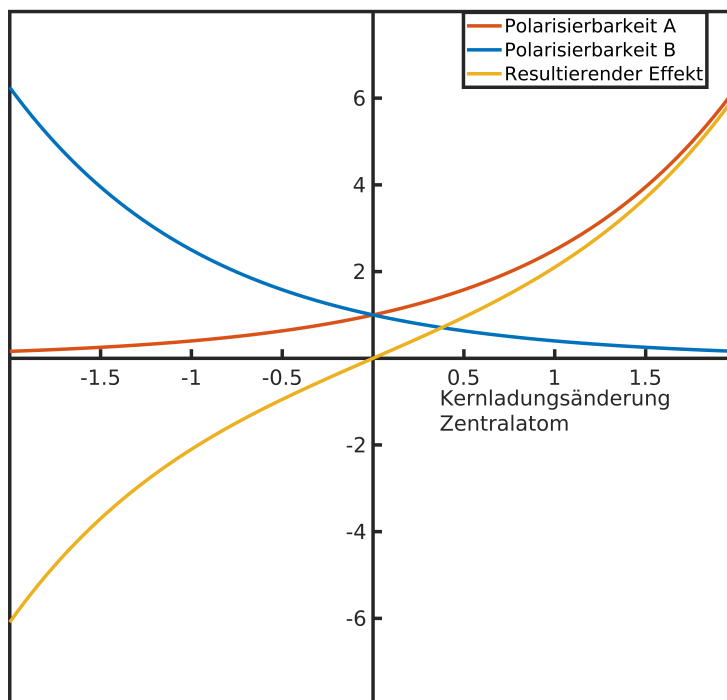


Abbildung 4.12: Verdeutlichung des Effekts, der die resultierenden Ergebnisse für die Änderung des Bi-M-Bi-Bindungswinkels erklärt.

Te- und das Se-Atom bei verschiedenen Kernladungen dargestellt. Belässt man das Te-Atom bei einem neutralen Wert und versucht, eine gleiche Dipolpolarisierbarkeit für das Se-Atom zu finden, gelingt dies bei einer Kernladungsveränderung von -0.4 a.u. auf dem Se-Atom in guter Übereinstimmung. Als nächstes werden die Werte für die Bi-M-Bi-Winkel aus den Tabellen 4.22 und 4.23 bei den entsprechenden Kernladungsveränderungen (Te: 0, Se: -0.4 a.u.) verglichen. Hier ergibt sich für das Te-System ein Winkel von 90.12° und für das Se-System ein Winkel von 91.57° . Das unveränderte Se-System hat einen Bi-Se-Bi-Winkel von 94.11° . Das Modell von Linker et al. sagt vorher, dass die größere Polarisierbarkeit am Zentralatom (in diesem Falle am Se-Atom), bedingt durch die Kernladungsverringerung, eine Verkleinerung des Bi-Se-Bi-Winkels bedingen sollte. Diese Aussage kann in der oben genannten Überlegung bestätigt werden.

Im nächsten Schritt werden die gleichen Überlegungen auf das Te- und das Si-System übertragen. Hierzu werden die Tabellen 4.29 und 4.31 verwendet. Eine Betrachtung der Dipolpolarisierbarkeiten beider Atome zeigt, dass für das unveränderte System bereits eine gute Übereinstimmung der Polarisierbarkeiten besteht, weshalb die Bi-M-Bi-Winkel beider Systeme direkt verglichen werden. Laut Tabellen 4.22 und 4.24 sind das 90.12° für das Te-System und 109.01° für das Si-System. Die beiden Winkel stimmen mit großer Differenz nicht überein, was auf die relative Lage beider Atome im Periodensystem zurückzuführen ist. Das Modell von Linker et al.^[114] erlaubt an dieser Stelle keine Vorhersage der absoluten Werte für die Winkel. Diese Beobachtung ist al-

Tabelle 4.33: Dipolpolarisierbarkeiten eines Ar-Atoms bei verschiedenen Kernladungen.

Ar Kernladungs- veränderung	Dipolpol.	XX	YY	ZZ	1/3 Spur(alpha)
	-0.5		16.41	16.41	16.41
-0.4		15.10	15.10	15.10	15.10
-0.3		13.92	13.92	13.92	13.92
-0.2		12.85	12.85	12.85	12.85
-0.1		11.88	11.88	11.88	11.88
0		11.01	11.01	11.01	11.01
0.1		10.22	10.22	10.22	10.22
0.2		9.50	9.50	9.50	9.50
0.3		8.85	8.85	8.85	8.85
0.4		8.25	8.25	8.25	8.25

Tabelle 4.34: Dipolpolarisierbarkeiten eines Xe-Atoms bei verschiedenen Kernladungen.

Xe Kernladungs- veränderung	Dipolpol.	XX	YY	ZZ	1/3 Spur(alpha)
	-0.5		38.71	38.71	38.71
-0.4		36.00	36.00	36.00	36.00
-0.3		33.57	33.57	33.57	33.57
-0.2		31.38	31.38	31.38	31.38
-0.1		29.41	29.41	29.41	29.41
0		27.62	27.62	27.62	27.62
0.1		26.00	26.00	26.00	26.00
0.2		24.53	24.53	24.53	24.53
0.3		23.19	23.19	23.19	23.19
0.4		21.97	21.97	21.97	21.97

lerdings wenig überraschend, da bereits in der Publikation von Linker et al.^[114] explizit von Gruppentrends gesprochen wird. Die Beschreibung des Bi-Si-Bi-Bindungswinkels auf Grundlage der Polarisierbarkeiten des Te-Atoms bei veränderter Kernladung (und umgekehrt) liegt außerhalb der Gültigkeit des Modells.

Geht man erneut von dem zuvor genannten Beispiel aus und lässt die schlechte Übereinstimmung der Winkel außer acht, ist eine weitere interessante Beobachtung zu tätigen. In den Tabellen 4.29 und 4.31 ist zu erkennen, dass die Veränderung der Kernladung auf dem Si-Atom zu größeren Veränderungen der Dipolpolarisierbarkeit führt als auf dem Te-Atom. Legen wir den Fokus auf die negativen Kernladungsveränderungen bedeutet dies, dass das Si-Atom bereits bei kleineren Veränderungen der Kernladung größere Dipolpolarisierbarkeiten aufweist, als das Te-Atom. Wenden wir das Modell von Linker et al. auf diese Situation an, ist eine mögliche Erwartung die stärkere Veränderung des Bi-M-Bi-Bindungswinkels für das Si-System mit der Kernladung. Diese Erwar-

tung kann durch die Tabellen 4.22 und 4.24 bestätigt werden. Während das Te-System zwischen dem unveränderten System und dem System, bei dem die Kernladung des Te-Atoms um 0.5 a.u. verringert wurde, eine Differenz im Bi-Te-Bi-Winkel von 2.77° zeigt, beträgt diese Differenz für das Si-System 4.72° . Die Stärke bei der Veränderung der Polarisierbarkeiten der betrachteten Atome hat also einen direkten Einfluss auf die Stärke der Veränderung der Bi-M-Bi-Bindungswinkel.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass das Modell von Linker et al.^[114] gut zur Bestimmung von Trends bei der Veränderung des Bi-M-Bi-Winkels geeignet ist. Eine Vorhersage absoluter Werte für die betrachteten Systeme gelingt jedoch mit dem Modell nicht und auch der Vergleich zwischen Atomen unterschiedlicher Gruppen lässt nur die Beschreibung durch grobe Trends zu.

4.1.4 Betrachtung von Trimeren und Pentameren des C_{2v} -symmetrischen $TeBi_2H_4$

Die Betrachtung der Monomereinheit des $TeBi_2H_4$, sowie des $TeBi_2Et_4$ konnte die Frage nach den beobachteten Strukturmerkmalen der Kristallstruktur des $TeBi_2Et_4$ nicht klären. Ein Effekt, der rein durch Dispersionswechselwirkungen zwischen den Bi-Atomen zustande kommt, kann somit ausgeschlossen werden. An dieser Stelle wurde die Betrachtung mehrerer Moleküle als nächster Schritt gewählt. Ein Blick auf die Kristallstruktur des $TeBi_2Et_4$ zeigt, dass ein zentrales Molekül jeweils durch vier weitere Moleküle umgeben wird. Der Ausschnitt einer solchen Pentamereinheit wird in Abbildung 4.13 dargestellt.

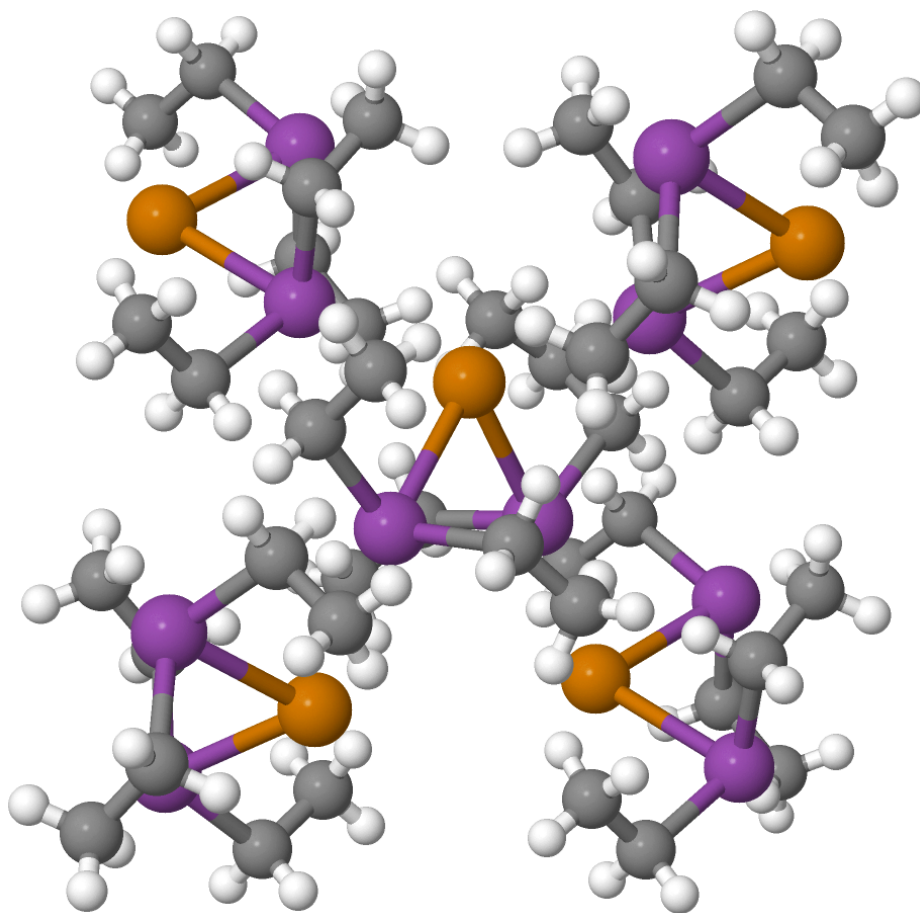


Abbildung 4.13: Darstellung eines Pentamers aus der Kristallstruktur des $TeBi_2Et_4$.

Zur ersten Untersuchung der zentralen Monomereinheit in der Umgebung der umliegenden Moleküle wurden zwei verschiedene Trimere gebildet. Bei dem ersten Trimer liegen die äußeren Moleküle oberhalb des zentralen Moleküls, weshalb es als "Trimer up" bezeichnet wird (vgl. Abbildung 4.14). Das zweite Trimer besteht aus den drei Molekülen bei denen die äußeren Moleküle unter dem zentralen Molekül liegen, weshalb es als "Trimer down" bezeichnet wird (vgl. Abbildung 4.15).

Die Abbildungen 4.14 und 4.15 zeigen die Strukturen, die unverändert aus dem Kristall übernommen wurden. Die Bi-C-Bindungen zwischen den Ethylsubstituenten und den Bi-Atomen liegen anders als bei der C_{2v} -symmetrischen Anordnung, wie sie für die Wasserstoffe untersucht wurde, auch hier entlang der Bi-Te-Bindung gedreht vor. Dieses

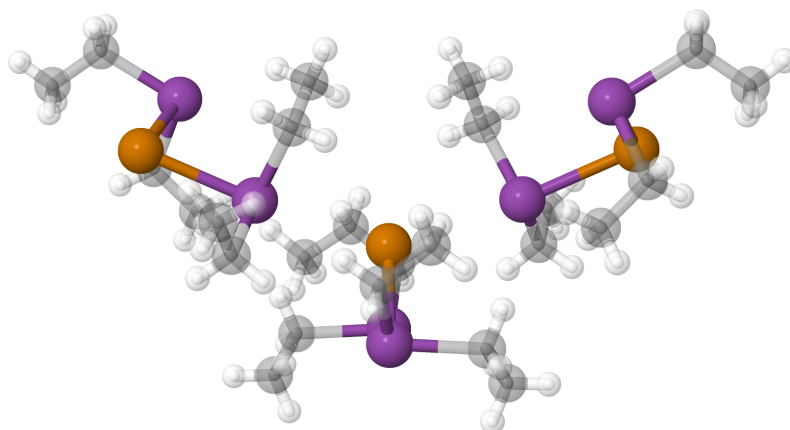


Abbildung 4.14: Trimer Up der Ethylverbindung.

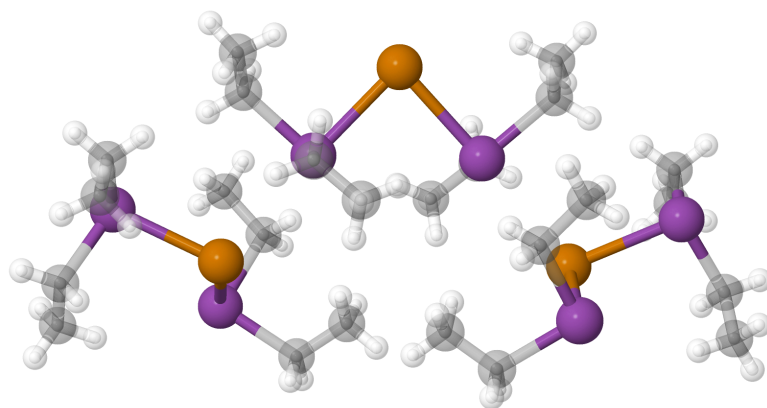


Abbildung 4.15: Trimer Down der Ethylverbindung.

Bindungsmuster wurde bereits für das TeBi_2Et_4 Monomer vorgestellt und entspricht einer C_2 -Symmetrie. Im nächsten Schritt wurde auch für die Betrachtung der Trimere zunächst eine Näherung eingeführt, die die Ethylreste durch Wasserstoffe ersetzte. Dadurch können im Folgenden die erhofften Effekte ohne den Einfluss der Ladungsveränderung der Ethylgruppe betrachtet und zusätzlich enorme Mengen an Rechenzeit eingespart werden. Die entsprechenden Trimere mit Wasserstoff als Substituent wurden aus den ethylsubstituierten Trimeren erstellt, indem die Ethylgruppen durch Wasserstoffe ausgetauscht wurden und anschließend eine Strukturoptimierung mit Turbomole durchgeführt wurde, bei der alle Atome außer den Wasserstoffen auf ihren Koordinaten fixiert waren. Die so erhaltenen Geometrien waren erneut C_{2v} -symmetrisch (bezogen auf das zentrale Molekül). Die entsprechenden Darstellungen für das Trimer up und das Trimer down sind in den Abbildungen 4.16 und 4.17 zu finden.

Zunächst wurde eine Reihe an Strukturoptimierungen der beiden Trimere durchgeführt, bei denen mit verschiedenen fixierten Atomen gearbeitet wurde. Ebenso wurden verschiedene Methoden verwendet, um die Trimere zu untersuchen (Hauptsächlich DFT, SCS-MP2 und HF). Die Betrachtung der Trimere im Hinblick auf die verschiedene Behandlung der Elektronen der äußeren d-Schale erfolgte ebenfalls.

Im Folgenden werden die verschiedenen Strukturoptimierungen vorgestellt und erklärt.

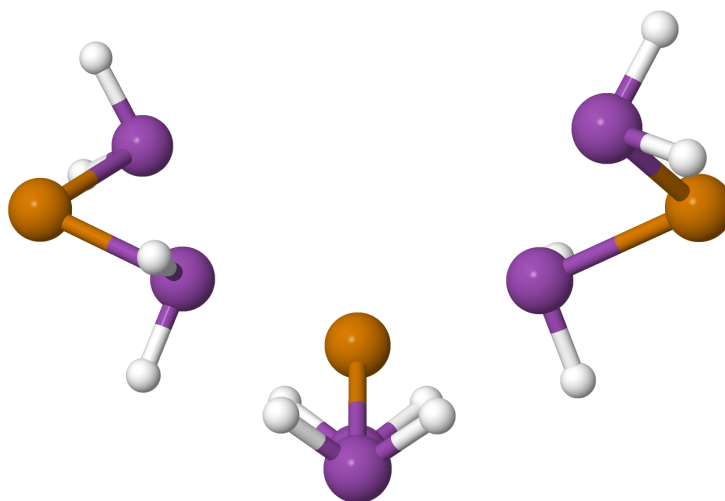


Abbildung 4.16: Trimer Up der Hydridverbindung.

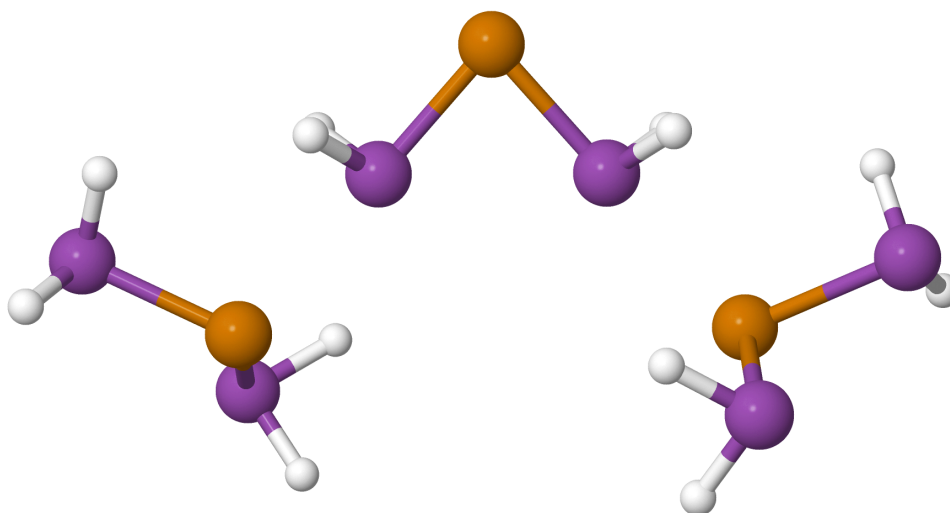


Abbildung 4.17: Trimer Down der Hydridverbindung.

Die Bezeichnung der externen Moleküle beschreibt dabei die beiden Moleküle, die das Zentralmolekül umgeben. Die Bezeichnung wird für beide Arten der Trimere verwendet. Der Fokus der Untersuchung liegt dabei jeweils auf dem zentralen Molekül.

Tabelle 4.35 stellt eine kurze Übersicht der verschiedenen Rechnungstypen dar, die für die beiden Trimere durchgeführt wurden.

Tabelle 4.36 zeigt die berechneten Bindungsparameter für das Trimer Up bei Verwendung der DFT-Methode und dem TZVPP-Basissatz. Diese Werte können direkt mit den Werten für den aug-cc-pwCVTZ-Basissatz bei gleicher Methode verglichen werden (vgl. Tabelle 4.37). In beiden Fällen wurde das PBE0-Funktional, sowie die D3-Dispersionskorrektur, verwendet.

Der Vergleich beider Tabellen zeigt, dass mit dem TZVPP und dem aug-cc-pwCVTZ Basissatz recht ähnliche Ergebnisse erzielt werden (Abweichungen für den Bi-Te-Bi-Winkel im Bereich von 0.2° , beim Bi-Te-Abstand im Bereich von 0.002 \AA und beim Bi-Bi-Abstand im Bereich von 0.009 \AA). Auffällig ist, dass die Rechnung ohne fixier-

Tabelle 4.35: Erklärung der unterschiedlichen Rechnungen an den Trimeren.

Bezeichnung	Erläuterung
Monomer	Struktur des berechneten Monomers zum Vergleich
No_fix	Berechnung des Trimers ohne fixierte Atome
Te_Fix	Berechnung des Trimers, wobei die Te Atome der externen Moleküle räumlich fixiert wurden
Te_fix_+zent	Berechnung des Trimers, wobei alle Te Atome räumlich fixiert wurden
Ext_fix	Berechnung des Trimers, wobei alle Bi und Te Atome der externen Moleküle räumlich fixiert wurden
Ext_fix_+Te	Berechnung des Trimers, wobei zusätzlich zu den Bi und Te Atomen der externen Moleküle das Te Atom des zentralen Moleküls räumlich fixiert wurde

Tabelle 4.36: Ergebnisse der DFT-D3-Rechnung am Trimer Up unter Verwendung des def2-TZVPP-Basissatzes.

TeBi ₂ H ₄ , DFT, D3, TZVPP Trimer Up	Bi-Te [Å]	Bi-Te-Bi [°]	Bi-Bi [Å]	E (total) [Hartree]
Monomer	2.851	93.4	4.148	-699.7403
No_fix	2.865	93.9	4.187	-2099.2446
Te_fix	2.858	96.3	4.259	-2099.2378
Te_fix_+zent	2.862	97.2	4.294	-2099.2385
Ext_fix	2.862	96.7	4.279	-2099.2300
Ext_fix_+Te	2.865	96.4	4.271	-2099.2278

te Koordinaten für das Zentralmolekül Bindungsparameter zeigt, die sehr nah an der Monomerstruktur liegen. Abbildung 4.18 zeigt die entsprechende Struktur für den aug-cc-pwCVTZ-Basissatz. Die Strukturen für die TZVPP-Basis unterscheiden sich kaum von denen der aug-cc-pwCVTZ-Basis. Im Gegensatz zu den anderen Strukturen, die durch die verschiedenen Rechnungen am Trimer Up erhalten wurden, gibt es bei der No_fix-Struktur eine besondere strukturelle Begebenheit. Zwischen die Bi-Atome hat sich beidseitig ein H-Atom der BiH₂ Gruppe der externen Moleküle positioniert und sorgt dafür, dass die beiden Bi-Atome sich näher kommen, als es normalerweise der Fall wäre. Im späteren Verlauf dieser Arbeit werden noch weitere Untersuchungen an den verschiedenen Molekülen getätigt und es kann gezeigt werden, dass dieses Wasserstoffatom deutlich negativer geladen ist als die restlichen Wasserstoffatome innerhalb des Moleküls. Die positiv geladenen Bi Atome des Zentralmoleküls erfahren also durchaus eine Anziehungskraft, die sie weiter in die Mitte drängt.

In den Abbildungen 4.19a und 4.19b sind die Strukturen zu sehen, die sich aus der Fixierung der äußeren Te-Atome (a) und der Fixierung aller Te-Atome (b) ergeben. Werden nur die äußeren Te-Atome fixiert, ist eine Verschiebung des zentralen Moleküls aus dem Einflussbereich der Bi-Atome der externen Moleküle zu bemerken. Das zentrale Molekül verschiebt sich nach unten und vergrößert damit den Abstand zu den externen Molekülen. Wird das zentrale Molekül durch die Fixierung von dessen Te-Atom ebenfalls in Position gehalten, findet eine Drehung des zentralen Moleküls statt, die sich durch die Verdrillung der BiH₂-Gruppen äußert.

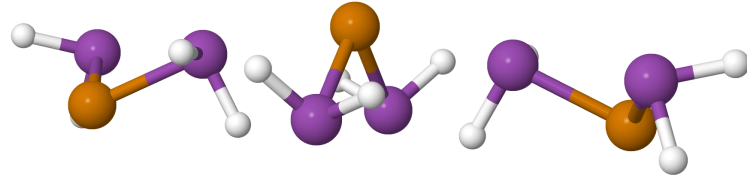


Abbildung 4.18: Geometrie der Struktur, die sich aus der DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ No_fix-Rechnung am Trimer Up ergibt.

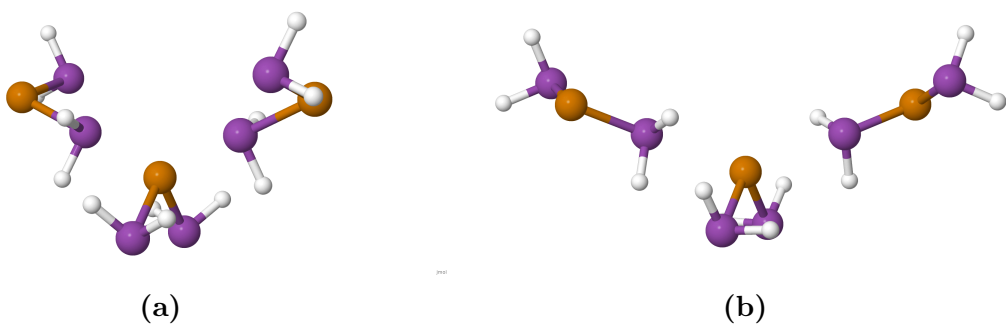


Abbildung 4.19: Geometrien der Strukturen, die sich aus den DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ Te_fix- und Te_fix.+zent-Rechnungen am Trimer Up ergeben.

Tabelle 4.37: Ergebnisse der DFT-D3-Rechnung am Trimer Up unter Verwendung des aug-cc-pwCVTZ-Basissatzes.

TeBi ₂ H ₄ , DFT, D3 aug-cc-pwCVTZ, Trimer Up	Bi-Te [Å]	Bi-Te-Bi [°]	Bi-Bi [Å]	E (total) [Hartree]
Monomer	2.850	93.3	4.146	-699.7451
No_fix	2.864	93.8	4.181	-2099.2588
Te_fix	2.857	96.4	4.259	-2099.2520
Te_fix_+zent	2.860	97.2	4.291	-2099.2527
Ext_fix	2.861	96.5	4.270	-2099.2441
Ext_fix_+Te	2.863	96.5	4.272	-2099.2419

**Abbildung 4.20:** Geometrien der Strukturen, die sich aus den DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ Ext_fix- und Ext_fix_+Te-Rechnungen am Trimer Up ergeben.

Die Abbildungen 4.20a und 4.20b zeigen die Strukturen, die sich aus den Rechnungen ergeben, bei denen die Bi- und Te-Atome der externen Moleküle fixiert wurden (a) bzw. zusätzlich das Te-Atom des Zentralmoleküls fixiert wurde (b).

Die Betrachtung der Strukturen zeigt, dass das zentrale Molekül sich auch hier ohne Fixierung durch das Te-Atom von den externen Molekülen entfernt und sich bei Fixierung des Te-Atoms am zentralen Molekül etwas eindreht. Was die resultierenden Bindungsparameter angeht zeigen die Tabellen 4.36 und 4.37, dass es keine größeren Unterschiede zwischen den Rechnungen Te_fix, Te_fix_+zent, Ext_fix und Ext_fix_+Te gibt und auch die beiden Basissätze sehr ähnliche Werte produzieren. Eine genauere Aufarbeitung der Bindungsparameter, die für das Trimer Up erhalten wurden, erfolgt nach der Betrachtung der resultierenden Bindungsparameter der anderen Methoden.

Tabelle 4.38: Ergebnisse der DFT-Rechnung am Trimer Up unter Verwendung des aug-cc-pwCVTZ-Basissatzes.

TeBi ₂ H ₄ , DFT, aug-cc-pwCVTZ, Trimer Up	Bi-Te [Å]	Bi-Te-Bi [°]	Bi-Bi [Å]	E (total) [Hartree]
Monomer	2.848	92.2	4.105	-699.7427
No_fix	2.862	92.5	4.136	-2099.2407
Te_fix	2.859	94.6	4.202	-2099.2369
Te_fix_+zent	2.862	95.5	4.236	-2099.2367
Ext_fix	2.862	94.6	4.207	-2099.2290
Ext_fix_+Te	2.866	94.4	4.208	-2099.2259

Tabelle 4.38 zeigt die Bindungsparameter der Te-Verbindung, die sich aus den verschiedenen Rechnungen ergeben, wenn die Dispersionskorrektur (D3) der DFT-Rechnungen nicht angewendet wird. Überraschenderweise sind die so berechneten Bi-Te-Bi-Winkel kleiner als für die DFT-Rechnungen mit Dispersionskorrektur, auch im Monomer. Die Erklärung dafür kann in dem Verhalten der Dämpfungsfunktion der Korrektur gefunden werden. Hier kann es in manchen Fällen zu repulsiven Wechselwirkungen bei kleineren Distanzen kommen, wenn die reguläre D3-Korrektur ohne Becke-Johnson-Damping verwendet wird.^[115] Die Bi-Te-Abstände verhalten sich erwartungsgemäß und vergrößern sich, wenn die Dispersionskorrektur nicht eingeschaltet ist. Strukturell treten ansonsten aber keine größeren Unterschiede zu den bereits vorgestellten DFT-D3-Rechnungen auf.

Tabelle 4.39: Ergebnisse der SCS-MP2-Rechnung mit korrelierten d-Elektronen der äußeren Schale am Trimer Up unter Verwendung des aug-cc-pwCVTZ-Basissatzes.

TeBi ₂ H ₄ , SCS-MP2, aug-cc-pwCVTZ, Trimer Up	Bi-Te [Å]	Bi-Te-Bi [°]	Bi-Bi [Å]	E (SCF) [Hartree]	E(SCS-MP2) [Hartree]
Monomer	2.836	90.1	4.015	-696.4628	-698.1270
No_fix	2.852	89.8	4.027	-2089.3757	-2094.4108
Te_fix	2.844	92.7	4.115	-2089.3801	-2094.4012
Te_fix_+zent	2.850	93.4	4.150	-2089.3789	-2094.4020
Ext_fix	2.847	93.2	4.138	-2089.3730	-2094.3922
Ext_fix_+Te	2.850	92.9	4.131	-2089.3641	-2094.3903

Die Bindungsparameter, die sich für die SCS-MP2-Methode in den verschiedenen Rechnungen für das Trimer Up ergeben, werden in Tabelle 4.39 vorgestellt. Der erste Vergleich mit den Werten, die für die DFT-Rechnungen erhalten wurden zeigt, dass für die SCS-MP2-Rechnungen kleinere Bi-Te-Abstände, kleinere Bi-Te-Bi-Winkel und dadurch auch kleinere Bi-Bi-Abstände resultieren. Die Ergebnisse der SCS-MP2-Rechnungen am Monomer haben jedoch bereits gezeigt, dass diese Methode die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Atomen leicht überschätzt, weshalb diese Ergebnisse in den Rechnungen des Trimer Up nicht überraschend sind. Die Abbildungen 4.21 bis 4.23 zeigen die Strukturen, die sich für die SCS-MP2-Rechnungen ergeben.

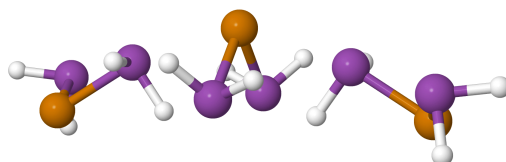


Abbildung 4.21: Geometrie der Struktur, die sich aus der SCS-MP2/d-korr/aug-cc-pwCVTZ No_fix-Rechnung am Trimer Up ergibt.

Die Abbildungen zeigen, dass die Strukturen, die durch die SCS-MP2-Methode berechnet werden, qualitativ vergleichbar mit den Strukturen der DFT-Rechnungen sind.

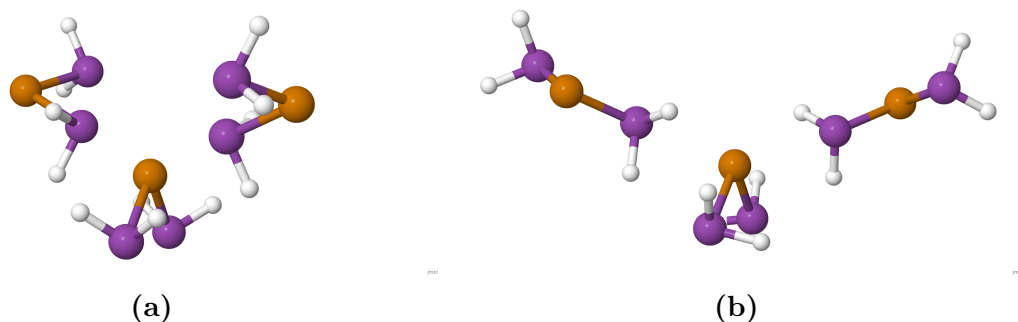


Abbildung 4.22: Geometrien der Strukturen, die sich aus den SCS-MP2/d-korr/aug-cc-pwCVTZ Te_fix- und Te_fix.+zent-Rechnungen am Trimer Up ergeben.



Abbildung 4.23: Geometrien der Strukturen, die sich aus den SCS-MP2/d-korr/aug-cc-pwCVTZ Ext_fix- und Ext_fix.+Te-Rechnungen am Trimer Up ergeben.

Die Abweichungen treten erst in den Details und den Bindungsparametern der einzelnen Moleküle auf, wobei sich hier nur auf die Veränderung des zentralen Moleküls konzentriert wurde.

Tabelle 4.40: Ergebnisse der SCS-MP2-Rechnung mit eingefrorenen d-Elektronen der äußeren Schale am Trimer Up unter Verwendung des aug-cc-pVTZ-Basissatzes.

TeBi ₂ H ₄ , SCS-MP2, d eingefr. aug-cc-pVTZ, Trimer Up	Bi-Te [Å]	Bi-Te-Bi [°]	Bi-Bi [Å]	E (SCF) [Hartree]	E(SCS-MP2) [Hartree]
Monomer	2.885	91.4	4.129	-696.4584	-696.8498
No_fix	2.901	91.3	4.148	-2089.3691	-2090.5725
Te_fix	2.894	93.9	4.228	-2089.3714	-2090.5649
Te_fix.+zent	2.899	94.7	4.264	-2089.3667	-2090.5652
Ext_fix	2.895	94.4	4.249	-2089.3630	-2090.5607
Ext_fix.+Te	2.902	93.3	4.222	-2089.3509	-2090.5561

Tabelle 4.40 stellt die resultierenden Bindungsparameter des zentralen Moleküls für das Trimer Up bei eingefrorenen d-Elektronen der äußeren d-Schale dar. Wie erwartet sind die berechneten Bi-Te-Bindungsabstände länger und die Bi-Te-Bi-Winkel größer als bei den Rechnungen mit den korrelierten d-Elektronen. Die generellen Strukturen verändern sich aber nicht sonderlich, weswegen an dieser Stelle auf eine grafische Darstellung verzichtet wird. Die größten Veränderungen finden am zentralen Molekül statt.

Tabelle 4.41: Ergebnisse der HF-Rechnung am Trimer Up unter Verwendung des aug-cc-pwCVTZ-Basissatzes.

TeBi ₂ H ₄ , HF, aug-cc-pwCVTZ, Trimer Up	Bi-Te [Å]	Bi-Te-Bi [°]	Bi-Bi [Å]	E (SCF) [Hartree]
Monomer	2.862	95.6	4.240	-696.4643
No_fix	2.871	95.8	4.261	-2089.3964
Te_fix	2.868	96.3	4.274	-2089.3956
Te_fix_+zent	2.862	95.5	4.238	-2089.3925
Ext_fix	2.866	96.6	4.281	-2089.3848
Ext_fix_+Te	2.882	96.7	4.308	-2089.3683

In Tabelle 4.41 sind die berechneten Bindungsparameter des zentralen Moleküls im Trimer Up auf HF-Niveau dargestellt. Die einzelnen Strukturen stellen auch hier keine besonderen Überraschungen dar und zeigen Bi-Te-Bi-Winkel, die sehr nah an dem des isolierten Monomers liegen. Die Bi-Te-Bindungsabstände sind geringfügig größer als die der SCS-MP2-Rechnungen. Auffällig dabei ist allerdings der Bi-Te-Abstand für die Rechnung Ext_fix_+Te, bei der das Zentralmolekül im Einflussbereich der fixierten äußeren Moleküle festgehalten wurde. Hier ist der Bi-Te-Abstand für die HF-Rechnungen am größten und auch der beobachtete Bi-Te-Bi-Winkel ist größer als in den anderen HF-Rechnungen.

Für das Trimer Up gibt es zwei relevante Tendenzen in Bezug auf die Bindungsparameter des zentralen Moleküls, die durch alle Rechenmethoden abgebildet werden. Die Betrachtung dieser findet im Folgenden jedoch nur anhand der Rechnungen Ext_fix_+Te statt, da diese die Einbettung des Zentralmoleküls in die chemische Umgebung im Kristall am besten widerspiegelt. Werden die berechneten Werte betrachtet stellt man fest, dass im Vergleich mit dem isolierten Monomer eine Verlängerung des Bi-Te-Bindungsabstands stattfindet. Gleichzeitig ist eine Vergrößerung des Bi-Te-Bi-Bindungswinkels zu erkennen. An dieser Stelle bleibt es jedoch erst einmal bei einer reinen Beobachtung dieser Effekte, da deren Hintergründe in späteren Kapiteln aufgearbeitet und präsentiert werden.

Als Nächstes werden die Ergebnisse für das Trimer Down vorgestellt. Die Betrachtung des zentralen Moleküls steht dabei erneut im Vordergrund und die Systematik der Rechnungen bleibt im Vergleich mit dem Trimer Up unverändert.

Die Tabellen 4.42 und 4.43 zeigen die Ergebnisse der DFT-Rechnungen mit Dispersionskorrektur (D3) für die Basissätze def2-TZVPP und aug-cc-pwCVTZ für das Trimer down. Wie bereits beim Trimer Up liefern beide Basissätze sehr ähnliche Ergebnisse für die Bi-Te-Abstände und die Bi-Te-Bi-Winkel. Die kleinen Unterschiede spiegeln

Tabelle 4.42: Ergebnisse der DFT-D3-Rechnung am Trimer Down unter Verwendung des def2-TZVPP-Basissatzes.

TeBi ₂ H ₄ , DFT, D3, TZVPP, Trimer Down	Bi-Te [Å]	Bi-Te-Bi [°]	Bi-Bi [Å]	E (total) [Hartree]
Monomer	2.851	93.4	4.148	-699.7403
No_fix	2.875	92.0	4.137	-2099.2451
Te_fix	2.871	89.8	4.055	-2099.2454
Te_fix_+zent (Zentralkmolekül verdreht)	2.859	91.0	4.08	-2099.2464
Ext_fix	2.879	85.0	3.889	-2099.2271
Ext_fix_+Te	2.868	84.8	3.870	-2099.2262

Tabelle 4.43: Ergebnisse der DFT-D3-Rechnung am Trimer Down unter Verwendung des aug-cc-pwCVTZ-Basissatzes.

TeBi ₂ H ₄ , DFT, D3, aug-cc-pwCVTZ, Trimer Down	Bi-Te [Å]	Bi-Te-Bi [°]	Bi-Bi [Å]	E (total) [Hartree]
Monomer	2.850	93.3	4.146	-699.7451
No_fix	2.874	91.7	4.123	-2099.2592
Te_fix	2.871	89.6	4.046	-2099.2596
Te_fix_+zent (Zentralkmolekül verdreht)	2.858	90.9	4.072	-2099.2607
Ext_fix	2.878	84.8	3.881	-2099.2411
Ext_fix_+Te	2.868	84.7	3.864	-2099.2403

sich allerdings im Bi-Bi-Abstand etwas deutlicher wieder. Für beide Basissätze wurde bei der Rechnung Te_fix_+zent ein zu großer Bi-Te-Bi-Winkel bei gleichzeitig zu kleinem Bi-Te-Abstand beobachtet. Das liegt daran, dass das Zentralkmolekül sich aus der ursprünglichen Position herausdrehte. Der Grund hierfür wird die Fixierung des Te-Atoms sein, während die äußeren BiH₂-Gruppen sich weiterhin frei bewegen konnten. Die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Bi-Atomen führten dann zu einer Inversion der äußeren Moleküle bei der die BiH₂-Gruppen nach oben klappten und somit das Zentralkmolekül zu einer Drehung zwangen (vgl. Abbildung 4.25b). Die Bilder der Strukturen für die DFT-Rechnungen mit D3-Korrektur und aug-cc-pwCVTZ-Basis sind in den Abbildungen 4.24 bis 4.26 dargestellt. Auffällig ist hierbei die starke Tendenz der äußeren Moleküle ihre BiH₂-Gruppen in Richtung des zentralen Moleküls zu drehen, wenn die äußeren Moleküle nicht in ihren Positionen fixiert werden. Wird dabei das Te-Atom des zentralen Moleküls ebenfalls fixiert kann das Zentralkmolekül die Annäherung der äußeren BiH₂-Gruppen nicht durch eine Abstandsvergrößerung ausgleichen, sondern dreht sich im beschriebenen Fall der Te_fix_+zent-Rechnung. Eine grundlegende Beobachtung sind die deutlichen Unterschiede der Bindungsparameter im Vergleich zum Trimer Up. Während der Bi-Te-Abstand sich noch gleich verhält und größer wird als es im Monomer der Fall ist, zeigen die Bi-Te-Bi-Winkel eine deutliche Verkleinerung, die letztlich zu geringeren Bi-Bi-Abständen führt.

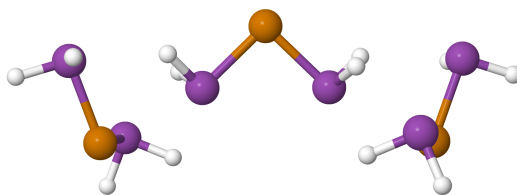


Abbildung 4.24: Geometrie der Struktur, die sich aus der DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ No_fix-Rechnung am Trimer Down ergibt.

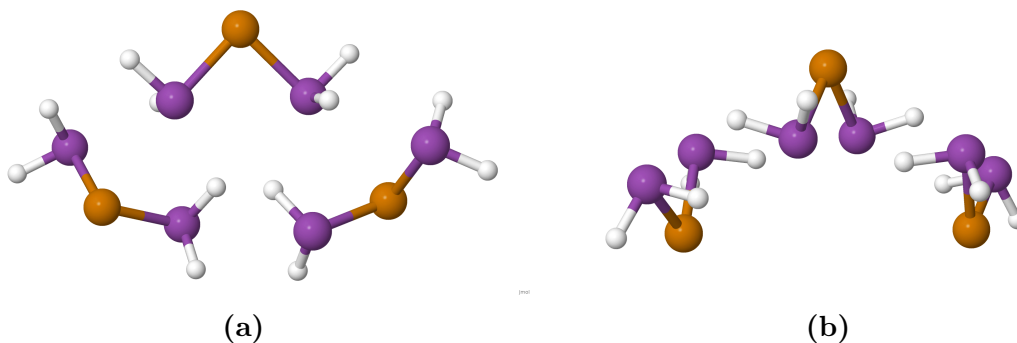


Abbildung 4.25: Geometrien der Strukturen, die sich aus den DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ Te_fix- und Te_fix.+zent-Rechnungen am Trimer Down ergeben.

Tabelle 4.44: Ergebnisse der DFT-Rechnung am Trimer Down unter Verwendung des aug-cc-pwCVTZ-Basissatzes.

TeBi ₂ H ₄ , DFT, aug-cc-pwCVTZ, Trimer Down	Bi-Te [Å]	Bi-Te-Bi [°]	Bi-Bi [Å]	E (total) [Hartree]
Monomer	2.848	92.2	4.105	-699.7427
No_fix	2.878	91.3	4.114	-2099.2416
Te_fix	2.876	86.6	3.944	-2099.2389
Te_fix.+zent (Zentralkmolekül verdreht)	2.855	91.4	4.088	-2099.2376
Ext_fix	2.876	84.5	3.869	-2099.2268
Ext_fix.+Te	2.864	84.4	3.847	-2099.2254

Tabelle 4.44 zeigt die Bindungsparameter des Trimer Down bei Verwendung der DFT-Methode ohne D3-Dispersionskorrektur mit aug-cc-pwCVTZ-Basissatz. Auch hier ist die Verkleinerung der Bi-Te-Bi-Winkel zu erkennen, während der Bi-Te-Abstand größer wird. Der Vergleich mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen mit D3-Korrektur lässt keine eindeutigen Schlüsse zu, da die Länge der Bi-Te-Bindung sowie der Bi-Te-Bi-Winkel sich nicht für alle Rechnungen gleich verhält. Auch dieses Verhalten kann durch den Effekt der Dämpfungsfunktion, der für das Trimer Up bereits angesprochen wurde, erklärt werden.

In Tabelle 4.45 sind die berechneten Bindungsparameter des Zentralkmoleküls für das Trimer Down unter Verwendung der SCS-MP2-Methode mit dem aug-cc-pwCVTZ-Basissatz dargestellt. Die generelle Tendenz der SCS-MP2-Methode, die Stärke von

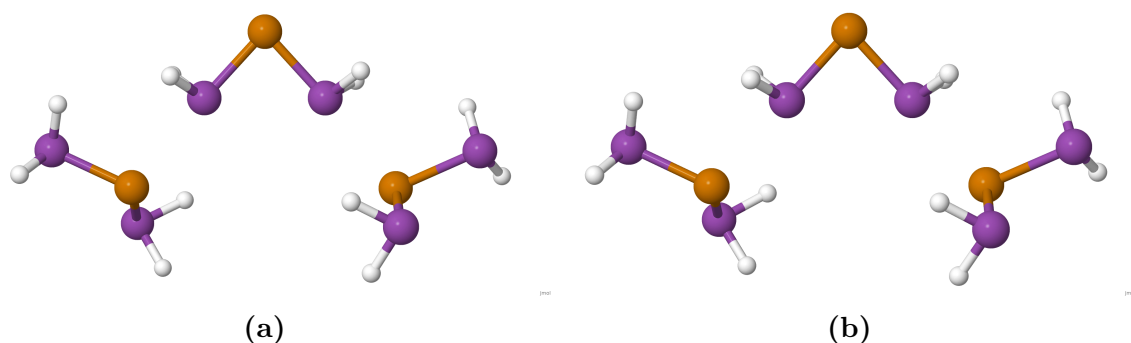


Abbildung 4.26: Geometrien der Strukturen, die sich aus den DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ Ext_fix- und Ext_fix_+Te-Rechnungen am Trimer Down ergeben.

Tabelle 4.45: Ergebnisse der SCS-MP2-Rechnung mit korrelierten d-Elektronen der äußeren Schale am Trimer Down unter Verwendung des aug-cc-pwCVTZ-Basissatzes.

TeBi ₂ H ₄ , SCS-MP2, aug-cc-pwCVTZ, Trimer Down	Bi-Te [Å]	Bi-Te-Bi [°]	Bi-Bi [Å]	E (SCF) [Hartree]	E (SCS-MP2) [Hartree]
Monomer	2.836	90.1	4.015	-696.4628	-698.1270
No_fix	2.862	87.8	3.968	-2089.3764	-2094.4111
Te_fix	2.866	84.5	3.852	-2089.3698	-2094.4122
Te_fix_+zent (Zentralmolekül verdreht)	2.849	86.8	3.916	-2089.3726	-2094.4128
Te_fix_+zent_cryst	2.862	83.4	3.810	-2089.3678	-2094.4108
Ext_fix	2.864	83.0	3.796	-2089.3717	-2094.3895
Ext_fix_+Te	2.854	83.1	3.788	-2089.3674	-2094.3890

Wechselwirkungen zu überschätzen, wird auch durch die berechneten Werte abgebildet. Die Bi-Te-Abstände sind kürzer als bei den DFT-Methoden und die Bindungswinkel kleiner. Die Überschätzung der Wechselwirkungsenergien verändert das Verhalten des Systems bezogen auf die räumliche Struktur jedoch nicht. Die Strukturen der einzelnen Rechnungen sind in den Abbildungen 4.27 bis 4.29 dargestellt. Allgemein gilt auch hier die bereits beobachtete Tendenz der Vergrößerung des Bi-Te-Abstands sowie die Verkleinerung des Bi-Te-Bi-Bindungswinkels gegenüber dem Monomer. Durch die Verwendung einer anderen Startgeometrie, die direkt aus der Kristallstruktur übernommen wurde, konnte eine Rechnung durchgeführt werden, bei der alle Te-Atome fixiert waren und sich das Zentralmolekül nicht aus der Position drehte (Te_fix_+zent_cryst). Der Grund hierfür ist vermutlich die Ausrichtung der BiH₂-Gruppen, die in der Kristallstruktur so gedreht ist, dass jeweils ein H-Atom der Gruppe einen Torsionswinkel mit der Bi-Te-Bi-Ebene von fast 180° aufweist. Bei der Bewegung der äußeren BiH₂-Gruppen auf das Zentralmolekül zu fangen die nach außen stehenden Wasserstoffatome die repulsive Wechselwirkung ab und halten das Zentralmolekül in Position (vgl. Abbildung 4.28b).

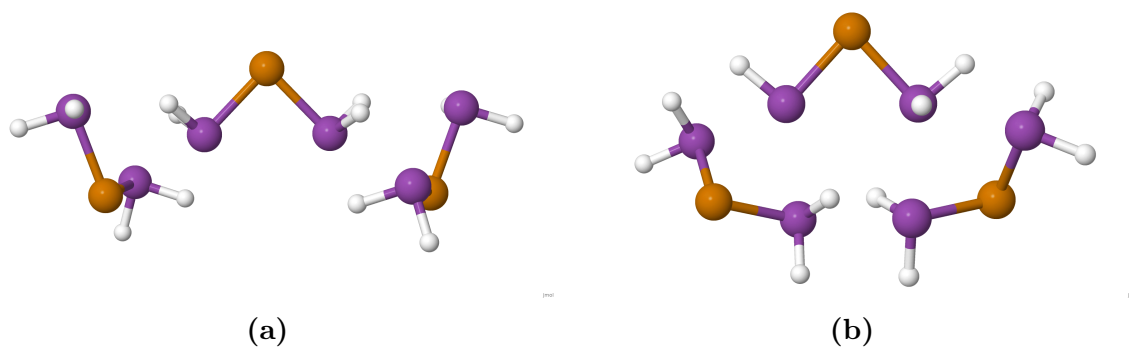


Abbildung 4.27: Geometrien der Strukturen, die sich aus den SCS-MP2/d-korr/aug-cc-pwCVTZ No_fix- und Te_fix-Rechnungen am Trimer Down ergeben.

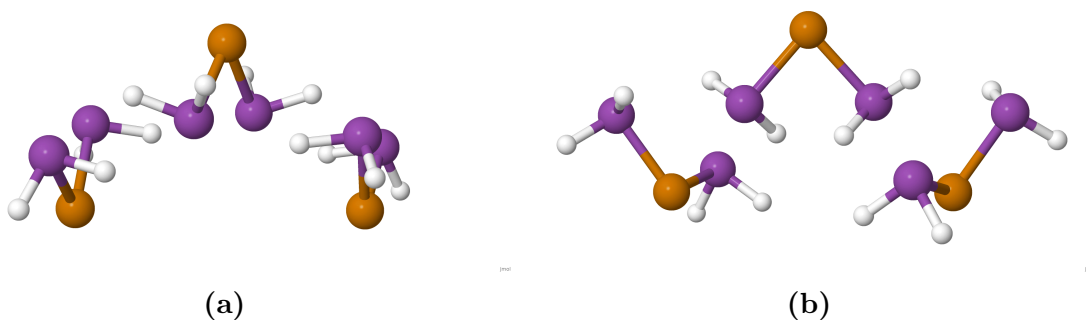


Abbildung 4.28: Geometrien der Strukturen, die sich aus den SCS-MP2/d-korr/aug-cc-pwCVTZ Te_fix_+zent- und Te_fix_+zent_cryst-Rechnungen am Trimer Down ergeben.

Tabelle 4.46 stellt die berechneten Bindungsparameter des Zentralküls im Trimer Down für die SCS-MP2-Methode unter Verwendung des aug-cc-pVTZ-Basissatzes und eingefrorenen d-Elektronen der äußeren d-Schale dar. Strukturell gibt es keine größeren Veränderungen zu den Rechnungen mit korrelierten d-Elektronen. Die Bi-Te-Bindungslängen nehmen wie erwartet zu und die Bi-Te-Bi-Winkel sind ebenfalls etwas größer, was durch die fehlende Wechselwirkung der d-Elektronen zu erklären ist.

In Tabelle 4.47 werden die berechneten Bindungsparameter des Zentralküls im Trimer Down unter Verwendung der HF-Methode mit aug-cc-pwCVTZ-Basis aufgeführt. Hier kommt es durch die geringeren nichtkovalenten Wechselwirkungsenergien dazu, dass das Zentralküls in den Rechnungen, in denen es nicht fixiert wurde den Abstand zu den externen Molekülen soweit vergrößert, dass die Bindungsparameter wieder nahe bei denen des Monomers liegen. Für die Rechnungen, bei denen das Te-Atom des zentralen Moleküls fixiert wurde dreht sich das Zentralküls wie erwartet aus der ursprünglichen Position, um der Abstoßung durch die BiH₂-Gruppen der externen Moleküle zu entgehen. Ursprünglich wurde die HF-Rechnung durchgeführt, um zu zeigen, dass die Verlängerung des Bi-Te-Abstands nicht durch dispersive Wechselwirkungen zustande kommt, da diese in der HF-Methode nicht existieren. Leider gelingt durch die verdrehten Strukturen dieser Beweis hier noch nicht erfolgreich, wird aber durch die Pentamerstrukturen im späteren Verlauf noch bestätigt werden.

Die Betrachtung der Bindungsparameter, die mit verschiedenen Methoden für das Trimer Down berechnet wurden, lässt erneut Rückschlüsse auf allgemeine Effekte zu, die

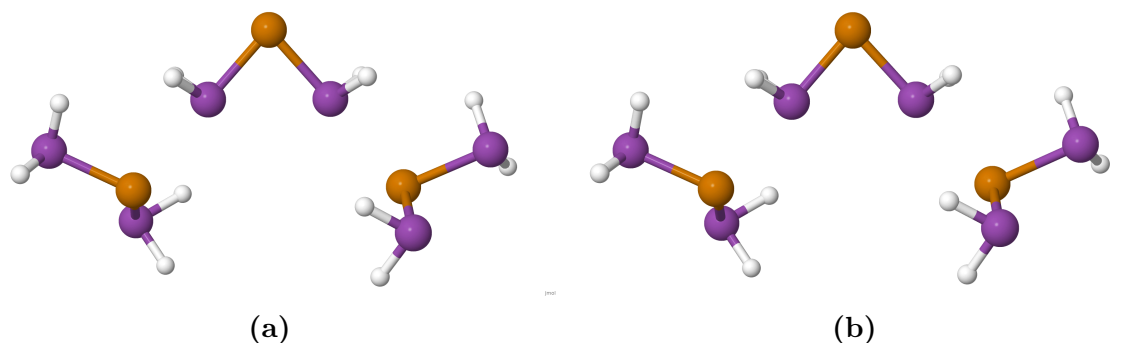


Abbildung 4.29: Geometrien der Strukturen, die sich aus den SCS-MP2/d-korr/aug-cc-pwCVTZ Ext_fix- und Ext_fix_+Te-Rechnungen am Trimer Down ergeben.

Tabelle 4.46: Ergebnisse der SCS-MP2 Rechnung mit eingefrorenen d-Elektronen der äußeren Schale am Trimer Down unter Verwendung des aug-cc-pVTZ Basissatzes.

TeBi ₂ H ₄ , SCS-MP2, d eingefr. aug-cc-pVTZ, Trimer Down	Bi-Te [Å]	Bi-Te-Bi [°]	Bi-Bi [Å]	E (SCF) [Hartree]	E (SCS-MP2) [Hartree]
Monomer	2.885	91.4	4.129	-696.4584	-696.8498
No_fix	2.908	90.0	4.112	-2089.3692	-2090.5729
Te_fix	2.910	86.5	3.988	-2089.3636	-2090.5731
Te_fix_+zent (Zentralmolekül verdreht)	2.893	89.0	4.056	-2089.3653	-2090.5739
Te_fix_+zent_cryst	2.898	85.0	3.914	-2089.3577	-2090.5703
Ext_fix	2.909	83.6	3.879	-2089.3609	-2090.5581
Ext_fix_+Te	2.886	83.7	3.852	-2089.3529	-2090.5557

durch die äußeren Moleküle bedingt werden. Auch hier werden die Bindungsparameter der Rechnungen Ext_fix_+Te als Referenz genommen, da sie die Umgebung im Kristall am realistischsten darstellen. Der Bi-Te-Abstand wird auch für das Trimer Down bei allen Methoden größer, außer für die HF-Methode aus den benannten Gründen. Gleichzeitig wird der Bi-Te-Bi-Winkel deutlich kleiner als bei der Monomerstruktur. Dieser Effekt ist stärker als die Winkelvergrößerung, die im Trimer Up zu beobachten war. An dieser Stelle wird erneut auf eine Erklärung dieser Beobachtungen verzichtet, da die nötige Beweisführung erst im späteren Verlauf dieser Arbeit erfolgt.

Es folgt die Beschreibung der Bindungsparameter für die Rechnungen am Pentamer der Modellverbindung TeBi₂H₄. Auch hier werden die Bindungsparameter für das zentrale Molekül betrachtet, während sich bei der Durchführung der Rechnungen im Vergleich zu den Trimer Strukturen nichts geändert hat.

Die Tabellen 4.48 und 4.49 zeigen die Ergebnisse für die Bindungsparameter des Zentralmoleküls im Pentamer unter Verwendung der DFT-Methode mit Dispersionskorrektur D3 und den Basissätzen def2-TZVPP und aug-cc-pwCVTZ. Qualitativ sind die Werte für die einzelnen Rechnungen auch für das Pentamer sehr ähnlich und unterscheiden sich kaum voneinander. Der Bi-Te-Abstand ist deutlich größer als bei den Trimer Strukturen und der Bi-Te-Bi-Winkel gleicht mehr dem Winkel, der im Trimer Down vorzufinden war, ist aber ein wenig größer. Die Darstellung der Strukturen für den aug-cc-pwCVTZ-Basissatz erfolgt in den Abbildungen 4.30 bis 4.32. Bei der Rech-

Tabelle 4.47: Ergebnisse der HF-Rechnung am Trimer Down unter Verwendung des aug-cc-pwCVTZ-Basissatzes.

TeBi ₂ H ₄ , HF, aug-cc-pwCVTZ, Trimer Down	Bi-Te [Å]	Bi-Te-Bi [°]	Bi-Bi [Å]	E (SCF) [Hartree]
Monomer	2.862	95.6	4.240	-696.4643
No_fix	2.871	95.7	4.256	-2089.3965
Te_fix	2.868	94.5	4.212	-2089.3946
Te_fix.+zent (Zentralkmolekül verdreht)	2.868	95.6	4.250	-2089.3956
Ext_fix	2.868	94.6	4.216	-2089.3847
Ext_fix.+Te (Zentralkmolekül verdreht)	2.862	94.9	4.217	-2089.3850

Tabelle 4.48: Ergebnisse der DFT-D3-Rechnung am Pentamer unter Verwendung des def2-TZVPP-Basissatzes.

TeBi ₂ H ₄ , DFT, D3 TZVPP, Pentamer	Bi-Te [Å]	Bi-Te-Bi [°]	Bi-Bi [Å]	E(total) [Hartree]
Monomer	2.851	93.4	4.148	-699.7403
No_fix	2.973	90.5	4.224	-3498.7748
Te_fix	2.900	89.0	4.066	-3498.7482
Te_fix.+zent	2.894	89.1	4.062	-3498.7479
Ext_fix	2.914	85.3	3.950	-3498.7230
Ext_fix.+Te	2.917	85.3	3.951	-3498.7229

nung No_fix gab es keine fixierten Atome, weshalb die Struktur vornehmlich durch Coulomb Wechselwirkungen bestimmt wird und stark komprimiert vorliegt. Die negativ geladenen H-Atome üben eine Anziehung auf die positiv geladenen Bi-Atome aus, was zu einer Bewegung der BiH₂-Gruppen führt. Das Resultat ist eine fast ringförmige Struktur, bei der Bi- und H-Atome im Wechsel vorliegen und das Zentralkmolekül umgeben. Für die Fragestellung bezogen auf den Kristall hat diese Struktur allerdings wenig Relevanz. Für die Rechnungen, bei denen nur die Te-Atome fixiert wurden (vgl. Abbildung 4.31), ist die pentamere Form bereits zu erkennen. Die externen Moleküle werden allerdings auch hier durch Coulomb-Anziehung aus ihrer ursprünglichen Position im Kristall herausgedreht und versuchen, die H-Atome der BiH₂-Gruppen so zu positionieren, dass es zu attraktiven Wechselwirkungen mit Bi-Atomen der anderen externen Moleküle oder dem Zentralkmolekül kommen kann. Die beiden Rechnungen, bei denen die externen Moleküle fixiert wurden (vgl. Abbildung 4.32), unterscheiden sich hier kaum noch voneinander, da das Zentralkmolekül in einer Art Käfig gehalten wird und somit eine Translation in eine bestimmte Richtung unterbunden wird.

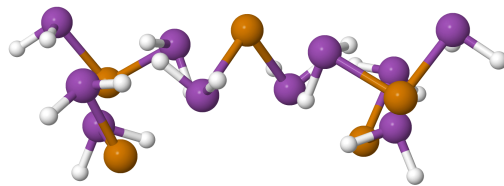
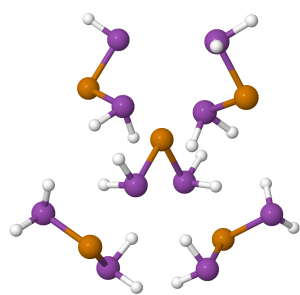
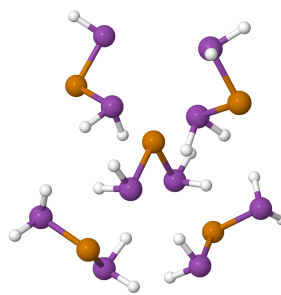


Abbildung 4.30: Geometrie der Struktur, die sich aus der DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ No_fix-Rechnung am Pentamer ergibt.

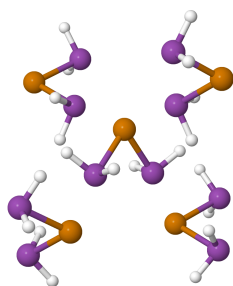


(a)

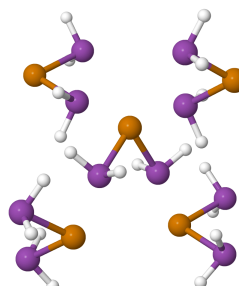


(b)

Abbildung 4.31: Geometrien der Strukturen, die sich aus den DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ Te_fix- und Te_fix.+zent-Rechnungen am Pentamer ergeben.



(a)



(b)

Abbildung 4.32: Geometrien der Strukturen, die sich aus den DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ Ext_fix- und Ext_fix.+Te-Rechnungen am Pentamer ergeben.

Tabelle 4.49: Ergebnisse der DFT-D3-Rechnung am Pentamer unter Verwendung des aug-cc-pwCVTZ-Basissatzes.

TeBi ₂ H ₄ , DFT aug-cc-pwCVTZ, Pentamer	Bi-Te [Å]	Bi-Te-Bi [°]	Bi-Bi [Å]	E(total) [Hartree]
Monomer	2.850	93.3	4.146	-699.7451
No_fix	2.975	90.1	4.211	-3498.7980
Te_fix	2.898	89.2	4.071	-3498.7717
Te_fix_+zent	2.892	89.3	4.066	-3498.7714
Ext_fix	2.913	85.3	3.946	-3498.7461
Ext_fix_+Te	2.915	85.2	3.948	-3498.7461

Tabelle 4.50: Ergebnisse der DFT-Rechnung am Pentamer unter Verwendung des aug-cc-pwCVTZ-Basissatzes.

TeBi ₂ H ₄ , DFT aug-cc-pwCVTZ, Pentamer	Bi-Te [Å]	Bi-Te-Bi [°]	Bi-Bi [Å]	E(total) [Hartree]
Monomer	2.848	92.2	4.105	-699.7427
No_fix	2.984	93.0	4.330	-3498.7533
Te_fix	2.908	86.0	3.965	-3498.7369
Te_fix_+zent	2.904	86.0	3.961	-3498.7367
Ext_fix	2.913	84.6	3.920	-3498.7172
Ext_fix_+Te	2.916	84.5	3.921	-3498.7172

Tabelle 4.50 zeigt die Bindungsparameter für die DFT-Rechnungen ohne D3-Korrektur mit dem aug-cc-pwCVTZ-Basissatz. Wie schon für die Trimere beobachtet, kann hier der erwartete Effekt einer Bindungsverlängerung und einer Winkelvergrößerung am Zentralmolekül durch Weglassen der Dispersionskorrektur nicht konsequent beobachtet werden. Auf eine Darstellung der Strukturen wird durch die große Ähnlichkeit zu den Rechnungen mit Dispersionskorrektur hier verzichtet.

Tabelle 4.51: Ergebnisse der SCS-MP2-Rechnung mit korrelierten d-Elektronen der äußeren Schale am Pentamer unter Verwendung des aug-cc-pwCVTZ-Basissatzes.

TeBi ₂ H ₄ , SCS-MP2 aug-cc-pwCVTZ, Pentamer	Bi-Te [Å]	Bi-Te-Bi [°]	Bi-Bi [Å]	E (SCF) [Hartree]	E(SCS-MP2) [Hartree]
Monomer	2.836	90.1	4.015	-696.4628	-698.1270
No_fix	2.974	82.3	3.912	-3482.2427	-3490.7295
Te_fix	2.888	87.0	3.975	-3482.2835	-3490.6927
Te_fix_+zent	2.884	87.1	3.975	-3482.2830	-3490.6926
Ext_fix	2.894	83.7	3.863	-3482.2786	-3490.6609
Ext_fix_+Te	2.898	83.7	3.866	-3482.2790	-3490.6608

Tabelle 4.51 zeigt die Bindungsparameter des Zentralmoleküls im Pentamer, die mit der SCS-MP2-Methode unter Verwendung des aug-cc-pwCVTZ-Basissatzes berechnet wurden. Auch hier ist eine deutliche Vergrößerung der Bi-Te-Abstände sowie eine simultane Verkleinerung des Bi-Te-Bi-Winkels zu erkennen. Die längste Bi-Te-Bindung und der kleinste Bi-Te-Bi-Winkel ist in der Rechnung No_fix ohne fixierte Atome zu verzeichnen.

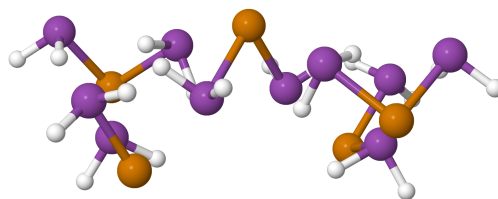
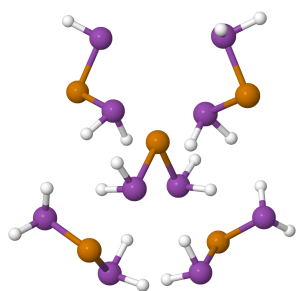
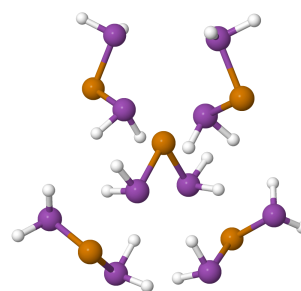


Abbildung 4.33: Geometrie der Struktur, die sich aus der SCS-MP2/d-korr/aug-cc-pwCVTZ No_fix-Rechnung am Pentamer ergibt.



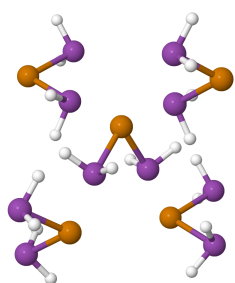
(a)



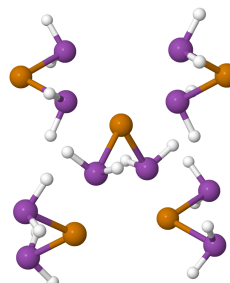
(b)

Abbildung 4.34: Geometrien der Strukturen, die sich aus den SCS-MP2/d-korr/aug-cc-pwCVTZ Te_fix- und Te_fix_+zent-Rechnungen am Pentamer ergeben.

Die Rechnung Ext_fix_+Te, die die Einbettung des Zentralmoleküls in die chemische Umgebung des Kristalls simuliert, liefert allerdings die zweitlängste Bi-Te-Bindung sowie den zweitkleinsten Bi-Te-Bi-Winkel. Die sonstigen strukturellen Ergebnisse sowie die Tendenzen in den Bindungsparametern decken sich gut mit den DFT-Rechnungen. Wie erwartet sind der Bi-Te-Bindungsabstand und der Bi-Te-Bi-Bindungswinkel bei den SCS-MP2-Rechnungen durch die stärkere Beschreibung der attraktiven Wechselwirkungen für alle Strukturen kleiner als es bei den DFT-Rechnungen der Fall war. Die einzelnen Strukturen sind in den Abbildungen 4.33 bis 4.35 dargestellt.



(a)



(b)

Abbildung 4.35: Geometrien der Strukturen, die sich aus den SCS-MP2/d-korr/aug-cc-pwCVTZ Ext_fix- und Ext_fix_+Te-Rechnungen am Pentamer ergeben.

Tabelle 4.52: Ergebnisse der SCS-MP2-Rechnung mit eingefrorenen d-Elektronen der äußeren Schale am Pentamer unter Verwendung des aug-cc-pVTZ-Basissatzes.

TeBi ₂ H ₄ , SCS-MP2, d eingefr. aug-cc-pVTZ, Pentamer	Bi-Te [Å]	Bi-Te-Bi [°]	Bi-Bi [Å]	E (SCF) [Hartree]	E(SCS-MP2) [Hartree]
Monomer	2.885	91.4	4.129	-696.4584	-696.8498
No_fix	2.984	86.7	4.098	-3482.2542	-3484.3191
Te_fix	2.931	86.1	4.003	-3482.2664	-3484.2916
Te_fix_+zent	2.922	86.7	4.011	-3482.2656	-3484.2913
Ext_fix	2.933	83.6	3.909	-3482.2551	-3484.2707
Ext_fix_+Te	2.932	83.7	3.910	-3482.2551	-3484.2707

In Tabelle 4.52 sind die Bindungsparameter des TeBi₂H₄ Pentamers für die SCS-MP2-Rechnungen unter Verwendung des aug-cc-pVTZ-Basissatzes mit eingefrorenen d-Elektronen der äußeren d-Schale aufgeführt. Die Bi-Te-Abstände sind hierbei wie erwartet allgemein länger als für die Rechnungen mit korrelierten d-Elektronen. Für die Bi-Te-Bi-Winkel ist die erwartete Vergrößerung allerdings nicht zu erkennen. Hier sind die beobachteten Winkel für die Rechnungen mit fixierten Atomen sogar kleiner. Die Verkleinerung des Winkels durch den Einfluss der äußeren d-Elektronen kann von daher mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden. Strukturell sind die Rechnungen allerdings nicht weiter auffällig, weshalb auch hier auf eine Abbildung der Strukturen verzichtet wird.

Tabelle 4.53: Ergebnisse der HF-Rechnung am Pentamer unter Verwendung des aug-cc-pwCVTZ-Basissatzes.

TeBi ₂ H ₄ , HF aug-cc-pwCVTZ, Pentamer	Bi-Te [Å]	Bi-Te-Bi [°]	Bi-Bi [Å]	E (SCF) [Hartree]
Monomer	2.862	95.6	4.240	-696.4643
No_fix	2.884	96.0	4.286	-3482.3300
Te_fix (Zentralkmolekül verdreht)	2.869	95.9	4.261	-3482.3257
Te_fix_+zent (Zentralkmolekül verdreht)	2.868	95.4	4.244	-3482.3237
Ext_fix	2.885	87.3	3.984	-3482.2830
Ext_fix_+Te	2.880	87.4	3.980	-3482.2829

In Tabelle 4.53 werden die Bindungsparameter des zentralen Moleküls im Pentamer unter Verwendung der HF-Methode und dem aug-cc-pwCVTZ-Basissatz präsentiert. Auffällig ist, dass die Rechnungen bei denen das Zentralkmolekül nicht aus der Position herausgedreht wurde auch hier die gleichen Änderungen der Bindungsparameter ausweisen, wie es bei den DFT- und SCS-MP2-Rechnungen der Fall war: Der Bi-Te-Abstand vergrößert sich und der Bi-Te-Bi-Winkel wird kleiner. Da die Rechnungen, bei denen das Zentralkmolekül verdreht ist, diesen Effekt nicht zeigen muss davon ausgegangen werden, dass die Beobachtungen durch die relative Position der Moleküle zueinander verursacht werden, unabhängig davon, ob Dispersion in den Rechnungen berücksichtigt wird oder nicht. Da die Strukturen für die HF-Rechnungen am Pentamer sich von den Strukturen der DFT- und der SCS-MP2-Rechnung unterscheiden, werden diese im Folgenden kurz abgebildet und kommentiert. Die Abbildungen 4.36 und

4.37 zeigen die Strukturen No_fix sowie die beiden Strukturen, bei denen nur die Te-Atome fixiert werden; Te_fix und Te_fix_+zent. Werden keine Atome fixiert, vergrößern die Moleküle hauptsächlich ihren Abstand zueinander ohne größere Änderungen in der Struktur, was darauf hindeutet, dass die Bildung der komprimierten Strukturen bei der DFT- und der SCS-MP2-Methode die zusätzliche Attraktion der Korrelationseffekte braucht, die in der HF-Methode nicht gegeben ist.

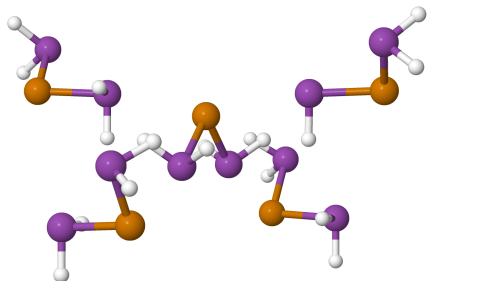


Abbildung 4.36: Geometrie der Struktur, die sich aus der HF/aug-cc-pwCVTZ No_fix-Rechnung am Pentamer ergibt.

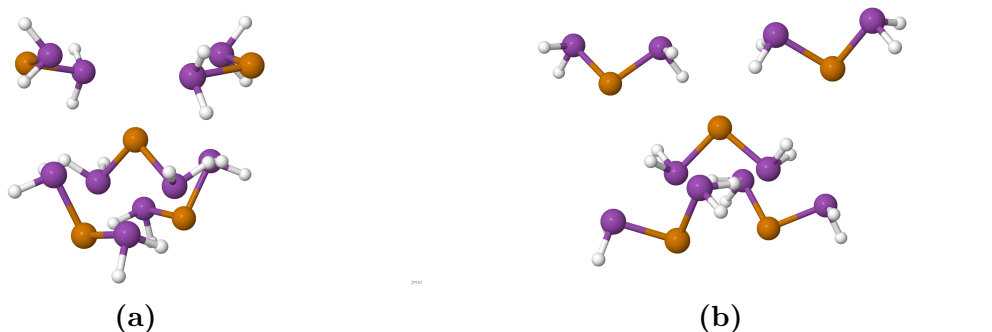


Abbildung 4.37: Geometrien der Strukturen, die sich aus den HF/aug-cc-pwCVTZ Te_fix- und Te_fix_+zent-Rechnungen am Pentamer ergeben.

Im Falle der Rechnungen, bei denen Te-Atome fixiert wurden, scheinen die BiH₂-Gruppen eine zu bewegliche Komponente darzustellen, die sich leicht durch die repulsiven Coulombwechselwirkungen und der dadurch bedingten Drehung des Zentralmoleküls selber aus ihrer ursprünglichen Position drehen lassen. Werden nur die Te-Atome der externen Moleküle fixiert, ist eine zusätzliche Translation des Zentralmoleküls in Richtung der unteren beiden Moleküle zu erkennen, wo nach der Drehung eine Position mit mehr räumlicher Distanz zu den umgebenden Atomen erreicht wird. Die oberen beiden Moleküle erfahren dadurch weniger strukturelle Änderungen als bei der Rechnung, bei der alle Te-Atome fixiert wurden. Hier kann das Zentralmolekül nicht aus seiner Position heraus und sorgt durch seine Drehung für eine Änderung bei allen externen Molekülen. In Abbildung 4.38 sind die Strukturen zu sehen, die durch Fixierung der externen Moleküle, bzw. zusätzlich durch Fixierung des Te-Atoms des Zentralmoleküls erhalten wurden. Die starren externen Moleküle agieren in diesem Falle als Rotationsbarriere für das Zentralmolekül, welches dadurch in seiner Position gehalten wird. Bei diesen Rechnungen kommt es durch die kristallähnliche Anordnung der Moleküle dann auch wieder zu den zuvor beschriebenen Änderungen bei den Bindungsparametern des zentralen Moleküls.

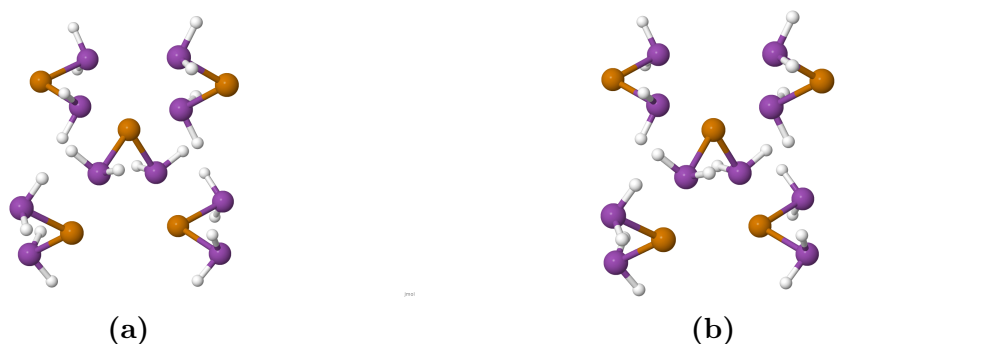


Abbildung 4.38: Geometrien der Strukturen, die sich aus den HF/aug-cc-pwCVTZ Ext_fix- und Ext_fix_+Te-Rechnungen am Pentamer ergeben.

Die Beschreibung der Rechnungen am Pentamer des Modellmoleküls TeBi_2H_4 zeigt, dass die Kombination der beiden Trimere für den Bi-Te-Abstand zu einer Verstärkung der Bindungsverlängerung führt und im Falle der gegenläufigen Tendenzen beim Bi-Te-Bi-Winkel zwar immer noch ein deutlich kleinerer Winkel beobachtet wird, dieser jedoch im Vergleich zum Trimer Down leicht vergrößert ist. Es konnte gezeigt werden, dass die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülen nicht alleine auf Coulombkräften beruhen kann und die Effekte, die die Veränderung der Bindungsparameter verursachen, unabhängig von den Korrelationseffekten der DFT- und SCS-MP2-Methode auftreten.

Der nächste Schritt ist die Untersuchung der Effekte, die in den vorausgegangenen Rechnungen beobachtet werden konnten. Dabei werden das Trimer Up und das Trimer Down separat voneinander untersucht. Zunächst wird jedoch das Monomer noch einmal etwas genauer betrachtet.

4.1.5 Zerlegung des C_{2v} symmetrischen TeBi_2H_4 Monomers in wechselwirkende Bereiche mit Hilfe von LED Rechnungen

Da im vorausgegangenen Abschnitt die Dispersionswechselwirkungen zwischen den Bi-Atomen als Grund für die kleinen Bi-Te-Bindungswinkel durch die HF-Rechnungen als unwahrscheinlich herausgestellt wurden, soll an dieser Stelle diese Beobachtung noch einmal genauer belegt werden. Da die verwendeten DFT-SAPT-Methoden derzeit keine Zerlegung der zu untersuchenden Strukturen zulassen, wurde auf die LED (local energy decomposition) Analyse des Programms Orca zurückgegriffen. Zur Charakterisierung der Monomerstruktur (C_{2v} -symmetrisch aus SCS-MP2-Rechnungen, s.o.) wurden zwei unterschiedliche Rechnungen durchgeführt, die sich in der Zahl der zerlegten Fragmente unterscheiden (vgl. Abbildung 4.39).

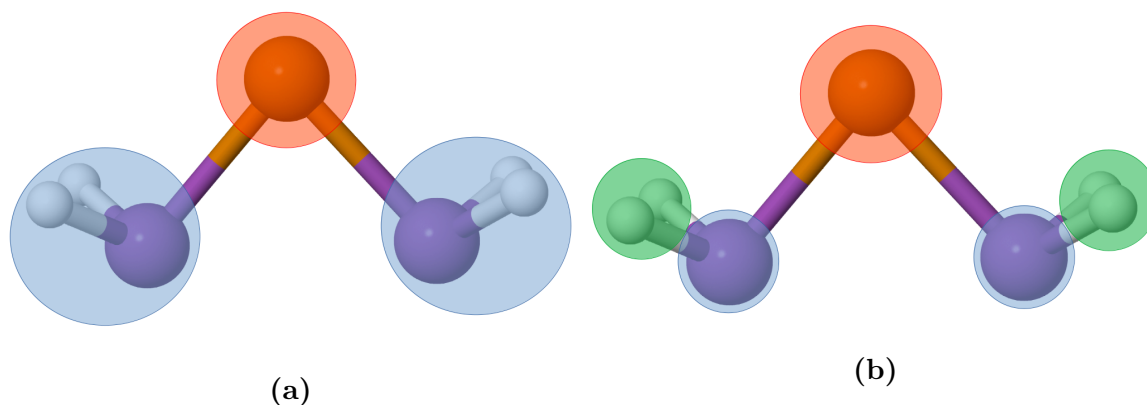


Abbildung 4.39: Darstellung der verschiedenen wechselwirkenden Bereiche bei der Zerlegung mittels LED Analyse des TeBi_2H_4 .

Die erste Rechnung zerlegt das Monomer in drei Fragmente. Zwei BiH_2 -Gruppen und das Te-Atom. Die zweite Rechnung unterteilt die BiH_2 -Gruppen jeweils nochmal in die Bi- und die H-Atome (jeweils als Paar), was zu fünf Fragmenten führt.

Die Ergebnisse der ersten Rechnung werden im Folgenden kurz zusammengefasst:

Tabelle 4.54: Ergebnisse der LED-Analyse für die Wechselwirkung zwischen Te-Atom und BiH_2 -Gruppen.

Interaktion Te - BiH_2	[kcal/mol]
Electrostatics	-885.898
Exchange	-89.935
Dispersion (strong pairs)	-7.030
Dispersion (weak pairs)	-0.246

Tabelle 4.54 beschreibt die Interaktion zwischen dem Te-Atom im Monomer und einer BiH_2 -Gruppe. Da das Molekül symmetrisch ist, sind diese Werte für die Interaktion des Te-Atoms mit der anderen BiH_2 -Gruppe ebenfalls gültig. Grundlegend wird hier die Interaktion entlang der Bi-Te-Bindung beschrieben, die durch die Wechselwirkung der Wasserstoffatome mit dem Te-Atom überlagert wird. Die starke elektrostatische Anziehung zwischen den Gruppen wird daher größtenteils durch die Bi- und Te-Atome erzeugt, da die vorausgegangenen Partialladungsberechnungen eine Abstoßung zwischen

Tabelle 4.55: Ergebnisse der LED-Analyse für die Wechselwirkung zwischen den BiH₂-Gruppen.

Interaktion BiH ₂ - BiH ₂	[kcal/mol]
Electrostatics	113.825
Exchange	-1.387
Dispersion (strong pairs)	-0.852
Dispersion (weak pairs)	-0.187

den Wasserstoffatomen und dem Te-Atom voraussagen würden, weil sie beide negativ geladen sind (vgl. Tabelle 4.27, neutrales Molekül). Die attraktiven Austauschwechselwirkungen sowie die Dispersionswechselwirkungen können ebenfalls hauptsächlich den größeren Te- und Bi-Atomen zugeschrieben werden.

Tabelle 4.55 zeigt die Interaktion zwischen den BiH₂-Gruppen des Monomers. Die repulsive Coulombwechselwirkung ist für die BiH₂-Gruppen zu erwarten, da die Bi-Atome beide positiv geladen sind (vgl. Tabelle 4.27, neutrales Molekül). Die negativ geladenen Wasserstoffatome kompensieren die Repulsion allerdings nicht unerheblich, wie die nachfolgende Rechnung zeigen wird. Die Dispersionswechselwirkungen zwischen den BiH₂-Gruppen sind deutlich schwächer als die zwischen der BiH₂-Gruppe und dem Te-Atom, was die Theorie unterstützt, dass die Dispersion nicht als Hauptgrund für den kleinen Bi-Te-Bi-Bindungswinkel verantwortlich ist.

Die nachfolgenden Tabellen zeigen die Ergebnisse der weiteren Zerlegung des Monomers in insgesamt 5 Fragmente. Zunächst werden die Ergebnisse der Te und Bi Atome präsentiert.

Tabelle 4.56: Ergebnisse der LED-Analyse für die Wechselwirkung zwischen den Te- und Bi-Atomen sowie zwischen den Bi-Atomen bei weiterer Zerlegung.

Interaktion	Te - Bi [kcal/mol]	Bi - Bi [kcal/mol]
Electrostatics	-1403.022	712.846
Exchange	-72.105	-0.591
Dispersion (strong pairs)	-4.187	-0.413
Dispersion (weak pairs)	-0.179	-0.143

In Tabelle 4.56 werden die Te-Bi- und die Bi-Bi-Interaktion innerhalb des C_{2v}-symmetrischen Monomers gezeigt. Wie vermutet wird ein großer Teil des Austauschbeitrags sowie der Dispersion durch die Interaktion der Te- und Bi-Atome geliefert. Ebenso wird deutlich, dass die reine Coulombabstoßung der Bi-Atome durch die Wasserstoffatome kompensiert werden muss. Dies wird durch die Ergebnisse aus Tabelle 4.57 belegt. Auffällig ist hierbei, dass die Beiträge der Dispersionswechselwirkungen der LED-Rechnungen bei unterschiedlicher Zerlegung des Monomers nicht additiv sind. Es kommt also zu unterschiedlichen Werten, wenn die einzelnen Beiträge für beide Rechnungen aufsummiert werden. Ein möglicher Grund hierfür können Schwellenwerte für die Beschreibung der lokalisierten Orbitale innerhalb der Rechnungen sein. Die Coulomb- und Austauschbeiträge addieren sich für beide Zerlegungen hingegen zu hinreichend gleichen Werten.

Die Wechselwirkung der H₂-Gruppen mit dem zentralen Te-Atom sind wie erwartet

Tabelle 4.57: Ergebnisse der LED-Analyse für die Wechselwirkung zwischen den Te-, Bi- und den Wasserstoffatomen bei weiterer Zerlegung.

Interaktion	Bi - H ₂ (connected) [kcal/mol]	Bi - H ₂ (opposing) [kcal/mol]	Te - H ₂ [kcal/mol]	H ₂ - H ₂ [kcal/mol]
Electrostatics	-2519.333	-429.988	517.124	260.955
Exchange	-146.478	-0.281	-17.830	-0.233
Dispersion (strong pairs)	-9.183	-0.014	-0.784	-0.008
Dispersion (weak pairs)	-0.069	-0.018	-0.068	-0.009

repulsiv und reflektieren deren Coulombabstoßung. Die Bi-Atome werden durch die Wasserstoffatome der gegenüberliegenden BiH₂-Gruppen elektronisch angezogen, wodurch die Abstoßung der Bi-Atome selber leicht kompensiert wird. Allerdings gibt es einen weiteren repulsiven Beitrag durch die Wasserstoffatome beider BiH₂-Gruppen, die sich ebenfalls aufgrund ihrer negativen Ladung abstoßen.

Die Zerlegung des Monomers liefert im Grunde weitere Beweise für die zuvor aufgestellten Vermutungen. Die BiH₂-Gruppen zeigen keine nennenswerten Dispersionswechselwirkungen, die zu einer Anziehung führen würden, sondern stoßen sich eher durch Coulombabstoßung voneinander ab.

4.1.6 Untersuchung der strukturgebenden Effekte im Trimer Down des C_{2v} symmetrischen TeBi₂H₄

Die Berechnung des Trimer Down mit verschiedenen Geometrien und Methoden zeigte, dass bestimmte räumliche Anordnung der Moleküle zu einer signifikanten Bi-Te-Bi-Winkelverkleinerung führen und gleichzeitig der Bi-Te-Abstand verlängert wird. Zunächst werden hier mit Hilfe der DFT-SAPT-Methode aus dem Programm Molpro die Wechselwirkungen zwischen dem mittleren Molekül und einem der äußeren Moleküle charakterisiert.

Tabelle 4.58: Ergebnisse der DFT-SAPT-Rechnung für das Trimer Down des TeBi₂H₄ zwischen zentralem und externen Molekül.

DFT-SAPT TeBi ₂ H ₄ (C _{2v} , zentral-down)	[kcal/mol]
E _{pol} ⁽¹⁾	-14.092
E _{exch} ⁽¹⁾	16.711
E _{ind} ⁽²⁾	-66.184
E _{ind-exch} ⁽²⁾	45.775
E _{disp} ⁽²⁾	-11.102
E _{disp-exch} ⁽²⁾	2.447
δHF	21.784
E _{tot} ⁽¹⁾	2.618
E _{tot} ⁽²⁾	-29.065
E _{tot} = E _{tot} ⁽¹⁾ + E _{tot} ⁽²⁾ + δHF	-4.663

In Tabelle 4.58 und Abbildung 4.40 werden die Ergebnisse der DFT-SAPT-Rechnung für das Trimer Down des C_{2v} -symmetrischen TeBi_2H_4 zusammengefasst. Hierbei wurde die Wechselwirkung zwischen einem Dimer des zentralen Moleküls mit einem der unteren Moleküle betrachtet. Zur besseren Übersicht wurden in der Abbildung 4.40 Energien zusammengefasst. E_{el} entspricht $E_{pol}^{(1)}$ und wurde lediglich zu Verständnisszwecken umbenannt. E_{exch} wurde aus $E_{exch}^{(1)}$ übernommen. Der Induktionsbeitrag E_{ind} setzt sich aus $E_{ind}^{(2)}$, $E_{ind-exch}^{(2)}$ und δHF zusammen. E_{disp} ergibt sich aus $E_{disp}^{(2)}$ und $E(2)_{disp-exch}$. Die stärkste attraktive Wechselwirkung ist die elektrostatische Anziehung E_{el} , während die Austausch-Korrelationsenergie E_{exch} die stärkste repulsive Wechselwirkung ausmacht und ein Maß für die sterische Abstoßung der Moleküle ist. Der Induktionsbeitrag E_{ind} setzt sich aus verschiedenen Energien zusammen. In Tabelle 4.58 sind die Beiträge $E_{ind}^{(2)}$, $E_{ind-exch}^{(2)}$ und δHF aufgeführt, die in Summe den Induktionsbeitrag ergeben. Hierbei stellt δHF die Abschätzung der Induktions- und der Austausch-Induktions-Beiträge höherer Ordnungen mittels supermolekularen Hartree-Fock-Wechselwirkungsenergien dar. Formal wären die Beiträge $E_{ind}^{(2)}$ und $E_{ind-exch}^{(2)}$ die stärksten attraktiven und repulsiven Energiebeiträge, allerdings ist eine einzelne Betrachtung der Terme nicht zweckmäßig. Die Dispersion stellt ebenfalls einen nicht zu verachtenden Anteil der attraktiven Wechselwirkungen dar. Insgesamt überwiegen die attraktiven Wechselwirkungen für die betrachtete Struktur des Trimer Down. Diese werden allerdings nicht durch Dispersion dominiert, sondern durch elektrostatische Interaktion.

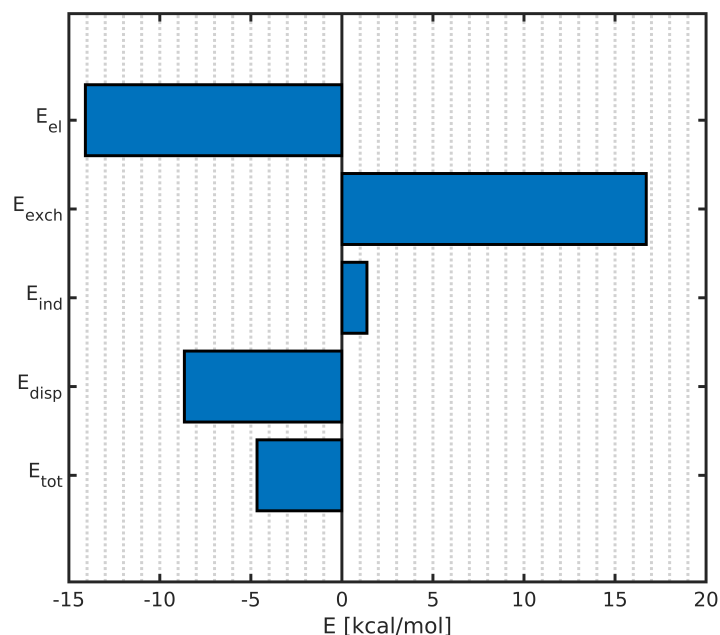


Abbildung 4.40: Zusammenfassung der Ergebnisse der DFT-SAPT Rechnung am Trimer Down des TeBi_2H_4 .

Die DFT-SAPT-Analyse liefert zwar eine Aussage darüber, dass die Moleküle im Trimer Down insgesamt eine attraktive Wechselwirkung aufweisen, macht aber keinerlei Aussage über den Grund für den verkleinerten Bi-Te-Bi-Winkel sowie die verlängerte Bi-Te-Bindung. Generell ist es bei der Erklärung einer Bindungsverlängerung ein guter Ansatz, die Besetzung antibindender Orbitale in Betracht zu ziehen, da eine solche

Besetzung direkt zur Schwächung der Bindung und somit zu einer Verlängerung führt. Die Betrachtung der räumlichen Struktur des C_{2v} -symmetrischen Trimer Down (vgl. Abbildung 4.41) führt zu der Erkenntnis, dass die Bi-Te-Bindungen des zentralen Moleküls in Richtung der Te-Atome der externen Moleküle zeigen. In Abbildung 4.41 ist der entsprechende Vektor vom externen Te-Atom, ausgehend auf die Bi-Te-Bindung des zentralen Moleküls, eingezeichnet. Im nächsten Schritt muss ein geeignetes Donor-Orbital ausfindig gemacht werden, welches Elektronendichte in das antibindende Orbital übertragen kann. Auch hier weist die vorliegende Struktur bereits auf eine solche Erklärung hin, da die Te-Atome jeweils zwei freie Elektronenpaare besitzen, die potentiell genau auf die antibindenden Orbitale der Bi-Te-Bindungen zeigen können. Im Folgenden werden dazu zwei Versuchsrechnungen durchgeführt. Zunächst wird das Trimer Down mit Hilfe einer LED-Rechnung mit dem Programm Orca erneut auf die auftretenden Wechselwirkungen untersucht. Dies dient dem Vergleich mit den DFT-SAPT-Rechnungen. Ebenfalls wird durch die LED-Rechnung zusätzlich ein Hinweis auf Charge Transfer generiert, da solche Wechselwirkungen durch die LED-Rechnung ermittelt werden. Charge Transfer wäre in diesem Fall dann genau das, was wir erwarten würden, wenn wir davon ausgehen, dass Ladung von den externen Molekülen auf das zentrale Molekül übertragen wird.

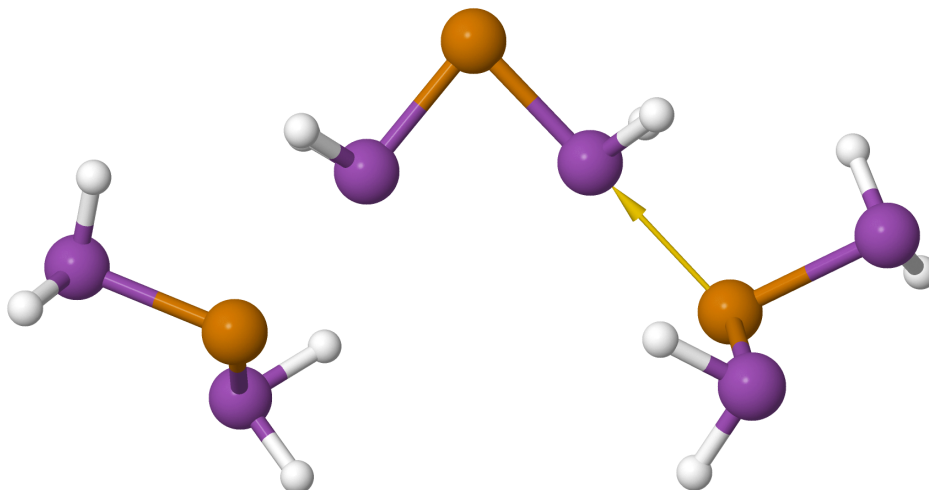


Abbildung 4.41: Darstellung der vermuteten Richtung der Wechselwirkung zwischen externem und Zentralmolekül.

Tabelle 4.59: Ergebnisse der LED-Rechnung für die Wechselwirkung zwischen Zentralmolekül und externen Molekül im Trimer Down des TeBi_2H_4 .

Interaktion	TeBi_2H_4 (zentral) - TeBi_2H_4 (extern) [kcal/mol]
Electrostatics	-54.295
Exchange	-15.169
Dispersion (strong pairs)	-5.690
Dispersion (weak pairs)	-0.913
Charge Transfer zentral - extern	-1.855
Charge Transfer extern - zentral	-8.591

Der Vergleich der Ergebnisse der LED-Rechnung, die in Tabelle 4.59 präsentiert werden, mit den DFT-SAPT Ergebnissen aus Tabelle 4.58 fällt schwieriger aus als erwartet, da die Aufspaltung der Energien in beiden Methoden unterschiedlich ist und lediglich die Dispersionswechselwirkung einen klaren Vergleich zulässt. Diese Unterschiede lassen sich auf die Verwendung von orthogonalen Orbitalen bei der LED-Methode zurückführen, während die SAPT überlappende Orbitale und die Wellenfunktionen der Monomere nutzt. Dadurch sollten die Unterschiede beider Methoden für kurze Abstände der Moleküle besonders deutlich werden. Die Dispersionswechselwirkung beträgt für die LED-Rechnung in Summe (starke und schwache Paare) -6.60 kcal/mol, während es bei der DFT-SAPT Rechnung -8.66 kcal/mol waren. Die Größenordnung dieser Wechselwirkung stimmt für beide Rechnungen überein. Da SAPT eine DFT-Methode als Grundlage hat und die LED eine Form der CCSD(T)-Methode verwendet, ist ein Unterschied der Energien absolut nicht verwunderlich, zumal in beiden Fällen zusätzlich unterschiedliche Basissätze verwendet werden mussten. Darüber hinaus verwendet die LED ja Orbitale, die zwar lokalisiert, aber auch alle aufeinander orthogonal sind, was zu „Orthogonalisierungsschwänzen“^[116] führt. Dies ist bei DFT-SAPT nicht der Fall. Hier sind lediglich die Orbitale innerhalb der Monomere orthogonal, während sie mit den Orbitalen des jeweils anderen Monomers mehr oder minder stark überlappen. Daher sind insbesondere bei kleinen und mittleren Abständen zwischen den Monomeren signifikante Abweichungen in der Aufteilung der Wechselwirkungsenergie auf die Einzelbeiträge zu erwarten und hier insbesondere bei den elektrostatischen und Austauschbeiträge. Letztere beispielsweise müssen im Rahmen der LED negative Werte haben, während sie bei SAPT in aller Regel positiv sind. Ferner unterscheiden sich LED und SAPT darin, dass es bei der LED eine elektronische Präparationsenergie gibt, die unter anderem Ladungsumverteilung innerhalb eines Monomers beinhaltet, während die Induktionsbeiträge in SAPT sowohl intra- als auch intermolekulare Ladungsumverteilung berücksichtigen. Andererseits wird bei der LED intermolekularer Ladungstransfer explizit als eigener Beitrag erfasst.

Der Vergleich der beiden Rechnungen ist allerdings an dieser Stelle zweitrangig, da die wichtigere Fragestellung die Ladungsübertragung von den externen Molekülen auf das zentrale betraf. Die Ergebnisse aus Tabelle 4.59 zeigen, dass es nicht nur einen Anteil der Ladungsübertragung in der Gesamtinteraktion der Moleküle gibt, sondern auch, dass die vorausgesagte Richtung der Ladungsübertragung den größeren Anteil einnimmt.

Da die vorangegangene Analyse allerdings keine Aussage darüber macht, von wo nach wo genau die Ladung übertragen wird und ob die vorausgesagten Orbitale (die freien Elektronenpaare am Te und die Bi-Te-Antibindung) beteiligt sind, wurde anschließend eine Untersuchung des Trimer Down mit Hilfe von NBO-Rechnungen mit dem Programm Gaussian durchgeführt.

Tabelle 4.60 stellt die wichtigsten Ergebnisse der NBO-Analyse zusammen. Die Stabilisierungsenergien $E(2)$ werden durch das NBO-Programm direkt ausgegeben (Hier sei erwähnt, dass die Werte als positive Zahlen dargestellt werden, da sie die Stabilisierung beschreiben. Formal wäre eine Darstellung als negative Zahl ebenfalls möglich. Hierauf wird an dieser Stelle jedoch verzichtet, da die Zahlenwerte dem Formalismus der Ausgabe des NBO-Programms nachempfunden werden.). In der Gesamtladung der Moleküle ist der Ladungstransfer ebenfalls wieder zu sehen. Die beiden externen Moleküle übertragen Elektronendichte auf das Zentralmolekül, weshalb die externen Moleküle positiv und das zentrale Molekül negativ geladen sind. Die Orbitale, die auf ihre Be-

Tabelle 4.60: Ergebnisse der NBO Analyse zur Bestimmung der Ladungssituation, den Orbitalbesetzungen und der Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen im Trimer Down.

NBO TeBi ₂ H ₄ Trimer Down (Ext_fix_+Te)	
Gesamtladung Molekül (extern) [a.u]	0.088
Gesamtladung Molekül (zentral) [a.u]	-0.176
Orbitalbesetzung Lonepair 1 Te (extern)	1.994
Orbitalbesetzung Lonepair 2 Te (extern)	1.861
Orbitalbesetzung Antibindung Bi-Te (zentral)	0.098
Orbitalbesetzung Antibindung Bi-H (zentral)	0.039/0.036
Stabilisierungsenergien E(2)	
Lonepair 1 Te (extern) - Antibindung Bi-Te (zentral) [kcal/mol]	2.41
Lonepair 2 Te (extern) - Antibindung Bi-Te (zentral) [kcal/mol]	15.90
Lonepair 2 Te (extern) - Antibindung Bi-H (zentral) [kcal/mol]	0.66/0.27

setzungszahlen hin überprüft wurden, waren die Orbitale, deren Wechselwirkungen die stärksten Stabilisierungsenergien lieferten. Das freie Elektronenpaar 1 (lonepair) am Te Atom der externen Moleküle ist noch fast vollständig besetzt. Die entsprechende Stabilisierungsenergie, die sich mit dem antibindenden Bi-Te-Orbital am Zentralmolekül ergibt, ist deutlich kleiner als die entsprechende Stabilisierungsenergie des freien Elektronenpaares 2. Es ist davon auszugehen, dass das erste freie Elektronenpaar weniger gut ausgerichtet ist, um mit den antibindenden Orbitalen des Zentralmoleküls zu überlappen. Weit weniger besetzt ist das freie Elektronenpaar 2 am Te-Atom der externen Moleküle. Die NBO-Analyse zeigt, dass es nicht nur Elektronendichte auf die Bi-Te-Antibindung des Zentralmoleküls überträgt, sondern zusätzlich in die Bi-H-Antibindungen der BiH₂-Gruppe am zentralen Molekül.

Abbildung 4.42 stellt die beteiligten Orbitale der Wechselwirkung der freien Elektronenpaare am Te-Atom mit den antibindenden Orbitalen der Bi-Te-Bindung dar. Die entsprechende Form des ersten Lonepairs wird dabei in Abbildung 4.42a gezeigt und erklärt, warum die Stabilisierung durch die Wechselwirkung dieses Lonepairs mit dem antibindenden Orbital deutlich kleiner ausfällt als die Wechselwirkung des zweiten Lonepairs (vgl. Abb. 4.42b) mit dem antibindenden Orbital. Das erste Lonepair weist einen höheren s-Charakter auf und ist damit als deutlich ungerichteter zu bezeichnen, was die Überlappung mit dem antibindenden Orbital erschwert. Für das zweite Lonepair ist ein größerer p-Charakter zu erkennen, was zu Folge hat, dass dieses Orbital gerichteter auf das antibindende Orbital der Bi-Te-Bindung zeigt und dadurch deutlich besser mit diesem überlappen kann.

Für die Wechselwirkung der beiden Lonepairs am Te-Atom mit den antibindenden Orbitalen der beiden Bi-H-Bindungen wurden die entsprechenden Orbitale in den Abbildungen 4.43 und 4.44 dargestellt. Die Form des ersten Lonepairs erklärt auch hier erneut, warum für diese Wechselwirkung keine nennenswerten attraktiven Energiebeiträge entstehen, da die Überlappung der Orbitale noch einmal schlechter ist. Wie in Abbildung 4.43a verdeutlicht wird, überlappt das Lonepair mit zwei unterschiedlichen Phasen des antibindenden Orbitals in etwa gleich stark, wodurch der Beitrag vermutlich größtenteils negiert wird. Für das zweite Lonepair sind die an der Stabilisierung beteiligten Orbitale in den Abbildungen 4.43b und 4.44b dargestellt. Die stärker aus-

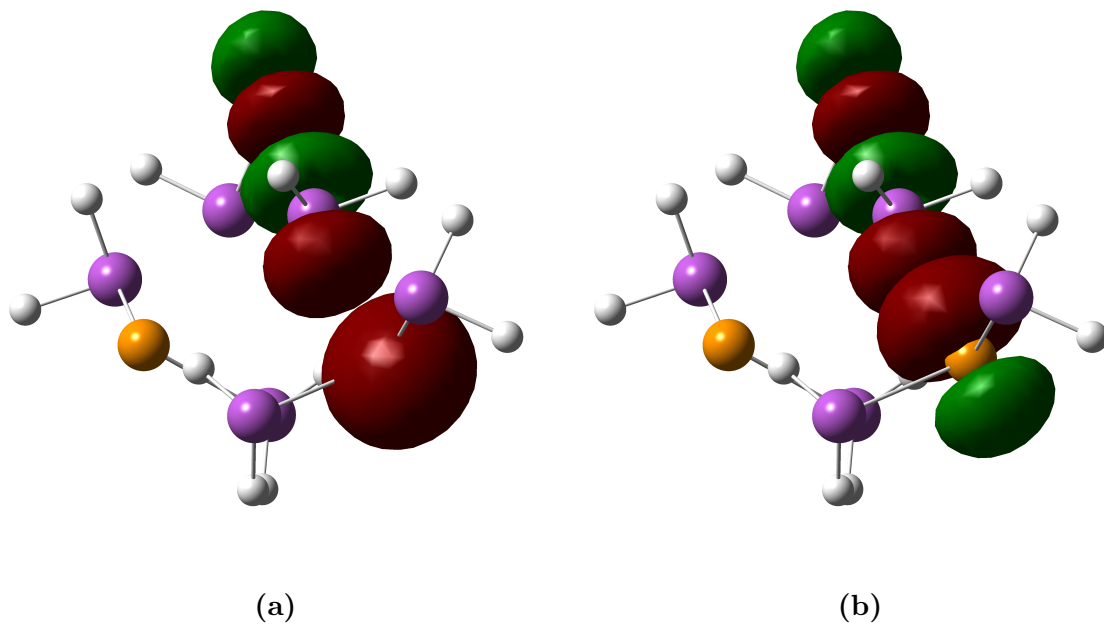


Abbildung 4.42: Darstellung der Te-Lonepairs am externen Molekül und der Bi-Te-Antibindung am Zentralkmolekül. Darstellung (a) stellt das Lonepair 1 an einem der externen Te-Atome und die Bi-Te-Antibindung des zentralen Moleküls dar und Darstellung (b) zeigt die Bi-Te-Antibindung des zentralen Moleküls mit dem zweiten Lonepair an einem der externen Te-Atome.

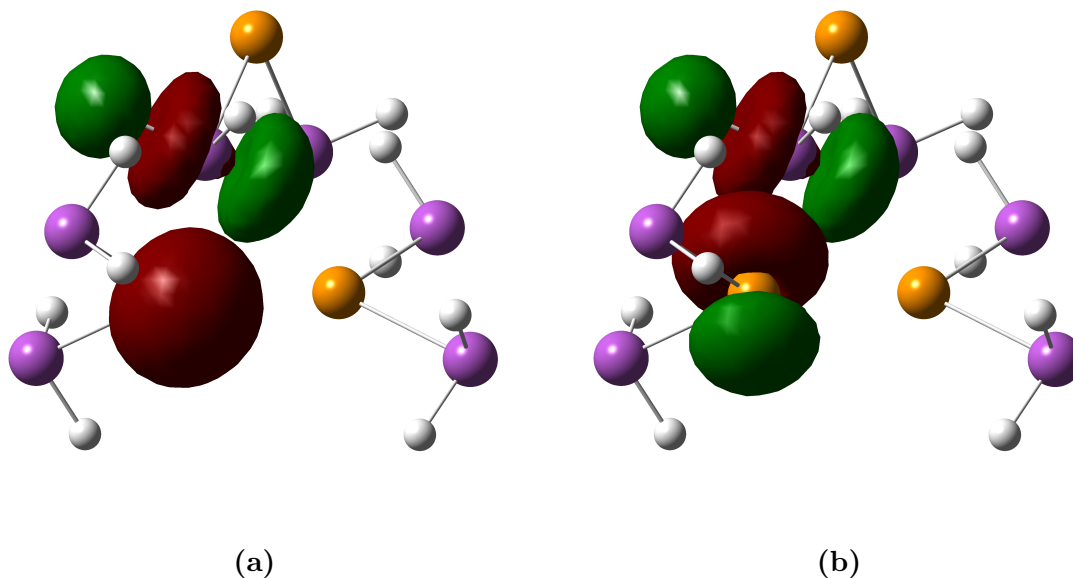


Abbildung 4.43: Darstellung der Te Lonepairs (Lonepair 1 in Darstellung (a) und Lonepair 2 in Darstellung (b)) am externen Molekül und einer der Bi-H Antibindungen am Zentralkmolekül.

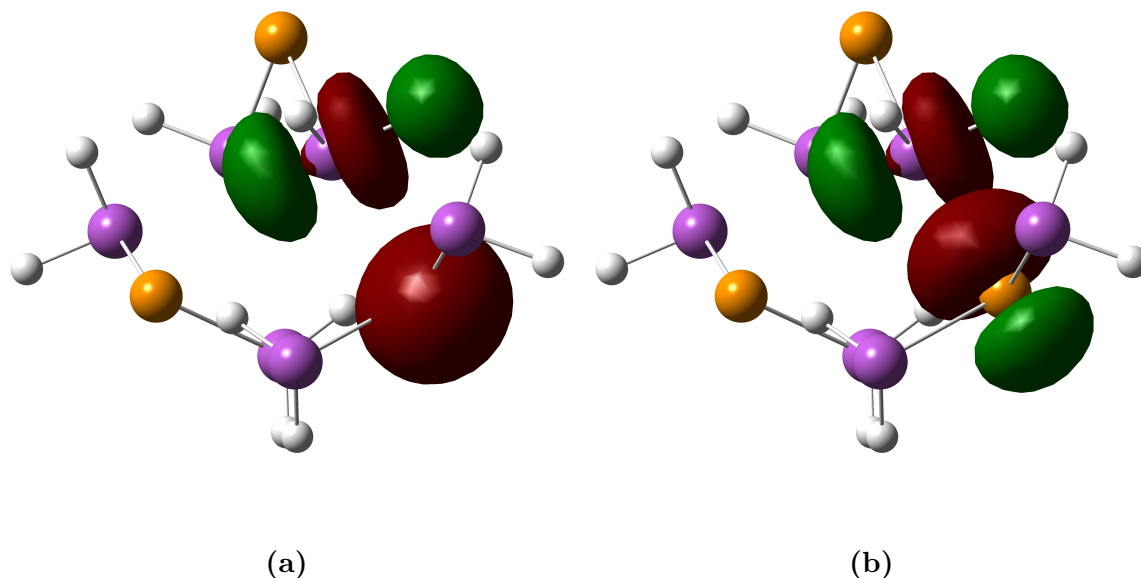


Abbildung 4.44: Darstellung der Te Lonepairs (Lonpair 1 in Darstellung (a) und Lonpair 2 in Darstellung (b)) am externen Molekül und der anderen Bi-H Anti-bindung am Zentralkmolekül.

geprägte räumliche Nähe zu einer Seite der beiden Bi-H-Bindungen erklärt, warum es zwei unterschiedliche Energiebeiträge in Tabelle 4.60 für die Wechselwirkung mit den antibindenden Orbitalen der Bi-H-Bindungen gibt. Auch hier ist das Argument eine stärkere Überlappung der beteiligten Orbitale.

Die vorausgegangenen Abbildungen zeigen die beschriebenen Orbitale lediglich an einer Seite des Trimer Down. Diese Darstellung wurde allerdings nur der Übersicht halber gewählt. Die entsprechenden Wechselwirkungen finden auf beiden Seiten im gleichen Maße statt. Ein weiterer Punkt ist, dass die dargestellten Orbitale idealisierte NBO's sind. Der eigentliche Charakter der Orbitale ist bei Rechnungen, die keine lokalisierten MO's generieren, kaum zu erkennen und eignet sich daher nicht, die entsprechenden Wechselwirkungen modellhaft zu untersuchen.

Die NBO Analyse hilft zu verstehen, warum die Bi-Te-Bindung im Trimer Down länger ist als in der Monomerstruktur. Die antibindenden Orbitale der Bi-Te-Bindung werden teilweise besetzt, was zwangsläufig zu einer Bindungsverlängerung führt. Die attraktive Wechselwirkung zwischen den beteiligten freien Elektronenpaaren und den antibindenden Orbitalen liegt mit etwa -20 kcal/mol (in Summe) im Bereich von stärkeren Wasserstoffbrückenbindungen und können somit als strukturgebendes Merkmal klassifiziert werden.

Die Stärke dieser Wechselwirkungen wird im Folgenden helfen, die Frage nach der Verkleinerung des Winkels zu beantworten. Dazu wurde eine neue Serie an Rechnungen durchgeführt, bei der die Struktur des Trimer Down erneut als Ausgangspunkt dient. Eine genauere Betrachtung der Geometrie des Trimer Down zeigt, dass die drei Te-Atome der Moleküle einen Winkel von 83.43° aufspannen. Dieser Winkel liegt in der Kristallstruktur ebenfalls vor, da die Te-Atome auf ihren Positionen fixiert wurden. Gleichzeitig liegt dieser Winkel aber auch sehr nah an den beobachteten Bi-Te-Bi-

Winkeln der Modellrechnung sowie der Ethylstruktur im Kristall. Die folgende Serie an Rechnungen soll zeigen, dass der Bi-Te-Bi-Winkel im zentralen Molekül direkt mit der Position der externen Moleküle zusammenhängt und auch durch diese ein Stück weit bestimmt wird. Dazu wurde der Bi-Te-Bi-Winkel des Zentralmoleküls systematisch in Schritten von 1° verändert ohne die Positionen der Atome der externen Moleküle ebenfalls zu verändern. Für jede dieser Geometrien wurde dann eine NBO-Analyse durchgeführt um zu beobachten, wie sich die Stabilisierungsenergien verhalten.

Tabelle 4.61: Winkelabhängige Stabilisierungsenergien für die Wechselwirkungen der Te Lonepairs der externen Moleküle mit den antibindenden Orbitalen der Bi-Te Bindung am Zentralmolekül.

NBO TeBi ₂ H ₄ Trimer Down (Winkelabhängigkeit)	Stabilisierungsenergie E(2) LP1(Te, extern) to BD*(Bi-Te, zentral) [kcal/mol]	Stabilisierungsenergie E(2) LP2(Te, extern) to BD*(Bi-Te, zentral) [kcal/mol]
78	2.40	15.42
79	2.41	15.56
80	2.42	15.68
81	2.42	15.78
82	2.42	15.85
83	2.41	15.90
84	2.40	15.93
85	2.39	15.93
86	2.37	15.91
87	2.35	15.87
88	2.33	15.80
89	2.30	15.71
90	2.27	15.6
91	2.24	15.46
92	2.21	15.30
93	2.17	15.13
94	2.13	14.93

In Tabelle 4.61 werden die Stabilisierungsenergien für die Wechselwirkung der beiden Lonepairs (LP 1 und 2) an den Te-Atomen der externen Moleküle im Trimer Down mit den antibindenden Orbitalen der Bi-Te-Bindungen am zentralen Molekül in Abhängigkeit des Bi-Te-Bi-Bindungswinkels am zentralen Molekül dargestellt. Diese Ergebnisse werden in den Abbildungen 4.45 und 4.46 noch einmal grafisch unterstrichen. Auffällig ist, dass beide Grafiken ein Maximum der Stabilisierungsenergie zeigen, welches in einem Winkelbereich von 81° (LP 1), bzw. 84.5° (LP 2) liegt. Die Lage dieser Maxima bestätigt die Vermutung, dass die räumliche Position der externen Moleküle einen Einfluss auf den Bi-Te-Bi-Winkel am Zentralmolekül besitzt und gibt schon erste Hinweise auf den konkreten Grund, der den Bindungswinkel bestimmt. In einem Bi-Te-Bi-Winkelbereich von etwa 84° , der sehr nah an den 83.1° der entsprechenden SCS-MP2-Rechnungen liegt, gibt es unter Berücksichtigung beider Stabilisierungsenergien wohl eine räumliche Anordnung, die energetisch am günstigsten für die Wechselwirkung mit den externen Molekülen ist. Werden die beiden Stabilisierungsenergien summiert,

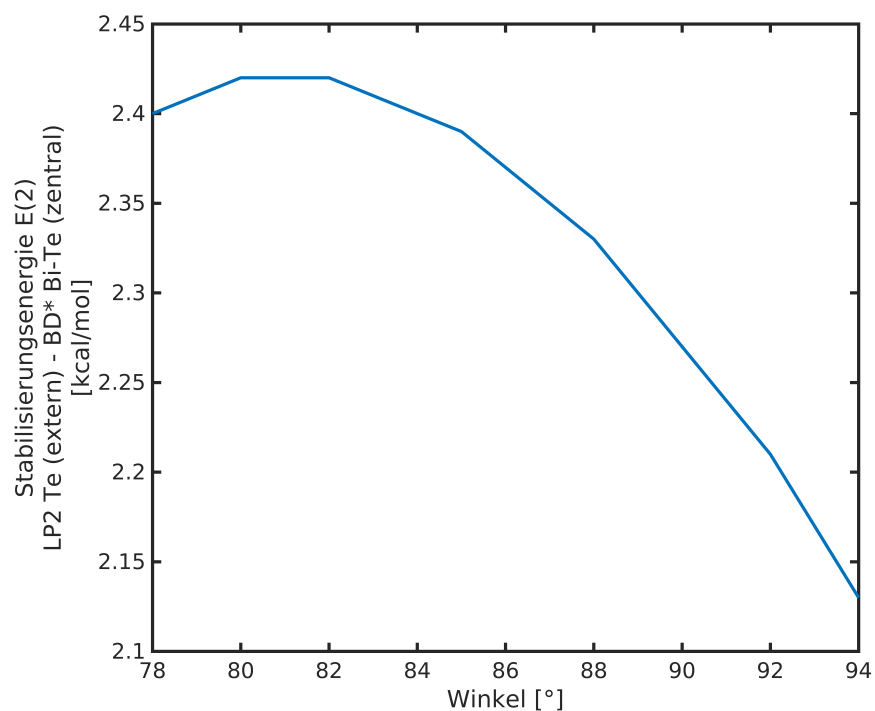


Abbildung 4.45: Verlauf der Stabilisierungsenergie des ersten, s-Orbital ähnlichen Lonepair am Te-Atom des externen Moleküls mit dem antibindenden Orbital der Bi-Te-Bindung am Zentralmolekül in Abhängigkeit des Bi-Te-Bi-Bindungswinkels.

ergibt sich auch genau der besagte Winkelbereich als Maximum (Man beachte, dass es ein Minimum wäre, wenn die Stabilisierungsenergien als negative Zahlen ausgedrückt würden.). Die Folge aus diesen Beobachtungen ist die Annahme, dass das Zentralmolekül bei gegebener äußerer Umgebung in etwa den Bi-Te-Bi-Winkel einnimmt, der die größte Stabilisierung durch die Wechselwirkung der beteiligten Orbitale mit sich bringt.

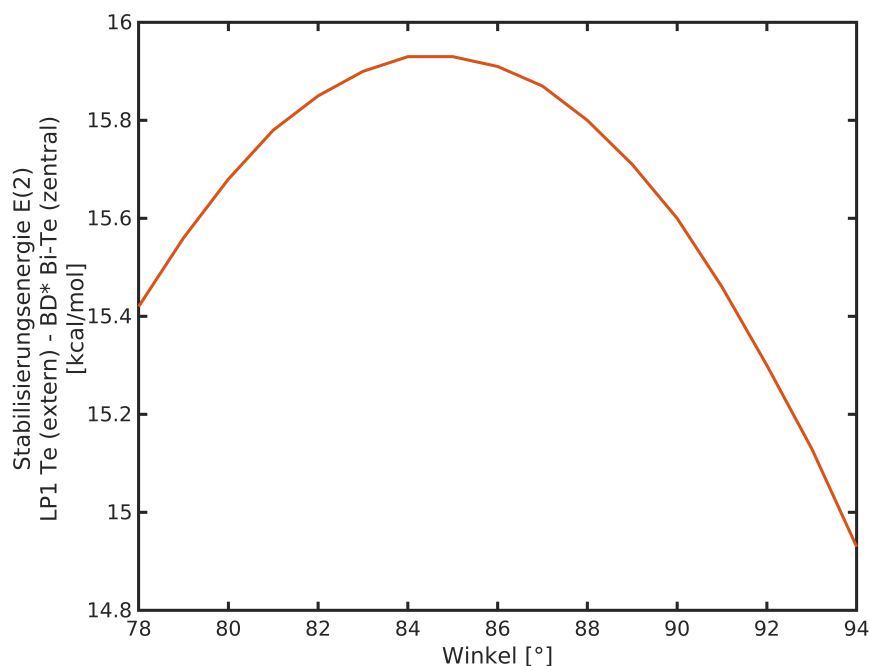


Abbildung 4.46: Verlauf der Stabilisierungsenergie des zweiten, p-Orbital ähnlichen Lonepair am Te-Atom des externen Moleküls mit dem antibindenden Orbital der Bi-Te-Bindung am Zentralmolekül in Abhängigkeit des Bi-Te-Bi-Bindungswinkels.

Tabelle 4.62: Winkelabhängige Orbitalbesetzungszahlen für die relevanten Orbitale der Wechselwirkung zwischen externen und zentralem Molekül.

NBO TeBi_2H_4 Trimer Down (Winkelabhängigkeit)	Besetzungszahl LP1(Te, extern)	Besetzungszahl LP2(Te, extern)	Besetzungszahl BD*(Bi-Te, zentral)
78	1.99338	1.86271	0.09799
79	1.99340	1.86228	0.09815
80	1.99343	1.86194	0.09828
81	1.99345	1.86169	0.09837
82	1.99348	1.86153	0.09843
83	1.99351	1.86146	0.09843
84	1.99354	1.86148	0.09839
85	1.99358	1.86159	0.09828
86	1.99361	1.86178	0.09812
87	1.99365	1.86206	0.09789
88	1.99369	1.86242	0.09760
89	1.99374	1.86286	0.09724
90	1.99378	1.86338	0.09680
91	1.99383	1.86399	0.09630
92	1.99388	1.86467	0.09572
93	1.99393	1.86542	0.09507
94	1.99398	1.86624	0.09434

In Tabelle 4.62 werden die verschiedenen Orbitalbesetzungen der an den zuvor beschriebenen Wechselwirkungen beteiligten Orbitale präsentiert. Die Abbildungen 4.47, 4.48 und 4.49 veranschaulichen die Ergebnisse noch einmal. Wie erwartet zeigt das antibindende Orbital der Bi-Te-Bindung am zentralen Molekül ein Maximum in seiner Orbitalbesetzung, welches zu den oben beschriebenen Ergebnissen passenderweise bei etwa 83° liegt. Gleichzeitig beobachten wir für die Orbitalbesetzung des Lonepair 2 am Te-Atom der externen Moleküle ein Minimum der Besetzungszahl, was unsere Vermutung der Elektronenübertragung, die hauptsächlich zwischen diesen beiden Orbitalen besteht, noch einmal bestätigt. In Abbildung 4.48 wird die Besetzungszahl des Lonepair 1 der Te-Atome der externen Moleküle in Abhängigkeit des Bi-Te-Bi-Winkels am Zentralkmolekül dargestellt. Hier ist kein Minimum zu erkennen, was bedeutet, dass die Überlappung des Lonepair 1 mit den antibindenden Orbitalen der Bi-Te-Bindung selbst bei kleineren Winkeln in unserem Untersuchungsintervall noch günstiger wird. Das ist durch die kugelförmige Geometrie dieses Lonepairs zu erklären, bei dem keinerlei bevorzugte Richtung der Überlappung existiert und durch die Verkleinerung des Winkels die antibindenden Orbitale immer näher an das Lonepair gebracht werden. Gleichzeitig sei angemerkt, dass die Änderung der Besetzungszahlen für diesen Fall etwa eine Größenordnung kleiner ist, als für das Lonepair 2, was darauf hindeutet, dass für das kugelförmige Orbital ein sehr flaches Minimum existiert, welches im betrachteten Winkelintervall noch nicht erreicht wurde. Die Ergebnisse unterstreichen noch einmal die bereits bei den Stabilisierungsenergien getroffenen Aussagen über den bevorzugten Bi-Te-Bi-Winkel am Zentralkmolekül, der durch die bestmögliche Interaktion der beteiligten Orbitale und dadurch auch durch die Maximierung des Überlappungsintegrals der entsprechenden Orbitale, zustande kommt.

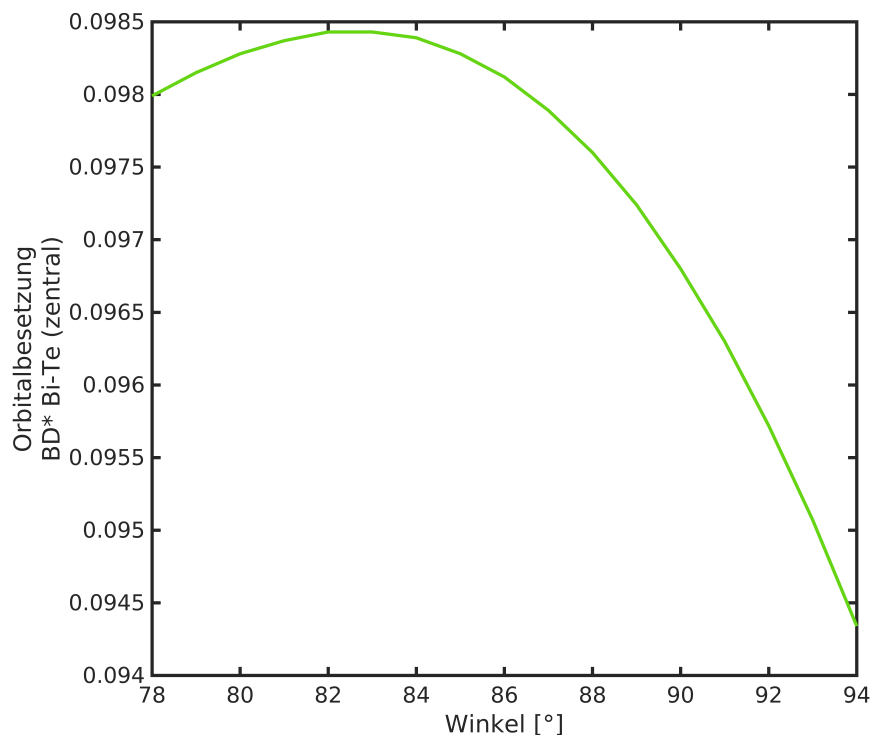


Abbildung 4.47: Darstellung der Winkelabhängigkeit der Orbitalbesetzung des antibindenden Orbitals der Bi-Te-Bindung am Zentralkmolekül.

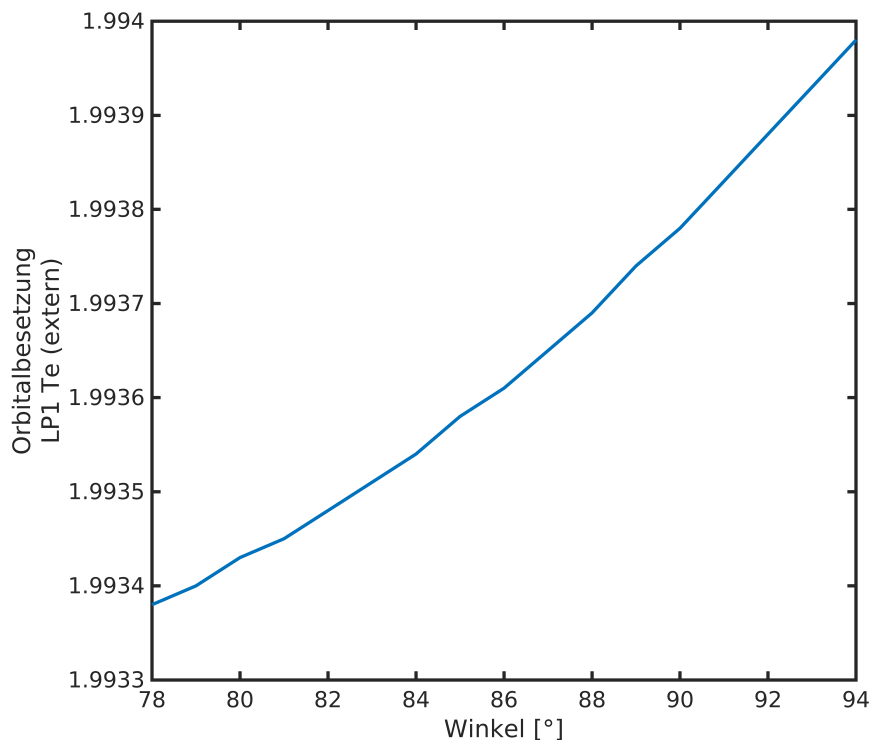


Abbildung 4.48: Darstellung der Winkelabhängigkeit der Orbitalbesetzung des Lonepair 1 am Te-Atom des externen Moleküls.

Tabelle 4.63 zeigt die Gesamtladung der externen Moleküle und des zentralen Moleküls in Abhängigkeit des Bi-Te-Bi-Winkels am Zentralmolekül. Da die Ladung der Moleküle direkt mit der Wechselwirkung der Lonepairs am Te-Atom der externen Moleküle mit den antibindenden Orbitalen der Bi-Te-Bindung am zentralen Molekül zusammenhängt, ist auch hier der Einfluss des Bindungswinkels zu erkennen. Während die externen Moleküle ein Maximum bezüglich ihrer Gesamtladung bei 83° zeigen (also positiv geladen sind), ist ein Minimum bei 83° für das Zentralmolekül zu erkennen (vgl. Abbildung 4.50). Auch diese Beobachtungen decken sich gut mit den bisherigen Ergebnissen.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass der Bi-Te-Bindungsabstand durch die Besetzung der antibindenden Orbitale der Bi-Te-Bindung am Zentralmolekül verlängert wird. Gleichzeitig gibt die relative Lage der externen Moleküle durch einen subtileren Effekt den Bi-Te-Bi-Bindungswinkel am Zentralmolekül vor. Das liegt daran, dass die Te-Atome der beiden externen Moleküle mit dem Te-Atom des Zentralmoleküls einen Winkel von 83.43° (vgl. Abbildung 4.51, hier wird ein Ausschnitt der Ethylverbindung gezeigt. Durch die Fixierung der Positionen der externen Atome wird der gleiche Winkel allerdings auch bei den Wasserstoffsubstituierten Verbindungen aufgespannt.) aufspannen. Die Bi-Te-Bindung am Zentralmolekül richtet sich dann so aus, dass die antibindenden Orbitale den größten Energiegewinn aus der Überlappung mit den Lonepairs am Te Atom der externen Moleküle ziehen können.

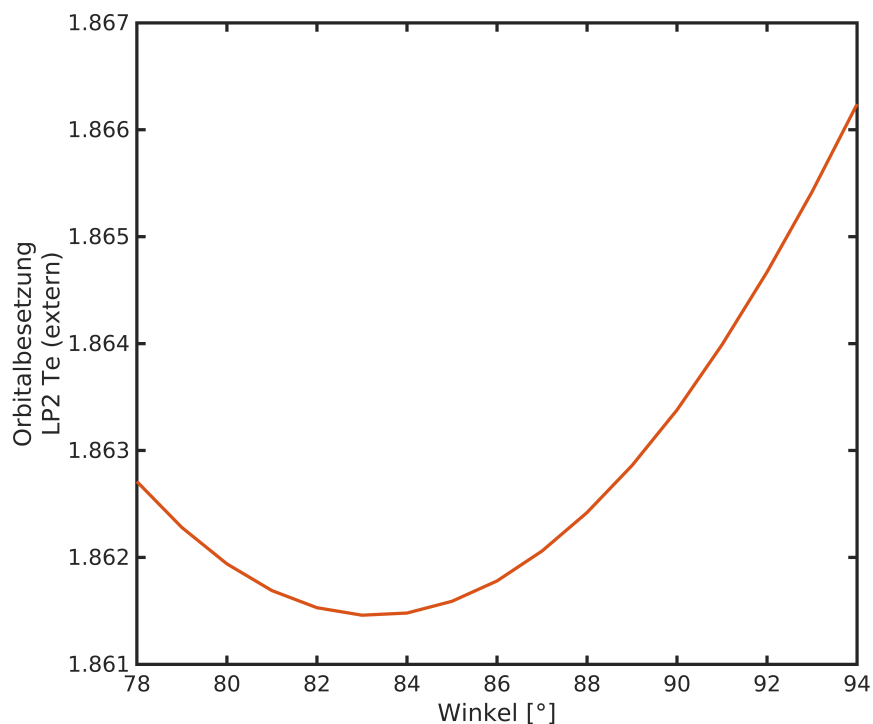


Abbildung 4.49: Darstellung der Winkelabhängigkeit der Orbitalbesetzung des Lonepair 2 am Te-Atom des externen Moleküls.

Tabelle 4.63: Winkelabhängige Gesamtladung des zentralen und des externen Moleküls im Trimer Down des TeBi_2H_4 .

NBO TeBi_2H_4 Trimer Down (Winkelabhängigkeit)	Molekülladung extern [a.u]	Molekülladung zentral [a.u]
78	0.08720	-0.17426
79	0.08755	-0.17498
80	0.08783	-0.17551
81	0.08801	-0.17587
82	0.08810	-0.17607
83	0.08811	-0.17609
84	0.08804	-0.17595
85	0.08790	-0.17566
86	0.08767	-0.17520
87	0.08737	-0.17460
88	0.08699	-0.17384
89	0.08654	-0.17294
90	0.08602	-0.17191
91	0.08543	-0.17073
92	0.08478	-0.16942
93	0.08406	-0.16798
94	0.08327	-0.16641

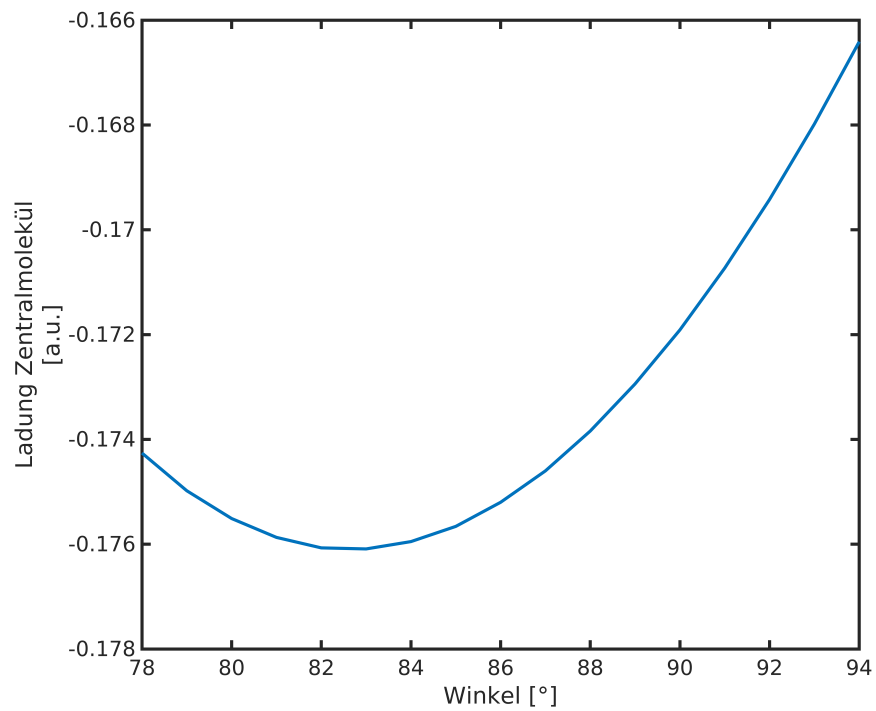


Abbildung 4.50: Darstellung der Winkelabhängigkeit der Gesamtladung des Zentralmoleküls im Trimer Down des TeBi_2H_4 .

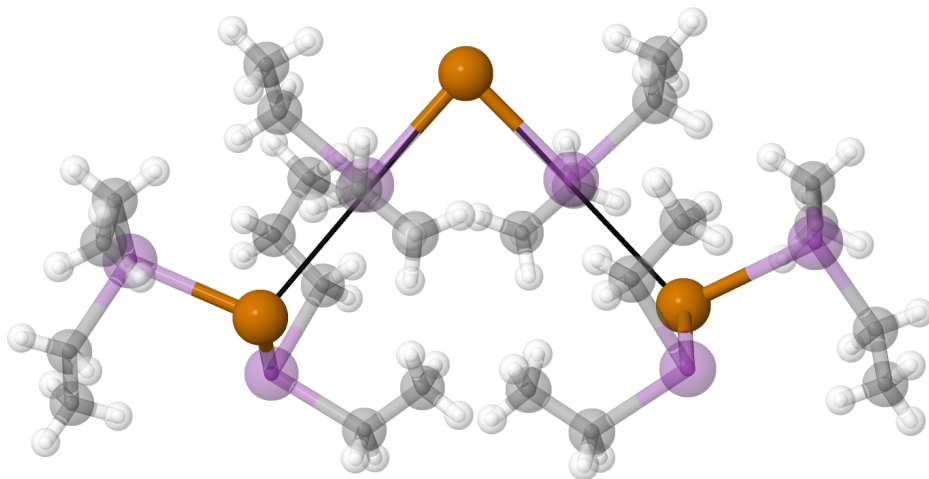


Abbildung 4.51: Verdeutlichung des Te-Te-Te Winkels innerhalb der untersuchten Ausschnitte.

4.1.7 Untersuchung der strukturebenden Effekte im Trimer Up des C_{2v} symmetrischen TeBi_2H_4

Für das Trimer up wurden ebenfalls strukturelle Veränderungen im Vergleich zum Monomer festgestellt, die auftreten, wenn die oberen benachbarten Moleküle in die entsprechende Position gebracht werden. In Tabelle 4.39 wurden die Ergebnisse der SCS-MP2-Rechnung mit korrelierten d-Elektronen der äußeren Schale am Trimer Up präsentiert. Ein Vergleich der berechneten Trimerstruktur mit dem Monomer zeigt eine Verlängerung des Bi-Te-Abstands sowie eine Vergrößerung des Bi-Te-Bi-Winkels, jeweils am zentralen Molekül. Im Folgenden sollen diese Beobachtungen erklärt werden.

Zunächst wurden wie bereits für das Trimer Down eine DFT-SAPT-Rechnung mit Molpro und eine LED-Analyse mit Orca durchgeführt, um die generellen Wechselwirkungen zu klassifizieren.

Tabelle 4.64: Ergebnisse der DFT-SAPT-Rechnung für das Trimer Up des TeBi_2H_4 zwischen zentralem und externen Molekül.

DFT-SAPT TeBi_2H_4 (C_{2v} , zentral-up)	[kcal/mol]
$E_{pol}^{(1)}$	-19.051
$E_{exch}^{(1)}$	23.990
$E_{ind}^{(2)}$	-93.468
$E_{ind-exch}^{(2)}$	63.987
$E_{disp}^{(2)}$	-14.326
$E_{disp-exch}^{(2)}$	3.246
δHF	30.927
$E_{tot}^{(1)}$	4.938
$E_{tot}^{(2)}$	-40.561
$E_{tot} = E_{tot}^{(1)} + E_{tot}^{(2)} + \delta HF$	-4.696

Tabelle 4.64 und Abbildung 4.52 zeigen die Ergebnisse der DFT-SAPT-Rechnung zwischen dem zentralen Molekül des Trimer Up und einem der beiden externen Moleküle. Im Kristall würde es in den Rechnungen keine unterschiedlichen Ergebnisse geben, da die Symmetrie im Kristall dafür sorgt, dass die räumliche Anordnung der Moleküle sich nicht ändert, wenn man ein zentrales Molekül mit den oberen und unteren Nachbarmolekülen vergleicht. In den Rechnungen zwischen dem Trimer Down und dem Trimer Up treten allerdings Unterschiede auf, da in beiden Rechnungen verschiedene Atome fixiert wurden und dadurch das zentrale Molekül ebenfalls unterschiedliche Bindungsparameter aufweist, was sich auf die genauen Zahlen der DFT-SAPT-Analyse auswirkt. Ein Blick auf die grafische Darstellung in Abbildung 4.52 zeigt jedoch, dass sich die beiden Rechnungen qualitativ kaum unterscheiden. Die elektrostatischen Wechselwirkungen stellen die größte attraktive Wechselwirkung dar, während die Austauschwechselwirkung die stärkste repulsive Wechselwirkung bildet. Auch hier werden durch die Zusammenfassung der Induktionsbeiträge die eigentlich am stärksten ausgeprägten Beiträge ($E_{ind}^{(2)}$, $E_{ind-exch}^{(2)}$ und δHF) relativiert. Die Dispersion trägt allerdings mit etwa -11 kcal/mol auch nicht unerheblich zur insgesamt attraktiven Wechselwirkung zwischen den Molekülen bei.

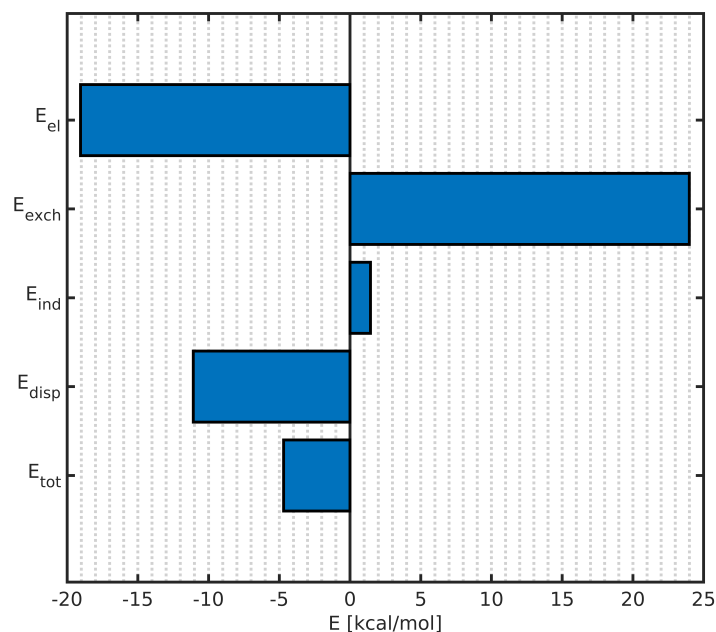


Abbildung 4.52: Zusammenfassung der Ergebnisse der DFT-SAPT-Rechnung am Trimer Up des TeBi_2H_4 .

Tabelle 4.65: Ergebnisse der LED-Rechnung für die Wechselwirkung zwischen Zentralmolekül und externen Molekül im Trimer Up des TeBi_2H_4 .

Interaktion	TeBi_2H_4 (zentral) - TeBi_2H_4 (extern) [kcal/mol]
Electrostatics	-74.855
Exchange	-21.510
Dispersion (strong pairs)	-7.242
Dispersion (weak pairs)	-0.975
Charge Transfer zentral - extern	-10.549
Charge Transfer extern - zentral	-3.639

Tabelle 4.65 zeigt die Ergebnisse der LED-Rechnung für das Trimer Up. Wie bereits für das Trimer Down zuvor beobachtet wurde, sind die Ergebnisse der LED-Rechnung nicht besonders gut mit den DFT-SAPT-Ergebnissen zu vergleichen, da die Elektrostatik deutlich größere Werte liefert und der Austauschbeitrag nur die attraktiven Komponenten berücksichtigt. Die Dispersionswechselwirkungen stimmen allerdings auch hier wieder recht gut überein. Betrachtet man den Charge Transfer ist erneut der erwartete Übergang der Elektronen zu erkennen, dieses Mal allerdings laut der weiter unten vorgestellten Partialladungsanalyse vom zentralen Molekül in Richtung der externen Moleküle, wie das vorgestellte Modell für die Elektronenübertragung in diesen Systemen auch voraussagen würde.

Weiter oben wurde bereits kurz angesprochen, dass die Ergebnisse der Rechnungen am Trimer Down und am Trimer Up eigentlich identisch sein müssten, da der Kristall symmetrisch aufgebaut ist. Dadurch, dass wir in den Rechnungen für die Trime-

re das Zentralmolekül jedoch frei optimieren lassen, fallen die Wechselwirkungen im Trimer Down schwächer aus, da durch die Verwendung der SCS-MP2-Methode die Bi-Te-Bindungslängen deutlich kürzer berechnet werden als es im Kristall der Fall ist. Dadurch bedingt treten im Trimer Down größere Abstände zwischen den Molekülen auf. Für das Trimer Up ist das nicht der Fall, da das Te-Atom des Zentralmoleküls sowie die äußeren Bi- und Te-Atome fixiert sind und dadurch der Abstand, der im Kristall vorliegt, beibehalten wird. Demzufolge sind die berechneten intermolekularen Wechselwirkungen für das Trimer Up auch näher an den Werten, die sich für die Kristallstruktur ergeben würden.

Um einen besseren Einblick in die elektronische Situation zu bekommen wurde auch hier eine NBO-Analyse mit Gaussian durchgeführt. Die Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt.

Tabelle 4.66: Ergebnisse der NBO-Analyse zur Bestimmung der Ladungssituation, den Orbitalbesetzungen und der Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen im Trimer Up.

NBO TeBi ₂ H ₄ Trimer Up (Ext.fix.+Te)	
Gesamtladung Molekül (extern) [a.u]	-0.095
Gesamtladung Molekül (zentral) [a.u]	0.191
Orbitalbesetzung Lonepair 1 Te (zentral)	1.955
Orbitalbesetzung Lonepair 2 Te (zentral)	1.779
Orbitalbesetzung Antibindung Bi-Te (extern)	0.114
Orbitalbesetzung Antibindung Bi-H (extern)	0.036/0.031
Stabilisierungsenergien E(2)	
Lonepair 1 Te (zentral) - Antibindung Bi-Te (extern) [kcal/mol]	6.90
Lonepair 2 Te (zentral) - Antibindung Bi-Te (extern) [kcal/mol]	13.33
Lonepair 2 Te (zentral) - Antibindung Bi-H (extern) [kcal/mol]	0.56/0.55

Tabelle 4.66 stellt eine Auswahl der Ergebnisse für die NBO-Rechnung am Trimer Up vor. An der Gesamtladung der Moleküle ist hier der Elektronenübertrag vom zentralen Molekül auf die externen Moleküle zu erkennen. Wie erwartet werden auch beim Trimer Up die Elektronen aus den Lonepairs des Te-Atoms in die Bi-Te-Antibindung der entsprechenden Moleküle übertragen. In diesem Falle stellt das Zentralmolekül die Te-Lonepairs bereit, was an den Besetzungszahlen der entsprechenden Orbitale abzulesen ist. Wie bereits zuvor beobachtet wird nicht nur die Bi-Te-Antibindung besetzt, sondern auch zu kleinen Teilen die entsprechenden antibindenden Orbitale der Bi-H-Bindung an den externen Molekülen. Durch die zuvor angesprochene andere Geometrie im Trimer Up liegen die BiH₂-Gruppen der externen Moleküle näher am Te-Atom. Dies hat zur Folge, dass der Anteil der Stabilisierungsenergie des Lonepair 1 am Te-Atom größer ist als es beim Trimer Down beobachtet wurde, da das kugelförmige Lonepair durch den geringeren Abstand besser mit dem antibindenden Orbital überlappt. Gleichzeitig liegt der Beitrag der Stabilisierungsenergie für das Lonepair 2 etwas unter dem, der für das Trimer Down beobachtet wurde. Auch hier liegt der Grund vermutlich in der Wahl der Optimierung, da für das Trimer Up mehr oder weniger die Bedingungen vorliegen, die im Kristall zu beobachten sind. Für das Trimer Down sind die BiH₂-Gruppen, die die antibindenden Orbitale zur Verfügung stellen, frei beweglich und können somit das

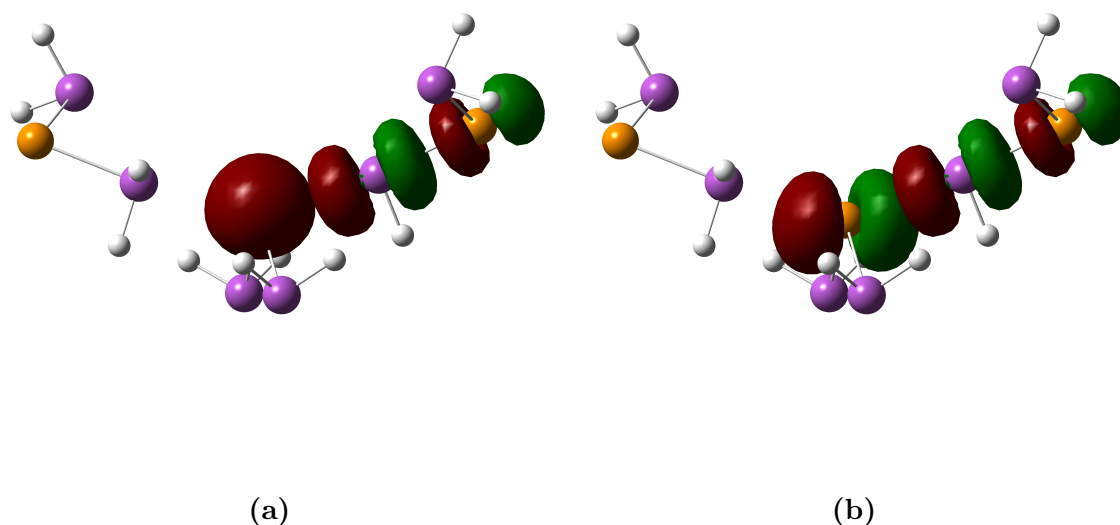


Abbildung 4.53: Darstellung der Lonepairs 1 (a) und 2 (b) am Te-Atom des Zentralmoleküls, sowie der Bi-Te-Antibindung am Zentralmolekül des Trimer Up.

gerichtete Lonepair 2 am Te-Atom gezielter ansteuern.

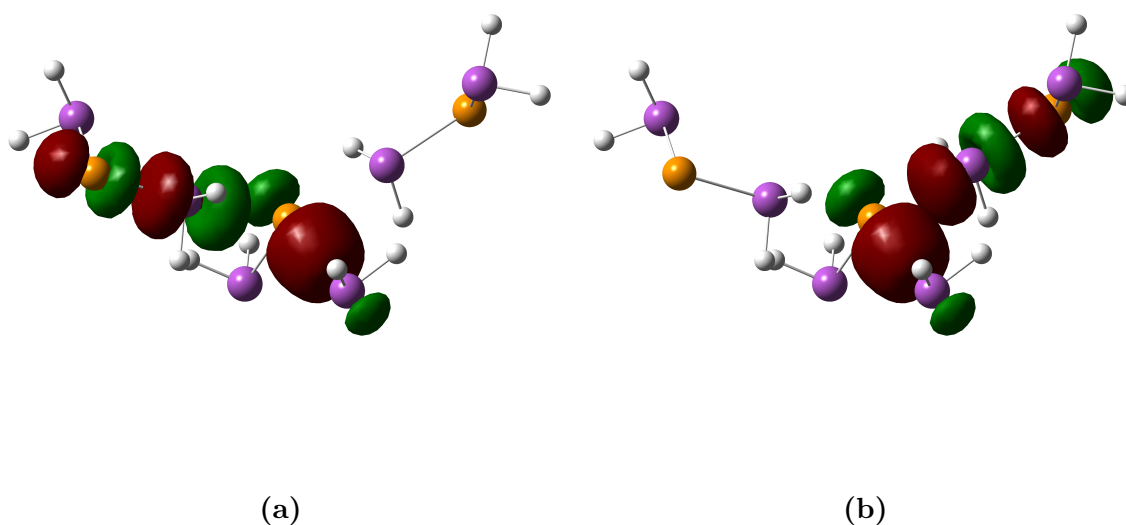
Die beteiligten Orbitale werden in Abbildung 4.53 dargestellt. Es wurde sich hierbei lediglich auf die Wechselwirkung der Lonepairs mit dem antibindenden Orbital der Bi-Te Bindung fokussiert, da die Wechselwirkung mit den antibindenden Orbitalen der Bi-H Bindung nur einen kleinen Beitrag zur Stabilisierung liefert und bereits beim Trimer Down beschrieben wurde. Die Darstellung der entsprechenden antibindenden Orbitale wird hier jedoch nur an einem der beiden externen Moleküle durchgeführt, da die Abbildung sonst zu unübersichtlich werden würde. Der Vergleich der betrachteten Orbitale mit denen des Trimer Down verdeutlicht noch einmal die Aussage, dass im Grunde die gleichen Wechselwirkungen auftreten, aber das Bezugssystem anders gewählt ist, also andere Nachbarmoleküle im Fokus der Beobachtung liegen.

Für die Klärung der Frage nach der Verlängerung der Bi-Te-Bindungslänge und der Vergrößerung des Bi-Te-Bi-Bindungswinkels am Zentralmolekül des Trimer Up werden erneut die NBO-Analysen verwendet.

Der Bi-Te-Abstand wird im Trimer Down dadurch verlängert, dass Elektronendichte in das antibindende Orbital der Bindung übertragen wird. Beim Trimer Up ist dies nicht nur der Fall. Hier ist die Begründung der Bindungsverlängerung ein wenig subtiler, allerdings auch sehr intuitiv verständlich. Die NBO-Analysen für das Trimer Up zeigen, dass die Bi-Te-Bindung am Zentralmolekül eine leicht verringerte Besetzungszahl aufweist, verglichen mit dem Wert, den man aus der NBO-Analyse für das unbeeinflusste Monomer erhält (vgl. Tabelle 4.67). Die Besetzungszahl, die aus den NBO-Analysen erhalten wird, kann sicherlich als direkter Indikator der Elektronendichte innerhalb der entsprechenden Bindung gesehen werden, was in der späteren Begründung noch einmal Verwendung finden wird.

Tabelle 4.67: Vergleich verschiedener Orbitalbesetzungszahlen der Moleküle im Trimer Up und dem entsprechenden Monomer.

NBO Vergleich Trimer Up - Monomer	
Orbitalbesetzungszahlen	
Bi-Te Bindung (Zentralkmolekül)	1.984
Bi-Te Bindung (Monomer)	1.991
Bi-Te Bindung (externes Molekül)	1.982
Bi-Te Antibindung (Zentralkmolekül)	0.024
Bi-Te Antibindung (Monomer)	0.007

**Abbildung 4.54:** Darstellung des bindenden Orbitals der Bi-Te-Bindung am Zentralkmolekül, sowie den antibindenden Orbitalen der Bi-Te-Bindung der externen Moleküle im Trimer Up.

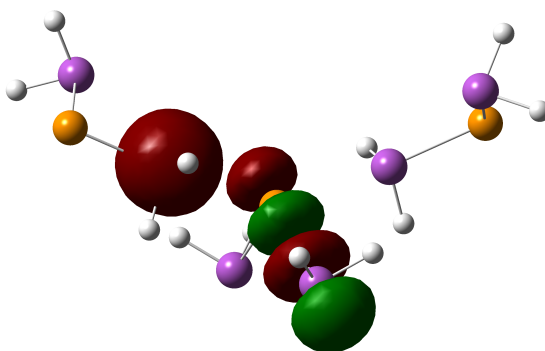
Die Auswertung der NBO-Analysen zeigt entsprechend eine Elektronenverschiebung aus der Bi-Te-Bindung in die antibindenden Orbitale (Bi-Te) der Nachbarmoleküle, was die verringerte Elektronendichte innerhalb der Bi-Te-Bindung am Zentralkmolekül erklärt (Die dazugehörige Stabilisierungsenergie wird in Tabelle 4.68 aufgeführt). In Abbildung 4.54 sind die beteiligten Orbitale dargestellt.

Eine weiterführende Betrachtung der NBO-Analyse der Verbindung zeigt zusätzlich eine Besetzung der antibindenden Orbitale der Bi-Te-Bindung im Zentralkmolekül durch die freien Elektronenpaare der Bi-Atome (die entsprechende Stabilisierungsenergie wird in Tabelle 4.68 aufgeführt). Dabei interagiert symmetriebedingt einseitig das Lonepair am Bi-Atom mit einem der beiden antibindenden Orbitale während das andere durch das Lonepair am Bi-Atom auf der gegenüberliegenden Seite angesteuert wird. Die beiden beteiligten Orbitale sind für eine der beiden Seiten in Abbildung 4.55 dargestellt. Für die Verlängerung der Bi-Te-Bindung am Zentralkmolekül bei der Betrachtung des Trimer Up ist also maßgeblich eine Kombination aus zwei Wechselwirkungen verantwortlich. Bei einer dieser Interaktionen wird Elektronendichte aus der entsprechen-

Tabelle 4.68: Stabilisierungsenergien für weitere Wechselwirkungen innerhalb der Moleküle des Trimer Up.

NBO Trimer Up TeBi_2H_4	
Stabilisierungsenergien [kcal/mol]	
BD Bi-Te (zentral) - BD* Bi-Te (extern)	0.95
LP Bi (extern) - BD* Bi-Te (zentral)	1.14

den Bindung durch die Wechselwirkung mit den antibindenden Orbitalen der Bi-Te-Bindung der externen Moleküle abgezogen, was zu einer Verlängerung der Bindung führt^[117]. Die zweite Interaktion findet zwischen den Lonepairs der Bi-Atome der externen Moleküle mit den Bi-Te-Antibindungen am Zentralkmolekül statt. Hierbei wird durch jedes Lonepair am Bi ein antibindendes Orbital (was letztlich beidseitig durch die Symmetrie geschieht) teilweise besetzt, was ebenfalls zu einer Schwächung der Bi-Te-Bindung und in Folge dessen zu einer Verlängerung führt.

**Abbildung 4.55:** Darstellung des Lonepair 1 am Te Atom des externen Moleküls und der Bi-Te Antibindung am Zentralkmolekül des Trimer Up.

Nach der Klärung der Frage, welche Wechselwirkungen zur Verlängerung der Bi-Te-Bindung im Trimer Up führen, soll nun die Frage zur Vergrößerung des Bi-Te-Bindungswinkels beantwortet werden. Dazu greifen wir auf die bereits zuvor zitierte Publikation von Cordero et al. zurück, bei der es darum ging, wie sich die Polarisierbarkeit an einem Brückenatom in solchen Hakenverbindungen auf den Bindungswinkel auswirkt.^[105] Betrachten wir das Te-Atom im zentralen Molekül, ist die Elektronenübertragung in die externen Moleküle sicherlich direkt mit der Polarisierbarkeit des Atomzentrums verknüpft. Dazu wurden die Atomladungen aus den NBO-Rechnungen zwischen dem Monomer und dem Trimer Up verglichen. Im Monomer liegt die Atomladung des zentralen Te-Atoms bei -0.2949 a.u., während sie im Trimer Up -0.2415 a.u. beträgt. Nach Cordero et al. müsste die aus der Reduktion der Elektronendichte am Te-Atom resultierende geringere Polarisierbarkeit zu einer Winkelvergrößerung führen. Dies entspricht auch genau dem, was wir in den Rechnungen beobachten können. Die

Bi-Te-Bi-Winkelvergrößerung im Trimer Up ist also auf den ersten Blick die Folge einer Verringerung der Polarisierbarkeit am Te-Atom durch Elektronenübertragung in die Nachbarmoleküle.

Die Betrachtung der Bi-Atome im zentralen Molekül wirft in diesem Zusammenhang allerdings Unstimmigkeiten auf. Hier ist ebenfalls eine Veränderung der Atomladung im Vergleich zur Monomerstruktur zu bemerken. Auch die Bi-Atome liegen im Trimer Up mit einer positiveren Ladung vor als im Monomer (0.4695 a.u. im Trimer Up zu 0.4043 a.u. im Monomer). Demnach würde sich auch für die Bi-Atome die Polarisierbarkeit verringern, was laut Cordero et al. jedoch zu einer Verkleinerung des Bi-Te-Bi-Winkels führen müsste.

An dieser Stelle kann diesbezüglich keine weitere Einschätzung abgegeben werden, was die Gültigkeit dieses Modells mit seinen gegenläufigen Trends für unser System angeht. Ferner soll kurz diskutiert werden, welche weiteren einfachen Modellvorstellungen noch verwendet werden können, um den komplexen Gesamtzusammenhang begreifbar zu machen. Zum einen nimmt die elektrostatische Repulsion zwischen den Bi-Atomen durch die größere positive Ladung weiter zu. Der repulsive Charakter zwischen den Bi-Atomen wurde bereits weiter vorne durch LED-Rechnungen am Monomer gezeigt. Gleichzeitig ist jedoch zu beachten, dass mit der positiveren Ladung eine verringerte sterische Repulsion einhergeht. Grund dafür ist die kleinere Elektronenhülle, die sich daraus für die Bi-Atome ergibt. Die drei von uns verwendeten Modelle stellen also ein System dar, welches bezüglich des Bi-Te-Bi-Winkels gegenläufige Tendenzen besitzt. Letztlich ist aus den Ergebnissen der Rechnung zu schließen, dass die winkelvergrößernden Anteile überwiegen, was an dieser Stelle jedoch ohne weitere Analyse zu vermerken ist.

4.1.8 Untersuchungen zum intermolekularen Abstand im Trimer Up und Trimer Down des C_{2v} symmetrischen $TeBi_2H_4$

Die Wechselwirkungen, die in den vorausgegangenen Kapiteln beschrieben wurden, haben nicht nur Einflüsse auf die Struktur der betrachteten Moleküle, sondern verändern auch die relative Position der Moleküle zueinander - z.B. den intermolekularen Abstand. Um eine Abschätzung für eben diesen zu erhalten, werden die van-der-Waals Radien für Bi und Te betrachtet. Für Bi wurde ein Wert von 2.30 Å bestimmt, während es für Te 2.10 Å sind.^[118] Die Summe dieser Radien ist allgemein als Abschätzung für den intermolekularen Abstand dieser beiden Atome gültig und ergibt sich zu 4.40 Å. Wird dieser Wert mit der Kristallstruktur verglichen ($TeBi_2Et_4$, Bi-Te intermolekular: 3.39 Å) ist eine Differenz von über 1.00 Å zu bemerken. Diese Differenz ist ungewöhnlich groß und deutet darauf hin, dass die intermolekulare Distanz durch attraktive Wechselwirkungen verkürzt wird.

Eine kurze Bemerkung an dieser Stelle: Führt man das gleiche Gedankenspiel für die Kovalenzradien der beiden Elemente durch (Bi: 1.484 Å und Te: 1.384 Å)^[105] ergibt sich eine Distanz von 2.868 Å, während es in der Kristallstruktur der Ethylverbindung 2.98 Å sind (Bi-Te-Bindungsabstand). Die Verlängerung des intramolekularen Bi-Te-Bindungsabstands konnte bereits durch die beschriebenen Wechselwirkungen ausreichend bestätigt und erklärt werden und zeigt sich beim Vergleich der gemessenen Wer-

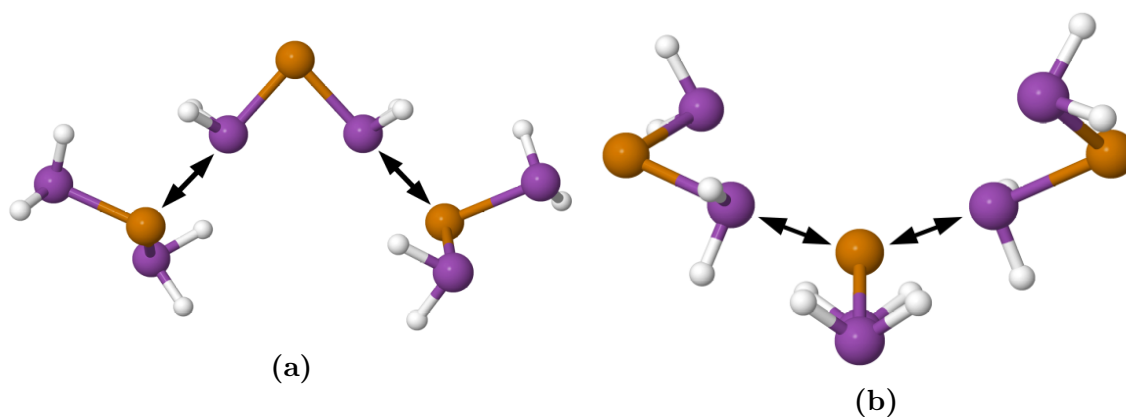


Abbildung 4.56: Untersuchte intermolekulare Abstände im Trimer Down und im Trimer Up des TeBi_2H_4 .

te in der Kristallstruktur mit den theoretischen Überlegungen aus den Kovalenzradien erneut.

Grundsätzlich sind die Wechselwirkungen, die zu einer intermolekularen Annäherung führen könnten, bereits beschrieben worden, allerdings soll im Folgenden eine zusätzliche Versuchsreihe an SAPT-Rechnungen mit unterstützenden NBO-Rechnungen die intermolekularen Abstände für die Trimere Up und Down genauer beleuchten. Dazu wurden DFT-Strukturoptimierungen am TeBi_2H_4 durchgeführt und dabei systematisch der intermolekulare Bi-Te-Abstand variiert (vgl. Abbildung 4.56).

Hierbei war die Wahl der DFT-Methode zur Strukturoptimierung sinnvoll, da die SAPT-Analysen ebenfalls DFT-Rechnungen als Grundlage haben. Wären SCS-MP2-Rechnungen zur Optimierung der Strukturen für die SAPT-Rechnungen verwendet worden, hätte es Inkonsistenzen dadurch gegeben, dass beide Methoden unterschiedliche optimale Abstände berechnet hätten. SCS-MP2 liefert wie bereits gezeigt deutlich kürzere Abstände, was also bei der künstlichen Annäherung der Moleküle einen Einfluss auf die Strukturen gehabt hätte. Die Strukturoptimierung durch SCS-MP2-Rechnungen fand zusätzlich in einem zweiten Schritt statt, wobei ebenfalls der Abstand systematisch verringert wurde. Diese Strukturen wurden dann mit Hilfe von NBO-Rechnungen untersucht.

Tabelle 4.69: Ergebnisse der DFT-SAPT-Rechnung am Trimer Down für verschiedene intermolekulare Abstände.

Energiebeiträge [kcal/mol]	4.50 Å	4.25 Å	4.00 Å	3.75 Å	3.50 Å	3.25 Å
$E_{pol}^{(1)}$	-1.995	-3.172	-5.301	-9.077	-15.316	-23.236
$E_{exch}^{(1)}$	1.478	2.828	5.393	10.149	18.318	29.178
$E_{ind}^{(2)}$	-4.610	-9.400	-19.169	-38.437	-73.184	-119.491
$E_{ind-exch}^{(2)}$	3.216	6.626	13.538	26.948	50.435	80.426
$E_{disp}^{(2)}$	-2.939	-4.124	-5.849	-8.338	-11.700	-15.423
$E_{disp-exch}^{(2)}$	0.369	0.622	1.0343	1.683	2.622	3.701
δHF	1.204	2.576	5.534	11.818	24.459	43.744
$E_{tot}^{(1)}$	-0.517	-0.343	0.091	1.072	3.001	5.942
$E_{tot}^{(2)}$	-3.964	-6.275	-10.446	-18.144	-31.828	-50.786
$E_{tot} = E_{tot}^{(1)} + E_{tot}^{(2)} + \delta HF$	-3.277	-4.043	-4.821	-5.254	-4.368	-1.100

In Tabelle 4.69 sind die Energiebeiträge, die sich aus der DFT-SAPT-Analyse ergeben, für das Trimer Down in Abhängigkeit des intermolekularen Bi-Te Abstands aufgeführt. In Abbildung 4.57 sind diese Werte grafisch dargestellt und wie bereits bei vorherigen SAPT-Analysen etwas zusammengefasst. Werden die beiden betrachteten Moleküle näher zusammengeführt, bilden die elektrostatischen sowie die Dispersionswechselwirkungen die attraktiven Interaktionen, während Austausch- und Induktionseffekte die repulsiven Beiträge liefern. Es ist wenig überraschend, dass die sterischen Wechselwirkungen (durch E_{exch} repräsentiert) bei kurzen Abständen stark ansteigen und auch dafür verantwortlich sind, dass die Gesamtenergie des Systems für diese kurzen Abstände ebenfalls wieder steigt. Die zusammengefassten Induktionsterme spielen hierbei keine allzu große Rolle, auch wenn der Induktionsbeitrag zweiter Ordnung ($E_{ind}^{(2)}$) für sich gesehen sogar die stärkste attraktive Wechselwirkung liefern würde. Die zunehmend stärkeren repulsiven Terme ($E_{ind-exch}^{(2)}$ und δHF) negieren diese attraktive Wechselwirkung jedoch und führen in Summe bei kurzen Abständen sogar zu einem insgesamt repulsiven Induktionsbeitrag. Die Stärke der Dispersionswechselwirkungen ist in diesem Zusammenhang erneut nicht uninteressant, da diese Interaktion hauptsächlich zur Ausbildung eines Minimums in der Gesamtenergie beiträgt, weil der attraktive Charakter der Dispersion die noch nicht stark repulsiven Induktionsbeiträge in diesem Bereich (etwa 3.50 Å bis 4.00 Å) übertrifft.

In Tabelle 4.70 sind die entsprechenden DFT-SAPT-Ergebnisse für das Trimer Up in Abhängigkeit des intermolekularen Bi-Te Abstands aufgeführt. Die zusammengefasste grafische Darstellung findet in Abbildung 4.58 statt. Durch die in vorherigen Abschnitten der Arbeit angesprochene Ähnlichkeit zwischen beiden Trimeren ist es nicht verwunderlich, dass die Ergebnisse sich nicht sonderlich unterscheiden. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur würde hier identische Ergebnisse liefern, da der Unterschied zwischen beiden Trimeren ein Artefakt aus den Strukturoptimierungen ist und dabei eine Folge von unterschiedlichen räumlich fixierten Atomen. Was allerdings in der grafischen Darstellung deutlicher wird, ist der für größere Abstände attraktive Charakter der Induktionswechselwirkung, der erst für kleinere Abstände repulsiv wird.

Auch hier ist ein Minimum in der Gesamtenergie E_{tot} zu erkennen. Wie bereits beim Trimer Down zu sehen ist dieses Minimum relativ flach und fällt in einen Bereich von etwa 3.75 Å.

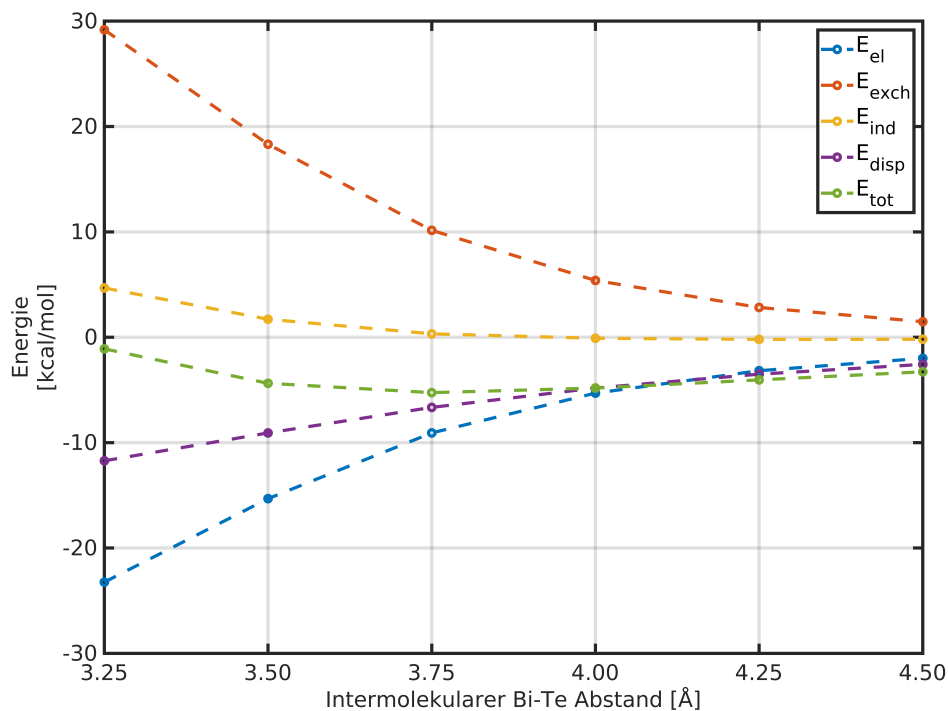


Abbildung 4.57: Graphische Darstellung der Ergebnisse der DFT-SAPT-Rechnung am Trimer Down für verschiedene intermolekulare Abstände.

Tabelle 4.70: Ergebnisse der DFT-SAPT-Rechnung am Trimer Up für verschiedene intermolekulare Abstände.

Energiebeiträge in [kcal/mol]	4.50 Å	4.25 Å	4.00 Å	3.75 Å	3.50 Å	3.25 Å
$E_{pol}^{(1)}$	-1.974	-2.956	-4.807	-8.277	-14.780	-26.964
$E_{exch}^{(1)}$	2.039	3.090	5.251	9.447	17.705	33.451
$E_{ind}^{(2)}$	-3.874	-7.563	-15.657	-33.037	-69.111	-143.804
$E_{ind-exch}^{(2)}$	2.688	5.319	11.070	23.244	47.811	96.164
$E_{disp}^{(2)}$	-3.828	-4.800	-6.290	-8.470	-11.858	-16.949
$E_{disp-exch}^{(2)}$	0.457	0.666	1.027	1.616	2.584	4.104
δHF	0.720	1.684	3.971	9.419	22.094	52.419
$E_{tot}^{(1)}$	0.064	0.134	0.444	1.169	2.925	6.487
$E_{tot}^{(2)}$	-4.557	-6.379	-9.851	-16.648	-30.574	-60.485
$E_{tot} = E_{tot}^{(1)} + E_{tot}^{(2)} + \delta HF$	-3.772	-4.560	-5.436	-6.059	-5.555	-1.579

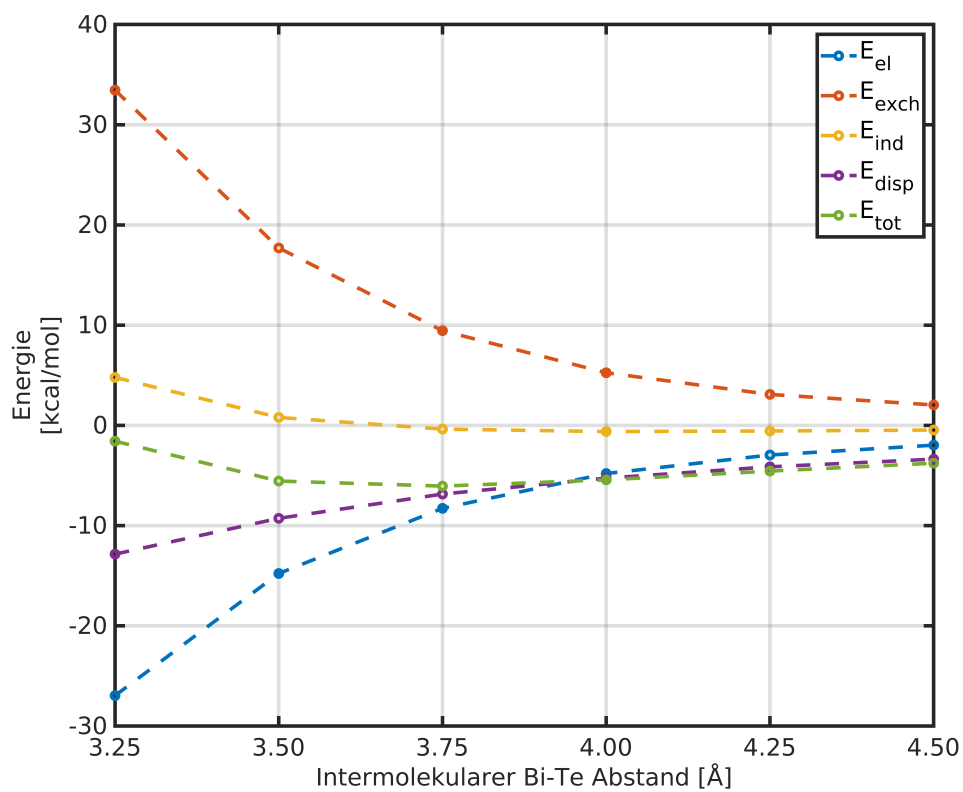


Abbildung 4.58: Graphische Darstellung der Ergebnisse der DFT-SAPT-Rechnung am Trimer Up für verschiedene intermolekulare Abstände.

Die Lage der beiden Minima wird im Folgenden noch ein wenig genauer untersucht, da bereits jetzt zu erkennen ist, dass diese bei einem kleineren Abstand als der Summe der van-der-Waals Radien (etwa 4.40 Å) liegen. In Abbildung 4.59 sind beide Verläufe der Gesamtenergie für die Trimere Down und Up dargestellt. Die Gesamtenergie liegt für das Trimer Up unter der Gesamtenergie des Trimer Down, was auf die geringen strukturellen Unterschiede zurückzuführen ist. Durch die Zahl der Datenpunkte ist es nicht unbedingt direkt offensichtlich wo die entsprechenden Minima liegen, weshalb beide Kurven mit dem Programm Matlab (cftool) durch einen kubischen Spline angenähert wurden. Die entsprechenden Abbildungen 4.60 und 4.61 zeigen die Datenpunkte und die angenäherten Funktionen.

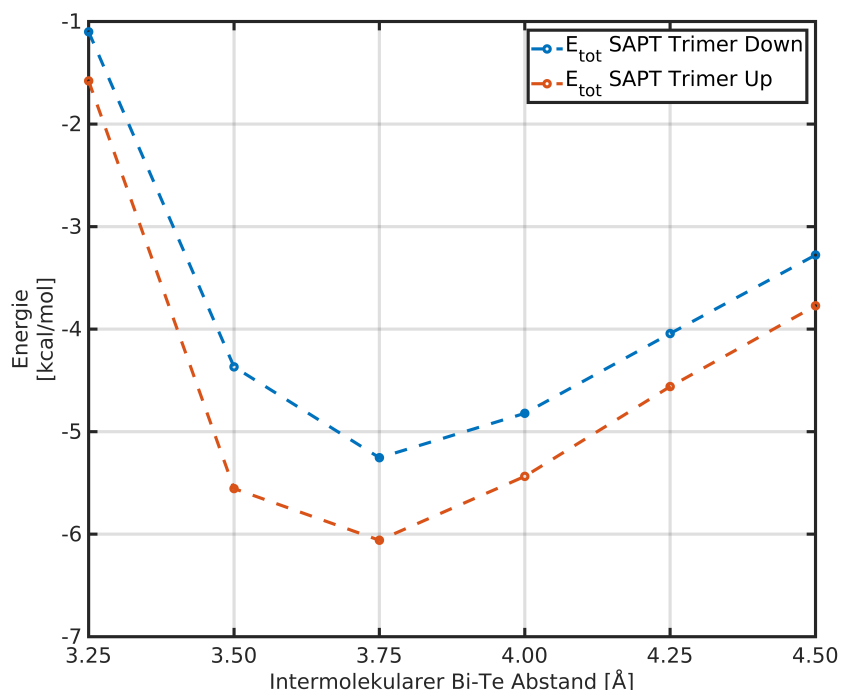


Abbildung 4.59: Darstellung des Verlaufs der Gesamtenergie der DFT-SAPT-Rechnungen für das Trimer Down und das Trimer Up.

Die entsprechenden Minima werden aus den Kurven abgelesen, so dass sich für das Trimer Down ein Wert von 3.76 Å und für das Trimer Up ein Wert von 3.68 Å ergibt. Damit liegen beide Werte wie bereits zuvor vermutet unter der Summe der van-der-Waals Radien für Bi und Te, was das Vorliegen insgesamt attraktiver Wechselwirkungen bestätigt.

Die NBO-Analysen, die im nächsten Abschnitt vorgestellt werden, beruhen auf SCS-MP2-Rechnungen, die zur Strukturoptimierung verwendet wurden. Auch anhand der dadurch erhaltenen Energieverläufe wird noch einmal das Vorliegen des hier beschriebenen Minimums bestätigt werden.

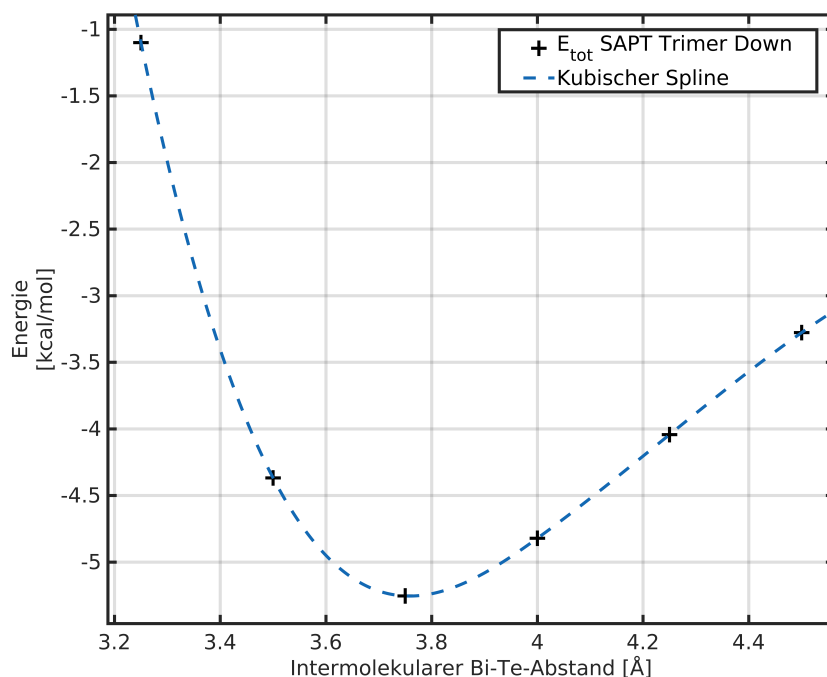


Abbildung 4.60: Darstellung des kubischen Splines für den Energieverlauf der Gesamtenergie aus den DFT-SAPT-Rechnungen am Trimer Down.

Wie bereits erwähnt wurden die Strukturen für die NBO-Analysen ebenfalls in Abstandsabhängigkeit entlang des intermolekularen Bi-Te-Abstands berechnet (vgl. Abbildung 4.56). Für die Optimierung wurden die Rechnungen auf SCS-MP2-Niveau mit Turbomole durchgeführt und dann bei den NBO-Analysen mit Gaussian auf DFT-Niveau für die bessere Beschreibung der Elektronendichte. Die Optimierung mittels der SCS-MP2-Methode wurde gewählt, um das strukturelle Verhalten des zentralen Moleküls bei Veränderung des intermolekularen Bi-Te-Abstands zu beobachten und eine vergleichbare Basis mit den Rechnungen an den Trimeren zu schaffen. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die in den folgenden Tabellen auftretenden Werte 3.528 (Trimer Down) und 3.389 (Trimer Up) die entsprechenden Abstände aus den Rechnungen an den Trimeren auf SCS-MP2-Niveau (d-Elektronen korreliert) sind. Diese wurden ebenfalls als Vergleichswerte mit aufgeführt.

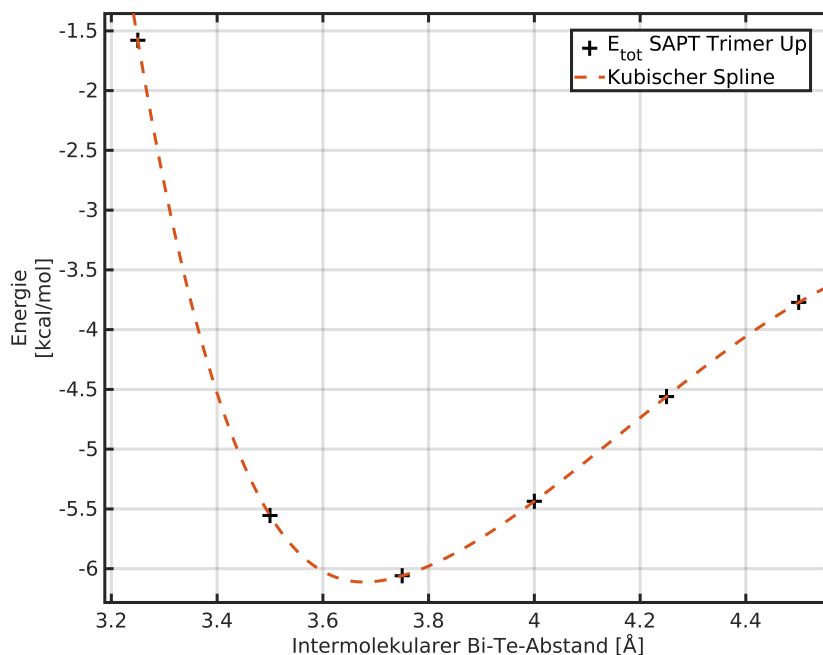


Abbildung 4.61: Darstellung des kubischen Splines für den Energieverlauf der Gesamtenergie aus den DFT-SAPT-Rechnungen am Trimer Up.

Tabelle 4.71: Aufführung der Strukturparameter, die sich aus den SCS-MP2-Rechnungen am Trimer Down für verschiedene intermolekulare Abstände ergeben.

TeBi ₂ H ₄ , Trimer Down, SCS-MP2		Bi-Te-Bi	Bi-Te	Bi-Bi
Intermolekularer Bi-Te-Abstand				
Vor Optimierung	Nach Optimierung	[°]	[Å]	[Å]
3.250	3.250	83.140	2.854	3.788
3.500	3.505	83.084	2.852	3.782
3.52762	3.52765	83.142	2.854	3.788
3.750	3.727	83.944	2.867	3.835
4.000	3.970	85.169	2.870	3.884
4.250	4.222	86.397	2.867	3.925
4.500	4.477	87.399	2.862	3.954

Tabelle 4.71 zeigt die veränderten Bindungsparameter des Trimer Down in Abhängigkeit des Abstands der externen Moleküle. Dabei wurden in der Tabelle zwei verschiedene Abstände aufgeführt. Der Abstand vor der Rechnung beschreibt die eingestellten intermolekularen Bi-Te-Abstände, während der Abstand nach der Rechnung der intermolekulare Abstand ist, der nach der Strukturoptimierung tatsächlich vorliegt. Das Problem dieser unterschiedlichen Abstände taucht für das Trimer Down auf, da die Atomgruppen, die an diesem Abstand beteiligt sind, nicht fixiert vorliegen. Beim Trimer Up wird dieses Problem nicht auftreten, da das Referenzatom (Te) im zentralen Molekül fixiert vorliegt. Die resultierenden Bindungsparameter sind in den Abbildungen 4.62 bis 4.64 grafisch dargestellt. Für den Bi-Te-Bi-Bindungswinkel ist bis auf den gerings-

ten Abstand eine Vergrößerung des Winkels für größere intermolekulare Abstände zu bemerken. Die leichte Vergrößerung des Winkels bei 3.250 \AA ist sehr wahrscheinlich ein Resultat aus der stark steigenden sterischen Wechselwirkung der Moleküle, wie durch die SAPT-Analysen gezeigt wurde. Das Annähern der äußeren Moleküle an das Zentralmolekül führt für den kurzen Abstand dann zu einer Repulsion, die eine Winkelvergrößerung zu Folge hat.

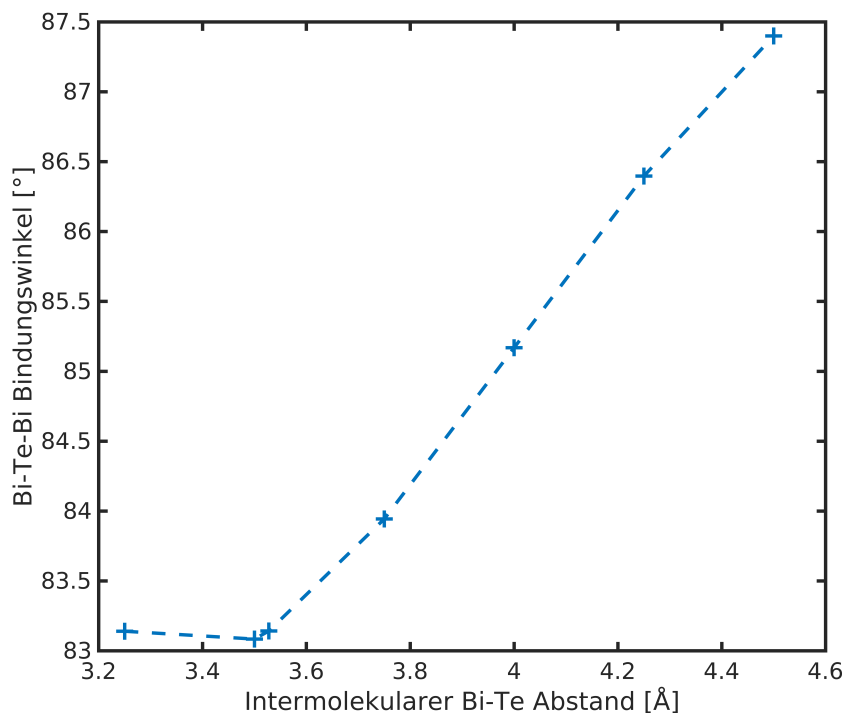


Abbildung 4.62: Verhalten des Bi-Te-Bi-Bindungswinkels am Zentralmolekül des Trimer Down für verschiedene intermolekulare Abstände.

Der Bi-Te-Abstand zeigt ebenfalls eine Anomalie für den kleinsten intermolekularen Bi-Te-Abstand. Interessanterweise liegt das Minimum des Bi-Te-Abstands nah bei der Struktur, die den Rechnungen am Trimer Down entspricht. Für den kleinsten berechneten intermolekularen Abstand verlängert sich der Bi-Te-Abstand, was zunächst anti-intuitiv scheint. Der Grund dafür kann allerdings in Tabelle 4.74 gefunden werden. Die Stabilisierungsenergie aus der Wechselwirkung der Te-Lonepairs der externen Moleküle mit der Bi-Te-Antibindung ist für den geringsten intermolekularen Abstand deutlich größer als für die anderen Abstände. Vermutlich kompensiert in diesem Bereich diese Wechselwirkung sogar die sterische Abstoßung. Mit der gleichen Begründung kann der kürzere Bi-Te-Abstand bei 3.505 \AA erklärt werden. Hier reicht die Stabilisierungsenergie nicht aus um die sterische Repulsion auszugleichen, was eine Verkürzung der Bi-Te-Bindung am Zentralmolekül zur Folge hat. Für größere Abstände bis 3.970 \AA verlängert sich dann die Bi-Te-Bindung. Der Grund hierfür wird die Abnahme der sterischen Repulsion sein, während die Überlappung der wechselwirkenden Orbitale weiterhin ausreichend starke attraktive Interaktionen mit entsprechender intermolekularer Ladungsübertragung liefert. Bei 3.970 \AA ist dann der Punkt erreicht an dem die Überlappung so stark abgenommen hat, dass die Bindung wieder kürzer wird. Die auftretenden Dispersions- und Coulombwechselwirkungen spielen für die Attrakti-

on natürlich weiterhin eine entscheidende Rolle, sind aber ebenfalls abstandsabhängig und verlieren nach und nach an Stärke.

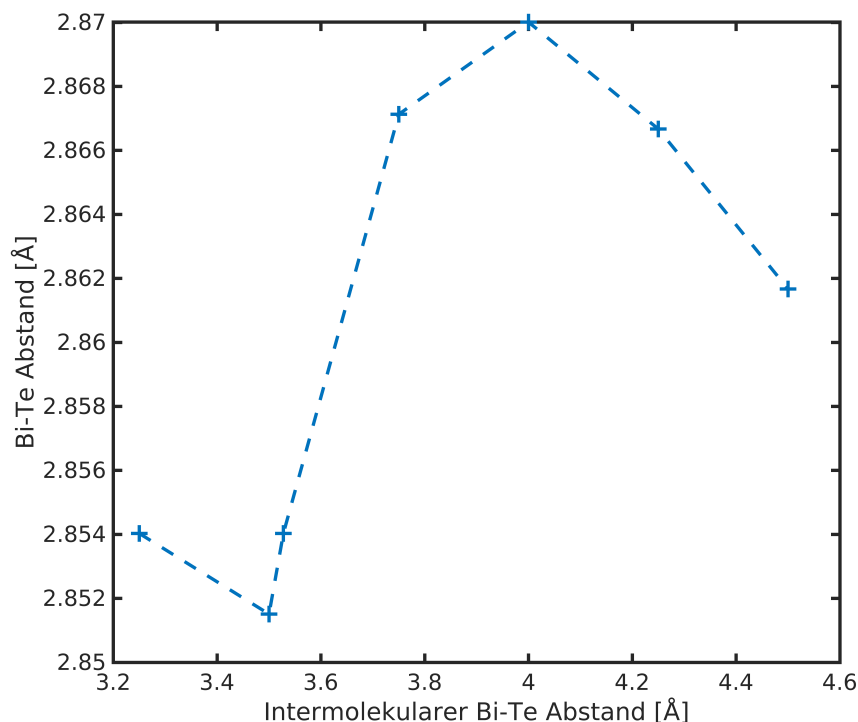


Abbildung 4.63: Verhalten des Bi-Te Bindungsabstands am Zentralkmolekül des Trimer Down für verschiedene intermolekulare Abstände.

Der Bi-Bi-Abstand nimmt ab 3.505 \AA im betrachteten Intervall ebenfalls stetig zu. Für den kleinsten intermolekularen Abstand ist allerdings auch hier eine leichte Vergrößerung des Bi-Bi-Abstands zu sehen, was aufgrund der anderen Strukturparameter jedoch keine Überraschung ist. Durch die größeren Werte beim Bi-Te-Bi-Winkel sowie beim Bi-Te-Abstand wird die Vergrößerung beim Bi-Bi-Abstand vorgegeben.

Tabelle 4.72 zeigt die Atomladungen für Te und Bi sowie die Gruppenladung der BiH_2 -Gruppe für das Zentralkmolekül bei unterschiedlichen intermolekularen Bi-Te-Abständen im Trimer Down. Für kleine Abstände ist das Te-Atom negativer geladen als im berechneten Trimer Down, während es für größere Abstände zwar immer noch insgesamt eine negative Ladung aufweist, allerdings positiver geladen ist als im optimierten Trimer Down. Für das Bi-Atom gilt das Gleiche, allerdings mit einer generell positiven Ladung, die für größere Abstände weiter ansteigt. Für die BiH_2 -Gruppe ergibt sich ein ähnlicher Verlauf, wobei hier allerdings kleinere Werte auftreten, da die positive Ladung des Bi-Atoms durch die Wasserstoffatome teilweise kompensiert wird. Der Übersicht halber wurde auf die Angabe der Ladung der Wasserstoffatome verzichtet und direkt eine Gruppenladung verwendet. In Abbildung 4.65 sind die Ladungen für das Te-Atom sowie der BiH_2 -Gruppe zusammen mit der Gesamtladung des Moleküls grafisch dargestellt (vgl. Tabelle 4.74).

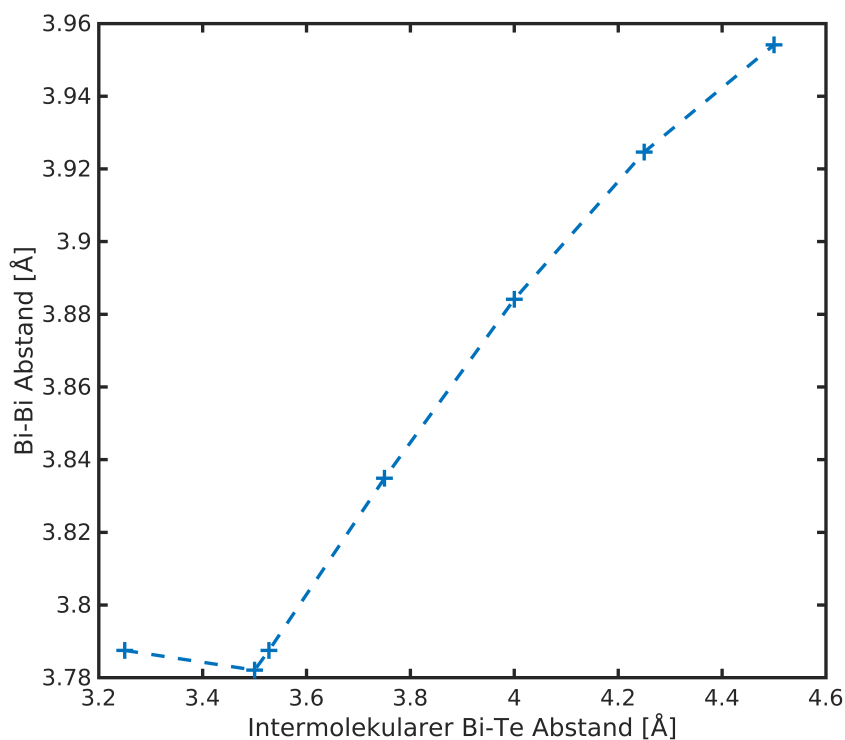


Abbildung 4.64: Verhalten des Bi-Bi Abstands am Zentralmolekül des Trimer Down für verschiedene intermolekulare Abstände.

Tabelle 4.73 liefert einen Einblick in die Besetzungszahlen der relevantesten Orbitale für die Interaktion zwischen den externen Molekülen und dem Zentralmolekül im Trimer Down bei den verschiedenen Abständen. Hierbei treten keine größeren Überraschungen auf. Die Interaktion der Moleküle ist im Hinblick auf die beschriebene Wechselwirkung zwischen Te Lonepairs und Bi-Te-Antibindung am größten für kleine Abstände und nimmt dann stetig ab, was sich sowohl in den Besetzungszahlen der entsprechenden Orbitale widerspiegelt als auch in den Stabilisierungsenergien E_2 , die in Tabelle 4.74 aufgeführt sind. Ein weiterer Indikator für die abnehmende Interaktion mit dem Abstand ist die Gesamtladung der Moleküle, die ebenfalls in Tabelle 4.74 aufgelistet wird. Das Zentralmolekül ist hierbei negativ geladen, wie es durch die Beschreibung der vorliegenden Wechselwirkung auch erwartet wird. Dadurch ist auch klar, warum die stärkste Interaktion für geringere Abstände deutlich ausgeprägter ist als für größere Abstände.

Für das Trimer Down konnte also bereits gezeigt werden, dass die Wechselwirkung zwischen den externen Molekülen und dem Zentralmolekül eine Abstandsabhängigkeit aufweist, die sich ebenfalls auf die Bindungsparameter auswirkt, jedoch mit unseren bisherigen Modellen ausreichend gut erklärt werden kann. Letztlich ist die gesamte Interaktion der Moleküle aber natürlich als Zusammenspiel sehr vieler Einzelbeiträge zu verstehen, wie die SAPT-Analyse unterstützend zeigt. Interessant ist die Situation für kleinere Abstände, die durch die große sterische Abstoßung zwar nicht im realen System vorliegt, aber zeigt, dass die Strukturparameter der Verbindungen sehr empfindlich auf die vorliegenden Wechselwirkungen reagieren.

Tabelle 4.72: Ergebnisse der NBO-Analysen für verschiedene intermolekulare Abstände im Trimer Down im Hinblick auf Atom- und Gruppenladungen.

TeBi ₂ H ₄ , Trimer Down, SCS-MP2 Intermolekularer Bi-Te-Abstand		Ladung Te	Ladung Bi	Ladung BiH ₂
Vor Optimierung	Nach Optimierung	[a.u.]	[a.u.]	[a.u.]
3.250	3.250	-0.453	0.364	0.102
3.500	3.505	-0.412	0.383	0.119
3.52762	3.52765	-0.410	0.385	0.122
3.750	3.727	-0.392	0.400	0.137
4.000	3.970	-0.373	0.414	0.150
4.250	4.222	-0.357	0.423	0.158
4.500	4.477	-0.345	0.427	0.163

Tabelle 4.73: Ergebnisse der NBO-Analysen für verschiedene intermolekulare Abstände im Trimer Down im Hinblick auf Orbitalbesetzungszahlen ausgewählter Orbitale.

TeBi ₂ H ₄ , Trimer Down, SCS-MP2 Intermolekularer Bi-Te-Abstand		Besetzung LP 1	Besetzung LP 2	Besetzung BD*
Vor Optimierung	Nach Optimierung	(Te, extern)	(Te, extern)	(Bi-Te, zentral)
3.250	3.250	1.9915	1.8129	0.1443
3.500	3.505	1.9934	1.8582	0.1015
3.52762	3.52765	1.9935	1.8615	0.0984
3.750	3.727	1.9946	1.8867	0.0740
4.000	3.970	1.9958	1.9092	0.0508
4.250	4.222	1.9969	1.9248	0.0340
4.500	4.477	1.9977	1.9345	0.0231

Nach der Betrachtung der Abstandsabhängigkeit für das Trimer Down im Hinblick auf die Wechselwirkungen, die sich aus der Interaktion der Te-Lonepairs mit der Bi-Te-Antibindung ergeben, wird nun das Trimer Up noch einmal auf gleiche Weise untersucht. Hierbei wird sich allerdings etwas kürzer gehalten, da die Ergebnisse nur geringfügig voneinander abweichen. Ein Unterschied in der Betrachtung der Abstände liegt darin, dass für das Trimer Up ein noch kürzerer Abstand erreicht werden konnte (3.000 Å). Für das Trimer Down scheiterte die Strukturoptimierung für kürzere Abstände immer, da das Zentralmolekül verdreht wurde. Ferner sei hier noch einmal erwähnt, dass die aufgeführten Abstände vor und nach der „constrained“ Strukturoptimierung identisch waren, da das Te-Atom im Zentralmolekül ebenfalls fixiert vorlag (vgl. Rechnungen Ext_fix_+Te).

Tabelle 4.75 zeigt die Strukturparameter des Zentralmoleküls im Trimer Up für die verschiedenen Abstände. Für den Bi-Te-Bi-Winkel gilt, dass dieser von großen Abständen aus betrachtet zunächst stetig steigt, bis ein intermolekularer Bi-Te-Abstand von 3.250 Å erreicht wird (vgl. auch Abbildung 4.66). Der darauffolgende Wert für 3.000 Å fällt dann deutlich aus der Reihe und ist kleiner als der Wert für 3.250 Å. Bis zu den 3.25 Å ist die Vergrößerung des Winkels über die bisher vorgestellten Modelle, die mit der Pola-

Tabelle 4.74: Ergebnisse der NBO-Analysen für verschiedene intermolekulare Abstände im Trimer Down im Hinblick auf ausgewählte Stabilisierungsenergien und Molekülladungen.

TeBi ₂ H ₄ , Trimer Down, SCS-MP2 Intermolekularer Bi-Te-Abstand		E2 [kcal/mol]	E2 [kcal/mol]	Charge [a.u.]	Charge [a.u.]
Vor Optimierung	Nach Optimierung	LP 1 - BD*	LP 2 - BD*	extern	zentral
3.250	3.250	4.44	28.21	0.127	-0.254
3.500	3.505	2.52	16.64	0.091	-0.182
3.52762	3.52765	2.41	15.90	0.088	-0.176
3.750	3.727	1.57	10.56	0.066	-0.131
4.000	3.970	0.89	6.24	0.043	-0.087
4.250	4.222	0.47	3.54	0.027	-0.054
4.500	4.477	0.23	1.98	0.016	-0.032

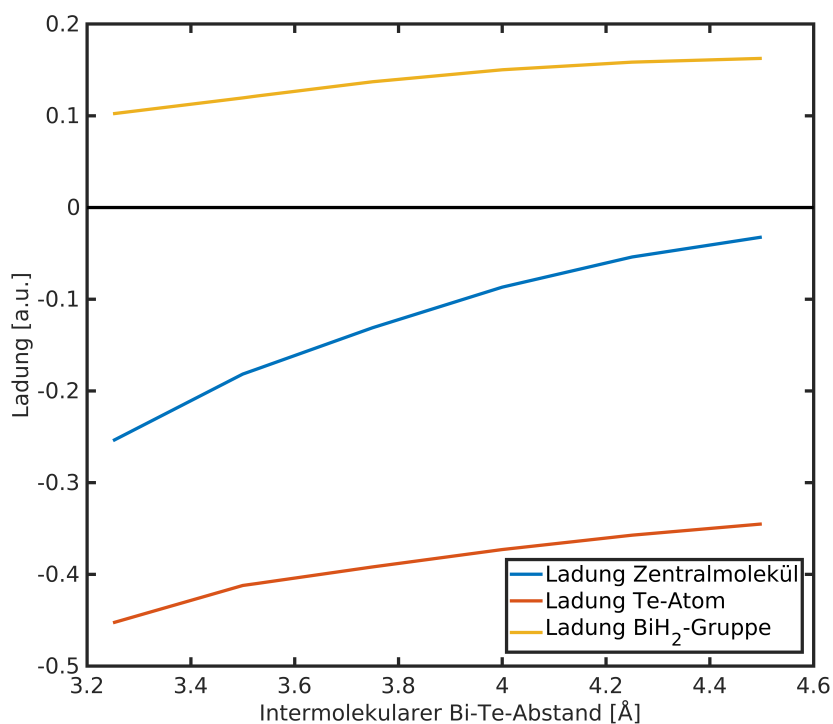


Abbildung 4.65: Grafische Darstellung der Ladungen des Te-Atoms und der BiH₂-Gruppe, am Zentralkmolekül, sowie dessen Gesamtladung für verschiedene intermolekulare Abstände im Trimer Down.

Tabelle 4.75: Aufführung der Strukturparameter, die sich aus den SCS-MP2-Rechnungen am Trimer Up für verschiedene intermolekulare Abstände ergeben.

TeBi ₂ H ₄ , Trimer Up, SCS-MP2 Intermolekularer Bi-Te-Abstand	Bi-Te-Bi [°]	Bi-Te [Å]	Bi-Bi [Å]
3.000	92.265	2.856	4.118
3.250	92.811	2.848	4.126
3.38936	92.779	2.846	4.122
3.500	92.708	2.844	4.117
3.750	92.518	2.842	4.106
4.000	92.218	2.840	4.093
4.250	91.968	2.838	4.082
4.500	91.766	2.837	4.074

risierbarkeit in solchen Hakensystemen zu tun haben, zu erklären (die Betrachtung der einzelnen Ladungen in diesem Zusammenhang findet weiter hinten statt). Bei 3.000 Å liegen wir allerdings in Bereichen, die bereits in die Nähe kovalenter Bindungslängen für dieses System kommen, weshalb das Modell hier versagt. Ein guter Indikator für die Vermutung, dass es hier in den Bereich der chemischen Bindung geht, liegt in dem Wert der Besetzungszahl für die Te-Lonepairs (vgl. Tabelle 4.77). Hier ist für den Abstand von 3.250 Å auf 3.000 Å ein deutlicher Sprung zu einer geringeren Orbitalbesetzung zu erkennen.

Ausgehend von kleinen intermolekularen Abständen ist für den Bi-Te-Abstand im Zentralmolekül eine stetige Verkleinerung zu bemerken (siehe auch Abbildung 4.67). Diese Beobachtung deckt sich gut mit den bisher präsentierten Modellen der Bindungsverlängerung im Trimer Up, da auch hier die vorgestellten Wechselwirkungen von geringeren Abständen profitieren. Das liegt daran, dass beide Wechselwirkungen, die eine Verlängerung des Bi-Te-Abstands bewirken, durch Überlappung von Orbitalen zustande kommen und diese für kleinere Abstände zunimmt.

Der Bi-Bi-Abstand im Zentralmolekül setzt sich aus dem Bi-Te-Bi-Winkel und dem Bi-Te-Abstand zusammen und zeigt deshalb für 3.000 Å ebenfalls einen kleineren Bi-Bi-Abstand als für 3.250 Å. Der weitere Verlauf ist deutlich einfacher zu erklären, da ein kleinerer Bi-Te-Bi-Winkel sowie ein kleinerer-Bi-Te Abstand zwangsläufig einen kleineren Bi-Bi-Abstand bedingen.

Tabelle 4.76 zeigt die Ladungen der Te- und Bi-Atome sowie der BiH₂-Gruppe des Zentralmoleküls im Trimer Up für verschiedene intermolekulare Bi-Te-Abstände. Die Ladung für das Te-Atom sowie der BiH₂-Gruppe sind ebenfalls in Abbildung 4.69 dargestellt. Für das Te-Atom ist über die Breite der betrachteten intermolekularen Abstände eine deutlich größere Veränderung der Ladung zu verzeichnen als für das Bi-Atom (vgl. $\Delta_{Te} = 0.158$ a.u. und $\Delta_{Bi} = 0.043$ a.u.). Der wachsende Bi-Te-Bi-Winkel, von größeren intermolekularen Abständen kommend, passt zu der kleiner werdenden negativen Ladung am Te-Atom (nach dem Modell von Cordero et al.). Dies passt allerdings nicht zur positiver werdenden Ladung am Bi-Atom, weshalb die Vermutung nahe liegt, dass in diesem Fall die deutlich größere Veränderung am Te-Atom die Winkelveränderung dirigiert. Auch in der Ladung des Te-Atoms ist für 3.000 Å ein größerer Sprung zu erkennen, jedoch nicht bei der Ladung der Bi-Atome. Das unterstützt die Vermutung, dass das Te-Atom allmählich bindungsähnliche Zustände mit den benachbarten Bi-Atomen der externen Moleküle ausbildet.

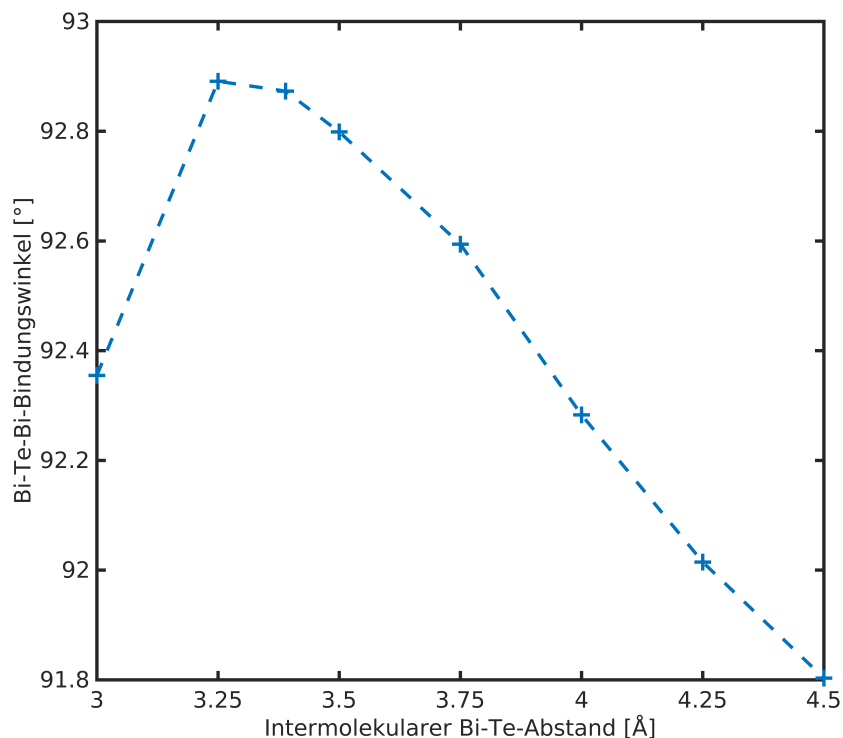


Abbildung 4.66: Verhalten des Bi-Te-Bi-Bindungswinkels am Zentralmolekül des Trimer Up für verschiedene intermolekulare Abstände.

Tabelle 4.77 zeigt die Orbitalbesetzungszahlen für die an den Wechselwirkungen im Trimer Up relevantesten Orbitale. An dieser Stelle wurde darauf verzichtet die Orbital-situation an den Bi-Atomen der externen Moleküle ebenfalls aufzuführen, da diese sich dem erwarteten Trend entsprechend verhält und weniger starke Stabilisierungsbeiträge liefert. Wie bereits weiter oben angemerkt gibt es in den betrachteten Orbitalbesetzungen für 3.000 Å ebenfalls einen Sprung, der darauf hindeutet, dass sich die Annäherung der Moleküle langsam zu einer beginnenden bindungsartigen Wechselwirkung entwickelt. Weitere Untersuchungen in diesem Bereich wurden allerdings nicht angestellt, weshalb über die Natur dieser eventuellen Bindungsbildung keine genauen Aussagen getätigt werden können.

Tabelle 4.78 führt die Stabilisierungsenergien E_2 für die beiden stärksten Wechselwirkungen sowie die Gesamtladung der Moleküle in Abhängigkeit des intermolekularen Abstands auf. Die Gesamtladung des Zentralmoleküls ist in Abbildung 4.69 ebenfalls dargestellt. Wie bereits für das Trimer Down gezeigt, ist die Stabilisierungsenergie stark vom Abstand der Moleküle abhängig. Durch deutlich bessere Orbitalüberlappung treten für kürzere Abstände größere Stabilisierungsenergien auf. Diese sind zweifelsohne ein Grund für die verkürzten intermolekularen Abstände, werden allerdings auch durch verschiedene repulsive Interaktionen kompensiert, wie in den DFT-SAPT-Analysen gezeigt werden konnte. Die mit der Annäherung der Moleküle einhergehende Veränderung in der Gesamtladung kann an dieser Stelle erneut als Beweis für die vorhandene Elektronenübertragung zwischen den Molekülen gesehen werden.

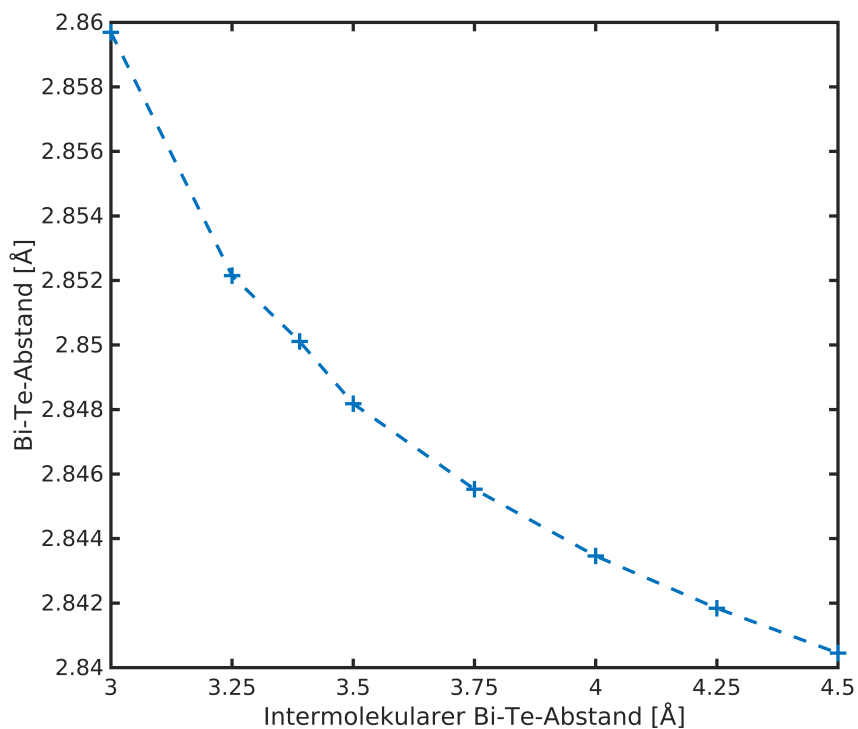


Abbildung 4.67: Verhalten des Bi-Te-Bindungsabstands am Zentralkmolekül des Trimer Up für verschiedene intermolekulare Abstände.

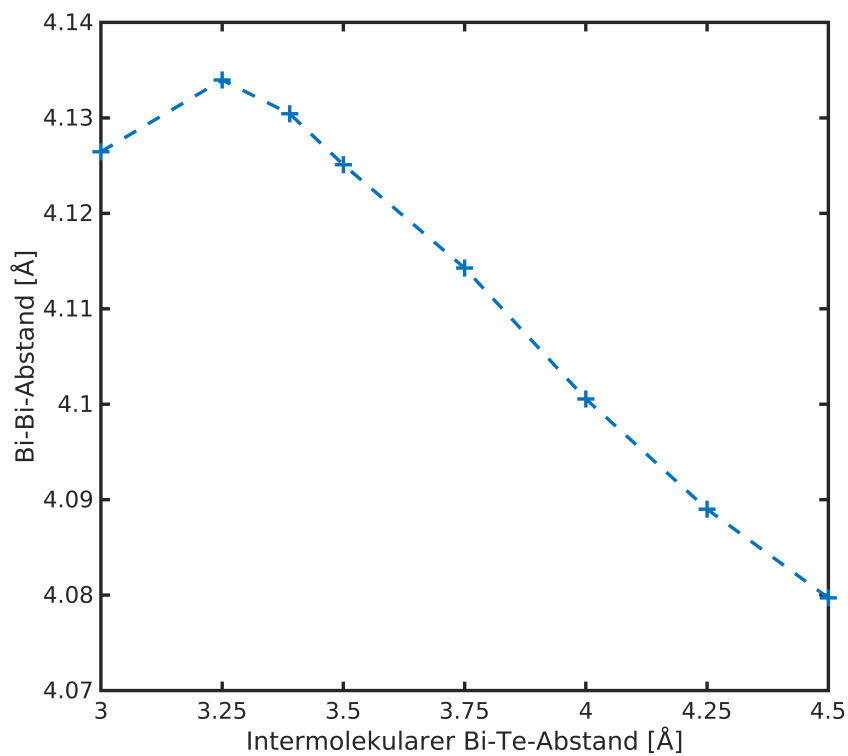


Abbildung 4.68: Verhalten des Bi-Bi-Abstands am Zentralkmolekül des Trimer Up für verschiedene intermolekulare Abstände.

Tabelle 4.76: Ergebnisse der NBO-Analysen für verschiedene intermolekulare Abstände im Trimer Up im Hinblick auf Atom- und Gruppenladungen.

TeBi ₂ H ₄ , Trimer Up, SCS-MP2 Intermolekularer Bi-Te-Abstand	Ladung Te [a.u.]	Ladung Bi [a.u.]	Ladung BiH ₂ [a.u.]
3.000	-0.162	0.481	0.216
3.250	-0.214	0.475	0.209
3.38936	-0.241	0.470	0.204
3.500	-0.257	0.465	0.198
3.750	-0.285	0.456	0.187
4.000	-0.305	0.448	0.176
4.250	-0.316	0.443	0.167
4.500	-0.320	0.438	0.159

Tabelle 4.77: Ergebnisse der NBO Analysen für verschiedene intermolekulare Abstände im Trimer Up im Hinblick auf Orbitalbesetzungszahlen ausgewählter Orbitale.

TeBi ₂ H ₄ , Trimer Up, SCS-MP2 Intermolekularer Bi-Te Abstand	Besetzung LP 1 (Te, zentral)	Besetzung LP 2 (Te, zentral)	Besetzung BD* (Bi-Te, extern)
3.000	1.9043	1.6832	0.1928
3.250	1.9401	1.7455	0.1400
3.38936	1.9550	1.7789	0.1143
3.500	1.9636	1.8018	0.0975
3.750	1.9785	1.8464	0.0662
4.000	1.9874	1.8796	0.0438
4.250	1.9926	1.9026	0.0287
4.500	1.9953	1.9171	0.0196

Tabelle 4.78: Ergebnisse der NBO-Analysen für verschiedene intermolekulare Abstände im Trimer Up im Hinblick auf ausgewählte Stabilisierungsenergien und Molekülladungen.

TeBi ₂ H ₄ , Trimer Up, SCS-MP2 Intermolekularer Bi-Te Abstand	E2 [kcal/mol] LP 1 - BD*	E2 [kcal/mol] LP 2 - BD*	Charge [a.u.] extern	Charge [a.u.] zentral
3.000	18.75	26.90	-0.150	0.300
3.250	9.98	17.75	-0.116	0.232
3.38936	6.89	13.35	-0.096	0.191
3.500	5.22	10.96	-0.082	0.165
3.750	2.69	6.78	-0.056	0.112
4.000	1.33	4.05	-0.035	0.071
4.250	0.63	2.31	-0.021	0.042
4.500	0.29	1.22	-0.012	0.024

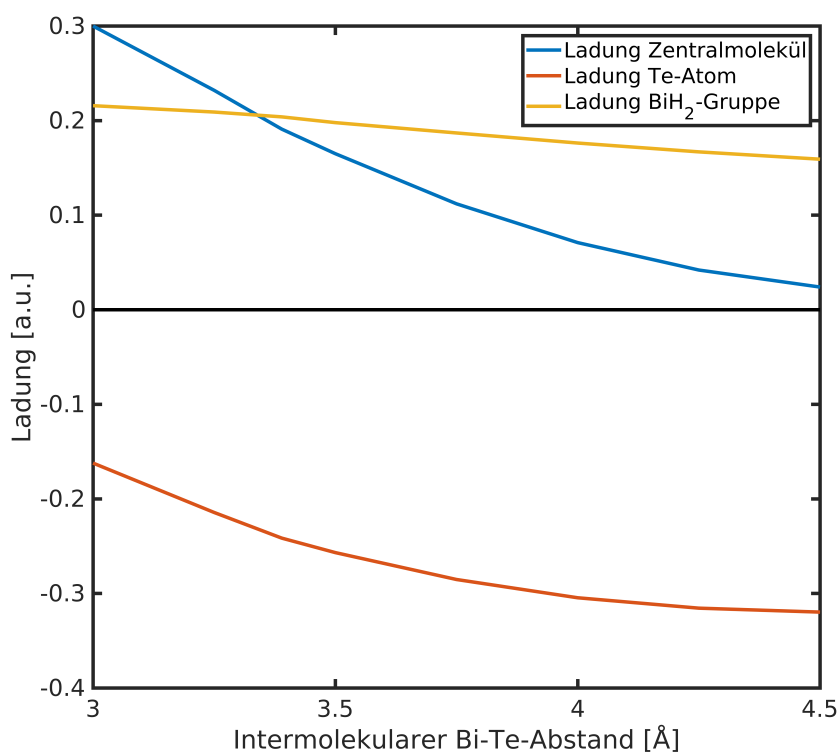


Abbildung 4.69: Graphische Darstellung der Ladungen des Te-Atoms und der BiH₂-Gruppe, am Zentralmolekül, sowie dessen Gesamtladung für verschiedene intermolekulare Abstände im Trimer Up.

4 Ergebnisse und Auswertung

Die abstandsabhängigen SCS-MP2-Rechnungen haben für das Trimer Down und das Trimer Up gezeigt, dass die Interaktion zwischen den Lonepairs am Te und den antibindenden Orbitalen der Bi-Te-Bindung (Anmerkung: Die nicht aufgeführten Wechselwirkungen, die für das Trimer Up ebenfalls beschrieben wurden, tragen natürlich auch bei) durchaus die Erklärung für die ungewöhnlich kurzen intermolekularen Bi-Te-Abstände sein könnte. Abschließend soll die SCS-MP2-Energie für beide Systeme noch einmal betrachtet werden (vgl. Abbildungen 4.70 und 4.71).

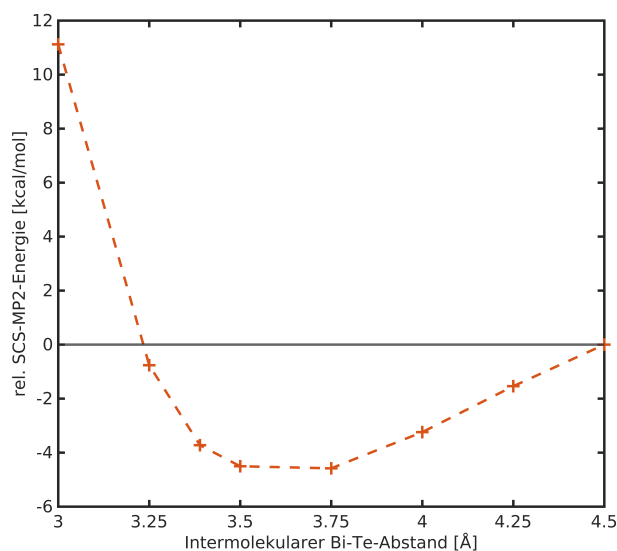


Abbildung 4.70: Verlauf der SCS-MP2-Energien für verschiedene intermolekulare Abstände im Trimer Up

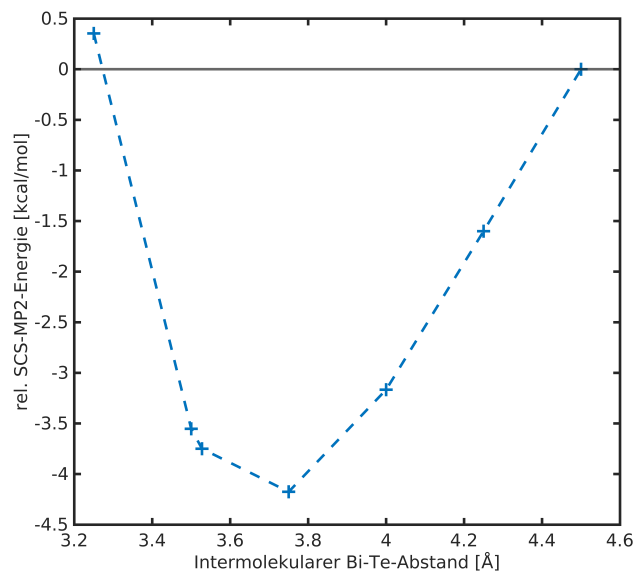


Abbildung 4.71: Verlauf der SCS-MP2-Energien für verschiedene intermolekulare Abstände im Trimer Down

Tabelle 4.79: Zahlenwerte der SCS-MP2-Energien für verschiedene intermolekulare Abstände im Trimer Up.

TeBi ₂ H ₄ , Trimer Up, SCS-MP2 Intermolekularer Bi-Te-Abstand	SCS-MP2-Energie [Hartree]	Relative-SCS-MP2 Energie [kcal/mol]
3.000	-2094.3666	11.12
3.250	-2094.3856	-0.76
3.38936	-2094.3903	-3.72
3.500	-2094.3915	-4.51
3.750	-2094.3916	-4.58
4.000	-2094.3895	-3.24
4.250	-2094.3868	-1.54
4.500	-2094.3843	0.00

Tabelle 4.80: Zahlenwerte der SCS-MP2-Energien für verschiedene intermolekulare Abstände im Trimer Down.

TeBi ₂ H ₄ , Trimer Down, SCS-MP2 Intermolekularer Bi-Te-Abstand	SCS-MP2-Energie [Hartree]	Relative SCS-MP2-Energie [kcal/mol]
3.250	-2094.3825	0.35
3.500	-2094.3887	-3.55
3.52762	-2094.3890	-3.75
3.750	-2094.3897	-4.18
4.000	-2094.3881	-3.17
4.250	-2094.3856	-1.60
4.500	-2094.3831	0.00

Abbildungen 4.70 und 4.71 zeigen die relativen SCS-MP2-Energien in Abhängigkeit des intermolekularen Abstands für die Trimere up und Down. Die entsprechenden Daten sind in den Tabellen 4.79 und 4.80 ebenfalls aufgeführt. Wie für die Energien aus den SAPT-Rechnungen wurde ein kubischer Spline verwendet, um die Energieverläufe zu fitten. An dieser Stelle wird auf die Darstellung der genäherten Funktionen verzichtet, da der Ablauf sich nicht von dem bereits vorgestellten Verfahren unterscheidet. Für das Trimer Up ergibt sich ein Minimum bei 3.65 Å und für das Trimer Down ein Minimum bei 3.69 Å. Die hier vorgestellten Werte sind noch einmal kleiner als die Werte, die durch die DFT-SAPT-Analysen generiert wurden und zeigen erneut, dass der intermolekulare Bi-Te Abstand in diesem System auch auf dem SCS-MP2-Niveau die Summe der van-der-Waals-Radien stark unterschreitet.

4.1.9 Betrachtung des TeBi_2Et_4

Nachdem bisher ausschließlich das Modellmolekül untersucht wurde, soll in diesem Abschnitt die Ethylverbindung direkt betrachtet werden. Dazu wird die Kristallstruktur verwendet. Ein struktureller Unterschied fällt dabei direkt ins Auge. Während das Modellmolekül eine C_{2v} Symmetrie aufweist, besitzt die Ethylverbindung in der Kristallstruktur eine C_2 Symmetrie. Dieser Unterschied hat sicherlich einen Einfluss auf die Wechselwirkungen der Ethylreste untereinander, sollte aber wenig an den charakteristischen Wechselwirkungen zwischen den Bi und Te Atomen ändern.

Abbildung 4.72 zeigt einen Ausschnitt der Kristallstruktur, der dem Trimer Down des Modellmoleküls entspricht. Symmetriebedingt liegen in der Kristallstruktur der Ethylverbindung für beide Trimere die gleichen Abstände zwischen den Molekülen vor. In den meisten Fällen werden allerdings dennoch beide Trimere vorgestellt, da im Rahmen der durchgeführten Rechnungen die Betrachtung eines Zentralmoleküls mit zwei Nachbarmolekülen zu Ergebnissen führt, die für die beiden Trimere unterschiedlich sind. Das liegt daran, dass die spezifischen Wechselwirkungen der entsprechenden Trimere stärker ausgeprägt sind, wenn diese symmetrisch zu beiden Nachbarmolekülen ausgebildet werden.

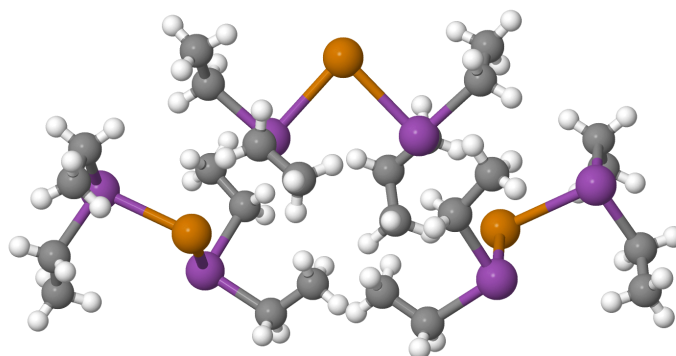


Abbildung 4.72: Ausschnitt aus der Kristallstruktur des TeBi_2Et_4 . Dieser Ausschnitt entspricht dem Trimer Down.

Zunächst soll erneut eine DFT-SAPT-Analyse für die Ethylverbindung durchgeführt werden. Für diese Rechnung kann aus technischen Gründen nur ein Dimer betrachtet werden, weshalb es keine Unterscheidung zwischen Trimeren geben kann. Die Ergebnisse der Rechnung sind in Tabelle 4.81 und Abbildung 4.73 dargestellt.

Die Ergebnisse der DFT-SAPT-Rechnung am TeBi_2Et_4 sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Modellverbindung TeBi_2H_4 (vgl. Abbildungen 4.40 und 4.52). Auch hier ist die Gesamtinteraktion attraktiv. Den größten Beitrag der attraktiven Wechselwirkung bildet E_{el} . Die Dispersionswechselwirkungen sind allerdings nur etwa 6.5 kcal/mol schwächer, wodurch sie ebenfalls einen großen Anteil zur Gesamtwechselwirkung aufweisen. Die repulsiven Wechselwirkungen werden fast ausschließlich durch die sterische Abstoßung dominiert. Die Induktionswechselwirkungen sind zwar ebenfalls repulsiv, allerdings durch die Summation der Einzelterme nur sehr schwach. Im Vergleich zu den DFT-SAPT-Analysen des Modellmoleküls fällt auf, dass sich die all-

Tabelle 4.81: Ergebnisse der DFT-SAPT-Rechnung am Trimer Down der Ethylverbindung.

DFT-SAPT TeBi ₂ Et ₄ (Kristall, zentral-down)	[kcal/mol]
$E_{pol}^{(1)}$	-24.934
$E^{(1)}_{1exch}$	32.666
$E_{ind}^{(2)}$	-124.754
$E_{ind-exch}^{(2)}$	84.835
$E_{disp}^{(2)}$	-23.535
$E_{disp-exch}^{(2)}$	5.002
δHF	44.435
$E_{tot}^{(1)}$	7.733
$E_{tot}^{(2)}$	-58.453
$E_{tot} = E_{tot}^{(1)} + E_{tot}^{(2)} + \delta HF$	-6.285

gemeine Verteilung der Wechselwirkungen kaum verändert und lediglich die einzelnen Energiebeiträge jeweils vom Betrag her größer sind.

Zum Vergleich sollen im folgenden Abschnitt ebenfalls NBO-Analysen an der Ethylverbindung durchgeführt werden. Dies dient vor allem dazu, die vorausgegangenen Beschreibungen der Modellverbindung zu bestätigen und auf die reale Kristallstruktur zu übertragen. Auf die Darstellung der entsprechenden NBO's wird in diesem Abschnitt verzichtet, da der visuelle Unterschied zu den äquivalenten NBO's der Modellverbindung zu gering ausfällt.

Tabelle 4.82: Verschiedene Ergebnisse aus der NBO-Rechnung am Trimer Down der Ethylverbindung. Betrachtet werden die Molekülladung, die Besetzungszahlen wichtiger Orbitale und die Stabilisierungsenergien deren Wechselwirkungen.

NBO TeBi ₂ Et ₄ Trimer Down (Kristall)	
Gesamtladung Molekül (extern) [a.u]	0.121
Gesamtladung Molekül (zentral) [a.u]	-0.242
Orbitalbesetzung Lonepair 1 Te (extern)	1.992
Orbitalbesetzung Lonepair 2 Te (extern)	1.838
Orbitalbesetzung Antibindung Bi-Te (zentral)	0.139
Orbitalbesetzung Antibindung Bi-C (zentral)	0.054/0.046
Stabilisierungsenergien E(2)	[kcal/mol]
Lonepair 1 Te (extern) - Antibindung Bi-Te (zentral)	2.85
Lonepair 2 Te (extern) - Antibindung Bi-Te (zentral)	23.00
Lonepair 2 Te (extern) - Antibindung Bi-C (zentral)	0.91/0.66

Tabelle 4.82 zeigt die Ergebnisse der NBO-Analyse für das Trimer Down der Ethylverbindung, die aus der Kristallstruktur übernommen wurde. Anhand der Ladung der Moleküle ist bereits zu erkennen, dass die Ladungsübertragung von den externen Molekülen auf das Zentralkmolekül auch hier stattfindet. Die reduzierte Orbitalbesetzung

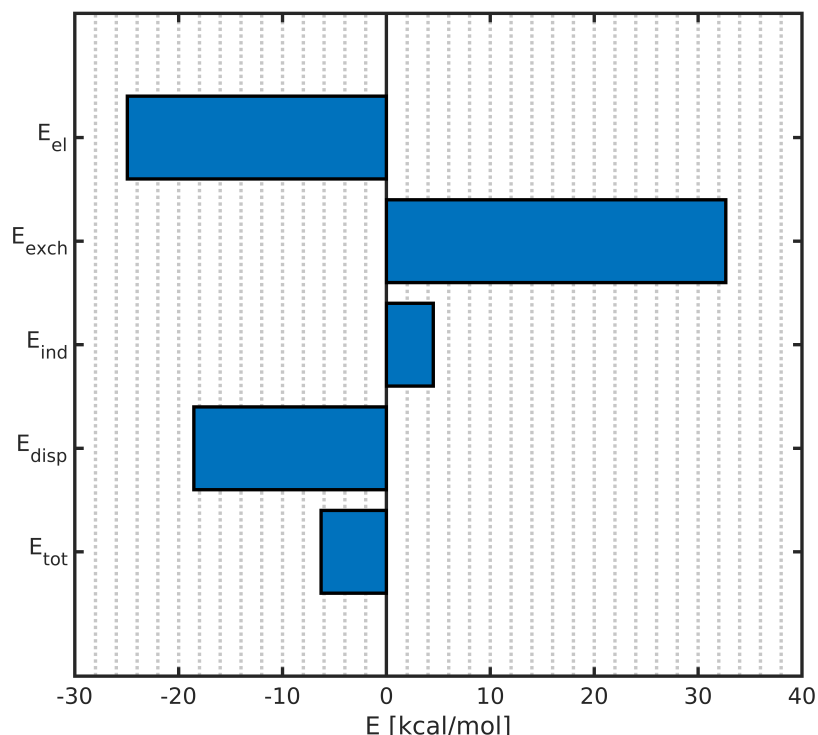


Abbildung 4.73: Zusammenfassung der DFT-SAPT-Ergebnisse für das Trimer Down der Ethylverbindung.

der Lonepairs 1 und 2 am Te-Atom der externen Moleküle belegt, dass auch hier die Ladungsübertragung nach dem Schema abläuft, wie es für die Hydridverbindung vorgestellt wurde. Im Zentralkmolekül werden auch bei der Ethylverbindung die antibindenden Orbitale der Bi-Te-Bindung besetzt. Diese Interaktion führt für die Ethylverbindung zu noch größeren Stabilisierungsenergien als für die Modellverbindung, was auf den Einfluss der Ethylreste zurückzuführen ist.

Tabelle 4.83 zeigt in Verbindung mit Abbildung 4.74 ausgewählte Ladungen auf einzelnen Atomen im Trimer Down der Ethylverbindung sowie im Trimer Down der Modellverbindung. Auffallend ist die deutlich extremere Ladungsverteilung in der Ethylverbindung, die größtenteils aus der erhöhten Elektronegativität der Kohlenstoffatome resultiert. Die dadurch stärkere Polarisierung der Bi-Te-Bindung im Zentralkmolekül sowie die Veränderung der energetischen Lage der Lonepairs des Te in den externen Molekülen könnten ein möglicher Grund für die größere Stabilisierungsenergie sein.

Tabelle 4.83: Ausgewählte Atomladungen aus der NBO-Rechnung am Trimer Down der Ethylverbindung. Zum Vergleich wurden die Ergebnisse der Hydridverbindung ebenfalls aufgeführt.

NBO TeBi ₂ Et ₄ Trimer Down (Kristall)		NBO TeBi ₂ H ₄ Trimer Down (C _{2v})
ausgewählte Atomladungen	a.u.	a.u.
Bi 1	0.77	0.39
Te 1	-0.59	-0.41
C 1 H 1	-0.68	-0.14
C 2 H 2	-0.66	-0.13
Te 2	-0.39	-0.28
Bi 2	0.79	0.44
Bi 3	0.79	0.44
C 3 H 3	-0.66	-0.13
C 4 H 4	-0.65	-0.12
C 5 H 5	-0.65	-0.13
C 6 H 6	-0.67	-0.13

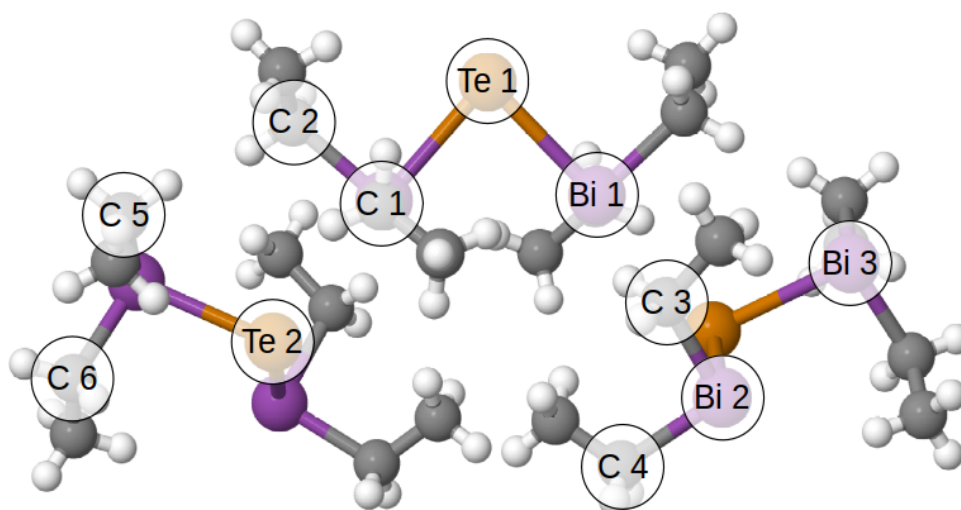


Abbildung 4.74: Graphische Unterstützung für die Zuordnung der genannten Atomladungen im Trimer Down der Ethylverbindung.

In Tabelle 4.84 wurden weitere Orbitale und Stabilisierungsenergien für das Trimer Down der Ethylverbindung aufgeführt, welche noch nennenswerte Energiebeiträge liefern oder von Interesse sind. Wird die Bi-Te-Bindung im Zentralmolekül betrachtet fällt auf, dass auch diese ein leichtes Defizit in ihrer Besetzung aufweist. Der Grund dafür ist in der Wechselwirkung mit benachbarten Orbitalen zu finden. Die Bi-Te-Bindung doniert einen geringen Teil ihrer Elektronendichte in die benachbarten Bi-C-Antibindungen sowie die zur CH₂-Gruppe gehörenden antibindenden Orbitale der C-H-Bindungen. Aus der Bi-C-Bindung wird Elektronendichte zum einen ebenfalls in die antibindenden Orbitale der C-H-Bindungen der CH₂-Gruppe doniert und zum anderen in die Bi-Te Antibindung der benachbarten Moleküle. Zusätzlich zu dieser Interaktion wird durch die Lonepairs der Bi-Atome des Zentralmoleküls ebenfalls Elektronendich-

te in die Bi-Te-Antibindung der externen Moleküle übertragen. Dieser Energiebeitrag fällt allerdings gering aus, da die Überlappung zwischen den entsprechenden Orbitalen zu gering ist.

Tabelle 4.84: Weitere Orbitalbesetzungen und Stabilisierungsenergien aus der NBO Analyse des Trimer Down der Ethylverbindung.

NBO TeBi ₂ Et ₄ Trimer Down (Kristall)	
Orbitalbesetzungen	
Bindung Bi-Te (zentral)	1.974
Bindung Bi-C (zentral)	1.973
Antibindung C-H (zentral)	0.010
Lonelpair Bi (zentral)	1.988
Antibindung Bi-Te (extern)	0.025
Stabilisierungsenergien E(2)	[kcal/mol]
Bindung Bi-Te (zentral) - Antibindung C-H (zentral)	0.91/0.77
Bindung Bi-Te (zentral) - Antibindung Bi-C (zentral)	1.17
Bindung Bi-C(1) (zentral) - Antibindung C-H (zentral)	2.74
Bindung Bi-C(2) (zentral) - Antibindung C-H (zentral)	2.42/0.64
Lonelpair Bi (zentral) - Antibindung Bi-Te (extern)	0.23

Die Aufführung der entsprechenden Werte für die signifikanten Wechselwirkungen im Trimer Up der Ethylverbindung findet in Tabelle 4.86 statt. Die Gesamtladungen der Moleküle liegen in einem ähnlichen Wertebereich wie für das Trimer Down, allerdings treten für die Besetzung der Lonelpairs am Te Atom des Zentralmoleküls deutliche Unterschiede auf. Im Trimer Up sind die Lonelpairs und dabei vor allem das hantelförmige Lonelpair 2 weniger besetzt als die Lonelpairs der Te Atome der externen Moleküle im Trimer Down. Dieser Befund ist leicht zu verstehen, da im Trimer Down nur eine Seite der Te Atome der externen Moleküle angesteuert wird, während im Trimer Up das Te Atom des Zentralmoleküls beidseitig wechselwirkt. Das wirkt sich auch auf die entsprechenden Stabilisierungsenergien zwischen den Lonelpairs am Te des Zentralmoleküls und der Bi-Te Antibindung der externen Moleküle aus. Diese fallen vermutlich geringer aus, da die Orbitalenergien der Lonelpairs aufgrund der beidseitigen Interaktion stärker verändert werden als beim Trimer Down. Interessanterweise fällt dabei auf, dass die Stabilisierungsenergie des zweiten Lonelpairs im Trimer Up zwar deutlich geringer ausfällt, die Stabilisierungsenergie des ersten Lonelpairs jedoch etwas größer ist als im Trimer Down. Zur Erklärung dieser Beobachtung wurden die Anteile der Orbitalcharaktere an der Hybridisierung, sowie die Orbitalenergien betrachtet und mit denen im Trimer Down verglichen (siehe Tabelle 4.85).

Im Trimer Up weist das Lonelpair 1 einen höheren s-Charakter auf als im Trimer Down, während das Lonelpair 2 einen höheren p-Charakter im Trimer Up aufweist als im Trimer Down. Die Orbitalenergie des Lonelpair 1 ist im Trimer Up niedriger und die Orbitalenergie des Lonelpair 2 im Trimer up höher als im Trimer Down. Die veränderte relative Lage der Orbitalenergien gibt einen guten Hinweis dafür, warum die Stabilisierungsenergien sich wie zuvor erwähnt unterscheiden. Betrachten wir nun die Besetzungszahlen der Zielorbitale, also die antibindenden Orbitale der Bi-Te Bindung sowie die antibindenden Orbitale der C-H Bindung auf Seiten der externen Moleküle, ist keine große Veränderung im Vergleich zum Trimer Down festzustellen. Das spricht dafür,

Tabelle 4.85: Vergleich der Orbitalcharaktere für die Lonepairs am Te-Atom des Zentralmoleküls im Trimer Up und im Trimer Down der Ethylverbindung.

		Trimer Up	Trimer Down
LP 1	Anteil s [%]	91.36	81.87
	Anteil p [%]	8.62	18.11
	Energie [a.u.]	-0.66121	-0.60178
LP 2	Anteil s [%]	0	9.46
	Anteil p [%]	99.98	90.47
	Energie [a.u.]	-0.23817	-0.25882

dass sich an der Art der Wechselwirkung nicht viel verändert, wenn die Interaktion beidseitig stattfindet.

Tabelle 4.86: Verschiedene Ergebnisse aus der NBO-Rechnung am Trimer Up der Ethylverbindung. Betrachtet werden die Molekülladung, die Besetzungszahlen wichtiger Orbitale und die Stabilisierungsenergien deren Wechselwirkungen.

NBO TeBi ₂ Et ₄ Trimer Up (Kristall)	
Gesamtladung Molekül (extern) [a.u]	-0.112
Gesamtladung Molekül (zentral) [a.u]	0.224
Orbitalbesetzung Lonepair 1 Te (zentral)	1.958
Orbitalbesetzung Lonepair 2 Te (zentral)	1.768
Orbitalbesetzung Antibindung Bi-Te (extern)	0.136
Orbitalbesetzung Antibindung Bi-C (extern)	0.053/0.048
Stabilisierungsenergien E(2)	[kcal/mol]
Lonepair 1 Te (zentral) - Antibindung Bi-Te (extern)	6.12
Lonepair 2 Te (zentral) - Antibindung Bi-Te (extern)	15.67
Lonepair 2 Te (zentral) - Antibindung Bi-C (extern)	0.82/0.69

Aufgrund der großen Ähnlichkeit der Ladungssituation wird auf eine genaue Ausführung wie beim Trimer Down verzichtet. Generell gilt auch für das Trimer Up, dass die Stabilisierungsenergien im Vergleich zu denen der Modellverbindung größer ausfallen, was auf den elektronischen Einfluss der Ethylreste zurückzuführen ist. In Tabelle 4.87 werden weitere Interaktionen im Trimer Up und die entsprechenden Orbitalbesetzungen dargestellt.

Tabelle 4.87: Weitere Orbitalbesetzungen und Stabilisierungsenergien aus der NBO-Analyse des Trimer Up der Ethylverbindung.

NBO TeBi ₂ Et ₄ Trimer Up (Kristall)	
Orbitalbesetzungen	
Bindung Bi-Te (zentral)	1.978
Bindung Bi-C (zentral)	1.978/1.975
Antibindung C-H (zentral)	0.010
Lonepair Bi (extern)	1.986
Antibindung Bi-Te (zentral)	0.030
Stabilisierungsenergien E(2)	
[kcal/mol]	
Bindung Bi-Te (zentral) - Antibindung C-H (zentral)	0.73/0.60
Bindung Bi-Te (zentral) - Antibindung Bi-C (zentral)	0.81
Bindung Bi-C(1) (zentral) - Antibindung C-H (zentral)	2.67
Bindung Bi-C(2) (zentral) - Antibindung C-H (zentral)	2.45/0.59
Lonepair Bi (extern) - Antibindung Bi-Te (zentral)	0.23

Im Zentralkmolekül ist auch hier eine Übertragung von Elektronendichte aus der Bi-Te-Bindung sowie der Bi-C-Bindung in andere Orbitale zu verzeichnen. Die Bi-Te-Bindung überträgt Elektronendichte in die antibindenden Orbitale der C-H-Bindungen und der Bi-C-Bindungen, während die Bi-C-Bindung hauptsächlich die antibindenden Orbitale der C-H-Bindungen ansteuert. Die externen Bi-Atome, die auf das Zentralkmolekül gerichtet sind, übertragen auch beim Trimer Up Elektronendichte über ihr Lonepair in die antibindenden Orbitale der Bi-Te-Bindung am Zentralkmolekül. Auch hier liefert dieser Effekt keine nennenswerte Stabilisierungsenergie und hat auch keine große Orbitalbesetzung der Bi-Te-Antibindung zur Folge.

An dieser Stelle kann die erste Bewertung der Ergebnisse vorgenommen werden. Die Daten für die Ethylverbindung belegen, dass es von der Art der auftretenden Hauptinteraktionen keinen größeren Unterschied zu unserem Modellsystem TeBi₂H₄ gibt. Die DFT-SAPT-Rechnungen zeigen, dass die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Molekülen in beiden Systemen (Ethyl und Hydrid) hauptsächlich elektrostatischer Natur sind, wobei die Dispersionswechselwirkungen ebenfalls einen großen Anteil ausmachen. Für die Ethylverbindung ist dieser Anteil erhöht, was auf die zusätzlichen Dispersionswechselwirkungen der Ethylgruppen zurückzuführen ist. Die größten repulsiven Wechselwirkungen bildet die Austauschenergie (auch als sterische Abstoßung zu deuten), während der Induktionsbeitrag zwar immer noch repulsiv ist, allerdings vergleichsweise klein ausfällt. Diese Beobachtungen sind sowohl im Modellsystem als auch bei der Ethylverbindung gültig. Die NBO-Analysen bestätigen ebenfalls die Gültigkeit des Modellsystems, da die auftretenden Interaktionen, die den größten Energiegewinn liefern, in beiden Systemen vorliegen. Für die Ethylverbindung kommen lediglich schwächere Interaktionen durch die Anwesenheit der C-H-Bindungen dazu.

Bei der Ethylverbindung wurde zusätzlich zu den Rechnungen an den Trimeren eine NBO-Analyse des Pentamers durchgeführt. Die Betrachtung der Ergebnisse wird an dieser Stelle allerdings auf die wichtigsten Beobachtungen fokussiert.

Tabelle 4.88 zeigt die relevanten Interaktionen und Orbitalbesetzungszahlen für das Pentamer der Ethylverbindung TeBi_2Et_4 . Die Gesamtladungen der externen Moleküle zeigen nur leichte Veränderungen im Vergleich zu denen der Trimere. Die oberen Moleküle sind etwas stärker negativ und die unteren Moleküle etwas stärker positiv geladen, liegen aber im gleichen Wertebereich. Die Gesamtladung des Zentralmoleküls ist dabei deutlich interessanter, da diese fast Null beträgt. Der Grund dafür ist das Vorliegen von beiden Effekten der Trimere: Eine elektronenschiebende und eine elektronenziehende Interaktion mit den umliegenden Molekülen. Das hat zur Folge, dass die Orbitalbesetzungen beim Zentralmolekül ebenfalls extremere Werte aufweisen als in den Trimerstrukturen. Die Lonepairs am Te-Atom sind noch etwas weniger besetzt und die antibindenden Orbitale der Bi-Te-Bindung wiederum etwas mehr. Das spiegelt sich natürlich auch in den Besetzungszahlen der externen Moleküle wider. Die Lonepairs der Te-Atome der unteren Moleküle sind etwas weniger besetzt als im Trimer Down und die antibindenden Orbitale der Bi-Te-Bindung in den oberen Molekülen etwas mehr besetzt als im Trimer Up. Durch die größere Übertragung an Elektronendichte fallen die Stabilisierungsenergien ebenfalls größer aus als bei den Trimeren. Ein möglicher Grund könnte die fast erreichte Ladungsneutralität des Zentralmoleküls sein.

Tabelle 4.88: Verschiedene Ergebnisse aus der NBO-Rechnung am Pentamer der Ethylverbindung. Betrachtet werden die Molekülladung, die Besetzungszahlen wichtiger Orbitale und die Stabilisierungsenergien deren Wechselwirkungen.

NBO TeBi_2Et_4 Pentamer (Kristall)	
Gesamtladung Molekül (extern, oben) [a.u.]	-0.140
Gesamtladung Molekül (extern, unten) [a.u.]	0.161
Gesamtladung Molekül (zentral) [a.u.]	-0.041
Orbitalbesetzung Lonepair 1 Te (zentral)	1.946
Orbitalbesetzung Lonepair 2 Te (zentral)	1.727
Orbitalbesetzung Antibindung Bi-Te (zentral)	0.175
Orbitalbesetzung Bindung Bi-Te (zentral)	1.972
Orbitalbesetzung Lonepair 1 Te (extern, unten)	1.991
Orbitalbesetzung Lonepair 2 Te (extern, unten)	1.812
Orbitalbesetzung Antibindung Bi-Te (extern, oben)	0.158
Stabilisierungsenergien $E(2)$	[kcal/mol]
Lonepair 1 Te (zentral) - Antibindung Bi-Te (extern, oben)	6.55
Lonepair 2 Te (zentral) - Antibindung Bi-Te (extern, oben)	17.69
Lonepair 1 Te (extern, unten) - Antibindung Bi-Te (zentral)	3.76
Lonepair 2 Te (extern, unten) - Antibindung Bi-Te (zentral)	28.39

Nach der Klärung der Art der Wechselwirkungen, die zwischen dem Zentralkmolekül und den externen Molekülen stattfinden, bleibt nun noch die Charakterisierung der Wechselwirkungen zwischen den externen Molekülen. Diese wird durch DFT-SAPT-Analysen erreicht, die für die einzelnen Molekülpaare durchgeführt wurden. Die vier resultierenden Molekülpaare werden in Abbildung 4.75 dargestellt. Dabei ist anzumerken, dass Anordnung Up-Down 1 einen Te-Te-Abstand von 10.308 Å aufweist und beide Moleküle verschoben und zueinander um 180° gedreht sind, während Anordnung Up-Down 2 einen Te-Te-Abstand von 9.960 Å aufweist und beide Moleküle sich nur durch eine Translation unterscheiden.

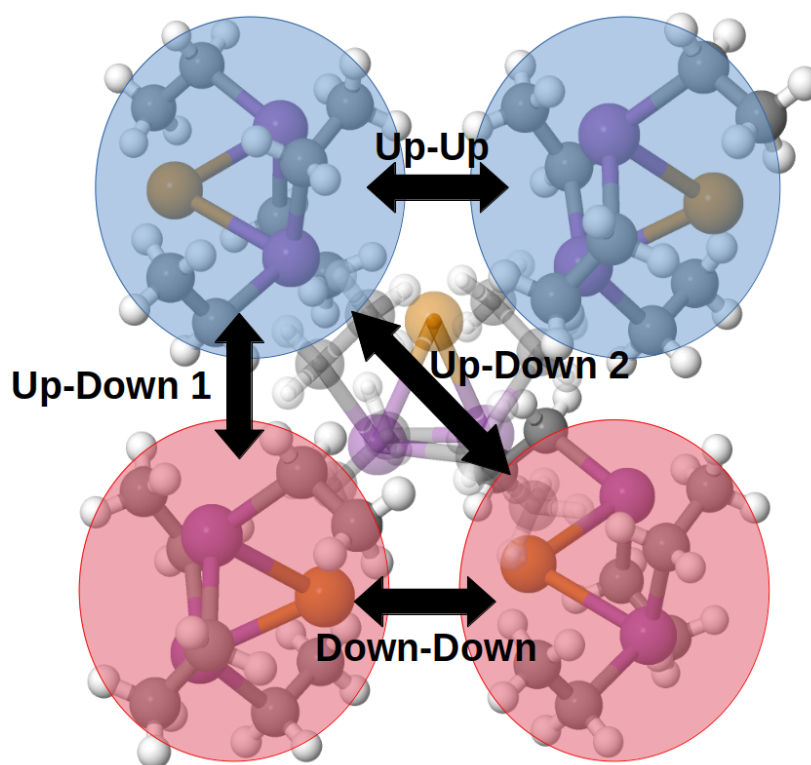


Abbildung 4.75: Graphische Unterstützung zur Erläuterung verschiedener Molekülpaare der durchgeführten DFT-SAPT-Analysen für die externen Moleküle.

Tabelle 4.89 zeigt die Ergebnisse der genannten DFT-SAPT-Rechnungen zu den Interaktionen der externen Moleküle im Pentamer der Ethylverbindung. Da dieses Pentamer einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur darstellt, sind die berechneten Wechselwirkungsenergien repräsentativ für die Interaktionen im Kristall. Für alle Rechnungen fällt direkt auf, dass die Energien deutlich kleiner sind als für die entsprechenden Moleküle mit dem Zentralkmolekül, was bei der deutlich größeren Distanz eine zu erwartende Konsequenz ist. Die Erläuterung der einzelnen Wechselwirkungen erfolgt bei den entsprechenden Darstellungen der Energien (vgl. Abbildungen 4.76 bis 4.79).

Tabelle 4.89: Ergebnisse der DFT-SAPT-Rechnungen zu den Interaktionen zwischen verschiedenen externen Molekülen im Pentamer der Ethylverbindung.

DFT-SAPT TeBi_2Et_4	Up-Up [kcal/mol]	Down-Down [kcal/mol]	Up-Down 1 [kcal/mol]	Up-Down 2 [kcal/mol]
$E_{pol}^{(1)}$	-0.135	-0.040	-0.698	-0.015
$E_{exch}^{(1)}$	1.003	0.341	1.733	0.009
$E_{ind}^{(2)}$	-0.205	-0.073	-0.398	-0.010
$E_{ind-exch}^{(2)}$	0.179	0.055	0.371	0.002
$E_{disp}^{(2)}$	-2.130	-1.265	-2.641	-0.472
$E_{disp-exch}^{(2)}$	0.137	0.053	0.236	0.003
δHF	-0.030	-0.012	-0.100	0.006
$E_{tot}^{(1)}$	0.867	0.300	1.034	-0.006
$E_{tot}^{(2)}$	-2.021	-1.230	-2.431	-0.478
$E_{tot} = E_{tot}^{(1)} + E_{tot}^{(2)} + \delta HF$	-1.183	-0.942	-1.496	-0.478

Die zusammenfassenden Darstellungen der DFT-SAPT-Energien verdeutlichen auf den ersten Blick eine wichtige Information: Die attraktiven Gesamtwechselwirkungen zwischen den externen Molekülen werden in allen vier Fällen fast ausschließlich durch Dispersionswechselwirkungen dominiert. Bis auf Anordnung Up-Down 1 zeigt keine der Geometrien signifikante elektrostatische oder induktive Wechselwirkungen. Bei Anordnung Up-Down 1 ist der leicht vergrößerte Anteil der elektrostatischen Wechselwirkungen durch die relative Anordnung der Moleküle zueinander zu erklären. Durch die verdrehte Geometrie stehen sich zwei der Ethylgruppen an den Bi-Atomen gegenüber und können so miteinander interagieren. Das erklärt sowohl die stärkeren attraktiven elektrostatischen Wechselwirkungen durch C-H-Anziehung als auch die größere sterische Abstoßung der sich näher kommenden Atome. Die Anordnung Up-Up besitzt die zweitgrößte sterische Abstoßung, welche ebenfalls durch die Stellung der Ethylgruppen erklärt werden kann. Bei dieser Geometrie stehen die Ethylgruppen ebenfalls einander zugewandt im Raum. Die stärksten Dispersionswechselwirkungen sind auch bei den Anordnungen Up-Down 1 und Up-Up zu finden, was darauf schließen lässt, dass der Großteil dieser Interaktion durch die Ethylgruppen entsteht. Dies deckt sich gut mit der allgemein bekannten Aussage, dass bereits Ethylgruppen signifikante intermolekulare Dispersionswechselwirkungen ausbilden. Gegen einen Anteil der schweren Bi- und Te-Atome an der Dispersion spricht der recht große Abstand der entsprechenden Atome zueinander. In allen Fällen ist der Induktionsbeitrag zu vernachlässigen, da die einzelnen Terme sich fast vollständig zu Null summieren. An dieser Stelle ist allerdings zu vermerken, dass die Induktionsbeiträge der vier Anordnungen alle attraktiver Natur sind.

Abschließend noch einmal eine zusammenfassende Bemerkung: Die Einbettung eines Monomers des TeBi_2Et_4 in ein Pentamer, welches der Kristallstruktur entspricht, führt zu einer Veränderung der Strukturparameter dieser Zentraleinheit. Diese Strukturparameter entsprechen den experimentellen Beobachtungen deutlich besser als die zugehörigen Werte für das isolierte Monomer. Die äußeren Moleküle im betrachteten Pentamer üben ebenfalls attraktive Wechselwirkungen aufeinander aus. Diese sind allerdings vergleichsweise schwach und fast ausschließlich von Dispersion getrieben.

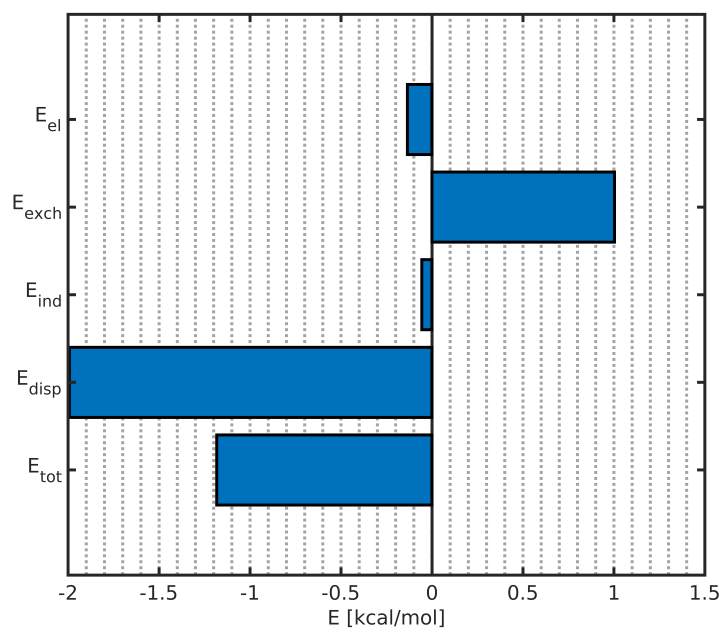


Abbildung 4.76: DFT-SAPT-Beiträge zur Interaktion zwischen den beiden oberen Molekülen des Pentamers der Ethylverbindung (Up-Up).

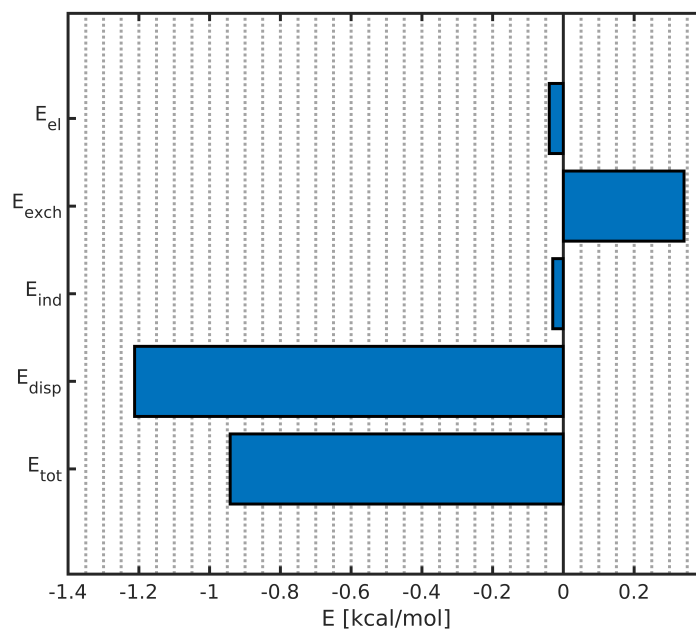


Abbildung 4.77: DFT-SAPT-Beiträge zur Interaktion zwischen den beiden unteren Molekülen des Pentamers der Ethylverbindung (Down-Down).

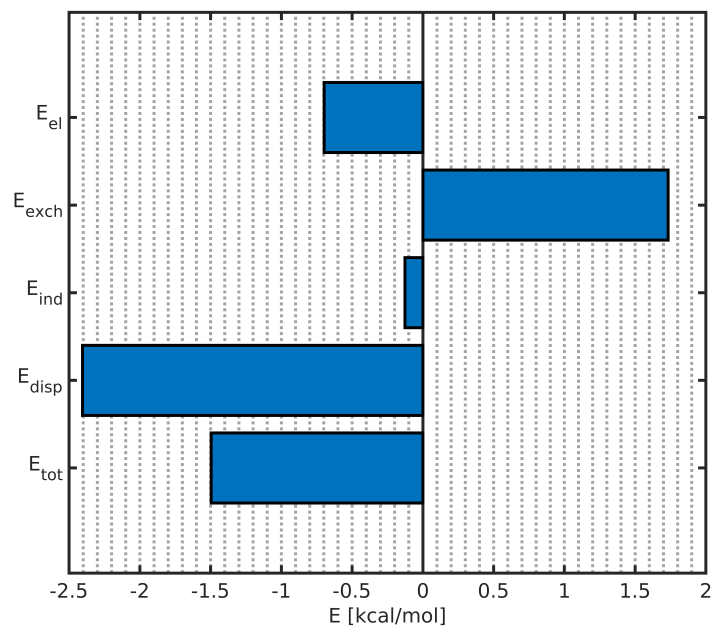


Abbildung 4.78: DFT-SAPT-Beiträge zur Interaktion zwischen einem oberen und einem unteren Molekül des Pentamers der Ethylverbindung (Up-Down 1).

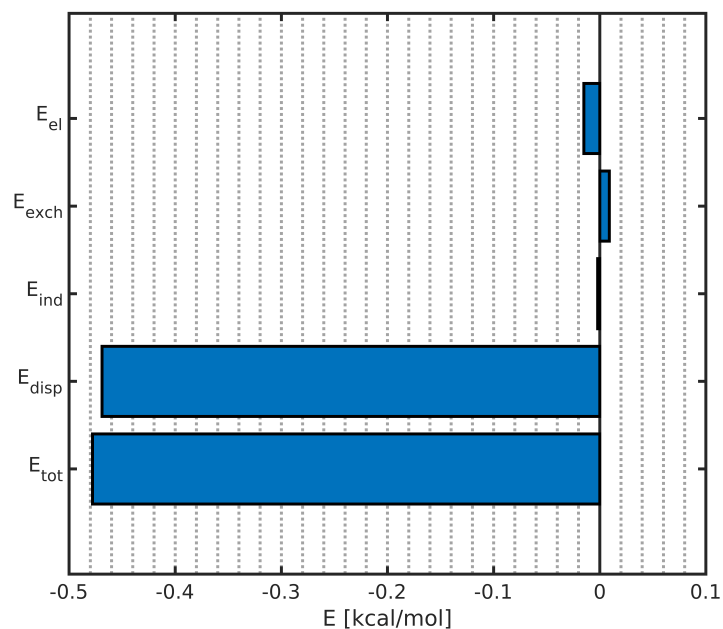


Abbildung 4.79: DFT-SAPT-Beiträge zur Interaktion zwischen einem oberen und einem unteren Molekül des Pentamers der Ethylverbindung (Up-Down 2).

4.2 Untersuchung der C_6 Koeffizienten diverser Metalle mit vollbesetzter d-Schale

Grundlage für die Betrachtungen, die im Folgenden stattfinden, ist die von Grimme et al. publizierte Dispersionskorrektur D3^[91]. Diese wurde für einen Teil der berechneten C_6 -Koeffizienten als Vorlage zur Bildung der zu berechnenden Strukturen genommen. Das diente gleichzeitig als Referenz für die Wahl des verwendeten Funktionals sowie des verwendeten Basissatzes. Ziel der Untersuchung ist die Zerlegung der C_6 -Koeffizienten verschiedener Elemente in Terme, die den Einfluss der Kernelektronen, der Valenzelektronen und der Elektronen der äußeren d-Schale angeben. Die vorausgegangenen Untersuchungen zur Beteiligung der d-Elektronen der Bi-, Te-, Se- und Si-Atome innerhalb der beschriebenen Hakenverbindungen gaben den Anlass, diesen Einfluss genauer zu analysieren und auf mehr Elemente auszudehnen. An dieser Stelle sei erwähnt, dass es sich bei den im Folgenden untersuchten Elementen sowohl um Metalle als auch um Halbmetalle handelt, hier jedoch der Einfachheit halber und zum Beschreiben der generellen Vorgehensweise beide Spezies als Metalle bezeichnet werden.

Periodic Table of the Elements

1 1IA H Hydrogen 1.008	2 IIA He Helium 4.003											13 IIIA Al Aluminium 26.982	14 IVA Si Silicon 28.086	15 VA P Phosphorus 30.974	16 VIA S Sulfur 32.065	17 VIIA Cl Chlorine 35.453	18 VIIIA Ar Argon 39.948
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	3 IIIB Sc Scandium 44.956	4 IVB Ti Titanium 47.88	5 VB V Vanadium 50.942	6 VIB Cr Chromium 51.996	7 VIIB Mn Manganese 54.938	8 VIII Fe Iron 55.845	9 VIII Co Cobalt 58.933	10 VIII Ni Nickel 58.693	11 IB Cu Copper 63.546	12 IIB Zn Zinc 65.39	13 Ga Gallium 69.723	14 Ge Germanium 72.61	15 As Arsenic 74.922	16 Se Selenium 78.96	17 Br Bromine 79.904	18 Kr Krypton 84.80
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 84.80
37 Rb Rubidium 84.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.71	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.905	54 Xe Xenon 131.29
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 Lanthanide Series	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.85	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium 209	85 At Astatine 209	86 Rn Radon 222.018
87 Fr Francium 223.021	88 Ra Radium 226.025	89-103 Actinide Series	104 Rf Rutherfordium 261	105 Db Dubnium 262	106 Sg Seaborgium 266	107 Bh Bohrium 264	108 Hs Hassium 269	109 Mt Meitnerium 268	110 Ds Darmstadtium 269	111 Rg Roentgenium 272	112 Cn Copernicium 277	113 Uut Ununtrium unknown	114 Fl Flerovium 289	115 Uup Ununpentium unknown	116 Lv Livermorium 293	117 Uus Ununseptium unknown	118 Uuo Ununoctium unknown
67 La Lanthanum 138.905	68 Ce Cerium 140.115	69 Pr Praseodymium 140.908	70 Nd Neodymium 144.24	71 Pm Promethium 144.913	72 Sm Samarium 150.36	73 Eu Europium 151.966	74 Gd Gadolinium 157.25	75 Tb Terbium 158.925	76 Dy Dysprosium 162.50	77 Ho Holmium 164.930	78 Er Erbium 167.26	79 Tm Thulium 168.934	80 Yb Ytterbium 173.04	81 Lu Lutetium 174.967			
89 Ac Actinium 227.028	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium 237.048	94 Pu Plutonium 244.064	95 Am Americium 243.061	96 Cm Curium 247.070	97 Bk Berkelium 247.070	98 Cf Californium 251.080	99 Es Einsteinium 254	100 Fm Fermium 257.095	101 Md Mendelevium 258.1	102 No Nobelium 259.101	103 Lr Lawrencium 262			

Abbildung 4.80: Darstellung der untersuchten Elemente im Periodensystem.

Für ausgewählte Elemente der Gruppen 11, 12, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems (vgl. Abbildung 4.80^[119]) wurden die Dipolpolarisierbarkeiten bei imaginären Frequenzen sowie die daraus abgeleiteten C_6 -Koeffizienten berechnet. Dies wurde zum einen für isolierte Metallatome und zum anderen für entsprechende Metallhydride durchgeführt. Die isolierten Metallatome wurden nach den Hund'schen Regeln^[120] besetzt, da viele der Atome ungepaarte Elektronen aufweisen. Werte für Polarisierbarkeiten, die in diesem Zusammenhang genannt werden, sind von daher immer die gemittelten isotropen Polarisierbarkeiten. Die entsprechenden Metallhydride der einzelnen Atome wurden nach der 18-Elektronen-Regel^[121]^[122] gebildet. Die Optimierung der Strukturen erfolgte über das Programm Turbomole. Hierzu wurden DFT-Rechnungen mit dem Funktional PBE0 und dem Basissatz def2-QZVP durchgeführt. Die zugrundeliegenden Startstrukturen wurden nach chemischer Intuition erstellt. Vorausgegangene Optimierungen mit einer def2-TZVPP-Basis erlaubten die Verwendung von Symmetrie für die def2-QZVP-Rechnungen. Die entsprechenden Bindungsschemata sind in Tabelle 4.90 aufgeführt.

Tabelle 4.90: Erklärung der Bindungsschemen nach der 18 Elektronen Regel für die Hydride und die Anteile der Dipolpolarisierbarkeit von H_2 der von den Dipolpolarisierbarkeiten der Hydride abgezogen wird, um die der reinen Metalle anzunähern.

Gruppe	Bindungsschema	Subtrahierter Anteil H_2
11	MH	$0.5 \cdot H_2$
12	MH_2	$1 \cdot H_2$
13	MH_3	$1.5 \cdot H_2$
14	MH_4	$2 \cdot H_2$
15	MH_3	$1.5 \cdot H_2$
16	MH_2	$1 \cdot H_2$

Zur Bildung der Dipolpolarisierbarkeiten für die reinen Elemente aus den Metallhydriden wurde ebenfalls die zuvor erwähnte Arbeit zur D3-Korrektur von Grimme et al. als Vorlage genommen. Hierzu wurde die Dipolpolarisierbarkeit von H_2 berechnet und dann anteilmäßig von den entsprechenden Dipolpolarisierbarkeiten der Metallhydride abgezogen (vgl. Tabelle 4.90). Als Erweiterung des Modells von Grimme et al. wurden zusätzlich noch die Dipolpolarisierbarkeiten von zweierlei Kationen der Metallatome berechnet. Die Kationen wurden dabei so gewählt, dass die Atome zunächst ihre Valenzelektronen verlieren und somit nur noch eine voll besetzte d-Schale übrig bleibt und anschließend ihre gesamten d-Elektronen verlieren. Die verwendeten Kationen-Spezies sind im Folgenden kurz dargestellt (vgl. Tabelle 4.91).

Tabelle 4.91: Erläuterung der verwendeten Kationen für die einzelnen Gruppen, die die Elemente ohne Valenz-Elektronen und ohne d-Elektronen der äußeren Schale nähern sollen.

Gruppe	Kationen Valenzschale Kat(val)	Kationen Valenz- + d-Schale Kat(val+d)
11	1+	11+
12	2+	12+
13	3+	13+
14	4+	14+
15	5+	15+
16	6+	16+

Durch die Wahl der Kationen kann im nächsten Schritt eine Aufspaltung des C_6 -Koeffizienten als Näherung durchgeführt werden. Der C_6 -Koeffizient ist nach vereinfachter Casimir-Polder Formel^[56]:

$$C_{6,AB}^{CP} = \frac{3}{\pi} \int_0^{-\infty} \alpha_A(i\omega) \cdot \alpha_B(i\omega) d\omega \quad (4.4)$$

Wir nehmen an, dass die entsprechenden Dipolpolarisierbarkeiten α_A und α_B für unsere Zwecke identisch sind, da wir hier nur die Interaktion zwischen gleichen Atomen (bzw. Ionen) betrachten werden. Diese Dipolpolarisierbarkeiten sollen nun in Anteile des Kerns, der d-Schale und der Valenzschale aufgespalten werden. Dazu gelten folgende Annahmen:

$$\alpha_M = \alpha_{core} + \alpha_d + \alpha_{val} \quad (4.5)$$

$$\alpha_{core} = \alpha_{MKat(val+d)} \quad (4.6)$$

$$\alpha_d = \alpha_{MKat(val)} - \alpha_{MKat(val+d)} \quad (4.7)$$

$$\alpha_{val} = \alpha_M - \alpha_{MKat(val)} \quad (4.8)$$

Hierbei entsprechen α_{core} dem Anteil des Kerns an der Dipolpolarisierbarkeit, α_d dem Anteil der d-Schale und α_{val} dem Anteil der Valenzschale. Die Notation der Kationen ist der vorgestellten Notation aus Tabelle 4.91 nachempfunden. Die Formel für den C_6 -Koeffizienten wird nun modifiziert, indem Gleichung 4.5 in 4.4 eingesetzt wird. Gleichzeitig sei an dieser Stelle erwähnt, dass die obere Integrationsgrenze innerhalb unserer Rechnungen nur bis zur imaginären Frequenz $i\omega = 22$ durchgeführt wird. Der Grund dafür ist, dass die entsprechenden Werte für die betrachteten Elemente ab da nah genug an 0 liegen.

$$C_{6,AB}^{CP} = \frac{3}{\pi} \int_0^{i\omega} (\alpha_{core} + \alpha_d + \alpha_{val}) \cdot (\alpha_{core} + \alpha_d + \alpha_{val}) d\omega \quad (4.9)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{3}{\pi} \left(\int_0^{i\omega} \alpha_{core} \alpha_{core} + \int_0^{i\omega} \alpha_d \alpha_d + \int_0^{i\omega} \alpha_{val} \alpha_{val} \right. \\ &\quad \left. + 2 \cdot \int_0^{i\omega} \alpha_{core} \alpha_d + 2 \cdot \int_0^{i\omega} \alpha_{core} \alpha_{val} + 2 \cdot \int_0^{i\omega} \alpha_d \alpha_{val} \right) \quad (4.10) \end{aligned}$$

Die so erhaltene Gleichung 4.10 dient als Grundlage zur Berechnung der C_6 -Koeffizienten verschiedener Atome. Erhalten werden so 6 Terme, die den Koeffizienten in einzelne Anteile zerlegen. Für die Metallhydride wird im Gegensatz zu den Atomen als einziger Unterschied der Wert der Dipolpolarisierbarkeit des "neutralen" Atoms, wie weiter oben beschrieben, berechnet.

Die nächsten Seiten zeigen die Ergebnisse, die für die C_6 -Koeffizienten erhalten wurden. Hier sei noch einmal darauf hingewiesen, dass zur Berechnung der C_6 -Koeffizienten Paare aus gleichen Atomen verwendet wurden. Gleichzeitig wurden die Dipolpolarisierbarkeiten der Elemente auf zwei verschiedene Arten generiert. Die erste Methode war eine Rechnung an reinen Atomen, die nach den Hundschen Regeln besetzt und danach gegebenenfalls offenschalig berechnet wurden. Hier sind dann die gemittelten isotropen

Dipolpolarisierbarkeiten verwendet worden. Bei der zweiten Methode wurden Hydride nach der 18 Elektronen Regel aus den betrachteten Elementen gebildet. Von den Dipolpolarisierbarkeiten wurde dann entsprechend der Anzahl der Wasserstoffatome die Dipolpolarisierbarkeit eines Wasserstoffmoleküls abgezogen, so dass die Dipolpolarisierbarkeit der reinen Elemente abgeschätzt werden konnte. Dadurch wird der offenschalige Fall zwar umgangen, aber gleichzeitig eine andere Näherung eingeführt. Die Werte für die Kationen wurden ausschließlich aus Rechnungen an einzelnen Elementen generiert, da die Kationen geschlossenschalig und kugelsymmetrisch berechnet werden konnten und somit keine Anisotropie bei den Polarisierbarkeiten vorlag.

4 Ergebnisse und Auswertung

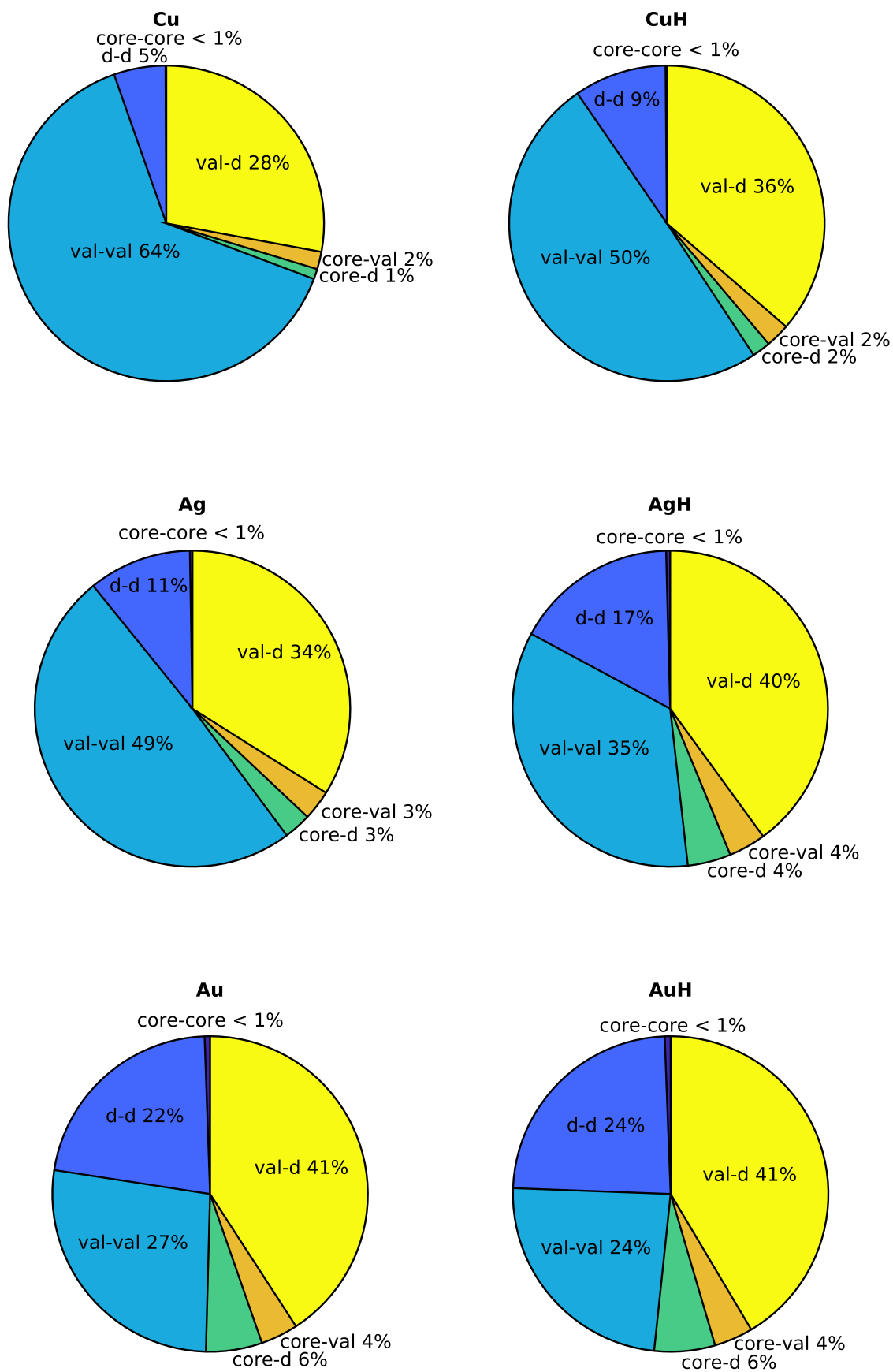


Abbildung 4.81: Anteile der verschiedenen Schalen am C_6 Koeffizienten für Elemente der Gruppe 11.

4.2 Untersuchung der C_6 Koeffizienten diverser Metalle mit vollbesetzter d-Schale

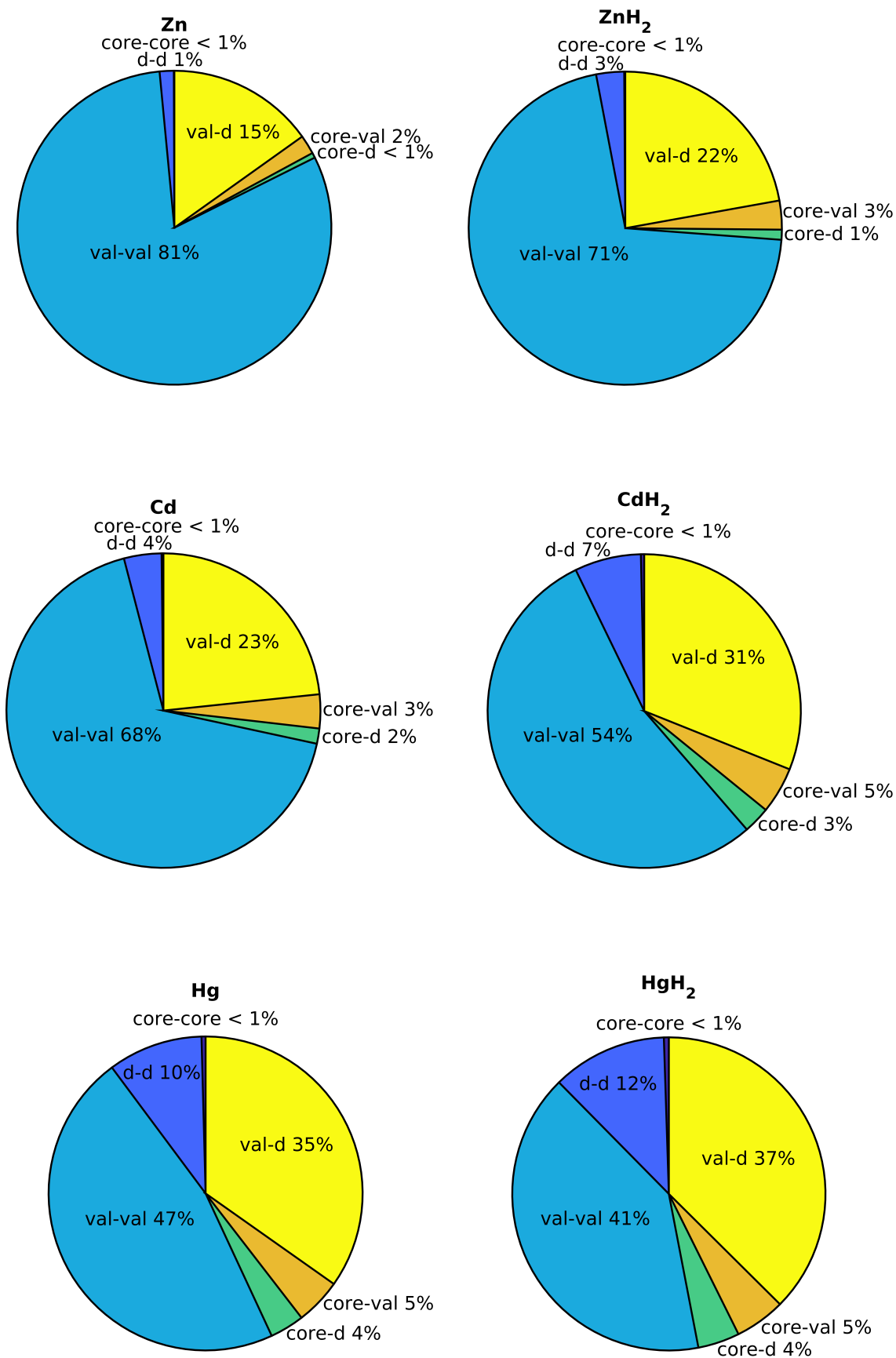


Abbildung 4.82: Anteile der verschiedenen Schalen am C_6 Koeffizienten für Elemente der Gruppe 12.

4 Ergebnisse und Auswertung

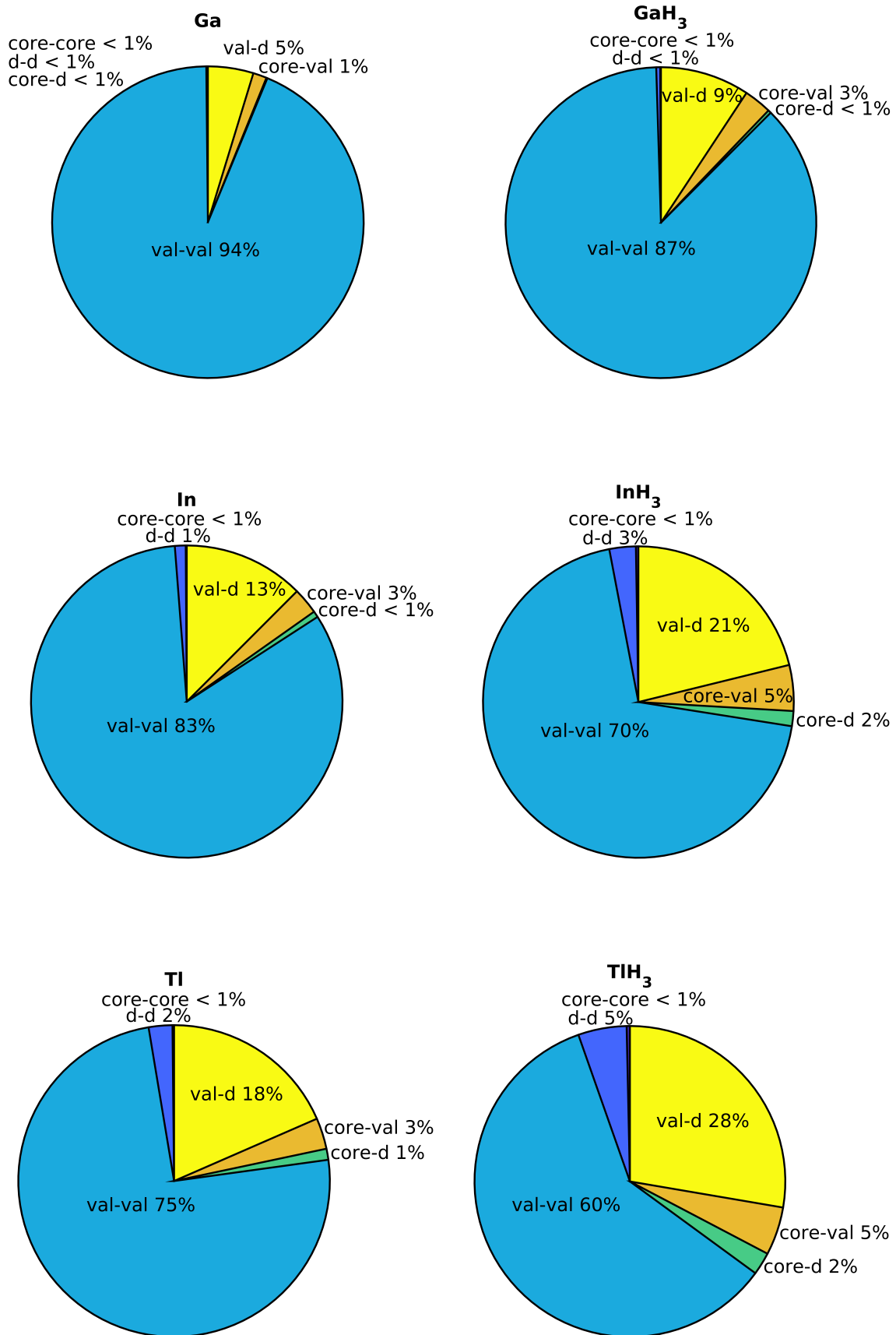


Abbildung 4.83: Anteile der verschiedenen Schalen am C_6 Koeffizienten für Elemente der Gruppe 13.

4.2 Untersuchung der C_6 Koeffizienten diverser Metalle mit vollbesetzter d-Schale

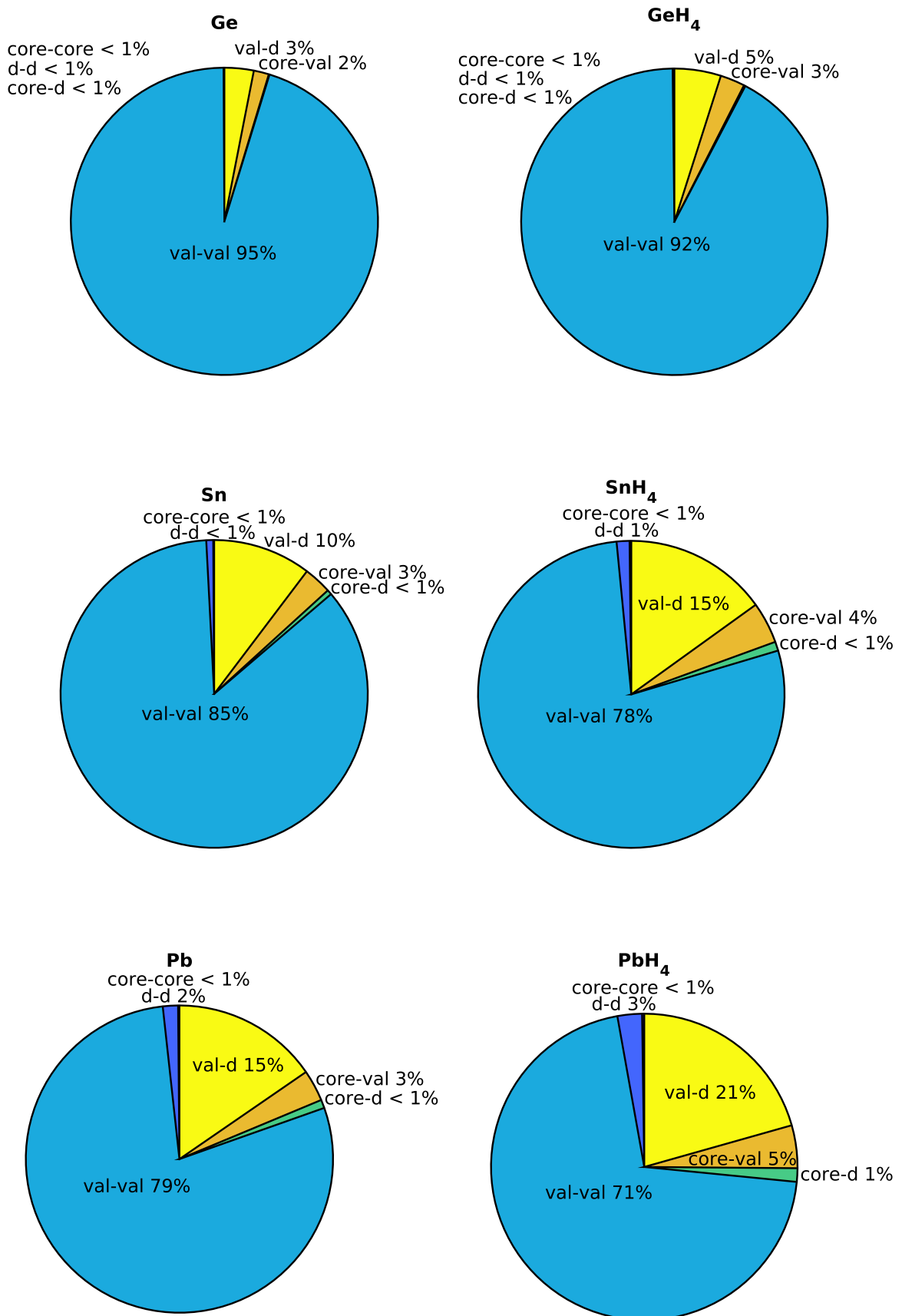


Abbildung 4.84: Anteile der verschiedenen Schalen am C_6 Koeffizienten für Elemente der Gruppe 14.

4 Ergebnisse und Auswertung

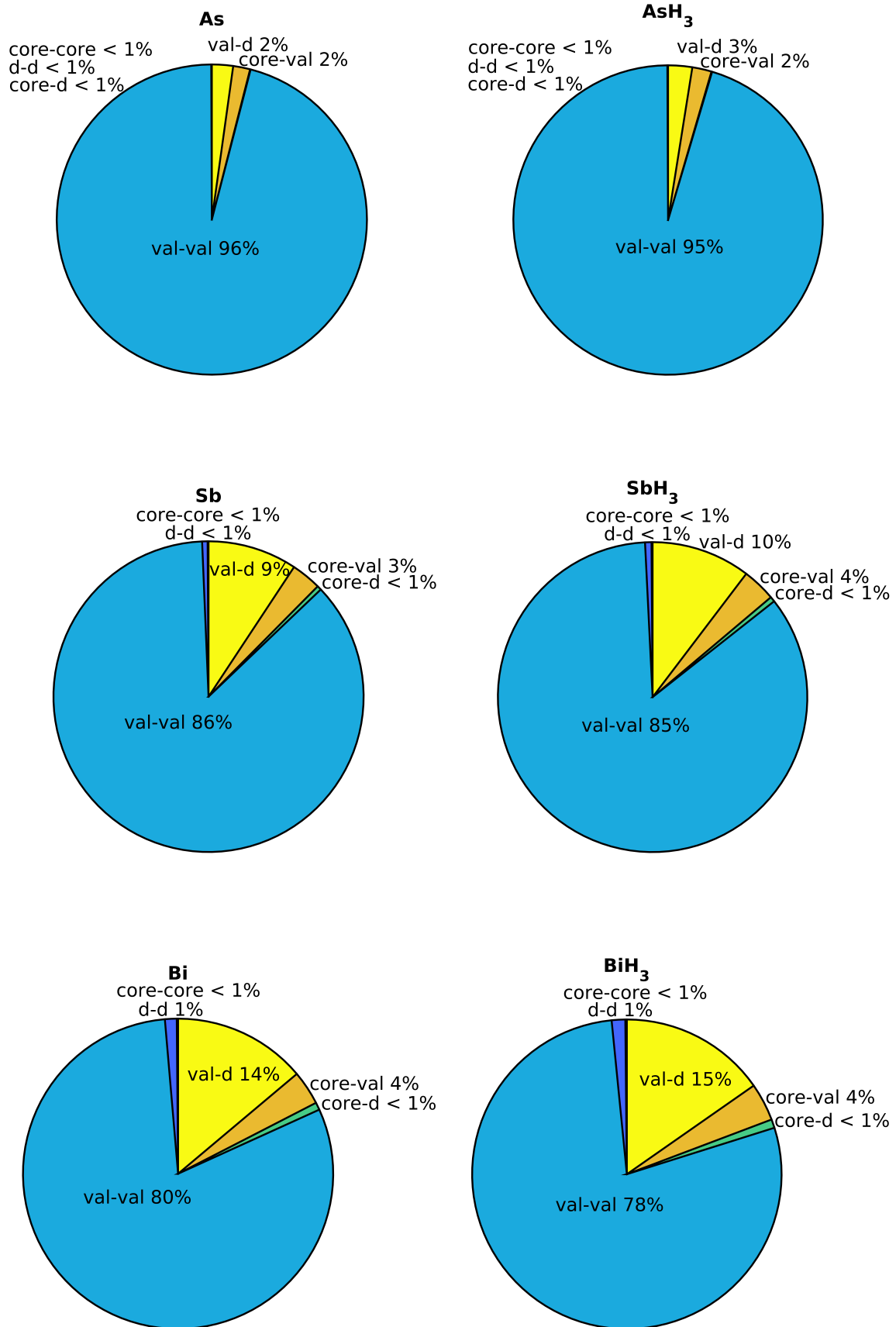


Abbildung 4.85: Anteile der verschiedenen Schalen am C_6 Koeffizienten für Elemente der Gruppe 15.

4.2 Untersuchung der C_6 Koeffizienten diverser Metalle mit vollbesetzter d-Schale

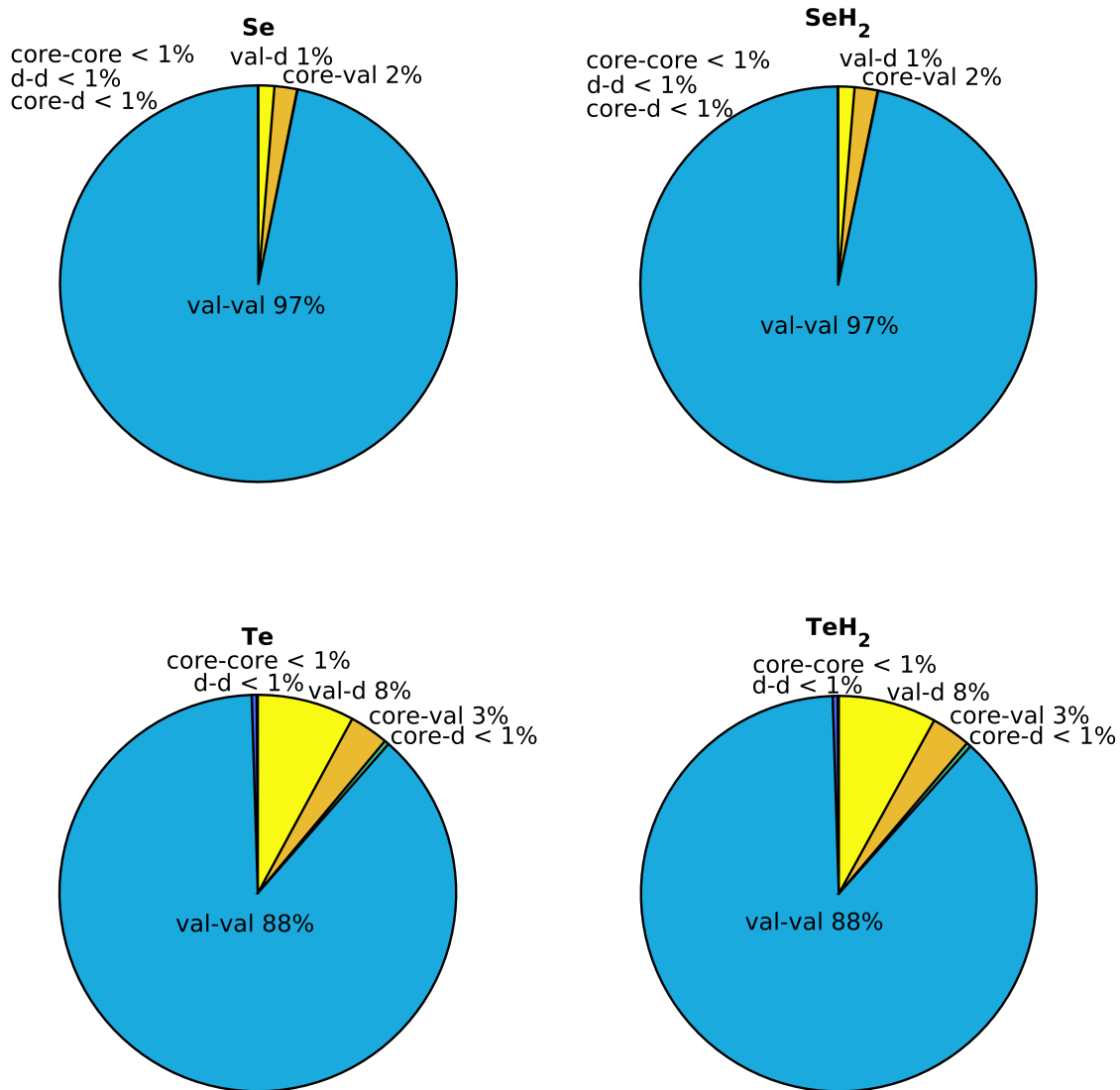


Abbildung 4.86: Anteile der verschiedenen Schalen am C_6 Koeffizienten für Elemente der Gruppe 16.

Zunächst ist als allgemeine Beobachtung festzuhalten, dass die C_6 -Koeffizienten der Elemente, die aus den Dipolpolarisierbarkeiten der entsprechenden Hydride gebildet wurden, in allen untersuchten Fällen kleiner sind als die C_6 -Koeffizienten aus den Dipolpolarisierbarkeiten der reinen Elemente (vgl. Abbildung 4.87). Für die Elemente der Gruppen 13 und 14 ist diese Differenz besonders groß. Neben dem Unterschied in den absoluten Zahlenwerten gibt es allerdings auch eine gute Übereinstimmung in der generellen Zusammensetzung der C_6 -Koeffizienten aus den Elementen und aus den Hydriden, wie aus den zuvor dargestellten Diagrammen abzulesen ist. Für die reinen Anteile am C_6 -Koeffizienten scheint es keinen großen Unterschied zu machen, ob die Dipolpolarisierbarkeiten der neutralen Elemente direkt oder über die entsprechenden Hydride berechnet wurde. In Abbildung 4.87 sind die absoluten C_6 -Koeffizienten für alle betrachteten Elemente dargestellt. Die dort vorliegenden Trends weisen einen Unterschied zwischen den Berechnungen der reinen Elemente und den Ergebnissen für die Hydride auf. Im Falle der reinen Elemente ist zwischen Haupt- und Nebengruppen ein klarer Unterschied zu erkennen. Für die Nebengruppen liegt der C_6 -Koeffizient des dritten Elements zwischen den beiden vorausgegangenen, während die C_6 -Koeffizienten innerhalb der Hauptgruppen nur zunehmen. Weiter ist zu erkennen, dass die Nebengruppenelemente, relativ zu ihrem direkten Nachbarn der nächsten Nebengruppe, von links nach rechts eine leichte Vergrößerung der C_6 -Koeffizienten zeigen. Die Hauptgruppenelemente weisen in diesem Zusammenhang eine deutliche Abnahme der C_6 -Koeffizienten entlang einer Periode auf. Für die C_6 -Koeffizienten aus den Hydriden der Elemente gibt es solche klaren Trends nicht. Hierbei gilt für alle Gruppen, dass die C_6 -Koeffizienten nach unten hin ansteigen. Für die Nebengruppen ist diesmal eine minimale Abnahme der C_6 -Koeffizienten entlang der Periode zu bemerken, während bei den Hauptgruppen (bis auf Gruppe 16) eine Zunahme der Koeffizienten entlang der Periode vorzuliegen scheint. Der generelle Verlauf der zunehmenden C_6 -Koeffizienten innerhalb einer Gruppe ist durch die erhöhte Polarisierbarkeit der Elemente mit sinkender effektiver Kernladung zu begründen. Entlang einer Periode nimmt die effektive Kernladung für Hauptgruppenelemente zu, weshalb hier eine Abnahme der Dipolpolarisierbarkeiten und damit auch der C_6 -Koeffizienten zu erwarten ist. Dieser Trend wird durch die Ergebnisse der Rechnungen für die reinen Elemente abgebildet. Im Falle der Ergebnisse aus den Rechnungen der Hydride ist eine Verschiebung von Atomladungen in Folge der unterschiedlichen Elektronegativitäten zwischen den Metallen und den Wasserstoffatomen zu erwarten. Das würde die Unterschiede in den Trends erklären.

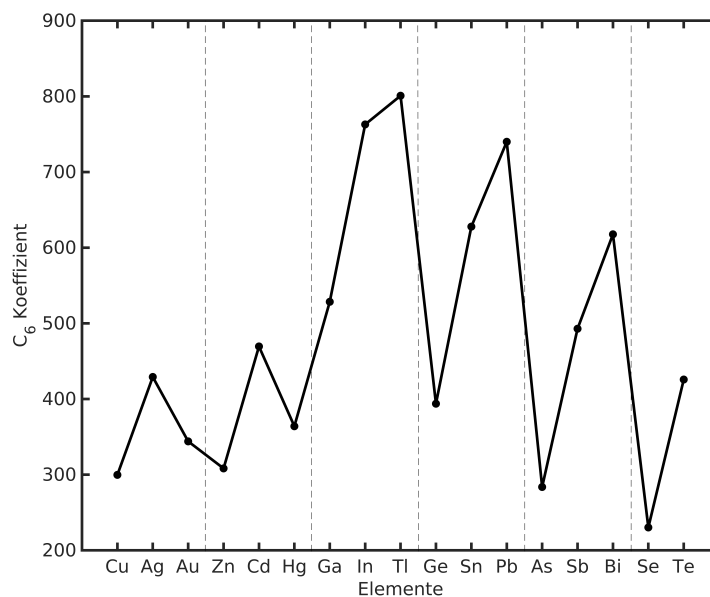
Nun wird die Auswertung der C_6 -Koeffizienten im Bezug auf die Anteile der unterschiedlichen Schalen vorgenommen. Die Ergebnisse der vorangegangenen Diagramme (4.81 bis 4.86) werden dazu verwendet. Die zugrundeliegenden genauen Zahlenwerte wurden ebenfalls in Form von Tabellen für die jeweiligen Gruppen bereitgestellt und sind im Anhang zu finden (siehe Tabellen 6.1 bis 6.6). An dieser Stelle ist es sinnvoll, die Auswertung für beide Methoden der Rechnungen (Element vs. Hydrid) gleich zu halten, da die Tendenzen übereinstimmen und lediglich kleinere Abweichungen in den Anteilen der einzelnen Schalen vorherrschen. Die Betrachtung der Diagramme 4.81 bis 4.86 und den entsprechenden Tabellen 6.1 bis 6.6 führt zu der allgemeinen Beobachtung, dass innerhalb einer Gruppe der Anteil des C_6 -Koeffizienten zwischen den Valenzschalen (val-val) stetig abnimmt. Dieser Anteil bleibt dennoch (mit Ausnahme der Gruppe 11) für alle Gruppen der größte Anteil am C_6 -Koeffizienten. Die Anteile der interatomaren Korrelation der Kernelektronen mit anderen Schalen (core-core,

core-val und core-d) spielen für die Betrachtungen nur eine untergeordnete Rolle, da die entsprechenden Werte im Vergleich recht klein ausfallen.

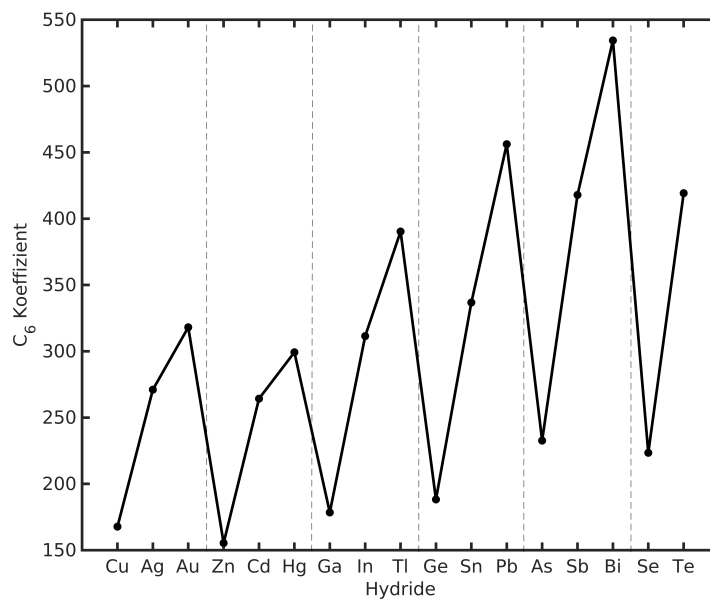
Diese Beobachtung entspricht den Erwartungen, da die Kernelektronen nicht für große Beteiligungen an C_6 -Koeffizienten bekannt sind. Lediglich zwei interessante Beobachtungen seien hier kurz vermerkt; Der core-val Anteil wird für alle Gruppen, mit Ausnahme von Gruppe 11, zu den schwereren Elementen hin der größte Anteil unter den Anteilen mit Kernbeteiligung. Das erschließt sich schnell, da die Valenzelektronen außen liegen und oft besser polarisiert werden können. Für Gruppe 11 wächst allerdings der core-d Anteil stärker für die schwereren Elemente, was auf die später noch erwähnte Bedeutung der d-Schale für diese Gruppe zurückzuführen ist. Den zweitgrößten Anteil am C_6 -Koeffizienten der betrachteten Elemente nimmt die Interaktion zwischen Valenz- und d-Schale (val-d) ein. Der Anteil dieser Interaktion wächst ebenfalls innerhalb einer Gruppe zu den schweren Elementen hin und nimmt im Fall der Gruppe 11 für Au sogar den größten Anteil ein. Auch hier stellt diese Beobachtung den besonderen Einfluss der d-Elektronen in Gruppe 11 heraus, da der Anteil der val-d Interaktion am C_6 -Koeffizienten in keiner anderen Gruppe so stark zunimmt. Wenig überraschend ist unter diesem Gesichtspunkt der große Anstieg des Anteils der d-d Interaktion am C_6 -Koeffizienten für Gruppe 11 im Vergleich zu den anderen Gruppen. Für die anderen Gruppen erhöht sich der Anteil der d-d Interaktion am C_6 -Koeffizienten für schwerere Atome innerhalb der Gruppe zwar auch, allerdings weniger stark.

In Abbildung 4.88^[119] werden noch einmal zwei wichtige Tendenzen für die Hauptgruppen dargestellt. Diese betreffen den Anteil der d-Elektronen am C_6 -Koeffizienten. Innerhalb der Perioden nimmt der Anteil der Schalen mit d-Beteiligung an den C_6 -Koeffizienten ab, während er innerhalb einer Gruppe zu schweren Elementen hin zunimmt.

Zusammenfassend sei an dieser Stelle erwähnt, dass für die Gruppen 12 bis 16 eine zu erwartende Tendenz für die Beiträge zu den C_6 -Koeffizienten beobachtet werden konnte. Den größten Anteil machen die val-val Interaktionen aus, während an der zweitgrößten Interaktion val-d ebenfalls die Valenzelektronen beteiligt sind. Die anderen Anteile spielen nur eine geringe Rolle für die Zusammensetzung des C_6 -Koeffizienten. Für Gruppe 11 ist diese Beobachtung allerdings nicht zutreffend, da hier der Einfluss der d-Elektronen deutlich stärker ist und die Anteile val-d und d-d für die Elemente Ag und Au einen immensen Beitrag zum C_6 -Koeffizienten liefern.



(a)



(b)

Abbildung 4.87: Visualisierung der absoluten C₆ Koeffizienten der untersuchten Elemente. Oben aus den reinen Elementen, unten aus den Hydriden.

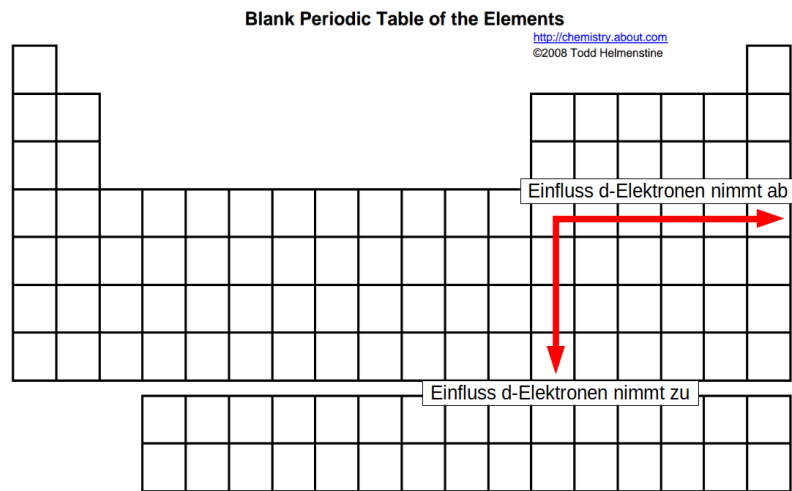


Abbildung 4.88: Verdeutlichung der Tendenz bezüglich des Anteils der d-Elektronen am C_6 Koeffizienten innerhalb der Hauptgruppen.

5 Fazit

An dieser Stelle folgt eine kurze Zusammenfassung der relevantesten Ergebnisse des vorausgegangenen Kapitels. Auch hier wird die Unterteilung zwischen den beiden Themengebieten vorgenommen.

Bei den quantenchemischen Berechnungen der Monomereinheit des Modellsystems TeBi_2H_4 stellte sich heraus, dass die zugrundeliegende Kristallstruktur des TeBi_2Et_4 nicht korrekt beschrieben wird, wenn ausschließlich eine Monomereinheit betrachtet wird. Das gilt sowohl für das Monomer des als Modell benutzten Hydridsystems TeBi_2H_4 als auch für das entsprechende Monomer der Ethylverbindung TeBi_2Et_4 selber. In beiden Fällen fallen die berechneten Bi-Te-Bi-Bindungswinkel zu groß aus während der Bi-Te-Bindungsabstand zu kurz ist. Die Berechnung der entsprechenden Trimer- und Pentamerstrukturen zeigt eine Veränderung der Strukturparameter am Zentralmolekül in Richtung der Kristallstruktur. Für das Trimer Down ergibt sich ein deutlich kleinerer Winkel als im Monomer. Dieser ist sogar kleiner als der in der Kristallstruktur beobachtete. Hierbei ist ebenfalls eine Verlängerung des Bi-Te-Abstands zu erkennen. Im Trimer Up ist der Bi-Te-Abstand ebenfalls verlängert. Der Bi-Te-Bi-Bindungswinkel ist allerdings im Vergleich zum Monomer vergrößert. Betrachtet man die Strukturparameter des Zentralmoleküls im Pentamer wird offensichtlich, dass die Winkelverkleinerung im Trimer Down die Winkelvergrößerung des Trimer Up überwiegt. In Summe ist im Pentamer ebenfalls eine Winkelverkleinerung zu erkennen. Diese fällt aber geringfügig schwächer aus als im Trimer Down. Die Verlängerung des Bi-Te-Bindungsabstands, der bei beiden Trimeren zu beobachten war, summiert sich im Pentamer zu einem noch etwas längeren Bindungsabstand. Die Strukturparameter, die im Pentamer zu beobachten sind, spiegeln die Kristallstruktur deutlich besser wider als die entsprechenden Rechnungen am Monomer. Die Effekte, die zu den beobachteten Strukturänderungen führen wenn Trimere und Pentamere des Modellsystems TeBi_2H_4 berechnet werden, konnten ebenfalls mit großer Sicherheit aufgeklärt werden.

Im Trimer Up ist die Verlängerung des Bi-Te-Abstands des Zentralmoleküls durch zwei Wechselwirkungen bestimmt. Zum einen wird Elektronendichte aus der Bi-Te Bindung am zentralen Molekül in die antibindenden Orbitale der Bi-Te-Bindung der externen Moleküle übertragen. Durch die verringerte Elektronendichte innerhalb der Bindung verlängert sich diese. Ebenfalls wird ein kleiner Teil der Elektronendichte des Lonepairs der Bi-Atome der externen Moleküle, die in Richtung des Zentralmoleküls zeigen, in die antibindenden Orbitale der Bi-Te-Bindung übertragen. Diese Wechselwirkung führt ebenfalls zu einer Verlängerung des Bi-Te Abstands, ist aber deutlich weniger stark als die zuvor beschriebene. Die Vergrößerung des Bi-Te-Bi-Bindungswinkels scheint ein komplexes Zusammenspiel verschiedener Wechselwirkungen zu sein. Zum einen führt die Betrachtung eines Modells von Cordero et al.^[105] zu einer konträren Aussage über den besagten Bindungswinkel und zum anderen müssen weitere Wechselwirkungen in diesem Zusammenhang berücksichtigt werden. Das Modell von Cordero et al. sagt eine Winkelvergrößerung durch die verringerte Polarisierbarkeit am Te-Atom voraus. Gleichzeitig schlägt das Modell aber auch eine Winkelverkleinerung durch die verringerte

te Polarisierbarkeit an den Bi-Atomen vor. Aufgrund der Analyse der Partialladungen der einzelnen Atome wird ferner erwartet, dass die größere positive Ladung auf den Bi-Atomen zu einer Repulsion und damit zu einer Winkelvergrößerung führt. Die verringerte Elektronendichte sorgt aber gleichzeitig für eine Abnahme des Atomradius und sollte durch die geringeren sterischen Wechselwirkungen eine Winkelverringering bewirken. Die berechneten größeren Werte für den Bindungswinkel sprechen jedoch dafür, dass die winkelvergrößernden Effekte überwiegen.

Im Trimer Down wird die Verlängerung der Bi-Te-Bindung am zentralen Molekül durch die Wechselwirkung zwischen den Lonepairs am Te-Atom der externen Moleküle mit den antibindenden Orbitalen der Bi-Te-Bindung am Zentralmolekül verursacht. Hierbei wird Elektronendichte über die beiden Lonepairs der Te-Atome in die antibindenden Orbitale übertragen und sorgt so für eine Verlängerung der Bi-Te-Bindung. Die Verkleinerung des Bi-Te-Bindungswinkels erfolgt in der Anordnung des Trimer Down über eine winkelabhängige Stabilisierungsenergie, die ihr Maximum für einen Bindungswinkel von etwa 83° erreicht. Die Wechselwirkungen, die dieser Stabilisierungsenergie zugrunde liegen, sind ebenfalls die Interaktionen zwischen den Lonepairs der Te-Atome der externen Moleküle und den antibindenden Orbitalen der Bi-Te-Bindung am Zentralmolekül. Die Maximierung der Stabilisierungsenergie gelingt in diesem Fall für die Anordnung, bei der die Überlappung der beteiligten Orbitale groß wird und für beide Lonepairs in Summe den größten Energiegewinn erzielt. Dispersionswechselwirkungen zwischen den im Molekül unmittelbar benachbarten Bi-Atomen spielen demgegenüber im Gegensatz zur ursprünglichen Vermutung nur eine geringe Rolle beim Zustandekommen des ungewöhnlich kleinen Bi-Te-Bindungswinkels von 86.6° , wie er in der Kristallstruktur beobachtet wird.

Die Interaktion, die rein zwischen den externen Molekülen stattfindet, ist hingegen auf der attraktiven Seite hauptsächlich durch Dispersionswechselwirkungen dominiert. Die elektrostatischen Wechselwirkungen sind fast bedeutungslos. Gleiches gilt für die Induktionsbeiträge. Den größten Anteil an den repulsiven Wechselwirkungen haben die Austauschenergien, also sterische Effekte.

Ein Blick auf die C_6 -Koeffizienten der untersuchten Elemente der Gruppen 11 - 16 zeigt, dass die Werte der Koeffizienten für Elementpaare (gleicher Elemente), die durch die Verwendung von entsprechenden Hydridverbindungen berechnet wurden, deutlich kleiner sind als die analogen Werte aus den gemittelten anisotropen Polarisierbarkeiten der reinen Elemente. Trotz der unterschiedlichen Zahlenwerte für die C_6 -Koeffizienten fällt auf, dass die relativen Anteile der untersuchten Terme für beide Methoden in guter Übereinstimmung liegen. Weiterhin fällt auf, dass über die Anteile der verschiedenen Schalen am C_6 -Koeffizienten eine Unterscheidung zwischen Haupt- und Nebengruppenelementen mit voll besetzten d-Schalen getroffen werden kann. Bei den Nebengruppenelementen ist eine deutlich größere Beteiligung der äußeren d-Schale zu verzeichnen als bei den Hauptgruppenelementen. Innerhalb der Hauptgruppen zeigen die leichteren Elemente einer Periode größere Unterschiede, auf die Anteile der verschiedenen Schalen am C_6 -Koeffizienten bezogen, zwischen den Ergebnissen der reinen Elemente und denen der Hydride. Außerdem fällt auf, dass für leichtere Hauptgruppenelemente einer Periode der Einfluss der d-Elektronen auf den C_6 -Koeffizienten steigt. Weiterhin gilt innerhalb einer Hauptgruppe, dass der Einfluss der d-Elektronen am C_6 -Koeffizienten von oben nach unten zunimmt. Ansonsten ist festzuhalten, dass die C_6 -Koeffizienten der Hauptgruppenatome überwiegend durch die Interaktion der Valenzschalen dominiert werden. Diese Aussage gilt zwar ebenfalls für die Nebengruppen, jedoch ist der

Anteil der Interaktionen, an denen d-Elektronen beteiligt sind, deutlich erhöht. Abschließend ist festzuhalten, dass die Untersuchung der Beteiligung verschiedener Schalen am C_6 -Koeffizienten homoatomarer Systeme nicht den vermuteten großen Einfluss der d-Elektronen bei der Dispersionswechselwirkung zweier Bi-Atome bestätigen konnte.

6 Anhang

6.1 Quadratische Näherung zur Bestimmung der Minima der Potentialflächen

Für die Näherung wurde das Programm Gnuplot^[61] verwendet, welches eine nicht-lineare Methode der kleinsten Quadrate (nonlinear least-squares, NLLS) nach dem Marquardt-Levenberg Algorithmus nutzt, um die Datensätze an die vorgegebene Funktion anzupassen:

$$g(x,y) = a + b \cdot x^2 + c \cdot y^2 + d \cdot x + e \cdot y + f \cdot x \cdot y \quad (6.1)$$

Die Verwendung einer quadratischen Näherung ist für kleine Potentialflächenausschnitte in der Nähe des Minimums ausreichend geeignet. Für jede der Rechnungen erhält man einen Satz von Parametern, die Gleichung 6.1 an die entsprechenden Datenpunkte anpasst. Mit Hilfe dieser Parameter können dann die Werte für x (in diesem Fall der Bi-Te-Abstand) und y (der Bi-Te-Bi-Winkel) wie folgt bestimmt werden. Für die ersten Ableitungen von $g(x,y)$ nach x und y

$$\begin{aligned} g'_x(x,y) &= 2 \cdot b \cdot x + d + f \cdot y \\ g'_y(x,y) &= 2 \cdot c \cdot y + e + f \cdot x \end{aligned} \quad (6.2)$$

gilt im Minimum dann $g'_x(x,y) \stackrel{!}{=} 0$ und $g'_y(x,y) \stackrel{!}{=} 0$ und somit

$$x = \frac{-d - f \cdot y}{2 \cdot b} \quad (6.3)$$

Wir erhalten den Wert für y dann über

$$\begin{aligned} 2 \cdot c \cdot y &= -e - f \cdot x \\ 2 \cdot c \cdot y &= -e - f \cdot \left(\frac{-d}{2b} - \frac{f \cdot y}{2b} \right) \end{aligned} \quad (6.4)$$

und nach Einsetzen von Gleichung 6.3:

$$y = \frac{-2 \cdot b \cdot e + d \cdot f}{4 \cdot b \cdot c - f^2} \quad (6.5)$$

6.2 Kristallstrukturausschnitt TeBi_2Et_4

				C	-5.387418	1.200192	11.335151
Bi	0.982464	2.668630	1.658191	H	-0.625494	-7.179240	11.117413
Te	3.357849	3.357849	0.000000	C	-3.647389	-7.133424	6.621777
C	2.153374	1.332661	3.063977	H	-3.272889	-8.040789	6.755551
H	3.060739	1.707161	3.197751	H	-3.679261	-6.681235	7.501266
H	1.701185	1.300789	3.943466	C	-5.044791	-7.242985	6.056799
C	2.262935	-0.064741	2.498999	C	-0.407368	-6.180242	6.453849
H	1.365530	-0.442228	2.389418	H	0.370516	-6.178250	5.841908
H	2.780860	-0.625494	3.113787	H	-0.323703	-5.392398	7.047290
H	2.713131	-0.030876	1.629472	C	-0.356572	-7.418282	7.290644
C	1.200192	4.572682	2.896049	Te	-8.337899	-1.622201	10.673400
H	1.198200	5.350566	2.284108	C	-7.133424	-3.647389	7.609423
H	0.412348	4.656347	3.489490	H	-8.040789	-3.272889	7.475649
C	2.438232	4.623478	3.732844	H	-6.681235	-3.679261	6.729934
H	2.380464	3.952168	4.444404	C	-7.242985	-5.044791	8.174401
H	2.523889	5.514907	4.131317	C	-6.180242	-0.407368	7.777351
H	3.220100	4.439217	3.172134	H	-6.178250	0.370516	8.389292
Bi	2.668630	0.982464	-1.658191	H	-5.392398	-0.323703	7.183910
C	1.332661	2.153374	-3.063977	C	-7.418282	-0.356572	6.940556
H	1.707161	3.060739	-3.197751	Bi	2.668630	0.982464	12.573009
H	1.300789	1.701185	-3.943466	Bi	2.311420	-3.997586	12.331591
C	-0.064741	2.262935	-2.498999	Bi	-8.977636	2.668630	1.658191
H	-0.442228	1.365530	-2.389418	Te	-6.602251	3.357849	0.000000
H	-0.625494	2.780860	-3.113787	C	-7.806726	1.332661	3.063977
H	-0.030876	2.713131	-1.629472	H	-6.899361	1.707161	3.197751
C	4.572682	1.200192	-2.896049	H	-8.258915	1.300789	3.943466
H	5.350566	1.198200	-2.284108	C	-7.697165	-0.064741	2.498999
H	4.656347	0.412348	-3.489490	H	-8.594570	-0.442228	2.389418
C	4.623478	2.438232	-3.732844	H	-7.179240	-0.625494	3.113787
H	3.952168	2.380464	-4.444404	H	-7.246969	-0.030876	1.629472
H	5.514907	2.523889	-4.131317	C	-8.759908	4.572682	2.896049
H	4.439217	3.220100	-3.172134	H	-8.761900	5.350566	2.284108
Bi	2.311420	5.962514	-1.899609	H	-9.547752	4.656347	3.489490
Bi	5.962514	2.311420	1.899609	C	-7.521868	4.623478	3.732844
Te	1.622201	-1.622201	-3.557800	H	-7.579636	3.952168	4.444404
Te	-1.622201	1.622201	3.557800	H	-7.436211	5.514907	4.131317
Bi	-0.982464	-2.668630	8.773791	H	-6.740000	4.439217	3.172134
Te	-3.357849	-3.357849	7.115600	Bi	-7.291470	0.982464	-1.658191
C	-2.153374	-1.332661	10.179577	C	-8.627439	2.153374	-3.063977
H	-3.060739	-1.707161	10.313351	H	-8.252939	3.060739	-3.197751
H	-1.701185	-1.300789	11.059066	H	-8.659311	1.701185	-3.943466
C	-2.262935	0.064741	9.614599	C	-10.024841	2.262935	-2.498999
H	-1.365530	0.442228	9.505018	H	-10.402328	1.365530	-2.389418
H	-2.780860	0.625494	10.229387	H	-10.585594	2.780860	-3.113787
H	-2.713131	0.030876	8.745072	H	-9.990976	2.713131	-1.629472
C	-1.200192	-4.572682	10.011649	C	-5.387418	1.200192	-2.896049
H	-1.198200	-5.350566	9.399708	H	-4.609534	1.198200	-2.284108
H	-0.412348	-4.656347	10.605090	H	-5.303753	0.412348	-3.489490
C	-2.438232	-4.623478	10.848444	C	-5.336622	2.438232	-3.732844
H	-2.380464	-3.952168	11.560004	H	-6.007932	2.380464	-4.444404
H	-2.523889	-5.514907	11.246917	H	-4.445193	2.523889	-4.131317
H	-3.220100	-4.439217	10.287734	H	-5.520883	3.220100	-3.172134
Bi	-2.668630	-0.982464	5.457409	Bi	-7.648680	5.962514	-1.899609
C	-1.332661	-2.153374	4.051623	Bi	-3.997586	2.311420	1.899609
H	-1.707161	-3.060739	3.917849	Te	-8.337899	-1.622201	-3.557800
H	-1.300789	-1.701185	3.172134	Te	-11.582301	1.622201	3.557800
C	0.064741	-2.262935	4.616601	H	-9.334606	7.179240	4.001813
H	0.442228	-1.365530	4.726182	C	-11.160292	5.387418	-4.219551
H	0.625494	-2.780860	4.001813	Bi	-7.648680	-3.997586	-1.899609
H	0.030876	-2.713131	5.486128	Bi	-10.942564	-2.668630	-5.457409
C	-4.572682	-1.200192	4.219551	Bi	-13.957686	2.311420	1.899609
H	-5.350566	-1.198200	4.831492	Bi	-12.628730	-0.982464	5.457409
H	-4.656347	-0.412348	3.626110	Bi	-12.271520	3.997586	5.215991
C	-4.623478	-2.438232	3.382756	Bi	-0.982464	7.291470	8.773791
H	-3.952168	-2.380464	2.671196	Te	-3.357849	6.602251	7.115600
H	-5.514907	-2.523889	2.984283	C	-2.153374	8.627439	10.179577
H	-4.439217	-3.220100	3.943466	H	-3.060739	8.252939	10.313351
Bi	-2.311420	-5.962514	5.215991	H	-1.701185	8.659311	11.059066
Bi	-5.962514	-2.311420	9.015209	C	-2.262935	10.024841	9.614599
Te	1.622201	-1.622201	10.673400	H	-1.365530	10.402328	9.505018

6.2 Kristallstrukturausschnitt TeBi_2Et_4

H	-2.780860	10.585594	10.229387	C	4.623478	-7.521868	-3.732844
H	-2.713131	9.990976	8.745072	H	3.952168	-7.579636	-4.444404
C	-1.200192	5.387418	10.011649	H	5.514907	-7.436211	-4.131317
H	-1.198200	4.609534	9.399708	H	4.439217	-6.740000	-3.172134
H	-0.412348	5.303753	10.605090	Bi	2.311420	-3.997586	-1.899609
C	-2.438232	5.336622	10.848444	Bi	5.962514	-7.648680	1.899609
H	-2.380464	6.007932	11.560004	Te	1.622201	-11.582301	-3.557800
H	-2.523889	4.445193	11.246917	Te	-1.622201	-8.337899	3.557800
H	-3.220100	5.520883	10.287734	C	5.387418	-11.160292	4.219551
Bi	-2.668630	8.977636	5.457409	H	7.179240	-9.334606	-4.001813
C	-1.332661	7.806726	4.051623	Bi	2.311420	-13.957686	-1.899609
H	-1.707161	6.899361	3.917849	Bi	-0.982464	-12.628730	-5.457409
H	-1.300789	8.258915	3.172134	Bi	3.997586	-12.271520	-5.215991
C	0.064741	7.697165	4.616601	Bi	-3.997586	-7.648680	1.899609
H	0.442228	8.594570	4.726182	Bi	-2.668630	-10.942564	5.457409
H	0.625494	7.179240	4.001813	Bi	-0.982464	-2.668630	-5.457409
H	0.030876	7.246969	5.486128	Te	-3.357849	-3.357849	-7.115600
C	-4.572682	8.759908	4.219551	C	-2.153374	-1.332661	-4.051623
H	-5.350566	8.761900	4.831492	H	-3.060739	-1.707161	-3.917849
H	-4.656347	9.547752	3.626110	H	-1.701185	-1.300789	-3.172134
C	-4.623478	7.521868	3.382756	C	-2.262935	0.064741	-4.616601
H	-3.952168	7.579636	2.671196	H	-1.365530	0.442228	-4.726182
H	-5.514907	7.436211	2.984283	H	-2.780860	0.625494	-4.001813
H	-4.439217	6.740000	3.943466	H	-2.713131	0.030876	-5.486128
Bi	-2.311420	3.997586	5.215991	C	-1.200192	-4.572682	-4.219551
Bi	-5.962514	7.648680	9.015209	H	-1.198200	-5.350566	-4.831492
Te	-1.622201	11.582301	3.557800	H	-0.412348	-4.656347	-3.626110
Te	1.622201	8.337899	10.673400	C	-2.438232	-4.623478	-3.382756
C	-5.387418	11.160292	11.335151	H	-2.380464	-3.952168	-2.671196
H	-0.625494	2.780860	11.117413	H	-2.523889	-5.514907	-2.984283
H	-7.179240	9.334606	3.113787	H	-3.220100	-4.439217	-3.943466
Te	-8.337899	8.337899	10.673400	Bi	-2.668630	-0.982464	-8.773791
C	-7.133424	6.312711	7.609423	C	-1.332661	-2.153374	-10.179577
H	-8.040789	6.687211	7.475649	H	-1.707161	-3.060739	-10.313351
H	-6.681235	6.280839	6.729934	H	-1.300789	-1.701185	-11.059066
C	-7.242985	4.915309	8.174401	C	0.064741	-2.262935	-9.614599
C	-6.180242	9.552732	7.777351	H	0.442228	-1.365530	-9.505018
H	-6.178250	10.330616	8.389292	H	0.625494	-2.780860	-10.229387
H	-5.392398	9.636397	7.183910	H	0.030876	-2.713131	-8.745072
C	-7.418282	9.603528	6.940556	C	-4.572682	-1.200192	-10.011649
Bi	-2.311420	13.957686	5.215991	H	-5.350566	-1.198200	-9.399708
Bi	-3.997586	12.271520	1.899609	H	-4.656347	-0.412348	-10.605090
Bi	3.997586	7.648680	9.015209	C	-4.623478	-2.438232	-10.848444
Bi	2.668630	10.942564	12.573009	H	-3.952168	-2.380464	-11.560004
Bi	2.311420	5.962514	12.331591	H	-5.514907	-2.523889	-11.246917
Bi	0.982464	-7.291470	1.658191	H	-4.439217	-3.220100	-10.287734
Te	3.357849	-6.602251	0.000000	Bi	-2.311420	-5.962514	-9.015209
C	2.153374	-8.627439	3.063977	Bi	-5.962514	-2.311420	-5.215991
H	3.060739	-8.252939	3.197751	Te	-1.622201	1.622201	-10.673400
H	1.701185	-8.659311	3.943466	C	1.200192	-5.387418	-11.335151
C	2.262935	-10.024841	2.498999	H	-7.179240	-0.625494	-11.117413
H	1.365530	-10.402328	2.389418	Te	-1.622201	-8.337899	-10.673400
H	2.780860	-10.585594	3.113787	C	-3.647389	-7.133424	-7.609423
H	2.713131	-9.990976	1.629472	H	-3.272889	-8.040789	-7.475649
C	1.200192	-5.387418	2.896049	H	-3.679261	-6.681235	-6.729934
H	1.198200	-4.609534	2.284108	C	-5.044791	-7.242985	-8.174401
H	0.412348	-5.303753	3.489490	C	-0.407368	-6.180242	-7.777351
C	2.438232	-5.336622	3.732844	H	0.370516	-6.178250	-8.389292
H	2.380464	-6.007932	4.444404	H	-0.323703	-5.392398	-7.183910
H	2.523889	-4.445193	4.131317	C	-0.356572	-7.418282	-6.940556
H	3.220100	-5.520883	3.172134	C	-7.133424	-3.647389	-6.621777
Bi	2.668630	-8.977636	-1.658191	H	-8.040789	-3.272889	-6.755551
C	1.332661	-7.806726	-3.063977	H	-6.681235	-3.679261	-7.501266
H	1.707161	-6.899361	-3.197751	C	-7.242985	-5.044791	-6.056799
H	1.300789	-8.258915	-3.943466	C	-6.180242	-0.407368	-6.453849
C	-0.064741	-7.697165	-2.498999	H	-6.178250	0.370516	-5.841908
H	-0.442228	-8.594570	-2.389418	H	-5.392398	-0.323703	-7.047290
H	-0.625494	-7.179240	-3.113787	C	-7.418282	-0.356572	-7.290644
H	-0.030876	-7.246969	-1.629472	Bi	0.982464	2.668630	-12.573009
C	4.572682	-8.759908	-2.896049	Bi	-3.997586	2.311420	-12.331591
H	5.350566	-8.761900	-2.284108	Bi	8.977636	-2.668630	-5.457409
H	4.656347	-9.547752	-3.489490	Te	6.602251	-3.357849	-7.115600
				C	7.806726	-1.332661	-4.051623

6 Anhang

H	6.899361	-1.707161	-3.917849	H	-0.030876	12.673231	-1.629472
H	8.258915	-1.300789	-3.172134	C	4.572682	11.160292	-2.896049
C	7.697165	0.064741	-4.616601	H	5.350566	11.158300	-2.284108
H	8.594570	0.442228	-4.726182	H	4.656347	10.372448	-3.489490
H	7.179240	0.625494	-4.001813	C	4.623478	12.398332	-3.732844
H	7.246969	0.030876	-5.486128	H	3.952168	12.340564	-4.444404
C	8.759908	-4.572682	-4.219551	H	5.514907	12.483989	-4.131317
H	8.761900	-5.350566	-4.831492	H	4.439217	13.180200	-3.172134
H	9.547752	-4.656347	-3.626110	Bi	2.311420	15.922614	-1.899609
C	7.521868	-4.623478	-3.382756	Bi	5.962514	12.271520	1.899609
H	7.579636	-3.952168	-2.671196	Te	1.622201	8.337899	-3.557800
H	7.436211	-5.514907	-2.984283	C	5.387418	8.759908	4.219551
H	6.740000	-4.439217	-3.943466	H	0.625494	17.139340	4.001813
Bi	7.291470	-0.982464	-8.773791	C	-1.200192	15.347518	-4.219551
C	8.627439	-2.153374	-10.179577	H	7.179240	10.585594	-4.001813
H	8.252939	-3.060739	-10.313351	Te	1.622201	18.297999	-3.557800
H	8.659311	-1.701185	-11.059066	C	3.647389	17.093524	-0.493823
C	10.024841	-2.262935	-9.614599	H	3.272889	18.000889	-0.360049
H	10.402328	-1.365530	-9.505018	H	3.679261	16.641335	0.385666
H	10.585594	-2.780860	-10.229387	C	5.044791	17.203085	-1.058801
H	9.990976	-2.713131	-8.745072	C	0.407368	16.140342	-0.661751
C	5.387418	-1.200192	-10.011649	H	-0.370516	16.138350	-1.273692
H	4.609534	-1.198200	-9.399708	H	0.323703	15.352498	-0.068310
H	5.303753	-0.412348	-10.605090	C	0.356572	17.378382	0.175044
C	5.336622	-2.438232	-10.848444	Te	8.337899	11.582301	3.557800
H	6.007932	-2.380464	-11.560004	C	7.133424	13.607489	0.493823
H	4.445193	-2.523889	-11.246917	H	8.040789	13.232989	0.360049
H	5.520883	-3.220100	-10.287734	H	6.681235	13.639361	-0.385666
Bi	7.648680	-5.962514	-9.015209	C	7.242985	15.004891	1.058801
Bi	3.997586	-2.311420	-5.215991	C	6.180242	10.367468	0.661751
Te	8.337899	1.622201	-10.673400	H	6.178250	9.589584	1.273692
Te	11.582301	-1.622201	-3.557800	H	5.392398	10.283803	0.068310
H	9.334606	-7.179240	-3.113787	C	7.418282	10.316672	-0.175044
C	11.160292	-5.387418	-11.335151	C	3.647389	7.133424	-0.493823
H	2.780860	-0.625494	-11.117413	H	3.272889	8.040789	-0.360049
Te	8.337899	-8.337899	-10.673400	H	3.679261	6.681235	0.385666
C	6.312711	-7.133424	-7.609423	C	5.044791	7.242985	-1.058801
H	6.687211	-8.040789	-7.475649	H	5.422278	6.345580	-1.168382
H	6.280839	-6.681235	-6.729934	H	5.605544	7.760910	-0.444013
C	4.915309	-7.242985	-8.174401	H	5.010926	7.693181	-1.928328
C	9.552732	-6.180242	-7.777351	C	0.407368	6.180242	-0.661751
H	10.330616	-6.178250	-8.389292	H	-0.370516	6.178250	-1.273692
H	9.636397	-5.392398	-7.183910	H	0.323703	5.392398	-0.068310
C	9.603528	-7.418282	-6.940556	C	0.356572	7.418282	0.175044
Bi	7.648680	3.997586	-9.015209	H	1.027882	7.360514	0.886604
Bi	10.942564	2.668630	-12.573009	H	-0.534857	7.503939	0.573517
Bi	5.962514	2.311420	-12.331591	H	0.540833	8.200150	-0.385666
Bi	13.957686	-2.311420	-5.215991	Bi	3.997586	7.648680	-5.215991
Bi	12.271520	-3.997586	-1.899609	C	2.826676	6.312711	-6.621777
Bi	0.982464	12.628730	1.658191	H	1.919311	6.687211	-6.755551
Te	3.357849	13.317949	0.000000	H	3.278865	6.280839	-7.501266
C	2.153374	11.292761	3.063977	C	2.717115	4.915309	-6.056799
H	3.060739	11.667261	3.197751	H	3.614520	4.537822	-5.947218
H	1.701185	11.260889	3.943466	H	2.199190	4.354556	-6.671587
C	2.262935	9.895359	2.498999	H	2.266919	4.949174	-5.187272
H	1.365530	9.517872	2.389418	C	3.779858	9.552732	-6.453849
H	2.780860	9.334606	3.113787	H	3.781850	10.330616	-5.841908
H	2.713131	9.929224	1.629472	H	4.567702	9.636397	-7.047290
C	1.200192	14.532782	2.896049	C	2.541818	9.603528	-7.290644
H	1.198200	15.310666	2.284108	H	2.599586	8.932218	-8.002204
H	0.412348	14.616447	3.489490	H	2.456161	10.494957	-7.689117
C	2.438232	14.583578	3.732844	H	1.759950	9.419267	-6.729934
H	2.380464	13.912268	4.444404	Bi	-0.982464	7.291470	-5.457409
H	2.523889	15.475007	4.131317	Te	6.602251	6.602251	-7.115600
H	3.220100	14.399317	3.172134	C	-0.407368	3.779858	-7.777351
Bi	2.668630	10.942564	-1.658191	H	4.354556	12.159290	-7.559613
C	1.332661	12.113474	-3.063977	Bi	8.977636	7.291470	-5.457409
H	1.707161	13.020839	-3.197751	Bi	7.291470	8.977636	-8.773791
H	1.300789	11.661285	-3.943466	Bi	10.942564	2.668630	1.658191
C	-0.064741	12.223035	-2.498999	Te	13.317949	3.357849	0.000000
H	-0.442228	11.325630	-2.389418	C	12.113474	1.332661	3.063977
H	-0.625494	12.740960	-3.113787	H	13.020839	1.707161	3.197751
H				H	11.661285	1.300789	3.943466

6.2 Kristallstrukturausschnitt $TeBi_2Et_4$

C	12.223035	-0.064741	2.498999	H	7.693181	5.010926	1.928328
H	11.325630	-0.442228	2.389418	C	6.180242	0.407368	0.661751
H	12.740960	-0.625494	3.113787	H	6.178250	-0.370516	1.273692
H	12.673231	-0.030876	1.629472	H	5.392398	0.323703	0.068310
C	11.160292	4.572682	2.896049	C	7.418282	0.356572	-0.175044
H	11.158300	5.350566	2.284108	H	7.360514	1.027882	-0.886604
H	10.372448	4.656347	3.489490	H	7.503939	-0.534857	-0.573517
C	12.398332	4.623478	3.732844	H	8.200150	0.540833	0.385666
H	12.340564	3.952168	4.444404	Bi	7.291470	-0.982464	5.457409
H	12.483989	5.514907	4.131317	Te	6.602251	6.602251	7.115600
H	13.180200	4.439217	3.172134	C	3.779858	-0.407368	7.777351
Bi	12.628730	0.982464	-1.658191	H	12.159290	4.354556	7.559613
C	11.292761	2.153374	-3.063977	Bi	7.291470	8.977636	5.457409
H	11.667261	3.060739	-3.197751	Bi	8.977636	7.291470	8.773791
H	11.260889	1.701185	-3.943466	Bi	7.648680	-5.962514	5.215991
C	9.895359	2.262935	-2.498999	Te	8.337899	-8.337899	3.557800
H	9.517872	1.365530	-2.389418	C	6.312711	-7.133424	6.621777
H	9.334606	2.780860	-3.113787	H	6.687211	-8.040789	6.755551
H	9.929224	2.713131	-1.629472	H	6.280839	-6.681235	7.501266
C	14.532782	1.200192	-2.896049	C	4.915309	-7.242985	6.056799
H	15.310666	1.198200	-2.284108	H	4.537822	-6.345580	5.947218
H	14.616447	0.412348	-3.489490	H	4.354556	-7.760910	6.671587
C	14.583578	2.438232	-3.732844	H	4.949174	-7.693181	5.187272
H	13.912268	2.380464	-4.444404	C	9.552732	-6.180242	6.453849
H	15.475007	2.523889	-4.131317	H	10.330616	-6.178250	5.841908
H	14.399317	3.220100	-3.172134	H	9.636397	-5.392398	7.047290
Bi	12.271520	5.962514	-1.899609	C	9.603528	-7.418282	7.290644
Bi	15.922614	2.311420	1.899609	H	8.932218	-7.360514	8.002204
Te	8.337899	1.622201	3.557800	H	10.494957	-7.503939	7.689117
C	15.347518	-1.200192	4.219551	H	9.419267	-8.200150	6.729934
H	10.585594	7.179240	4.001813	C	7.133424	-6.312711	0.493823
C	8.759908	5.387418	-4.219551	H	8.040789	-6.687211	0.360049
H	17.139340	0.625494	-4.001813	H	6.681235	-6.280839	-0.385666
Te	11.582301	8.337899	-3.557800	C	7.242985	-4.915309	1.058801
C	13.607489	7.133424	-0.493823	H	6.345580	-4.537822	1.168382
H	13.232989	8.040789	-0.360049	H	7.760910	-4.354556	0.444013
H	13.639361	6.681235	0.385666	H	7.693181	-4.949174	1.928328
C	15.004891	7.242985	-1.058801	C	6.180242	-9.552732	0.661751
C	10.367468	6.180242	-0.661751	H	6.178250	-10.330616	1.273692
H	9.589584	6.178250	-1.273692	H	5.392398	-9.636397	0.068310
H	10.283803	5.392398	-0.068310	C	7.418282	-9.603528	-0.175044
C	10.316672	7.418282	0.175044	H	7.360514	-8.932218	-0.886604
Te	18.297999	1.622201	3.557800	H	7.503939	-10.494957	-0.573517
C	17.093524	3.647389	0.493823	H	8.200150	-9.419267	0.385666
H	18.000889	3.272889	0.360049	Bi	10.942564	-7.291470	1.658191
H	16.641335	3.679261	-0.385666	Bi	7.291470	-10.942564	5.457409
C	17.203085	5.044791	1.058801	Te	6.602251	-3.357849	7.115600
C	16.140342	0.407368	0.661751	C	3.779858	-10.367468	7.777351
H	16.138350	-0.370516	1.273692	H	12.159290	-5.605544	7.559613
H	15.352498	0.323703	0.068310	C	10.367468	-3.779858	-0.661751
C	17.378382	0.356572	-0.175044	H	5.605544	-12.159290	-0.444013
Bi	7.648680	3.997586	5.215991	Te	13.317949	-6.602251	0.000000
C	6.312711	2.826676	6.621777	C	12.113474	-8.627439	3.063977
H	6.687211	1.919311	6.755551	H	13.020839	-8.252939	3.197751
H	6.280839	3.278865	7.501266	H	11.661285	-8.659311	3.943466
C	4.915309	2.717115	6.056799	C	12.223035	-10.024841	2.498999
H	4.537822	3.614520	5.947218	C	11.160292	-5.387418	2.896049
H	4.354556	2.199190	6.671587	H	11.158300	-4.609534	2.284108
H	4.949174	2.266919	5.187272	H	10.372448	-5.303753	3.489490
C	9.552732	3.779858	6.453849	C	12.398332	-5.336622	3.732844
H	10.330616	3.781850	5.841908	Te	6.602251	-13.317949	7.115600
H	9.636397	4.567702	7.047290	C	8.627439	-12.113474	4.051623
C	9.603528	2.541818	7.290644	H	8.252939	-13.020839	3.917849
H	8.932218	2.599586	8.002204	H	8.659311	-11.661285	3.172134
H	10.494957	2.456161	7.689117	C	10.024841	-12.223035	4.616601
H	9.419267	1.759950	6.729934	H	4.609534	-11.158300	4.831492
C	7.133424	3.647389	0.493823	H	5.303753	-10.372448	3.626110
H	8.040789	3.272889	0.360049	C	5.336622	-12.398332	3.382756
H	6.681235	3.679261	-0.385666	Bi	8.977636	-2.668630	8.773791
C	7.242985	5.044791	1.058801	C	7.806726	-1.332661	10.179577
H	6.345580	5.422278	1.168382	H	6.899361	-1.707161	10.313351
H	7.760910	5.605544	0.444013	H	8.258915	-1.300789	11.059066
				C	7.697165	0.064741	9.614599

6 Anhang

H	8.594570	0.442228	9.505018	H	-12.159290	5.605544	0.444013
H	7.179240	0.625494	10.229387	C	-10.367468	3.779858	-7.777351
H	7.246969	0.030876	8.745072	H	-5.605544	12.159290	-7.559613
C	8.759908	-4.572682	10.011649	Te	-13.317949	6.602251	-7.115600
H	8.761900	-5.350566	9.399708	C	-12.113474	8.627439	-4.051623
H	9.547752	-4.656347	10.605090	H	-13.020839	8.252939	-3.917849
C	7.521868	-4.623478	10.848444	H	-11.661285	8.659311	-3.172134
H	7.579636	-3.952168	11.560004	C	-12.223035	10.024841	-4.616601
H	7.436211	-5.514907	11.246917	H	-11.158300	4.609534	-4.831492
H	6.740000	-4.439217	10.287734	H	-10.372448	5.303753	-3.626110
C	8.627439	-2.153374	4.051623	C	-12.398332	5.336622	-3.382756
H	8.252939	-3.060739	3.917849	Te	-6.602251	13.317949	0.000000
H	8.659311	-1.701185	3.172134	C	-8.627439	12.113474	-3.063977
C	10.024841	-2.262935	4.616601	H	-8.252939	13.020839	-3.197751
H	10.402328	-1.365530	4.726182	H	-8.659311	11.661285	-3.943466
H	10.585594	-2.780860	4.001813	C	-10.024841	12.223035	-2.498999
H	9.990976	-2.713131	5.486128	C	-5.387418	11.160292	-2.896049
C	5.387418	-1.200192	4.219551	H	-4.609534	11.158300	-2.284108
H	4.609534	-1.198200	4.831492	H	-5.303753	10.372448	-3.489490
H	5.303753	-0.412348	3.626110	C	-5.336622	12.398332	-3.732844
C	5.336622	-2.438232	3.382756	C	-2.153374	8.627439	-4.051623
H	6.007932	-2.380464	2.671196	H	-3.060739	8.252939	-3.917849
H	4.445193	-2.523889	2.984283	H	-1.701185	8.659311	-3.172134
H	5.520883	-3.220100	3.943466	C	-2.262935	10.024841	-4.616601
Bi	3.997586	-2.311420	9.015209	H	-1.365530	10.402328	-4.726182
Te	11.582301	-1.622201	10.673400	H	-2.780860	10.585594	-4.001813
C	4.572682	1.200192	11.335151	H	-2.713131	9.990976	-5.486128
H	9.334606	-7.179240	11.117413	C	-1.200192	5.387418	-4.219551
C	2.826676	-3.647389	7.609423	H	-1.198200	4.609534	-4.831492
H	1.919311	-3.272889	7.475649	H	-0.412348	5.303753	-3.626110
H	3.278865	-3.679261	6.729934	C	-2.438232	5.336622	-3.382756
C	2.717115	-5.044791	8.174401	H	-2.380464	6.007932	-2.671196
H	3.781850	0.370516	8.389292	H	-2.523889	4.445193	-2.984283
H	4.567702	-0.323703	7.183910	H	-3.220100	5.520883	-3.943466
C	2.541818	-0.356572	6.940556	Bi	-2.668630	8.977636	-8.773791
Bi	13.957686	-2.311420	9.015209	C	-1.332661	7.806726	-10.179577
Bi	12.628730	0.982464	12.573009	H	-1.707161	6.899361	-10.313351
Bi	12.271520	-3.997586	12.331591	H	-1.300789	8.258915	-11.059066
Te	-8.337899	8.337899	-3.557800	C	0.064741	7.697165	-9.614599
C	-6.312711	7.133424	-0.493823	H	0.442228	8.594570	-9.505018
H	-6.687211	8.040789	-0.360049	H	0.625494	7.179240	-10.229387
H	-6.280839	6.681235	0.385666	H	0.030876	7.246969	-8.745072
C	-4.915309	7.242985	-1.058801	C	-4.572682	8.759908	-10.011649
H	-4.537822	6.345580	-1.168382	H	-5.350566	8.761900	-9.399708
H	-4.354556	7.760910	-0.444013	H	-4.656347	9.547752	-10.605090
H	-4.949174	7.693181	-1.928328	C	-4.623478	7.521868	-10.848444
C	-9.552732	6.180242	-0.661751	H	-3.952168	7.579636	-11.560004
H	-10.330616	6.178250	-1.273692	H	-5.514907	7.436211	-11.246917
H	-9.636397	5.392398	-0.068310	H	-4.439217	6.740000	-10.287734
C	-9.603528	7.418282	0.175044	Bi	-2.311420	3.997586	-9.015209
H	-8.932218	7.360514	0.886604	Te	-1.622201	11.582301	-10.673400
H	-10.494957	7.503939	0.573517	C	1.200192	4.572682	-11.335151
H	-9.419267	8.200150	-0.385666	H	-7.179240	9.334606	-11.117413
Bi	-5.962514	7.648680	-5.215991	C	-3.647389	2.826676	-7.609423
C	-7.133424	6.312711	-6.621777	H	-3.272889	1.919311	-7.475649
H	-8.040789	6.687211	-6.755551	H	-3.679261	3.278865	-6.729934
H	-6.681235	6.280839	-7.501266	C	-5.044791	2.717115	-8.174401
C	-7.242985	4.915309	-6.056799	H	0.370516	3.781850	-8.389292
H	-6.345580	4.537822	-5.947218	H	-0.323703	4.567702	-7.183910
H	-7.760910	4.354556	-6.671587	C	-0.356572	2.541818	-6.940556
H	-7.693181	4.949174	-5.187272	Bi	-2.311420	13.957686	-9.015209
C	-6.180242	9.552732	-6.453849	Bi	0.982464	12.628730	-12.573009
H	-6.178250	10.330616	-5.841908	Bi	-3.997586	12.271520	-12.331591
H	-5.392398	9.636397	-7.047290	C	-3.647389	2.826676	6.621777
C	-7.418282	9.603528	-7.290644	H	-3.272889	1.919311	6.755551
H	-7.360514	8.932218	-8.002204	H	-3.679261	3.278865	7.501266
H	-7.503939	10.494957	-7.689117	C	-5.044791	2.717115	6.056799
H	-8.200150	9.419267	-6.729934	H	-5.422278	3.614520	5.947218
Bi	-10.942564	7.291470	-5.457409	H	-5.605544	2.199190	6.671587
Bi	-7.291470	10.942564	-1.658191	H	-5.010926	2.266919	5.187272
Te	-3.357849	6.602251	-7.115600	C	-0.407368	3.779858	6.453849
C	-3.779858	10.367468	0.661751	H	0.370516	3.781850	5.841908
				H	-0.323703	4.567702	7.047290

6.2 Kristallstrukturausschnitt TeBi_2Et_4

C	-0.356572	2.541818	7.290644	H	5.605544	-2.199190	-0.444013
H	-1.027882	2.599586	8.002204	H	5.010926	-2.266919	-1.928328
H	0.534857	2.456161	7.689117	C	0.407368	-3.779858	-0.661751
H	-0.540833	1.759950	6.729934	H	-0.370516	-3.781850	-1.273692
C	-2.826676	3.647389	0.493823	H	0.323703	-4.567702	-0.068310
H	-1.919311	3.272889	0.360049	C	0.356572	-2.541818	0.175044
H	-3.278865	3.679261	-0.385666	H	1.027882	-2.599586	0.886604
C	-2.717115	5.044791	1.058801	H	-0.534857	-2.456161	0.573517
H	-3.614520	5.422278	1.168382	H	0.540833	-1.759950	-0.385666
H	-2.199190	5.605544	0.444013	C	2.826676	-3.647389	-6.621777
H	-2.266919	5.010926	1.928328	H	1.919311	-3.272889	-6.755551
C	-3.779858	0.407368	0.661751	H	3.278865	-3.679261	-7.501266
H	-3.781850	-0.370516	1.273692	C	2.717115	-5.044791	-6.056799
H	-4.567702	0.323703	0.068310	H	3.614520	-5.422278	-5.947218
C	-2.541818	0.356572	-0.175044	H	2.199190	-5.605544	-6.671587
H	-2.599586	1.027882	-0.886604	H	2.266919	-5.010926	-5.187272
H	-2.456161	-0.534857	-0.573517	C	3.779858	-0.407368	-6.453849
H	-1.759950	0.540833	0.385666	H	3.781850	0.370516	-5.841908
H	2.199190	4.354556	7.559613	H	4.567702	-0.323703	-7.047290
H	-4.354556	-2.199190	-0.444013	C	2.541818	-0.356572	-7.290644
C	3.647389	-2.826676	-0.493823	H	2.599586	-1.027882	-8.002204
H	3.272889	-1.919311	-0.360049	H	2.456161	0.534857	-7.689117
H	3.679261	-3.278865	0.385666	H	1.759950	-0.540833	-6.729934
C	5.044791	-2.717115	-1.058801	H	-2.199190	-4.354556	0.444013
H	5.422278	-3.614520	-1.168382	H	4.354556	2.199190	-7.559613

6.3 Geometrien der Monomere, der Trimere und der Pentamere des TeBi_2H_4

				H	0.9270890	3.1758735	1.4412476		
Monomer	DFT-D3/def2-TZVPP			H	2.7963808	1.5501269	0.9619269		
Bi	-0.7044149	-1.9497640	-0.7651222	Te	3.2543557	4.3426462	-1.3896744		
Te	0.0000000	-0.0000000	1.1901998	Te	-3.2543557	-4.3426462	-1.3896744		
H	0.2477112	-3.2416517	0.0243753	Bi	-5.1534143	-2.2141427	-1.2187317		
H	-2.1523261	-2.4694967	0.1456470	Bi	-3.7115480	-5.2221021	1.2934592		
Bi	0.7044149	1.9497640	-0.7651222	Bi	5.1534143	2.2141427	-1.2187317		
H	-0.2477112	3.2416517	0.0243753	Bi	3.7115480	5.2221021	1.2934592		
H	2.1523261	2.4694967	0.1456470	H	-4.4462976	-6.7776994	0.7815111		
				H	-2.1045824	-6.0015712	1.3314049		
				H	-3.9980552	-1.0228882	-1.8913209		
Monomer	DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ			H	-5.7708240	-2.5414701	-2.8689631		
Bi	-0.7037686	-1.9499666	-0.7651372	H	3.9980552	1.0228882	-1.8913209		
Te	0.0000000	-0.0000000	1.1902241	H	5.7708240	2.5414701	-2.8689631		
H	0.2475486	-3.2418813	0.0252767	H	4.4462976	6.7776994	0.7815111		
H	-2.1524178	-2.4692213	0.1447485	H	2.1045824	6.0015712	1.3314049		
Bi	0.7037686	1.9499666	-0.7651372						
H	-0.2475486	3.2418813	0.0252767	Trimer Down, Te_fix, DFT-D3/def2-TZVPP					
H	2.1524178	2.4692213	0.1447485	Bi	-0.5912833	-1.9391421	2.0358302		
				Te	-0.0000000	0.0000000	4.0686673		
Monomer	DFT/aug-cc-pwCVTZ			H	-0.8996455	-3.2031658	3.2700509		
Bi	-0.6929597	-1.9317352	-0.7578726	H	-2.3547730	-1.5702986	1.9799127		
Te	0.0000000	-0.0000000	1.2171573	Bi	0.5912833	1.9391421	2.0358302		
H	0.2481604	-3.2386757	0.0209900	H	0.8996455	3.2031658	3.2700509		
H	-2.1522154	-2.4639077	0.1283039	H	2.3547730	1.5702986	1.9799127		
Bi	0.6929597	1.9317352	-0.7578726	Te	2.2941372	3.5578000	-1.0955333		
H	-0.2481604	3.2386757	0.0209900	Te	-2.2941372	-3.5578000	-1.0955333		
H	2.1522154	2.4639077	0.1283039	Bi	-2.4461163	-0.7945327	-1.7998946		
				Bi	-4.5957412	-3.4607096	0.5989982		
Monomer	SCS-MP2/d korr./aug-ccpwCVTZ			Bi	2.4461163	0.7945327	-1.7998946		
Te	0.0000000	0.0000000	1.2468770	Bi	4.5957412	3.4607096	0.5989982		
Bi	0.0000000	-2.0074523	-0.7563764	H	-5.3311307	-4.9037574	-0.1726983		
H	-1.2490191	-2.9629321	0.0664689	H	-3.8125884	-4.5106268	1.8133003		
H	1.2490191	-2.9629321	0.0664689	H	-1.2047261	-0.2798266	-0.6058279		
Bi	0.0000000	2.0074523	-0.7563764	H	-1.1582639	-1.0362313	-3.0179025		
H	-1.2490191	2.9629321	0.0664689	H	1.2047261	0.2798266	-0.6058279		
H	1.2490191	2.9629321	0.0664689	H	1.1582639	1.0362313	-3.0179025		
				H	5.3311307	4.9037574	-0.1726983		
Monomer	SCS-MP2/d froz./aug-cc-pVTZ			H	3.8125884	4.5106268	1.8133003		
Bi	-0.6634220	-1.9549786	-0.7664815	Trimer Down, Te_fix_+zent, DFT-D3/def2-TZVPP					
Te	0.0000000	-0.0000000	1.2481479	Bi	0.8511734	-1.8536814	1.6496860		
H	0.2420037	-3.2678882	0.0642609	Te	0.0000000	0.0000000	3.6531837		
H	-2.1680003	-2.4612810	0.0781467	H	2.1039230	-2.5310495	2.7407839		
Bi	0.6634220	1.9549786	-0.7664815	H	-0.2971720	-3.1299277	2.2071447		
H	-0.2420037	3.2678882	0.0642609	Bi	-0.8511734	1.8536814	1.6496860		
H	2.1680003	2.4612810	0.0781467	H	-2.1039230	2.5310495	2.7407839		
				H	0.2971720	3.1299277	2.2071447		
Monomer	HF/aug-cc-pwCVTZ			Te	2.2941372	3.5578000	-1.0955333		
Bi	-0.7006893	-2.0006075	-0.7448930	Te	-2.2941372	-3.5578000	-1.0955333		
Te	0.0000000	-0.0000000	1.1783668	Bi	-3.4265399	-2.2344749	1.1695780		
H	0.2396074	-3.2807541	0.0430122	Bi	-1.1752558	-5.6750115	0.4554130		
H	-2.1730972	-2.4895507	0.1126974	Bi	3.4265399	2.2344749	1.1695780		
Bi	0.7006893	2.0006075	-0.7448930	Bi	1.1752558	5.6750115	0.4554130		
H	-0.2396074	3.2807541	0.0430122	H	-1.1570401	-6.7453397	-0.9813990		
H	2.1730972	2.4895507	0.1126974	H	0.5233799	-5.2018330	0.1190434		
				H	-2.4156257	-0.7633667	0.9607839		
Trimer Down, No_fix, DFT-D3/def2-TZVPP				H	-4.6914057	-1.4918496	0.1397891		
Bi	-1.1063588	-1.7480148	0.3740602	H	2.4156257	0.7633667	0.9607839		
Te	0.0000000	0.0000000	2.3701604	H	4.6914057	1.4918496	0.1397891		
H	-0.9270890	-3.1758735	1.4412476	H	1.1570401	6.7453397	-0.9813990		
H	-2.7963808	-1.5501269	0.9619269	H	-0.5233799	5.2018330	0.1190434		
Bi	1.1063588	1.7480148	0.3740602	Trimer Down, Ext_fix, DFT-D3/def2-TZVPP					
				Bi	-1.2778458	-1.4655970	1.7868669		

6.3 Geometrien der Monomere, der Trimere und der Pentamere des TeBi_2H_4

Te	0.0000000	-0.0000000	3.9095907
H	-0.8406225	-3.0877050	2.4105674
H	-2.8760409	-1.6016677	2.5925975
Bi	1.2778458	1.4655970	1.7868669
H	0.8406225	3.0877050	2.4105674
H	2.8760409	1.6016677	2.5925975
Te	2.2941372	3.5578000	-1.0955333
Te	-2.2941372	-3.5578000	-1.0955333
Bi	-4.4611438	-1.8996100	-2.2878356
Bi	-4.4611438	-5.2159900	0.0967689
Bi	4.4611438	1.8996100	-2.2878356
Bi	4.4611438	5.2159900	0.0967689
H	-3.9075485	-6.7187179	-0.7023478
H	-3.4579963	-5.6054905	1.5217999
H	-3.8664833	-0.3942537	-1.5236830
H	-3.4871112	-1.5413365	-3.7434447
H	3.8664833	0.3942537	-1.5236830
H	3.4871112	1.5413365	-3.7434447
H	3.9075485	6.7187179	-0.7023478
H	3.4579963	5.6054905	1.5217999

Trimer Down, Ext_fix+Te, DFT-D3/def2-TZVPP

Bi	-1.2790999	-1.4519733	1.5357421
Te	0.0000000	0.0000000	3.6531837
H	-0.8437889	-3.0735358	2.1611547
H	-2.8849291	-1.5904709	2.3257523
Bi	1.2790999	1.4519733	1.5357421
H	0.8437889	3.0735358	2.1611547
H	2.8849291	1.5904709	2.3257523
Te	2.2941372	3.5578000	-1.0955333
Te	-2.2941372	-3.5578000	-1.0955333
Bi	-4.4611438	-1.8996100	-2.2878356
Bi	-4.4611438	-5.2159900	0.0967689
Bi	4.4611438	1.8996100	-2.2878356
Bi	4.4611438	5.2159900	0.0967689
H	-3.9339634	-6.7133470	-0.7304350
H	-3.4388608	-5.6322406	1.5000835
H	-3.8904672	-0.4115694	-1.4722669
H	-3.4656292	-1.4940513	-3.7161334
H	3.8904672	0.4115694	-1.4722669
H	3.4656292	1.4940513	-3.7161334
H	3.9339634	6.7133470	-0.7304350
H	3.4388608	5.6322406	1.5000835

Trimer Down, No_fix, DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-1.1156281	-1.7335677	0.3707636
Te	0.0000000	0.0000000	2.3733914
H	-0.9259661	-3.1721715	1.4196433
H	-2.8008449	-1.5476493	0.9715920
Bi	1.1156281	1.7335677	0.3707636
H	0.9259661	3.1721715	1.4196433
H	2.8008449	1.5476493	0.9715920
Te	3.2630031	4.3125603	-1.4014331
Te	-3.2630031	-4.3125603	-1.4014331
Bi	-5.1838741	-2.2098845	-1.1831124
Bi	-3.6824785	-5.2242593	1.2759263
Bi	5.1838741	2.2098845	-1.1831124
Bi	3.6824785	5.2242593	1.2759263
H	-4.4060451	-6.7815904	0.7568308
H	-2.0679356	-5.9857236	1.2908815
H	-4.0554405	-0.9993306	-1.8631473
H	-5.8252560	-2.5291243	-2.8246404
H	4.0554405	0.9993306	-1.8631473
H	5.8252560	2.5291243	-2.8246404
H	4.4060451	6.7815904	0.7568308
H	2.0679356	5.9857236	1.2908815

Trimer Down, Te_fix, DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-0.5965590	-1.9330291	2.0226112
----	------------	------------	-----------

Te	0.0000000	0.0000000	4.0593401
H	-0.9516473	-3.1880082	3.2517767
H	-2.3501286	-1.5300779	1.9355134
Bi	0.9516473	3.1880082	3.2517767
H	2.3501286	1.5300779	1.9355134
Te	2.2941372	3.5578000	-1.0955333
Te	-2.2941372	-3.5578000	-1.0955333
Bi	-2.4645368	-0.7957067	-1.7939552
Bi	-4.5900281	-3.4728022	0.6054714
Bi	2.4645368	0.7957067	-1.7939552
Bi	4.5900281	3.4728022	0.6054714
H	-5.3096876	-4.9306625	-0.1502392
H	-3.7929500	-4.5006852	1.8277736
H	-1.1863780	-0.2838991	-0.6406777
H	-1.2174721	-1.0337525	-3.0528900
H	1.1863780	0.2838991	-0.6406777
H	1.2174721	1.0337525	-3.0528900
H	5.3096876	4.9306625	-0.1502392
H	3.7929500	4.5006852	1.8277736

Trimer Down, Te_fix+zent, DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ

Bi	0.8591593	-1.8458318	1.6476863
Te	0.0000000	0.0000000	3.6531837
H	2.1080916	-2.5269033	2.7386769
H	-0.2898841	-3.1243601	2.1951124
Bi	-0.8591593	1.8458318	1.6476863
H	-2.1080916	2.5269033	2.7386769
H	0.2898841	3.1243601	2.1951124
Te	2.2941372	3.5578000	-1.0955333
Te	-2.2941372	-3.5578000	-1.0955333
Bi	-3.4143872	-2.2634266	1.1909480
Bi	-1.1155370	-5.6584809	0.4315124
Bi	3.4143872	2.2634266	1.1909480
Bi	1.1155370	5.6584809	0.4315124
H	-1.0805342	-6.7160446	-1.0136249
H	0.5690039	-5.1440455	0.0910802
H	-2.4384864	-0.7722063	0.9709686
H	-4.7126866	-1.5453880	0.1866310
H	2.4384864	0.7722063	0.9709686
H	4.7126866	1.5453880	0.1866310
H	1.0805342	6.7160446	-1.0136249
H	-0.5690039	5.1440455	0.0910802

Trimer Down, Ext_fix, DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-1.2735107	-1.4642683	1.7753272
Te	0.0000000	0.0000000	3.9007488
H	-0.8369846	-3.0857288	2.3977563
H	-2.8731676	-1.6028075	2.5751716
Bi	1.2735107	1.4642683	1.7753272
H	0.8369846	3.0857288	2.3977563
H	2.8731676	1.6028075	2.5751716
Te	2.2941372	3.5578000	-1.0955333
Te	-2.2941372	-3.5578000	-1.0955333
Bi	-4.4611438	-1.8996100	-2.2878356
Bi	-4.4611438	-5.2159900	0.0967689
Bi	4.4611438	1.8996100	-2.2878356
Bi	4.4611438	5.2159900	0.0967689
H	-3.9097408	-6.7184179	-0.7016555
H	-3.4592314	-5.6058198	1.5210432
H	-3.8698619	-0.3979227	-1.5167979
H	-3.4847957	-1.5346732	-3.7386671
H	3.8698619	0.3979227	-1.5167979
H	3.4847957	1.5346732	-3.7386671
H	3.9097408	6.7184179	-0.7016555
H	3.4592314	5.6058198	1.5210432

Trimer Down, Ext_fix+Te, DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-1.2738328	-1.4524700	1.5330449
Te	0.0000000	0.0000000	3.6531837

6 Anhang

H	-0.8384760	-3.0729608	2.1578625
H	-2.8809444	-1.5937545	2.3173940
Bi	1.2738328	1.4524700	1.5330449
H	0.8384760	3.0729608	2.1578625
H	2.8809444	1.5937545	2.3173940
Te	2.2941372	3.5578000	-1.0955333
Te	-2.2941372	-3.5578000	-1.0955333
Bi	-4.4611438	-1.8996100	-2.2878356
Bi	-4.4611438	-5.2159900	0.0967689
Bi	4.4611438	1.8996100	-2.2878356
Bi	4.4611438	5.2159900	0.0967689
H	-3.9344566	-6.7127427	-0.7291292
H	-3.4396811	-5.6309805	1.4995703
H	-3.8915853	-0.4127029	-1.4722240
H	-3.4659707	-1.4935622	-3.7146647
H	3.8915853	0.4127029	-1.4722240
H	3.4659707	1.4935622	-3.7146647
H	3.9344566	6.7127427	-0.7291292
H	3.4396811	5.6309805	1.4995703

Trimer Down, No_fix, DFT/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-1.1814968	-1.6840815	0.3547289
Te	0.0000000	0.0000000	2.3668028
H	-1.0389520	-3.1353814	1.3954914
H	-2.8618588	-1.4467600	0.9545246
Bi	1.1814968	1.6840815	0.3547289
H	1.0389520	3.1353814	1.3954914
H	2.8618588	1.4467600	0.9545246
Te	3.2874693	4.2147854	-1.4420507
Te	-3.2874693	-4.2147854	-1.4420507
Bi	-5.2819018	-2.2196652	-1.0029196
Bi	-3.5614732	-5.2772232	1.1964362
Bi	5.2819018	2.2196652	-1.0029196
Bi	3.5614732	5.2772232	1.1964362
H	-4.3106243	-6.8107161	0.6392658
H	-1.9479277	-6.0341820	1.0865745
H	-4.3056440	-0.9545741	-1.8067564
H	-6.1028051	-2.5668345	-2.5586959
H	4.3056440	0.9545741	-1.8067564
H	6.1028051	2.5668345	-2.5586959
H	4.3106243	6.8107161	0.6392658
H	1.9479277	6.0341820	1.0865745

Trimer Down, Te_fix, DFT/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-0.7108845	-1.8392032	1.8644705
Te	0.0000000	-0.0000000	3.9575676
H	-0.9659767	-3.1874757	3.0167480
H	-2.4785360	-1.4818132	1.9034823
Bi	0.7108845	1.8392032	1.8644705
H	0.9659767	3.1874757	3.0167480
H	2.4785360	1.4818132	1.9034823
Te	2.2941372	3.5578000	-1.0955333
Te	-2.2941372	-3.5578000	-1.0955333
Bi	-2.8307844	-0.8538032	-1.8206339
Bi	-4.5769542	-3.6772974	0.6198498
Bi	2.8307844	0.8538032	-1.8206339
Bi	4.5769542	3.6772974	0.6198498
H	-5.2202188	-5.1581337	-0.1618105
H	-3.7095816	-4.6864870	1.8095822
H	-1.4407510	-0.1965091	-0.8921413
H	-1.7889507	-1.0002180	-3.2661451
H	1.4407510	0.1965091	-0.8921413
H	1.7889507	1.0002180	-3.2661451
H	5.2202188	5.1581337	-0.1618105
H	3.7095816	4.6864870	1.8095822

Trimer Down, Te_fix+zent, DFT/aug-cc-pwCVTZ

Bi	0.6852505	-1.9255483	1.6602280
Te	0.0000000	0.0000000	3.6531837

H	1.8844722	-2.7015723	2.7457849
H	-0.5562111	-3.1039371	2.2277040
Bi	-0.6852505	1.9255483	1.6602280
H	-1.8844722	2.7015723	2.7457849
H	0.5562111	3.1039371	2.2277040
Te	2.2941372	3.5578000	-1.0955333
Te	-2.2941372	-3.5578000	-1.0955333
Bi	-3.5779965	-2.4325166	1.1897006
Bi	-1.1040342	-5.6546746	0.4226475
Bi	3.5779965	2.4325166	1.1897006
Bi	1.1040342	5.6546746	0.4226475
H	-0.9041056	-6.6508423	-1.0527786
H	0.5722096	-5.0378670	0.2271950
H	-2.6699891	-0.8865963	1.0963784
H	-4.8692684	-1.7275528	0.1668011
H	2.6699891	0.8865963	1.0963784
H	4.8692684	1.7275528	0.1668011
H	0.9041056	6.6508423	-1.0527786
H	-0.5722096	5.0378670	0.2271950

Trimer Down, Ext_fix, DFT/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-1.1931354	-1.5225423	1.8295809
Te	0.0000000	0.0000000	3.9577495
H	-0.7765400	-3.1286849	2.5059187
H	-2.8200798	-1.6460582	2.5757618
Bi	1.1931354	1.5225423	1.8295809
H	0.7765400	3.1286849	2.5059187
H	2.8200798	1.6460582	2.5757618
Te	2.2941372	3.5578000	-1.0955333
Te	-2.2941372	-3.5578000	-1.0955333
Bi	-4.4611438	-1.8996100	-2.2878356
Bi	-4.4611438	-5.2159900	0.0967689
Bi	4.4611438	1.8996100	-2.2878356
Bi	4.4611438	5.2159900	0.0967689
H	-3.9200964	-6.7208012	-0.7055470
H	-3.4628969	-5.6184976	1.5206471
H	-3.8585874	-0.3847322	-1.5517729
H	-3.5047463	-1.5604083	-3.7587401
H	3.8585874	0.3847322	-1.5517729
H	3.5047463	1.5604083	-3.7587401
H	3.9200964	6.7208012	-0.7055470
H	3.4628969	5.6184976	1.5206471

Trimer Down, Ext_fix+Te, DFT/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-1.2085732	-1.4961134	1.5314063
Te	0.0000000	0.0000000	3.6531837
H	-0.8279038	-3.1066676	2.2172140
H	-2.8498486	-1.5891330	2.2510001
Bi	1.2085732	1.4961134	1.5314063
H	0.8279038	3.1066676	2.2172140
H	2.8498486	1.5891330	2.2510001
Te	2.2941372	3.5578000	-1.0955333
Te	-2.2941372	-3.5578000	-1.0955333
Bi	-4.4611438	-1.8996100	-2.2878356
Bi	-4.4611438	-5.2159900	0.0967689
Bi	4.4611438	1.8996100	-2.2878356
Bi	4.4611438	5.2159900	0.0967689
H	-3.9949204	-6.6979396	-0.7917697
H	-3.4156177	-5.7051053	1.4578386
H	-3.8592294	-0.3941246	-1.5317061
H	-3.4978810	-1.5454761	-3.7506078
H	3.8592294	0.3941246	-1.5317061
H	3.4978810	1.5454761	-3.7506078
H	3.9949204	6.6979396	-0.7917697
H	3.4156177	5.7051053	1.4578386

Trimer Down, No_fix,
SCS-MP2/d korr./aug-cc-pwCVTZ

Bi	-1.0287994	-1.6965012	0.4162739
----	------------	------------	-----------

6 Anhang

Trimer Down, No_fix,

SCS-MP2/d froz./aug-cc-pVTZ

Bi	-1.0907404	-1.7429896	0.3180299
Te	-0.0000000	-0.0000000	2.3741425
H	-0.8677335	-3.2059835	1.3468667
H	-2.7883203	-1.6029580	0.9327203
Bi	1.0907404	1.7429896	0.3180299
H	0.8677335	3.2059835	1.3468667
H	2.7883203	1.6029580	0.9327203
Te	3.2179195	4.3673082	-1.4406302
Te	-3.2179195	-4.3673082	-1.4406302
Bi	-5.0871072	-2.1729577	-1.2068998
Bi	-3.6569680	-5.1348908	1.3169806
Bi	5.0871072	2.1729577	-1.2068998
Bi	3.6569680	5.1348908	1.3169806
H	-4.4129311	-6.7145430	0.8825586
H	-2.0449503	-5.9243427	1.3840949
H	-3.8989401	-0.9815731	-1.8498008
H	-5.7224551	-2.4430030	-2.8709913
H	3.8989401	0.9815731	-1.8498008
H	5.7224551	2.4430030	-2.8709913
H	4.4129311	6.7145430	0.8825586
H	2.0449503	5.9243427	1.3840949

Trimer Down, Te_fix,

SCS-MP2/d froz./aug-cc-pVTZ

Bi	-0.5832516	-1.9066522	1.5829468
Te	0.0000000	0.0000000	3.7018811
H	-0.9978542	-3.1978244	2.7720134
H	-2.3376928	-1.4578228	1.4626581
Bi	0.5832516	1.9066522	1.5829468
H	0.9978542	3.1978244	2.7720134
H	2.3376928	1.4578228	1.4626581
Te	2.2941372	3.5578000	-1.4706759
Te	-2.2941372	-3.5578000	-1.4706759
Bi	-2.7299143	-0.7379218	-1.9331302
Bi	-4.4937775	-3.6413889	0.4110436
Bi	2.7299143	0.7379218	-1.9331302
Bi	4.4937775	3.6413889	0.4110436
H	-5.1414229	-5.1730349	-0.2849989
H	-3.5348817	-4.5830042	1.6031111
H	-1.2088742	-0.2432347	-1.0938617
H	-1.8355905	-0.8191742	-3.4925611
H	1.2088742	0.2432347	-1.0938617
H	1.8355905	0.8191742	-3.4925611
H	5.1414229	5.1730349	-0.2849989
H	3.5348817	4.5830042	1.6031111

Trimer Down, Te_fix+zent,

SCS-MP2/d froz./aug-cc-pVTZ

Bi	0.7278379	-1.8930908	0.6994742
Te	0.0000000	0.0000000	2.7624324
H	1.9699961	-2.6614700	1.7611721
H	-0.4929311	-3.1050389	1.2749585
Bi	-0.7278379	1.8930908	0.6994742
H	-1.9699961	2.6614700	1.7611721
H	0.4929311	3.1050389	1.2749585
Te	2.2941372	3.5578000	-1.9862847
Te	-2.2941372	-3.5578000	-1.9862847
Bi	-3.4743585	-2.2792302	0.3229090
Bi	-1.1588118	-5.6636151	-0.3694503
Bi	3.4743585	2.2792302	0.3229090
Bi	1.1588118	5.6636151	-0.3694503
H	-1.0283650	-6.7334874	-1.8133944
H	0.5408670	-5.1086489	-0.6204714
H	-2.4368639	-0.8080739	0.1707001
H	-4.7277475	-1.4971267	-0.7097379
H	2.4368639	0.8080739	0.1707001

H	4.7277475	1.4971267	-0.7097379
H	1.0283650	6.7334874	-1.8133944
H	-0.5408670	5.1086489	-0.6204714

Trimer Down, Te_fix+zent_from_crystal

SCS-MP2/d froz./aug-cc-pVTZ

Bi	-0.4599327	-1.9021285	1.1131560
Te	0.0000000	0.0000000	3.2505401
H	-2.0336262	-2.4561752	1.8246275
H	-1.3382454	-0.6287909	0.1708899
Bi	0.4599327	1.9021285	1.1131560
H	2.0336262	2.4561752	1.8246275
H	1.3382454	0.6287909	0.1708899
Te	2.2941372	3.5578000	-1.4981769
Te	-2.2941372	-3.5578000	-1.4981769
Bi	-4.1718802	-1.4152537	-0.9820185
Bi	-3.2939108	-5.0900042	0.7413941
Bi	4.1718802	1.4152537	-0.9820185
Bi	3.2939108	5.0900042	0.7413941
H	-3.2667945	-6.6319935	-0.1913751
H	-1.6285386	-5.4172289	1.3411858
H	-3.1730234	-0.2916504	-1.9660660
H	-5.1857060	-1.7858675	-2.4301969
H	3.1730234	0.2916504	-1.9660660
H	5.1857060	1.7858675	-2.4301969
H	3.2667945	6.6319935	-0.1913751
H	1.6285386	5.4172289	1.3411858

Trimer Down, Ext_fix,

SCS-MP2/d froz./aug-cc-pVTZ

Bi	-1.2804256	-1.4564947	1.7764383
Te	-0.0000000	0.0000000	3.9452735
H	-0.8577633	-3.0972547	2.3906189
H	-2.8977056	-1.5901709	2.5689855
Bi	1.2804256	1.4564947	1.7764383
H	0.8577633	3.0972547	2.3906189
H	2.8977056	1.5901709	2.5689855
Te	2.2941372	3.5578000	-1.1875704
Te	-2.2941372	-3.5578000	-1.1875704
Bi	-4.4611438	-1.8996100	-2.3798726
Bi	-4.4611438	-5.2159900	0.0047318
Bi	4.4611438	1.8996100	-2.3798726
Bi	4.4611438	5.2159900	0.0047318
H	-3.7838836	-6.7558069	-0.6319257
H	-3.5419050	-5.4376618	1.5315323
H	-3.9305600	-0.4083264	-1.5217919
H	-3.4379519	-1.4521532	-3.7884550
H	3.9305600	0.4083264	-1.5217919
H	3.4379519	1.4521532	-3.7884550
H	3.7838836	6.7558069	-0.6319257
H	3.5419050	5.4376618	1.5315323

Trimer Down, Ext_fix+Te,

SCS-MP2/d froz./aug-cc-pVTZ

Bi	-1.2982852	-1.4224075	1.4674373
Te	0.0000000	0.0000000	3.6175189
H	-0.8504353	-3.0617245	2.0657659
H	-2.9131075	-1.5839293	2.2610396
Bi	1.2982852	1.4224075	1.4674373
H	0.8504353	3.0617245	2.0657659
H	2.9131075	1.5839293	2.2610396
Te	2.2941372	3.5578000	-1.1311981
Te	-2.2941372	-3.5578000	-1.1311981
Bi	-4.4611438	-1.8996100	-2.3235004
Bi	-4.4611438	-5.2159900	0.0611041
Bi	4.4611438	1.8996100	-2.3235004
Bi	4.4611438	5.2159900	0.0611041
H	-3.8317639	-6.7507435	-0.6352175
H	-3.4999991	-5.4934534	1.5521970
H	-3.9317541	-0.4243490	-1.4361015

6.3 Geometrien der Monomere, der Trimere und der Pentamere des TeBi_2H_4

H	-3.4299289	-1.4297450	-3.7187329
H	3.9317541	0.4243490	-1.4361015
H	3.4299289	1.4297450	-3.7187329
H	3.8317639	6.7507435	-0.6352175
H	3.4999991	5.4934534	1.5521970

Trimer Down, No_fix, HF/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-1.2488435	-1.7230967	0.5156331
Te	-0.0000000	0.0000000	2.4427315
H	-0.9003907	-3.1928310	1.4423637
H	-2.8617754	-1.5901863	1.2470988
Bi	1.2488435	1.7230967	0.5156331
H	0.9003907	3.1928310	1.4423637
H	2.8617754	1.5901863	1.2470988
Te	3.9249053	4.7863268	-1.3986174
Te	-3.9249053	-4.7863268	-1.3986174
Bi	-6.0915619	-2.9124462	-1.3225900
Bi	-4.5232402	-6.0171008	1.1208305
Bi	6.0915619	2.9124462	-1.3225900
Bi	4.5232402	6.0171008	1.1208305
H	-4.6377221	-7.6564342	0.4524506
H	-2.8158725	-6.2513633	1.5282034
H	-5.0843159	-1.5338930	-1.8016865
H	-6.5664133	-3.2079294	-3.0050520
H	5.0843159	1.5338930	-1.8016865
H	6.5664133	3.2079294	-3.0050520
H	4.6377221	7.6564342	0.4524506
H	2.8158725	6.2513633	1.5282034

Trimer Down, Te_fix, HF/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-0.5818979	-2.0237768	3.1858908
Te	-0.0000000	0.0000000	5.1330732
H	-0.1179749	-3.3409839	4.2798234
H	-2.2925472	-2.1980584	3.6292095
Bi	0.5818979	2.0237768	3.1858908
H	0.1179749	3.3409839	4.2798234
H	2.2925472	2.1980584	3.6292095
Te	2.2941372	3.5578000	-1.0955333
Te	-2.2941372	-3.5578000	-1.0955333
Bi	-3.5251495	-1.0141359	-1.5623954
Bi	-4.7444396	-5.0139045	-0.8099098
Bi	3.5251495	1.0141359	-1.5623954
Bi	4.7444396	5.0139045	-0.8099098
H	-4.2043247	-6.3628990	-1.8251307
H	-4.2258329	-5.8529603	0.6628865
H	-2.6231668	-0.1823506	-0.2808363
H	-2.3285128	-0.5372836	-2.7787401
H	2.6231668	0.1823506	-0.2808363
H	2.3285128	0.5372836	-2.7787401
H	4.2043247	6.3628990	-1.8251307
H	4.2258329	5.8529603	0.6628865

Trimer Down, Te_fix+zent, HF/aug-cc-pwCVTZ

Bi	1.3631687	-1.6301382	1.7277614
Te	0.0000000	0.0000000	3.6531837
H	2.8107855	-1.7820705	2.7458416
H	0.7196834	-3.1625573	2.3568157
Bi	-1.3631687	1.6301382	1.7277614
H	-2.8107855	1.7820705	2.7458416
H	-0.7196834	3.1625573	2.3568157
Te	2.2941372	3.5578000	-1.0955333
Te	-2.2941372	-3.5578000	-1.0955333
Bi	-4.2677575	-3.1890527	0.9490121
Bi	-1.3358408	-6.0694484	-0.1067088
Bi	4.2677575	3.1890527	0.9490121
Bi	1.3358408	6.0694484	-0.1067088
H	-1.3971131	-6.8635408	-1.6912895
H	0.3718070	-5.6492898	-0.3342011

H	-3.8951652	-1.4695523	1.1659571
H	-5.5684199	-2.8062153	-0.1946924
H	3.8951652	1.4695523	1.1659571
H	5.5684199	2.8062153	-0.1946924
H	1.3971131	6.8635408	-1.6912895
H	-0.3718070	5.6492898	-0.3342011

Trimer Down, Ext_fix, HF/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-0.6174177	-2.0154459	3.3386317
Te	-0.0000000	0.0000000	5.2827904
H	-0.2050254	-3.3369015	4.4488463
H	-2.3377263	-2.1390560	3.7628884
Bi	0.6174177	2.0154459	3.3386317
H	0.2050254	3.3369015	4.4488463
H	2.3377263	2.1390560	3.7628884
Te	2.2941372	3.5578000	-1.0955333
Te	-2.2941372	-3.5578000	-1.0955333
Bi	-4.4611438	-1.8996100	-2.2878356
Bi	-4.4611438	-5.2159900	0.0967689
Bi	4.4611438	1.8996100	-2.2878356
Bi	4.4611438	5.2159900	0.0967689
H	-3.8191990	-6.7591904	-0.4951331
H	-3.6426822	-5.4208700	1.6557675
H	-3.7731995	-0.3505655	-1.7690330
H	-3.6839042	-1.7674089	-3.8751662
H	3.7731995	0.3505655	-1.7690330
H	3.6839042	1.7674089	-3.8751662
H	3.8191990	6.7591904	-0.4951331
H	3.6426822	5.4208700	1.6557675

Trimer Down, Ext_fix+Te, HF/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-1.7361227	1.1967561	1.7174771
Te	0.0000000	0.0000000	3.6531837
H	-3.2237213	0.5397664	2.4337999
H	-1.9152415	2.7041809	2.6375351
Bi	1.7361227	-1.1967561	1.7174771
H	3.2237213	-0.5397664	2.4337999
H	1.9152415	-2.7041809	2.6375351
Te	2.2941372	3.5578000	-1.0955333
Te	-2.2941372	-3.5578000	-1.0955333
Bi	-4.4611438	-1.8996100	-2.2878356
Bi	-4.4611438	-5.2159900	0.0967689
Bi	4.4611438	1.8996100	-2.2878356
Bi	4.4611438	5.2159900	0.0967689
H	-3.8504375	-6.7524059	-0.5439931
H	-3.6173710	-5.4660830	1.6339949
H	-3.9145233	-0.3716703	-1.5711409
H	-3.5733038	-1.5676029	-3.7852397
H	3.9145233	0.3716703	-1.5711409
H	3.5733038	1.5676029	-3.7852397
H	3.8504375	6.7524059	-0.5439931
H	3.6173710	5.4660830	1.6339949

Trimer Up, No_fix, DFT-D3/def2-TZVPP

Bi	-1.4182465	-1.5401231	-0.6584892
Te	0.0000000	0.0000000	1.2976743
H	-0.7326853	-3.0866994	-0.0567891
H	-2.8038459	-1.7278954	0.4553635
Bi	1.4182465	1.5401231	-0.6584892
H	0.7326853	3.0866994	-0.0567891
H	2.8038459	1.7278954	0.4553635
Bi	-2.7193238	2.5547286	0.5648227
Bi	2.7193238	-2.5547286	0.5648227
Te	-4.9053578	3.9581327	-0.6653769
H	-3.6890288	1.0533851	0.6693791
H	-2.0430962	1.9808836	-1.0020462
Bi	-4.0959303	6.4686743	0.4062175
H	-4.2338629	7.3143645	-1.1654759

6 Anhang

H	-5.7732197	6.9483187	0.8035573
Te	4.9053578	-3.9581327	-0.6653769
Bi	4.0959303	-6.4686743	0.4062175
H	4.2338629	-7.3143645	-1.1654759
H	5.7732197	-6.9483187	0.8035573
H	3.6890288	-1.0533851	0.6693791
H	2.0430962	-1.9808836	-1.0020462

H	-3.2855139	6.7599199	1.8746345
H	-3.4408554	5.4068375	4.0017075
Te	4.7487170	-3.5578000	1.2520848
Bi	2.5817105	-5.2159900	2.4443870
H	3.2855139	-6.7599199	1.8746345
H	3.4408554	-5.4068375	4.0017075
H	3.4378733	-0.3551074	0.3439508
H	3.2568821	-1.9717678	-1.5964023

Trimer Up, Te_fix, DFT-D3/def2-TZVPP

Bi	-0.9028321	-1.9286953	-3.2838705
Te	0.0000000	-0.0000000	-1.3773395
H	0.1516961	-3.1980954	-2.5864583
H	-2.2217488	-2.4285348	-2.1881594
Bi	0.9028321	1.9286953	-3.2838705
H	-0.1516961	3.1980954	-2.5864583
H	2.2217488	2.4285348	-2.1881594
Bi	-2.5159880	2.1823065	0.0741435
Bi	2.5159880	-2.1823065	0.0741435
Te	-4.7487170	3.5578000	1.2520848
H	-3.1737472	0.5928535	0.5590165
H	-3.2838919	2.0097000	-1.5354864
Bi	-3.1683131	5.8152414	1.9613651
H	-4.3468592	6.9948041	1.3089531
H	-3.9229015	5.9672972	3.5769403
Te	4.7487170	-3.5578000	1.2520848
Bi	3.1683131	-5.8152414	1.9613651
H	4.3468592	-6.9948041	1.3089531
H	3.9229015	-5.9672972	3.5769403
H	3.1737472	-0.5928535	0.5590165
H	3.2838919	-2.0097000	-1.5354864

Trimer Up, Ext_fix+Te, DFT-D3/def2-TZVPP

Bi	-0.8606163	-1.9546735	-2.9516047
Te	0.0000000	0.0000000	-1.0420525
H	0.2426535	-3.1852517	-2.2589761
H	-2.1472878	-2.4854894	-1.8331596
Bi	0.8606163	1.9546735	-2.9516047
H	-0.2426535	3.1852517	-2.2589761
H	2.1472878	2.4854894	-1.8331596
Bi	-2.5817105	1.8996100	0.0597825
Bi	2.5817105	-1.8996100	0.0597825
Te	-4.7487170	3.5578000	1.2520848
H	-3.3466386	0.3373717	0.4813413
H	-3.2978179	1.8054335	-1.5813453
Bi	-2.5817105	5.2159900	2.4443870
H	-3.3179674	6.7623243	1.9250866
H	-3.4136426	5.3560257	4.0215911
Te	4.7487170	-3.5578000	1.2520848
Bi	2.5817105	-5.2159900	2.4443870
H	3.3179674	-6.7623243	1.9250866
H	3.4136426	-5.3560257	4.0215911
H	3.3466386	-0.3373717	0.4813413
H	3.2978179	-1.8054335	-1.5813453

Trimer Up, Te_fix+zent, DFT-D3/def2-TZVPP

Bi	-1.9500303	-0.8978784	-2.9342629
Te	0.0000000	0.0000000	-1.0420525
H	-1.4152971	-2.6081461	-2.8479563
H	-3.0775243	-1.1795760	-1.5804036
Bi	1.9500303	0.8978784	-2.9342629
H	1.4152971	2.6081461	-2.8479563
H	3.0775243	1.1795760	-1.5804036
Bi	-2.2838524	2.4875208	0.2347668
Bi	2.2838524	-2.4875208	0.2347668
Te	-4.7487170	3.5578000	1.2520848
H	-2.7162283	0.8540928	0.8228122
H	-2.9878199	2.0787825	-1.3667594
Bi	-3.5546322	6.0230162	2.0240761
H	-4.8832754	7.0103922	1.3425244
H	-4.3684675	6.0422728	3.6180107
Te	4.7487170	-3.5578000	1.2520848
Bi	3.5546322	-6.0230162	2.0240761
H	4.8832754	-7.0103922	1.3425244
H	4.3684675	-6.0422728	3.6180107
H	2.7162283	-0.8540928	0.8228122
H	2.9878199	-2.0787825	-1.3667594

Trimer Up, No_fix, DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-1.4212127	-1.5330424	-0.6646798
Te	0.0000000	-0.0000000	1.2927452
H	-0.7592273	-3.0840182	-0.0511085
H	-2.8186163	-1.6990699	0.4357820
Bi	1.4212127	1.5330424	-0.6646798
H	0.7592273	3.0840182	-0.0511085
H	2.8186163	1.6990699	0.4357820
Bi	-2.7121183	2.5596818	0.5600439
Bi	2.7121183	-2.5596818	0.5600439
Te	-4.9047237	3.9553250	-0.6664683
H	-3.6748214	1.0555547	0.6639501
H	-2.0361894	1.9906043	-1.0069076
Bi	-4.1121787	6.4612639	0.4254527
H	-4.2264390	7.3152604	-1.1423140
H	-5.7942004	6.9379694	0.7998770
Te	4.9047237	-3.9553250	-0.6664683
Bi	4.1121787	-6.4612639	0.4254527
H	4.2264390	-7.3152604	-1.1423140
H	5.7942004	-6.9379694	0.7998770
H	3.6748214	-1.0555547	0.6639501
H	2.0361894	-1.9906043	-1.0069076

Trimer Up, Ext_fix, DFT-D3/def2-TZVPP

Bi	-0.5600736	-2.0649676	-3.4521246
Te	0.0000000	0.0000000	-1.5507951
H	0.4231815	-3.2305837	-2.5152024
H	-2.0151351	-2.5711152	-2.5465560
Bi	0.5600736	2.0649676	-3.4521246
H	-0.4231815	3.2305837	-2.5152024
H	2.0151351	2.5711152	-2.5465560
Bi	-2.5817105	1.8996100	0.0597825
Bi	2.5817105	-1.8996100	0.0597825
Te	-4.7487170	3.5578000	1.2520848
H	-3.4378733	0.3551074	0.3439508
H	-3.2568821	1.9717678	-1.5964023
Bi	-2.5817105	5.2159900	2.4443870

Trimer Up, Te_fix, DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-0.8995758	-1.9299463	-3.2761837
Te	-0.0000000	-0.0000000	-1.3715423
H	0.1501722	-3.1987242	-2.5738235
H	-2.2219435	-2.4263271	-2.1850033
Bi	0.8995758	1.9299463	-3.2761837
H	-0.1501722	3.1987242	-2.5738235
H	2.2219435	2.4263271	-2.1850033
Bi	-2.5118853	2.1860556	0.0789742
Bi	2.5118853	-2.1860556	0.0789742
Te	-4.7487170	3.5578000	1.2520848
H	-3.1661291	0.5967774	0.5646911
H	-3.2757646	2.0098872	-1.5309776
Bi	-3.1741866	5.8179957	1.9619105

6.3 Geometrien der Monomere, der Trimere und der Pentamere des TeBi_2H_4

H	-4.3557517	6.9949990	1.3135647	Bi	-2.5817105	5.2159900	2.4443870
H	-3.9255707	5.9667708	3.5780356	H	-3.3226074	6.7615776	1.9337067
Te	4.7487170	-3.5578000	1.2520848	H	-3.4081273	5.3483190	4.0238164
Bi	3.1741866	-5.8179957	1.9619105	Te	4.7487170	-3.5578000	1.2520848
H	4.3557517	-6.9949990	1.3135647	Bi	2.5817105	-5.2159900	2.4443870
H	3.9255707	-5.9667708	3.5780356	H	3.3226074	-6.7615776	1.9337067
H	3.1661291	-0.5967774	0.5646911	H	3.4081273	-5.3483190	4.0238164
H	3.2757646	-2.0098872	-1.5309776	H	3.3490606	-0.3384472	0.4761399
				H	3.2923430	-1.8090002	-1.5828334

Trimer Up, Te_fix_+zent, DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-1.9662049	-0.8588195	-2.9337516
Te	0.0000000	0.0000000	-1.0420525
H	-1.4502744	-2.5747782	-2.8695136
H	-3.0906750	-1.1426727	-1.5794498
Bi	1.9662049	0.8588195	-2.9337516
H	1.4502744	2.5747782	-2.8695136
H	3.0906750	1.1426727	-1.5794498
Bi	-2.2768266	2.4961312	0.2450347
Bi	2.2768266	-2.4961312	0.2450347
Te	-4.7487170	3.5578000	1.2520848
H	-2.7178246	0.8590499	0.8119638
H	-2.9646883	2.1049302	-1.3665576
Bi	-3.5697527	6.0303901	2.0201375
H	-4.8948112	7.0100694	1.3237620
H	-4.3957410	6.0550571	3.6063711
Te	4.7487170	-3.5578000	1.2520848
Bi	3.5697527	-6.0303901	2.0201375
H	4.8948112	-7.0100694	1.3237620
H	4.3957410	-6.0550571	3.6063711
H	2.7178246	-0.8590499	0.8119638
H	2.9646883	-2.1049302	-1.3665576

Trimer Up, Ext_fix, DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-0.5076096	-2.0735981	-3.4690633
Te	0.0000000	0.0000000	-1.5638045
H	0.4386942	-3.2351491	-2.4927322
H	-1.9945858	-2.5751697	-2.6162241
Bi	0.5076096	2.0735981	-3.4690633
H	-0.4386942	3.2351491	-2.4927322
H	1.9945858	2.5751697	-2.6162241
Bi	-2.5817105	1.8996100	0.0597825
Bi	2.5817105	-1.8996100	0.0597825
Te	-4.7487170	3.5578000	1.2520848
H	-3.4487688	0.3592665	0.3249168
H	-3.2420178	1.9892271	-1.6005118
Bi	-2.5817105	5.2159900	2.4443870
H	-3.3091479	6.7603183	1.9108916
H	-3.4188767	5.3727282	4.0161943
Te	4.7487170	-3.5578000	1.2520848
Bi	2.5817105	-5.2159900	2.4443870
H	3.3091479	-6.7603183	1.9108916
H	3.4188767	-5.3727282	4.0161943
H	3.4487688	-0.3592665	0.3249168
H	3.2420178	-1.9892271	-1.6005118

Trimer Up, Ext_fix_+Te, DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-0.8639598	-1.9535867	-2.9488660
Te	0.0000000	0.0000000	-1.0420525
H	0.2408230	-3.1842038	-2.2618749
H	-2.1458795	-2.4854024	-1.8274143
Bi	0.8639598	1.9535867	-2.9488660
H	-0.2408230	3.1842038	-2.2618749
H	2.1458795	2.4854024	-1.8274143
Bi	-2.5817105	1.8996100	0.0597825
Bi	2.5817105	-1.8996100	0.0597825
Te	-4.7487170	3.5578000	1.2520848
H	-3.3490606	0.3384472	0.4761399
H	-3.2923430	1.8090002	-1.5828334

Trimer Up, No_fix, DFT/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-1.3703266	-1.5489060	-0.6750314
Te	0.0000000	0.0000000	1.3038594
H	-0.6855958	-3.0945740	-0.0711070
H	-2.7803074	-1.7614030	0.4023382
Bi	1.3703266	1.5489060	-0.6750314
H	0.6855958	3.0945740	-0.0711070
H	2.7803074	1.7614030	0.4023382
Bi	-2.7087665	2.5064976	0.5371243
Bi	2.7087665	-2.5064976	0.5371243
Te	-4.8963120	3.9312943	-0.6690902
H	-3.6923231	1.0176637	0.6732468
H	-2.0613937	1.9101768	-1.0333606
Bi	-4.0410969	6.4056427	0.4435570
H	-4.1550128	7.2890035	-1.1085851
H	-5.7056412	6.9188359	0.8489783
Te	4.8963120	-3.9312943	-0.6690902
Bi	4.0410969	-6.4056427	0.4435570
H	4.1550128	-7.2890035	-1.1085851
H	5.7056412	-6.9188359	0.8489783
H	3.6923231	-1.0176637	0.6732468
H	2.0613937	-1.9101768	-1.0333606

Trimer Up, Te_fix, DFT/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-1.3652054	-1.5968368	-3.4650588
Te	0.0000000	0.0000000	-1.5259135
H	-0.6046502	-3.1127026	-2.8928952
H	-2.7242403	-1.8550812	-2.3375279
Bi	1.3652054	1.5968368	-3.4650588
H	0.6046502	3.1127026	-2.8928952
H	2.7242403	1.8550812	-2.3375279
Bi	-2.4838044	2.2938578	0.0125362
Bi	2.4838044	-2.2938578	0.0125362
Te	-4.7487170	3.5578000	1.2520848
H	-3.0103907	0.6701836	0.5434798
H	-3.3129786	2.0448186	-1.5554866
Bi	-3.1953118	5.8099665	2.0273357
H	-4.3971776	7.0009535	1.4437867
H	-3.9194635	5.8930273	3.6611054
Te	4.7487170	-3.5578000	1.2520848
Bi	3.1953118	-5.8099665	2.0273357
H	4.3971776	-7.0009535	1.4437867
H	3.9194635	-5.8930273	3.6611054
H	3.0103907	-0.6701836	0.5434798
H	3.3129786	-2.0448186	-1.5554866

Trimer Up, Te_fix_+zent, DFT/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-1.9499107	-0.8274624	-2.9671953
Te	0.0000000	0.0000000	-1.0420525
H	-1.4157833	-2.5398108	-2.9649349
H	-3.0859501	-1.1778688	-1.6380517
Bi	1.9499107	0.8274624	-2.9671953
H	1.4157833	2.5398108	-2.9649349
H	3.0859501	1.1778688	-1.6380517
Bi	-2.2845912	2.4816077	0.2504389
Bi	2.2845912	-2.4816077	0.2504389
Te	-4.7487170	3.5578000	1.2520848
H	-2.7260071	0.8455134	0.8218645
H	-2.9723314	2.0886377	-1.3615445

6 Anhang

Bi	-3.5125617	6.0011375	2.0191280
H	-4.8095725	7.0201755	1.3251367
H	-4.3327154	6.0539185	3.6082082
Te	4.7487170	-3.5578000	1.2520848
Bi	3.5125617	-6.0011375	2.0191280
H	4.8095725	-7.0201755	1.3251367
H	4.3327154	-6.0539185	3.6082082
H	2.7260071	-0.8455134	0.8218645
H	2.9723314	-2.0886377	-1.3615445

Trimer Up, Ext_fix, DFT/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-0.5122485	-2.0400469	-3.5807675
Te	0.0000000	0.0000000	-1.6397093
H	0.4244078	-3.2346078	-2.6351725
H	-2.0063916	-2.5612536	-2.7517746
Bi	0.5122485	2.0400469	-3.5807675
H	-0.4244078	3.2346078	-2.6351725
H	2.0063916	2.5612536	-2.7517746
Bi	-2.5817105	1.8996100	0.0532975
Bi	2.5817105	-1.8996100	0.0532975
Te	-4.7487170	3.5578000	1.2455997
H	-3.4254588	0.3529994	0.3585556
H	-3.2772953	1.9569139	-1.5938119
Bi	-2.5817105	5.2159900	2.4379020
H	-3.3022034	6.7644237	1.9048565
H	-3.4150387	5.3787760	4.0116570
Te	4.7487170	-3.5578000	1.2455997
Bi	2.5817105	-5.2159900	2.4379020
H	3.3022034	-6.7644237	1.9048565
H	3.4150387	-5.3787760	4.0116570
H	3.4254588	-0.3529994	0.3585556
H	3.2772953	-1.9569139	-1.5938119

Trimer Up, Ext_fix+Te, DFT/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-0.7484349	-1.9661735	-2.9889567
Te	0.0000000	0.0000000	-1.0420525
H	0.3534768	-3.1809001	-2.2700847
H	-2.0677470	-2.5492190	-1.9375424
Bi	0.7484349	1.9661735	-2.9889567
H	-0.3534768	3.1809001	-2.2700847
H	2.0677470	2.5492190	-1.9375424
Bi	-2.5817105	1.8996100	0.0597825
Bi	2.5817105	-1.8996100	0.0597825
Te	-4.7487170	3.5578000	1.2520848
H	-3.3448856	0.3431406	0.5020236
H	-3.3092905	1.7927688	-1.5747061
Bi	-2.5817105	5.2159900	2.4443870
H	-3.3256944	6.7662624	1.9509893
H	-3.3938079	5.3389837	4.0326087
Te	4.7487170	-3.5578000	1.2520848
Bi	2.5817105	-5.2159900	2.4443870
H	3.3256944	-6.7662624	1.9509893
H	3.3938079	-5.3389837	4.0326087
H	3.3448856	-0.3431406	0.5020236
H	3.3092905	-1.7927688	-1.5747061

Trimer Up, No_fix,
SCS-MP2/d korr./aug-cc-pwCVTZ

Bi	-1.2655427	-1.5659282	-0.2936182
Te	0.0000000	0.0000000	1.7263577
H	-0.5225327	-3.0746828	0.3095036
H	-2.6688247	-1.8531487	0.7582993
Bi	1.2655427	1.5659282	-0.2936182
H	0.5225327	3.0746828	0.3095036
H	2.6688247	1.8531487	0.7582993
Bi	-2.6896837	2.3059563	0.6357338
Bi	2.6896837	-2.3059563	0.6357338
Te	-4.7418202	3.6105533	-0.8706526

H	-3.6465580	0.8073900	0.7202846
H	-1.8690318	1.6476233	-0.8142616
Bi	-3.7550372	6.1077110	0.0384864
H	-3.6890665	6.8081149	-1.5918834
H	-5.3839007	6.7812797	0.2449293
Te	4.7418202	-3.6105533	-0.8706526
Bi	3.7550372	-6.1077110	0.0384864
H	3.6890665	-6.8081149	-1.5918834
H	5.3839007	-6.7812797	0.2449293
H	3.6465580	-0.8073900	0.7202846
H	1.8690318	-1.6476233	-0.8142616

Trimer Up, Te_fix,
SCS-MP2/d korr./aug-cc-pwCVTZ

Bi	-0.4655744	-2.0043084	-3.2439607
Te	0.0000000	0.0000000	-1.2802766
H	0.5987363	-3.1389586	-2.3822846
H	-1.8494038	-2.6452831	-2.3382458
Bi	0.4655744	2.0043084	-3.2439607
H	-0.5987363	3.1389586	-2.3822846
H	1.8494038	2.6452831	-2.3382458
Bi	-2.5717059	2.0738535	0.1527935
Bi	2.5717059	-2.0738535	0.1527935
Te	-4.7487170	3.5578000	1.2520848
H	-3.2770348	0.5234760	0.6546394
H	-3.3205041	1.8848226	-1.4495635
Bi	-2.9329120	5.6155097	1.9546572
H	-3.9475457	6.9052074	1.2752306
H	-3.6878976	5.8809314	3.5392018
Te	4.7487170	-3.5578000	1.2520848
Bi	2.9329120	-5.6155097	1.9546572
H	3.9475457	-6.9052074	1.2752306
H	3.6878976	-5.8809314	3.5392018
H	3.2770348	-0.5234760	0.6546394
H	3.3205041	-1.8848226	-1.4495635

Trimer Up, Te_fix+zent,
SCS-MP2/d korr./aug-cc-pwCVTZ

Bi	-2.0131614	-0.5030155	-2.9959085
Te	0.0000000	0.0000000	-1.0420525
H	-1.4657809	-2.1752516	-3.2916998
H	-3.0770507	-1.0858785	-1.7043226
Bi	2.0131614	0.5030155	-2.9959085
H	1.4657809	2.1752516	-3.2916998
H	3.0770507	1.0858785	-1.7043226
Bi	-2.2920730	2.4846439	0.2592321
Bi	2.2920730	-2.4846439	0.2592321
Te	-4.7487170	3.5578000	1.2520848
H	-2.7469959	0.8406654	0.7590192
H	-2.9513837	2.1302380	-1.3627806
Bi	-3.3885727	5.9427250	1.9530353
H	-4.6179191	6.9947659	1.2216691
H	-4.2245015	6.0784539	3.5129502
Te	4.7487170	-3.5578000	1.2520848
Bi	3.3885727	-5.9427250	1.9530353
H	4.6179191	-6.9947659	1.2216691
H	4.2245015	-6.0784539	3.5129502
H	2.7469959	-0.8406654	0.7590192
H	2.9513837	-2.1302380	-1.3627806

Trimer Up, Ext_fix,
SCS-MP2/d korr./aug-cc-pwCVTZ

Bi	-0.2745213	-2.0504656	-3.4571708
Te	0.0000000	0.0000000	-1.5009714
H	0.7247523	-3.1387656	-2.4695103
H	-1.7258334	-2.6970645	-2.6677758
Bi	0.2745213	2.0504656	-3.4571708
H	-0.7247523	3.1387656	-2.4695103
H	1.7258334	2.6970645	-2.6677758
Bi	-2.5817105	1.8996100	0.0532975

6.3 Geometrien der Monomere, der Trimere und der Pentamere des TeBi_2H_4

Bi	2.5817105	-1.8996100	0.0532975	Bi	0.5129752	2.0509290	-3.5365548
Te	-4.7487170	3.5578000	1.2455997	H	-0.5784179	3.2031908	-2.6865598
H	-3.3742296	0.3673867	0.4800481	H	1.9088535	2.6864517	-2.6009101
H	-3.3519726	1.8416857	-1.5477485	Bi	-2.5566299	2.1254198	0.1174834
Bi	-2.5817105	5.2159900	2.4379020	Bi	2.5566299	-2.1254198	0.1174834
H	-3.3437617	6.7382273	1.9336214	Te	-4.7487170	3.5578000	1.3688072
H	-3.4178246	5.3336738	3.9990373	H	-3.2346820	0.5228133	0.5700417
Te	4.7487170	-3.5578000	1.2455997	H	-3.3656885	2.0225975	-1.4876133
Bi	2.5817105	-5.2159900	2.4379020	Bi	-2.9266482	5.5624737	2.3502839
H	3.3437617	-6.7382273	1.9336214	H	-3.9656247	6.9339364	1.8235535
H	3.4178246	-5.3336738	3.9990373	H	-3.6894142	5.6149325	3.9784862
H	3.3742296	-0.3673867	0.4800481	Te	4.7487170	-3.5578000	1.3688072
H	3.3519726	-1.8416857	-1.5477485	Bi	2.9266482	-5.5624737	-2.3502839
				H	3.9656247	-6.9339364	1.8235535
				H	3.6894142	-5.6149325	3.9784862
				H	3.2346820	-0.5228133	0.5700417
				H	3.3656885	-2.0225975	-1.4876133
Trimer Up, Ext_fix_+Te, SCS-MP2/d korr./aug-cc-pwCVTZ				Trimer Up, Te_fix_+zent, SCS-MP2/d froz./aug-cc-pVTZ			
Bi	-0.5476509	-1.9913469	-3.0061570	Bi	-2.0595943	-0.5509612	-2.9197018
Te	0.0000000	0.0000000	-1.0420525	Te	0.0000000	0.0000000	-0.9546480
H	0.4453644	-3.1641872	-2.1107617	H	-1.6253948	-2.2974624	-3.0617181
H	-1.9736038	-2.5404142	-2.1057015	H	-3.1908296	-0.9295570	-1.5795122
Bi	0.5476509	1.9913469	-3.0061570	Bi	2.0595943	0.5509612	-2.9197018
H	-0.4453644	3.1641872	-2.1107617	H	1.6253948	2.2974624	-3.0617181
H	1.9736038	2.5404142	-2.1057015	H	3.1908296	0.9295570	-1.5795122
Bi	-2.5817105	1.8996100	0.0597825	Bi	-2.1997093	2.5792038	0.3744231
Bi	2.5817105	-1.8996100	0.0597825	Bi	2.1997093	-2.5792038	0.3744231
Te	-4.7487170	3.5578000	1.2520848	Te	-4.7487170	3.5578000	1.3394892
H	-3.4104525	0.3673090	0.4131285	H	-2.6254309	0.9086253	0.8887401
H	-3.2631601	1.8758563	-1.5862915	H	-2.8363801	2.2143546	-1.2777256
Bi	-2.5817105	5.2159900	2.4443870	Bi	-3.5748812	6.0810309	2.0872444
H	-3.3483871	6.7388811	1.9498004	H	-4.8944794	7.0514317	1.3430373
H	-3.4132971	5.3227943	4.0084752	H	-4.4303470	6.1344468	3.6684703
Te	4.7487170	-3.5578000	1.2520848	Te	4.7487170	-3.5578000	1.3394892
Bi	2.5817105	-5.2159900	2.4443870	Bi	3.5748812	-6.0810309	2.0872444
H	3.3483871	-6.7388811	1.9498004	H	4.8944794	-7.0514317	1.3430373
H	3.4132971	-5.3227943	4.0084752	H	4.4303470	-6.1344468	3.6684703
H	3.4104525	-0.3673090	0.4131285	H	2.6254309	-0.9086253	0.8887401
H	3.2631601	-1.8758563	-1.5862915	H	2.8363801	-2.2143546	-1.2777256
Trimer Up, No_fix, SCS-MP2/d froz./aug-cc-pVTZ				Trimer Up, Ext_fix, SCS-MP2/d froz./aug-cc-pVTZ			
Bi	-1.3773142	-1.5504584	-0.5012744	Bi	-0.2717265	-2.1072472	-3.6364125
Te	-0.0000000	0.0000000	1.5273796	Te	0.0000000	-0.0000000	-1.6695111
H	-0.6973136	-3.1071216	0.1132567	H	0.7681834	-3.1925240	-2.6471741
H	-2.8095533	-1.7531654	0.5678337	H	-1.7321271	-2.7724823	-2.8274566
Bi	1.3773142	1.5504584	-0.5012744	Bi	0.2717265	2.1072472	-3.6364125
H	0.6973136	3.1071216	0.1132567	H	-0.7681834	3.1925240	-2.6471741
H	2.8095533	1.7531654	0.5678337	H	1.7321271	2.7724823	-2.8274566
Bi	-2.6968642	2.5214216	0.5455161	Bi	-2.5817105	1.8996100	0.1240770
Bi	2.6968642	-2.5214216	0.5455161	Bi	2.5817105	-1.8996100	0.1240770
Te	-4.8014690	3.8965638	-0.9141561	Te	-4.7487170	3.5578000	1.3163792
H	-3.6651337	1.0048206	0.6321943	H	-3.3907159	0.3392679	0.5100984
H	-1.8988429	1.8941541	-0.9551255	H	-3.3306781	1.8921828	-1.5120397
Bi	-4.0567475	6.3967916	0.3134964	Bi	-2.5817105	5.2159900	2.5086815
H	-4.1357833	7.3097642	-1.2343941	H	-3.3341175	6.7698661	2.0022911
H	-5.7590640	6.8554537	0.6689631	H	-3.4048159	5.3405866	4.1030971
Te	4.8014690	-3.8965638	-0.9141561	Te	4.7487170	-3.5578000	1.3163792
Bi	4.0567475	-6.3967916	0.3134964	Bi	2.5817105	-5.2159900	2.5086815
H	4.1357833	-7.3097642	-1.2343941	H	3.3341175	-6.7698661	2.0022911
H	5.7590640	-6.8554537	0.6689631	H	3.4048159	-5.3405866	4.1030971
H	3.6651337	-1.0048206	0.6321943	Te	4.7487170	-3.5578000	1.3163792
H	1.8988429	-1.8941541	-0.9551255	Bi	2.5817105	-5.2159900	2.5086815
				H	3.3341175	-6.7698661	2.0022911
				H	3.4048159	-5.3405866	4.1030971
				H	3.3907159	-0.3392679	0.5100984
				H	3.3306781	-1.8921828	-1.5120397
Trimer Up, Te_fix, SCS-MP2/d froz./aug-cc-pVTZ				Trimer Up, Ext_fix_+Te, SCS-MP2/d froz./aug-cc-pVTZ			
Bi	-0.5129752	-2.0509290	-3.5365548	Bi	-0.6201361	-2.0179707	-3.1092966
Te	-0.0000000	-0.0000000	-1.5606541				
H	0.5784179	-3.2031908	-2.6865598				
H	-1.9088535	-2.6864517	-2.6009101				

6 Anhang

Te	0.0000000	0.0000000	-1.1175334
H	0.4215973	-3.2163603	-2.2591715
H	-2.0369344	-2.5772816	-2.1575137
Bi	0.6201361	2.0179707	-3.1092966
H	-0.4215973	3.2163603	-2.2591715
H	2.0369344	2.5772816	-2.1575137
Bi	-2.5817105	1.8996100	-0.0156984
Bi	2.5817105	-1.8996100	-0.0156984
Te	-4.7487170	3.5578000	1.1766039
H	-3.3968939	0.3362498	0.3462301
H	-3.2523948	1.8688627	-1.6907993
Bi	-2.5817105	5.2159900	2.3689061
H	-3.3375748	6.7708941	1.8716493
H	-3.4023428	5.3298631	3.9653430
Te	4.7487170	-3.5578000	1.1766039
Bi	2.5817105	-5.2159900	2.3689061
H	3.3375748	-6.7708941	1.8716493
H	3.4023428	-5.3298631	3.9653430
H	3.3968939	-0.3362498	0.3462301
H	3.2523948	-1.8688627	-1.6907993

Trimer Up, No_fix, HF/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-1.4977485	-1.5150699	-1.8078000
Te	-0.0000000	0.0000000	0.1162073
H	-0.9514355	-3.0901630	-1.1994818
H	-2.9395953	-1.5665686	-0.7814433
Bi	1.4977485	1.5150699	-1.8078000
H	0.9514355	3.0901630	-1.1994818
H	2.9395953	1.5665686	-0.7814433
Bi	-3.1682634	3.1448524	0.4216643
Bi	3.1682634	-3.1448524	0.4216643
Te	-5.5038090	4.7425484	-0.0713546
H	-4.1000743	1.6512497	0.6213004
H	-2.8894721	2.7955179	-1.2966152
Bi	-4.6471352	6.9776922	1.4942763
H	-5.0720054	8.1790641	0.2608752
H	-6.2128016	7.1841036	2.3004750
Te	5.5038090	-4.7425484	-0.0713546
Bi	4.6471352	-6.9776922	1.4942763
H	5.0720054	-8.1790641	0.2608752
H	6.2128016	-7.1841036	2.3004750
H	4.1000743	-1.6512497	0.6213004
H	2.8894721	-2.7955179	-1.2966152

Trimer Up, Te_fix, HF/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-1.5492345	-1.4716356	-4.9038337
Te	0.0000000	0.0000000	-2.9908927
H	-1.2111901	-3.0449490	-4.1597836
H	-3.0502056	-1.3015468	-3.9796806
Bi	1.5492345	1.4716356	-4.9038337
H	1.2111901	3.0449490	-4.1597836
H	3.0502056	1.3015468	-3.9796806
Bi	-2.6351752	2.4975195	-0.3770458
Bi	2.6351752	-2.4975195	-0.3770458
Te	-4.7487170	3.5578000	1.2520848
H	-3.1501801	0.8160540	-0.1586385
H	-3.5592280	2.6370692	-1.8834815
Bi	-3.0848198	5.3530333	2.7312714
H	-4.1898816	6.7305567	2.5673967
H	-3.7836554	4.9210571	4.3028250
Te	4.7487170	-3.5578000	1.2520848
Bi	3.0848198	-5.3530333	2.7312714
H	4.1898816	-6.7305567	2.5673967
H	3.7836554	-4.9210571	4.3028250
H	3.1501801	-0.8160540	-0.1586385
H	3.5592280	-2.6370692	-1.8834815

Trimer Up, Te_fix+zent, HF/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-2.1172491	0.0881588	-2.9658307
Te	0.0000000	0.0000000	-1.0420525
H	-2.9973401	-1.2904937	-2.2792274
H	-3.0808591	1.2360899	-2.0233479
Bi	2.1172491	-0.0881588	-2.9658307
H	2.9973401	1.2904937	-2.2792274
H	3.0808591	-1.2360899	-2.0233479
Bi	-2.1974594	4.7550876	1.7602437
Bi	2.1974594	-4.7550876	1.7602437
Te	-4.7487170	3.5578000	1.2520848
H	-1.4549035	3.2377962	2.2903953
H	-1.6108298	4.5254036	0.1043091
Bi	-6.2814387	5.6522164	2.4555221
H	-7.5213410	5.6418178	1.1880317
H	-7.2444347	4.5617933	3.4701545
Te	4.7487170	-3.5578000	1.2520848
Bi	6.2814387	-5.6522164	2.4555221
H	7.5213410	-5.6418178	1.1880317
H	7.2444347	-4.5617933	3.4701545
H	1.4549035	-3.2377962	2.2903953
H	1.6108298	-4.5254036	0.1043091

Trimer Up, Ext_fix, HF/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-0.7907168	-1.9889083	-4.8647817
Te	0.0000000	0.0000000	-2.9583247
H	0.0951283	-3.2921709	-4.0530096
H	-2.2805980	-2.3963874	-3.9971088
Bi	0.7907168	1.9889083	-4.8647817
H	-0.0951283	3.2921709	-4.0530096
H	2.2805980	2.3963874	-3.9971088
Bi	-2.5817105	1.8996100	0.0532975
Bi	2.5817105	-1.8996100	0.0532975
Te	-4.7487170	3.5578000	1.2455997
H	-3.4010233	0.3535902	0.3417361
H	-3.2434040	2.0042072	-1.5837281
Bi	-2.5817105	5.2159900	2.4379020
H	-3.2573981	6.7672746	1.9062108
H	-3.3587386	5.3696410	4.0242882
Te	4.7487170	-3.5578000	1.2455997
Bi	2.5817105	-5.2159900	2.4379020
H	3.2573981	-6.7672746	1.9062108
H	3.3587386	-5.3696410	4.0242882
H	3.4010233	-0.3535902	0.3417361
H	3.2434040	-2.0042072	-1.5837281

Trimer Up, Ext_fix+Te, HF/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-1.0103966	-1.9021688	-2.9575360
Te	0.0000000	0.0000000	-1.0420525
H	0.1046898	-3.1863551	-2.4530343
H	-2.2491781	-2.4641695	-1.8275423
Bi	1.0103966	1.9021688	-2.9575360
H	-0.1046898	3.1863551	-2.4530343
H	2.2491781	2.4641695	-1.8275423
Bi	-2.5817105	1.8996100	0.0597825
Bi	2.5817105	-1.8996100	0.0597825
Te	-4.7487170	3.5578000	1.2520848
H	-3.2368805	0.3486036	0.6129677
H	-3.3359274	1.7064950	-1.5375207
Bi	-2.5817105	5.2159900	2.4443870
H	-3.2922612	6.7725674	1.9775371
H	-3.3200692	5.3075853	4.0536560
Te	4.7487170	-3.5578000	1.2520848
Bi	2.5817105	-5.2159900	2.4443870
H	3.2922612	-6.7725674	1.9775371
H	3.3200692	-5.3075853	4.0536560
H	3.2368805	-0.3486036	0.6129677
H	3.3359274	-1.7064950	-1.5375207

Pentamer, No_fix, DFT-D3/def2-TZVPP

Bi	-1.6835031	-1.2749951	-0.3167873
----	------------	------------	------------

6.3 Geometrien der Monomere, der Trimere und der Pentamere des TeBi_2H_4

				H	4.2240522	4.0246918	-0.7235491
Te	-0.0000000	0.0000000	1.7755706	Pentamer, Te_fix_+zent, DFT-D3/def2-TZVPP			
H	-1.3666670	-2.9440489	0.2790878	Bi	-0.6699093	-1.9171565	-0.7869736
H	-3.0554097	-1.1317169	0.8227601	Te	0.0000000	0.0000000	1.2742553
Bi	1.6835031	1.2749951	-0.3167873	H	-1.1953096	-3.1168923	0.4350360
H	1.3666670	2.9440489	0.2790878	H	-2.3467059	-1.2772830	-0.8836251
H	3.0554097	1.1317169	0.8227601	Bi	0.6699093	1.9171565	-0.7869736
Bi	-2.2295851	2.6514337	1.2645601	H	1.1953096	3.1168923	0.4350360
Bi	2.2295851	-2.6514337	1.2645601	H	2.3467059	1.2772830	-0.8836251
Te	4.5004402	2.0630432	-2.2139948	Bi	-2.5224959	1.9134147	2.7208131
Te	-4.5004402	-2.0630432	-2.2139948	Bi	2.5224959	-1.9134147	2.7208131
Bi	-5.0608976	0.7303522	-1.3945906	Te	2.2941372	3.5578000	-3.4744617
Bi	-5.7124103	-3.0948031	0.1542164	Te	-2.2941372	-3.5578000	-3.4744617
Bi	5.0608976	-0.7303522	-1.3945906	Bi	-2.1531547	-1.0146743	-4.7760957
Bi	5.7124103	3.0948031	0.1542164	Bi	-4.7566160	-2.9610941	-2.1319568
Te	-4.5549882	3.9390406	-0.0579227	Bi	2.1531547	1.0146743	-4.7760957
H	-3.2812283	1.2147134	1.4695383	Bi	4.7566160	2.9610941	-2.1319568
H	-1.7702142	2.0999923	-0.3746104	Te	-4.7487170	3.5578000	3.5683926
Bi	-6.2861468	3.3755787	2.1367547	H	-3.6058010	0.8412609	1.7877298
H	-7.6995476	4.0150013	1.2460558	H	-2.2054743	2.8765512	1.2380028
H	-6.6642338	1.7187736	1.5520530	Bi	-3.4873637	4.2144093	6.0285842
Te	4.5549882	-3.9390406	-0.0579227	H	-3.8541372	5.9625938	5.8968203
Bi	6.2861468	-3.3755787	2.1367547	H	-4.9789409	3.9845201	6.9925874
H	7.6995476	-4.0150013	1.2460558	Te	4.7487170	-3.5578000	3.5683926
H	6.6642338	-1.7187736	1.5520530	Bi	3.4873637	-4.2144093	6.0285842
H	3.2812283	-1.2147134	1.4695383	H	3.8541372	-5.9625938	5.8968203
H	1.7702142	-2.0999923	-0.3746104	H	4.9789409	-3.9845201	6.9925874
H	-6.8654774	-4.1329945	-0.7437416	H	3.6058010	-0.8412609	1.7877298
H	-4.5598342	-4.4597222	0.2430172	H	2.2054743	-2.8765512	1.2380028
H	-3.4087148	1.1312007	-1.9466888	H	-5.5938352	-4.3797027	-2.8409512
H	-5.7111141	1.1703091	-3.0074927	H	-4.2492216	-3.9523731	-0.7377466
H	3.4087148	-1.1312007	-1.9466888	H	-1.2678964	-0.2462007	-3.4142301
H	5.7111141	-1.1703091	-3.0074927	H	-0.5884945	-1.4862289	-5.5097537
H	6.8654774	4.1329945	-0.7437416	H	1.2678964	0.2462007	-3.4142301
H	4.5598342	4.4597222	0.2430172	H	0.5884945	1.4862289	-5.5097537
Pentamer, Te_fix, DFT-D3/def2-TZVPP				H	5.5938352	4.3797027	-2.8409512
Bi	-0.6867563	-1.9133906	-0.6830436	H	4.2492216	3.9523731	-0.7377466
Te	0.0000000	0.0000000	1.3850700	Pentamer, Ext_fix, DFT-D3/def2-TZVPP			
H	-1.1965339	-3.1170065	0.5419282	Bi	-1.2770132	-1.5066340	-0.8982657
H	-2.3709915	-1.2913842	-0.7744235	Te	0.0000000	0.0000000	1.2440853
Bi	0.6867563	1.9133906	-0.6830436	H	-0.2648679	-2.9567204	-0.6138987
H	1.1965339	3.1170065	0.5419282	H	-2.5437242	-2.1698064	0.1753199
H	2.3709915	1.2913842	-0.7744235	Bi	1.2770132	1.5066340	-0.8982657
Bi	-2.4980576	1.9242158	2.7894090	H	0.2648679	2.9567204	-0.6138987
Bi	2.4980576	-1.9242158	2.7894090	H	2.5437242	2.1698064	0.1753199
Te	2.2941372	3.5578000	-3.4744617	Bi	-2.5817105	1.8996100	2.3760903
Te	-2.2941372	-3.5578000	-3.4744617	Bi	2.5817105	-1.8996100	2.3760903
Bi	-2.1764487	-0.9705174	-4.6869501	Te	2.2941372	3.5578000	-3.4744617
Bi	-4.7594696	-3.0335335	-2.1077777	Te	-2.2941372	-3.5578000	-3.4744617
Bi	2.1764487	0.9705174	-4.6869501	Bi	-4.4611438	-1.8996100	-4.6667639
Bi	4.7594696	3.0335335	-2.1077777	Bi	-4.4611438	-5.2159900	-2.2821595
Te	-4.7487170	3.5578000	3.5683926	Bi	4.4611438	1.8996100	-4.6667639
H	-3.5641692	0.8141128	1.8822109	Bi	4.4611438	5.2159900	-2.2821595
H	-2.1829077	2.8487543	1.2815515	Te	-4.7487170	3.5578000	3.5683926
Bi	-3.5085246	4.3413404	6.0018495	H	-3.3190501	0.3355416	2.8446415
H	-3.9028648	6.0759102	5.7930106	H	-3.3477859	1.7603063	0.7581969
H	-5.0004544	4.1288310	6.9690861	Bi	-2.5817105	5.2159900	4.7606948
Te	4.7487170	-3.5578000	3.5683926	H	-3.3221504	6.7682524	4.2604474
Bi	3.5085246	-4.3413404	6.0018495	H	-3.3994787	5.3487078	6.3474502
H	3.9028648	-6.0759102	5.7930106	Te	4.7487170	-3.5578000	3.5683926
H	5.0004544	-4.1288310	6.9690861	Bi	2.5817105	-5.2159900	4.7606948
H	3.5641692	-0.8141128	1.8822109	H	3.3221504	-6.7682524	4.2604474
H	2.1829077	-2.8487543	1.2815515	H	3.3994787	-5.3487078	6.3474502
H	-5.5648254	-4.4654467	-2.8255581	H	3.3190501	-0.3355416	2.8446415
H	-4.2240522	-4.0246918	-0.7235491	H	3.3477859	-1.7603063	0.7581969
H	-1.2542271	-0.2491280	-3.3236371	H	-3.8851052	-6.7101633	-3.0780573
H	-0.6330774	-1.4240762	-5.4742360	H	-3.4568773	-5.5877288	-0.8540946
H	1.2542271	0.2491280	-3.3236371	H	-4.0590374	-0.4876047	-3.6421099
H	0.6330774	1.4240762	-5.4742360	H	-3.3612844	-1.2887074	-5.9357173
H	5.5648254	4.4654467	-2.8255581				

6 Anhang

H	4.0590374	0.4876047	-3.6421099
H	3.3612844	1.2887074	-5.9357173
H	3.8851052	6.7101633	-3.0780573
H	3.4568773	5.5877288	-0.8540946

Pentamer, Ext_fix+Te, DFT-D3/def2-TZVPP

Bi	-1.2728389	-1.5106501	-0.8714702
Te	0.0000000	0.0000000	1.2742553
H	-0.2600198	-2.9602792	-0.5863933
H	-2.5396660	-2.1751164	0.2012743
Bi	1.2728389	1.5106501	-0.8714702
H	0.2600198	2.9602792	-0.5863933
H	2.5396660	2.1751164	0.2012743
Bi	-2.5817105	1.8996100	2.3760903
Bi	2.5817105	-1.8996100	2.3760903
Te	2.2941372	3.5578000	-3.4744617
Te	-2.2941372	-3.5578000	-3.4744617
Bi	-4.4611438	-1.8996100	-4.6667639
Bi	-4.4611438	-5.2159900	-2.2821595
Bi	4.4611438	1.8996100	-4.6667639
Bi	4.4611438	5.2159900	-2.2821595
Te	-4.7487170	3.5578000	3.5683926
H	-3.3012548	0.3363288	2.8739762
H	-3.3620937	1.7307414	0.7676422
Bi	-2.5817105	5.2159900	4.7606948
H	-3.3169305	6.7681271	4.2524055
H	-3.4046376	5.3560073	6.3440862
Te	4.7487170	-3.5578000	3.5683926
Bi	2.5817105	-5.2159900	4.7606948
H	3.3169305	-6.7681271	4.2524055
H	3.4046376	-5.3560073	6.3440862
H	3.3012548	-0.3363288	2.8739762
H	3.3620937	-1.7307414	0.7676422
H	-3.8969209	-6.7062381	-3.0938460
H	-3.4495621	-5.6040015	-0.8635577
H	-4.0519749	-0.4823764	-3.6522626
H	-3.3648533	-1.2989002	-5.9436322
H	4.0519749	0.4823764	-3.6522626
H	3.3648533	1.2989002	-5.9436322
H	3.8969209	6.7062381	-3.0938460
H	3.4495621	5.6040015	-0.8635577

Pentamer, No_fix, DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-1.6555011	-1.3006527	-0.2411835
Te	-0.0000000	-0.0000000	1.8606245
H	-1.3370213	-2.9641212	0.3671901
H	-3.0406645	-1.1586017	0.8809719
Bi	1.6555011	1.3006527	-0.2411835
H	1.3370213	2.9641212	0.3671901
H	3.0406645	1.1586017	0.8809719
Bi	-2.2188455	2.6323798	1.2545312
Bi	2.2188455	-2.6323798	1.2545312
Te	4.4229775	2.1235122	-2.1542405
Te	-4.4229775	-2.1235122	-2.1542405
Bi	-4.9806290	0.6945217	-1.4097097
Bi	-5.6752095	-3.0731277	0.2256428
Bi	4.9806290	-0.6945217	-1.4097097
Bi	5.6752095	3.0731277	0.2256428
Te	-4.4916725	3.9166992	-0.1625834
H	-3.2737557	1.1920204	1.4001611
H	-1.6894531	2.0976048	-0.3677351
Bi	-6.2896681	3.4556604	2.0009876
H	-7.6706598	4.0635657	1.0427758
H	-6.6594505	1.7789523	1.4754571
Te	4.4916725	-3.9166992	-0.1625834
Bi	6.2896681	-3.4556604	2.0009876
H	7.6706598	-4.0635657	1.0427758
H	6.6594505	-1.7789523	1.4754571
H	3.2737557	-1.1920204	1.4001611

H	1.6894531	-2.0976048	-0.3677351
H	-6.8028032	-4.1531903	-0.6531580
H	-4.5174039	-4.4243986	0.3925748
H	-3.3175206	1.0736855	-1.9393192
H	-5.5985812	1.1014850	-3.0426753
H	3.3175206	-1.0736855	-1.9393192
H	5.5985812	-1.1014850	-3.0426753
H	6.8028032	4.1531903	-0.6531580
H	4.5174039	4.4243986	0.3925748

Pentamer, Te_fix, DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-0.6792128	-1.9186469	-0.6835324
Te	-0.0000000	0.0000000	1.3799227
H	-1.1846171	-3.1224344	0.5420038
H	-2.3655364	-1.3065492	-0.7784881
Bi	0.6792128	1.9186469	-0.6835324
H	1.1846171	3.1224344	0.5420038
H	2.3655364	1.3065492	-0.7784881
Bi	-2.4877998	1.9354982	2.7955669
Bi	2.4877998	-1.9354982	2.7955669
Te	2.2941372	3.5578000	-3.4744617
Te	-2.2941372	-3.5578000	-3.4744617
Bi	-2.1609174	-0.9687424	-4.6784479
Bi	-4.7533426	-3.0252872	-2.1030063
Bi	2.1609174	0.9687424	-4.6784479
Bi	4.7533426	3.0252872	-2.1030063
Te	-4.7487170	3.5578000	3.5683926
H	-3.5484481	0.8238239	1.8867778
H	-2.1691556	2.8576668	1.2885355
Bi	-3.5191475	4.3650277	5.9987517
H	-3.9201031	6.0952461	5.7767384
H	-5.0124596	4.1533251	6.9617809
Te	4.7487170	-3.5578000	3.5683926
Bi	3.5191475	-4.3650277	5.9987517
H	3.9201031	-6.0952461	5.7767384
H	5.0124596	-4.1533251	6.9617809
H	3.5484481	-0.8238239	1.8867778
H	2.1691556	-2.8576668	1.2885355
H	-5.5656738	-4.4530174	-2.8190083
H	-4.2186164	-4.0176982	-0.7211091
H	-1.2466892	-0.2550543	-3.3077026
H	-0.6136288	-1.4229404	-5.4547418
H	1.2466892	0.2550543	-3.3077026
H	0.6136288	1.4229404	-5.4547418
H	5.5656738	4.4530174	-2.8190083
H	4.2186164	4.0176982	-0.7211091

Pentamer, Te_fix+zent, DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-0.6635914	-1.9216685	-0.7830890
Te	0.0000000	0.0000000	1.2742553
H	-1.1881687	-3.1204856	0.4390313
H	-2.3413651	-1.2887293	-0.8853786
Bi	0.6635914	1.9216685	-0.7830890
H	1.1881687	3.1204856	0.4390313
H	2.3413651	1.2887293	-0.8853786
Bi	-2.5110285	1.9243307	2.7310471
Bi	2.5110285	-1.9243307	2.7310471
Te	2.2941372	3.5578000	-3.4744617
Te	-2.2941372	-3.5578000	-3.4744617
Bi	-2.1390330	-1.0116328	-4.7656715
Bi	-4.7503166	-2.9539708	-2.1268373
Bi	2.1390330	1.0116328	-4.7656715
Bi	4.7503166	2.9539708	-2.1268373
Te	-4.7487170	3.5578000	3.5683926
H	-3.5867561	0.8510836	1.7933311
H	-2.1875966	2.8860443	1.2502528
Bi	-3.5041172	4.2337000	6.0310795
H	-3.8766121	5.9786063	5.8880930
H	-4.9996767	4.0036677	6.9865729

6.3 Geometrien der Monomere, der Trimere und der Pentamere des TeBi_2H_4

Te	4.7487170	-3.5578000	3.5683926
Bi	3.5041172	-4.2337000	6.0310795
H	3.8766121	-5.9786063	5.8880930
H	4.9996767	-4.0036677	6.9865729
H	3.5867561	-0.8510836	1.7933311
H	2.1875966	-2.8860443	1.2502528
H	-5.5923298	-4.3711148	-2.8306810
H	-4.2416140	-3.9424948	-0.7328154
H	-1.2587389	-0.2522559	-3.3975435
H	-0.5724692	-1.4835554	-5.4918983
H	1.2587389	0.2522559	-3.3975435
H	0.5724692	1.4835554	-5.4918983
H	5.5923298	4.3711148	-2.8306810
H	4.2416140	3.9424948	-0.7328154
Pentamer, Ext_fix, DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ			
Bi	-1.2822278	-1.4995895	-0.9014762
Te	0.0000000	0.0000000	1.2409572
H	-0.3023185	-2.9647984	-0.5923745
H	-2.5752011	-2.1309584	0.1581553
Bi	1.2822278	1.4995895	-0.9014762
H	0.3023185	2.9647984	-0.5923745
H	2.5752011	2.1309584	0.1581553
Bi	-2.5817105	1.8996100	2.3760903
Bi	2.5817105	-1.8996100	2.3760903
Te	2.2941372	3.5578000	-3.4744617
Te	-2.2941372	-3.5578000	-3.4744617
Bi	-4.4611438	-1.8996100	-4.6667639
Bi	-4.4611438	-5.2159900	-2.2821595
Bi	4.4611438	1.8996100	-4.6667639
Bi	4.4611438	5.2159900	-2.2821595
Te	-4.7487170	3.5578000	3.5683926
H	-3.3666894	0.3383854	2.7648830
H	-3.2960127	1.8330326	0.7311966
Bi	-2.5817105	5.2159900	4.7606948
H	-3.3327294	6.7669286	4.2771198
H	-3.3890977	5.3334752	6.3527500
Te	4.7487170	-3.5578000	3.5683926
Bi	2.5817105	-5.2159900	4.7606948
H	3.3327294	-6.7669286	4.2771198
H	3.3890977	-5.3334752	6.3527500
H	3.3666894	-0.3383854	2.7648830
H	3.2960127	-1.8330326	0.7311966
H	-3.8779551	-6.7119200	-3.0666219
H	-3.4616821	-5.5753648	-0.8489879
H	-4.0451087	-0.4813054	-3.6589855
H	-3.3684803	-1.3055414	-5.9480993
H	4.0451087	0.4813054	-3.6589855
H	3.3684803	1.3055414	-5.9480993
H	3.8779551	6.7119200	-3.0666219
H	3.4616821	5.5753648	-0.8489879
Pentamer, Ext_fix+Te, DFT-D3/aug-cc-pwCVTZ			
Bi	-1.2815346	-1.5015059	-0.8711038
Te	0.0000000	0.0000000	1.2742553
H	-0.2757696	-2.9542193	-0.5860467
H	-2.5520379	-2.1620110	0.1978585
Bi	1.2815346	1.5015059	-0.8711038
H	0.2757696	2.9542193	-0.5860467
H	2.5520379	2.1620110	0.1978585
Bi	-2.5817105	1.8996100	2.3760903
Bi	2.5817105	-1.8996100	2.3760903
Te	2.2941372	3.5578000	-3.4744617
Te	-2.2941372	-3.5578000	-3.4744617
Bi	-4.4611438	-1.8996100	-4.6667639
Bi	-4.4611438	-5.2159900	-2.2821595
Bi	4.4611438	1.8996100	-4.6667639
Bi	4.4611438	5.2159900	-2.2821595
Te	-4.7487170	3.5578000	3.5683926
H	-3.3331017	0.3371369	2.8221131
H	-3.3273333	1.7772316	0.7481742
Bi	-2.5817105	5.2159900	4.7606948
H	-3.3339688	6.7669954	4.2793107
H	-3.3883090	5.3309971	6.3532701
Te	4.7487170	-3.5578000	3.5683926
Bi	2.5817105	-5.2159900	4.7606948
H	3.3339688	-6.7669954	4.2793107
H	3.3883090	-5.3309971	6.3532701
H	3.3331017	-0.3371369	2.8221131
H	3.3273333	-1.7772316	0.7481742
H	-3.8778499	-6.7115402	-3.0671829
H	-3.4622585	-5.5763422	-0.8487886
H	-4.0524149	-0.4832169	-3.6534297
H	-3.3656116	-1.2990612	-5.9425883
H	4.0524149	0.4832169	-3.6534297
H	3.3656116	1.2990612	-5.9425883
H	3.8778499	6.7115402	-3.0671829
H	3.4622585	5.5763422	-0.8487886
Pentamer, No_fix, DFT/aug-cc-pwCVTZ			
Bi	-1.6945079	-1.3473902	-0.1805746
Te	0.0000000	0.0000000	1.8729041
H	-1.1901949	-3.0113810	0.2930019
H	-2.9933714	-1.4015498	1.0491792
Bi	1.6945079	1.3473902	-0.1805746
H	1.1901949	3.0113810	0.2930019
H	2.9933714	1.4015498	1.0491792
Bi	-2.2450709	2.5535913	1.1096684
Bi	2.2450709	-2.5535913	1.1096684
Te	4.4543688	2.2869398	-2.0263091
Te	-4.4543688	-2.2869398	-2.0263091
Bi	-5.0284244	0.5547364	-1.3582346
Bi	-5.6788753	-3.1713778	0.3901150
Bi	5.0284244	-0.5547364	-1.3582346
Bi	5.6788753	3.1713778	0.3901150
Te	-4.4919041	3.8259818	-0.3599224
H	-3.2682729	1.0812445	1.1791528
H	-1.6452099	2.0711439	-0.5041145
Bi	-6.2224837	3.7250878	1.9028644
H	-7.5701974	4.4304012	0.9651426
H	-6.8194983	2.0750964	1.5232796
Te	4.4919041	-3.8259818	-0.3599224
Bi	6.2224837	-3.7250878	1.9028644
H	7.5701974	-4.4304012	0.9651426
H	6.8194983	-2.0750964	1.5232796
H	3.2682729	-1.0812445	1.1791528
H	1.6452099	-2.0711439	-0.5041145
H	-6.8741568	-4.2170131	-0.4416959
H	-4.5721465	-4.5667592	0.5431714
H	-3.4515702	0.9475315	-2.0962936
H	-5.8467639	0.8646313	-2.9248828
H	3.4515702	-0.9475315	-2.0962936
H	5.8467639	-0.8646313	-2.9248828
H	6.8741568	4.2170131	-0.4416959
H	4.5721465	4.5667592	0.5431714
Pentamer, Te_fix, DFT/aug-cc-pwCVTZ			
Bi	-0.7499350	-1.8352892	-0.7951338
Te	0.0000000	-0.0000000	1.3326906
H	-1.1559035	-3.1363910	0.3655856
H	-2.4634110	-1.2906402	-0.7826960
Bi	0.7499350	1.8352892	-0.7951338
H	1.1559035	3.1363910	0.3655856
H	2.4634110	1.2906402	-0.7826960
Bi	-2.4595680	1.9964964	2.7625428
Bi	2.4595680	-1.9964964	2.7625428
Te	2.2941372	3.5578000	-3.4744617
Te	-2.2941372	-3.5578000	-3.4744617
Bi	-2.8263996	-0.9265816	-4.4459225

6 Anhang

Bi	-4.6628354	-3.5941722	-1.8659363
Bi	2.8263996	0.9265816	-4.4459225
Bi	4.6628354	3.5941722	-1.8659363
Te	-4.7487170	3.5578000	3.5683926
H	-3.5187368	0.7655694	2.0206086
H	-2.2982096	2.8151227	1.1740678
Bi	-3.4256957	4.4949770	5.8993821
H	-3.9071755	6.2020321	5.6541542
H	-4.8487964	4.2580221	6.9591849
Te	4.7487170	-3.5578000	3.5683926
Bi	3.4256957	-4.4949770	5.8993821
H	3.9071755	-6.2020321	5.6541542
H	4.8487964	-4.2580221	6.9591849
H	3.5187368	-0.7655694	2.0206086
H	2.2982096	-2.8151227	1.1740678
H	-5.2967137	-5.0748128	-2.6515801
H	-3.8543062	-4.5979119	-0.6317760
H	-1.4413288	-0.2086349	-3.5558403
H	-1.7655457	-1.2021458	-5.8579809
H	1.4413288	0.2086349	-3.5558403
H	1.7655457	1.2021458	-5.8579809
H	5.2967137	5.0748128	-2.6515801
H	3.8543062	4.5979119	-0.6317760
Pentamer, Te_fix_+zent, DFT/aug-cc-pwCVTZ			
Bi	-0.7444284	-1.8352654	-0.8493932
Te	0.0000000	0.0000000	1.2742553
H	-1.1449703	-3.1388502	0.3104435
H	-2.4580409	-1.2915816	-0.8304088
Bi	0.7444284	1.8352654	-0.8493932
H	1.1449703	3.1388502	0.3104435
H	2.4580409	1.2915816	-0.8304088
Bi	-2.4673954	1.9981750	2.7274707
Bi	2.4673954	-1.9981750	2.7274707
Te	2.2941372	3.5578000	-3.4744617
Te	-2.2941372	-3.5578000	-3.4744617
Bi	-2.8380767	-0.9400121	-4.4749534
Bi	-4.6589960	-3.5861190	-1.8601771
Bi	2.8380767	0.9400121	-4.4749534
Bi	4.6589960	3.5861190	-1.8601771
Te	-4.7487170	3.5578000	3.5683926
H	-3.5348242	0.7673866	1.9969520
H	-2.3271923	2.8193880	1.1383610
Bi	-3.3899745	4.4976586	5.8776697
H	-3.8742219	6.2046941	5.6374352
H	-4.7970810	4.2630008	6.9591534
Te	4.7487170	-3.5578000	3.5683926
Bi	3.3899745	-4.4976586	5.8776697
H	3.8742219	-6.2046941	5.6374352
H	4.7970810	-4.2630008	6.9591534
H	3.5348242	-0.7673866	1.9969520
H	2.3271923	-2.8193880	1.1383610
H	-5.2985158	-5.0674322	-2.6404164
H	-3.8470451	-4.5885420	-0.6273742
H	-1.4500707	-0.2108110	-3.5987373
H	-1.7831658	-1.2296797	-5.8886278
H	1.4500707	0.2108110	-3.5987373
H	1.7831658	1.2296797	-5.8886278
H	5.2985158	5.0674322	-2.6404164
H	3.8470451	4.5885420	-0.6273742
Pentamer, Ext_fix, DFT/aug-cc-pwCVTZ			
Bi	-1.2356485	-1.5214063	-0.9165731
Te	0.0000000	-0.0000000	1.2384987
H	-0.3002569	-3.0048675	-0.5557575
H	-2.5768858	-2.1087701	0.1085858
Bi	1.2356485	1.5214063	-0.9165731
H	0.3002569	3.0048675	-0.5557575
H	2.5768858	2.1087701	0.1085858
Pentamer, No_fix, SCS-MP2/d korr./aug-cc-pwCVTZ			
Bi	-1.5100685	-1.2435886	0.0662006
Te	0.0000000	0.0000000	2.3057991

Bi	-2.5817105	1.8996100	2.3760903
Bi	2.5817105	-1.8996100	2.3760903
Te	2.2941372	3.5578000	-3.4744617
Te	-2.2941372	-3.5578000	-3.4744617
Bi	-4.4611438	-1.8996100	-4.6667639
Bi	-4.4611438	-5.2159900	-2.2821595
Bi	4.4611438	1.8996100	-4.6667639
Bi	4.4611438	5.2159900	-2.2821595
Te	-4.7487170	3.5578000	3.5683926
H	-3.3620151	0.3404257	2.7836287
H	-3.3115387	1.8233207	0.7382071
Bi	-2.5817105	5.2159900	4.7606948
H	-3.3483985	6.7710108	4.3147606
H	-3.3619712	5.3049459	6.3687206
Te	4.7487170	-3.5578000	3.5683926
Bi	2.5817105	-5.2159900	4.7606948
H	3.3483985	-6.7710108	4.3147606
H	3.3619712	-5.3049459	6.3687206
H	3.3620151	-0.3404257	2.7836287
H	3.3115387	-1.8233207	0.7382071
H	-3.9504083	-6.6937028	-3.1494999
H	-3.4268930	-5.6689834	-0.9005947
H	-3.9564000	-0.4315271	-3.7779890
H	-3.4232899	-1.4215055	-6.0394887
H	3.9564000	0.4315271	-3.7779890
H	3.4232899	1.4215055	-6.0394887
H	3.9504083	6.6937028	-3.1494999
H	3.4268930	5.6689834	-0.9005947

Pentamer, Ext_fix_+Te, DFT/aug-cc-pwCVTZ			
Bi	-1.2328217	-1.5242581	-0.8847067
Te	0.0000000	0.0000000	1.2742553
H	-0.2834304	-3.0017511	-0.5353398
H	-2.5635249	-2.1274181	0.1450699
Bi	1.2328217	1.5242581	-0.8847067
H	0.2834304	3.0017511	-0.5353398
H	2.5635249	2.1274181	0.1450699
Bi	-2.5817105	1.8996100	2.3760903
Bi	2.5817105	-1.8996100	2.3760903
Te	2.2941372	3.5578000	-3.4744617
Te	-2.2941372	-3.5578000	-3.4744617
Bi	-4.4611438	-1.8996100	-4.6667639
Bi	-4.4611438	-5.2159900	-2.2821595
Bi	4.4611438	1.8996100	-4.6667639
Bi	4.4611438	5.2159900	-2.2821595
Te	-4.7487170	3.5578000	3.5683926
H	-3.3476989	0.3401026	2.8086260
H	-3.3227574	1.7973589	0.7443740
Bi	-2.5817105	5.2159900	4.7606948
H	-3.3438849	6.7711698	4.3075284
H	-3.3667884	5.3114191	6.3659490
Te	4.7487170	-3.5578000	3.5683926
Bi	2.5817105	-5.2159900	4.7606948
H	3.3438849	-6.7711698	4.3075284
H	3.3667884	-5.3114191	6.3659490
H	3.3476989	-0.3401026	2.8086260
H	3.3227574	-1.7973589	0.7443740
H	-3.9483075	-6.6941051	-3.1474889
H	-3.4286014	-5.6670830	-0.8986889
H	-3.9658228	-0.4336884	-3.7692366
H	-3.4186987	-1.4117657	-6.0325725
H	3.9658228	0.4336884	-3.7692366
H	3.4186987	1.4117657	-6.0325725
H	3.9483075	6.6941051	-3.1474889
H	3.4286014	5.6670830	-0.8986889

6.3 Geometrien der Monomere, der Trimere und der Pentamere des TeBi_2H_4

H	-1.2299624	-2.9251772	0.6247938	H	4.2909048	3.5854069	-1.0653161
H	-2.9855261	-1.1704411	1.0702793				
Bi	1.5100685	1.2435886	0.0662006				
H	1.2299624	2.9251772	0.6247938				
H	2.9855261	1.1704411	1.0702793				
Bi	-2.0528116	2.5687253	1.3552914				
Bi	2.0528116	-2.5687253	1.3552914				
Te	3.9011706	2.1132878	-2.1426124				
Te	-3.9011706	-2.1132878	-2.1426124				
Bi	-4.3782903	0.7362955	-1.5181636				
Bi	-5.4160919	-2.7076099	0.1896976				
Bi	4.3782903	-0.7362955	-1.5181636				
Bi	5.4160919	2.7076099	0.1896976				
Te	-4.1411750	3.9067864	-0.2619412				
H	-3.2341952	1.2386521	1.5283030				
H	-1.5051148	1.8390296	-0.1806357				
Bi	-5.9974406	3.0977337	1.7272642				
H	-7.3842366	3.5881989	0.7296405				
H	-6.0996887	1.4460159	1.0513889				
Te	4.1411750	-3.9067864	-0.2619412				
Bi	5.9974406	-3.0977337	1.7272642				
H	7.3842366	-3.5881989	0.7296405				
H	6.0996887	-1.4460159	1.0513889				
H	3.2341952	-1.2386521	1.5283030				
H	1.5051148	-1.8390296	-0.1806357				
H	-6.5076107	-3.8338474	-0.6573920				
H	-4.3629625	-4.0697405	0.6237948				
H	-2.8255483	1.1161337	-2.3053809				
H	-5.2311420	1.0616954	-3.0534278				
H	2.8255483	-1.1161337	-2.3053809				
H	5.2311420	-1.0616954	-3.0534278				
H	6.5076107	3.8338474	-0.6573920				
H	4.3629625	4.0697405	0.6237948				
Pentamer, Te_fix,							
SCS-MP2/d korr./aug-cc-pwCVTZ							
Bi	-0.6410168	-1.8814279	-1.0664430				
Te	0.0000000	-0.0000000	1.0285310				
H	-1.1900425	-3.0763168	0.1368549				
H	-2.3061177	-1.2406296	-1.1753903				
Bi	0.6410168	1.8814279	-1.0664430				
H	1.1900425	3.0763168	0.1368549				
H	2.3061177	1.2406296	-1.1753903				
Bi	-2.5732227	1.8942205	2.3961026				
Bi	2.5732227	-1.8942205	2.3961026				
Te	2.2941372	3.5578000	-3.7792315				
Te	-2.2941372	-3.5578000	-3.7792315				
Bi	-1.9297647	-1.0258166	-5.0318060				
Bi	-4.6302317	-2.5647715	-2.4719738				
Bi	1.9297647	1.0258166	-5.0318060				
Bi	4.6302317	2.5647715	-2.4719738				
Te	-4.7487170	3.5578000	3.2636228				
H	-3.6075003	0.9450114	1.3057044				
H	-2.1341809	2.9457499	1.0229079				
Bi	-3.6268371	3.5347269	5.8609217				
H	-3.8231261	5.2844424	6.0952883				
H	-5.1901336	3.2711113	6.6618205				
Te	4.7487170	-3.5578000	3.2636228				
Bi	3.6268371	-3.5347269	5.8609217				
H	3.8231261	-5.2844424	6.0952883				
H	5.1901336	-3.2711113	6.6618205				
H	3.6075003	-0.9450114	1.3057044				
H	2.1341809	-2.9457499	1.0229079				
H	-5.6678379	-3.8455256	-3.1497146				
H	-4.2909048	-3.5854069	-1.0653161				
H	-1.3049651	-0.2837758	-3.5340382				
H	-0.2612188	-1.4757116	-5.4689348				
H	1.3049651	0.2837758	-3.5340382				
H	0.2612188	1.4757116	-5.4689348				
H	5.6678379	3.8455256	-3.1497146				
Pentamer, Te_fix_+zent,							
SCS-MP2/d korr./aug-cc-pwCVTZ							
Bi	-0.6330527	-1.8838299	-1.0931421				
Te	0.0000000	0.0000000	0.9966495				
H	-1.1872858	-3.0767300	0.1096761				
H	-2.2951086	-1.2361516	-1.2031595				
Bi	0.6330527	1.8838299	-1.0931421				
H	1.1872858	3.0767300	0.1096761				
H	2.2951086	1.2361516	-1.2031595				
Bi	-2.5843582	1.8911424	2.3910818				
Bi	2.5843582	-1.8911424	2.3910818				
Te	2.2941372	3.5578000	-3.7520675				
Te	-2.2941372	-3.5578000	-3.7520675				
Bi	-1.9417205	-1.0411723	-5.0392836				
Bi	-4.6287765	-2.5552122	-2.4497919				
Bi	1.9417205	1.0411723	-5.0392836				
Bi	4.6287765	2.5552122	-2.4497919				
Te	-4.7487170	3.5578000	3.2907868				
H	-3.6268699	0.9630708	1.2900168				
H	-2.1438541	2.9598352	1.0319415				
Bi	-3.6267735	3.4744108	5.8868589				
H	-3.8169860	5.2194218	6.1583445				
H	-5.1907688	3.1993562	6.6826726				
Te	4.7487170	-3.5578000	3.2907868				
Bi	3.6267735	-3.4744108	5.8868589				
H	3.8169860	-5.2194218	6.1583445				
H	5.1907688	-3.1993562	6.6826726				
H	3.6268699	-0.9630708	1.2900168				
H	2.1438541	-2.9598352	1.0319415				
H	-5.6679753	-3.8405553	-3.1170210				
H	-4.2859877	-3.5666043	-1.0374153				
H	-1.3124962	-0.2793553	-3.5532658				
H	-0.2735347	-1.4900986	-5.4780338				
H	1.3124962	0.2793553	-3.5532658				
H	0.2735347	1.4900986	-5.4780338				
H	5.6679753	3.8405553	-3.1170210				
H	4.2859877	3.5666043	-1.0374153				
Pentamer, Ext_fix,							
SCS-MP2/d korr./aug-cc-pwCVTZ							
Bi	-1.2356927	-1.4842199	-0.9537861				
Te	0.0000000	0.0000000	1.2009277				
H	-0.3368250	-2.9745620	-0.5766545				
H	-2.5789014	-2.0482199	0.0648789				
Bi	1.2356927	1.4842199	-0.9537861				
H	0.3368250	2.9745620	-0.5766545				
H	2.5789014	2.0482199	0.0648789				
Bi	-2.5817105	1.8996100	2.3469050				
Bi	2.5817105	-1.8996100	2.3469050				
Te	2.2941372	3.5578000	-3.5036470				
Te	-2.2941372	-3.5578000	-3.5036470				
Bi	-4.4611438	-1.8996100	-4.6959492				
Bi	4.4611438	1.8996100	-4.6959492				
Bi	4.4611438	5.2159900	-2.3113448				
Te	-4.7487170	3.5578000	3.5392073				
H	-3.3944957	0.3543052	2.6941404				
H	-3.2880774	1.8698612	0.7086374				
Bi	-2.5817105	5.2159900	4.7315095				
H	-3.3418331	6.7433935	4.2363555				
H	-3.4099635	5.3329187	6.2980145				
Te	4.7487170	-3.5578000	3.5392073				
Bi	2.5817105	-5.2159900	4.7315095				
H	3.3418331	-6.7433935	4.2363555				
H	3.4099635	-5.3329187	6.2980145				
H	3.3944957	-0.3543052	2.6941404				
H	3.2880774	-1.8698612	0.7086374				

6 Anhang

H	-3.6784347	-6.7218414	-2.8278880
H	-3.5935590	-5.3060869	-0.7681744
H	-4.0460700	-0.5093961	-3.6678674
H	-3.3482420	-1.2930388	-5.9371185
H	4.0460700	0.5093961	-3.6678674
H	3.3482420	1.2930388	-5.9371185
H	3.6784347	6.7218414	-2.8278880
H	3.5935590	5.3060869	-0.7681744

Pentamer, Ext_fix_+Te,
SCS-MP2/d korr./aug-cc-pwCVTZ

Bi	-1.2418126	-1.4814386	-0.8846512
Te	0.0000000	0.0000000	1.2742553
H	-0.2762725	-2.9440789	-0.5674243
H	-2.5314832	-2.1167887	0.1608198
Bi	1.2418126	1.4814386	-0.8846512
H	0.2762725	2.9440789	-0.5674243
H	2.5314832	2.1167887	0.1608198
Bi	-2.5817105	1.8996100	2.3760903
Bi	2.5817105	-1.8996100	2.3760903
Te	2.2941372	3.5578000	-3.4744617
Te	-2.2941372	-3.5578000	-3.4744617
Bi	-4.4611438	-1.8996100	-4.6667639
Bi	4.4611438	1.8996100	-4.6667639
Bi	4.4611438	5.2159900	-2.2821595
Te	-4.7487170	3.5578000	3.5683926
H	-3.3429577	0.3497172	2.8093125
H	-3.3357624	1.7855359	0.7624050
Bi	-2.5817105	5.2159900	4.7606948
H	-3.3180241	6.7429635	4.2291962
H	-3.4322856	5.3667189	6.3120404
Te	4.7487170	-3.5578000	3.5683926
Bi	2.5817105	-5.2159900	4.7606948
H	3.3180241	-6.7429635	4.2291962
H	3.4322856	-5.3667189	6.3120404
H	3.3429577	-0.3497172	2.8093125
H	3.3357624	-1.7855359	0.7624050
H	-3.8228835	-6.7025583	-3.0112812
H	-3.4775051	-5.5142937	-0.8382923
H	-4.0470885	-0.5080347	-3.6403952
H	-3.3480995	-1.2949262	-5.9086242
H	4.0470885	0.5080347	-3.6403952
H	3.3480995	1.2949262	-5.9086242
H	3.8228835	6.7025583	-3.0112812
H	3.4775051	5.5142937	-0.8382923

Pentamer, No_fix,
SCS-MP2/d froz./aug-cc-pVTZ

Bi	-1.5742851	-1.3112054	-0.0960903
Te	0.0000000	0.0000000	2.0730699
H	-1.3391729	-2.9699647	0.5938568
H	-3.0655528	-1.1036799	0.9004444
Bi	1.5742851	1.3112054	-0.0960903
H	1.3391729	2.9699647	0.5938568
H	3.0655528	1.1036799	0.9004444
Bi	-2.2226185	2.7237272	1.2271209
Bi	2.2226185	-2.7237272	1.2271209
Te	4.3288438	2.2578512	-2.1562790
Te	-4.3288438	-2.2578512	-2.1562790
Bi	-4.8570052	0.5983287	-1.5273179
Bi	5.5794160	-3.0070408	0.3409687
Bi	4.8570052	-0.5983287	-1.5273179
Bi	5.5794160	3.0070408	0.3409687
Te	-4.3809905	3.9943393	-0.3801359
H	-3.2915216	1.2718745	1.3343290
H	-1.5418317	2.1120462	-0.3271245
Bi	-6.2177715	3.5041981	1.7964206
H	-7.6108000	4.0930174	0.8234473

H	-6.5452643	1.8099539	1.2623135
Te	4.3809905	-3.9943393	-0.3801359
Bi	6.2177715	-3.5041981	1.7964206
H	7.6108000	-4.0930174	0.8234473
H	6.5452643	-1.8099539	1.2623135
H	3.2915216	-1.2718745	1.3343290
H	1.5418317	-2.1120462	-0.3271245
H	-6.6158342	-4.2732323	-0.4163177
H	-4.3240944	-4.2445753	0.6995209
H	-3.1244618	0.9421040	-1.8748265
H	-5.2868139	0.9813195	-3.2368652
H	3.1244618	-0.9421040	-1.8748265
H	5.2868139	-0.9813195	-3.2368652
H	6.6158342	4.2732323	-0.4163177
H	4.3240944	4.2445753	0.6995209

Pentamer, Te_fix,
SCS-MP2/d froz./aug-cc-pVTZ

Bi	-0.6338764	-1.8985447	-1.1075211
Te	0.0000000	-0.0000000	1.0334336
H	-1.2202908	-3.1247780	0.0757102
H	-2.3050096	-1.2198964	-1.2470978
Bi	0.6338764	1.8985447	-1.1075211
H	1.2202908	3.1247780	0.0757102
H	2.3050096	1.2198964	-1.2470978
Bi	-2.5222608	1.8480124	2.4904665
Bi	2.5222608	-1.8480124	2.4904665
Te	2.2941372	3.5578000	-3.8086395
Te	-2.2941372	-3.5578000	-3.8086395
Bi	-2.1260881	-0.9838079	-5.1224059
Bi	2.1260881	0.9838079	-5.1224059
Bi	4.7356855	2.7730811	-2.4467317
Te	-4.7487170	3.5578000	3.2342148
H	-3.5512406	0.8691087	1.3868986
H	-2.0342942	2.8951442	1.1023840
Bi	-3.7283124	3.7602722	5.9156916
H	-3.9371286	5.5462034	6.0001083
H	-5.3433230	3.5398661	6.6788114
Te	4.7487170	-3.5578000	3.2342148
Bi	3.7283124	-3.7602722	5.9156916
H	3.9371286	-5.5462034	6.0001083
H	5.3433230	-3.5398661	6.6788114
H	3.5512406	-0.8691087	1.3868986
H	2.0342942	-2.8951442	1.1023840
H	-5.6669093	-4.1751469	-3.0927432
H	-4.2612823	-3.7327863	-1.0074274
H	-1.2960490	-0.2161735	-3.7137837
H	-0.5215056	-1.4384067	-5.8064320
H	1.2960490	0.2161735	-3.7137837
H	0.5215056	1.4384067	-5.8064320
H	5.6669093	4.1751469	-3.0927432
H	4.2612823	3.7327863	-1.0074274

Pentamer, Te_fix_+zent,
SCS-MP2/d froz./aug-cc-pVTZ

Bi	-0.6033363	-1.9125607	-0.8701211
Te	0.0000000	0.0000000	1.2547110
H	-1.2115255	-3.1247543	0.3160340
H	-2.2637458	-1.2129479	-1.0223261
Bi	0.6033363	1.9125607	-0.8701211
H	1.2115255	3.1247543	0.3160340
H	2.2637458	1.2129479	-1.0223261
Bi	-2.6315142	1.7246458	2.7533222
Bi	2.6315142	-1.7246458	2.7533222
Te	2.2941372	3.5578000	-3.4940060
Te	-2.2941372	-3.5578000	-3.4940060
Bi	-2.1333397	-1.0046889	-4.8493259
Bi	-4.7149922	-2.7407430	-2.1137299

6 Anhang

H	-3.0952555	1.1926403	-0.6376405
H	-1.3226752	2.9833119	-0.9060046
Bi	1.6231792	-1.3796582	-1.6134929
H	3.0952555	-1.1926403	-0.6376405
H	1.3226752	-2.9833119	-0.9060046
Bi	-3.6933634	0.9272620	3.9771061
Bi	3.6933634	-0.9272620	3.9771061
Te	2.2941372	3.5578000	-3.4744617
Te	-2.2941372	-3.5578000	-3.4744617
Bi	-0.5604217	-5.8236575	-3.2154781
Bi	-3.5397974	-3.8509584	-0.9081986
Bi	0.5604217	5.8236575	-3.2154781
Bi	3.5397974	3.8509584	-0.9081986
Te	-4.7487170	3.5578000	3.5683926
H	-4.7627611	0.5821855	5.3501771
H	-4.8197242	0.1497478	2.8497966
Bi	-2.2066803	4.8058492	3.1600171
H	-2.7110230	5.6732183	1.6971859
H	-2.5909230	6.2080927	4.1760534
Te	4.7487170	-3.5578000	3.5683926
Bi	2.2066803	-4.8058492	3.1600171
H	2.7110230	-5.6732183	1.6971859
H	2.5909230	-6.2080927	4.1760534
H	4.7627611	-0.5821855	5.3501771
H	4.8197242	-0.1497478	2.8497966
H	-3.9319834	-2.1276066	-0.8122844
H	-5.1478457	-4.2283905	-1.5586430
H	-0.9227930	-6.4410410	-4.8369747
H	0.8688261	-4.9609711	-3.8143697
H	0.9227930	6.4410410	-4.8369747
H	-0.8688261	4.9609711	-3.8143697
H	3.9319834	2.1276066	-0.8122844
H	5.1478457	4.2283905	-1.5586430

Pentamer, Te_fix_+zent, HF/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-2.0253862	0.6323083	-0.6550861
Te	0.0000000	0.0000000	1.2742553
H	-3.1683269	-0.6010583	-0.0769996
H	-2.7626558	1.8592769	0.3927182
Bi	2.0253862	-0.6323083	-0.6550861
H	3.1683269	0.6010583	-0.0769996
H	2.7626558	-1.8592769	0.3927182
Bi	-2.3398825	3.6835126	5.1104903
Bi	2.3398825	-3.6835126	5.1104903
Te	2.2941372	3.5578000	-3.4744617
Te	-2.2941372	-3.5578000	-3.4744617
Bi	-4.9944376	-3.3950170	-2.5332200
Bi	-1.3103008	-5.0489885	-1.2331365
Bi	4.9944376	3.3950170	-2.5332200
Bi	1.3103008	5.0489885	-1.2331365
Te	-4.7487170	3.5578000	3.5683926
H	-1.8979886	2.0003100	4.7848533
H	-1.3461568	4.2604896	3.7610530
Bi	-6.3643857	4.9515581	5.4749913
H	-7.1176310	6.0070377	4.2655909
H	-7.7102678	3.8011850	5.3764979
Te	4.7487170	-3.5578000	3.5683926
Bi	6.3643857	-4.9515581	5.4749913
H	7.1176310	-6.0070377	4.2655909
H	7.7102678	-3.8011850	5.3764979
H	1.8979886	-2.0003100	4.7848533
H	1.3461568	-4.2604896	3.7610530
H	-0.5430048	-6.2994971	-2.2311021
H	0.2038920	-4.1327922	-1.1421847
H	-5.1567686	-1.6686562	-2.9046284
H	-5.7001827	-3.8428920	-4.0977369
H	5.1567686	1.6686562	-2.9046284
H	5.7001827	3.8428920	-4.0977369
H	0.5430048	6.2994971	-2.2311021
H	-0.2038920	4.1327922	-1.1421847

Pentamer, Ext_fix, HF/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-1.2582935	-1.5444896	-0.7563755
Te	0.0000000	-0.0000000	1.3306446
H	-0.2239385	-2.9636693	-0.5136409
H	-2.5198396	-2.2093591	0.2956004
Bi	1.2582935	1.5444896	-0.7563755
H	0.2239385	2.9636693	-0.5136409
H	2.5198396	2.2093591	0.2956004
Bi	-2.5817105	1.8996100	2.3760903
Bi	2.5817105	-1.8996100	2.3760903
Te	2.2941372	3.5578000	-3.4744617
Te	-2.2941372	-3.5578000	-3.4744617
Bi	-4.4611438	-1.8996100	-4.6667639
Bi	-4.4611438	-5.2159900	-2.2821595
Bi	4.4611438	1.8996100	-4.6667639
Bi	4.4611438	5.2159900	-2.2821595
Te	-4.7487170	3.5578000	3.5683926
H	-3.1983281	0.3619668	3.0067093
H	-3.3857124	1.6318693	0.8113622
Bi	-2.5817105	5.2159900	4.7606948
H	-3.2496236	6.7744793	4.2353557
H	-3.3541646	5.3707146	6.3502966
Te	4.7487170	-3.5578000	3.5683926
Bi	2.5817105	-5.2159900	4.7606948
H	3.2496236	-6.7744793	4.2353557
H	3.3541646	-5.3707146	6.3502966
H	3.1983281	-0.3619668	3.0067093
H	3.3857124	-1.6318693	0.8113622
H	-4.0233411	-6.6900935	-3.1624919
H	-3.4811700	-5.6933443	-0.8884316
H	-4.1179218	-0.4739151	-3.6691185
H	-3.4319179	-1.2953452	-5.9748432
H	4.1179218	0.4739151	-3.6691185
H	3.4319179	1.2953452	-5.9748432
H	4.0233411	6.6900935	-3.1624919
H	3.4811700	5.6933443	-0.8884316

Pentamer, Ext_fix_+Te, HF/aug-cc-pwCVTZ

Bi	-1.2635509	-1.5370887	-0.8080530
Te	0.0000000	0.0000000	1.2742553
H	-0.2463741	-2.9655487	-0.5500945
H	-2.5402669	-2.1818344	0.2381124
Bi	1.2635509	1.5370887	-0.8080530
H	0.2463741	2.9655487	-0.5500945
H	2.5402669	2.1818344	0.2381124
Bi	-2.5817105	1.8996100	2.3760903
Bi	2.5817105	-1.8996100	2.3760903
Te	2.2941372	3.5578000	-3.4744617
Te	-2.2941372	-3.5578000	-3.4744617
Bi	-4.4611438	-1.8996100	-4.6667639
Bi	-4.4611438	-5.2159900	-2.2821595
Bi	4.4611438	1.8996100	-4.6667639
Bi	4.4611438	5.2159900	-2.2821595
Te	-4.7487170	3.5578000	3.5683926
H	-3.2193140	0.3554860	2.9696571
H	-3.3714852	1.6709333	0.7985765
Bi	-2.5817105	5.2159900	4.7606948
H	-3.2511859	6.7745639	4.2374579
H	-3.3525451	5.3690775	6.3513015
Te	4.7487170	-3.5578000	3.5683926
Bi	2.5817105	-5.2159900	4.7606948
H	3.2511859	-6.7745639	4.2374579
H	3.3525451	-5.3690775	6.3513015
H	3.2193140	-0.3554860	2.9696571
H	3.3714852	-1.6709333	0.7985765
H	-4.0405913	-6.6831081	-3.1825113
H	-3.4708589	-5.7138207	-0.9030887
H	-4.1208407	-0.4771533	-3.6634770

6.3 Geometrien der Monomere, der Trimere und der Pentamere des TeBi_2H_4

H	-3.4300057	-1.2900129	-5.9708118	H	4.0405913	6.6831081	-3.1825113
H	4.1208407	0.4771533	-3.6634770	H	3.4708589	5.7138207	-0.9030887
H	3.4300057	1.2900129	-5.9708118				

6.4 Geometrie des TeBi_2Et_4 Monomers

Bi	-0.8965005	-1.7784020	-1.0704154
Te	0.0000000	-0.0000000	0.9409937
C	0.7911020	-3.2430398	-0.7327514
H	0.8722977	-3.3834834	0.3432725
H	0.4884851	-4.1870128	-1.1902453
C	2.0888755	-2.7122848	-1.3280365
H	2.0016834	-2.5546028	-2.4038280
H	2.9143956	-3.4066953	-1.1617415
H	2.3596301	-1.7601378	-0.8697604
C	-2.3560459	-2.8144638	0.3174048
H	-3.1129314	-2.0587796	0.5277115
H	-2.8205936	-3.5958521	-0.2871951
C	-1.7568611	-3.3787311	1.5966722
H	-1.0387663	-4.1694884	1.3853101
H	-2.5348857	-3.8014783	2.2355691
H	-1.2433419	-2.6045484	2.1675365
Bi	0.8965005	1.7784020	-1.0704154
C	-0.7911020	3.2430398	-0.7327514
H	-0.8722977	3.3834834	0.3432725
H	-0.4884851	4.1870128	-1.1902453
C	-2.0888755	2.7122848	-1.3280365
H	-2.0016834	2.5546028	-2.4038280
H	-2.9143956	3.4066953	-1.1617415
H	-2.3596301	1.7601378	-0.8697604
C	2.3560459	2.8144638	0.3174048
H	3.1129314	2.0587796	0.5277115
H	2.8205936	3.5958521	-0.2871951
C	1.7568611	3.3787311	1.5966722
H	1.0387663	4.1694884	1.3853101
H	2.5348857	3.8014783	2.2355691
H	1.2433419	2.6045484	2.1675365

6.5 Abbildungen zu den Untersuchungen der Kernladungsveränderung auf den Zentralatomen des $\text{Te}(\text{BiH}_2)_2$, $\text{Se}(\text{BiH}_2)_2$ und $\text{H}_2\text{Si}(\text{BiH}_2)_2$

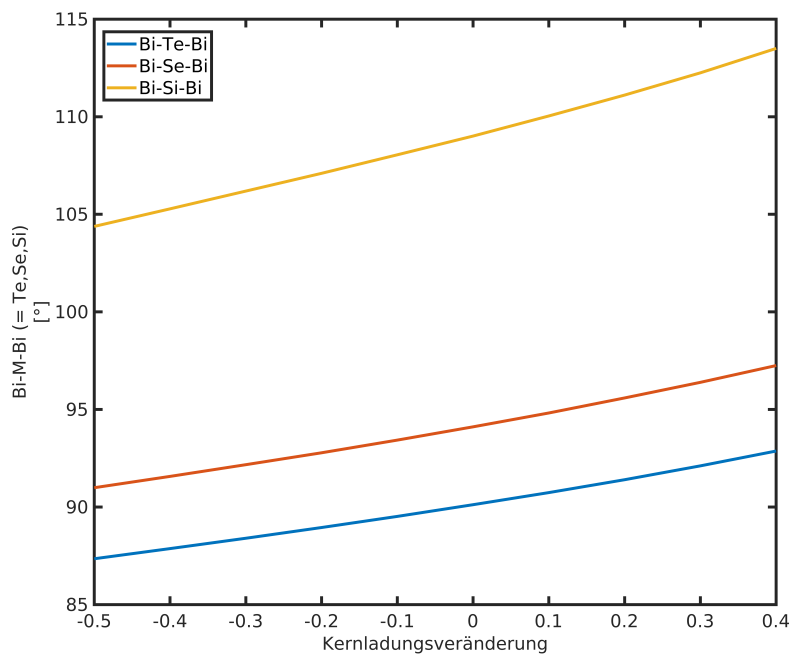


Abbildung 6.1: Änderung des Bi-M-Bi Bindungswinkels der drei untersuchten Verbindungen bei Veränderung der Kernladung auf dem Zentralatom

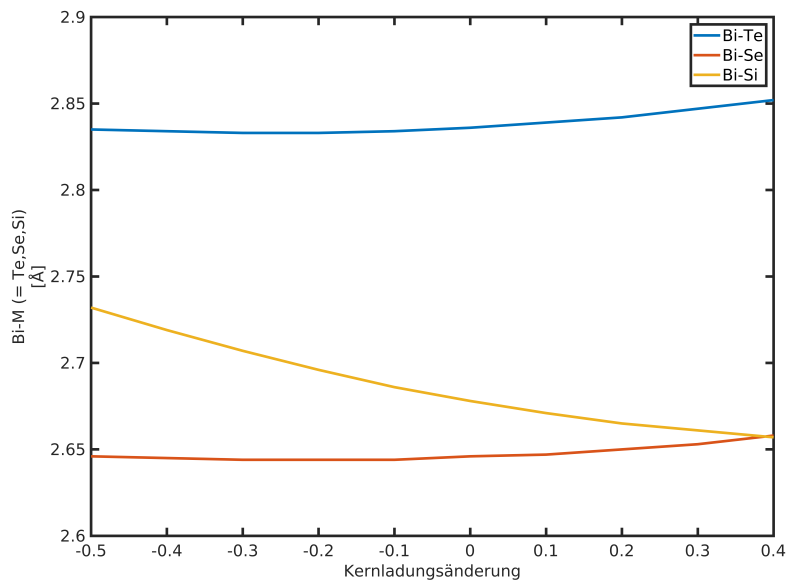


Abbildung 6.2: Änderung des Bi-M Bindungsabstands der drei untersuchten Verbindungen bei Veränderung der Kernladung auf dem Zentralatom

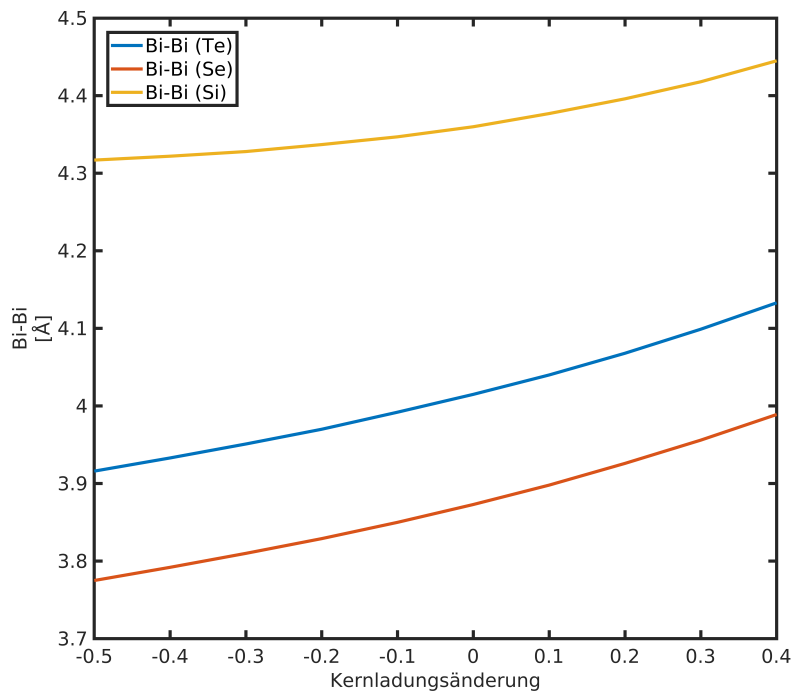


Abbildung 6.3: Änderung des Bi-Bi Abstands der drei untersuchten Verbindungen bei Veränderung der Kernladung auf dem Zentralatom

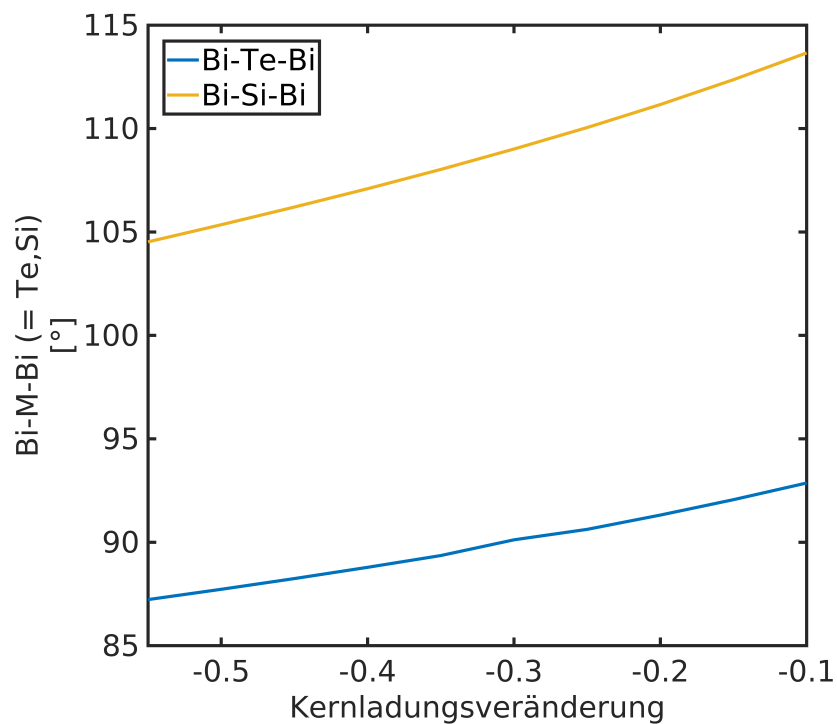


Abbildung 6.4: Bi-M-Bi Bindungswinkel der Te und Se Verbindung für fixierte Bi-M Bindungsabstände bei Veränderung der Kernladung des Zentralatoms.

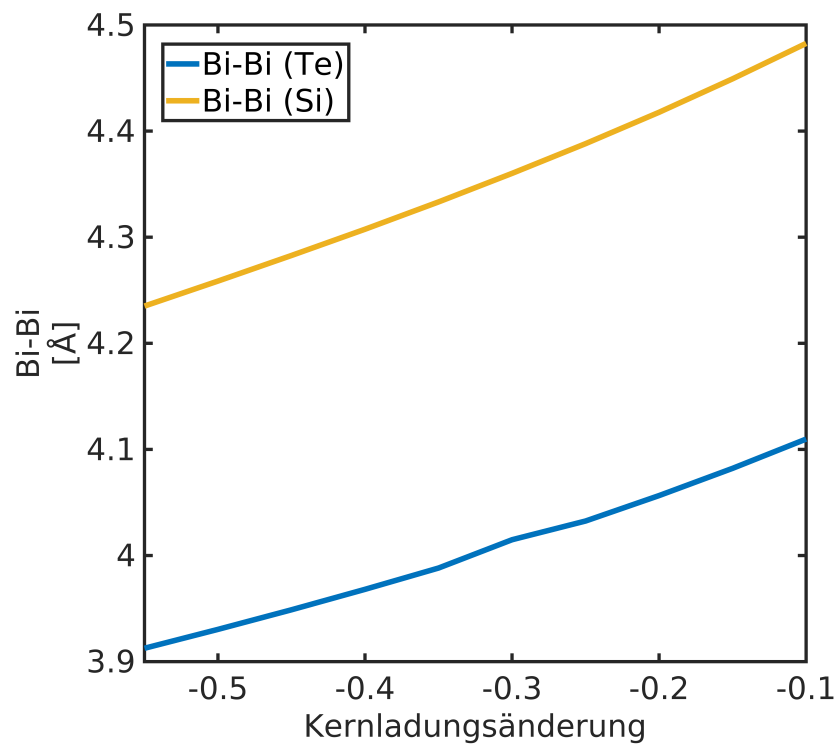


Abbildung 6.5: Bi-Bi Abstände der Te und Se Verbindung für fixierte Bi-M Bindungsabstände bei Veränderung der Kernladung des Zentralatoms.

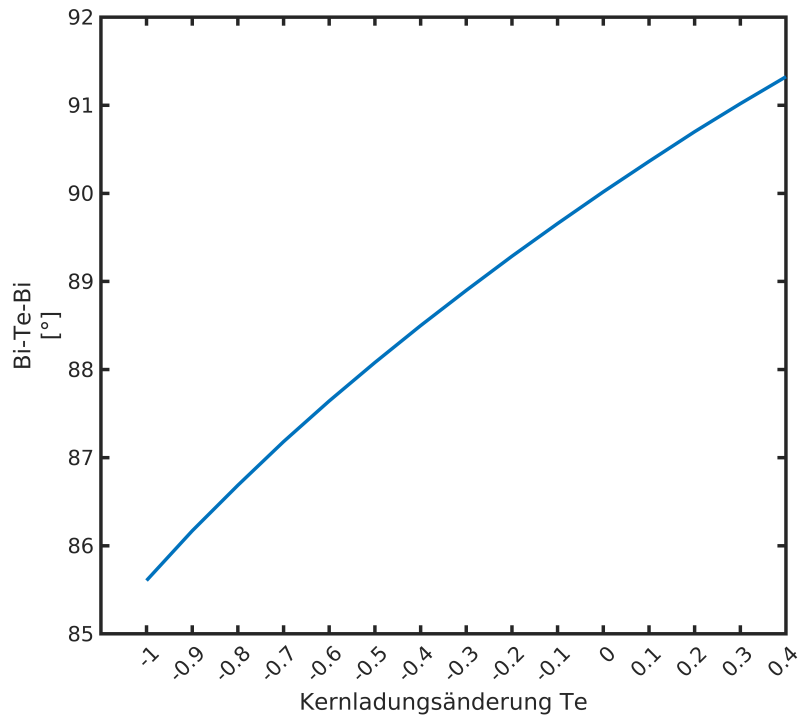


Abbildung 6.6: Veränderung des Bi-Te-Bi-Bindungswinkels bei gleichzeitiger Variation der Kernladung auf dem Te- und den Bi-Atomen im $\text{Te}(\text{BiH}_2)_2$.

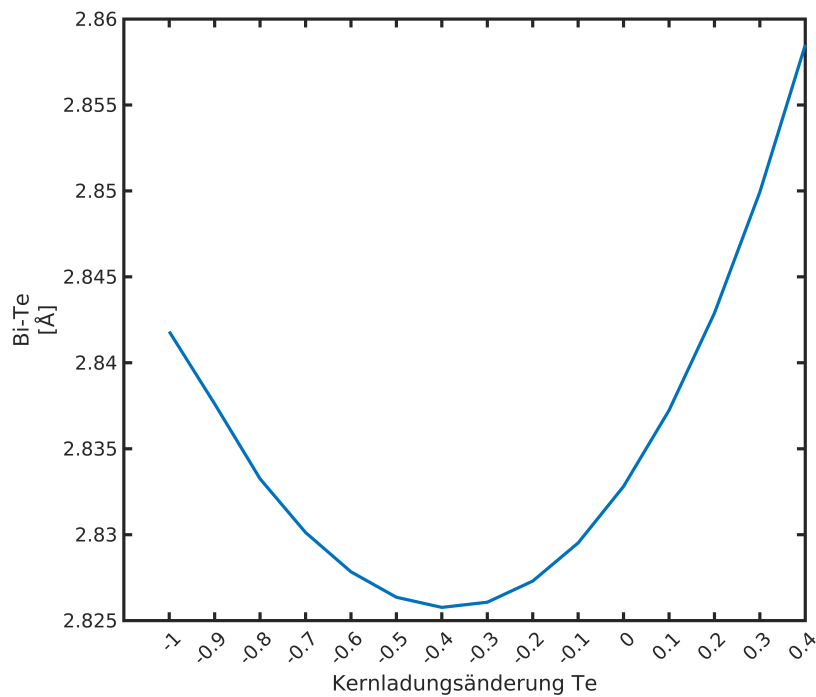


Abbildung 6.7: Veränderung des Bi-Te-Bindungsabstands bei gleichzeitiger Variation der Kernladung auf dem Te- und den Bi-Atomen im $\text{Te}(\text{BiH}_2)_2$.

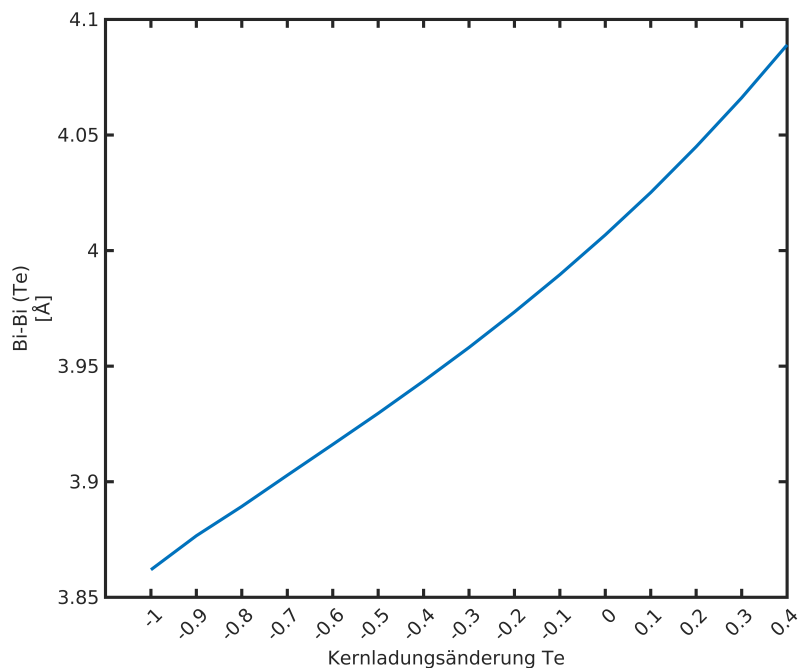


Abbildung 6.8: Veränderung des Bi-Bi-Abstands bei gleichzeitiger Variation der Kernladung auf dem Te- und den Bi-Atomen im $\text{Te}(\text{BiH}_2)_2$.

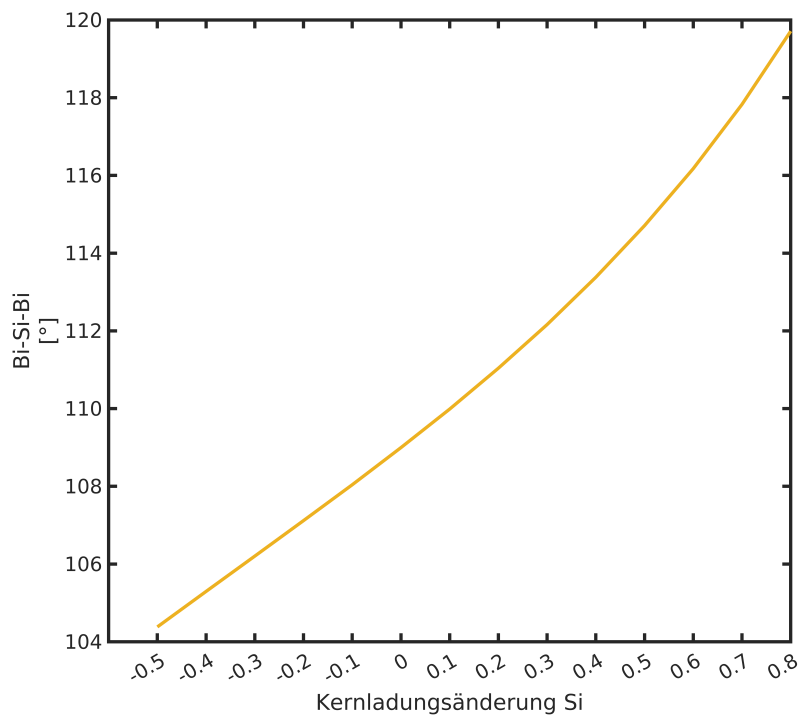


Abbildung 6.9: Veränderung des Bi-Si-Bi-Bindungswinkels bei gleichzeitiger Variation der Kernladung auf dem Si- und den Bi-Atomen im $\text{H}_2\text{Si}(\text{BiH}_2)_2$.

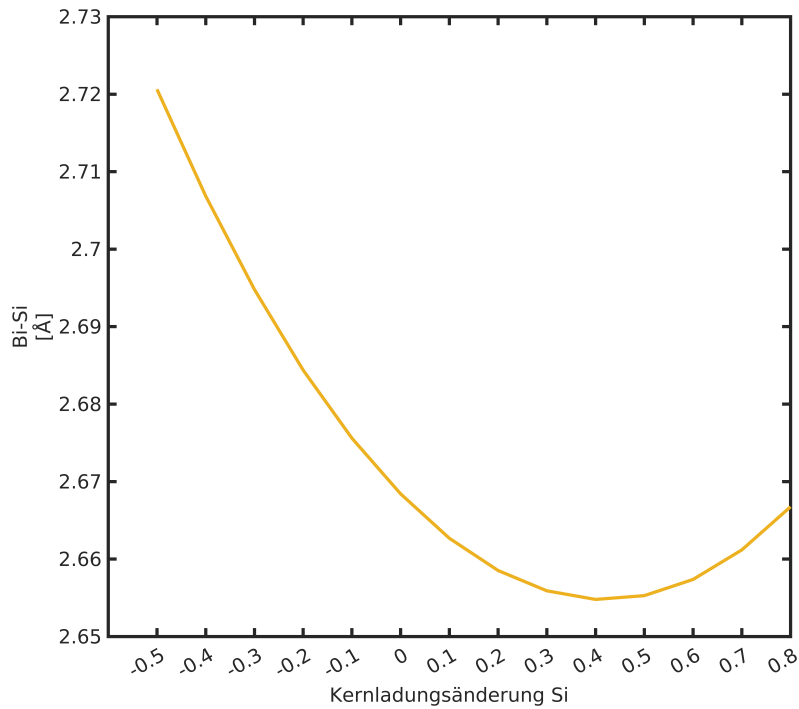


Abbildung 6.10: Veränderung des Bi-Si-Bindungsabstands bei gleichzeitiger Variation der Kernladung auf dem Si- und den Bi-Atomen im $\text{H}_2\text{Si}(\text{BiH}_2)_2$.

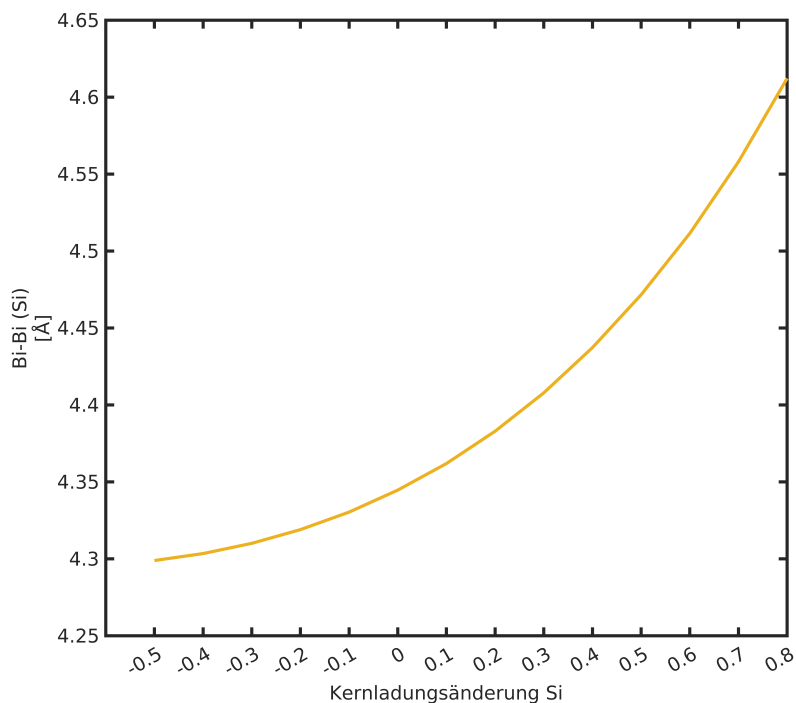


Abbildung 6.11: Veränderung des Bi-Bi-Abstands bei gleichzeitiger Variation der Kernladung auf dem Si- und den Bi-Atomen im $\text{H}_2\text{Si}(\text{BiH}_2)_2$.

6.6 Geometrien der Metallhydride zur Berechnung der Dipolpolarisierbarkeiten

AgH, DFT/PBE0 def2-QZVP	H	0.0000000	0.0000000	1.6458934	
Ag	0.0000000	0.0000000	0.8080297		
H	0.0000000	0.0000000	-0.8080297		
AsH ₃ , DFT/PBE0 def2-QZVP	In	-2.9019154	3.1460643	0.0000000	
As	-0.0755976	0.6015398	-0.1824856		
H	-1.0087571	-0.1113328	0.7830972		
H	-0.0743596	-0.5778938	-1.1418281		
H	1.1587143	0.0876868	0.5412165		
AuH, DFT/PBE0 def2-QZVP	Pb	-6.6211599	3.8880262	-0.0000042	
Au	0.0000000	0.0000000	0.7672644		
H	0.0000000	0.0000000	-0.7672644		
BiH ₃ , DFT/PBE0 def2-QZVP	H	-4.8730561	3.8880575	0.0000095	
Bi	-3.2640861	2.7756531	-0.4501062		
H	-4.3379813	1.9064819	0.6803715		
H	-3.2570620	1.3667683	-1.5463621		
H	-1.8306318	2.1367114	0.4005648		
CdH ₂ , DFT/PBE0 def2-QZVP	H	-7.2038622	4.2228430	-1.6137622	
Cd	0.0000000	-0.0000000	0.0000000		
H	-0.0000000	0.0000000	-1.6745828		
H	-0.0000000	0.0000000	1.6745828		
CuH, DFT/PBE0 def2-QZVP	H	-7.2038426	5.1181501	1.0968689	
Cu	0.0000000	0.0000000	0.7420501		
H	0.0000000	0.0000000	-0.7420501		
GaH ₃ , DFT/PBE0 def2-QZVP	H	-7.2038928	2.3230689	0.5168872	
Ga	-2.2786031	1.8984191	-0.0000002		
H	-0.7145333	1.8984192	0.0000001		
H	-3.0606409	0.6421595	-0.5064981		
H	-3.0606409	3.1546788	0.5064982		
GeH ₄ , DFT/PBE0 def2-QZVP	H	-1.2449911	-0.1284273	0.8749990	
Ge	-6.6211653	3.8880218	-0.0000011		
H	-5.0893344	3.8880262	0.0000049		
H	-7.1317711	4.1814490	-1.4141055		
H	-7.1317730	4.9659694	0.9611491		
H	-7.1317697	2.5166792	0.4529518		
H ₂ , DFT/PBE0 def2-QZVP	H	-0.0859318	0.6837794	-0.2074303	
H	0.0000000	0.0000000	-0.3723128		
H	0.0000000	0.0000000	0.3723128		
HgH ₂ , DFT/PBE0 def2-QZVP	H	-0.0824370	-0.6489814	-1.2726910	
Hg	0.0000000	0.0000000	0.0000000		
H	0.0000000	0.0000000	-1.6458934		
	H	1.2933600	0.0936293	0.6051224	
	Se	-3.3914507	2.6608400	-0.0744374	
	H	-1.9438325	2.5528842	0.1321421	
	H	-3.6542267	1.9927255	1.2040369	
	SnH ₄ , DFT/PBE0 def2-QZVP	Se	-3.3914507	2.6608400	-0.0744374
	Sn	-6.6211636	3.8880279	-0.0000021	
	H	-4.9187484	3.8880409	0.0000096	
	H	-7.1886340	4.2141030	-1.5715860	
	H	-7.1886215	5.0860081	1.0681967	
	H	-7.1886459	2.3639657	0.5033809	
	TeH ₂ , DFT/PBE0 def2-QZVP	Te	-1.6086767	1.3997274	-1.1516945
	Te	-1.6086767	1.3997274	-1.1516945	
	H	0.0225680	1.2040990	-1.3437668	
	H	-1.8939412	0.2370910	-2.2931966	
	TlH ₃ , DFT/PBE0 def2-QZVP	Tl	-2.9019178	3.1460456	0.0000000
	Tl	-2.9019178	3.1460456	0.0000000	
	H	-4.1740067	1.9672252	-0.0000000	
	H	-3.2868065	4.8371200	-0.0000000	
	H	-1.2449432	2.6338894	-0.0000000	
	ZnH ₂ , DFT/PBE0 def2-QZVP	Zn	-0.0000000	-0.0000000	-0.0000000
	Zn	-0.0000000	-0.0000000	-0.0000000	
	H	0.0000000	0.0000000	-1.5418327	
	H	0.0000000	0.0000000	1.5418327	

6.7 Tabellen zu den C_6 Koeffizienten der Elemente

Tabelle 6.1: In Terme zerlegte C_6 Koeffizienten der Elemente der Gruppe 11. Es wurden jeweils immer die Werte für einzelne Atompaare angenähert.

	Cu	CuH	Ag	AgH	Au	AuH
core-core	0.23	0.23	1.12	1.12	1.92	1.92
d-d	15.88	15.88	45.37	45.37	75.72	75.72
val-val	191.47	83.34	211.82	93.89	92.90	76.09
core-d	3.16	3.16	12.02	12.02	19.81	19.81
core-val	5.37	4.16	13.19	10.32	13.18	12.68
val-d	83.60	61.00	145.60	108.33	140.46	131.88
Summe	299.70	167.76	429.11	271.04	343.97	318.09

Tabelle 6.2: In Terme zerlegte C_6 Koeffizienten der Elemente der Gruppe 12. Es wurden jeweils immer die Werte für einzelne Atompaare angenähert.

	Zn	ZnH ₂	Cd	CdH ₂	Hg	HgH ₂
core-core	0.17	0.17	0.90	0.90	1.53	1.53
d-d	4.48	4.48	18.13	18.13	35.52	35.52
val-val	249.26	110.06	317.17	143.16	170.12	121.63
core-d	1.61	1.61	7.32	7.32	12.89	12.89
core-val	6.06	4.63	16.36	12.68	17.31	15.63
val-d	46.66	34.45	109.56	82.06	126.60	112.05
Summe	308.24	155.40	469.44	264.26	363.97	299.26

Tabelle 6.3: In Terme zerlegte C_6 Koeffizienten der Elemente der Gruppe 13. Es wurden jeweils immer die Werte für einzelne Atompaare angenähert.

	Ga	GaH ₃	In	InH ₃	Tl	TlH ₃
core-core	0.14	0.14	0.80	0.80	1.32	1.32
d-d	0.73	0.73	8.56	8.56	19.68	19.68
val-val	494.62	155.30	632.47	216.49	597.05	232.51
core-d	0.58	0.58	4.87	4.87	9.18	9.18
core-val	7.46	5.15	20.75	14.81	25.78	19.55
val-d	24.93	16.56	95.43	65.92	147.81	108.05
Summe	528.46	178.46	762.88	311.45	800.82	390.30

Tabelle 6.4: In Terme zerlegte C_6 Koeffizienten der Elemente der Gruppe 14. Es wurden jeweils immer die Werte für einzelne Atompaare angenähert.

	Ge	GeH ₄	Sn	SnH ₄	Pb	PbH ₄
core-core	0.11	0.11	0.61	0.61	1.04	1.04
d-d	0.23	0.23	4.57	4.57	11.80	11.80
val-val	374.75	173.51	536.19	262.89	582.13	322.20
core-d	0.30	0.30	3.21	3.21	6.51	6.51
core-val	6.28	4.89	18.43	14.69	24.47	20.58
val-d	12.11	9.24	64.78	50.78	114.00	94.06
Summe	393.77	188.27	627.80	336.76	739.95	456.19

Tabelle 6.5: In Terme zerlegte C_6 Koeffizienten der Elemente der Gruppe 15. Es wurden jeweils immer die Werte für einzelne Atompaare angenähert.

	As	AsH ₃	Sb	SbH ₃	Bi	BiH ₃
core-core	0.08	0.08	0.47	0.47	0.85	0.85
d-d	0.09	0.09	2.80	2.80	7.56	7.56
val-val	272.08	221.80	426.10	354.55	496.72	418.31
core-d	0.16	0.16	2.23	2.23	4.81	4.81
core-val	5.01	4.69	15.44	14.63	22.02	21.12
val-d	6.25	5.84	45.82	43.25	85.68	81.74
Summe	283.67	232.65	492.85	417.92	617.65	534.39

Tabelle 6.6: In Terme zerlegte C_6 Koeffizienten der Elemente der Gruppe 16. Es wurden jeweils immer die Werte für einzelne Atompaare angenähert.

	Se	SeH ₂	Te	TeH ₂
core-core	0.06	0.06	0.37	0.37
d-d	0.03	0.03	1.73	1.73
val-val	222.80	216.12	374.85	368.49
core-d	0.08	0.08	1.58	1.58
core-val	4.24	4.20	13.51	13.49
val-d	2.99	2.96	33.64	33.57
Summe	230.20	223.45	425.70	419.23

Literaturverzeichnis

- [1] Rebekka Haack, Stephan Schulz, and Georg Jansen. Dispersion interactions between neighboring Bi atoms in $(\text{BiH}_3)_2$ and $\text{Te}(\text{BiR}_2)_2$. *Journal of computational chemistry*, 39(20):1413–1423, 2018. , 17, 18, 53, 70
- [2] Sarah L Price. Predicting crystal structures of organic compounds. *Chemical Society Reviews*, 43(7):2098–2111, 2014. 17
- [3] Frank Neese, Mihail Atanasov, Giovanni Bistoni, Dimitrios Maganas, and Shengfa Ye. Chemistry and quantum mechanics in 2019: give us insight and numbers. *Journal of the American Chemical Society*, 141(7):2814–2824, 2019. 17
- [4] Hans Joachim Breunig and Hussain Jawad. Syntheses of distiba-selenanes,-telluranes and a tellurostibane. *Journal of organometallic chemistry*, 277(2):257–260, 1984. 17
- [5] Hans Joachim Breunig, Klaus Heinz Ebert, Reinhold Ernst Schulz, Markus Wieber, and Ingbert Sauer. Tetramesityldibismutan, bis (dimesitylbismut)- und bis (dimethylbismut) chalcogenide/tetramesityldibismuthane, bis (dimesitylbismuth)-and bis (dimethylbismuth) chalcogenides. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 50(5):735–744, 1995. 17
- [6] Hans J Breunig, Lucia Königsman, Enno Lork, Mihai Nema, Nicky Philipp, Cristian Silvestru, Albert Soran, Richard A Varga, and Roxana Wagner. Hypervalent organobismuth (iii) carbonate, chalcogenides and halides with the pendant arm ligands 2-(me 2 nch 2) c 6 h 4 and 2, 6-(me 2 nch 2) 2 c 6 h 3. *Dalton Transactions*, (14):1831–1842, 2008. 17
- [7] Stefan Heimann, Dieter Bläser, Christoph Wölper, and Stephan Schulz. Solid-state structures of bis (diethylbismuthanyl) sulfane,-selenane, and-tellurane. *Organometallics*, 33(9):2295–2300, 2014. 17
- [8] HJ Breunig, I Ghesner, and E Lork. Syntheses and structures of $(\text{r}_2\text{bi})_2\text{e}$ (e= s, te) and cyclo-(rsbse) 2 [w (co) 5] 2 [r= ch (sime3) 2]. *Journal of organometallic chemistry*, 664(1-2):130–135, 2002. 17
- [9] Pekka Pyykkö. Strong closed-shell interactions in inorganic chemistry. *Chemical reviews*, 97(3):597–636, 1997. 17
- [10] Pekka Pyykkö. Theoretical chemistry of gold. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(34):4412–4456, 2004. 17
- [11] P Pyykkö. Inorganica chimica acta, 358, 4113; pyykkö, p. *Chemical Society Reviews*, DOI, 1039:b708613j, 2005. 17

- [12] Pekka Pyykkö. Theoretical chemistry of gold. iii. *Chemical Society Reviews*, 37 (9):1967–1997, 2008. 17
- [13] Hans Primas and Ulrich Müller-Herold. *Elementare Quantenchemie*, pages 30–31. Springer-Verlag, 2013. 21, 22
- [14] Michael Springborg. *Quantenchemie*, pages 16–20. De Gruyter, 2017. 21
- [15] Werner Kutzelnigg. Einführung in die theoretische chemie. pages 19–23. 22
- [16] Joachim Reinhold. *Quantentheorie der Moleküle: Eine Einführung*, pages 20–21. Springer-Verlag, 2012. 22
- [17] Peter W Atkins and Ronald S Friedman. *Molecular quantum mechanics*, pages 37–39. Oxford university press, 2011. 22
- [18] Michael Springborg. *Quantenchemie*, pages 20–22. De Gruyter, 2017. 22
- [19] Attila Szabo and Neil S Ostlund. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*, pages 53–55. Courier Corporation, 2012. 22, 23, 24
- [20] Michael Springborg. *Quantenchemie*, pages 183–190. De Gruyter, 2017. 22, 23, 24
- [21] Attila Szabo and Neil S Ostlund. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*, pages 40–45. Courier Corporation, 2012. 22, 23
- [22] Frank Jensen. *Introduction to computational chemistry*, pages 88–113. John wiley & sons, 2017. 23, 24
- [23] Joachim Reinhold. *Quantentheorie der Moleküle: Eine Einführung*, pages 233–249. Springer-Verlag, 2012. 24
- [24] Attila Szabo and Neil S Ostlund. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*, pages 111–115. Courier Corporation, 2012. 24
- [25] Peter W Atkins and Ronald S Friedman. *Molecular quantum mechanics*, pages 235–239. Oxford university press, 2011. 24
- [26] Daniel Püschner. *Quantitative Rechenverfahren Der Theoretischen Chemie*, pages 12–19. . 25, 26
- [27] Daniel Püschner. *Quantitative Rechenverfahren Der Theoretischen Chemie*, pages 19–20. . 26
- [28] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864, 1964. 27
- [29] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965. 27

- [30] Michael Springborg. *Quantenchemie*, pages 267–271. De Gruyter, 2017. 27, 28, 29, 30, 31
- [31] Daniel Püschner. *Quantitative Rechenverfahren Der Theoretischen Chemie*, pages 43–51. . 27
- [32] Joachim Reinhold. *Quantentheorie der Moleküle: Eine Einführung*, pages 264–273. Springer-Verlag, 2012. 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33
- [33] Frank Jensen. *Introduction to computational chemistry*, pages 233–258. John wiley & sons, 2017. 28, 29
- [34] John P Perdew, Matthias Ernzerhof, and Kieron Burke. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *The Journal of chemical physics*, 105(22):9982–9985, 1996. 31
- [35] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18):3865, 1996. 31, 50
- [36] Joachim Reinhold. *Quantentheorie der Moleküle: Eine Einführung*, pages 273–276. Springer-Verlag, 2012. 31
- [37] Christopher J Cramer. *Essentials of computational chemistry: theories and models*, pages 216–222. John Wiley & Sons, 2013. 33, 34, 35, 39
- [38] Frank Jensen. *Introduction to computational chemistry*, pages 148–151. John wiley & sons, 2017. 33, 34
- [39] K Szalewicz, K Patkowski, and B Jeziorski. In intermolecular forces and clusters ii; wales, dj, ed. *Structure and Bonding*, pages 43–117, 2005. 36
- [40] Bogumil Jeziorski, Robert Moszynski, and Krzysztof Szalewicz. Perturbation theory approach to intermolecular potential energy surfaces of van der waals complexes. *Chemical Reviews*, 94(7):1887–1930, 1994. 36
- [41] Georg Jansen. Symmetry-adapted perturbation theory based on density functional theory for noncovalent interactions. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 4(2):127–144, 2014. 36, 37, 38
- [42] Andreas Hesselmann, Georg Jansen, and Martin Schuetz. Density-functional theory-symmetry-adapted intermolecular perturbation theory with density fitting: A new efficient method to study intermolecular interaction energies. *The Journal of chemical physics*, 122(1):014103, 2005. 36, 37, 38, 51
- [43] Bogumil Jeziorski, Robert Moszynski, Artur Ratkiewicz, Stanislaw Rybak, Krzysztof Szalewicz, and Hayes L Williams. Sapt: A program for many-body symmetry-adapted perturbation theory calculations of intermolecular interaction energies. *Methods and Techniques in Computational Chemistry: METECC*, 94:79, 1993. 37
- [44] Attila Szabo and Neil S Ostlund. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*, pages 350–353. Courier Corporation, 2012. 39, 40

- [45] Frank Jensen. *Introduction to computational chemistry*, pages 151–156. John wiley & sons, 2017. 39, 40
- [46] Stefan Grimme. Improved second-order møller–plesset perturbation theory by separate scaling of parallel-and antiparallel-spin pair correlation energies. *The Journal of chemical physics*, 118(20):9095–9102, 2003. 40, 41
- [47] Daniel Püschner. *Quantitative Rechenverfahren Der Theoretischen Chemie*, pages 37–41. . 42, 43, 44
- [48] Christopher J Cramer. *Essentials of computational chemistry: theories and models*, pages 224–227. John Wiley & Sons, 2013. 42
- [49] Frank Jensen. *Introduction to computational chemistry*, pages 157–160. John wiley & sons, 2017. 42, 43
- [50] Frank Jensen. *Introduction to computational chemistry*, pages 160–162. John wiley & sons, 2017. 43, 44
- [51] Anthony Stone. *The theory of intermolecular forces*, pages 13–18. oUP oxford, 2013. 44, 45
- [52] Frank Jensen. *Introduction to computational chemistry*, pages 341–343. John wiley & sons, 2017. 46
- [53] Fritz London. Über einige eigenschaften und anwendungen der molekularkräfte. *Z. Phys. Chem. Abt.*, pages 222–251, 1930. 47, 48
- [54] Anthony Stone. *The theory of intermolecular forces*, pages 64–72. oUP oxford, 2013. 47, 48
- [55] Albrecht Unsöld. Quantentheorie des wasserstoffmolekülions und der born-landéschen abstoßungskräfte. *Zeitschrift für Physik*, 43(8):563–574, 1927. 48
- [56] Hendrik BG Casimir and Dirk Polder. The influence of retardation on the london-van der waals forces. *Physical Review*, 73(4):360, 1948. 48, 166
- [57] Bruno Linder. Generalized form for dispersion interaction. *The Journal of Chemical Physics*, 37(5):963–966, 1962. 48
- [58] C Mavroyannis and MJ Stephen. Dispersion forces. *Molecular Physics*, 5(6): 629–638, 1962. 48
- [59] AD McLachlan. Retarded dispersion forces between molecules. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 271 (1346):387–401, 1963. 48
- [60] John C Slater and John G Kirkwood. The van der waals forces in gases. *Physical Review*, 37(6):682, 1931. 48
- [61] Jeff Racine. gnuplot 4.0: a portable interactive plotting utility, 2006. 49, 183

- [62] Marcus D Hanwell, Donald E Curtis, David C Lonie, Tim Vandermeersch, Eva Zurek, and Geoffrey R Hutchison. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of cheminformatics*, 4(1): 1–17, 2012. 49
- [63] Jmol: an open-source java viewer for chemical structures in 3d. <http://www.jmol.org/>. 49
- [64] Roy Dennington, Todd A. Keith, and John M. Millam. Gaussview Version 6.0.16, 2019. Semichem Inc. Shawnee Mission KS. 49
- [65] *MATLAB version 9.10.0.1602886 (R2021a)*. The Mathworks, Inc., Natick, Massachusetts, 2021. 49
- [66] Guido Van Rossum and Fred L Drake Jr. *Python reference manual*. Centrum voor Wiskunde en Informatica Amsterdam, 1995. 49
- [67] Charles R. Harris, K. Jarrod Millman, Stéfan J. van der Walt, Ralf Gommers, Pauli Virtanen, David Cournapeau, Eric Wieser, Julian Taylor, Sebastian Berg, Nathaniel J. Smith, Robert Kern, Matti Picus, Stephan Hoyer, Marten H. van Kerkwijk, Matthew Brett, Allan Haldane, Jaime Fernández del Río, Mark Wiebe, Pearu Peterson, Pierre Gérard-Marchant, Kevin Sheppard, Tyler Reddy, Warren Weckesser, Hameer Abbasi, Christoph Gohlke, and Travis E. Oliphant. Array programming with NumPy. *Nature*, 585(7825):357–362, September 2020. doi: 10.1038/s41586-020-2649-2. URL <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2649-2>. 49
- [68] C Hampel, K Peterson, and HJ Werner. Chem phys lett 190: 1;(c) knowles pj. *Hampel C, Werner HJ (1993) J Chem Phys*, 99:5219, 1992. 49
- [69] Miles JO Deegan and Peter J Knowles. Perturbative corrections to account for triple excitations in closed and open shell coupled cluster theories. *Chemical physics letters*, 227(3):321–326, 1994. 49
- [70] HJ Werner, PJ Knowles, G Knizia, FR Manby, M Schütz, P Celani, W Györffy, D Kats, T Korona, R Lindh, et al. Molpro, version 2015.1, a package of ab initio programs. *University of Cardiff Chemistry Consultants (UC3): Cardiff, Wales, UK*, 2015. 49, 55
- [71] Bernhard Metz, Hermann Stoll, and Michael Dolg. Small-core multiconfiguration-dirac-hartree-fock-adjusted pseudopotentials for post-d main group elements: Application to pbh and pbo. *The Journal of Chemical Physics*, 113(7):2563–2569, 2000. 49, 51
- [72] Kirk A Peterson. Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. i. correlation consistent basis sets for the post-d group 13–15 elements. *The Journal of chemical physics*, 119(21):11099–11112, 2003. 49
- [73] Kirk A Peterson, Detlev Figgen, Erich Goll, Hermann Stoll, and Michael Dolg. Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. ii. small-core pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the post-d group 16–18 elements. *The Journal of chemical physics*, 119(21):11113–11123, 2003. 49

- [74] Kirk A Peterson and Kazim E Yousaf. Molecular core-valence correlation effects involving the post-d elements ga–rn: Benchmarks and new pseudopotential-based correlation consistent basis sets. *The Journal of chemical physics*, 133(17):174116, 2010. 49
- [75] Kirk A Peterson and Thom H Dunning Jr. Accurate correlation consistent basis sets for molecular core-valence correlation effects: The second row atoms al–ar, and the first row atoms b–ne revisited. *The Journal of chemical physics*, 117(23):10548–10560, 2002. 49
- [76] David E Woon and Thom H Dunning Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. iii. the atoms aluminum through argon. *The Journal of chemical physics*, 98(2):1358–1371, 1993. 49
- [77] Thom H Dunning Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of chemical physics*, 90(2):1007–1023, 1989. 49
- [78] Rick A Kendall, Thom H Dunning Jr, and Robert J Harrison. Electron affinities of the first-row atoms revisited. systematic basis sets and wave functions. *The Journal of chemical physics*, 96(9):6796–6806, 1992. 49
- [79] Angela K Wilson, David E Woon, Kirk A Peterson, and Thom H Dunning Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. ix. the atoms gallium through krypton. *The Journal of chemical physics*, 110(16):7667–7676, 1999. 49
- [80] Version TURBOMOLE. 7.1 (2016), a development of university of karlsruhe and forschungszentrum karlsruhe gmbh, 1989–2007. *TURBOMOLE GmbH, since*, 2010, 2007. 50
- [81] Reinhart Ahlrichs, Michael Bär, Marco Häser, Hans Horn, and Christoph Kölmel. Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole. *Chemical Physics Letters*, 162(3):165–169, 1989. 50
- [82] Christof Hättig. Geometry optimizations with the coupled-cluster model cc2 using the resolution-of-the-identity approximation. *The Journal of chemical physics*, 118(17):7751–7761, 2003. 50
- [83] Arnim Hellweg, Sarah A Grün, and Christof Hättig. Benchmarking the performance of spin-component scaled cc2 in ground and electronically excited states. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(28):4119–4127, 2008. 50
- [84] Oliver Treutler and Reinhart Ahlrichs. Efficient molecular numerical integration schemes. *The Journal of Chemical Physics*, 102(1):346–354, 1995. 50
- [85] Karin Eichkorn, Florian Weigend, Oliver Treutler, and Reinhart Ahlrichs. Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate coulomb potentials. *Theoretical Chemistry Accounts*, 97(1):119–124, 1997. 50
- [86] Alan E Reed, Robert B Weinstock, and Frank Weinhold. Natural population analysis. *The Journal of chemical physics*, 83(2):735–746, 1985. 50, 51

- [87] D Andrae, U Haeussermann, M Dolg, H Stoll, and H Preuss. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements. *Theoretica chimica acta*, 77(2):123–141, 1990. 50
- [88] Bernhard Metz, Marcus Schweizer, Hermann Stoll, Michael Dolg, and Wenjian Liu. A small-core multiconfiguration dirac–hartree–fock–adjusted pseudopotential for tl–application to tlx (x= f, cl, br, i). *Theoretical Chemistry Accounts*, 104(1):22–28, 2000. 50
- [89] Florian Weigend, Filipp Furche, and Reinhart Ahlrichs. Gaussian basis sets of quadruple zeta valence quality for atoms h–kr. *The Journal of chemical physics*, 119(24):12753–12762, 2003. 50, 51
- [90] Florian Weigend and Reinhart Ahlrichs. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for h to rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(18):3297–3305, 2005. 50, 51
- [91] S Grimme, S Ehrlich, and H Krieg. Dft-d3-a dispersion correction for density functionals, hartree-fock and semi-empirical quantum chemical methods, 2011. 50, 51, 164
- [92] Marco Häser and Reinhart Ahlrichs. Improvements on the direct scf method. *Journal of Computational Chemistry*, 10(1):104–111, 1989. 51
- [93] Wolfgang B Schneider, Giovanni Bistoni, Manuel Sparta, Masaaki Saitow, Christoph Riplinger, Alexander A Auer, and Frank Neese. Decomposition of intermolecular interaction energies within the local pair natural orbital coupled cluster framework. *Journal of chemical theory and computation*, 12(10):4778–4792, 2016. 51
- [94] Ahmet Altun, Masaaki Saitow, Frank Neese, and Giovanni Bistoni. Local energy decomposition of open-shell molecular systems in the domain-based local pair natural orbital coupled cluster framework. *Journal of chemical theory and computation*, 15(3):1616–1632, 2019. 51
- [95] Frank Neese. The orca program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2(1):73–78, 2012. 51
- [96] Frank Neese. Software update: the orca program system, version 4.0. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 8(1):e1327, 2018. 51
- [97] Christoph Riplinger, Barbara Sandhoefer, Andreas Hansen, and Frank Neese. Natural triple excitations in local coupled cluster calculations with pair natural orbitals. *The Journal of chemical physics*, 139(13):134101, 2013. 51
- [98] Florian Weigend. Hartree–fock exchange fitting basis sets for h to rn. *Journal of computational chemistry*, 29(2):167–175, 2008. 51
- [99] Arnim Hellweg, Christof Hättig, Sebastian Höfener, and Wim Klopper. Optimized accurate auxiliary basis sets for ri-mp2 and ri-cc2 calculations for the atoms rb to rn. *Theoretical Chemistry Accounts*, 117(4):587–597, 2007. 51

- [100] F Weinhold and JE i Carpenter. The structure of small molecules and ions, 1988. 51
- [101] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox. Gaussian 16 Revision C.01, 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT. 51
- [102] Srinivasan Parthiban and Jan ML Martin. Assessment of w1 and w2 theories for the computation of electron affinities, ionization potentials, heats of formation, and proton affinities. *The Journal of Chemical Physics*, 114(14):6014–6029, 2001. 57
- [103] Christopher J Cramer. *Essentials of computational chemistry: theories and models*, page 229. 2013. 57
- [104] Verner Schomaker and DP Stevenson. Some revisions of the covalent radii and the additivity rule for the lengths of partially ionic single covalent bonds. *Journal of the American Chemical Society*, 63(1):37–40, 1941. 69
- [105] Beatriz Cordero, Verónica Gómez, Ana E Platero-Prats, Marc Revés, Jorge Echeverría, Eduard Cremades, Flavia Barragán, and Santiago Alvarez. Covalent radii revisited. *Dalton Transactions*, (21):2832–2838, 2008. 69, 131, 132, 179
- [106] Linus Pauling. The nature of the chemical bond. iv. the energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. *Journal of the American Chemical Society*, 54(9):3570–3582, 1932. 69
- [107] James E Huheey. The electronegativity of groups. *The Journal of Physical Chemistry*, 69(10):3284–3291, 1965. 69
- [108] RT Sanderson. Electronegativities in inorganic chemistry:(ii). *Journal of Chemical Education*, 31(1):2, 1954. 69
- [109] a RJ Gillespie and RS Nyholm. Inorganic stereochemistry. *Quarterly Reviews, Chemical Society*, 11(4):339–380, 1957. 70
- [110] Ronald J Gillespie. The vsepr model revisited. *Chemical Society Reviews*, 21(1): 59–69, 1992. 70
- [111] Ronald J Gillespie and Edward A Robinson. Models of molecular geometry. *Chemical Society Reviews*, 34(5):396–407, 2005. 70

- [112] Ronald J Gillespie and Edward A Robinson. A ligand close-packing model. *Adv. Mol. Struct. Res.*, 4:1–41, 1998. 70
- [113] Bryan D Rowsell, Ronald J Gillespie, and George L Heard. Ligand close-packing and the lewis acidity of bf_3 and bcl_3 . *Inorganic chemistry*, 38(21):4659–4662, 1999. 70
- [114] Gerrit-Jan Linker, Piet Th van Duijnen, and Ria Broer. Understanding trends in molecular bond angles. *The Journal of Physical Chemistry A*, 124(7):1306–1311, 2020. 83, 85, 86, 87, 88
- [115] Stefan Grimme, Stephan Ehrlich, and Lars Goerigk. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of computational chemistry*, 32(7):1456–1465, 2011. 95
- [116] Brian O’Leary, Brian J Duke, and James E Eilers. Utilization of transferability in molecular orbital theory. In *Advances in Quantum Chemistry*, volume 9, pages 1–67. Elsevier, 1975. 115
- [117] Ibon Alkorta, Isabel Rozas, and José Elguero. Bond length–electron density relationships: from covalent bonds to hydrogen bond interactions. *Structural Chemistry*, 9(4):243–247, 1998. 131
- [118] Stepan S Batsanov. Van der waals radii of elements. *Inorganic materials*, 37(9):871–885, 2001. 132
- [119] Todd Helmenstine. Periodic table of the elements. *Chemistry about com*, 2014. 164, 175
- [120] Friedrich Hund. Zur deutung der molekelspektren. i. *Zeitschrift für Physik*, 40(10):742–764, 1927. 164
- [121] CA Tolman. The 16 and 18 electron rule in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. *Chemical Society Reviews*, 1(3):337–353, 1972. 164
- [122] N Wiberg, Nils Wiberg, and Arnold Frederick Holleman. Inorganic chemistry. 2001. *English Version, first edn. Academic Press, California*. 164

Erklärung:

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

Essen, den [Datum]

”Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.”

Veröffentlichungen im Rahmen der Promotion

Noncovalent Intra- and Intermolecular Interactions in Peri-Substituted Pnicta Naphthalene and Acenaphthalene Complexes, Schulz et al., *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2022**, e202100883, doi.org/10.1002/ejic.202100883

Effects of Dispersion and Charge-Transfer Interactions on Structures of Heavy Chalcogenide Compounds: A Quantum Chemical Case Study for $(Et_2Bi)_2Te$, Jansen et al., *ChemPlusChem*, **2022**, 87, e202100487, doi.org/10.1002/cplu.202100487

Sonstige Veröffentlichungen

Aromatic Thioethers as Novel Luminophores with Aggregation-Induced Fluorescence and Phosphorescence, Voskuhl et al., *Journal of organic Chemistry*, **2017**, 23, 13660 - 13668, DOI:10.1002/chem.201701867.

Molecular Recognition of Spermine using Aggregation-Induced Emission, Voskuhl et al., *Israel Journal of Chemistry*, **2018**, 58, 927 - 931, DOI: 10.1002/ijch.201800037

Synthesis of Furan-Annulated BINOL Derivatives: Acid-Catalyzed Cyclization Induces Partial Racemization, Niemeyer et al., *Journal of Organic Chemistry*, **2018**, 83, 14568 - 14587, DOI: 10.1021/acs.joc.8b02353