

Theoretische Beschreibung von Di-Kupfer-Komplexen am Beispiel von $[\text{Cu}_2^{II}(\text{NGuaS})_2\text{Cl}_2]$

DISSERTATION

von

Matthias Witte, M. Sc.



im Department Physik, Arbeitsgruppe Theoretische
Materialphysik
Universität Paderborn

2015

Theoretische Beschreibung von Di-Kupfer-Komplexen
am Beispiel von $[\text{Cu}_2^{II}(\text{NGuaS})_2\text{Cl}_2]$

Eine Dissertation zum Erlangen des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
vorgelegt dem
Fachbereich Physik der Fakultät für Naturwissenschaften
Universität Paderborn

Name: Matthias Witte

Geboren am: 16.09.1986

Geburtsort: Quedlinburg

Matrikelnummer: 6402121

Eingereicht am: 02.09.2015

Promotionskommission

Vorsitzender: apl. Prof. Dr. tech. Donat Josef As

Erstgutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Wolf Gero Schmidt

Zweitgutachter: Jr. Prof. Dr. rer. nat. Simone Sanna

Beisitzer: Dr. rer. nat. Christian Wiebeler

Übersicht

Metalle, insbesondere Übergangsmetalle, wie Eisen und Kupfer spielen in der Natur in Organismen eine wichtige Rolle, seien es kleine Arthropoden (Gliederfüßer) oder große Säugetiere. Treten diese Metallatome auch nur als Spurenelemente auf, ist Leben ohne sie nicht möglich, da sie in vielen Prozessen eine essentielle katalytische Funktion übernehmen. Kupfer tritt nur in sehr kleinen Mengen auf, ist aber für Elektronentransport oder Redoxprozesse in vielen Proteinen verantwortlich. In dieser Arbeit wird der Cu(II) Komplex, $\text{Cu}_2(\text{II})(\text{NGuaS})_2\text{Cl}_2$, mit *ab initio* Methoden, speziell der Dichtefunktionaltheorie untersucht. Dabei werden verschiedene Näherungen in der Theorie verglichen und auf ihre Anwendbarkeit überprüft. Das TPSSh-Funktional zur Beschreibung der Austausch-Korrelations-Effekte liefert hier die besten Ergebnisse. Damit können die strukturellen sowie optischen Charakteristika des Komplexes, die vorher experimentell von Neuba et al. [1] bestimmt worden sind, theoretisch reproduziert und interpretiert werden. Die elektronische Struktur ist antiferromagnetisch gekoppelt, was auf die ungepaarten Cu-*d*-Elektronen zurückgeführt werden kann. Die Kopplungskonstante wird über verschiedene Methoden bestimmt und erweist sich mit einem Wert von mindestens -1200 cm^{-1} als außerordentlich stark. Der Einfluss des Chlor-Liganden wurde untersucht, indem drei weitere Derivate mit substituierten Liganden betrachtet wurden: Brom, Thiocyanat und Thiophen-2-Carboxylat. Mit steigender Komplexität des Liganden ändern sich die elektronische Struktur und somit auch die spektroskopischen Antworten des Komplexes. Als potentiell funktionelles Cu_A-Modell werden die reduzierten und somit gemischtvalenten Cu-Spezies in C_2 - und C_i -Symmetrie betrachtet. Es zeigt sich, dass der reduzierte C_i -Komplex große Ähnlichkeit zum natürlichen Cu_A Zentrum hat und damit als biomimetisches Modell fungieren kann.

Abstract

Metals and in particular transition metals like iron and copper play an important role in natural organisms, from small arthropods up to large mammals. Though these metal atoms occur as trace elements, life would not be possible without them since they are essential for a numerous amount of catalytic functions. Copper can only be found in small amounts but nevertheless it is responsible for many electron transfers and redox processes in proteins. In this work the Cu(II) complex $\text{Cu}_2(\text{II})(\text{NGuaS})_2\text{Cl}_2$ is studied with *ab initio* methods, in particular density functional theory. Therefore various approximations made within the theory are compared. It turns out that the TPSSh functional describing correlation and exchange effects gives the best results. With this conclusion it is possible to compare and analyze structural as well as optical characteristics of the complex with the experimental measured data by Neuba et al. [1]. The electronic structure is antiferromagnetically coupled which can be related to the unpaired Cu-*d* electrons. The coupling constant has been determined with various approaches and is with a value of at least -1200 cm^{-1} quite strong. The influence of the Chloride ligands has been investigated by studying three different derivatives with substituted ligands: Bromide, Thiocyanate and Thiophene-2-Carboxylate. With increasing complexity of the ligand, the electronic structure of the complex is changing which is reflected in the optical response. As a potential functional Cu_A center the reduced, mixed valence Cu species has been studied in C_2 and C_i symmetry. It can be seen that the reduced C_i complex shows great similarity with the natural Cu_A center and might therefore serve as a biomimetic model.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Bioanorganische Chemie	2
1.2 Kupfer in der Natur	3
1.3 Das Cu _A -Zentrum	7
1.3.1 Charakteristika	7
1.3.2 Biologische Anwendung: Cytochrom c-Oxidase	8
1.3.3 Bestehende Modellkomplexe	10
2 Theoretische Vor betrachtungen	12
2.1 Dichtefunktionaltheorie	14
2.1.1 Hohenberg-Kohn-Theorem	14
2.1.2 Kohn-Sham-Verfahren	15
2.2 Austausch-Korrelations-Funktionale	18
2.2.1 Lokale Dichte Näherung	19
2.2.2 Generalisierte Gradienten Näherungen	20
2.2.3 Meta-Funktionale	22
2.2.4 Hybrid-Funktionale	23
2.3 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie	25
2.3.1 Runge-Gross-Theorem	27
2.3.2 Zeitabhängiges Kohn-Sham-Verfahren	27
2.3.3 Zeitabhängiges XC-Funktional	29
2.3.4 Zeitabhängige lineare Antwort-Theorie	31
2.4 Basissätze	34
2.4.1 Lokalisierte Basissätze	35
2.4.2 Ebene Wellen	37
3 Elektronischer Grundzustand	40
3.1 Energielandschaft	41

3.2 Geometrie	49
3.3 Superaustausch: Antiferromagnetische Kopplung	52
3.4 Ladungs- und Orbitalanalyse	60
4 Spektroskopische Eigenschaften	65
4.1 UV/Vis-Spektroskopie	65
4.2 Raman-Spektroskopie	71
5 Moleküllderivate	75
6 Reduzierter Zustand	81
7 Fazit	87
8 Ausblick	91
9 Anhang	94
Reaktionspfad zwischen 1* und 1 :	94
Nichtkollineare Start- und Endkonfigurationen der magnetischen Momente in 1 :	95
Kupferchloridrechnungen, Details:	96
Abbildungen der Frontier-Orbitale von 1	98
Abbildungen der NTO-Übergangsdichten von 1	102
Abbildungen der zugeordneten Ramanmoden von 1	105
Moleküllderivate	109
Reduzierte Spezies 1 in C_2 und C_i Symmetrie	111
10 Abbildungsverzeichnis	112
11 Tabellenverzeichnis	116
12 Literatur	118

As long as you long for the whole

You can't get a part of at all.

How proud would the buildings of Rome

Look without all single stones

Avantasia - The Looking Glass

1 Einleitung

"There is no subject, however complex, which, if studied with patience and intelligence will not become more complex."

D. Gordon Rohman

Diese Arbeit möchte einen grundlegenden Beitrag zum theoretischen Verständnis von Di-Kupfer-Komplexen, im Speziellen am Beispiel des Kupfer-Thiolat-Komplexes $[\text{Cu}_2^{II}(\text{NGuaS})_2\text{Cl}_2]$ [1] liefern. Der Komplex ist entwickelt worden, um ein Prototyp des Cu_A Zentrums zu sein, welches eine wichtige Rolle in biologischen Systemen einnimmt (vgl. Kapitel 1.3). Anstelle des Chlor-basierten Systems existieren drei weitere Derivate, bei denen das Chlor jeweils durch Bromit, Thiocyanat und Thiophen-2-Carboxylat (TC) ausgetauscht wurde (vgl. Anhang, Seite 109). Diese sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Grundlegendes Werkzeug zur Untersuchung sind computergestützte ab-initio-Rechnungen, um die grundlegenden physikalischen Gleichungen, genauer die Eigenwertgleichungen für das elektronische Vielteilchenproblem, zu lösen.

Diese schriftliche Ausarbeitung ist so aufgebaut, dass zunächst beleuchtet wird, in welchen Themengebieten der bioanorganischen Chemie die Kupferkomplexe eine Rolle spielen und inwieweit selbige für das tägliche Leben und für die Wissenschaft von Interesse sind. In Kapitel 2 werden die grundlegenden theoretischen Konzepte sowie die ihr zugrunde liegenden Gleichungen, die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendet werden, erläutert. Kapitel 2.2 geht dabei auf die speziellen Näherungen ein, die im Rahmen der Theorie gemacht werden und für die Ergebnisse maßgeblich ausschlaggebend sind. Der darauffolgende Abschnitt widmet sich den Ergebnissen der Arbeit und charakterisiert den Grundzustand und die elektronischen Eigenschaften des Moleküls (Kapitel 3). Dabei wird ein besonderes Augenmerk auf den antiferromagnetisch gekoppelten Zustand gelegt und dieser detailliert untersucht. Des Weiteren werden in Kapitel 4 die spektroskopischen Fingerprints aus dem Grundzustand berechnet, vorgestellt und interpretiert. Abschließend folgen eine Zusammenfassung der Ergebnisse und ein Ausblick auf weitere Untersuchungsmöglichkeiten und interessante Fragestellungen.

1.1 Bioanorganische Chemie

*"Bio-inorganic chemistry by its very nature
is an interdisciplinary area..."*

Robert W. Hay [2]

Wie obiges Zitat bereits andeutet, ist die bioanorganische Chemie ein weites, interdisziplinäres Feld, welches sich über alle Bereiche der Naturwissenschaften erstreckt bzw. diese verbindet. Dabei geht es um Moleküle, die, anders als in der organischen Chemie, ein oder mehrere Metallzentren haben und in biologischen Systemen eine Rolle spielen. Die Anwendungen und Aufgaben erstrecken sich von der klinischen Medizin oder Biochemie, die sich um die Auswirkungen von Metallkomplexen in der Umwelt oder über die Anwendung als therapeutisches Mittel Gedanken machen, über die Chemie, wo neue analytische Methoden als auch schnellere, effektivere Synthesen entwickelt werden bis hin zur physikalischen Chemie und Physik, die spektroskopische Untersuchungen vornehmen und verbessern (vgl. hierzu [3]). Aber auch Quantenchemiker oder theoretische Physiker beteiligen sich auf diesem Gebiet, indem sie die Komplexe theoretisch auf quantenmechanischer Ebene beschreiben (siehe [4]). Gerade die vielfältigen Anwendungsmethoden in der Medizin machen dieses Gebiet verheißungsvoll und für die aktuelle Forschung zu einem wichtigen Thema mit sozialer Relevanz. Zum einen lassen sich Metallkomplexe für die Bekämpfung von Alzheimer [5] zum anderen aber auch auf dem weiten Gebiet der Krebstherapie [6, 7] einsetzen.

Natrium, Magnesium, Mangan, Eisen, Cobalt Zink und eben auch Kupfer sind einige der wichtigen Metalle, die verschiedenste Funktionen übernehmen können [8]. Einerseits ist der Sauerstofftransport zu nennen, der in der Atmung eine übergeordnete Rolle spielt und durch Metallproteine mit Kupfer- und Eisenzentren bewerkstelligt wird. Dabei bindet ein O_2 -Molekül reversibel an das Metallzentrum. Ein Metallkomplex, welcher in der Lage ist, einen solchen katalytischen Zyklus mehrmals zu durchlaufen, ist bspw. in der Arbeitsgruppe Herres-Pawlis synthetisiert worden [9]. Andererseits ist eine wichtige Funktion von Metallzentren in der bioanorganischen Chemie der Elektronentransport, welcher mittels Redoxtransformationen durchgeführt wird, welche jedoch dabei die chemische Umgebung unangetastet lassen (vgl. [10]). Ein Modellbeispiel ist hierfür von

Abad et al. [11] untersucht worden. Es gibt noch viele weitere katalytische Funktionen, für die Metalloenzyme verantwortlich sind, die im Rahmen der bioanorganischen Chemie untersucht werden. Für eine detaillierte Übersicht sei auf die umfangreiche Literatur zu dem Thema verwiesen wie bspw. [8, 2, 12, 13] oder [14]. Auf die Rolle von Kupfer als Übergangsmetall in biologischen Verbindungen und dessen Funktionen soll im nächsten Kapitel genauer eingegangen werden.

1.2 Kupfer in der Natur

Kupfer als essentielles Element für den menschlichen Körper wurde 1925 entdeckt und macht bei einem durchschnittlichen Menschen (ca. 70 kg) 0.07 g aus [16], sprich gerade einmal ein Millionstel, dennoch wären viele biologische Mechanismen ohne Kupfer so nicht möglich. Mangeler-scheinungen wären Arterienschwäche, Leberstörungen und sekundäre Anämie [17]. Die Wichtigkeit von Kupfer zur Bildung von Metallkomplexen wurde schon be-reits 1948 entdeckt und durch die Irving-Williams-Serie beschrieben. Hierbei wird die Formationskonstante K der Gleichge-wichtsreaktion zwischen einem Metallion und einem Liganden betrachtet:



$$\text{sodass } K = \frac{[ML^{n+}]}{[M^{n+}][L]} \quad (1.2)$$

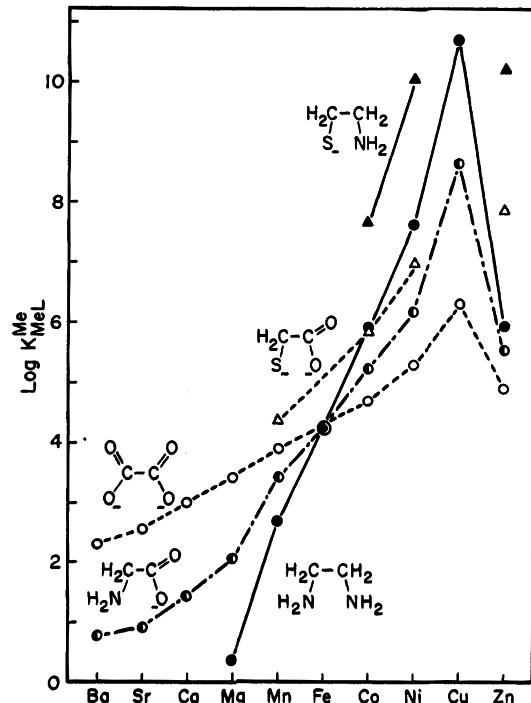


Abbildung 1: Irving-Williams-Serie: Loga-rithmische Stabilität für ver-schiedene Liganden bei ver-schiedenen Metallionen [15]

Dabei wurde festgestellt, dass im Vergleich zu verschiedenen Metallionen Cu(II) die höchste Stabilität aufweist (vgl. Abbildung 1) [18]. Dies kann über das in dieser Reihe höchste Ladungs-zu-Radius-Verhältnis und darüber hinaus mittels der im Rahmen der Ligandenfeldtheorie steigenden Stabilisierungsenergie in Verbindung mit dem Jahn-Teller-Effekt [19] erklärt werden, der ebenfalls Cu(II)-Komplexe stabilisiert.

Kupfer tritt in Lösungen hauptsächlich in den Oxidationsstufen I und II auf, kann in Luft jedoch auch zu Cu(III) oxidiert werden. Die Koordinationszahlen können stark variieren und bei Cu(I) von zwei (linear) bis vier (tetraedrisch), am häufigsten beobachtet, auftreten, wobei dreifach koordiniertes (trigonal planar) Cu(I) ebenfalls beobachtet werden kann. Cu(II) mit seiner nominell d^9 -Elektronenkonfiguration tritt quadratisch-planar sowie in Folge des Jahn-Teller Effekts verzerrt oktaedrisch auf [2]. Für die Natur interessant ist Kupfer durch seine recht niedrige und variable Potentialbarriere für Redox-Reaktionen zwischen Cu(I) und Cu(II), welche zwischen 0.0 – 0.6 eV liegt. Um den Energieaufwand bei diesen Elektronentransferprozessen zu minimieren, erfolgt bei einer Änderung der Oxidationsstufe nahezu keine Änderung der Struktur der Ligandenumgebung.

Aus spektroskopischen und strukturellen Überlegungen wird historisch zwischen drei Arten von Kupfer unterschieden, die in Tabelle 1, Seite 5 dargestellt sind. Die aktuelle Forschung, beginnend vor zwei Dekaden mit der Arbeit von Solomon et al. [21], hat jedoch zu mehreren weiteren Klassen von Kupferkomplexen geführt, die sich nicht in die klassischen drei Typen einteilen lassen und die ebenfalls übersichtlich tabellarisch (siehe Tabelle 2) zusammengefasst sind. Da der in dieser Arbeit behandelte Modellkomplex dem Cu_A-Typ entsprechen soll, wird motivierend auch nur auf dessen physikalische und chemische Charakterisierung und Anwendung in der Natur genauer eingegangen.

Tabelle 1: Klassische Kupferzentren in Proteinen, nach [20, 12]

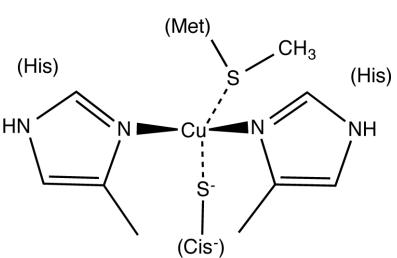
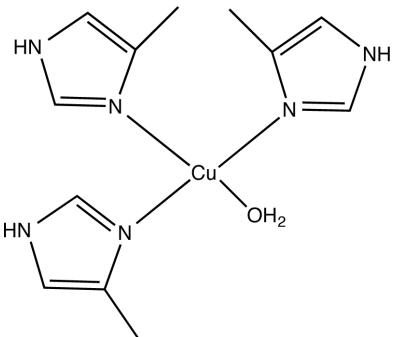
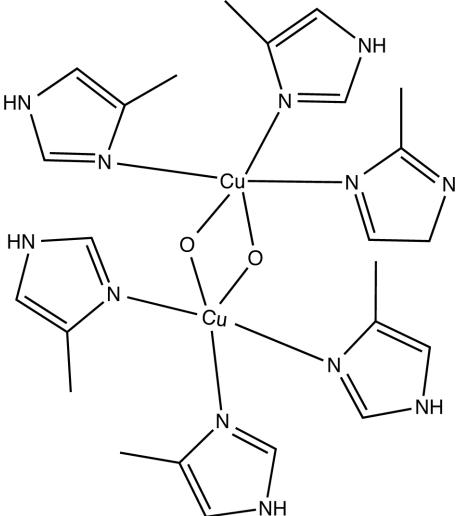
Typische Koordinationsgeometrie		Funktion, Struktur, spektroskopische Charakteristik
Typ 1		"Blaue" Kupferzentren, z.B. Plastocyanin, Azurin; reversibler Elektronentransfer; stark verzerrt tetraedrische Struktur; intensiver LMCT-Übergang (S-Cys ⁻ -Cu(II)); schwache Cu ^{63,65} -Hyperfeinkopplung und g-Anisotropie; Cu(II)
Typ 2		"Nichtblaues" Kupfer z.B. Galactose Oxidase, Amin Oxidase; O ₂ -Aktivierung in Zusammenwirken mit organischen Coenzymen aus dem Cu(I)-Zustand; planar mit schwacher zusätzlicher Koordination (Jahn-Teller-Effekt für Cu(II)); schwache Absorption von Cu(II); normales Cu(II)-EPR
Typ 3		Kupferdimere z.B. Hemocyanin, Tyrosinase; O ₂ -Transport und Aktivierung; verbrückendes Dimer, Cu-Cu-Abstand von ~ 3,6 Å; nach O ₂ -Aufnahme intensive Absorption bei 3,5 und 2,1 eV (350 und 600 nm); LMCT-Übergänge O ₂ ²⁻ -Cu(II); EPR-inaktive Cu(II)-Form wegen der antiferromagnetisch (Broken Symmetry) gekoppelten d ⁹ -Zentren

Tabelle 2: Nicht-klassische Kupferzentren in Proteinen, nach [20]

Typische Koordinationsgeometrie		Funktion, Struktur, spektroskopische Charakteristik
Typ (2+3)-Trimer		O ₂ -Aktivierung für Oxidase Funktionen z.B. Ascorbat Oxidase und Laccase in Pflanzen; intensiver LMCT-Übergang (S _{Cys} ⁻ -Cu(II)); normales Cu(II)-EPR-Parameter
Cu _A		Reversibler Elektronentransfer z.B. N ₂ O-Reduktase, Cytochrom-c-Oxidase; gemischtvalenter Cu(I)-Cu(II)-Zustand; verzerrt-tetraedrische Koordination beider Cu-Atome, Cu-Cu-Abstand 2,4-2,5 Å; Absorption im nahen IR-Bereich; Spindelokalisation führt zu einem Sieben-Linien-EPR-Signal
Cu _Z		Reduktion von N ₂ O zu N ₂ in der Denitrifikation; im Grundzustand liegt vermutlich die gemischtvalente Spezies Cu(II)-Cu(I) vor mit einem Spin von 1/2 (EPR, DFT); die katalytisch aktive Form ist jedoch Cu(I); verzerrt tetraedrische Umgebung des μ ₄ -Sulfids; starke Cu _Z -N ₂ O Rückbindung

1.3 Das Cu_A-Zentrum

Das Cu_A-Zentrum ist in seiner Hauptfunktion ein Elektronentransferzentrum, welches in der Atmungskette relevant (vgl. 1.3.2) und daher vielfach an diversen Systemen untersucht worden ist, um seine Struktur und Eigenschaften aufzuklären (siehe bspw. [22, 23, 24] oder [25]).

1.3.1 Charakteristika

Historisch gesehen sind die ersten Strukturmodelle für das Cu_A-Zentrum einkernig mit jeweils zwei Cystein- und Histidinliganden [26, 27]. Detaillierte EXAFS-Studien an dem kristallisierten Enzymen [28] konnten eindeutig ein zwei-kerniges Cu-Zentrum mit Cystein-Verbrückung nachweisen, welches bereits vorher von Lappalainen et al. [29] oder Kelly et al. [30] ebenfalls mit Cystein-, Schwefel-Verbrückung vorgeschlagen worden ist. Weiterhin befinden sich die beiden Kupfer-Atome in einem relativ kurzen Abstand von 2,5 Å zueinander. Das aktive Metallzentrum bildet eine nahezu planare, rautenförmige Cu₂-S₂-Einheit, wobei die Kupferatome über das Schwefel von zwei Cysteinresten überbrückt sind und jeweils an einen Histidinrest koordinieren. Axial zu den Metallionen befinden sich weitere schwach gebundene Liganden. Jedes Kupfer ist vierfach koordiniert und kann als eine verzerrt tetraedrische Konfiguration angesehen werden. Beispielaft für das aktive Cu_A-Zentrum sei die Untereinheit der Cytochrom Oxidase des *Escherichia coli* wie von Wilmanns et al. vermessen und rekonstruiert worden (siehe Abbildung 2) [24].

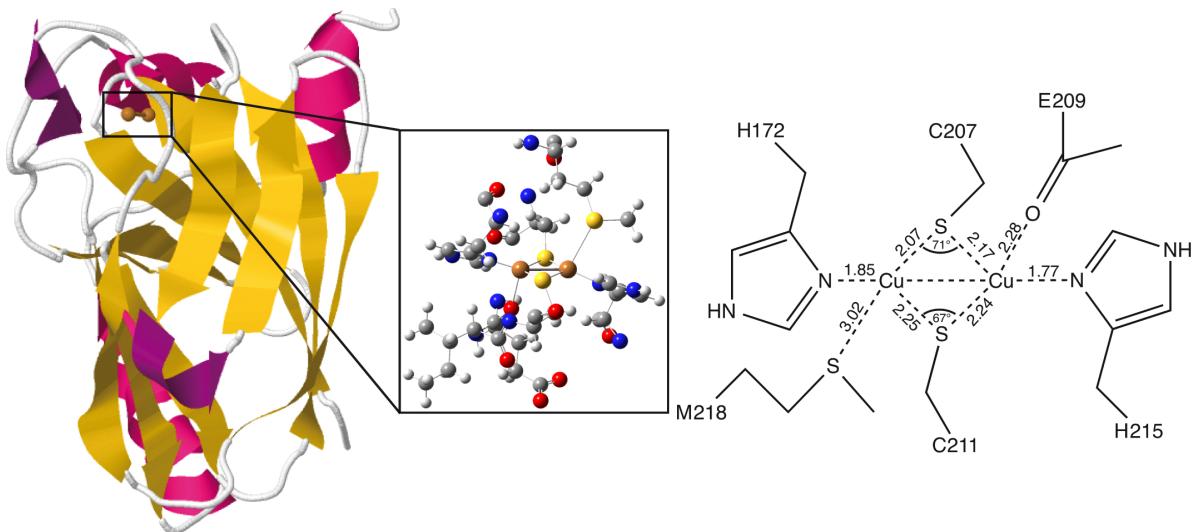


Abbildung 2: Fragment der Quinol-Oxidase des *Escherichia coli* sowie die Struktur des aktiven Cu_A-Zentrums, wie es in [24] dargestellt ist.

Die Struktur des Cu_A-Zentrums und damit auch dessen elektronische Struktur weisen im Grundzustand einen Spin von $S = \frac{1}{2}$ und eine C_{2h} Symmetrie auf, die in der Natur durch die Proteinumgebung natürlich nicht mehr exakt sein wird. Eine detaillierte Analyse der optischen Eigenschaften sowie deren Zuordnung zu beteiligten Molekülorbitalen ist von Farrar et al. gemacht worden [31]. Der Cu_A-Komplex zeichnet sich durch sein EPR (Electron Paramagnetic Resonance) Signal aus, welches im Gegensatz zum Cu(II) eine siebenfache Aufspaltung mit einer sehr kleinen Hyperfeinaufspaltung von 3.1 mT zeigt und sich nur mit einem gemittelten, gemischtvalenten zweikernigen Kupferzentrum Cu(1,5)-Cu(1,5) in Einklang bringen lässt. Dieser Zustand lässt sich durch Delokalisierung eines einzelnen Elektrons über das gesamte aktive Kupferzentrum erklären, was zu der gemittelten Oxidationszahl 1,5 anstelle eines echt gemischten Cu(I)-Cu(II) führt [32, 33].

1.3.2 Biologische Anwendung: Cytochrom c-Oxidase

Cytochrome sind im Allgemeinen Hämoproteine. Das bedeutet, dass sie Häme (Komplexe mit meist reduziertem Eisenkern) an sich gebunden haben. Die Aufgabe der Cytochrome

me besteht im Elektronentransfer in der Atmungskette wie auch in der Photosynthese, was ihre biologische Wichtigkeit unterstreicht. Man unterscheidet dabei heutzutage mittlerweile bis zu 50 verschiedene Arten von Cytochromen, die sich in ihren strukturellen sowie physikalischen Eigenschaften wie dem Redoxpotential oder charakteristischen Absorptionsbanden unterscheiden und danach klassifiziert werden [34].

Cu_A selbst spielt bei der Oxidation des Cytochroms c als Elektronenakzeptor eine Rolle, man spricht von der Cytochrom c-Oxidase, bei der molekularer Sauerstoff und Wasserstoffionen in Wasser umgewandelt werden und dieser Vorgang den letzten Reduktions schritt in der Atmungskette darstellt. Zusätzlich werden dabei die H⁺-Ionen durch die Zellmembran nach außen transportiert. Das Cytochrom c ist ein vergleichsweise kleines Protein bestehend aus nur ca. 1800 Aminosäuren, wohingegen das nächst größere Enzym ATP-Synthase sich bereits aus über 3200 Aminosäuren zusammensetzt (vgl. Green woods Artikel in [35], Seite 43 ff.). Cytochrom c koordiniert an der Membranaußenseite des IV. Komplexes der Atmungskette. Dieses zusammengesetzte Metallprotein liegt in der Mitochondrienmembran vor und setzt sich aus 13 Untereinheiten bestehend aus drei Kupferzentren zusammen, zwei Häme-Eisenatomen und einem Zink und Mangan Ion [36](vgl. Abbildung 3).

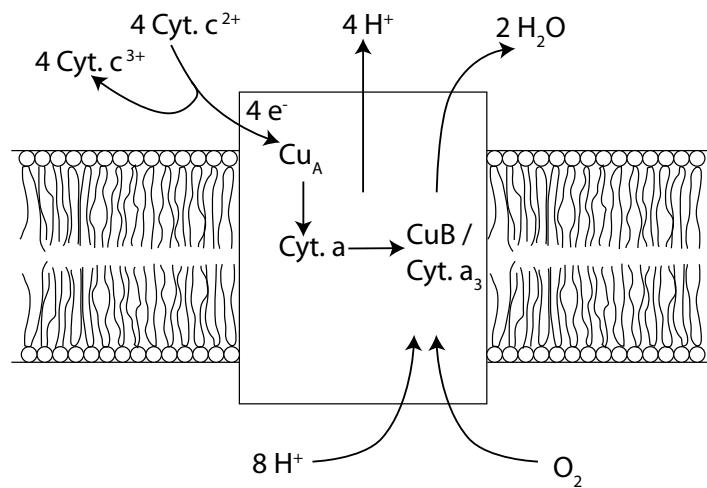
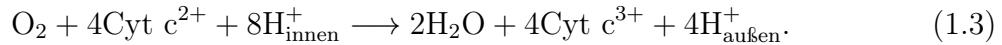


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Cytochrom c-Oxidase im Komplex IV der Atmungskette

Die eigentliche Oxidationsgleichung ist gegeben durch



Die Oxidationsstufen stehen dabei für das Häme-Eisen im Cytochrom c. Das Enzym besteht aus zwei Untereinheiten: Untereinheit eins besteht aus einem separaten Cytochrom a mit low-Spin Eisen(III) und einem Komplex aus Cytochrom a₂ (high spin Eisen) und einem Cu_B. Das Cu_B ist ein dreifach Histidin-koordinierter einkerniger Kupferkomplex, der ebenfalls Redoxprozesse durchläuft, siehe hierzu [37]. Die zweite Untereinheit besteht aus dem eigentlichen Membranbereich und dem Cu_A-Zentrum, welches eine Elektronenübertragungsfunktion übernimmt. [12]. Eine detaillierte Beschreibung des Prozesses ist in [38] zu finden und würde hier zu weit führen, kann aber anhand der Skizze 3 vereinfacht so dargestellt werden, dass das Cytochrom c zwei Elektronen über das Cu_A weiter über das Häme in Cytochrom a an das somit zweifach reduzierte, gekoppelte Cytochrom a₃/Cu_B-Zentrum abgibt. Dieses reagiert nun weiter mit dem Sauerstoff aus der Zelle und reduziert diesen zweifach. Über einen weiteren Schritt, für den zwei weitere Elektronen und Protonen reagieren, wird Wasser abgespalten, und das Enzym befindet sich wieder im Ausgangszustand. Dabei entsteht ein Protonenfluss durch die Zellmembran (vgl. Gleichung 1.3). Da Details wie die sterische Ausrichtung der beteiligten Komplexe zueinander und Zeitkonstanten der Reaktion noch nicht vollständig bekannt sind, ist die Synthese von Modellkomplexen zur Untersuchung des Prozesses von großem Interesse und immer noch Gegenstand aktueller Forschung.

1.3.3 Bestehende Modellkomplexe

Der erste in der Literatur bekannte Thiolat-verbrückte, gemischtvalente Cu(1,5)-Cu(1,5) Komplex ist 1996 von Tolman et al. synthetisiert worden: (L^{iPr₂acO₂S}Cu)₂(O₃SCF₃) [39]. Der Cu-Cu-Abstand liegt bei 2.93 Å und ist somit etwas länger als es für ein Cu_A-Modell zu erwarten wäre. Anders als das biologische Vorbild lässt sich der Tolman Komplex allerdings nicht reversibel in die Oxidationsstufe I-I überführen. Der gemischtvalente Charakter wird unterdessen durch das gemessene Sieben-Linien EPR-Spektrum unterstützt

und zeigt die Spin-Delokalisierung des Systems. Das optische Spektrum des Komplexes zeigt Cu_A-charakteristische Peaks bei 0,8; 1,6; 2,1 und bei 3,5 eV. Eine detaillierte Analyse der spektroskopischen Eigenschaften und ein Vergleich zum biologischen Cu_A sind von Solomon et al. gemacht worden [40]. Der durch die unterschiedlichen Liganden verlängerte Cu-Cu-Abstand reicht für keine direkte Cu-Cu-Bindung (σ -Bindung). Stattdessen liegt eine starke Cu-S Wechselwirkung vor, die eine Superaustauschwechselwirkung zwischen den Cu Atomen induziert (σ -artig). Diese Aufspaltung ist um einiges kleiner als die σ -Bindung und führt zu einer Rotverschiebung des Spektrums.

Ein weiterer Schritt ist Gennari et al. mit der Synthese eines neuartigen Komplexes gelungen, der die strukturellen, spektroskopischen als auch die funktionalen Eigenschaften des Cu_A besser widerspiegelt [41]. Der Komplex lässt sich reversibel zwischen den Oxidationsstufen Cu(1,5)-Cu(1,5) und Cu(I)-Cu(I) schalten, wobei sich der Kupferabstand bei Reduktion von 2.93 Å auf 2.64 Å verringert. Das EPR Signal zeigt ebenfalls die charakteristischen sieben Hyperfeinlinien, die den delokalisierten Spin am Kupferzentrum nachweisen. Eine DFT-Analyse ergab, dass das SOMO (Single Occupied Molecular Orbital) zu 48 % aus Cu und zu 39 % S Anteile enthält und ebenfalls π -artig ist. Dies ist wie bei Tolman ebenfalls auf den, verglichen mit natürlichem Cu_A, längeren Cu-Cu-Abstand zurückzuführen und wirkt sich auf die Geschwindigkeitskonstante der Redoxreaktion aus: Der Prozess ist langsamer als beim biologischen Vorbild, jedoch schneller als bei bspw. einkernigen Cu(II)-Komplexen mit Plastocyanin [42].

Es bleibt festzuhalten, dass Kupferkomplexe für das menschliche Leben eine entscheidende Rolle spielen. Die anorganische Chemie versucht daher Modelle zu synthetisieren, die das komplizierte Zusammenspiel in biologischen Prozessen nachbilden und veranschaulichen sollen. Es obliegt der Theorie, die Eigenschaften dieser Komplexe zu verstehen und vorherzusagen, um im Wechselspiel mit der Synthese das Verständnis der realen biologischen Vorgänge zu erhöhen und schließlich naturnahen funktionalen Modellkomplexen immer näher zu kommen.

2 Theoretische Vorberachtungen

"The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble."

Paul A. M. Dirac [43]

Das grundlegende Ausgangsproblem, welches sich stellt, ist das Vielteilchenproblem der Quantenmechanik, das durch den Hamiltonoperator

$$H = T_N + V_{nn} + V_{n\text{-field}} + \underbrace{T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{e\text{-field}}}_{H_e} \quad (2.1)$$

gegeben ist. Dabei ist T_n der Operator für die kinetische Energie der Atomkerne:

$$T_N = \sum_{l=1}^K \frac{(-i\hbar\nabla_{\vec{R}_l})^2}{2M_l}, \quad (2.2)$$

mit \vec{R}_l der Position der Atomkerne und M_l der dazugehörigen Masse.

$$V_{nn} = \sum_{l,m=1; l < m}^K \frac{Z_l Z_m e^2}{|\vec{R}_l - \vec{R}_m|} \quad (2.3)$$

ist die elektronische Abstoßung der Atomkerne und ein rein von der Position der Atomkerne \vec{R}_l abhängiger, die Gesamtenergie erniedrigender Beitrag.

$$T_e = \sum_{i=1}^N \frac{(-i\hbar\nabla_{\vec{r}_i})^2}{2m_e}, \quad (2.4)$$

ist, analog zum Term der Ionenrumpfe T_N , die kinetische Energie der Elektronen. Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen, bzw. der Elektronen untereinander ist gegeben durch:

$$V_{ne} = \sum_{l=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_l e^2}{|\vec{R}_l - \vec{r}_i|}, \quad (2.5)$$

$$V_{ee} = \sum_{i,j=1; i < j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.6)$$

Die Terme $V_{n\text{-field}}$, $V_{e\text{-field}}$ sind Kopplungsterme zwischen den beiden Teilchensorten und den problemab hängigen externen, im Allgemeinen zeitab hängigen, elektromagnetischen Feldern:

$$V_{n\text{-field}} = \sum_{l=1}^K [Z_l e \Phi_{\text{ext}}(\vec{R}_l, t) + i \frac{Z_l e \hbar}{M_l c} \vec{A}_{\text{ext}}(\vec{R}_l, t) \cdot \nabla_{\vec{R}_l} - \vec{I}_l \cdot \vec{B}_{\text{ext}}(\vec{R}_l, t)], \quad (2.7)$$

$$V_{e\text{-field}} = \sum_{i=1}^N [-e \Phi_{\text{ext}}(\vec{r}_i, t) - 2i \mu_B \vec{A}_{\text{ext}}(\vec{r}_i, t) \cdot \nabla_{\vec{r}_i} + \mu_B \vec{\sigma}_i \cdot \vec{B}_{\text{ext}}(\vec{r}_i, t)] \quad (2.8)$$

Φ_{ext} und \vec{A}_{ext} sind die Potentiale des externen elektrischen bzw. magnetischen Feldes, \vec{I}_l das magnetische Moment des l-ten Atomkernes und $\vec{\sigma}_i$ die Spin-Pauli-Matrizen des i-ten Elektrons. Wie das einleitende Zitat bemerkt, ist das Problem damit vollständig charakterisiert, jedoch durch die Komplexität in dieser Form nicht lösbar, daher werden in diesem Kapitel die grundlegenden Konzepte vorgestellt, die näherungsweise eine Lösung ermöglichen. Ist man an den elektronischen Eigenschaften und Anregungen des Systems interessiert, kann ausgenutzt werden, dass die Masse der Elektronen um ein Vielfaches kleiner ist als die Masse der Atomkerne und die Elektronen sich adiabatisch auf der Potentialfläche der Kerne bewegen (Born-Oppenheimer-Näherung [44]). Unter dieser Annahme muss für das elektronische Problem nur H_e betrachtet und gelöst werden. Für den statischen Fall, dass $\frac{\Phi_{\text{ext}}}{dt} = 0$ und $\frac{\vec{A}_{\text{ext}}}{dt} = 0$, kann der Grundzustand mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) beschrieben und analysiert werden, welche hier im folgenden Kapitel 2.1 behandelt werden soll. Für spektroskopische Untersuchungen, bei denen die Felder Φ_{ext} und \vec{A}_{ext} ungleich Null und i. A. zeitab hängig sind, kann das Problem unter Zuhilfenahme der zeitab hängigen DFT (TD-DFT) behandelt werden, was in Kapitel 2.3 erläutert wird.

Mithilfe dieser Werkzeuge ist es der Theoretischen Physik möglich, prädiktive Aussagen über ein atomares System zu tätigen, ohne von experimentellen Befunden Gebrauch zu machen. Man spricht daher auch von einer *ab initio Theorie*.

2.1 Dichtefunktionaltheorie

"In many, if not most, situations of practical interest, we have to determine the ground state of the system before we can study its dynamics or calculate its excitations."

Carsten A. Ullrich [45]

Die DFT ist eine Molekularfeldtheorie, wobei sich die Elektronen im externen Feld der Ionenrümpfe bewegen. Die Theorie ist ein etabliertes Werkzeug, um das elektronische Problem numerisch zu lösen und inzwischen weit verbreitet und wird von vielen Gruppen verschiedener Disziplinen, auch der Chemie, genutzt und wird seither in vielen Lehrbüchern speziell für diese Zielgruppen detailliert beschrieben [46, 47, 48], wobei letzteres Werk als Grundlage dieses Kapitels dient.

Die quantenchemischen Methoden, wie Hartree-, Hartree-Fock- oder Post-Hartree-Fock-Theorien (Configuration Interaction- und Coupled Cluster-Methoden) versuchen die Grundzustandswellenfunktion so gut wie möglich zu approximieren, um die chemische Genauigkeit von 1 kcal/mol, in etwa 40 meV, zu erreichen. Dafür wird der Hamiltonoperator in Slater-Determinanten entwickelt, was zu einer exponentiellen Skalierung der Rechenzeit mit der Anzahl der Elektronen führt und komplexere Systeme nicht mehr mit der benötigten Genauigkeit behandeln lässt. Der Ansatz der DFT hingegen ist, die Gesamtenergie über die elektronische Ein-Teilchen-Grundzustandsdichte $n(\vec{r})$ zu bestimmen, die nicht mehr von den Koordinaten jedes einzelnen Elektrons abhängt, sondern nur noch von den drei Raumkoordinaten. Dieser Umstand macht auch größere Systeme durch immer bessere Näherungen für die Austausch-Korrelations-Wechselwirkung (siehe Kapitel 2.2) mit immer besser werdender Genauigkeit berechenbar.

2.1.1 Hohenberg-Kohn-Theorem

Die theoretische Grundlage der DFT bildet das Hohenberg-Kohn-Theorem. Dieses besagt, dass es eine eindeutige Zuordnung zwischen dem externen Potential V_{ext} und der Grundzustandsdichte $n(\vec{r})$ gibt [49].

Betrachtet man ein N -Elektronensystem, das durch den elektronischen Hamiltonopera-

tor H_e (vgl. Glg. (2.1)) beschrieben ist, kann man diesen in einen internen Anteil H_{int} (kinetische Energie (2.4) und Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander) und einen externen Anteil $H_{\text{ext}} = V_{ne} := V_{\text{ext}}$ (Coulomb-Wechselwirkung mit den Ionenrumpfen) (Glg. (2.5),(2.6)) zerlegen:

$$H_e = \underbrace{T_e + V_{ee}}_{H_{\text{int}}} + V_{\text{ext}} \quad (2.9)$$

Dadurch, dass H_{int} für ein gegebenes System immer gleich ist, hängen die Eigenfunktionen und damit die zugehörigen Eigenwerte nur von dem externen Potential ab. Damit ist die Grundzustandsenergie ein eindeutiges Funktional der Dichte. Da die Grundzustandswellenfunktion $\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ somit auch nur vom externen Potential abhängt, definiert dies eindeutig die Elektronendichte des Grundzustandes:

$$n_0(\vec{r}) = \langle \Psi_G(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Psi_G(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle \quad (2.10)$$

Das bedeutet weiterhin, dass es ein gültiges Variationsprinzip gibt: Ist $n_0(\vec{r})$ die Grundzustandsdichte für ein gegebenes Potential v_{ext} , so gilt für jede Dichte $n'(\vec{r}) \neq n_0(\vec{r})$

$$E[n_0] < E[n'] \iff E_0 = \min_n E[n'] \quad (2.11)$$

2.1.2 Kohn-Sham-Verfahren

Nach den im letzten Kapitel angestellten Überlegungen ist die Energie ein eindeutiges Funktional der Dichte

$$E[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \int v_{\text{ext}} n(\vec{r}) d^3r, \quad (2.12)$$

wobei $F[n(\vec{r})] = \langle \Psi^e | T^e + V^{ee} | \Psi^e \rangle$ ein universelles Funktional ist, das nicht von v_{ext} abhängt. Das Funktional $F[n(\vec{r})]$ nimmt für die Grundzustandsdichte ein Minimum an. Dieses wird ebenso bei einer Minimierung unter der Nebenbedingung, dass $\int n(\vec{r}) d^3r = N$, erreicht. Man wendet somit das Variationsprinzip (vgl. Glg. (2.11)) an:

$$0 = \frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} \left[E[n(\vec{r})] - \mu \left(\int n(\vec{r}) d^3r - N \right) \right] \quad (2.13)$$

$$= \frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} F[n(\vec{r})] + v_{\text{ext}}(\vec{r}) - \mu \quad (2.14)$$

Das Kohn-Sham-Verfahren besteht nun darin, das Funktional $F[n(\vec{r})]$ umzuschreiben, indem bekannte Anteile abgespalten werden:

$$F[n(\vec{r})] = T_0[n(\vec{r})] + E^{\text{Hartree}}[n(\vec{r})] + \int v_{\text{ext}}(\vec{r})n(\vec{r})d^3r + E^{\text{xc}}[n(\vec{r})], \quad (2.15)$$

dabei ist

$$T_0 = \sum_k \langle \phi_k(\vec{r}) | -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 | \phi_k(\vec{r}) \rangle \quad (2.16)$$

die kinetische Energie eines nicht-wechselwirkenden Elektronensystems.

$$E^{\text{Hartree}}[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{e^2 n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \quad (2.17)$$

gibt die Wechselwirkungsenergie der Elektronen untereinander an. $E^{\text{xc}}[n(\vec{r})]$ ist die Austausch-Korrelations-Energie und ist definiert als:

$$E^{\text{xc}}[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] - T_0[n(\vec{r})] + E^{\text{ee}} - E^{\text{Hartree}}[n(\vec{r})] \quad (2.18)$$

Sie beinhaltet die Korrektur der Selbstwechselwirkung, die durch die Hartree-Energie zu stande kommt und beinhaltet alle nicht bekannten Wechselwirkungen und Korrekturen, die dadurch auftreten, dass das System durch nicht-wechselwirkende Einteilchenwellenfunktionen beschrieben wird. Damit wird Gleichung (2.14) zu

$$\frac{\delta T_0[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + v_{\text{ext}}(\vec{r}) + V^{\text{Hartree}}(\vec{r}) + \frac{\delta E^{\text{xc}}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} - \mu = 0. \quad (2.19)$$

Der Ausdruck $\frac{\delta E^{\text{xc}}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = V^{\text{xc}}(\vec{r})$ ist das Austausch-Korrelations-Potential und noch unbekannt. Gleichung (2.19) lässt sich wie folgt darstellen:

$$\frac{\delta T_0[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + V^{\text{eff}}(\vec{r}) = \mu \quad \text{mit} \quad V^{\text{eff}}(\vec{r}) = v_{\text{ext}}(\vec{r}) + V^{\text{Hartree}}(\vec{r}) + V^{\text{xc}}(\vec{r}) \quad (2.20)$$

Diese Variation ist die eines Systems nicht wechselwirkender Elektronen unter dem Einfluss des effektiven Potentials $V^{\text{eff}}(\vec{r})$. Die zugehörigen Einteilchenwellenfunktionen können folglich mit einer Eigenwertgleichung, der Kohn-Sham-Gleichung, beschrieben werden:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + v_{\text{ext}}(\vec{r}) + V^{\text{Hartree}}(\vec{r}) + V^{\text{xc}}(\vec{r}) \right] \phi_k(\vec{r}) = \varepsilon_k \phi_k(\vec{r}) \quad (2.21)$$

Die Kohn-Sham-Gleichung ist exakt und kommt bis dahin ohne Näherung aus, so lange alle nicht bekannten Wechselwirkungsterme in dem Austausch-Korrelations-Potential enthalten sind. Die Einteilchenwellenfunktionen ψ_k und die Eigenwerte ε lassen sich streng genommen physikalisch zunächst nicht interpretieren. Sie sind reine Hilfsgrößen, um die Grundzustandsdichte $n(\vec{r})$ zu bestimmen. Insbesondere sollten Eigenwertdifferenzen nicht als optische Anregungsenergien interpretiert werden, da einerseits exzitonische Effekte nicht berücksichtigt werden und die optische von der elektronischen Bandlücke verschieden ist. Andererseits ist die DFT in Kohn-Sham-Formulierung theoretisch nicht mehr in der Lage, korrekte elektronische Bandlücken E_g zu liefern. Über die Verknüpfung der Variation der Energie E_j des Zustandes j , nach der nicht ganzzahligen Besetzungszahl Θ_i , dem Janack-Theorem [50],

$$\frac{\partial E_j}{\partial \Theta_i} = \epsilon_i + \sum_j \Theta_j \epsilon_j \frac{\partial}{\partial \Theta_i} \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int d^3r |\phi_j(\vec{r}, \sigma)|^2 = \varepsilon_i, \quad (2.22)$$

lässt sich ein Zusammenhang zwischen der tatsächlichen Bandlücke E_g und den Kohn-Sham-Eigenwerten herstellen [51, 52], der einen zusätzlichen Austausch-Korrelationsbeitrag enthält:

$$E_g = \varepsilon_{N+1} - \varepsilon_N + \Delta_{xc}. \quad (2.23)$$

Durch erweiterte Vielteilchenstörungstheorie (*Quasi-Teilchen*-Theorie), GW-Näherung und Bethe-Salpether-Gleichung [53] können beide Probleme systematisch adressiert und optische Anregungsspektren berechnet werden. Diese Herangehensweise ist jedoch nicht Gegenstand der Arbeit, sondern es wird auf die in Kapitel 2.3 behandelte TD-DFT zurückgegriffen.

Zur praktischen Lösung des Grundzustandsproblems muss V^{xc} durch geeignete Näherungen approximiert werden, was in Kapitel 2.2 aufgegriffen wird. Für die Darstellung von ψ_k wird ein Basissatz benötigt, wobei die verschiedenen Möglichkeiten samt Vor- und Nachteilen im folgenden Kapitel 2.4 erörtert werden.

2.2 Austausch-Korrelations-Funktionale

Für eine praktische Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen (2.21) muss das Austausch-Korrelations-Potential bspw. an bekannte exakte Grenzfälle, wie dem homogenen Elektronengas, genähert werden.

$$V_{xc,\sigma}[n_\sigma](\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n_\sigma]}{\delta n_\sigma(\vec{r})} = \frac{\delta}{\delta n_\sigma(\vec{r})}(E_x[n_\sigma] + E_c[n_\sigma]) \quad (2.24)$$

Über die Jahre ist eine Vielzahl von verschiedenen Funktionalen entstanden, um die unterschiedlichsten Aspekte und Eigenschaften von Systemen zu beschreiben. Eine umfassende Übersicht über die verschiedenen Funktionale und deren Genauigkeit für verschiedene Systemklassen kann in [46] nachgelesen werden. Dennoch ist die Approximation des Austausch-Korrelations-Funktionalen bei weitem nicht willkürlich und beliebig parametrierbar. Man unterscheidet zwischen parameterfreien, semiempirischen und empirischen Funktionalen. Aus theoretischer Sicht ist ein möglichst parameterfreies Funktional, das so viele analytische Grenzfälle bzw. Bedingungen wie möglich erfüllt, vorzuziehen, da systematische Fehler und Übertragbarkeit abgeschätzt werden können [54]. Stellt man E_{xc} über die adiabatische Kopplung mit der Kopplungskonstanten $\lambda; 0 \leq \lambda \leq 1$ dar [55, 56]:

$$E_{xc}[n_\alpha, n_\beta] = \frac{1}{2} \int d^3r n(\vec{r}) \int d^3r' \int_0^1 d\lambda \frac{n_{xc}^\lambda(n_\alpha, n_\beta, \vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (2.25)$$

lassen sich Eigenschaften der Austausch-Korrelations-Loch-Dichte $n_{xc}^\lambda = n_x + n_c^\lambda$ ableiten [57, 58, 55, 56], die bei der Konstruktion eines Funktionals erfüllt sein sollten:

$$\int d^3r' n_x(\vec{r}, \vec{r}') = -1 \quad (2.26)$$

$$\int d^3r' n_c^\lambda(\vec{r}, \vec{r}') = 0 \quad (2.27)$$

$$n_x(\vec{r}, \vec{r}') \leq 0. \quad (2.28)$$

Eine Übersicht über weitere Bedingungen, wie die Skalierungsbedingungen, die an E_{xc} gestellt werden können, finden sich in [54]. In Bezug auf die Abstufung der Funktionale

hat sich der biblische Begriff der "Jakobs-Leiter" [59] eingebürgert, um die verschiedenen Ebenen der Funktionalabhängigkeit auf dem Weg zur chemischen Genauigkeit ($1 \text{ kcal/mol} \approx 40 \text{ meV}$) zu beschreiben.

2.2.1 Lokale Dichte Näherung

Die historisch erste Näherung war die Lokale (Spin-)Dichte Approximation (L(S)DA) und wurde bereits von Kohn und Sham vorgeschlagen [60]. Hierbei geht man von einer konstanten Elektronendichte $n = n_\alpha + n_\beta = \text{const.}$ mit einer Spinpolarisation $\zeta = \frac{n_\alpha - n_\beta}{n}$ aus und betrachtet die Austausch- und Korrelationsanteile der Energiedichte:

$$E_{xc}^{\text{LSDA}}[n_\alpha, n_\beta] = \int d^3r \epsilon_x^{\text{unif}}(n, \zeta) + \epsilon_c^{\text{unif}}(n, \zeta) \quad (2.29)$$

Der Austauschterm ist exakt berechenbar über die Energiedichte eines unpolarisierten sowie vollständig polarisierten Systems und einer Interpolationsfunktion $f(\zeta)$ dazwischen:

$$\epsilon_x^{\text{unif}}(n, \zeta) = \epsilon_x^{\text{unif}}(n, 0) + [\epsilon_x^{\text{unif}}(n, 1) - \epsilon_x^{\text{unif}}(n, 0)]f(\zeta) \quad (2.30)$$

$$\epsilon_x^{\text{unif}}(n, 0) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{4/3} \quad (2.31)$$

$$\epsilon_x^{\text{unif}}(n, 1) = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} n^{4/3} \quad (2.32)$$

$$f(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)} \quad (2.33)$$

Die Korrelationsenergiedichte ist analytisch nicht zugänglich und muss numerisch, wie zum Beispiel durch Monte-Carlo-Simulationen, wie die von Ceperley und Alder [61] bestimmt werden. Auch wenn L(S)DA für manche chemische Probleme, insbesondere Formationsenergien, vergleichsweise schlechte Ergebnisse liefert, stellt sie im Grenzfall einer konstanten Dichte die exakte Lösung dar. Auch die Bedingungen 2.26-2.28 werden unter anderen erfüllt. So hat sich die L(S)DA für ein erstaunlich breites Spektrum an Fragestellungen und Systemen als erfolgreich erwiesen [62]. Für die Konstruktion weiterer, höherer Funktionale sollte daher die L(S)DA im Fall einer homogenen Dichte

als Grenzfall reproduziert werden, um sowohl metallische als auch molekulare Systeme bestmöglich zu beschreiben.

2.2.2 Generalisierte Gradienten Näherungen

Als naheliegendste Verbesserung zur LDA-Näherung würde man erwarten, dass eine Entwicklung nach höheren Termen der Dichte zweckdienlich wäre, und man betrachtete die Gradienten-Entwicklung zweiter Ordnung (GEA2):

$$E_{xc}^{\text{GEA2}}[n_\alpha, n_\beta] = \int d^3r \left[n\epsilon_x^{\text{unif}}(n_\alpha, n_\beta) + \sum_{\sigma, \sigma'} C_{xc}^{\sigma, \sigma'}(n_\alpha, n_\beta) \frac{\nabla n_\sigma \cdot \nabla n_{\sigma'}}{n_\sigma^{2/3} n_{\sigma'}^{2/3}} \right] \quad (2.34)$$

mit den Expansionskoeffizienten $C_{xc}^{\sigma, \sigma'}$. Eine detaillierte Ableitung samt Eigenschaften lässt sich in Referenz [48] finden. Es zeigt sich, dass V_x^{GEA2} für exponentiell abfallende Ladungsdichten divergiert und die Korrelationsenergie teilweise schlechter als in LSDA beschrieben wird. Zusammenfassend wird keinerlei Verbesserung zur LSDA erzielt, sondern eher schlechtere Ergebnisse produziert. Erklären lässt sich dies über die Austausch-Korrelations-Loch-Dichte, welche die Eigenschaften 2.26-2.28 nicht erfüllt [63].

Dies führt zu der Idee der generalisierten Gradienten-Approximationen (GGA)

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[n_\alpha, n_\beta] = \int d^3r n\epsilon_{\text{GGA}}^{\text{xc}}(n_\alpha, n_\beta, \nabla n_\alpha, \nabla n_\beta), \quad (2.35)$$

wobei es keine allgemeingültige Grundlage für die Abhängigkeit von $\vec{\nabla}n$ gibt, die zwingend angenommen werden muss, sodass im Laufe der Zeit viele verschiedene Ansätze vorgeschlagen wurden. Wie bereits angedeutet, unterscheidet man zwischen analytisch parametrisierten und (semi-)empirischen Funktionalen.

Das erste Funktional, das ohne empirische Parameter entwickelt wurde, ist das PW91-Funktional [64]. Die grundlegende Idee dahinter ist die Austausch-Korrelations-Loch-Dichte so anzupassen, dass die Bedingungen 2.26-2.28 im Nachhinein erfüllt werden [57]. Dafür wird zunächst die Austausch-Loch-Dichte mit zwei Stufenfunktionen bei R_c abgeschnitten, sodass einerseits die Summenregel 2.26, andererseits die Bedingung 2.28

sichergestellt werden. Damit lässt sich ein analytischer Ausdruck für die Austauschenergie finden, der numerisch parametrisiert werden kann.

$$E_x^{\text{GGA}}[n] = \frac{e^2}{2} \int d^3r n(\vec{r}) \int d^3r' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n_x^{\text{GGA}}(\vec{r}, \vec{r}') \quad (2.36)$$

$$= \int d^3r \epsilon_x^{\text{unif}}(n) f(R_c(\xi)), \quad (2.37)$$

Dabei ist R_c der Abschneideradius für $\xi = (\nabla n)^2 / (2(3\pi^2 n)^{1/3} n)^2$ und $f(R_c)$ ist durch ein zu parametrisierendes Integral gegeben. Unter diesen Voraussetzungen erhält man E_x^{PW86} , die Austausch-Energie des PW86-Funktional. Berücksichtigt man bei den Abschneidefunktionen zusätzlich die Lieb-Oxford-Grenze für die Austausch-Energie [65], erhält man die analytische Parametrisierung für das PW91-GGA-Funktional (Perdew in [66, 64]). Ein weiteres parameterfreies Funktional ist das danach entwickelte PBE-Funktional. Die Parametrisierung für die PBE-Austausch-Energie erhält man, indem die Abschneidefunktionen so gewählt werden, dass für kleine ξ , sprich einer sich kaum ändernden Dichte, sich Austausch- und Korrelations-Energie gegenseitig aufheben. Dies beruht auf der Beobachtung, dass für nur leicht inhomogene Systeme LDA bessere Ergebnisse liefert als GEA2 [67, 68]. Dieselbe methodische Vorgehensweise ist für die sphärisch gemittelte Korrelations-Loch-Dichte \bar{n}_c benutzt worden, um einen analytischen, parameterfreien Ausdruck für die Korrelationsenergie zu finden. Dabei ist \bar{n}_c mit einer Stufenfunktion $\Theta(R_c)$ versehen worden, sodass die Summenregel 2.27 erfüllt wird und der resultierende Energieausdruck analytisch parametrisierbar ist:

$$E_c^{\text{GGA}} = \frac{1}{2} \int d^3r n(\vec{r}) \int_0^{R_c} 4\pi u^2 du \frac{e^2}{u} \bar{n}_c(\vec{r}, u) \quad ; u = |\vec{r} - \vec{r}'|, \quad (2.38)$$

$$E_c^{\text{PW91}} = \int d^3r n(\vec{r}) [f_1(t, n) + f_2(t, n)], \quad (2.39)$$

$$E_c^{\text{PBE}} = \int d^3r n(\vec{r}) f_1(t, n), \quad (2.40)$$

mit $t = |\nabla n| / (2(3\pi^2 n)^{1/3} n)$.

Die Argumentation für das PBE-Funktional ist hierbei analog zum PW91-Funktional. Der Übergang zu spinpolarisierten Systemen erfolgt über das Einfügen der genäherten

Entwicklungskoeffizienten der GEA2 [69]:

$$\frac{C_{\text{xc}}(n, \zeta)}{C_{\text{xc}}(n, 0)} \approx g(\zeta) = \frac{1}{2} [(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}], \quad (2.41)$$

was der exakte Spin-Grenzfall für die Austausch-Energie ist. Diese beiden Funktionale sind die beiden einzigen parameterfreien GGA-Funktionale und sind weit verbreitet. Gerade im Bereich der Quantenchemie haben sich parallel eine Reihe von (semi-)empirischen Funktionalen entwickelt, die für eine bestimmte Systemklasse optimiert worden sind. Als prominentes Beispiel sei hier das BLYP genannt, welches sich aus dem B88 Austausch-Funktional [70] und der LYP Korrelationsenergie [71] zusammensetzt. Nachteil dieser Funktionale ist die eingeschränkte Übertragbarkeit der Ergebnisse und eine schlechte Beschreibung bei komplexeren Systemen wie der Adsorption von Molekülen auf metallischen Oberflächen.

2.2.3 Meta-Funktionale

Meta-Funktionale, auch Meta-GGAs (MGGAs), erweitern die Abhängigkeit des Funktionals um den Laplace-Operator der Dichte $\nabla^2 n$ und die kinetische Energiedichte τ der besetzten Ein-Teilchen-Orbitale:

$$\tau(\vec{r}) = \frac{\hbar}{2m} \sum_k \Theta_k |\nabla \phi_k(\vec{r})|^2. \quad (2.42)$$

Auch für MGGAs gibt es Funktionale, die mit und ohne empirische Parameter abgeleitet werden. Die allgemeine Form der MGGAs ist damit gegeben durch:

$$E_{\text{xc}}^{\text{MGGAs}}[n_\alpha, n_\beta] = \int d^3r n \epsilon_{\text{MGGAs}}^{\text{xc}}(n_\alpha, n_\beta, \nabla n_\alpha, \nabla n_\beta, \nabla^2 n_\alpha, \nabla^2 n_\beta, \tau_\alpha, \tau_\beta). \quad (2.43)$$

Betrachtet man die Gradienten-Entwicklung der Austausch-Energie bis zur vierten Ordnung (GEA4), ist die hier auftretende neue Größe $\nabla^2 n$, welche numerisch jedoch bereits sehr aufwendig zu berechnen ist. Es kann gezeigt werden, dass dieser Ausdruck durch die kinetische Energiedichte ausgedrückt werden kann [72]. Damit lässt sich die Austausch-Energie über eine erweiterte Integral-Kernelfunktion ausdrücken:

$$E_{\text{x}}^{\text{MGGAs}}[n] \int d^3r \epsilon_{\text{x}}^{\text{unif}}(n) F_{\text{x}}(\xi, \tau, n) \quad (2.44)$$

Ein erster Ansatz für F_x war das PKZB-Funktional [72], dabei ist F_x^{PKZB} so gewählt, dass die Lieb-Oxford-Grenze eingehalten und die GEA4 für die Austauschenergie reproduziert wird. Ein weiterer Parameter wird an die Dissoziationsenergie von 20 Testmolekülen angefittet, die bereits als Testsysteme für das PBE benutzt worden sind (siehe [67]). Die Korrelations-Energie wird so gewählt, dass sie im Grenzfall einer verschwindend kleinen Dichteänderung ∇n die GEA2 reproduziert und zusätzlich das vererbte Selbstwechselwirkungsproblem der GGA behebt. Durch die Beliebigkeit der Funktion F_x ist das Funktional einer Revision unterzogen und an weitere analytische Parameter angepasst worden, was zu dem, auch in dieser Arbeit genutzte, TPSS-Funktional führte [73]. Dabei ist die Abhängigkeit von der kinetischen Energiedichte durch ein Verhältnis zwischen Energiedichte der Kohn-Sham-Orbitale des Systems und der des homogenen Elektronengases ausgedrückt. Durch eine geeignete Wahl von F_x kann so zusätzlich zu den vorherigen Eigenschaften die Divergenz des Potentials $v_x^{\text{GGA/L(S)DA}}$ behoben werden und die exakte Austauschenergie für das Wasserstoffatom reproduziert werden, was zu einer besseren Beschreibung der Wasserstoffbindungen führt [74]. Der Korrelationsterm ist dahingehend optimiert, dass die Ergebnisse für Spin-polarisierte Systeme verbessert wurden und Grenzfälle, bspw. starker Coulomb-Wechselwirkung akkurate beschrieben werden und die Selbstwechselwirkung für konstante Spinpolarisation ζ besser modelliert wird. Im Allgemeinen werden Formationsenergien sowie Gitterkonstanten im Vergleich zu GGA besser beschrieben [73]. Dafür basieren MGAs nicht mehr allein auf der Dichte und ihrer Ableitung, sondern auch auf den besetzten Kohn-Sham-Orbitalen, was zu Lasten der Geschwindigkeit geht, jedoch bei weitem effektiver ist, als die im nächsten Kapitel vorgestellte Erweiterung mittels exakter Austausch-Energie.

2.2.4 Hybrid-Funktionale

Eine weitere Möglichkeit zur Erweiterung der Funktionale ist die Beimischung von exaktem Austausch:

$$E_x^{\text{exact}}[n_\alpha, n_\beta] = -\frac{e^2}{2} \sum_{k,l} \Theta_{k,\sigma} \Theta_{l,\sigma} \sum_\sigma \int d^3r \int d^3r' \frac{\phi_{k,\sigma}^*(\vec{r}) \phi_{l,\sigma}(\vec{r}) \phi_{l,\sigma}^*(\vec{r}') \phi_{k,\sigma}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.45)$$

Die so entstehenden Hybrid-Funktionale haben die allgemeine Form

$$E_x^{\text{hybrid}} = a_0 E_x^{\text{exact}} + a_1 E_x^{\text{GGA}} + (1 - a_0 - a_1) E_x^{\text{LDA}} \quad (2.46)$$

$$E_c^{\text{hybrid}} = b_1 E_c^{\text{GGA}} + (1 - b) E_c^{\text{LDA}} \quad (2.47)$$

Laut der Arbeit von Sousa et al. ist B3LYP das am häufigsten genutzte Funktional (80 % aller DFT Rechnungen [75]) und wurde zeitweise sogar „synonym für DFT-Rechnungen benutzt“ [76]. Dabei beruht es auf der semi-empirischen B88-Austausch- und der LYP-Korrelations-Energie:

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = (1 - 0.2) E_x^{\text{LDA}} + 0.2 E_x^{\text{exact}} + 0.72 E_x^{\text{B88}} + 0.81 E_c^{\text{LYP}} + (1 - 0.81) E_c^{\text{L(S)DA}} \quad (2.48)$$

Die L(S)DA Parametrisierung ist dabei so gewählt, dass sie die RPA Ergebnisse des homogenen Elektronengases reproduziert [77]. Nichtsdestotrotz reproduziert die LYP-Korrelations-Energie leider nicht den Grenzfall des homogenen Elektronengases, sodass B3LYP für metallische Systeme schlechte Ergebnisse liefert [78]. Eine Alternative ist das PBE0-Funktional, welches über eine adiabatische Potenzreihe motiviert werden kann [79] und 25 Prozent exakten Austausch enthält:

$$E_x^{\text{PBE0}} = \frac{1}{4} E_x^{\text{exact}} + \frac{3}{4} E_x^{\text{PBE}} \quad (2.49)$$

$$E_c^{\text{PBE0}} = E_c^{\text{PBE}} \quad (2.50)$$

Im Vergleich zu PBE verbessert der eingemischte exakte Austausch die Resultate. Im Vergleich zu anderen Hybrid-Funktionale sind die Ergebnisse jedoch stark systemabhängig, da unterschiedliche Mechanismen dominieren [80, 81, 82].

Das aus der LDA/GGA vererbte Problem der Selbstwechselwirkung wird durch Beimischung des exakten Austauschs auch nur zu dessen Anteil behoben. Prinzipiell bleibt damit für jedes Elektron die Wechselwirkung mit seinem eigenen Feld teilweise erhalten. Eine Möglichkeit dieses Problem zu adressieren, haben Perdew und Zunger im Rahmen der *self interaction corrected LDA* (SIC-LDA) vorgeschlagen. Hierbei wird für jedes Orbital einzeln die Selbstwechselwirkung abgezogen [83].

Durch die gerade bei Metallen sehr langsam abklingende Coulomb-Wechselwirkung ist

die Berechnung der exakten Austauschenergie sehr aufwendig. Dies hat zur Entwicklung der abgeschirmten Hybrid-Funktionale geführt, in der die $1/r$ -Abhängigkeit in einen kurz- und langreichweitigen Term unterteilt wird:

$$\frac{1}{|\vec{r}|} = \underbrace{\frac{1 - \text{erf}(\omega|\vec{r}|)}{|\vec{r}|}}_{\text{kurz-reichweitig}} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\omega|\vec{r}|)}{|\vec{r}|}}_{\text{lang-reichweitig}}, \quad (2.51)$$

mit erf der Fehlerfunktion $\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x dt \exp(-t^2)$ mit einem empirischen ω . Die Wahl der Fehlerfunktion ist hier willkürlich. Sie ist aber ursprünglich so gewählt worden, da sich so auftretende Integrale mit Gauss-Basisätzen (vgl. Kapitel 2.4.1) analytisch lösen lassen. Der problematische lang-reichweite Austauschanteil wird durch E_x^{GGA} ersetzt, bzw. speziell PBE und man erhält das HSE-Funktional[84]:

$$E_x^{\text{HSE}} = \frac{1}{4} E_x^{\text{exact,kr}} + \frac{3}{4} E_x^{\text{PBE,kr}} + E_x^{\text{PBE,lr}} \quad (2.52)$$

$$E_c^{\text{HSE}} = E_c^{\text{PBE}} \quad (2.53)$$

Durch die Abschirmung des exakten Austauschs lassen sich auch ausgedehnte komplexe Systeme behandeln, wobei die Ergebnisse für die Bandstruktur vergleichbar mit störungstheoretischen GW-Rechnungen sind [85, 86].

2.3 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

"Time is what keeps everything from happening at once." Ray Cummings [87]

Für die Charakterisierung eines Systems sind nicht nur Grundzustandseigenschaften wichtig, sondern gerade im Bereich der spektroskopischen Untersuchung auch die zeitabhängigen Antworten eines Systems auf externe Felder. Das bedeutet, dass die externen Potentiale in Gleichung (2.1) bzw. (2.8) von Null verschieden sind und die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung gelöst werden muss:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi_j(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) = H_e(t) \Psi_j(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) \quad (2.54)$$

Die zeitliche Entwicklung der Ausgangs-Wellenfunktion Ψ_0 kann durch den unitären Zeitentwicklungsoperator $U(t, t_0)$ beschrieben werden [88]:

$$\Psi(t) = U(t, t_0)\Psi_0 \quad (2.55)$$

$$U(t, t_0) = \mathcal{T} \exp \left(-i \int_{t_0}^t dt' H(t') \right), \quad (2.56)$$

mit dem Zeit-Ordnungs-Operator \mathcal{T} , der die Kausalität gewährleistet, sodass Ereignisse in der richtigen Reihenfolge nacheinander passieren und in praktischen Implementierungen $\mathbb{1}$ ist. Für den Fall, dass der Hamiltonoperator zeitunabhängig ist, lässt sich eine analytische Lösung angeben:

$$U(t, t_0) = e^{-iH_0(t-t_0)} \quad (2.57)$$

Im Falle eines zeitabhängigen Hamiltonoperators $H(t) = H_0 + H_1(t)$, wobei der zeitabhängige Anteil in einer kleinen Störung H_1 separiert werden kann, die an den Operator A koppelt, sodass $H_1 = f(t)A$, lässt sich $U(t, t_0)$ störungstheoretisch in erster Ordnung entwickeln:

$$U_1(t, t_0) \approx 1 - i \int_{t_0}^t dt' e^{iH_0(t-t_0)} H_1(t')' e^{iH_0(t'-t_0)} \quad (2.58)$$

$$\approx e^{iH_0(t-t_0)} \left(1 - i \int_{t_0}^t dt' f(t') A(t' - t) \right) \quad (2.59)$$

Durch die Wechselwirkung im Hamiltonian handelt es sich ebenfalls um Vielteilchengleichungen, die analog zur Schrödinger-Gleichung so nicht lösbar sind. Deshalb entwickelt man analog zur Grundzustands-DFT eine Theorie, die auf der zeitabhängigen Elektronendichte $n(\vec{r}, t)$ und deren Änderung, der Stromdichte $\vec{j}(\vec{r}, t)$ basiert: Die zeitabhängige Dichtefunktional-Theorie (TD-DFT). Durch ihre rasche Entwicklung ist sie zur Berechnung optischer Spektren ein weit verbreitetes Tool und ist in kommerziellen (Gaussian [89], ADF [90]), wie auch open-source-Codes (octopus [91]) implementiert. In der Literatur finden sich zahlreiche Reviews, die Entwicklung, aktuellen Stand der Forschung und Anwendung darlegen [92, 93, 94, 95, 96, 45]. Auch Lehrbücher sind bereits erschienen, die sich allein mit dieser Theorie beschäftigen [97, 98] und einen umfassenden Einblick in das Gebiet liefern sowie Grundlage der folgenden Ausführungen sind.

2.3.1 Runge-Gross-Theorem

Analog zum Kohn-Sham-Theorem haben Runge und Gross 1984 erstmalig gezeigt, dass zwei N-Elektronensysteme, sofern ausgehend vom selben Ausgangszustand, unter Einfluss zweier unterschiedlicher zeitabhängiger (externer) Potentiale $V_{(e\text{-field})}$ in unterschiedlichen zeitabhängigen Dichten $n(\vec{r}, t)$ enden [99]. Dabei wird vorausgesetzt, dass das Potential als Taylorreihe um t_0 entwickelt werden kann. Es wird zunächst gezeigt, dass zwei unterschiedliche Potentiale in zwei unterschiedlichen Stromdichten resultieren und dies auch zu unterschiedlichen Teilchendichten führen muss. Dabei ist zu bemerken, dass der Ausgangszustand Ψ_0 kein Eigenzustand zum Potential V sein muss, sodass auch spontan angeschaltete externe Felder enthalten sind. Damit ist analog zur Grundzustands-DFT jedes Potential eindeutig einer Dichte zugeordnet und umgekehrt.

$$V(\vec{r}, t) \xleftarrow[\text{def. } \Psi_0]{} n(\vec{r}, t) \quad (2.60)$$

$$\Rightarrow V(\vec{r}, t) = V[n, \Psi_0](\vec{r}, t) \mapsto H(t) = H[n, \Psi_0](t) \mapsto \Psi(t) = \Psi[n, \Psi_0](t) \quad (2.61)$$

Demnach sind auch der zum Potential zugehörige Hamiltonoperator sowie die Wellenfunktion eindeutig definierte Funktionale der Dichte.

2.3.2 Zeitabhängiges Kohn-Sham-Verfahren

Grundlage für ein analoges Vorgehen zur Grundzustands-DFT ist das van Leeuwen-Theorem [100]. Dessen Aussage ist, dass es zu einem System mit gegebener Dichte $n(t)$, Ausgangszustand Ψ_0 , Potential V und zugehöriger Wechselwirkung w , einen anderen Grundzustand Ψ'_0 mit einem ebenso eindeutigen Potential V' und einer Wechselwirkung w' gibt, sodass sie zur selben Dichte $n(t)$ führen. Für $w = w'$ und demselben Anfangszustand $\Psi_0 = \Psi'_0$ folgt ein alternativer Beweis für das Runge-Gross-Theorem. Nimmt man an, die alternative Wechselwirkung sei $w' = 0$ und es gebe einen dazugehörigen nicht-wechselwirkenden Anfangszustand $\Psi'_0 = \Phi_0$, so existiert ein zu bestimmendes Potential V' , das zur wechselwirkenden Dichte $n(t)$ führt. Damit existiert eine theoretische Grundlage für das Kohn-Sham-Verfahren und man ersetzt das wechselwirkende durch

ein nicht wechselwirkendes System mit einem wechselwirkungsfreien Ausgangszustand (nicht notwendigerweise der Grundzustand) $\Phi_0 = \sum_j \phi_j$ und dem dazugehörigem Potential:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{eff},\sigma}[n_\alpha, n_\beta](\vec{r}, t) \right] \phi_{j,\sigma}(\vec{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \phi_{j,\sigma}(\vec{r}, t) \quad (2.62)$$

$$V_{\text{eff},\sigma}[n_\alpha, n_\beta](\vec{r}, t) = v_{\text{ext},\sigma}(\vec{r}, t) + \int d^3r \frac{n(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{\text{xc},\sigma}[n_\alpha, n_\beta](\vec{r}, t) \quad (2.63)$$

Dabei ist, anders als in Glg. (2.9), $v_{\text{ext},\sigma}(\vec{r}, t)$ hier nicht mehr das reine Potential der Ionenrümpfe, sondern beinhaltet zusätzlich das zeitabhängige externe Potential sowie ein mögliches externes zeitabhängiges Magnetfeld:

$$v_{\text{ext},\sigma}(\vec{r}, t) = v^{\text{Ions}}(\vec{R}) + v(\vec{r}, t) \pm \mu_0 B_z(\vec{r}, t) \quad (2.64)$$

Das ionische Potential hängt theoretisch auch von der Zeit ab und kann zusätzlich außerhalb der elektronischen Betrachtung in einer weiteren zeitlichen Iteration behandelt werden. Das alternierende Vorzeichen für das Magnetfeld bezieht sich auf den jeweiligen Spin-Kanal. Die Dichte $n(\vec{r}, t)$ zum Zeitpunkt t berechnet sich analog zur DFT:

$$n(\vec{r}, t) = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} n_\sigma(\vec{r}, t) = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \sum_j^{N_\sigma} |\phi_{j,\sigma}(\vec{r}, t)|^2. \quad (2.65)$$

Für eine praktische Anwendung muss, wie in der DFT, das Austausch-Korrelations-Funktional approximiert werden, wobei es im allgemeinen Fall nun zeitabhängig ist. Des Weiteren ist die Glg. (2.62) numerisch zu lösen, wofür iterative Verfahren mit einem geeigneten Zeitpropagator U vonnöten sind. Die zur Lösung benötigte Selbstkonsistenz muss dabei auf das gesamte betrachtete Zeitintervall ausgedehnt werden. Allgemein muss die Zeit diskretisiert werden: $t \rightarrow \tau$ mit einem Zeitschritt $\Delta\tau$, sodass $\tau_{j+1} = \tau_j + \Delta\tau$, um damit einen geeigneten Propagator $U(\tau_j + \Delta\tau, \tau_j)$ zu definieren. Ein Überblick über die möglichen Verfahren ist dabei in oben genannten Reviews oder in der Arbeit von Castro et al. [101] oder Watanabe et al. [102] zu finden. Ein häufig genutzter Algorithmus zur Zeitpropagation ist der Crank-Nicholson-Algorithmus [103], ein implizites Mittelpunkts-Verfahren:

$$U^{\text{CN}}(\tau_j + \Delta\tau, \tau_j) = \frac{1 - \frac{i}{2} \Delta\tau H(\tau + \Delta\tau/2)}{1 + \frac{i}{2} \Delta\tau H(\tau + \Delta\tau/2)}, \quad (2.66)$$

sodass sich durch Multiplikation mit der Wellenfunktion $\psi(\tau_j)$ das Gleichungssystem

$$\left(1 + \frac{i}{2}\Delta\tau H(\tau_{j+1/2})\right)\psi(\tau_{j+1}) = \left(1 - \frac{i}{2}\Delta\tau H(\tau_{j+1/2})\right)\psi(\tau_j) \quad (2.67)$$

ergibt, welches auf einer diskreten Basis zu lösen ist. Der benötigte Mittelpunkt-Hamiltonoperator $H(\tau_{j+1/2})$ wird dabei iterativ über ein *predictor-corrector*-Verfahren berechnet, wobei zunächst näherungsweise $H(\tau_{j+1/2}) \approx H(\tau_j)$ gesetzt und mittels des Crank-Nicholson-Algorithmus $\psi(\tau_{j+1})$ bestimmt wird. Damit lässt sich wiederum der Hamiltonian $H(\tau_{j+1})$ ermitteln, so dass näherungsweise folgt:

$$H(\tau_{j+1/2}) = \frac{1}{2} [H(\tau_j) + H(\tau_{j+1})]. \quad (2.68)$$

Dieser Hamiltonoperator wird wieder in Glg. (2.67) eingesetzt, ein neues $\psi(\tau_{j+1})$ bestimmt und mittels Glg. (2.68) iterativ, selbstkonsistent der benötigte Hamiltonian samt Wellenfunktion $\psi(\tau_{j+1})$ bestimmt. Somit erhält man die gesuchte zeitabhängige Wellenfunktion, mit der sich die relevanten Erwartungswerte berechnen lassen.

2.3.3 Zeitabhängiges XC-Funktional

Wie in Kapitel 2.2 bereits dargelegt, ist auch das zeitabhängige Austausch-Korrelations-Funktional $V_{\text{xc}}(\vec{r}, t)$ theoretisch eindeutig, jedoch nicht vollständig bekannt, beziehungsweise bestimmbar. Aber es lassen sich analog zum statischen Fall exakte Bedingungen ableiten, die $V_{\text{xc}}(\vec{r}, t)$ erfüllen muss. Ausgehend vom dritten Newtonschen Axiom lässt sich das Zero-Force-Theorem [104, 105] ableiten:

$$\int d^3r n(\vec{r}, t) \nabla V_{\text{xc}}(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.69)$$

Ein System kann demnach durch Austausch-Korrelations-Effekte keine Kraft auf sich selbst auswirken. Dies gilt natürlich zu jeder beliebigen Zeit, somit auch für den statischen Fall $V_{\text{xc}}(\vec{r})$. Mundt et al. haben gezeigt, dass eine Verletzung dieses grundsätzlichen Prinzips zu unphysikalischen Effekten, wie spontane Selbstanregung, führen kann [106]. Ein weiteres wichtiges Kriterium, das $V_{\text{xc}}(\vec{r}, t)$ erfüllen muss, ist die generalisierte Trans-

lationsinvarianz [107]:

$$V_{\text{xc}}[n_a](\vec{r}, t) = V_{\text{xc}}[n](\vec{r} + \vec{x}, t), \quad (2.70)$$

$$\text{mit } n_a(\vec{r}, t) = n(\vec{r} + \vec{x}, t). \quad (2.71)$$

Das bedeutet, dass das XC-Potential ebenso einer verschobenen Dichte folgt. Damit kann das *Harmonic potential Theorem* bewiesen werden [108]. Es besagt, dass in einem gebundenen harmonischen Potential $v_{\text{ext}} = 1/2 \vec{r} \mathbb{K} \vec{r}$, mit \mathbb{K} , einer generalisierten Federkonstanten und einem externen Feld $\vec{E}(t)$ die resultierende zeitabhängige Dichte n gegeben ist durch:

$$n(\vec{r}, t) = n_0(\vec{r} - \vec{x}(t)), \quad (2.72)$$

wobei n_0 die statische Grundzustandsdichte ist und die Verschiebung $\vec{x}(t)$ über die klassische Bewegungsgleichung

$$\ddot{\vec{x}} + \mathbb{K} \cdot \vec{x} = \vec{E}(t) \quad (2.73)$$

gegeben ist. Eine häufig gemachte Annahme in der TD-DFT, welche die soeben beschriebenen Bedingungen alle erfüllt, ist die adiabatische Näherung, sodass $V_{\text{xc}}(\vec{r}, t)$ nur am jeweiligen t' ausgewertet wird:

$$V_{\text{xc}}^{\text{adia.}}(\vec{r}, t) = V_{\text{xc}}[n_0](\vec{r}) \Big|_{n_0(\vec{r}) \rightarrow n(\vec{r}, t)} \quad (2.74)$$

Das bedeutet, dass das Austausch-Korrelations-Funktional keine vergangenen, sondern nur momentane Effekte berücksichtigt. Im Rahmen der adiabatischen Näherung können somit die aus der Grundzustands-DFT verwendeten Funktionale (vgl. Kap. 2.2) benutzt werden. Ganz analog zur LDA wird oft die sogenannte ALDA, adiabatische-LDA, verwendet:

$$V_{\text{xc}}^{\text{ALDA.}}(\vec{r}, t) = \frac{d\epsilon_{\text{xc}}^{\text{unif.}}[n_0]}{dn_0} \Big|_{n_0(\vec{r}) = n(\vec{r}, t)} \quad (2.75)$$

Dieses Verfahren lässt sich auch auf andere Funktionale wie GGAs übertragen. Die Frage, in welchem Maße diese Näherung gerechtfertigt ist, ist substantiell für ihre Anwendung und hängt stark vom Problem bzw. System ab. Durch die entfallende Zeitabhängigkeit geht damit auch die Frequenzabhängigkeit des Funktionals (man denke an die Fouriertransformation) verloren. Insbesondere für Doppelanregungen ist dies problematisch, da diese eine essentielle Frequenzabhängigkeit besitzen [109].

2.3.4 Zeitabhängige lineare Antwort-Theorie

Der große Vorteil der TD-DFT ist, dass optische Antworten für Systeme sehr effizient und genau ausgerechnet werden können. Dafür wird jedoch nicht die volle zeitabhängige Kohn-Sham-Gleichung (2.62) gelöst, sondern der Formalismus der linearen Antwort-Theorie (siehe bspw. [110, 111]) angewendet, um die zeitabhängige Polarisierbarkeit zu berechnen. Dabei wird die zeitabhängige Änderung der Dichte von der Grundzustandsdichte bei einer kleinen, zeitabhängigen Störung $H_1(\vec{r}, t)$ als Potenzreihe betrachtet:

$$n_\sigma(\vec{r}, t) - n_{0,\sigma}(\vec{r}) = n_{1,\sigma}(\vec{r}, t) + n_{2,\sigma}(\vec{r}, t) + n_{3,\sigma}(\vec{r}, t) \dots \quad (2.76)$$

Die Störung ist ein externes, homogenes, zeitabhängiges Potential $v_{1,\sigma}(\vec{r}', t)$, welches an die Dichte koppelt:

$$H_1(t) = \int d^3r v_{1,\sigma}(\vec{r}', t) n_\sigma(\vec{r}'). \quad (2.77)$$

In der linearen Antwort-Theorie ist die Dichteänderung nun gegeben über

$$n_{1,\sigma}(\vec{r}, t) = \int dt' \int d^3r \chi_{\sigma,\sigma'}(\vec{r}, t, \vec{r}', t') v_{1,\sigma}(\vec{r}', t'). \quad (2.78)$$

Die Dichte-Dichte Antwort lässt sich unter Ausnutzung des Frequenzraumes in der Lehmann-Darstellung (nach [112]) angeben als:

$$\chi_{\sigma,\sigma'}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \delta_{\sigma,\sigma'} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\langle \Psi_{0,\sigma} | n(\vec{r}) | \Psi_{n,\sigma} \rangle \langle \Psi_{n,\sigma} | n(\vec{r}') | \Psi_{0,\sigma} \rangle}{\omega - \Omega_n + i\eta} - \frac{\langle \Psi_{0,\sigma} | n(\vec{r}') | \Psi_{n,\sigma} \rangle \langle \Psi_{n,\sigma} | n(\vec{r}) | \Psi_{0,\sigma} \rangle}{\omega + \Omega_n + i\eta} \right) \quad (2.79)$$

Dabei ist $\Omega_n = E_n - E_0$ die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem n -ten angeregten Zustand des Systems. Geht man nun von der Dipolnäherung aus und setzt in das Störpotential ein zeitlich oszillierendes Feld ein, lässt sich mit der linearen Antwort-Theorie in Lehmann-Darstellung der Polarisierbarkeitstensor ausrechnen [98]:

$$\alpha_{\mu\nu,\sigma}(\omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \delta_{\sigma,\sigma'} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\Omega_n \langle \Psi_{0,\sigma} | r_\mu | \Psi_{n,\sigma} \rangle \langle \Psi_{n,\sigma} | r_\nu | \Psi_{0,\sigma} \rangle}{(\omega + i\eta)^2 - \Omega_n^2}, \quad (2.80)$$

mit $\mu, \nu = 1, 2, 3$ und hier $r_\mu = \sum_{i=1}^N r_{\mu,i}$, die μ -te Komponente des N-Teilchen-Positionsoptators ist. Der Imaginärteil $\Im(\alpha_{\mu\nu,\sigma})$ ist proportional zum Wirkungsquerschnitt

der Photoabsorption. Die Anregungsenergien sind direkt bei den Polstellen der Funktion zu finden.

Durch die Potenzreihenentwicklung der Dichte in Glg. (2.76) kann die lineare Antwortfunktion χ in Glg. (2.78) geschrieben werden als:

$$\chi_{\sigma,\sigma'}(\vec{r}, t, \vec{r}', t') = \frac{\delta n_{\sigma}[v](\vec{r}, t)}{\delta v_{\sigma'}(\vec{r}', t')} \Big|_{v_{0,\sigma}[n_{0,\sigma}](\vec{r})} \quad (2.81)$$

Das ungestörte Potential v_0 ist durch das Hohenberg-Kohn-Theorem ein eindeutiges Funktional der Dichte, sodass die Antwortfunktion selbst eine Funktion der Grundzustandsdichte ist! Für eine praktische Anwendung wird das Vielteilchenpotential $v_{1,\sigma}$ in Glg. (2.78) durch das effektive, linearisierte Einteilchenpotential $v_{\text{eff},1,\sigma}$ ersetzt (Kohn-Sham-Verfahren, vgl. Kapitel 2.1.2):

$$v_{\text{eff},1,\sigma}[n_{\sigma}](\vec{r}, t) = v_{1,\sigma}(\vec{r}, t) + \sum_{\sigma'} \int d^3r \frac{n_{1,\sigma'}(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \underbrace{\int dt' \int d^3r \frac{\delta V_{\text{xc},\sigma}[n_{\sigma}](\vec{r}, t)}{\delta n_{\sigma'}(\vec{r}, t)} \Big|_{n_{0,\sigma}(\vec{r})}}_{f_{\text{xc},\sigma,\sigma'}(\vec{r}, t, \vec{r}', t')} n_{1,\sigma'}(\vec{r}', t'). \quad (2.82)$$

Dabei ist $v_{1,\sigma}$ das externe Potential, der zweite Term das linearisierte Hartree-Potential und $f_{\text{xc},\sigma,\sigma'}$ der zeitabhängige Austausch-Korrelations-Kernel (XC-Kernel). Damit ergibt sich die lineare Antwort-Gleichung der TD-DFT im Frequenzraum zu:

$$n_{1,\sigma}(\vec{r}, \omega) = \int d^3r' \chi_{\sigma,\sigma'}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) [v_{1,\sigma}(\vec{r}', \omega) + \int d^3r'' \left\{ \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}''|} + f_{\text{xc},\sigma,\sigma'}(\vec{r}', \vec{r}'', \omega) \right\} n_{1,\sigma}(\vec{r}'', \omega)] \quad (2.83)$$

$$\chi_{\sigma,\sigma'}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \delta_{\sigma,\sigma'} \sum_{j,k=1}^{\infty} (f_{k,\sigma} - f_{j,\sigma}) \frac{\phi_{j,\sigma}^0(\vec{r}) \phi_{k,\sigma}^{0*}(\vec{r}) \phi_{j,\sigma}^{0*}(\vec{r}') \phi_{k,\sigma}^0(\vec{r}')}{\omega - \omega_{jk,\sigma} + i\eta}, \quad (2.84)$$

wobei, $f_{k/j,\sigma}$ die Besetzungszahlen und $\omega_{jk,\sigma} = \varepsilon_{j,\sigma} - \varepsilon_{k,\sigma}$ die Eigenwertdifferenzen sind. Gleichung (2.83) ist ebenfalls selbstkonsistent zu lösen und an den Polstellen der Antwortfunktion liegen die Anregungsenergien für das System. In der Praxis wird jedoch ausgehend von Glg. (2.62) und (2.84) ein System von zwei gekoppelten Eigenwertgleichungen abgeleitet, deren Eigenwerte die exakten Anregungsenergien Ω sind und die sich

als sogenannte Casida-Gleichung aufschreiben lassen [113]:

$$\begin{pmatrix} \mathbb{A} & \mathbb{B} \\ \mathbb{B} & \mathbb{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \Omega \begin{pmatrix} -\mathbb{1} & 0 \\ 0 & \mathbb{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} \quad (2.85)$$

Die jeweiligen Matrix- bzw. Vektorelemente sind gegeben durch:

$$A_{ia\sigma, i'a'\sigma'}(\Omega) = \delta_{ii'}\delta_{aa'}\delta_{\sigma\sigma'}\omega_{a'i'\sigma'} + K_{ia\sigma, i'a'\sigma'}(\Omega) \quad (2.86)$$

$$B_{ia\sigma, i'a'\sigma'}(\Omega) = K_{ia\sigma, i'a'\sigma'}(\Omega) \quad (2.87)$$

$$X_{ia\sigma} = -\frac{H_{ia\sigma}(\Omega)}{\Omega - \omega_{ia\sigma}} \quad (2.88)$$

$$Y_{ia\sigma} = -\frac{H_{ai\sigma}(\Omega)}{\Omega - \omega_{ai\sigma}}, \quad (2.89)$$

dabei sind die Teilterme gegeben durch die Ausdrücke

$$H_{ia\sigma} = \sum_{\sigma'} \sum_{i'a'} \frac{f_{a'\sigma'} - f_{i'\sigma'}}{\Omega - \omega_{i'a'\sigma'}} K_{ia\sigma, i'a'\sigma'}(\Omega) H_{i'a'\sigma'}, \quad (2.90)$$

sowie der Kopplungsmatrix

$$K_{ia\sigma, i'a'\sigma'}(\Omega) = \int d^3r \int d^3r' \phi_{i\sigma}^{0*}(\vec{r}) \phi_{a\sigma}^0(\vec{r}) \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + f_{\text{xc},\sigma,\sigma'}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \right) \phi_{i'\sigma'}^0(\vec{r}') \phi_{a'\sigma'}^{0*}(\vec{r}'). \quad (2.91)$$

Die Summe über i und a läuft über die besetzten bzw. unbesetzten Zustände des Systems. Sofern der Grundzustand im Rahmen der DFT und auch der XC-Kernel exakt bestimmt wären, ließen sich somit die exakten Anregungsenergien angeben. Jedoch ist, wie in der DFT, $f_{\text{xc},\sigma,\sigma'}(\vec{r}, \vec{r}', t)$ nicht exakt bekannt und stellt die kritische Näherung dar, die gemacht werden muss.

Analog zu Glg. (2.69) gilt auch für den XC-Kernel das Zero-Force-Theorem. Prinzipiell lässt sich aus jedem genäherten zeitabhängigen XC-Potential $V_{\text{xc},\sigma}^{\text{app}}$ ein XC-Kernel berechnen:

$$f_{\text{xc},\sigma,\sigma'}^{\text{app}}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \int d(t - t') e^{i\omega(t - t')} \frac{\delta V_{\text{xc},\sigma}^{\text{app}}[n_{\sigma}](\vec{r}, t)}{\delta n_{\sigma'}(\vec{r}', t')} \Big|_{n_{0,\sigma}(\vec{r})} \quad (2.92)$$

Die einfachste Möglichkeit bestünde darin, $f_{\text{xc},\sigma,\sigma'} = 0$ zu setzen, die sogenannte Random Phase Approximation (RPA). Dadurch wird jede (zeitabhängige) Wechselwirkung vernachlässigt und nur der Hartree-Term in Glg. (2.83) berücksichtigt. Wie in Kapitel 2.3.3

beschrieben, wird auch für den XC-Kernel am häufigsten die adiabatische Näherung genutzt und an der Grundzustandsdichte ausgewertet:

$$f_{\text{xc},\sigma,\sigma'}^{\text{adia.}}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\delta V_{\text{xc},\sigma}^0[n_{0,\sigma}]}{\delta n_{0,\sigma}(\vec{r}')}, \quad (2.93)$$

was gleichzusetzen ist mit dem statischen Limit $\omega = 0$. Im Speziellen sei hier, analog zu Glg. (2.75), die adiabatische LDA (ALDA) genannt:

$$f_{\text{xc},\sigma,\sigma'}^{\text{ALDA}}(\vec{r}, \vec{r}') = \left. \frac{d^2 \epsilon_{\text{xc},\sigma}^{\text{unif}}(n_\sigma)}{dn_{\sigma'}^2} \right|_{n_\sigma = n_{0,\sigma}(\vec{r})} \delta(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (2.94)$$

die ebenfalls zeitunabhängig ist, dazu zusätzlich auch lokal, sprich für alle $\vec{r} \neq \vec{r}'$ gleich Null ist und die Berechnung der Kopplungsmatrix (2.91) erheblich vereinfacht.

Mit dem in diesem Kapitel besprochenen Methoden lassen sich allgemein zeitabhängige Observablen berechnen. Allen voran ist es aber auch allein aus der Grundzustandsdichte heraus möglich, das optische Spektrum zu bestimmen. Dieser Umstand macht die TD-DFT zu einem häufig gemachten Werkzeug der Quantenchemie und computergestützten theoretischen Physik.

2.4 Basissätze

In den vorherigen Kapiteln wurden die grundlegenden Gleichungen erläutert, um das elektronische Vierteilchenproblem des zeitunabhängigen Grundzustands (vgl. Kapitel 2.1) als auch des zeitabhängigen, ggf. angeregten, Systems (vgl. Kapitel 2.3) zu lösen. Obwohl die relevante Größe bei diesen Theorien die Elektronendichte $n(\vec{r})$ ist, so ist diese jedoch implizit, wie in Glg. (2.10), durch die Wellenfunktion des zu beschreibenden Systems gegeben und muss für jede numerische Auswertung definiert werden. In diesem Kapitel werden zwei grundsätzlich verschiedene in dieser Arbeit verwendete Ansätze erklärt und ihre Unterschiede, Vor- und Nachteile dargestellt: Ebene Wellen und atomzentrierte, lokale Basissätze.

Im Allgemeinen „lebt“ die Wellenfunktion $|\Psi\rangle$ auf einem unendlichdimensionalen Hilbertraum \mathcal{H} und kann durch einen beliebigen, vollständigen Satz von Basisvektoren

aufgespannt werden:

$$|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} c_{i,\sigma} |\varphi_i\rangle \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}, \quad (2.95)$$

mit $c_{i,\sigma}$ den Entwicklungskoeffizienten. In diesem Fall wird von einer kollinearen Spinausrichtung ausgegangen und die Koeffizienten gehören zu jeweils einem Spin, der als Vektor aufgefasst werden kann. Aus technischer Sicht ist es aber unmöglich, eine unendliche, vollständige Basis zu wählen. Daher muss $|\varphi_i\rangle$ durch eine endliche Basis approximiert werden, wobei dennoch eine gute räumliche Abdeckung gewährleistet und die Wellenfunktionen adäquat beschrieben werden muss. Zusätzlich sollte die Zahl der Basisfunktionen so gewählt werden können, dass der numerische Rechenaufwand handhabbar bleibt, gleichzeitig jedoch die Konvergenz der Ergebnisse gewährleistet ist. Eine Übersicht über verschiedene Arten von Basissätzen und ihren Eigenschaften ist in [114], bzw. speziell für lokalisierte Basen in [115, 116], zu finden.

2.4.1 Lokalisierte Basissätze

In der Quantenchemie wird für Moleküle meist ein Ansatz verfolgt, der auf an den Atomzentren lokalisierte Basissätze zurückgreift, um die Molekülorbitale (MO) zu beschreiben. Dabei unterscheidet man zwischen zwei grundlegenden Basisfunktionen, den *Slater Type-Orbitalen* (STO) [117] und *Gaussian Type-Orbitalen* (GTO) [118]:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}^{\text{STO}}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r}, \quad (2.96)$$

$$\chi_{\zeta,n,l,m}^{\text{GTO}}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{2n-2-l} e^{-\zeta r^2}, \quad (2.97)$$

mit N einer Normalisierungskonstanten, $Y_{l,m}$ den Kugelflächenfunktionen und ζ einem zu variierenden Faktor. Durch die r^2 -Abhängigkeit im Exponenten werden GTOs generell bevorzugt. Die Matrixelemente im Hamiltonian lassen sich dadurch analytisch sehr effizient berechnen. Auch wenn das physikalische Abklingverhalten der GTOs zu schnell und die Ableitung für $r \rightarrow 0$ zu groß ist, sodass i. A. mehr GTOs als STOs für die Beschreibung eines MOs bzw. AOs benötigt werden, macht die einfachere Integrierbarkeit diesen Mangel wett und die meisten quantenchemischen Programme setzen auf GTOs als

Basisfunktionen.

Die MOs $\phi_j(\vec{r})$ werden aus einer Linearkombination atomarer Orbitale beschrieben (LCAO-Methode), die wiederum mithilfe der GTOs zusammengesetzt werden. Um sowohl den numerischen Aufwand als auch die Größe der Basis überschaubar zu halten, werden alle benötigten *primitiven GTOs*, (PGTOs) eines Basis-AOs zu einem sogenannten *contracted-GTO* (CGTO) zusammengefasst:

$$\varphi_{n,l,m}^{\text{CGTO}}(r, \theta, \varphi) = \sum_{i=1}^k a_i \chi_{\zeta_i, n, l, m}^{\text{PGTO}}(r, \theta, \varphi), \quad (2.98)$$

mit bereits festen ζ , um die auftretenden AOs adäquat zu beschreiben. Die Art und Weise, wie PGTOs zu CGTO-Basisfunktionen zusammengefügt werden, ist dabei zunächst offen, sodass einzelne PGTOs mehrfach in verschiedenen CGTOs auftauchen können. Spezialfälle sind hier *segmented-CGTOs*, in dem jeder PGTO nur einmal auftritt, und *generel-CTGTOs*, wo jeder PGTO in jedem CGTO auftaucht.

Als grundlegende Größe einer Basis wird angegeben, mit welcher Vielfachheit die AOs, gegeben durch CGTOs, in die Basis eingehen. Bei einer single-Zeta Basis geht für jedes Elektron das zugehörige AO in die Basis ein. Für die double-Zeta Basis sind jeweils zwei identische AOs in der Basis enthalten, die unterschiedlich über die Entwicklungskoeffizienten zu dem MO beitragen. Werden die Vielfachheiten nur in den Valenzorbitalen betrachtet, so spricht man von einer *valence split*-Basis. Diese Vorgehensweise reduziert den numerischen Aufwand ohne Einbußen in der chemischen Genauigkeit (vgl. Pseudopotentiale in Kapitel 2.4.2). Bei größeren Basissätzen werden für schwere Atome ebenfalls Pseudopotentiale verwendet, sodass Rechenzeit eingespart werden kann (vgl. die Arbeiten von Frenking et al. und Cundari et al. [119, 120]). Um Korrelationseffekte zu berücksichtigen oder auch polarisierte Moleküle zu beschreiben, werden Funktionen mit einem höheren Drehmoment $l \pm 1$, als die besetzten Elektronen haben, zur Basis hinzugefügt. In diesem Fall spricht man von einer Basis mit Polarisationsfunktionen. Durch das stetige Erweitern der Basis und der Nichtorthogonalität selber werden die Basisfunktionen schnell stark voneinander linear abhängig, sodass das Konvergenzverhalten stark erschwert wird. Um dem entgegenzusteuern, werden die Parameter ζ über

Funktionen miteinander verknüpft (siehe hierzu die Arbeiten von Schmidt et al. [121] und Huzinaga et al. [122]).

Häufig genutzte Basissätze sind die Pople-Style-Basissätze [123], bei der PGTOS zusammengesetzt werden, um STOs abzubilden. Alternativ haben Dunning et al. eine Basis entwickelt, bei deren Definition die Korrelationsenergie variationell minimiert wird - die *correlation consistent*-Basissätze.

Ein Nachteil atomzentrierter lokaler Basissätze ergibt sich bei Energievergleichen unterschiedlicher Anordnung (bspw. Dissoziationsenergien). Durch verschobene Atomzentren und die dazugehörigen Basisfunktionen mag derselbe Raum durch eine unterschiedliche große Basis beschrieben sein. Der so induzierte Fehler wird *Basis Set Superposition Error* (BSSE) genannt. Durch eine Erhöhung der Basis, im Idealfall eine vollständige Basis, kann der Fehler jedoch minimiert werden.

Die Wahl einer geeigneten Basis ist, anders als bei ebenen Wellen, durch viele Parameter definiert und ist essentiell für eine genaue Beschreibung, wobei eine größere Basis nicht automatisch zu besseren Ergebnissen führt, da wie beschrieben, die Basis weder zwangsläufig orthogonal ist noch gegen eine vollständige Basis konvergieren muss. Eine Übersicht über die Entwicklung der Basissätze und ihre Performance lässt sich in den Reviews von Davidson und Huzinaga nachlesen [124, 122].

2.4.2 Ebene Wellen

Ebene Wellen (pw) gehören zu der Klasse der delokalisierten Basisfunktionen: Sie decken den gesamten Raum gleichmäßig ab und sind die exakte Lösung der Schrödingergleichung für freie Elektronen. Historisch kommen sie aus dem Gebiet der Festkörpertheorie. Grundlage ist das Bloch-Theorem [125], welches besagt, dass die Wellenfunktion, zugehörig zum Zustand j , in einem periodischen, externen Potential $v_{\text{ext.}}(\vec{r}) = v_{\text{ext.}}(\vec{r} + \vec{a})$ über einen Phasenfaktor:

$$\phi_j^k(\vec{r} + \vec{a}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}} \phi_j^k(\vec{r}) \quad (2.99)$$

und ϕ dann über eine beliebige periodische Funktion $u(\vec{r})$ ausgedrückt werden kann:

$$\phi_j^{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_j^{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.100)$$

wobei \vec{k} der entsprechende Wellenvektor in der Brillouin-Zone ist. Die periodische Funktion $u_k(\vec{r})$ kann ebenfalls durch ebene Wellen ausgedrückt werden und der Phasenfaktor darin berücksichtigt werden, sodass:

$$\phi_j^{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}=0}^{\infty} c_j^{\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}}, \quad (2.101)$$

mit Ω dem Volumen der Einheitszelle ist. Ein unmittelbarer Vorteil der Entwicklung in ebenen Wellen im reziproken Raum ist die vereinfachte Berechnung der im Kohn-Sham-Hamiltonien auftretenden Terme (siehe Glg. (2.21)):

$$E^{\text{kin}} : \Omega \sum_{j, \vec{k}} f_j^{\vec{k}} \sum_{\vec{G}} \frac{1}{2} \left| \vec{k} + \vec{G} \right|^2 \left| c_j^{\vec{k}}(\vec{G}) \right|^2; \quad (2.102)$$

$$E^{\text{H}} : 2\pi\Omega \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{\left| n(\vec{G}) \right|^2}{\vec{G}^2}; \quad (2.103)$$

$$V^{\text{H}} : 4\pi \frac{n(\vec{G})}{\vec{G}^2}. \quad (2.104)$$

Ableitung und Doppelintegrale (vgl. Glg. (2.16),(2.17)) entfallen und periodische Randbedingungen sind automatisch über die erlaubten \vec{G} -Vektoren enthalten, sodass der numerische Aufwand vereinfacht wird. Jedoch sind für eine exakte, vollständige Beschreibung unendliche Vielfache der Vektoren \vec{G} nötig, deren Koeffizienten jedoch für große reziproke Abstände $|\vec{k} + \vec{G}|$ schnell abfallen. Daher definiert man einen Abschneideradius, so dass die kinetische Energie der reziproken Gittervektoren kleiner ist als E_{cut} (Cutoff):

$$\frac{1}{2} \left| \vec{k} + \vec{G} \right|^2 < E_{\text{cut}} \quad (2.105)$$

Damit ergibt sich ein klarer Vorteil gegenüber lokalisierten Basen: Die Qualität der Basis ist über einen einzigen Parameter gegeben, der sich in einfachen Konvergenztests bestimmen lässt. Dieses Konvergenzverhalten sei exemplarisch an der Gitterkonstanten von kristallinem Siliziumkarbid (PW91-XC-Funktional, $11 \times 11 \times 11 - \vec{k}$ -Punkt Sampling) gezeigt (Abbildung 4):

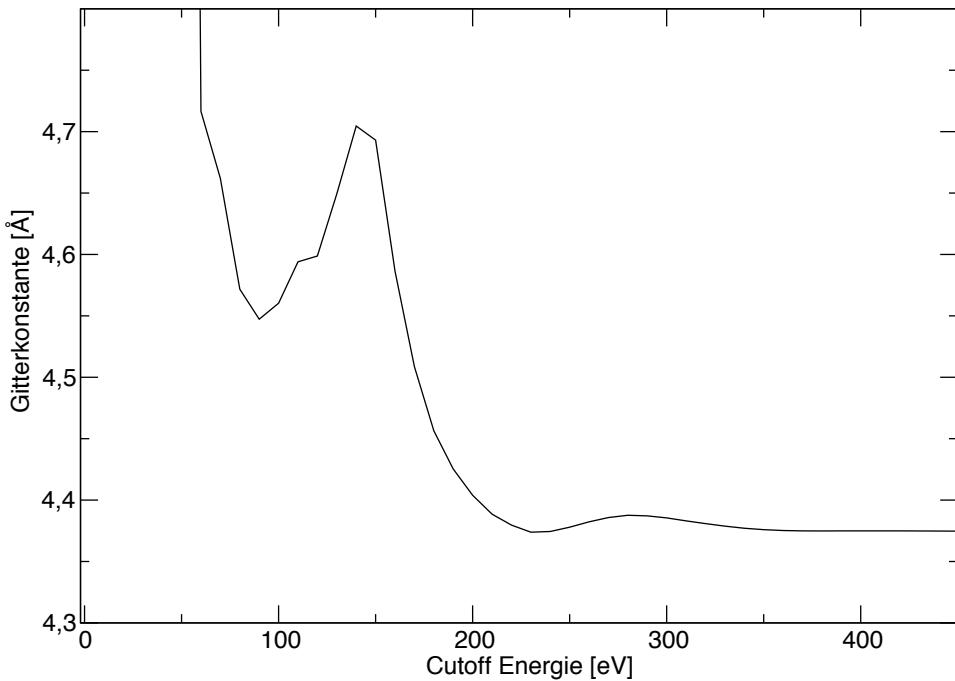


Abbildung 4: Konvergenztest für die Gitterkonstante von Bulk-SiC in Abhängigkeit von E_{cut} (pw-Basissatz, PW91-XC-Funktional, $11 \times 11 \times 11$ -Brillouine- \vec{k} -Punkt-Sampling).

Da kernnahe Elektronen stark oszillieren und daher ihre Wellenfunktionen sehr steil sind, sind diese nur durch einen verhältnismäßig hohen Energie-Cutoff zu beschreiben. Kernelektronen sind jedoch an chemischen Bindungen nahezu unbeteiligt und können somit über ein Pseudopotential beschrieben werden, sodass nur noch die Valenzelektronen effektiv berechnet werden. Für einen Überblick zu Pseudopotentialen sei auf [114] verwiesen oder auf eine Auswahl wichtiger Entwicklungen zu diesem Gebiet: [126, 127, 128, 129, 130, 131]. Für kristalline Systeme sind pw eine ideale Basis, da die periodischen Randbedingungen enthalten sind und durch die Unabhängigkeit von den Atomkoordinaten keine zusätzlichen Kräfte induziert werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass der Raum gleichmäßig an jedem Ort beschrieben wird und keine Fehler durch Überbeschreibung (vgl. Kapitel 2.4.1) entstehen. Gleichzeitig heißt das auch, dass für isolierte Moleküle zur Beschreibung des Vakuums eine große Superzelle berechnet werden muss, um die Wechselwirkung untereinander durch die periodischen Randbedingungen

zu eliminieren. Sollen jedoch Molekülkristalle beschrieben, die auch als ideale, unendlich ausgedehnte Festkörper anzusehen sind, ist es jedoch schwer, die im Vergleich zu Halbleiter- oder Metallkristallen, großen Einheitszellen mit einer ausgedehnten lokalisierten Basis zu beschreiben. Hier bieten ebene Wellen eine einfache, effiziente Möglichkeit, Moleküle in kristalliner Phase zu berechnen.

"I associate heavy metal with fantasy because of the tremendous power that the music delivers."

Christopher Lee

3 Elektronischer Grundzustand

In diesem Abschnitt soll mittels der statischen DFT (vgl. Kapitel 2.1) der Grundzustand des Komplexes $[\text{Cu}_2^{II}(\text{NGuaS})_2\text{Cl}_2]$ (hiernach als **1** bezeichnet) beschrieben werden. Dafür werden sowohl lokale wie auch ebene Wellen-Basisätze verwendet und verschiedene Funktionale getestet. Als Referenz dient die mittels Röntgenbeugung gemessene Kristallstruktur [1]. Der Kern des Komplexes ist rautenförmig und wird auch als *Diamond*-Kern bezeichnet. Durch die symmetrische Form des Moleküls (siehe Abbildung 5) und die beiden zweifach oxidierten Kupferatome, die eine formale d^9 -Konfiguration aufweisen, ist eine Spin-kopplung nicht auszuschließen. Dies deutet auf eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den Cu-Atomen und der Thiolatverbrückung, sodass der Komplex ein endliches absolutes magnetisches Moment $m_{\text{abs}} \neq 0$ besitzt:

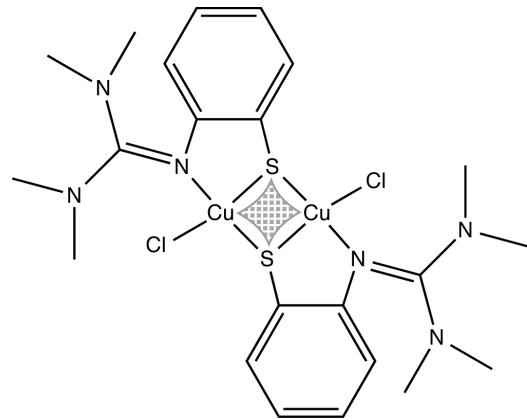


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Komplexes **1**. Der rautenförmige *Diamond*-Kern ist skizzenhaft angedeutet

$$m_{\text{abs}} = \int |n_{\alpha}(\vec{r}) - n_{\beta}(\vec{r})| d^3r. \quad (3.1)$$

Das totale magnetische Moment m_{tot} , also das Integral der Magnetisierungsdichte, ist

jedoch Null:

$$m_{\text{tot}} = \int n_{\alpha}(\vec{r}) - n_{\beta}(\vec{r}) d^3r. \quad (3.2)$$

Die aus diesen abgeleiteten Ergebnisse zur Beschreibung des Grundzustandes werden dann auf die Molekülerivate **2** bis **4** (siehe Anhang, Seite 109) angewendet und die durch die verschiedenen Liganden entstehenden Unterschiede herausgearbeitet. Die pw-Rechnungen sind mit dem Open-Source-Programmpaket Quantum Espresso [132] bei einem Abschneideradius von 90 Ryd durchgeführt, wohingegen für die Rechnungen mit lokalisierter Basis das Gaussian09 Paket [89] genutzt wird. Dabei werden die Dunning-Basisätze [133] bei einem feinen Integralgitter verwendet. Bei den pw-, wie auch den lokalisierten Basis-Rechnungen werden zusätzlich verschiedene semi-empirische London-Dispersionsterme nach Grimme berücksichtigt, die eine paarweise Energiekorrektur $\propto C_6 R^{-6}$ mit einer geeigneten Abschneidefunktion hinzufügen [134, 135, 136, 137]. Die Ergebnisse zur Spinstruktur, magnetischen Kopplung, Beschaffenheit der Molekülorbitale sowie der Einfluss des Austausch-Korrelations-Funktionalen auf diese Eigenschaften werden im Folgenden diskutiert.

3.1 Energielandschaft

Wie in der Arbeit von Gorelsky [138] an einem Cu_A-Prototypen gezeigt, erwartet man für einen antiferromagnetisch gekoppelten Grundzustand eines zweikernigen Cu-Komplexes (*Dikomplex*) zwei definierte Energieminima in Bezug auf den Cu-Cu-Abstand. Das Zustandekommen dieser beiden Zustände wird durch die unterschiedliche Cu-Cu-Bindung erklärt: Eine σ_u^* - und π_u -Wellenfunktion führen jeweils zu einer kürzeren bzw. längeren Bindung. Die Minima zeichnen sich durch eine lokal nicht verschwindende Spindichte aus, die auf eine antiferromagnetische Kopplung hinweist. Auch ähnliche Kupfer-Dikomplexe mit einem rhombischen Cu₂O₂-Kern, wie sie in der Tyrosynase vorkommen, besitzen solche zwei Energieminima (vgl. bspw. Rohrmüller et al. [139]). Daher wird in dieser Arbeit zunächst eine hoch-aufgelöste zweidimensionale Energielandschaft (Potential Energy Surface, PES) entlang der verspannten Cu-Cu- und S-S-Abstände aufgenommen, um

die lokalen Strukturminima zu bestimmen (siehe Abbildung 6a). Für eine detailliertere Analyse und als Maß für die antiferromagnetische Kopplung ist auch das zugehörige absolute magnetische Moment m_{abs} dargestellt (Abbildung 6b). Als Basis werden pw ($E_{\text{cut}} = 90$ Ryd) verwendet.

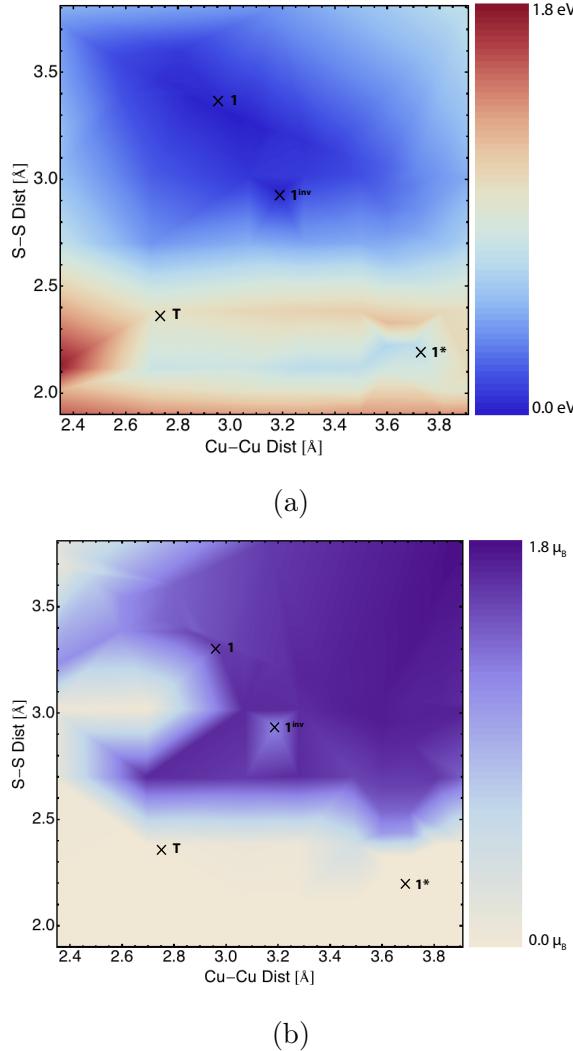


Abbildung 6: (a): Zweidimensionale PES entlang der Cu-Cu- und S-S-Abstände, Energie in eV relativ zum Grundzustand **1** (Abbildung 7a), **1*** kennzeichnet ein lokales Nebenminimum zur Struktur 7b, **T** einen möglichen Übergangszustand (*Sattelpunkt* des Reaktionspfades) und **1^{inv}** den inversionssymmetrischen Zustand (siehe Kap. 6) ; (b): Magnetisches Moment in μ_B zur PES in (a). Beide Rechnungen sind durchgeführt in pw, PBE+D2.

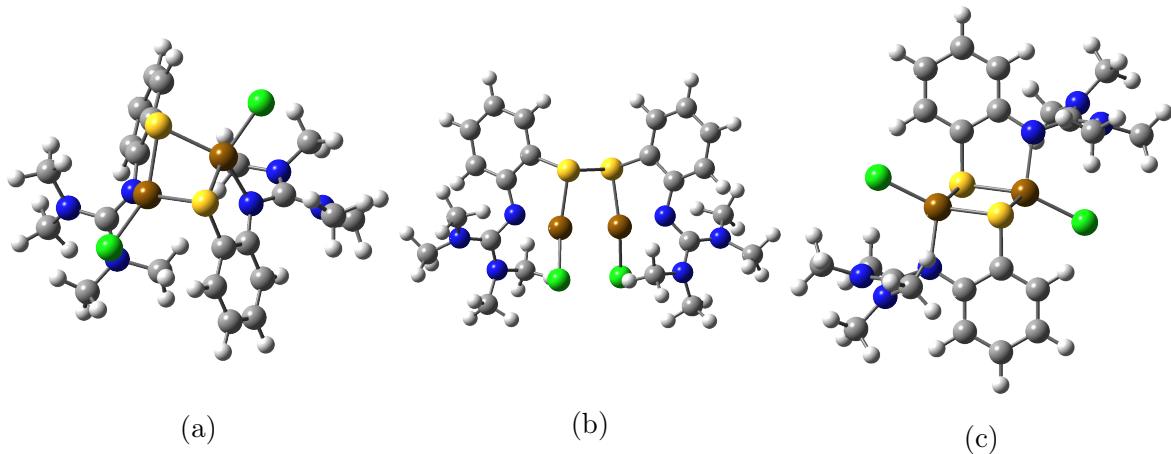


Abbildung 7: Relaxierte (pw, PBE+D2) Strukturen des (a) Hauptminimums **1**, (b) Nebenminimums **1*** sowie (c) der C_i -Spezies wie in Abbildung 6 gefunden.

Man erkennt ein ausgedehntes, globales Minimum bei **1**, welches auch das erwartete nicht-verschwindende absolute magnetische Moment aufweist. Die Struktur ist in Abbildung 7a dargestellt und entspricht zunächst den Erwartungen (vgl. Abbildung 5). Es tritt ein weiteres Minimum auf, das jedoch nicht derselben Geometrie mit verringertem Cu-Cu-Abstand entspricht, sondern die rhombische Cu-S-Kernstruktur geht verloren und wandelt sich in eine S-S-Brücke mit Bindungslänge 2,2 Å, an deren Ende jeweils die Cu-Cl-Kette hängt. Der Cu-Cu-Abstand ist dabei 3,7 Å (vgl. Abbildung 7b). Dies geschieht dadurch, dass die Verspannung in der verzerrten tetraedrischen Struktur zu groß wird und diese aufbricht. Überdies hinaus fällt auf, dass für kleine S-S-Abstände das absolute magnetische Moment verschwindet. In dieser Region bricht die rhombische Kernstruktur auf und das Inversionszentrum für die antiferromagnetische Spinkopplung fehlt (Details zur Spinstruktur in Kapitel 3.3), wie es auch für das metastabile Minimum **1*** gilt. Ein möglicher Übergangszustand ist, sofern man der Energielandschaft folgt, bei **T** zu finden. In Bezug auf die Reaktion, die zu Komplex **1** führt, ist das Nebenminimum jedoch interessant. Der Reaktionspfad ist mit der *Nudge Elastic Band*-Methode [140] mit PBE+D2/pw-Basis berechnet worden und die Energetik des Prozesses ist in Abbildung 8 dargestellt:

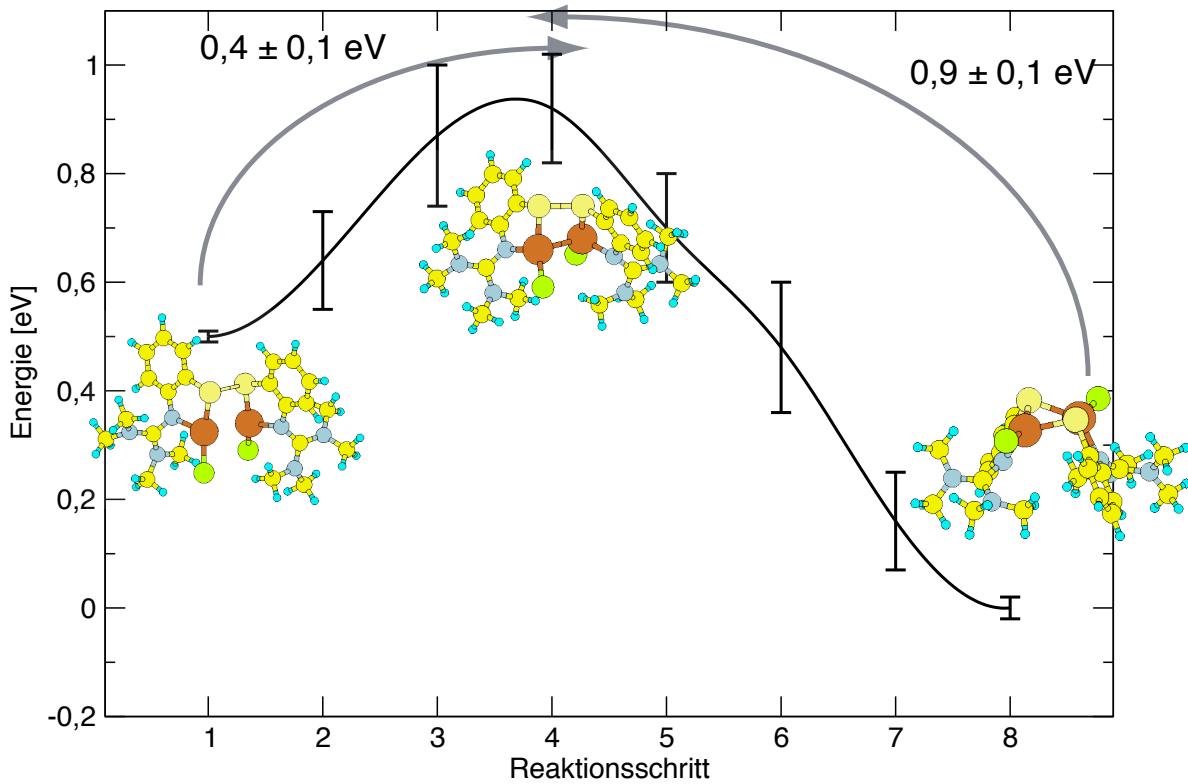


Abbildung 8: Mittels *Nudge Elastic Band*-Methode [140] berechneter Energiepfad zwischen dem BS-Grundzustand von **1** (Abbildung 7a) und dem Nebenminimum **1*** (Abbildung 7b), wie in der Energielandschaft in Abbildung 6a zu finden sind (PBE+D2/pw). Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Unsicherheit in den Strukturen der einzelnen Reaktionsschritte.

Bei der Reaktion zieht sich der Kern zusammen, es bildet sich eine Cu-Cu-Bindung und jeweils eine Cu-S-Bindung bricht auf und die beiden Symmetriehälften des Moleküls drehen sich über die Cu-Cu-Bindung gegeneinander, danach reagieren die Liganden und verdrehen sich leicht gegeneinander. Selbiges ist auch schon für ähnliche Strukturen beobachtet worden [141]. Um vom Nebenminimum in das Hauptminimum zu gelangen, ist eine Energie von $0,4 \pm 0,1$ eV notwendig. Die Rückreaktion hingegen benötigt in etwa das Doppelte an Energie, $0,9 \pm 0,1$ eV. Das bedeutet, selbst ohne katalytische Zusätze in der Reaktion würde das Hauptminimum in einer Gleichgewichtsreaktion bevorzugt auftreten. Die Umwandlung des Nebenminimums zu dem Hauptminimum (vgl. Abbil-

dungen 7b und 7a) ist im Anhang auf Seite 94 als Bilderreihe dargestellt.

Die inversionssymmetrische C_i Spezies (vgl. Abbildung 7c) ist ebenfalls als Nebenminimum in der PES (Abbildung 6) dargestellt und wird in Kapitel 6 behandelt. Für die Betrachtung des rautenförmigen, zweikernigen Kupferkomplexe ist es jedoch ausreichend, das Hauptminimum und dessen funktionale Abhängigkeit detaillierter zu analysieren. Dafür wird eine eindimensionale PES aufgenommen, bei der die Grundzustandsenergie des antiferromagnetischen Singlet-Grundzustandes, auch *Broken Symmetry*- (BS)-State genannt, des diamagnetischen Singlet- und des paramagnetischen Triplet-Zustandes berechnet wird. *Broken Symmetry* bedeutet, dass die beiden Spinkanäle die C_2 -Symmetrie des Moleküls brechen, was sich in der antiferromagnetischen Kopplung widerspiegelt [142]. Für eine exakte Betrachtung müsste dieser Zustand mit einem Multideterminantenansatz aus dem diamagnetischen Singlet und dem paramagnetischen Triplet gebildet werden [143]. Die Problematik, die sich daraus für die DFT ergibt, wird auf Seite 47 diskutiert.

Zusätzlich zu pw-PBE-Rechnungen für das isolierte Gasphasenmolekül und den Molekülkristall werden Hybrid-Funktionale und Meta-Hybrid-Funktionale (vgl. Kapitel 2.2) verwendet, um das Gasphasenmolekül zu beschreiben. Da die Auswertung der exakten Austauschenergie in raumausfüllenden pw zu sehr langwierigen Rechnungen führt, wird hierzu eine lokale Basis nach Dunning gewählt: cc-pVDZ [133]. Die Ergebnisse sind in Abbildung 9 zu sehen. Betrachtet man zunächst den Unterschied zwischen Gas- und Festkörperphase, so fällt auf, dass der energetische Abstand der Zustände zum Festkörper minimal zunimmt. Dieser Effekt lässt sich einfach durch die räumliche Begrenzung der jeweiligen Einzelmoleküle durch ihre Nachbarn erklären: Eine freie Relaxation wie in der Gasphase ist nicht mehr möglich, sodass die Zustände leicht verspannt bleiben und somit energetisch höher liegen. Gravierende Änderungen in Bezug auf den Cu-Cu-Abstand ergeben sich jedoch für PBE nicht zwischen den beiden Phasen ($\Delta d = 0,1 \text{ \AA}$), sodass die Abweichung vom experimentell im Festkörper bestimmten Cu-Cu-Abstand nicht allein auf die unterschiedliche Beschreibung des Aggregatzustandes zurückgeführt werden kann. An dieser Stelle wird die theoretische Beschreibung verfeinert und exakter

Austausch wird innerhalb des XC-Funktionalen berücksichtigt.

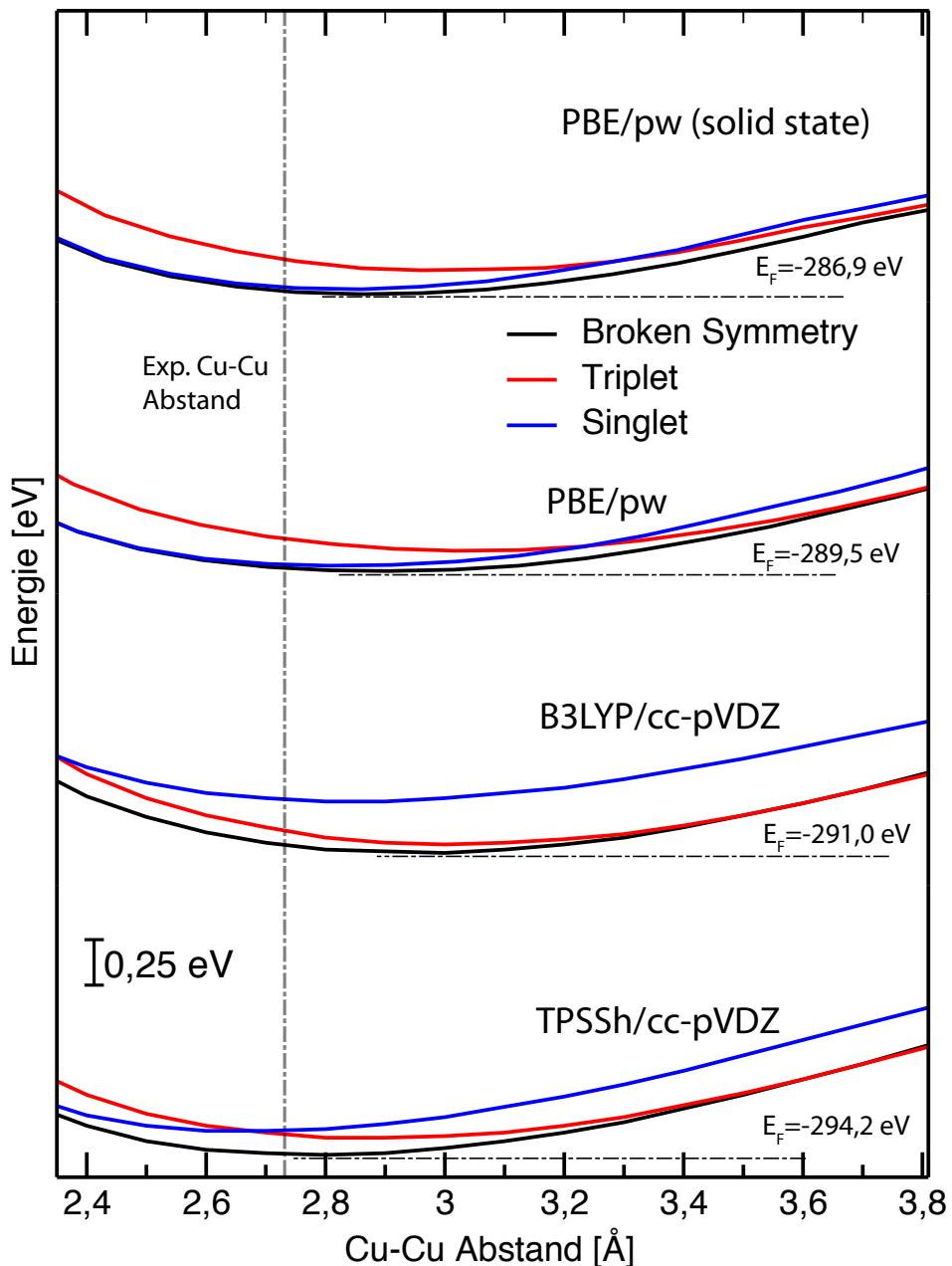


Abbildung 9: Eindimensionale PESs des Komplexes **1** für verschiedene XC-Funktionale.

Dispersions-Wechselwirkungen sind jeweils berücksichtigt. Für jeden BS-Grundzustand ist die Formationsenergie E_F angegeben. Die vertikale Linie zeigt den experimentellen Cu-Cu-Abstand an.

Das sehr häufig genutzte B3LYP-Funktional mit seinen 20 % exaktem Austausch verbessert jedoch nicht die Lage des Cu-Cu-Abstandes, sondern weitet diesen sogar noch auf. Das TPSSh-Funktional (mit 10 % E_x^{exact} sowie eine explizite Abhängigkeit der kinetischen Energiedichte τ der besetzten Orbitale) hingegen verringert den Cu-Cu-Abstand. Zusätzlich wird die energetische Reihenfolge von Singlet- und Triplet-Zustand im Vergleich zu PBE vertauscht. Dariüber hinaus kann beobachtet werden, dass der Abstand zwischen den beiden Zuständen mit sinkendem exakten Austausch kleiner wird, bzw. wie beschrieben, die beiden Zustände für 0 % ex.-X (GGA) vertauschen. Dies hängt direkt mit der Beschreibung des Austauschs zusammen: Die Energiedifferenz zwischen High- und Low-Spin (hier Triplet und Singlet) hängt nahezu linear mit dem Anteil exakten Austauschs zusammen, sodass dieser High-Spin- über Low-Spin-Zustände favorisiert [144, 145, 146, 147]. Das führt dazu, dass für PBE sowohl in der Gas- als auch Festkörperphase bis zu einem Kupferabstand von 3,3 Å der Singlet unterhalb des Triplets liegt, was bei den anderen Funktionalen erst für kleine Cu-Cu-Abstände der Fall ist.

Für den BS-Zustand muss an dieser Stelle auf das Problem der Spinkontamination eingegangen werden: Die BS-Wellenfunktion ist eine Mischung aus einer Singlet- und Triplettdeterminante und keine Eigenfunktion des Operators S^2 . Da in der DFT Wellenfunktionen prinzipiell nur als einzelne Determinanten beschrieben werden können, ist a priori nicht gewährleistet, dass die Energien korrekt sind. Es ist jedoch bekannt, dass das Problem der Spinkontamination in der DFT im Vergleich zu Hartree-Fock eine untergeordnete Rolle spielt [148]. Dennoch soll an dieser Stelle die spinkorrigierte Energie $E_{\text{BS}}^{\text{Sk}}$ exemplarisch für TPSSh mit Dispersionskorrektur nach Grimme mit Becke-Johnson Dämpfung (D3BJ) mit cc-pVDZ-Basis nach der Korrekturformel von Yamaguchi et al. berechnet werden[149]:

$$E_{\text{BS}}^{\text{Sk}} = E_{\text{BS}} + \frac{\langle S^2 \rangle_{\text{BS}}}{\langle S^2 \rangle_{\text{HS}} - \langle S^2 \rangle_{\text{BS}}} (E_{\text{BS}} - E_{\text{HS}}) \quad (3.3)$$

Das Vorzeichen der Korrektur hängt somit nur von der Energiedifferenz ab und kann keine qualitativen Änderungen bewirken, sondern nur die Differenz zwischen den beiden erhöhen. Die sich ergebenden Änderungen sind in Abbildung 10 graphisch dargestellt:

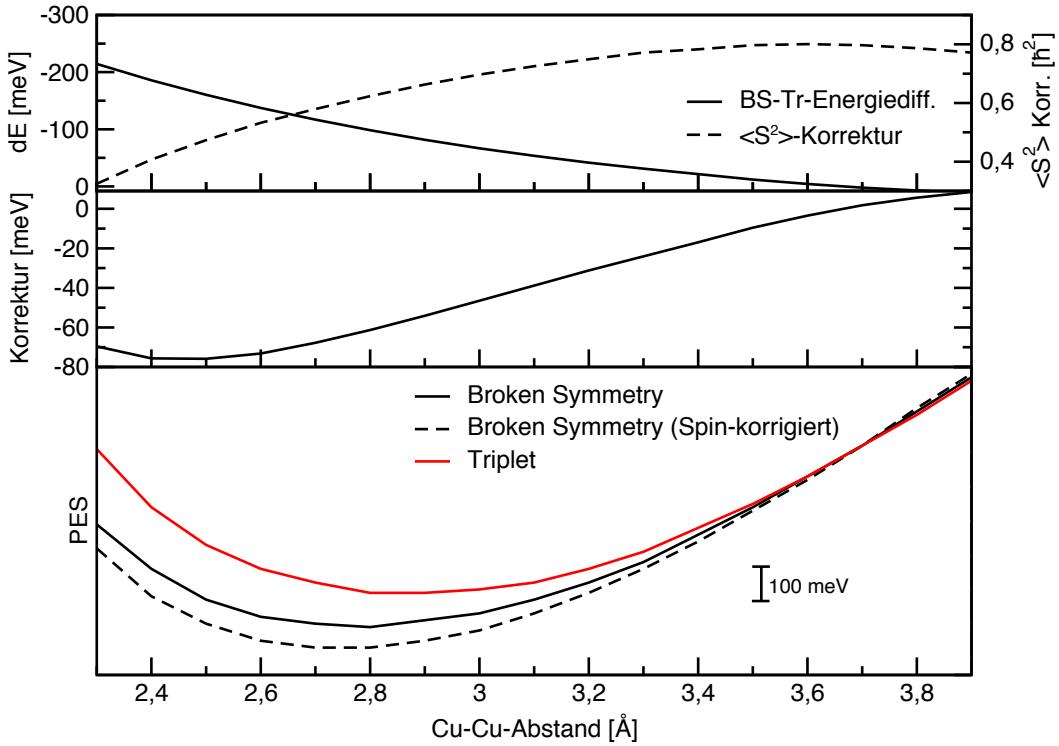


Abbildung 10: Oben: Berechnete Einzelterme für die Energiekorrektur des BS-Zustandes aufgrund der Spinkontamination nach Glg. (3.3).
 Mitte: Die sich daraus ergebende Energiekorrektur.
 Unten: Die 1d-PES des Triplet-, sowie des korrigierten und unkorrigierten BS-Zustandes. (TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ)

Man sieht, dass der Korrekturfaktor für $\langle S^2 \rangle$ immer kleiner eins und immer positiv ist. Die Energiekorrektur ist dadurch maßgeblich durch die Energiedifferenz ($E_{\text{BS}} - E_{\text{HS}}$) gegeben und begünstigt den BS-Grundzustand weiter, sofern er stabiler als der Triplet ist. Durch die Korrektur wird der BS-Zustand maximal um 76 meV energetisch günstiger. Das Minimum verschiebt sich um 0,05 Å zu kleinen Cu-Cu-Abständen, wobei keine Korrektur der Kräfte aufgrund der Spinkontamination berücksichtigt ist. Diese wäre theoretisch notwendig, da die Kräfte als Ableitung der Born-Oppenheimer-Energiefläche E_{BO} nach den Atomkoordinaten \vec{R}_i gegeben sind:

$$\frac{dE_{\text{BO}}}{d\vec{R}_i} = \frac{d}{d\vec{R}_i} \left[E[n] + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{Z_j Z_i e^2}{|\vec{R}_j - \vec{R}_i|} \right] \quad (3.4)$$

Da nach Glg. (3.3) die korrigierte BS-Energie $E^{\text{BS}}[n(\vec{r})]$ jedoch vom Cu-Cu-Abstand (siehe Abbildung 10) abhängt, gilt dies auch für die Kräfte. Durch die geringe Größe der Korrektur kann der Fehler, der in den Kräften auftritt, vernachlässigt werden. Selbiges wird auch für die Energie angenommen. Unabhängig vom Funktional und Spin-kontamination ist der BS-Zustand energetisch am günstigsten und wird nachfolgend als Grundzustand angenommen, um weitere Analysen bzgl. der Basis und des verwendeten XC-Funktionalen vorzunehmen.

3.2 Geometrie

Im vorigen Kapitel wurde gezeigt, dass sich der antiferromagnetisch gekoppelte BS-Zustand, sofern man GGA- oder Hybrid-Funktionale verwendet, als Grundzustand erweist. Im folgenden Kapitel soll nun detaillierter auf die strukturellen Parameter in Abhängigkeit der Basis und des XC-Funktionalen eingegangen werden und diese mit den experimentellen Daten [1] verglichen werden. Dabei ist zu beachten, dass die mit Röntgen-Kristallographie aufgenommene Struktur am Festkörper bestimmt wird.

In Tabelle 3 sind die Hauptmerkmale der Struktur für verschiedene Basissätze und Funktionale zusammengetragen. Betrachtet man zunächst die LDA/pw-Ergebnisse, so fällt auf, dass abgesehen vom S-Cu-S-Winkel die Daten sehr gut mit den gemessenen übereinstimmen. Die LDA konvergiert jedoch nicht in den BS-Grundzustand, sondern in den diamagnetischen Singlet. Dass die Bindungslängen so gut übereinstimmen, ist eine glückliche Fehlerkompensation: LDA tendiert generell zu überhöhten Bindungsstärken, sodass das hier explizite Fehlen der Dispersions- bzw. van der Waals (vdW)-Wechselwirkung aufgehoben wird. PBE hingegen unterbindet im Allgemeinen etwas, was auch an den Ergebnissen, speziell der Cu-Cu-Bindung, zu sehen ist. Diese ist im Vergleich zum Experiment 0,3 Å zu lang. Dispersions-Wechselwirkung verringert den Abstand zwar um 0,13 Å, dennoch ist er im Vergleich zum experimentellen immer noch um 0,2 Å zu lang. Daher wird zum besseren Vergleich mit der Messung das Molekül in der kristallinen Phase berechnet. Die Strukturparameter ändern sich im Vergleich zur Gasphase (vdW

Tabelle 3: Berechnete Haupt-Strukturparameter (Bindungslängen in Å, Winkel in Grad) sowie das absolute magnetische Moment m_{abs} in μ_B (vgl. Glg. (3.1)) im Vergleich zum Experiment. m_{abs} konnte experimentell nicht bestimmt werden.

	Cu-Cu	S-S	Cu-Cl	Cu-S	$\angle(\text{Cu-S-Cu})$	$\angle(\text{S-Cu-S})$	m_{abs}
Exp. [1] (solid state)	2,73	3,19	2,22	2,22	2,34	73,69	88,96
LDA/pw	2,71	3,21	2,19	2,18	2,26	75,06	92,46
PBE/pw	3,03	3,27	2,27	2,27	2,39	80,93	89,06
PBE/pw (solid state)	2,88	3,30	2,28	2,27	2,41	75,82	89,50
PBE+D2/pw	2,90	3,31	2,26	2,28	2,38	76,78	90,39
PBE+D2/pw (solid state)	2,88	3,31	2,28	2,29	2,41	75,59	89,42
PBE+D2/pw (Singlet)	2,82	3,35	2,26	2,27	2,37	74,86	92,31
PBE+D2/cc-pVDZ	2,75	3,34	2,23	2,27	2,36	73,02	92,28
PBE+D3BJ/cc-pVDZ	2,73	3,34	2,23	2,26	2,34	72,75	92,97
PBE+D3BJ/cc-pVTZ	2,74	3,31	2,23	2,24	2,33	73,63	92,84
PBE+D3BJ/aug-cc-pVTZ	2,82	3,30	2,24	2,25	2,35	75,64	91,64
B3LYP/cc-pVDZ	3,14	3,22	2,25	2,30	2,41	83,39	86,15
B3LYP/cc-pVTZ	3,14	3,19	2,25	2,28	2,40	84,03	85,58
B3LYP+D3BJ/cc-pVDZ	3,00	3,25	2,24	2,30	2,39	79,18	87,49
B3LYP+D3BJ/cc-pVTZ	2,95	3,25	2,23	2,28	2,39	78,66	88,58
TPSS+D3BJ/cc-pVDZ	2,69	3,26	2,24	2,27	2,34	71,53	92,36
TPSSh/cc-pVDZ	2,94	3,22	2,24	2,28	2,37	78,25	87,62
TPSSh/cc-pVTZ	2,94	3,17	2,23	2,26	2,36	79,14	86,73
TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ	2,78	3,27	2,23	2,28	2,35	73,86	90,08
TPSSh+D3BJ/cc-pVTZ	2,78	3,24	2,22	2,26	2,33	74,39	89,92

berücksichtigt) nicht merklich. Speziell der Cu-Cu-Abstand wird um nur 0,02 Å kleiner. Im Festkörper selbst bewirkt, anders als in der Gaspause, die vdW-Wechselwirkung keine Strukturänderungen, da durch die Kristallmatrix die Kräfte nahezu isotrop wirken und sich aufheben. Im isolierten Molekül hingegen spüren die gefalteten Liganden eine Anziehung, sodass der Cu-S-Cu-Winkel um 4° kleiner wird und auch für den reduzierten Cu-Cu-Abstand verantwortlich ist.

Die Diskrepanz zwischen Experiment und theoretischer Vorhersage ist somit nicht auf die Differenz zwischen Gas- und Festkörperphase zurückzuführen, sondern erfordert eine anspruchsvollere theoretische Beschreibung. Daher wird die GGA-Beschreibung um exakten Austausch erweitert und Hybrid-Funktionale verwendet (vgl. Kapitel 2.2.4). Um den numerischen Aufwand zu verringern, werden anders als bisher keine pw-Basis mehr, sondern eine lokale Basis (nach Dunning [133]) verwendet. Für PBE fällt auf, dass solange die Basis nicht auf eine augmented-Triple-Zeta-Basis (zusätzliche diffuse Basisfunktionen) erweitert wird, sich kein stabiler Broken Symmetry-Grundzustand einstellt. Durch die Größe der Basis werden die Vektoren jedoch stark linear abhängig und die Konvergenz zeitaufwendig, sodass weitere Rechnungen in dieser Form unzweckmäßig sind. Es bleibt festzuhalten, dass zumindest für (semi-)lokale Funktionale (LDA und GGA) eine lokalisierte Basis ungeeignet erscheint, um die antiferromagnetische Kopplung zu beschreiben. Des Weiteren ist zu bemerken, dass der Cu-Cu-Abstand sich für die neueste Dispersionsbeschreibung nach Grimme mit Becke-Johnson Dämpfung (D3BJ) im Vergleich zur ersten Parametrisierung (D2) kaum verändert (-0,02 Å). Eine größere Basis (dZ zu tZ) vergrößert den Cu-Cu-Abstand wieder um 0,01 Å. Alle anderen Kenngrößen ändern sich ebenso kaum.

Betrachtet man die strukturellen Parameter in B3LYP, so wird die Situation im Vergleich zum Experiment eher schlechter als besser. Jedoch lässt sich ein BS-Grundzustand finden, der auch ein vergleichsweise großes magnetisches Moment um $1.9 \mu_B$ besitzt. Der Cu-Cu-Abstand liegt bei 3,14 Å bzw. 3,0 Å jeweils ohne und mit Dispersionswechselwirkung. Eine erhöhte Basis hat hier, anders als bei PBE, keinen Einfluss mehr. Eine deutliche Verbesserung bringt das TPSSh-Funktional, wo mit D3BJ nur noch ein um

0,03 Å überschätzter Cu-Cu-Abstand vorausgesagt wird. Um den systematischen Einfluss der zusätzlichen Abhängigkeit der kinetischen Energiedichte τ im Funktional zu untersuchen, betrachten wir zusätzlich das meta-GGA TPSS+D3BJ/cc-pVDZ ohne exakten Austausch. Es fällt auf, dass der Cu-Cu-Abstand stark auf 2,69 Å reduziert ist und sich die Raute entlang dieser Achse dabei zu stark zusammen zieht, wie am S-S-Abstand und den Rautenwinkeln zu sehen ist. Die Einführung der kinetischen Energiedichte reicht somit zur Stabilisierung eines BS-Zustandes und führt zu einer zu starken Verkürzung des Cu-Cu-Abstandes, der in TPSSh durch den exakten Austausch kompensiert wird. Damit liegen alle signifikanten Längen mit TPSSh innerhalb einer Toleranz von 0,05 Å. Bedenkt man, dass für die kristalline Phase sich der Cu-Cu-Abstand laut PBE-Rechnungen um wenige Hundertstel Å verringert, liefert TPSSh die beste, sehr gut mit dem Experiment übereinstimmende Beschreibung für den Komplex, sofern es um strukturelle Eigenschaften geht. Dennoch bleibt festzuhalten, dass der Cu-Cu-Abstand des hier vorliegenden Modellkomplexes im Vergleich zum natürlichen Cu_A-Komplex um etwa 0,3 Å länger ist.

3.3 Superaustausch: Antiferromagnetische Kopplung

In den vorangegangenen Kapiteln wurde bereits diskutiert, dass der BS-Zustand dem Grundzustand entspricht. Daher soll in diesem Kapitel die damit verbundene Spinstruktur, ihre Eigenschaften sowie die Funktionalabhängigkeit detaillierter untersucht werden. Dafür wird hier zunächst die Theorie der Spinkopplung zusammengefasst, wie sie übersichtlich auch im Review von Noddeman und Case zu finden ist [143].

Die Spin-Kopplung ist ein Effekt, der durch die Austauschwechselwirkung hervorgerufen wird. Auch wenn diese nur auf die Ortskoordinaten, nicht auf den Spin wirkt, ist sie doch eine direkte Folge der Antisymmetrie der Wellenfunktion, die das Pauli-Verbot für Fermionen widerspiegelt. In Übergangsmetallen wird als Grundlage der Analyse der phänomenologische Heisenberg-Hamiltonoperator zugrunde gelegt:

$$H = 2J_{AB}(\vec{S}_B \cdot \vec{S}_A), \quad (3.5)$$

mit \vec{S}_i den Spinvektoren der benachbarten Atome A und B und J_{AB} der Kopplungskonstanten. Danach treten bei der Kopplung der Spins in störungstheoretischer Entwicklung vier verschiedene Aspekte auf [150, 142, 151]:

1. *Direkter Austausch* tritt zwischen benachbarten Atomen auf, ist jedoch mit keinem Ladungsaustausch verbunden. Dabei werden orthogonale Orbitale auf den Atomzentren bevorzugt, deren Spinorientierung parallel ist (analog zur Hundschen Regel). Dies führt zu einer ferromagnetischen Kopplung.
2. *Superaustausch* ist eine Wechselwirkung, die über den Überlapp der Wellenfunktion der verbrückenden Liganden übertragen wird. Dabei wechselwirken die d -Elektronen der beiden Metallzentren mit den überlappenden, meist p -artigen Orbitalen der Liganden, was zu einem Ladungsaustausch zwischen ihnen führt. Dies resultiert in einem antiferromagnetischen Beitrag.
3. *Liganden-Spinpolarisation* führt zu einem Ladungstransfer von den verbrückenden Liganden zu den Metallzentren und ist ebenfalls ferromagnetischer Art.
4. *Resonanzdelokalisierung*, auch als Valenzdelokalisierung oder Doppelaustausch bezeichnet, tritt bei gemischtvalenten Komplexen auf und entsteht durch die Mischung der beiden Konfigurationen des ungepaarten Elektrons an den beiden Metallzentren und liefert einen ferromagnetischen Beitrag.

Für den Fall zweier schwacher, ungepaarter Elektronen lässt sich die Kopplungskonstante aus reinen Spinzuständen ableiten zu

$$J = \underbrace{[E(S=1) - E_{\text{BS}}]}_{E_{\text{HS}}}. \quad (3.6)$$

Für den allgemeinen Fall vieler, schwach gekoppelter Elektronen kann mittels Störungstheorie und Clebsch-Kordon-Algebra diese Gleichung verallgemeinert werden zu

$$J = \frac{[E_{\text{BS}} - E_{\text{HS}}]}{(S_{\text{HS}})^2}, \quad (3.7)$$

mit HS dem High-Spin Zustand, der in diesem Fall von Kupfer Di-Komplexen der Triplet-Zustand ($S = 1$) ist, womit sich die Gleichung zum einfachen Fall von Glg. (3.6) redu-

ziert. Im Falle eines starken Überlapps und damit starker Kopplung der Wellenfunktion haben Bencini und Ruiz einen anderen Nenner für die Kopplung vorgeschlagen [152, 153]

$$J = \frac{[E_{BS} - E_{HS}]}{S_{HS}(S_{HS} + 1)}. \quad (3.8)$$

Für den Zwischenbereich haben Nishino et al. basierend auf einer approximativen Spinprojektion von Yamaguchi [154] eine weitere Form zur Berechnung der Kopplungskonstanten aufgestellt [155]:

$$J = \frac{E_{BS} - E_{HS}}{\left\langle \hat{S}^2 \right\rangle_{HS} - \left\langle \hat{S}^2 \right\rangle_{BS}}. \quad (3.9)$$

Dabei sind die Gleichungen (3.8) und (3.7) (näherungsweise) als Grenzfall von Glg. (3.9) enthalten und der auf Seite 47 diskutierte Fehler durch die Spinkontamination berücksichtigt und durch die Wahl des Nenners korrigiert.

Für eine Analyse der Terme sei die Spindichte in Abbildung 11 dargestellt. Man erkennt, dass die Spinpolarisierung *d*-Charakter an den Kupfer-Zentren und *p*-Charakter an der S- und Cl-Atomen aufweist. Durch die energetische Präferenz des BS- über den Triplet-Zustand wird automatisch klar, dass der direkte Austausch hier eine untergeordnete Rolle gegenüber dem Superaustausch spielt.

Der Effekt ist an der Spinpolarisation der Schwefelatome sehr gut zu erkennen. Auch die Ligandenspinpolarisation tritt auf und ist an den Chlor- und Guanidinliganden zu sehen. Auch wenn die Spinpolarisierung sich auf den ganzen Komplex ausdehnt, zeigt eine detaillierte Analyse der MO-Zusammensetzung, dass hauptsächlich die Cu-*d* und S-*p*-Elektronen daran beteiligt sind. Dabei sind in etwa 50 % des Effektes dem Kupfer zuzuschreiben, 25 % dem

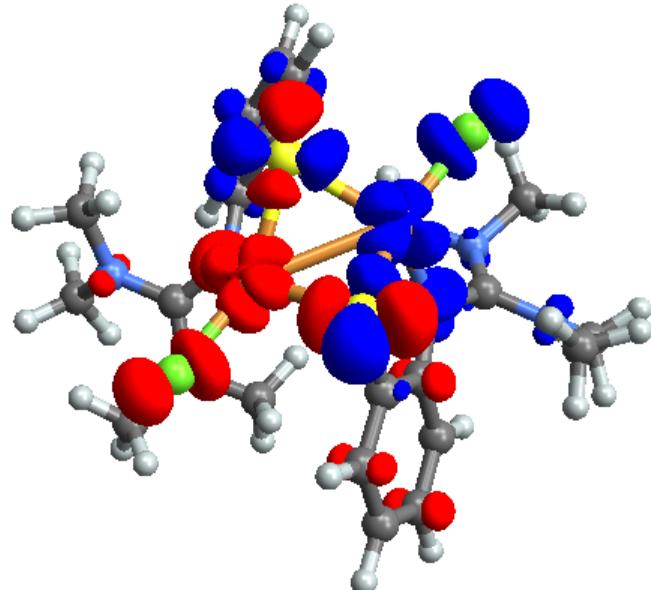


Abbildung 11: Berechnete Spindichte $n_\alpha - n_\beta$ für Komplex 1 (TPSSh/cc-pVDZ)

Schwefel und nur 5 % Chlor. Die restlichen 20 % sind über die Liganden verteilt. Durch die zusätzliche Inversionsoperation im Spin wird die C_2 Symmetrie des Komplexes für die Elektronenstruktur zu $C_2 \circ \sigma_x$ reduziert. Dabei sind die Spin-zugehörigen Teilmengen der Wellenfunktion $|\sigma\rangle_{\sigma=\{\alpha,\beta\}}$ energetisch entartet.

Die energetische Stabilisierung des Komplexes durch die antiferromagnetische Kopplung kann durch den Beitrag der Hartree-Energie (Glg. (2.17)) zur DFT-Gesamtenergie begründet werden. Durch den BS-Zustand werden die Elektronen weiter voneinander separiert, was sich in einer günstigeren Energie widerspiegelt. Gezeigt werden kann dies an dem Erwartungswert der räumlichen elektronischen Ausdehnung $\langle r^2 \rangle$, der um $154 a_0^2$ steigt. Das führt zu einer Absenkung der Gesamtenergie um 132 meV (TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ). Dabei öffnet sich die HOMO-LUMO-Bandlücke um 0,4 eV von 1,1 eV auf 1,5 eV, wie im nebenstehenden Termschema (Abbildung 12) zu sehen. Man sieht weiterhin, dass sich die besetzten vorderen Energieniveaus absenken und sich Entartungen aufheben können. Dabei senken sich nicht alle Energieniveaus ab, jedoch wird der Bandenergieterm in der Summe um 9,5 eV niedriger. Die bisherige Diskussion geht von einer gerichteten kollinearen Spin-Verteilung in $\alpha-$

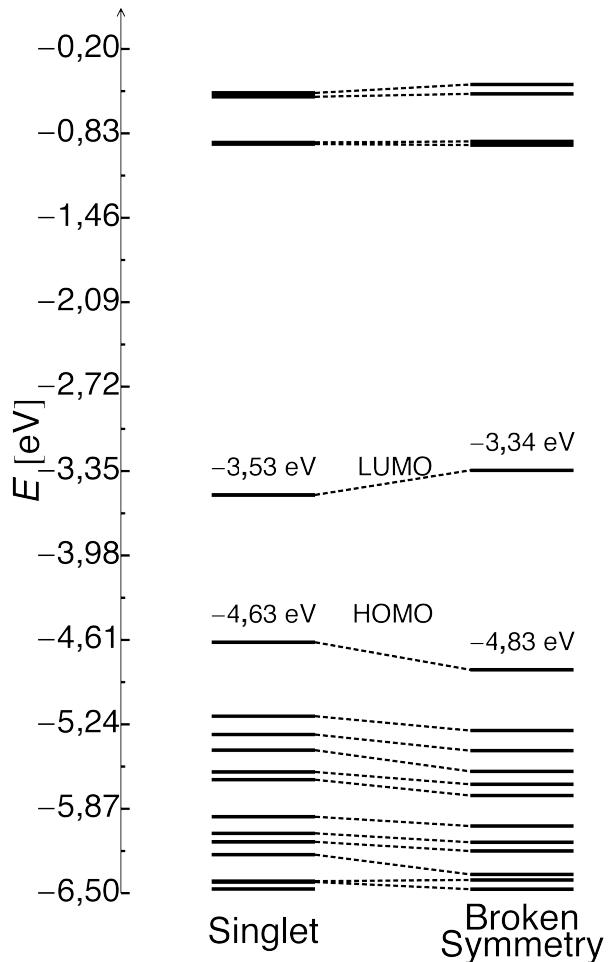


Abbildung 12: Berechnetes Termschema der frontier Orbitale im Singlet- und BS-Zustand für Komplex 1, wobei 0 eV das Vakuumniveau darstellt (TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ).

und β -Spin aus. Um dies zu validieren, werden nicht-kollineare Rechnungen durchgeführt, bei der das magnetische Moment eines jeden Atomzentrums sich frei im Raum ausrichten darf, wie es in der Arbeit von Luo et al. vorkommt [156]. Dabei wird zunächst der Magnetisierungsdichte $m(\vec{r})$ mittels der Spin-Pauli-Matrizen $\hat{\vec{\sigma}}$ ein vektorieller Charakter zugewiesen:

$$\vec{m}(\vec{r}) = \langle \Psi | \hat{\vec{\sigma}} | \Psi \rangle. \quad (3.10)$$

Am einfachsten geschieht dies in einer quasi relativistischen Formulierung, wofür der Foldy-Wouthuysen transformierte Dirac-Hamiltonoperator [157] in der regulären Nullten-Ordnung-Näherung (ZORA, zero-order regular approximation) dargestellt wird. [158]. Details zur Implementierung sind in der Arbeit von Gerstmann et al. angegeben [159]. Dabei stellt sich heraus, dass sich unabhängig von der Startkonfiguration der magnetischen Momente eine Energieentartung einstellt und sich die Spins kollinear entlang der vorgegebenen Richtung der magnetischen Momente auf den Kupferatomen einstellen (siehe Abbildungen im Anhang auf Seite 95). Eine nicht-kollineare Beschreibung ist somit nicht notwendig. Der Einfluss der Spin-Bahn- (LS)-Kopplung auf die Gesamtenergie ist ebenfalls nicht signifikant: Die Zustände schieben zueinander nur bis zu maximal 1 meV.

Als semi-quantitatives Maß für den Superaustausch dient das absolute magnetische Moment m_{abs} (Glg. (3.1)), welches in Tabelle 3 angegeben ist. Dabei liegen die Werte für m_{abs} zwischen 1,31 μ_B und 1,92 μ_B , wobei der Wert mit dem zugefügten Anteil an exaktem Austausch steigt, was wiederum verständlich ist, da der Effekt ein direkter Austausch-Effekt ist. Es ist jedoch auffällig, dass sich für 0 % E_x^{exact} (PBE) mit einer lokalen Basis kein stabiler BS-Grundzustand ergibt. Die Struktur relaxiert barrierefrei in den Singlet Zustand, was für eine pw-Basis nicht der Fall ist: Es stabilisiert sich ein Grundzustand mit einem magnetischen Moment von 1,31-1,53 μ_B . Auch eine Erhöhung der lokalen Basis auf eine triple Zeta-Basis ändert diesen Umstand nicht. Dies kann einerseits über die Semi-lokalität des PBE-Funktionalen selbst erklärt werden. Es handelt sich wie in Kapitel 2.2 dargestellt um ein semi-lokales Funktional, welches nur am Ort \vec{r} ausgewertet wird und dort nur von der Dichte und dessen Gradienten abhängt.

Der Austauschterm ist zusätzlich mit einer Abschneidefunktion gewichtet. Selbst eine triple Zeta-Basis scheint nicht ausgedehnt genug zu sein, um genug Dichteüberlapp zu erzeugen, sodass die beiden Kupferatome über den Austausch miteinander wechselwirken können. Eine über den gesamten Raum ausgedehnte pw-Basis scheint hingegen dafür ausreichend zu sein. Die Hybrid-Funktionale auf der anderen Seite berechnen das exakte Austauschpotential, welches nicht lokal ist (vgl. Glg. (2.45)). Dies führt zu einer Fernwirkung ohne orbitalen Überlapp und der Superaustausch kann sich ausbilden. Selbige Argumentation kann auch für die Strukturänderung in Abhängigkeit der lokalen Basis aus dem vorherigen Kapitel angeführt werden. Bei PBE ändert sich der Cu-Cu-Abstand, wenn man von der dZ- zur tZ-Basis übergeht. Für Hybrid-Funktionale ist dies nicht der Fall. Die Beimischung exakten Austauschs kann in diesem Sinne eine Basiserhöhung unnötig machen.

Die Kopplungskonstante $2J$ in Glg. (3.5) ist ein Maß der Energieaufspaltung zwischen dem BS- und dem Triplet-Zustand (vgl. Glg. (3.6)-(3.9)). Sie ist experimentell zugänglich über SQUID- (superconducting quantum interference device)-Messungen (detaillierte Informationen hierzu in den Büchern von Clarke und Braginski [160, 161]). Eine quantitative Messung war für **1** allerdings nicht möglich, es wurde jedoch auf eine sehr starke Kopplung und damit eine große Kopplungskonstante geschlossen. Als Vergleich wird daher die Messung an Komplex **2** herangezogen, für den ein $2J = -2210 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt wurde. Geht man von einer konstanten Wärmekapazität der Komplexe aus, kann über die Relation $E = ck_B T$ mit c einer Konstanten, und den experimentellen Werten von **2** ein $2J \leq -4100 \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt werden. Zur Berechnung der Kopplungskonstanten verwenden wir Glg. (3.9) und vergleichen nun die berechneten Werte für die verschiedenen Funktionale.

Die Berechnung von $\langle S^2 \rangle$ erfolgt über den Erwartungswert für abgeschlossene Systeme und dem Zusatzterm für die Spinkontamination [162, 163] und wird mit den nicht-wechselwirkenden (NI) Kohn-Sham-Orbitalen ausgewertet:

$$\langle S^2 \rangle_{\text{NI}} = \hbar^2 \left[S(S+1) + N_\alpha - \sum_{i=1}^{N_\beta} \sum_{j=1}^{N_\alpha} \left| \int \phi_{i,\beta}^{\text{KS}}(\vec{r}) \phi_{j,\alpha}^{\text{KS}}(\vec{r}) d^3r \right|^2 \right] \quad (3.11)$$

Wie in Kapitel 2.1 dargestellt, gibt es keine formale Notwendigkeit, dass die KS-Wellenfunktionen den realen Wellenfunktionen entsprechen müssen. Daher vergleichen wir zunächst die Ergebnisse für $\langle S^2 \rangle_{\text{NI}}$ mit einem reinen Dichte-Funktional in der *exchange local spin density* (XLSD)-Approximation $\langle S^2 \rangle [n(\vec{r})]_{\text{XLSD}}$ [164]:

$$\langle S^2 \rangle_{\text{XLSD}} = \hbar^2 \left[S(S+1) - \int_{n_s(\vec{r}) < 0} n_s(\vec{r}) d^3r \right] \quad (3.12)$$

mit $n_s(\vec{r})$ der Spindichte

$$n_s(\vec{r}) = n_\alpha(\vec{r}) - n_\beta(\vec{r}). \quad (3.13)$$

Es ist nun möglich, das Integral in Glg. (3.12) in Bezug zu dem absoluten und totalen magnetischen Moment (Glg. (3.1), Glg. (3.2)) zu setzen [165]:

$$2 \cdot \int_{n_s < 0} |n_s(\vec{r})| d^3r = \int_{\infty} |n_s(\vec{r})| d^3r - \int_{\infty} n_s(\vec{r}) d^3r = m_{\text{abs}} - m_{\text{tot}}$$

und damit die Glg. (3.12) über das absolute magnetische Moment auszudrücken:

$$\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{XD}} = \hbar^2 \left[S(S+1) + \frac{m_{\text{abs}}}{2} - S \right]. \quad (3.14)$$

Die Ergebnisse für $\langle S^2 \rangle$ sowie die in Glg. (3.9) eingehende Differenz der beiden sind vergleichsweise für **1** und **2** zusammengetragen in Tabelle 4:

Tabelle 4: Berechnete Erwartungswerte für S^2 der Komplexe **1** und **2** des BS- und Triplet- (HS)-Zustandes, jeweils berechnet mit den NI-KS-Wellenfunktionen (Glg.: 3.11) und dem XLSD-Funktional (Glg. (3.14)) für verschiedene Funktionale.

	1 BS		1 HS		1 (HS-BS)		2 BS		2 HS		2 (HS-BS)	
	$\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{NI}}$	$\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{XD}}$	$\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{NI}}$	$\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{XD}}$	Δ_{NI}	Δ_{XD}	$\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{NI}}$	$\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{XD}}$	$\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{NI}}$	$\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{XD}}$	Δ_{NI}	Δ_{XD}
PBE+D2/pw	0,53	0,77	2,007	2,11	1,48	1,34	0,46	0,65	2,007	2,11	1,55	1,46
PBE+D2/pw (solid)	0,47	0,67	2,006	2,06	1,54	1,39	0,43	0,63	2,006	2,10	1,57	1,47
B3LYP+D3BJ/DZ	0,90	0,96	2,010	2,14	1,11	1,18	0,88	0,93	2,010	2,14	1,13	1,21
TPSS+D3BJ/DZ	0,26	0,47	2,004	2,09	1,74	1,62	0,12	0,32	2,004	2,08	1,88	1,76
TPSSh+D3BJ/DZ	0,76	0,86	2,008	2,13	1,25	1,27	0,73	0,83	2,002	2,13	1,27	1,30

Es ist erkennbar, dass die Erwartungswerte der XLSD-Näherung stets zwischen 0,06 bis 0,25 größer sind als die der NI-Wellenfunktion basierten Auswertung. Dies liegt daran, dass die Spinkontamination bei $\langle S^2 \rangle_{\text{XLSD}}^{\text{BS}}$ nur in lokaler Austauschnäherung berücksichtigt ist. Cohen et al. haben eine gradientenbasierte Korrektur für das Funktional $\langle S^2 \rangle [n(\vec{r})]$ ausgearbeitet, die die Werte systematisch leicht zwischen 1 % und 5 % nach unten korrigiert [163]. Die XLSD-Ergebnisse können damit als obere und die NI-Werte als untere Grenze angesehen werden. Die in die Formel für J (Glg. (3.14)) eingehende Differenz wird für eine zunehmende antiferromagnetische Kopplung geringer und damit auch der Unterschied zwischen den Methoden kleiner. Darüber hinaus führt die Spinkontamination zu einer Unterschätzung der Energiedifferenz $E_{\text{HS}} - E_{\text{BS}}$ [166, 167]. Damit profitiert die auf den KS-Orbitalen basierte Methode (Glg. (3.11)) von einer Fehlerkompensation und liefert zuverlässige Ergebnisse für J . Die damit resultierenden Ergebnisse für $2J$ sind in Tabelle 5 zusammengetragen.

Tabelle 5: Berechnete und gemessene [168] Kopplungskonstanten $2J$ in cm^{-1} für verschiedene Funktionale. Die Rechnungen sind entweder an der gemessenen (Röntgenbeugung) oder der berechneten Gleichgewichtsstruktur von $\text{Cu}_2(\text{NGuaS})_2\text{Cl}_2$ (**1**) und $\text{Cu}_2(\text{NGuaS})_2\text{Br}_2$ (**2**) durchgeführt.

	exp. Geometrie		gerech. Geometrien	
	1	2	1	2
Experiment [1]	≤ -4100	-2210		
PBE+D2/pw	-1910	-1960	-1818	-1898
PBE+D2/pw (solid)	-2210	-2241	-1901	-1886
B3LYP+D3BJ/cc-pVDZ	-1286	-1331	-875	-925
TPSS+D3BJ/cc-pVDZ	-1834	-1941	-2228	-2300
TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ	-1541	-1591	-1637	-1641

Es lassen sich auf den ersten Blick folgende Befunde machen: Bis auf die PBE/pw (solid state)-gerechnete Geometrie-Rechnung sagen alle Ergebnisse $|2J|_1 < |2J|_2$, was im Widerspruch zum experimentellen Befund steht. Auch hier sind die Kopplungskonstan-

ten stark mit dem Anteil des exakten Austauschs korreliert, je höher der exakte Austauschanteil, desto niedriger wird $|2J|$. Dies ist ein direkter Austausch-Effekt, der von der energetischen Bevorzugung des Triplets herröhrt und somit direkt in die Energiedifferenz in Glg. (3.9) eingeht. Vergleicht man die Zähler in Gleichungen (3.6) und (3.9) für den hiesigen Fall, dass der Highspin der Triplet-Zustand ist, sodass $\langle S^2 \rangle_{\text{HS}} = 2$, ist $\langle S^2 \rangle_{\text{BS}}$ ein direktes Maß für die Delokalisation des Elektrons über das Molekül. Für am Kupfer zentrierte, isolierte, nicht wechselwirkende Elektronen müsste $\langle S^2 \rangle_{\text{BS}} = 1$ sein. Für TPSSh ergibt sich hier ein Wert von 0,76 für **1**. Für PBE/pw fällt dieser weiter auf 0,5 und für TPSS/cc-pVDZ sogar auf 0,2. Dies ist einerseits auf die pw-Basis zurückzuführen, die eine größere Delokalisation der Elektronen ermöglicht. Andererseits verringert sich die Stärke der antiferromagnetischen Kopplung, die direkt mit dem Anteil an E_x^{exact} korreliert ist und eine Lokalisation der Spin-polarisierten Elektronen am Kupfer begünstigt. Für die kristalline Phase nimmt $\langle S^2 \rangle_{\text{BS}}$ den Wert 0,37 an, was bedeutet, dass die Kupfer-*d* Elektronen bei einem magnetischen Moment von $1,31 \mu_B$ über das Kristallgitter verschmiert sind. Dies ist ein essentieller Befund, da nur die Rechnungen im relaxierten Festkörper in der Lage sind, das experimentelle Ergebnis, dass $|2J|_1 > |2J|_2$, qualitativ zu reproduzieren. Die Werte liegen alle in derselben Größenordnung und passen für **2** recht gut zum Experiment. Damit wären jedoch die Werte für **1** um einen Faktor 2 zu groß. Es ist durchaus möglich, dass durch die größere gemessene Einheitszelle für **1** (vier Moleküle/Zelle) zusätzliche Kopplungen zwischen den Molekülen auftreten und sich dadurch eine Vorzugsrichtung der atomaren magnetischen Momente ergibt, die die Kopplung stabilisiert. Es bleibt festzuhalten, dass die treibende Kraft für die antiferromagnetische Kopplung der exakte Austausch ist und der relative Anteil direkten Einfluss auf die beschreibenden Kenngrößen hat.

3.4 Ladungs- und Orbitalanalyse

In den obigen Kapiteln ist der BS-Zustand eindeutig als Grundzustand und die Austauschwechselwirkung als treibende Kraft identifiziert und detailliert in ihren Auswir-

kungen analysiert worden. Dieses Kapitel widmet sich nun der Elektronenstruktur des Komplexes und analysiert die Ladungsverteilung und die projizierte Zustandsdichte. Die Röntgenabsorption der Cu-K-Kanten deutet auf einen Cu(II)-Komplex hin [1]. Für detailliertere Einblicke werfen wir einen Blick auf die Ladungsverteilung. So ergibt sich laut *Natural Bond Orbital*- (NBO)-Analyse [169, 170] am Kupfer eine Ladung von +41 e. Um diese Zahl in einen besseren Kontext zu setzen, vergleichen wir die Ladung mit prototypischen Cu(I)- und Cu(II)-Verbindungen, nämlich kristallinem CuCl und CuCl₂. Die auf atomare Basen projizierten Gesamt- sowie Orbital-projizierte Ladungen der Cu-3d, 4s und 4p, sowie Cl und S 3-s, p, d werden verglichen und sind in Tabelle 6 dargestellt. Die Details, wie Ergebnisse und Parameter, zu den Kupferchlorid Rechnungen sind im Anhang ab Seite 95 detailliert niedergeschrieben.

Tabelle 6: Auf die Atom-Orbitale projizierte Ladungen (in e) für Cu(I)Cl, Cu(II)Cl₂ (PBE/pw) und **1** für verschiedene Funktionale und Basissets für die Spin-komponenten α und β .

		Cu				Cl				S			
		total	3d	4s	4p	total	3s	3p	3d	total	3s	3p	3d
Cu(I)Cl	PBE/pw	10,80	9,82	0,32	0,68	7,18	1,58	5,04	0,56	—	—	—	—
Cu(II)Cl ₂	PBE/pw	10,64	9,50	0,38	0,78	7,16	1,64	5,00	0,54	—	—	—	—
Cu(II)Cl ₂	HSE/pw	10,56	9,38	0,38	0,80	7,20	1,62	5,04	0,58	—	—	—	—
1 (solid)	PBE+D2/pw	10,95	9,48	0,53	0,94	7,59	1,78	5,44	0,36	6,09	1,50	4,02	0,55
1	PBE+D2/pw	10,92	9,47	0,54	0,90	7,48	1,80	5,46	0,22	6,05	1,50	4,03	0,51
	TPSS+D3BJ/DZ	10,69	9,60	0,46	0,64	7,51	1,88	5,63	—	5,91	1,64	4,25	0,02
	B3LYP+D3BJ/DZ	10,53	9,53	0,44	0,56	7,53	1,88	5,65	—	6,00	1,66	4,32	0,02
	B3LYP+D3BJ/TZ	10,53	9,54	0,42	0,58	7,55	1,88	5,67	—	5,95	1,64	4,28	0,02
	TPSSh+D3BJ/DZ	10,59	9,55	0,44	0,60	7,53	1,88	5,74	—	5,94	1,64	4,28	0,02

Für die Kupferchloridsalze ist zunächst zu sagen, dass eine Spinentartung vorliegt und die Verteilung bzgl. α - und β -Spin gleich ist. Für CuCl sieht man, dass die Gesamtladung +0,2 e ist, wohingegen für CuCl₂ sich eine Ladung von +0,36 e ergibt, bzw. +0,44 e für HSE. Die TPSSh/cc-pVDZ liegen recht gut zwischen diesen beiden Werten, was mit dem vergleichsweise geringen Anteil an exaktem Austausch zusammenhängt. B3LYP dagegen ist mit einer Ladung von +0,47 e um 0,03 e über dem HSE-Wert. Auch die projizierten

Ladungen der TPSSh-Rechnung mit 9,6 e für Cu-3d, 0,4 e für 4s und 0,6 e für 4p sind mit den Zahlen für Cu(II)Cl₂, speziell den *d*-Elektronen, eher in Einklang zu bringen als mit Cu(I)Cl. Unabhängig vom Funktional oder Basissatz verhalten sich die *d*-Elektronen stabil um 9,5 e.

Ebenfalls wichtig für die Beschreibung des Grundzustandes ist die Zusammensetzung des HOMO- und LUMO-Niveaus und die damit verbundene Bandlücke. In Abbildung 13 ist diese für den BS-Grundzustand als Balkendiagramm dargestellt:

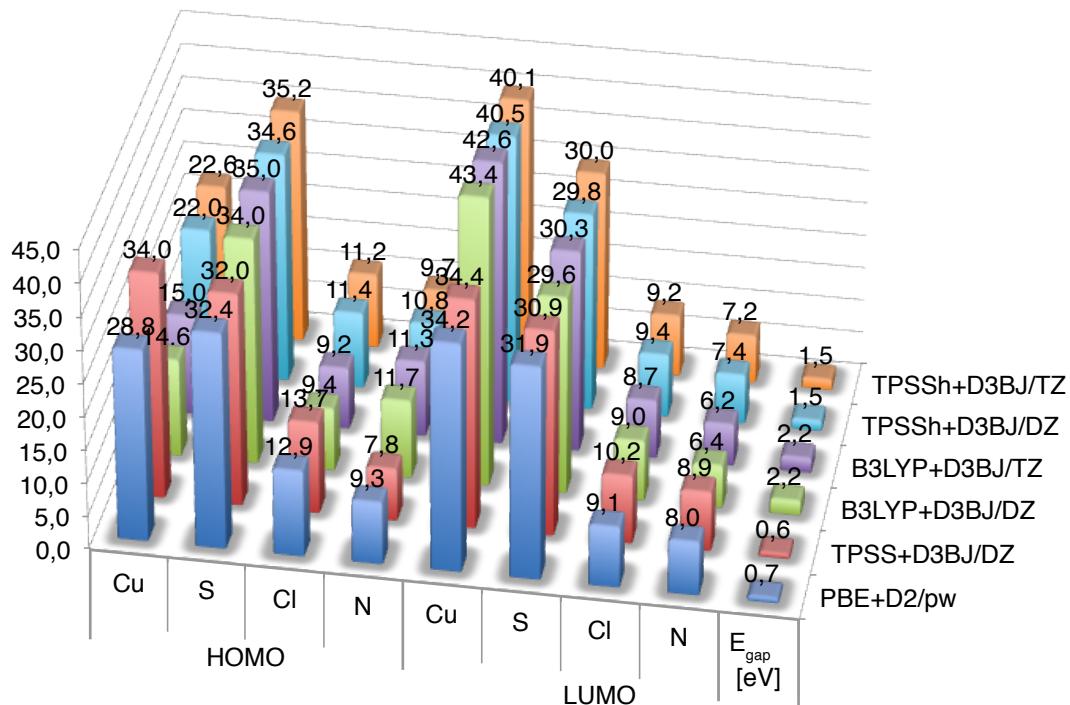


Abbildung 13: Berechnete atomare Beiträge (in Prozent) zum HOMO- und LUMO-Niveau sowie die Bandlücke für verschiedene Funktionale und Basissätze für den BS-Grundzustand in Gasphase.

Zunächst ist festzuhalten, dass die Zusammensetzung der HOMO- und LUMO-Niveaus stark abhängig von dem Anteil des exakten Austausches und somit auch mit der Stärke der antiferromagnetischen Kopplung korreliert ist. Die S-, Cl- und N-Anteile bleiben mit einer maximalen Änderung von 4 % beim Wechsel von TPSS zu B3LYP ($\Delta m_{\text{abs}} = 0,98 \mu_B$) relativ unverändert. Einen starken Einfluss sieht man bei den Cu-Anteilen

der Orbitale. Ist für TPSS das Cu-Verhältnis zwischen HOMO und LUMO noch gleich bei 34 %, so verschiebt es sich mit steigender Kopplung vom HOMO in Richtung LUMO bis zu einem maximalen Verhältnis von eins zu drei für B3LYP/cc-pVDZ. Die Bandlücke steigt analog mit dem Anteil exakten Austausches von 0.7 eV (PBE/pw) bis 2,2 eV (B3LYP/cc-pVDZ), wie in den Arbeiten [171, 172] bereits an verschiedenen Systemen, wie dotierte Halbleiter (AlGaN) und Cu-Komplexen ($[\text{Cu}_2(\text{dbdmed})_2\text{O}_2]^{2+}$), demonstriert. Der Einfluss der Basis ist hier ebenfalls im Vergleich zum Einfluss des Funktionalen (weniger als 1 %) nicht signifikant. Für TPSSh/cc-pVDZ ist das HOMO zusammengesetzt aus 35 % S, 22 % Cu, 11 % Cl und einem Restanteil, der sich aus dem Stickstoff-Guanidin samt Phenolring (Ph) ergibt. Das darüber liegende LUMO besteht aus 41 % Cu, 30 % S, 9 % Cl *p* sowie 7 % N Zuständen. Dieses Ergebnis ist auch in Form einer Zustandsdichte der Frontier-Orbitale in Abbildung 14 dargestellt.

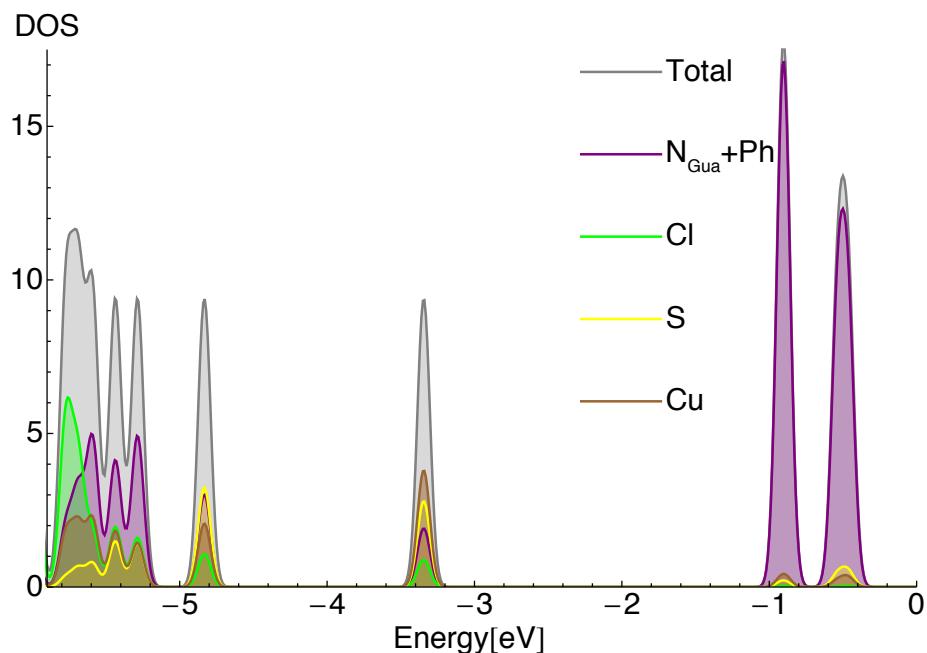


Abbildung 14: Berechnete Zustandsdichte mit zusätzlicher Projektion der Anteile der einzelnen Molekülbestandteile Cu, S, Cl und $\text{N}_{\text{Gua}} + \text{Ph}$ (TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ).

Die Orbitale selbst sind im Anhang ab Seite 98 abgebildet. Die Zusammensetzung des

HOMOs und LUMOs ist somit hauptsächlich über Cu-*d* und S-*p* Orbitale gegeben. Dieselbe Verteilung scheint für die Spindichte in Abbildung 11 zu gelten. Daraus lässt sich vermuten, dass das HOMO hauptsächlich für den Broken Symmetry-Charakter verantwortlich ist und als *magnetisches Orbital* nach der Definition von Neese fungieren kann [173]. Dabei beschränkt man sich bei der Auswertung des zweiten Summanden im Erwartungswert $\langle S^2 \rangle$ in Glg. 3.11

auf die einzelnen Orbitale und berechnet deren Überlapp. In dieser Transformation ist das entsprechende Orbital valenzbindend und stabilisiert den Broken Symmetry-Charakter. Es stellt sich heraus, dass das $\alpha\beta$ -HOMO-Paar für 60 % des Broken Symmetry-Anteils verantwortlich ist. Dargestellt wird das magnetische Orbital in Abbildung 15. Damit ist der Komplex elektronisch vollständig charakterisiert: Die Broken Symmetry-Konfiguration mit ihrer antiferromagnetischen Kopplung bildet den Grundzustand. Die Austauschwechselwirkung ist maßgebend für die Stärke dieser Kopplung. Für eine adäquate theoretische Beschreibung im Rahmen der DFT ist die Beimischung exakten Austausches mittels Hybrid-Funktionalen unerlässlich. Das TPSSh-Funktional bietet hierbei, gemessen an der experimentellen Geometrie, die beste Beschreibung. Damit ist eine solide Grundlage geschaffen, um im nächsten Kapitel die spektroskopischen Eigenschaften zu berechnen und detailliert zu analysieren.

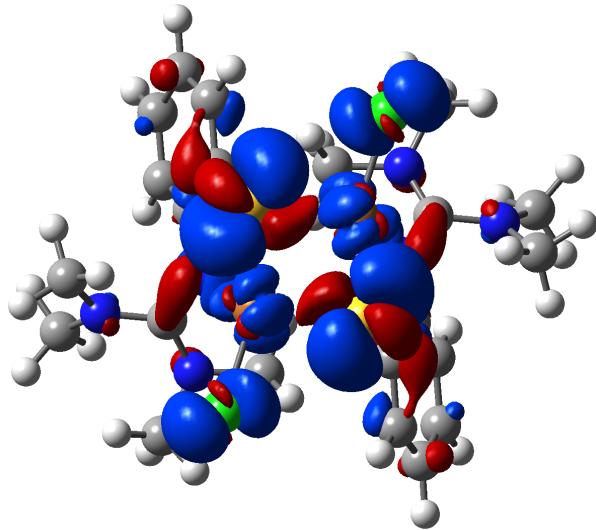


Abbildung 15: *Magnetisches Orbital* nach Neese [173], welches für 60 % der Stabilisierung des BS Zustandes verantwortlich ist (TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ, Iso: 0,0005).

4 Spektroskopische Eigenschaften

"If god had meant man to see the sun rise, he would have scheduled it for a later hour."

Unbekannt

Die spektroskopischen Eigenschaften sind sehr wichtige Charakteristika von Systemen, da sie die primären Größen sind, die über das Experiment zugänglich sind. Viele Informationen über die geometrische und elektronische Struktur von Systemen, die bekannt sind, werden aus Wechselwirkungen zwischen Materie und Licht gewonnen. In diesem Abschnitt der Arbeit werden, nachdem in Kapitel 3 der elektronische Grundzustand hinreichend analysiert worden ist, darauf aufbauend, die spektroskopischen Eigenschaften untersucht. Dazu wird entweder die statische DFT oder aber die erweiterte TD-DFT als Hilfsmittel benutzt (vgl. Kapitel 2.1 und 2.3). Zunächst, Kapitel 4.1, wird das Absorptionsspektrum im ultravioletten bzw. sichtbaren Bereich behandelt, in Kapitel 4.2 dann das Raman-Spektrum analysiert und zugeordnet und die theoretischen Befunde werden mit dem Experiment verglichen.

4.1 UV/Vis-Spektroskopie

Das UV/Vis-Spektrum ist experimentell einer der einfacheren optischen Fingerprints und wird bestimmt, indem mit einer UV- oder sichtbaren Quelle (Halogenlampe) Licht zunächst durch einen Gittermonochromator geschickt wird. Danach wird der Strahl für die Probe und eine Referenzmessung gespalten und anschließend detektiert und daraus die Extinktion bestimmt. Werden Reflexionseffekte vernachlässigt, entspricht die Extinktion der Absorption ($Im[\epsilon](\omega)$). In einem vereinfachten semi-klassischen Bild absorbieren Elektronen die einfallenden Photonen und werden auf energetisch höhere Niveaus angeregt. Aus theoretischer Sicht ist die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie ein höchst komplexes Vielteilchenproblem, da die zusätzlichen Licht-Materie-Wechselwirkungs-Operatoren im Hamiltonoperator auftreten (vgl. Terme 2.7 in Glg. (2.1)).

Die einfachste Möglichkeit besteht darin, die berechnete KS-Bandstruktur zu verwenden und die Lagrange-Multiplikatoren als Energiedifferenzen zu interpretieren und damit in der *Independent Particle Approximation* (IPA) Imaginär- und Realteil des dielektrischen Tensor ϵ zu berechnen [174, 175, 176, 177, 178, 179]:

$$Im[\epsilon_{x_1,x_2}](\omega) = \frac{8\pi e^2}{\Omega N_{\vec{k}} m^2} \sum_{c,v} \sum_{\vec{k}} \frac{\mathbf{M}_{x_1,x_2}^{c,v}}{\varepsilon_{\vec{k},c} - \varepsilon_{\vec{k},v}} \frac{\Gamma \hbar \omega f(\varepsilon_{\vec{k},v})}{[(\varepsilon_{\vec{k},c} - \varepsilon_{\vec{k},v})^2 - \hbar^2 \omega^2]^2 + \Gamma^2 \hbar^2 \omega^2} \quad (4.1)$$

Die Summe läuft über die jeweiligen besetzten (*valence*) v und unbesetzten (*conductance*) c Bänder, die Matrixelemente $\mathbf{M}_{x_1,x_2}^{c,v}$ sind die Dipolübergangselemente mit der Einstrahlrichtung x_1, x_2 und sind gegeben durch

$$\mathbf{M}_{x_1,x_2}^{c,v} = \langle \phi_{\vec{k},c} | p_{x_1} | \phi_{\vec{k},v} \rangle \langle \phi_{\vec{k},v} | p_{x_2}^\dagger | \phi_{\vec{k},c} \rangle. \quad (4.2)$$

Der Realteil ist daraus über die Kramers-Kronig-Relation gegeben:

$$Re[\epsilon_{x_1,x_2}](\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' Im[\epsilon_{x_1,x_2}](\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (4.3)$$

Da Vielteilcheneffekte hier de facto nicht berücksichtigt sind, aber einen extrem großen Einfluss auf die Spektren haben (vgl. Abbildung 16), ist die IPA heutzutage nicht mehr die Methode der Wahl, um experimentelle optische Spektren zu berechnen. Als Alternative zur Vielteilchenstörungstheorie hat sich die TD-DFT entwickelt (vgl. Kapitel 2.3) und für optische Spektren insbesondere die im Rahmen der linearen Antworttheorie formulierten Cassida-Gleichung (Glg. (2.85) in Kapitel 2.3.4). Dabei setzen sich die Anregungsenergien, anders als in der IPA, durch die Eigenwertgleichung durch eine neue Superposition der Basisfunktion zusammen und eine optische Anregung kann nicht mehr semi-klassisch als Übergang eines einzelnen Elektrons von einem Orbital in ein anderes gesehen werden.

Die sich aus den beiden Theorien berechnenden Spektren sind in Abbildung 16 für verschiedene Funktionale vergleichend mit dem Experiment dargestellt. Betrachtet man zunächst die PBE/pw-IPA Ergebnisse, so sieht man erwartungsgemäß, dass die Bandlücke massiv unterschätzt wird, wie im Grundzustandskapitel 3.4 beschrieben. Darüber hinaus sind die Matrixübergangselemente und damit die Intensitäten der Peaks falsch. Das

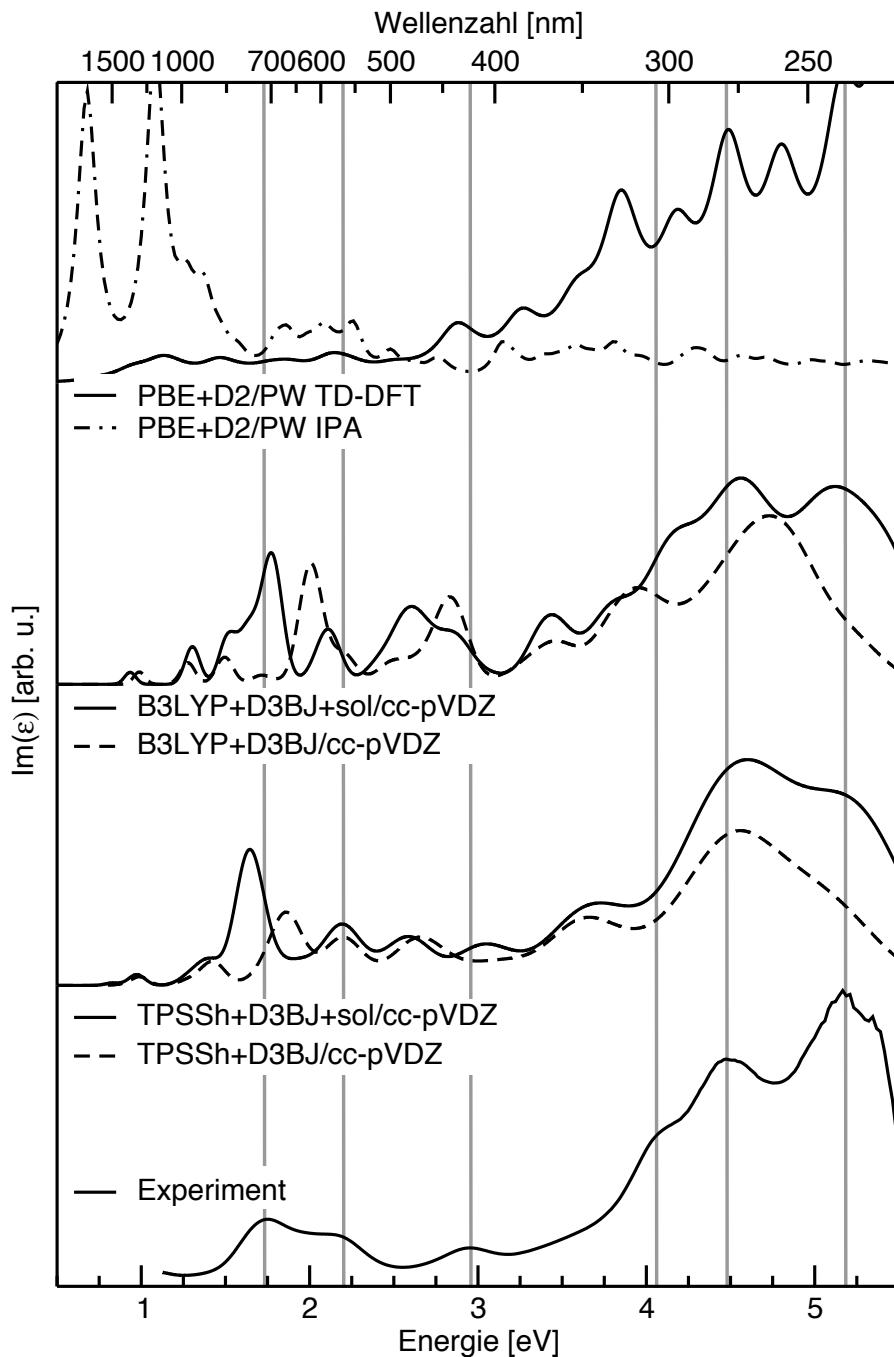


Abbildung 16: Experimentelle sowie theoretische UV/Vis-Spektren für Komplex 1. Die Rechnungen sind in Gasphase erfolgt, wobei für lokalisierte Basen der Effekt des Lösemittels zusätzlich berücksichtigt ist (durchgezogene Linie). Die markanten experimentellen Peaks sind durch die senkrechten Linien dargestellt. Für PBE/pw ist vergleichsweise eine IPA-Rechnung erstellt.

erkennt man an dem stark überhöhten ersten PBE-IPA Peak, der bereits bei 0,7 eV liegt und damit der exakten Bandlücke entspricht. Das TD-DFT-Spektrum zeigt einen ersten Peak erst bei ca. 1 eV, jedoch mit verschwindender Intensität, erst der nächste Peak bei 1,1 eV ist eine ausgeprägte optische Anregung. Die Anregungen sind also nicht nur durch die Hinzunahme von Vielteilcheneffekten (Elektronen-Loch-Paar-Bindungsenergie) blauverschoben, sondern auch durch sich ändernde Matrixelemente, welche der niedrigsten Anregung keine Oszillatiorstärke zurechnen. Ansonsten ist zu sehen, dass die Form des Spektrums bereits bei PBE/pw-TD-DFT dem Experiment nahekommt. Ab 3,7 eV nimmt die Intensität drastisch zu und das Spektrum beginnt relativ regelmäßig zu oszillieren. Das deutet darauf hin, dass hier bereits Anregungen ins Kontinuum stattfinden. Verglichen mit dem Experiment ist das PBE/pw-TD-DFT Spektrum stark rot verschoben (um ca. 0,7 eV), somit die HOMO-LUMO-Lücke zu klein. Analog zum Grundzustand betrachten wir hier nun auch Funktionale mit exaktem Austausch, bzw. Meta-Hybrid-Funktionale. Wie in Kapitel 3 geschildert, öffnet sich die Bandlücke und die unbesetzten Zustände rutschen energetisch höher, was durch die stärkere antiferromagnetische Kopplung auch verstärkt wird. Sowohl B3LYP als auch TPSSh zeigen sehr ähnliche Spektren. Die niederenergetischen Peaks sind im Vergleich zum Experiment blauverschoben und der Doppelpeak bei 4,5 eV und 5,2 eV ist bei beiden Funktionen nicht als Doppelpeakstruktur erkennbar. Im Experiment sind die Komplexe in Dichlormethan (CH_4Cl_2) gelöst vorhanden und die Lösemittelpeaks sind zwar im gemessenen Spektrum nicht enthalten, jedoch hat das Lösemittel einen auf die Elektronenstruktur abschirmenden Effekt und ändert diese, was sich im optischen Spektrum unterschiedlich stark bemerkbar machen kann [180, 181, 182, 183]. Im Rahmen der TD-DFT wurde der Einfluss des Lösemittels mithilfe des *Polarizable Continuum Modells* (PCM) untersucht [184, 185]. Dabei werden fiktive Ladungen um das Molekül verteilt, um die Solvenshülle zu simulieren und die elektrostatischen Effekte durch Polarisation zu berücksichtigen. Sowohl bei B3LYP als auch TPSSh wird der Peak, der in etwa bei 1,9 eV liegt, in seiner Intensität erhöht und zu niedrigeren Energien verschoben und die experimentelle Doppelpeakstruktur bei 1,75 eV und 2,2 eV wird reproduziert. Für TPSSh gibt es einen neuen

Peak bei 3 eV, der auch im Experiment zu beobachten ist. Zusätzlich spaltet der letzte Peak bei ca. 4,6 eV auf, sodass auch hier die zwei gemessenen Peaks korrekt dargestellt werden. Für beide Hybrid-Funktionale verbessert das Solvensmodell das Spektrum im Vergleich zum Experiment erheblich. Zum besseren Verständnis wird auch hier die Änderung des Termschemas unter Einfluss des Solventen betrachtet, siehe Abbildung 17. Durch das Solvens wird das magnetische Moment m_{abs} etwas kleiner von $1,71 \mu_{\text{B}}$ auf $1,60 \mu_{\text{B}}$, dazu verringert sich die Bandlücke um 0,06 eV auf 1,44 eV. Allgemein senken sich die besetzten Niveaus und das LUMO ab. Erst in den höheren unbesetzten Niveaus verschwindet dieser Trend und es kommt zur Absenkung und Anhebung zweier vorher dicht beieinander liegender Niveaus. Speziell der experimentell auftretende Doppelpeak ist auf die Aufspaltung der unbesetzten Orbitale bei ca. 1 eV im Termschema zurückzuführen. Die Verschiebung der energetisch niedrigeren Anregungen sind auf die Verschiebungen der besetzten Niveaus und den veränderten Übergangsmatrizen zurückzuführen.

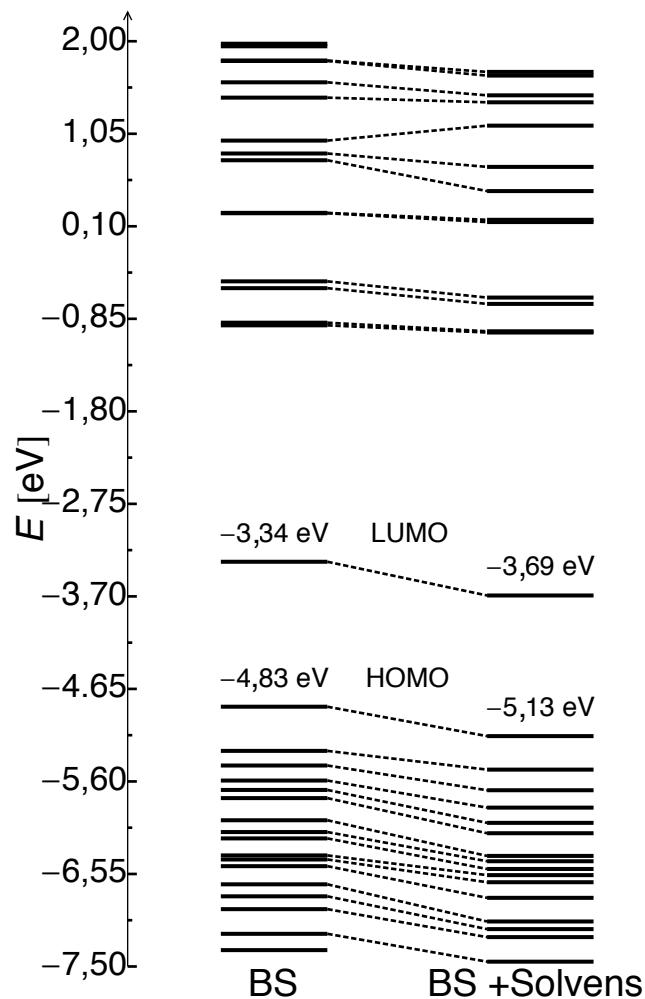


Abbildung 17: Berechnetes Termschema des BS-Zustands für Komplex 1 mit und ohne Berücksichtigung des Lösungsmittels auf die Elektronenstruktur, wobei das Vakuumniveau bei 0 eV liegt (TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ).

Aus den zu den Anregungsenergien zugehörigen Eigenvektoren und der Zusammensetzung der Grundzustandsorbitale $\phi_{i,\sigma}^0$ kann berechnet werden, wie die Ladungsdichte sich an den Atomzentren durch den Übergang ändert. Damit kann das Spektrum in unterschiedliche Bereiche unterteilt werden. In Bezug auf die Absorption gibt es zwei Bereiche: Bis 3,6 eV wird die Ladung in das LUMO und damit in den Cu,S-Kern angeregt, bei höheren Anregungsenergien wird die Ladung in die C-Atome gestreut (LUMO+1/2). Die Anregung ist komplexer und setzt sich in der Regel aus verschiedensten Molekülorbitalen zusammen. Der experimentelle Peak bei 1,75 eV entspricht der Anregungsenergie bei 1,63 eV, wobei die C- und N-Atome angeregt werden. Die Anregung bei 2,21 eV entspricht sehr gut dem Experiment und es wird hauptsächlich im Chlor angeregt, wobei auch Anregungen innerhalb der Cu-*d* Orbitale stattfinden. Dasselbe gilt für die berechnete Anregung bei 2,6 eV und 3,1 eV, wobei der erste der beiden Peaks sich im Experiment nicht finden lässt. Gegebenenfalls würden explizite Lösemittelmoleküle zu einer Unterdrückung dieses Peaks führen. Die experimentelle Schulter bei ca. 4,1 eV kann einem theoretischen Übergang zugeordnet werden ($\text{C,N} \rightarrow \text{C}$), wird aber unterschätzt und geht in der Linienbreite des experimentell bestätigten Peaks bei 4,5 eV unter. In der Rechnung tritt eine zusätzliche Absorption bei 3,7 eV auf, die eventuell bereits zu der experimentellen Schulter bei 4,1 eV gezählt werden kann. Hier findet eine Anregung der Kupferatome statt, die größtenteils in den Kohlenstoff streuen, aber auch noch teilweise in die Cu-*d*-Zustände angeregt werden. Der experimentelle Peak bei 4,5 eV wird theoretisch sehr gut beschrieben, wobei der Cu-S-Kern zusammen mit den Chlor-Liganden in den Kohlenstoff angeregt werden. Ab 5 eV ist die Aufnahmegrenze des Detektors erreicht, jedoch ist ein weiterer Peak bei 5,2 eV zu erkennen. Wie bereits geschildert, wird dieser Peak durch Aufhebung der Entartung durch das Lösemittel hervorgerufen, es handelt sich hierbei um eine Anregung an den Cl-, N- und Cu-Atomen. Die Anregungen lassen sich mithilfe der *Natural Transition Orbitals* (NTOs) [186] berechnen, indem die Dichtedifferenz des *Highest Occupied Natural Transition Orbitals* (HONTO) und *Lowest Unoccupied Natural Transition Orbitals* (LUNTO) dargestellt wird. Diese sind für die soeben diskutierten Peaks im Anhang ab Seite 102 als graphische Visualisierung der

Befunde dargestellt.

Nach dieser Analyse ist es sinnvoll, die Interpretation der ersten drei markierten Peaks im experimentellen Spektrum in [1] zu vergleichen (vgl. Abbildung 16). Die ersten beiden Peaks bei 1,75 eV und 2,2 eV werden als Liganden zu Metall-Anregungen interpretiert, dies ist wie oben besprochen korrekt, nur wird nicht nur in das Metall angeregt, sondern allgemein in die *Diamond*-Kern-Orbitale, bestehend aus Cu und S. Insbesondere bei 2,2 eV tritt Cu stärker als Elektronendonator auf. Der nächste Peak bei 3,1 eV wird als S→Cu-Anregung interpretiert. Die dazugehörige NTO-Übergangsdichte zeigt hier klar ein anderes Bild: Der Übergangscharakter ist derselbe wie bei dem vorigen Peak Cl,Cu→Cu,S.

Auch wenn nicht alle experimentellen Peaks eins zu eins theoretisch reproduziert werden können, liegen die berechneten Peaks im Rahmen des zu erwartenden Fehlerbalkens für TD-DFT mit TPSSh (etwa 0,3 eV) [182], sodass die einzelnen Anregungen atomaren Dichteänderungen zugeordnet werden können. Damit erhält man ein detailliertes Verständnis des gemessenen Spektrums und die Interpretation kann verfeinert werden.

4.2 Raman-Spektroskopie

Eine weitere spektroskopische Untersuchungsmethode zur Aufklärung von strukturellen sowie dynamischen Eigenschaften von bspw. Molekülen ist die Vibrationsspektroskopie, die sich in Infrarot- und Raman-Spektroskopie unterteilt. Anders als in der UV/Vis-Spektroskopie wechselwirkt das einstrahlende Licht nicht direkt mit dem elektronischen System, sondern mit den Atomkernen und ändert deren Schwingungszustand. Raman-Spektroskopie im Speziellen ist eine inelastische, nicht-resonante zwei-Photonen Lichtstreuung. Dabei wird monochromatisches Licht auf die Probe gestrahlt und das gestreute Licht frequenzabhängig detektiert. Untersucht wird die Energiedifferenz zwischen einestrahltem und dem gestreuten Licht, der charakteristische Raman-Shift. Tritt keine Frequenzverschiebung auf, so spricht man von Rayleigh-Streuung. Ist die gestreute Energie niedriger, so ist das Molekül in einem höheren Schwingungszustand, man hat Stokes-

Raman-Streuung. Im umgekehrten Fall, der Ausgangszustand ist energetisch höher als der Endzustand, tritt Anti-Stokes-Raman-Streuung auf. Eine ausführliche Einführung in die Schwingungsspektroskopie findet sich in den Quellen [187, 188, 189]. Die Intensität der Raman-Strahlung I_R ist proportional zu

$$I_R \propto \omega^4 I_0 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2, \quad (4.4)$$

mit I_0 der Intensität und ω der Frequenz des einstrahlenden Lasers. N ist die Anzahl, α die Polarisierbarkeit und Q die Auslenkungscoordinate der streuenden Moleküle. Ramanintensitäten treten somit auf, wenn sich die Polarisierbarkeit bei einer Schwingung zeitlich ändert. Dies ist bei symmetrischen Schwingungen der Fall. Praktisch können die Auslenkungen Q bzw. deren Normalkoordinaten q_i in einer klassischen Bewegungsgleichung über das Potential V berechnet werden:

$$\frac{d^2 q_i}{dt^2} = - \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) q_j \quad (4.5)$$

Im Rahmen der Grundzustands-DFT wird die Polarisierbarkeit statisch, frequenzunabhängig berechnet, wie in der Arbeit von Porezag et al. dargestellt [190]. Ist das anregende Laserlicht nahe einer elektronischen Anregung, ändert sich die Polarisierbarkeit stark, da die nicht-resonanten Anteile vernachlässigt werden können, man spricht in diesem Fall von Resonanz-Raman. Eine theoretische Beschreibung ist somit nur möglich, wenn die Polarisierbarkeit frequenzabhängig berechnet wird. Im Rahmen der linearen Antworttheorie und der TD-DFT (vgl. Kapitel 2.3.4) kann die Polarisierbarkeit abgeleitet werden zu [191]:

$$\alpha_{i,j}(\omega) = - \frac{2}{E} \int n_1(\vec{r}, \omega) r_j d^3 r. \quad (4.6)$$

Dabei ist E die Amplitude eines oszillierenden elektrischen Feldes und $n_{1,\sigma}$ die frequenzabhängige Dichteänderung, Glg. (2.83), hervorgerufen durch das externe Potential (siehe Seite 32). Die Gleichung für die Dichteänderung muss selbstkonsistent gelöst werden. Dies bedeutet für ein System der hier betrachteten Größe in Verbindung mit der antiferromagnetischen Kopplung und der damit einhergehenden Aufhebung der Spinentartung einen numerischen Aufwand, der bislang mit den vorhandenen Rechenkapazitäten nicht

zu bewältigen ist.

Da jedoch nur die Intensität der Ramanverschiebung von der Polarisierbarkeit abhängt, jedoch nicht die Form der Normalmoden selbst, ist eine Zuordnung des gemessenen Resonanz-Raman-Spektrums trotzdem über einen heuristischen Ansatz möglich: Die Normalmoden werden unabhängig von der Laserfrequenz mittels statischer DFT berechnet. Dabei werden zunächst alle Moden, unabhängig ob sie raman- oder infrarot-aktiv sind, berücksichtigt. Im Fall einer resonanten Anregung werden Schwingungen ange regt, deren Atomkerne an dem optischen Übergang beteiligt sind. Aus der TD-DFT UV/Vis-Analyse, Kapitel 4.1, ist die atomare Zusammensetzung der angeregten HON-TOs bekannt und man kann mithilfe einer Normalverteilung die prozentualen Anteile der Atomrümpfe an den Eigenmoden mit der orbitalen Zusammensetzung vergleichen, wobei auch der Frequenzunterschied zwischen einer gemessenen und den berechneten Moden $\omega_{\{i\}}^{\text{calc}}$ berücksichtigt wird. So lässt sich ein Ähnlichkeitswert $F(\omega_j^{\text{exp}}, \omega_i^{\text{calc}})$ zwischen der j -ten gemessenen und den theoretisch bestimmten Moden ermitteln:

$$F(\omega_j^{\text{exp}}, \omega_i^{\text{calc}}) = \Theta(|\omega_i^{\text{calc}} - \omega_j^{\text{exp}}| - 250) \Theta(I_i^{\text{R,calc}} - 1) \times \exp\left(\frac{1}{2}\left(\omega_i^{\text{calc}} - \omega_j^{\text{exp}}\right)^2\right) \exp\left(\frac{1}{2}\left(\sum_{Z(N)} \frac{|\vec{r}_{i,N}|}{\sum_{\text{atoms}} |\vec{r}_{i,N}|} - \Gamma_Z\right)^2\right). \quad (4.7)$$

Θ ist dabei die Heavisidesche-Stufenfunktion, die einerseits sicherstellt, dass die verglichenen Moden energetisch nicht zu weit auseinander liegen und andererseits gewährleistet, dass die theoretische Mode eine nicht verschwindende Ramanintensität $I_i^{\text{R,calc}}$ hat und nur symmetrische Schwingungen berücksichtigt werden. Letzteres ist notwendig, da mittels Glg. (4.5) alle, sowohl raman- als auch infrarotaktive, Moden berechnet werden. Die erste Exponentialfunktion gewichtet den Abstand zwischen gemessenen- und berechneten Ramanshifts. $\vec{r}_{i,N}$ ist die Auslenkung des N -ten Atoms bei der i -ten berechneten Anregungsmodus. Die Summe über $Z(N)$ meint dabei, dass die Auslenkungen von Atomen gleicher Sorte zusammengefasst werden, sodass man die relative Amplitude der Auslenkung einer bestimmten Atomsorte erhält. Diese wird mit Γ_Z in der zweiten Exponentialfunktion verglichen. Γ_Z ist dabei der prozentuale Anteil der Atomsorte Z

des HONTOS (vgl. Kapitel 4.1), welches durch den Raman-Laser angeregt wird. Die hier untersuchten Wellenlängen liegen bei 360 und 720 cm^{-1} . Die berechnete Mode $\omega_{i'}^{\text{calc}}$, die den höchsten Ähnlichkeitswert $\omega_{F_{\max(i)}}(\omega_j^{\text{exp}}, \omega_i^{\text{calc}})$ zu der gemessenen Mode ω_j^{exp} hat, entspricht dann der im Resonanz-Raman beobachteten Mode. Das gemessene Spektrum mit den zugeordneten Moden ist in Abbildung 18 dargestellt, wobei die zugeordneten Moden selbst im Anhang ab Seite 105 abgebildet sind.

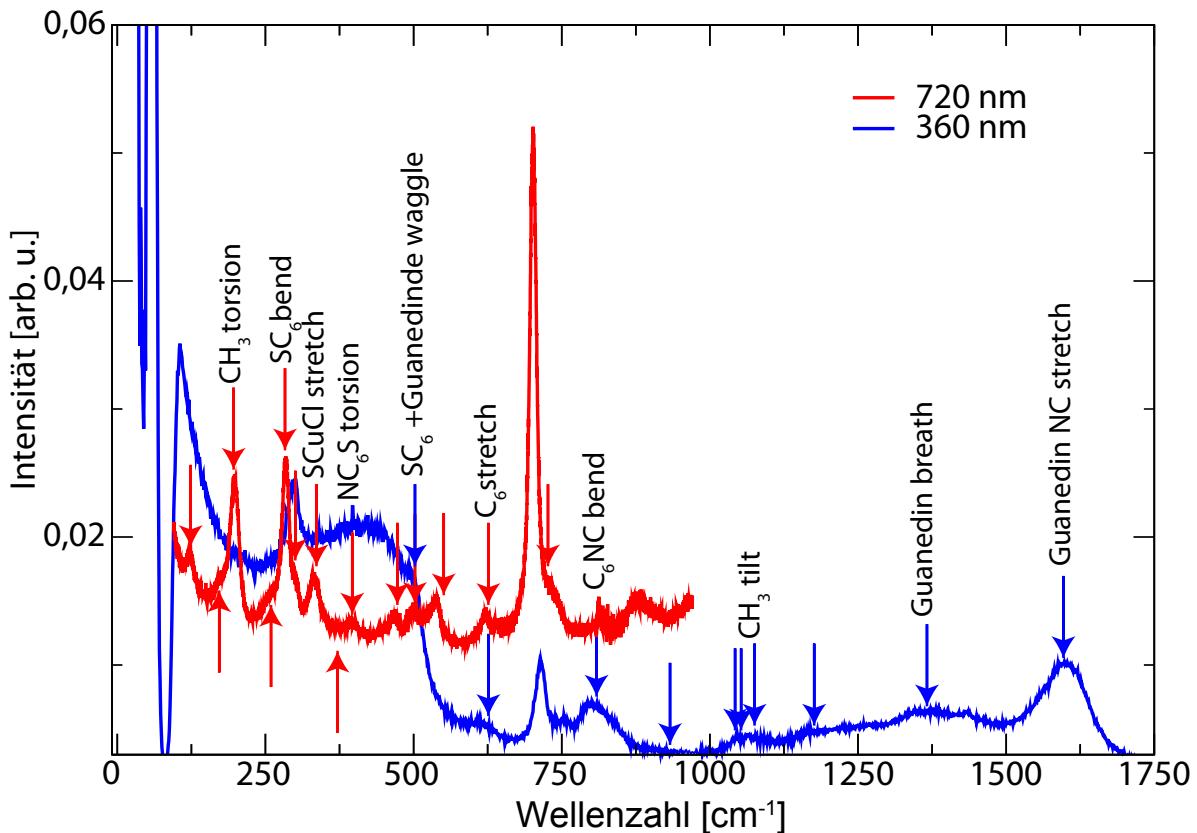


Abbildung 18: Gemessene Resonanz-Raman-Spektren für die Anregungswellenlängen 360 cm^{-1} und 720 cm^{-1} . Die Pfeile stellen die zugeordneten Moden dar, wobei den charakteristischen Moden Namen entsprechend der Schwingung beigefügt sind. Bei einer Anregung von 360 cm^{-1} treten bei 50 bis 500 cm^{-1} Signale der Küvette auf. Der scharfe Peak bei 700 cm^{-1} ist das Signal des Lösemittels.

Aufgrund ihrer hohen Masse besitzen Kupfermoden hohe Energie, sodass der Ramanshift

bei sehr niedrigen Wellenzahlen auftritt und Kupfermoden nur bis 350 cm^{-1} beobachtet werden. Da jedoch für die Laseranregung von 360 cm^{-1} das Signal bis zu 500 cm^{-1} mit dem Küvettensignal überlagert ist, lassen sich für diese Anregung keine Moden zuordnen. Für die Anregungswellenlänge von 720 cm^{-1} sieht man sehr wohl, dass die Kupferatome an den Schwingungsmoden beteiligt sind, wie bspw. bei 300 und 335 cm^{-1} . Dies gilt auch für den gesamten Kern. Durch die feste Struktur und hohe Koordination sind Kernmoden nur bei niedrigen Wellenzahlen zu beobachten. Bei höheren Signalen ab 400 cm^{-1} sind die Guanidine hauptsächlich für die Schwingungsmoden verantwortlich, wobei auch die Methylreste an den Moden beteiligt sind.

Mit dieser Methode kann zwar kein direkt vergleichbares Resonanz-Raman-Spektrum berechnet werden, den gemessenen Ramanverschiebungen kann jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit die beteiligte Mode zugeordnet werden, sodass das experimentelle Spektrum besser interpretiert werden kann. Damit trägt die Theorie mithilfe der (TD-)DFT basierten Spektren umfangreich dazu bei, die spektroskopischen Signale besser zu verstehen und zu interpretieren: Anregungen vibronischer als auch elektronischer Art können direkt zugeordnet werden.

5 Molekülderivate

*“Stars, hide your fires;
Let not light see my black and deep de-
sires.“*

William Shakespeare - Macbeth

Bisher wurde in den Kapiteln 3 und 4 methodisch der Komplex **1** analysiert und seine elektronischen, magnetischen sowie optischen Eigenschaften untersucht. Der Komplex liegt experimentell aber nicht nur mit Chlor als Liganden vor, sondern es existieren insgesamt vier Derivate des Komplexes: Der bereits behandelte Chlor-Ableger (**1**), sowie weitere Varianten mit Brom (**2**), Thiocyanat (**3**) und Thiophen-2-Carboxylat (**4**). Schematische Darstellungen sind im Anhang in Tabelle 9 auf Seite 109 abgebildet. In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse aus den vorherigen Kapiteln in Bezug auf die verschiedenen Liganden und deren Einfluss untersucht werden. Die Diskussion in den Kapiteln 3 und

4 zeigt, dass TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ die zuverlässigsten Ergebnisse liefert, sodass die hier präsentierten Ergebnisse mit dieser Funktional-Basis-Kombination berechnet worden sind.

Zunächst wird, analog zu Kapitel 3, die eindimensionale Energielandschaft in Bezug zum Cu-Cu-Abstand der Komplexe in Abbildung 19 verglichen:

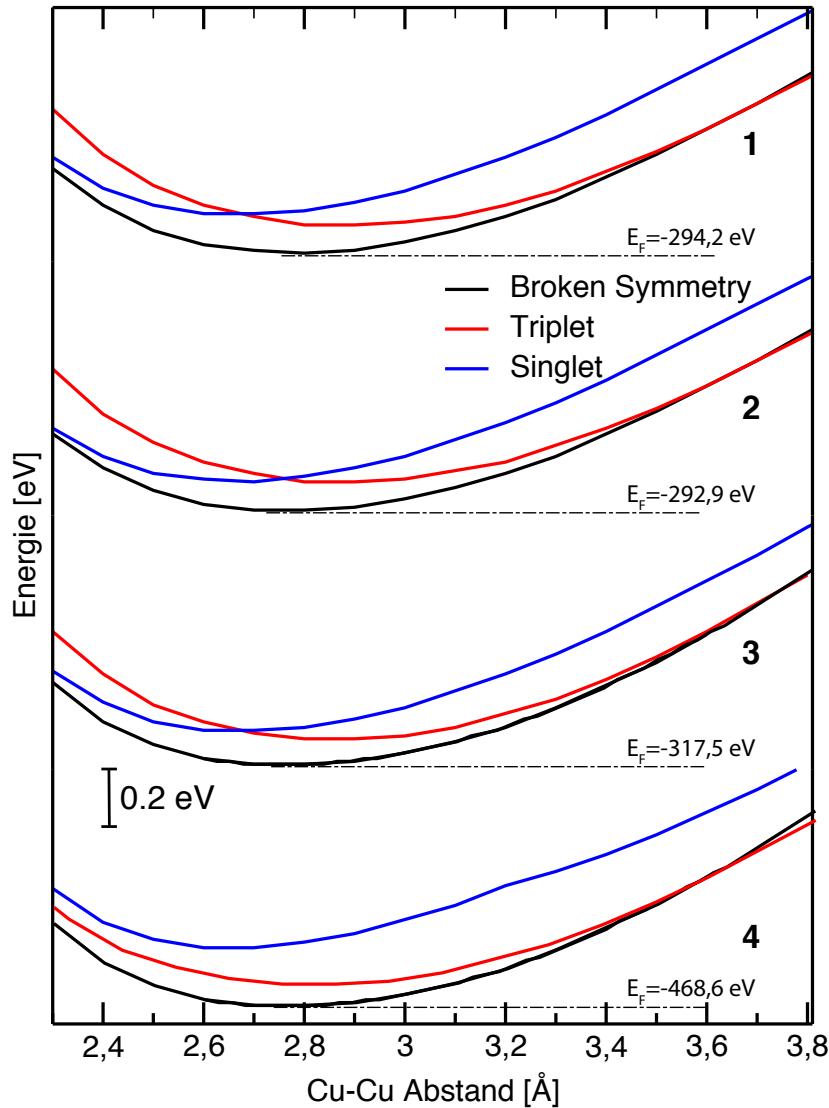


Abbildung 19: Eindimensionale PES der verschiedenen Zustände für die Komplexderivate und deren Formationsenergien E_F (TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ).

Große signifikante Unterschiede ergeben sich nicht. Der antiferromagnetische Zustand ist

unabhängig vom substituierten Liganden der Grundzustand. Auch die Minima der Zustände schieben nur minimal. Die strukturellen Parameter sind in Tabelle 12 im Anhang auf Seite 110 aufgelistet. Die Rautenform des Cu-S-Zentrums bleibt nahezu unverändert. Nur der Abstand zum substituierten Liganden verändert sich verständlicherweise in Abhängigkeit des Liganden. Dies soll anhand der Mayer-Bond-Order $B_{\text{Cu}X}^{\text{Mayer}}$ [192], welche als Maß für die Kovalenz einer Bindung angesehen werden kann, und den NBO Ladungen [170] genauer untersucht werden. Die berechneten Größen sind in Tabelle 7 aufgeführt:

Tabelle 7: Berechnete Bindungsabstände zwischen Kupfer und dem nächsten substituierten Nachbarn X der vier Derivate (in Å) sowie die NBO-Ladungen q (in e) [170] und Mayer-Bond-Order $B_{\text{Cu}X}^{\text{Mayer}}$ [192]. Alle Zustände sind mit TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ berechnet.

	Cu- X	X	q_{Cu}	q_X	$B_{\text{Cu}X}^{\text{Mayer}}$
1	2,23	Cl	0,38	-0,52	0,83
2	2,37	Br	0,33	-0,46	0,83
3	1,91	N	0,47	-0,62	0,54
4	1,96	O	0,58	-0,74	0,54

Für die Halogene (Komplex **1** und **2**) beobachtet man eine größere Bindungslänge als für Stickstoff und Sauerstoff (**3** und **4**). Dies korreliert mit dem Ladungsaustausch zwischen dem Kupfer-Atom und seinem substituierten nächsten Nachbar-Atom, wobei für kürzere Bindungen die Ladungsdifferenz zwischen beiden größer ist, was durch die für Stickstoff und Sauerstoff höheren Elektronegativität erklärt werden kann, wodurch auch von dem nächsten Kohlenstoff-Atom Ladung abgezogen wird. Die Mayer-Bond-Order $B_{\text{Cu}X}^{\text{Mayer}}$ verengt sich dabei von **1,2** zu **3,4**. Daraus lässt sich schließen, dass es sich vornehmlich um eine ionische Bindung handelt, die für eine größere Ladungsdifferenz stärker wird. Somit lassen sich die kürzeren Bindungen in den Komplexen **3** und **4** erklären.

Als Nächstes soll der Einfluss auf die magnetische Kopplung untersucht werden. Dafür

werden analog die absoluten magnetischen Momente μ_{abs} und die Kopplungskonstante $2J$ verglichen (siehe Tabelle 8). Dabei sind die Erwartungswerte für S^2 nach Formel (3.11) und die Kopplungskonstante nach (3.9) berechnet.

Tabelle 8: Berechnete Kopplungskonstante $2J$ (nach Glg. (3.9)) in cm^{-1} sowie das absolute magnetische Moment m_{abs} des Gesamtkomplexes und die Beiträge der Kupfer- und substituierten Liganden-Atome X in μ_B (vgl. Glg. (3.1)) der vier Komplexderivate. Berechnet mit TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ auf der ausrelaxierten Gleichgewichtsgeometrie.

	$2J$	m_{abs}	$m_{\text{abs}}^{\text{Cu}}$	m_{abs}^X
1	-1637	1,71	0,91	0,15
2	-1641	1,66	0,84	0,17
3	-1475	1,72	0,86	0,21
4	-1286	1,85	0,98	0,16

Alle Kopplungskonstanten bewegen sich im selben Rahmen, nur für **4** fällt die leicht kleinere Kopplung auf, was durch die geringere Energiedifferenz zwischen BS- und Triplet-Zustand erklärt werden kann (vgl. Abbildung 19). Um die unterschiedlichen magnetischen Momente zu erklären, wurden die Einzelbeiträge der Kupfer- und Liganden-Atome verglichen, da diese direkt in Wechselwirkung stehen. Die Schwankungen sind an sich sehr klein, für **4** sieht man jedoch, dass das Cu eine höhere Spinpolarisation aufweist, was dadurch erklärt werden kann, dass es mehr Ladung abgibt (vgl. Tabelle 7). Zudem weist der Komplex einen zusätzlichen Phenolring auf, der ebenfalls die Spinpolarisation leicht erhöht.

Als experimentelle Fingerprints seien auch die UV/Vis-Spektren verglichen. Um die Unterschiede herauszuarbeiten, sind dabei nur die Vakuumspektren dargestellt, ohne das Lösemittel zu berücksichtigen, siehe Abbildung 20.

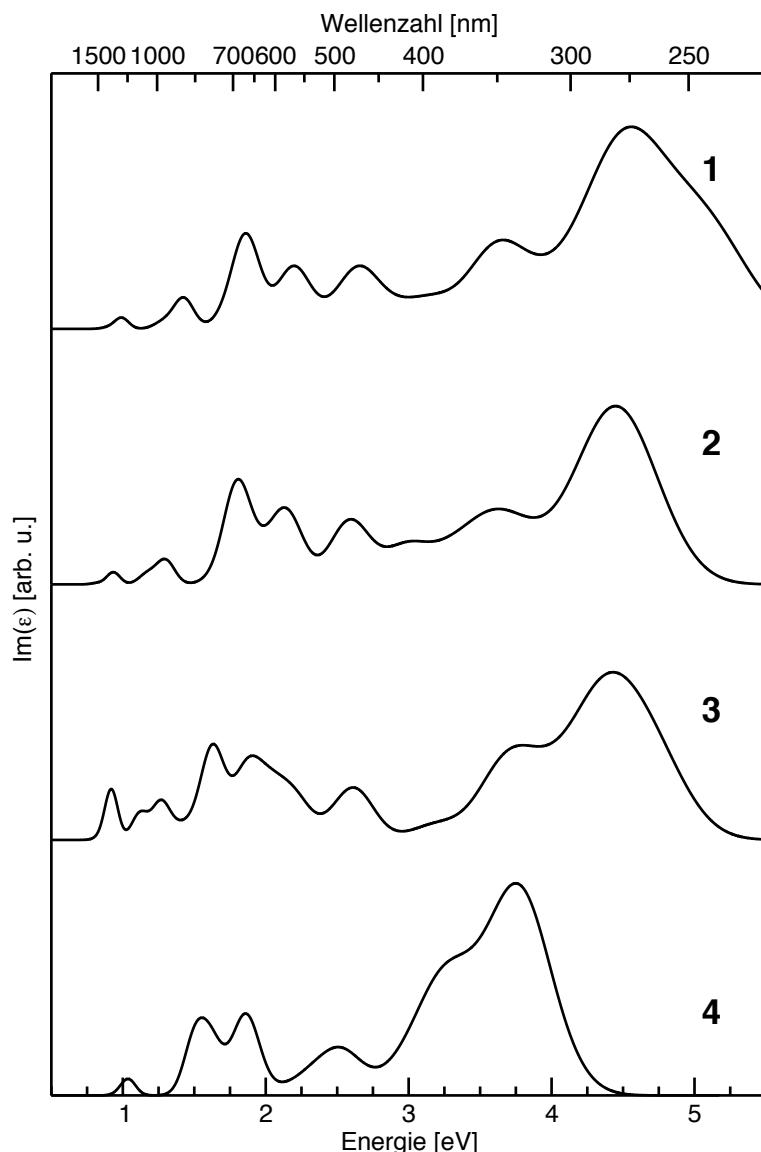


Abbildung 20: Berechnete UV/Vis-Absorptionsspektren (TD-DFT) der Komplexderivate **1** bis **4** in Gasphase (TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ).

Die Hauptcharakteristiken der Spektren bleiben unverändert und nur Details ändern sich hin zu den komplexeren Ligandensubstitutionen in den Komplexen **2** bis **4**. Verglichen mit Komplex **1** zeigt **2** als einzige nennenswerte Änderung eine zusätzliche Schulter bei 3 eV, die erhöht ist, da der Brom-Charakter verglichen mit Chlor in **1** bei diesem Übergang kleiner ist und hauptsächlich Anregungen innerhalb der Kupfer-*d*-Orbitale

stattfinden und zusätzlich in die Schwefel-Orbitale eingestrahlt wird. In der optischen Antwort von **3** geht diese Schulter wieder etwas unter und der Peak bei knapp über 2 eV spaltet etwas auf. Das Gleiche ist für den Peak bei ca. 1,3 eV beobachtbar, der bereits in Komplex **2** leicht verbreitert war. Die Peakerhöhung ist durch den zusätzlichen Schwefel im Liganden zu erklären, der als zusätzlicher Elektronendonator für die Anregung fungiert. In Komplex **4** verändert sich die Peakstruktur bis 2 eV maßgeblich. Es bildet sich ein markanter Doppelpeak bei 1,5 und 1,8 eV und die kleineren Anregungen davor verschwinden bis auf einen Peak bei 1 eV. Auch das weitere Spektrum ändert sich und es entsteht eine neue Schulter bei 3,2 eV und der Peak bei 3,7 eV ist stark erhöht. Die höheren Anregungen sind vermutlich auch intensitätsstärker, sind aber aufgrund der Größe des Systems vom numerischen Aufwand nicht mehr praktikabel berücksichtigbar. Die veränderten Peakstrukturen finden sich auch in der Zusammensetzung der HOMO- und LUMO-Orbitale wieder, die im Anhang in Tabelle 11 auf Seite 109 aufgelistet sind. Wie in den Spektren findet sich für **1** und **2** kein Unterschied. Erst für **3** sieht man, dass der Ligandenanteil und somit der Schwefel aus dem Thiocyanat-Anteil im HOMO um einen Faktor zwei höher ist. Dies findet sich in den niederenergetischen optischen Anregungen wieder. Für **4** finden sich bereits im HOMO große Anteile des Guanidin-Phenol-Ligandsysteme und anders als bei **1 - 3**, bei denen sich der substituierte Ligand zu mindestens zehn Prozent im HOMO finden lässt. Dies kann durch den zusätzlichen Phenolring erklärt werden. Dadurch treten Anregungen in das Guanidin-Phenol-System bereits bei kleineren Energien auf.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass strukturelle Änderungen am Zentrum selbst durch komplexe Ligandsysteme wie bei **4** nicht zu beobachten sind. Jedoch ist zu bemerken, dass sobald die Halogene in **1** und **2** durch größere Liganden ausgetauscht werden, sich die elektronische Struktur ändert, was sich im Spektrum durch eine andere charakteristische Peakstruktur widerspiegelt. Nichtsdestotrotz handelt es sich immer um Cu(II)-Komplexe, die keine Cu_A-Aktivität zeigen können.

6 Reduzierter Zustand

"Life is a constant struggle against the tendency to produce entropy."

Aharon Katchalsky

In den vorangegangenen Kapiteln 3 und 4 ist der Grundzustand von **1** ausführlich behandelt und spektroskopisch charakterisiert worden. Jedoch ist, wie in der Einleitung erwähnt, keine Cu_A-Funktionalität möglich, da symmetriebedingt eine gerade Elektronenzahl vorliegt. Ein funktionales Cu_A-Zentrum benötigt aber zwingenderweise ein $S = \frac{1}{2}$ -System! Es zeichnet sich dadurch aus, dass es schnell zwischen dem gemischtvalenten (1,5-1,5)-Zustand und dem reduzierten (I)-Zustand schalten kann. Dafür weist die PES zwei Minima auf, um den Elektronentransfer zu begünstigen, wie in der Arbeit von Gorelsky dargestellt [138]. Um ein Open-Shell-System zu erhalten, also einen gemischtvalenten Zustand, muss durch unterschiedliche Liganden die C_2 -Symmetrie gebrochen oder aber ein geladener Komplex angenommen werden. In diesem Kapitel wollen wir als abschließende Untersuchung

auf theoretischem Wege analysieren, was passiert, wenn wir den Komplex negativ laden und damit einen gemischtvalenten Komplex erzeugen. In der Natur weist das Cu_A-Zentrum eine flache Geometrie auf. Für den hier behandelten Komplex würde das bedeuten, dass man eine inversionssymmetrische Struktur C_i annehmen würde, wie in Abbildung 21 dargestellt, um einen flachen Diamond-Kern zu erhalten. Daher werden im Folgenden beide Symmetrievarianten C_2 und C_i untersucht. Um den potentiellen Übergang zwischen der gemischtvalenten Cu(1,5)- zur weiter reduzierten Cu(I)-Spezies zu untersuchen, wird der zweifach negativ gelade-

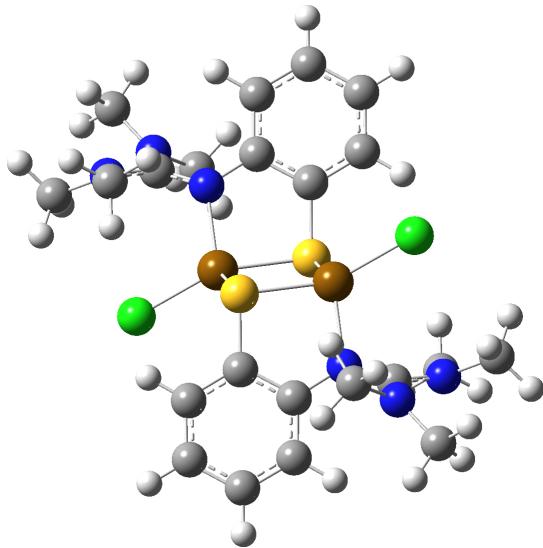


Abbildung 21: Darstellung des ausrelaxierten Inversionssymmetrischen BS-Zustands von **1** (TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ)

ne Cu(I)-Komplex ebenfalls berechnet. Die nachfolgenden Rechnungen sind alle mit TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ durchgeführt, da dies die besten Ergebnisse liefert, wie in Kapitel 3 ausführlich dargelegt wurde. Zunächst wollen wir die strukturellen Änderungen diskutieren. Die Kerngrößen sind in Tabelle 9 zusammengetragen:

Tabelle 9: Berechnete Strukturparameter (Bindungslängen in Å, Winkel in Grad) sowie das absolute magnetische Moment m_{abs} in μ_B (vgl. Glg. (3.1)) der neutralen ($q = 0$) sowie der reduzierten Spezies ($q = -1, -2$) jeweils in C_2 - und C_i -Symmetrie. Alle Zustände sind mit TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ berechnet, wobei für $q = 0$ ein closed-shell-Singlet angenommen wurde.

	Cu-Cu	S-S	Cu-Cl	Cu-S	Cu-S	$\angle(\text{Cu-S-Cu})$	$\angle(\text{S-Cu-S})$	m_{abs}
$C_2, q = 0$	2,78	3,27	2,23	2,28	2,35	73,86	90,08	1,71
$C_2, q = -1$	2,69	3,51	2,28	2,31	2,38	70,10	97,21	1,22
$C_2, q = -2$	2,53	4,05	2,36	2,38	2,42	63,56	114,93	0
$C_i, q = 0$	3,13	3,31	2,26	2,26	2,33	87,77	92,23	1,53
$C_i, q = -1$	2,82	3,70	2,26	2,29	2,36	74,76	105,24	1,22
$C_i, q = -2$	2,54	4,06	2,34	2,36	2,43	64,06	115,94	0

In beiden Fällen zieht die Raute sich entlang des Cu-Cu-Abstandes zusammen und der S-Cu-S-Öffnungswinkel wird entsprechend größer. Dieser Effekt ist für den inversionssymmetrischen Zustand stärker ausgeprägter als im experimentell vorhandenen C_2 -Molekül. Es bleibt festzuhalten, dass für beide Fälle der Cu-Cu-Abstand verringert wird, was für ein Cu_A-ähnliches Molekül zu erwarten ist. Das absolute magnetische Moment nimmt unter der Symmetrieveränderung ab. Für die einfach reduzierten Zustände ist zu beachten, dass hier bei beiden ein ungepaartes Elektron vorliegt, welches ein totales magnetisches Moment von $m_{\text{tot}} = 0.99 \mu_B$ verursacht (Gesamtspin $S = \frac{1}{2}$). Die übrigen $0.22 \mu_B$, die im absoluten magnetischen Moment auftreten, sind dabei induzierte Spindichten. Für beide Symmetrien sind die Spindichten im Anhang auf Seite 111 dargestellt. Reduziert man beide Symmetrien weiter, setzt sich der Trend der Verzerrung der Rautenform fort, wobei sich die Kerngeometrien zwischen den beiden Symmetrien kaum noch

unterscheiden. An dieser Stelle muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass der inversionssymmetrische Zustand im neutralen Zustand 388 meV energetisch ungünstiger ist als der C_2 -Grundzustand. Im gemischtvalenten-Zustand reduziert sich die Energiedifferenz zwar auf 233 meV, die C_i -Spezies bleibt jedoch ein metastabiles Nebenminimum. Um die Tauglichkeit als Cu_A-Modell weiter zu untersuchen, betrachten wir die eindimensionale PES, dargestellt in Abbildung 22 .

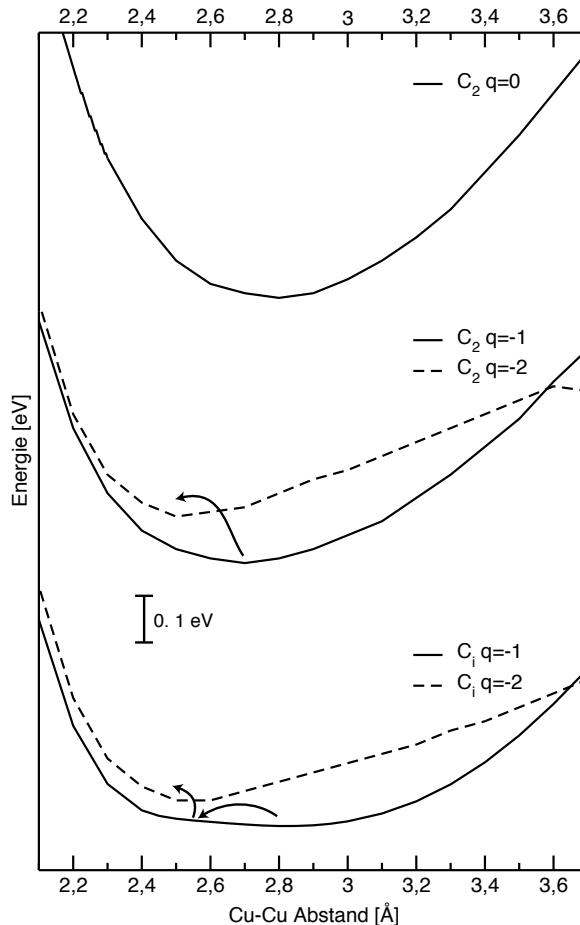


Abbildung 22: Eindimensionale PES des reduzierten ($q = -1, -2$) Moleküls **1** in Abhängigkeit des Cu-Cu-Abstandes für C_2 - und C_i -Symmetrie, verglichen mit dem neutralen C_2 -Zustand (TPSSh/cc-pVDZ). Für $q = -2$ wurde ein closed-shell-Singlet angenommen. Die energetischen Abstände der Kurven zueinander sind willkürlich und dienen der Darstellung.

Man sieht, dass für die C_2 -Symmetrie sowohl der neutrale als auch der gemischtvalente Zustand eine sehr steile PES um das Minimum zeigen. Eine Änderung des Cu-Cu-Abstandes, der für eine Reduktion nötig ist, ist daher nur mit einem sehr hohen Energieaufwand möglich. Der Abfall der PES für die zweifach reduzierte C_2 -Spezies ab 3,6 Å ist dadurch zu erklären, dass durch den großen Cu-Cu-Abstand die Spannung in dem Molekül zu groß wird und ab 3,6 Å ein Energiegewinn durch Dissoziation stattfindet. Liegt das Molekül im gemischtvalenten Zustand in C_i -Symmetrie vor, so sieht die Energetik anders aus: Die Potentialkurve hat zwar keine zwei Minima, weist jedoch zur nächsten Cu(I)-Reduktionsstufe eine sehr flache Energiekurve auf, sodass eine Reduktion über den Cu-Cu-Abstand keine große energetische Barriere darstellt, wie es durch die Pfeile in Abbildung 22 angedeutet ist. Dies signalisiert bereits eine mögliche Funktionalität als Cu_A-Modell. Darauf hinaus soll aber auch das optische Spektrum verglichen werden, um weitere Indizien zu sammeln. Für den Komplex **1** sind die Spektren der gemischtvalenten Cu-Spezies für beide Symmetrien und vergleichsweise noch einmal für den Cu(II)-Komplex in Abbildung 23 aufgetragen.

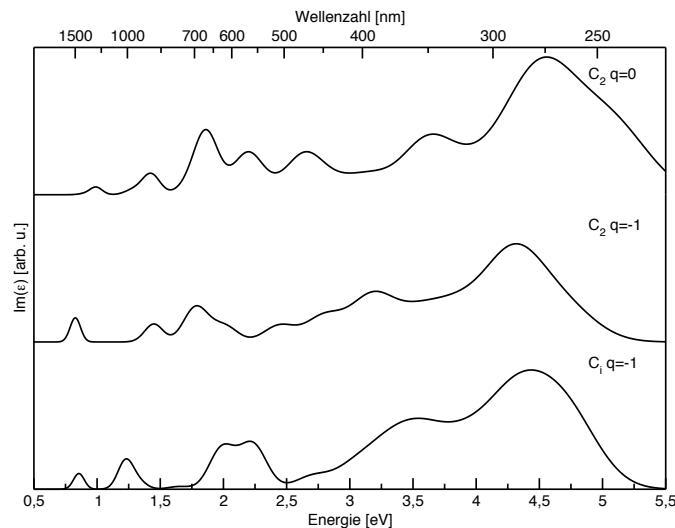


Abbildung 23: Berechnetes UV/Vis-Absorptionsspektrum (TD-DFT) des reduzierten ($q = -1, -2$) Moleküls **1** für C_2 - und C_i -Symmetrie, verglichen mit dem neutralen C_2 -Zustand (TPSSh/cc-pVDZ).

Vergleicht man die C_2 -Spektren, so fällt auf, dass die Reduktion des Moleküls zu einer Rotverschiebung des Spektrums führt und der Peak bei 2,5 eV sich zu einem sehr breiten Doppelpeak aufweitet. Die zusätzliche Änderung zur Inversionssymmetrie bewirkt, dass die Peaks bei 2,5 eV stark an Intensität verlieren und sich ein ausgeprägter, alleinstehender Doppelpeak bei 2 eV und 2,25 eV ausbildet. Anders als in der Cu(II)-Spezies tragen die beiden Spinkanäle nicht gleichartig zu den optischen Übergängen bei: Der α -Spinkanal mit einem Elektron mehr ist erst an optischen Übergängen ab 2,88 eV beteiligt, da $E_{\text{gap}}^{\alpha} = 3,36 \text{ eV} > E_{\text{gap}}^{\beta} = 1,37 \text{ eV}$.

Experimentelle Absorptionsmessungen finden für Cu_A aus *Thermus thermophilus* eine Hauptabsorptionsbande bei etwa 2,48 eV bestehend aus einem engen Doppelpeak und zwei schwächeren Absorptionsbanden bei jeweils 3,41 eV und 1,55 eV [138]. Diese Charakteristika lassen sich in der Form in Abbildung 23 nur im Spektrum der C_i -Spezies finden. Die beiden ersten Peaks sind zwar um etwa 0,3 eV bis 0,4 eV rotverschoben und der erwartete Peak bei 3,4 eV lässt sich bei 3,5 eV finden und liegt stark verbreitert vor. Die Unterschiede lassen sich leicht über die unterschiedliche Ligandenmatrix, in die das Cu_A -Zentrum eingebaut ist, erklären und sind nicht weiter verwunderlich. Der Peak bei 1,25 eV sowie der Doppelpeak bei 2 eV bzw. 2,2 eV ist ein Cl, Cu Übergang in den S, Cu-Kern, wobei der Chlor-Ausgangscharakter steigt. Der sehr breite Peak bei 3,5 eV setzt sich aus zwei Anregungen bei 3,23 eV und bei 3,49 eV zusammen, wobei hier die unterschiedlichen Spinkanäle eine große Rolle spielen. Der erste Übergang der beiden ist ein reiner β -Spin-Übergang, wie die vorherigen Peaks des Spektrums. Es handelt sich um eine Streuung von Cl, Cu, S nach Cu, S. Der Übergang innerhalb der S- p -Orbitale tritt zusätzlich auf und Chlor als Elektronendonator ist nur noch marginal beteiligt. Es ist demnach hauptsächlich eine Anregung innerhalb der Cu- und S-Orbitale des Zentrums. Der zweite Anteil des Peaks ist hauptsächlich durch die α -Elektronen bestimmt, die vom S-Cu-Kern in den Kohlenstoff angeregt werden und somit eine Kern-Liganden-Anregung. Anders als beim neutralen Cu(II)-Kern, treten diese Anregungen hier durch das zusätzliche Elektron viel früher auf. Festzuhalten bleibt die große Ähnlichkeit des Spektrums der gemischtvalenten C_i -Spezies mit der Cu_A charakteristischen Peakstruktur des Ab-

sorptionsspektrums, wie es in *Thermus thermophilus* oder aber auch in *Pseudomonas stutzeri* zur N₂O-Reduktion gefunden wird (vgl. [138] bzw. [31]).

Einerseits zum Verständnis der optischen Übergänge, andererseits auch zum Vergleich analysieren wir erneut die atomare Zusammensetzung des HOMO- und LUMO-Niveaus. Die Werte sind tabellarisch im Anhang auf Seite 111 zu finden. Durch das zusätzliche α -Elektron sind die beiden Spinkanäle nicht mehr symmetrisch und eine differenziertere Betrachtung ist notwendig: Analog zum neutralen Komplex in C_2 -Symmetrie sind das HOMO- und LUMO-Niveau für den β -Spin durch Kupfer- und Schwefel-Beiträge beschrieben, jedoch ist sowohl im HOMO als auch im LUMO der Kupferanteil größer (48% und 49%) als der Schwefelanteil (33% und 32%) und bleiben konstant. Dies resultiert in den beobachteten niederenergetischen Kern-Kern-Übergängen. Im α -Spinkanal sind die zum β -HOMO/LUMO-Niveau gehörenden Energieniveaus beide besetzt, wobei der Cu-Anteil hier nicht gleich ist, sondern von 47% auf 30% abnimmt und der S-Anteil nahezu konstant um 37% liegt. Das α -LUMO ist das nächst höhere Niveau und ist wie beim neutralen C_2 -Grundzustand 96% aus den Guanidin-Phenol-Orbitalen zusammengesetzt (vgl. Abbildung 14, Seite 63). Das zusätzliche Elektron führt somit dazu, dass die Kern-Liganden-Übergänge bereits bei viel niedrigeren Energien als im neutralen Zustand auftreten.

Sowohl energetisch als auch optisch weist die gemischtvalente Spezies **1** in C_i -Symmetrie dieselben Charakteristika wie das in der Natur beobachtete Cu_A-Zentrum auf. Die flache Geometrie des aktiven Zentrums ist also essentiell für die elektronischen Eigenschaften und die damit verbundene flache Energiefläche, welche in der Natur ein Doppelmuldenpotential aufweist. Von einer biomimetischen Funktion kann aber bereits ausgegangen werden. Es bleibt jedoch an dieser Stelle offen, ob eine solche reduzierte Spezies mit diesem Ligandensystem stabil synthetisiert werden kann und der gemischtvalente C_i -Komplex ist vorerst leider nur als Gedankenexperiment zu verstehen.

Mephistopheles zum Scholaren:

„So wird's Euch an der Weisheit Brüsten

Mit jedem Tage mehr gelüsten.“

Goehte - Faus I

In der vorliegenden Arbeit sind ein zweikerniger Thiolatverbrückter Cu(II)-Komplex (**1**) und verschiedene Derivate des selbigen theoretisch mittels der DFT behandelt worden. Motivierend soll der Komplex als biomimetisches Cu_A-Modell dienen, wobei jedoch bereits die Oxidationsstufe im Gegensatz zum benötigten gemischtvalenten Zustand eine Funktionalität des Komplexes ausschließt. Zunächst sind methodische Studien vergleichend zum Experiment gemacht worden, um die Anwendbarkeit der verschiedenen Näherungen zu gewährleisten. Mit diesen Ergebnissen sind experimentell vergleichbare physikalische Größen berechnet und diese mithilfe der Theorie interpretiert worden. Diese Resultate können unterstützend zu experimentellen Daten zum Verständnis des Komplexes beitragen.

Der Grundzustand des Komplexes ist antiferromagnetisch mit einem nicht verschwindenden absoluten magnetischen Moment gekoppelt. Dies ist unabhängig vom Basissatz und XC-Funktional, solange über eine hinreichende Entfernung eine Austauschwechselwirkung gewährleistet werden kann. Ein zweites, für die Synthese relevantes, metastabiles Minimum ist identifiziert worden und der Reaktionspfad samt Energiebarriere (0,4 eV) bestimmt. Auf methodischer Seite ist gezeigt worden, dass zwischen einer Ebenen-Wellen-Basis und einer lokalisierten Basis keine wesentlichen Unterschiede bestehen, jedoch für das isolierte Molekül eine lokalisierte Basis von Vorteil ist, da dies immense numerische Vorteile bringt. Zur akkurate Beschreibung der Geometrie ist es wichtig, die antiferromagnetische Kopplung gut zu beschreiben. Es ist gezeigt worden, dass hierfür Hybrid-Funktionale notwendig sind, diese aber unzureichend für die strukturelle Beschreibung sind und theoretisch anspruchsvollere Funktionale, Meta-Hybdrif-Funktionale, benötigt werden. Das TPSSh-Funktional [73, 74, 193] zeigt hier die besten Ergebnisse. Zusätzlich ist die Hinzunahme von Dispersionskorrekturen wichtig, wobei die neueste Korrektur von Grimme mit Becke-Johnson-Dämpfung [136] die Bindungslängen

und Winkel so verbessert, dass zwischen Experiment und Theorie kaum eine Diskrepanz zu finden ist. Vergleichsweise sind Berechnungen mit ebenen Wellen in der kristallinen Phase durchgeführt. Es ist deutlich, dass sich hier die Dispersionswirkung ausmittelt und keinen großen Effekt mehr hat, ansonsten unterscheiden sich Kristall und Gasphase strukturell nicht.

Die antiferromagnetische Kopplung auftretend im Broken Symmetrie-Grundzustand ist umfangreich untersucht und charakterisiert worden. Das absolute magnetische Moment wurde zu $m_{\text{abs}} = 1,7 \mu_{\text{B}}$ bestimmt. Es zeigt sich, dass der Anteil des exakten Austauschs des Funktionalen die treibende Kraft für die antiferromagnetische Kopplung ist. Je stärker die Austauschwirkung, desto stärker ist die antiferromagnetische Kopplung. Auch relativistische, nicht-kollineare Spineinflüsse wurden in der zero first order-Approximation (ZORA) [159] untersucht. Es zeigt sich, dass in der Gasphase keine nicht-kollinearen Spins auftreten und auch Spin-Bahn-Kopplungseffekte vernachlässigbar sind. Darüber hinaus besitzen die magnetischen Momente keine Vorzugsrichtung und sind energetisch entartet. Weiterhin ist die Kopplungskonstante J berechnet worden. Dafür sind verschiedene Näherungen für $\langle S^2 \rangle$ untersucht und ein Zusammenhang zwischen $\langle S^2 \rangle$ und m_{abs} hergestellt worden. Zusätzlich ist das HOMO als magnetisches Orbital charakterisiert und trägt maßgeblich zur Spin-Kopplung bei. Der experimentelle Befund, dass $|2J|_1 > |2J|_2$, konnte nur in der ausrelaxierten, kristallinen Phase reproduziert werden. Die Fernordnung ist für die magnetischen Eigenschaften also durchaus relevant, was auf die größere Einheitszelle zurückgeführt werden kann, wodurch zusätzliche Kopplungen entstehen.

Eine detaillierte Ladungsanalyse ist durchgeführt worden, um die Oxidationszahlen mit der berechneten Realladung zu korrelieren. Dafür wurden Kupfer-Chlorid-Salze in den Oxidationsstufen I und II analysiert. Es ist ersichtlich, dass die kleine positive Ladung am Kupfer ($q = +0,41 \text{ e}$) für einen Kupferkomplex durchaus zu keinem Widerspruch mit der Oxidationsstufe II führt: Die Besetzung der Projektion der d -Elektronen am Kupfer stimmt gut mit denen des $\text{Cu}(\text{II})\text{Cl}_2$ überein. Als abschließende Charakterisierung ist die orbitale Zusammensetzung des HOMO- und LUMO-Niveaus in Abhängigkeit des

Austausch-Korrelations-Funktional analysiert worden. Es zeigt sich, dass beide Energieniveaus hauptsächlich von Cu-*d* und S-*p*-Anteilen dominiert werden. Der Schwefelanteil bleibt dabei konstant, unabhängig der Modellierung der XC-Wechselwirkung. Der Kupferanteil hingegen ist stark von der Stärke der antiferromagnetischen Kopplung abhängig und damit auch vom Funktional: Mit steigender Kopplung schiebt das Kupfer vom HOMO ins LUMO. Des Weiteren hängt auch die Bandlücke E_g von der antiferromagnetischen Kopplung ab und vergrößert sich mit selbiger. Mit TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ wurde das HOMO-LUMO-gap zu $E_g = 1,5$ eV bestimmt.

Nachdem der Grundzustand hinreichend physikalisch als auch methodisch untersucht ist, sind die spektralen Eigenschaften, speziell das UV/Vis Absorptions- und Resonanz-Raman-Spektrum theoretisch bestimmt und experimentell verglichen worden. Das UV/Vis-Spektrum ist im Rahmen der TD-DFT mit der Cassida Gleichung (2.85) bestimmt worden. Es zeigt sich, dass für eine Reproduktion der experimentellen Anregungen das Lösemittel mittels eines polarisierbaren Kontinuum-Modells [184, 185] theoretisch berücksichtigt werden muss: Es sorgt für eine Verschiebung der Bänder zueinander sowie die Aufspaltung einiger sonst energetisch entarteter Niveaus, was zu zusätzlichen Peaks im ultravioletten Bereich führt. Mithilfe einer Orbital- und NTO-Analyse können die berechneten Peaks elektronischen Anregungen zugeordnet und optisch visualisiert werden. Damit kann das experimentelle Spektrum sehr genau reproduziert und auch auf elektronischer Ebene verstanden werden. Für das Resonanz-Raman-Spektrum ist eine heuristische Formel entwickelt worden, mit der sich die berechneten Normalmoden den experimentell bestimmten Peaks zuordnen lassen. Man findet, dass Cu-Schwingungen nur bei niedrigen Raman-Shifts bis 350 cm^{-1} auftreten. Bei den höheren Moden ab 400 cm^{-1} sind die Guanidine und Phenylringe an den Schwingungsmoden beteiligt. Damit ist zwar kein direkt vergleichbares Spektrum mit vergleichbaren Intensitäten berechnet worden, jedoch lässt sich mittels der Zuordnung eine Interpretation der resonant angeregten Vibrationsmoden ermöglichen.

Mit den erprobten Näherungen sind drei weitere Ligandsysteme anstelle des Chlors substituiert (**2**: Brom, **3**: Thiocyanat und **4**: Thiophen-2-Carboxylat) und untersucht

worden. Bei allen Systemen ändert sich die Energielandschaft qualitativ nicht, der BS-Zustand bleibt der stabile Grundzustand. Strukturell wirken sich die unterschiedlichen Liganden nur auf die Bindung zwischen Kupfer und dem nächsten Ligandenatom aus. Diese Bindungsunterschiede konnten auf eine unterschiedliche starke ionische Bindung zurückgeführt werden, hervorgerufen durch die unterschiedliche Elektronegativität der Liganden-Nachbaratome. Werden die Halogene durch komplexere Ligandensysteme ersetzt, ändert sich die elektronische Struktur, was zu einer Änderung des Absorptionsspektrums führt. Für **3** erhöht sich der Schwefelanteil im HOMO, was zu einer Peakauflösung im niederenergetischen Bereich bis 2,5 eV führt. Bei **4** ist das LUMO zusätzlich durch den zweiten Phenolring geprägt, was schon bei niedrigen Anregungsenergien zu Ladungsverschiebungen vom Kern zu den Guanidin-Phenol-Liganden führt. Jedoch bildet keiner der synthetisierten Liganden ein biomimetisches, gemischtvalentes, aktives Zentrum, da die symmetrische Anordnung im neutralen Zustand Cu(II)-Komplexe bildet.

Um ein redoxaktives, gemischtvalentes Zentrum zu simulieren, wird ein reduzierter Komplex **1** mit einem zusätzlichen Elektron vorgeschlagen. Dieser wird sowohl in der synthetisierten C_2 - als auch in der Natur beobachteten $Cu_A - C_i$ -Symmetrie untersucht. Für beide Fälle bewirkt die Reduktion eine Verringerung des Cu-Cu-Abstandes von 2,78 Å auf 2,69 Å (C_2) bzw. 3,13 Å auf 2,82 Å (C_i). Der C_i -Zustand ist nur ein metastabiles Minimum auf einer weiteren Energiehyperfläche. Im Gegenzug zeigt er eine sehr flache Energiekurve in Bezug auf den Cu-Cu-Abstand, was eine weitere Reduktion energetisch begünstigt. Damit weist er zwar kein Cu_A -typisch Doppelmuldenpotential auf, begünstigt aber dennoch die weitere Reduktion. Darüber hinaus zeigt das optische Spektrum die experimentell bestätigten Cu_A -Merkmale auf [138, 31]: Ein ausgeprägter Doppelpeak um 2,1 eV und jeweils zwei benachbarte Anregungssignale bei 1,25 und 3,5 eV. Die veränderte Peakstruktur hängt mit dem zusätzlichen Elektron zusammen, sodass bei bereits niedrigen Anregungsenergien ab 2,88 eV Anregungen in die Guanidin-Phenol-Liganden stattfinden können. Damit ist der reduzierte, gemischtvalente Komplex **1** ein, sofern synthetisch realisierbar, vielversprechender Kandidat auf einen biomimetischen

Cu_A -Komplex mit einem aktiven Zentrum.

8 Ausblick

"Were I to await perfection, my book would never be finished."

History of Chinese Writing - Tai T'ung, 13th century

Trotz oder aber gerade wegen der hier vorgelegten Studien zu den zweikernigen Cu(II)-Komplexen ergeben sich viele weitere interessante Fragestellungen, die es wert sind, untersucht zu werden.

Zum einen ließen sich die relativistischen Rechnungen auf die kristalline Phase ausdehnen. Auch wenn in der Gasphase die Richtung der magnetischen Momente entartet ist, so muss dies im Festkörper aufgrund der Nachbarwechselwirkungen und zusätzlichen Austauschkopplungen nicht mehr der Fall sein und es bildet sich eine Vorzugsrichtung aus, die sich bestimmen ließe. Experimentell könnte man diese mithilfe der linearen magnetischen Röntgendiffraktion-Spektroskopie nachweisen und die Richtung verifizieren [194]. Zum anderen wäre es erstrebenswert, den Kristall mit theoretisch fortgeschrittenen XC-Funktionalen, allen voran TPSSh zu rechnen, um die Struktur und damit auch die Kopplungskonstante $2J$ genauer bestimmen zu können. Aus chemischer Sicht wäre außerdem eine CDA (Charge Decomposition Analyse) interessant [195, 196]. Damit ließe sich feststellen, wie die einzelnen Ligandenfragmente sich zusammenfügen und in wieweit sie an Ladungstransfers, die zur chemischen Bindung beitragen, beteiligt wären. Zwar ist in dieser Arbeit der Ladungszustand des Kupfers ausgiebig untersucht worden, es wäre dennoch interessant, das Röntgenabsorptionsspektrum theoretisch zu bestimmen, um den gemessenen Prepeak (vgl. [1]) zu verifizieren und ihn mittels der Zustandsdichte den beteiligten Orbitalen zuzuordnen. Mit der Methode von Taillefumier et al. lassen sich solche theoretische Berechnungen in einer ebenen Wellen-Basis sowohl für den Festkörper als auch den Kristall machen [197]. Eine weitere Möglichkeit, die Komplexe spektroskopisch genauer zu verstehen, wäre es, die Resonanz-Raman-Analyse zu verfeinern und die frequenzabhängige Polarisierbarkeit (4.6) im Rahmen der TD-DFT zu bestimmen. Es gibt zwar bereits Programmpakete, die dies anbieten, wie bspw. ADF

[90], jedoch fehlen die Implementierungen für die Spinpolarisation und höhere Funktionale wie (Meta-)Hybrid-Funktionale, sodass hier noch grundlegende Entwicklungsarbeit geleistet werden muss.

Für **1** konnte experimentell bei verschiedenen Lösemitteln elektrochemisch keine Reduktion bis -2 V gefunden werden [1]. Dieser Umstand ließe sich ebenfalls theoretisch untersuchen, indem man die Redoxpotentiale $E^0(\mathbf{A})$ für einen Komplex \mathbf{A} mit dem Born-Haber-Zyklus ausrechnet (vgl. [198, 199]) und damit der Umladung sowie dem beteiligten Lösemittel Rechnung trägt:

$$E^0(\mathbf{A}) = \frac{1}{F} (\Delta G_{\text{GP}}^{\text{EA}}(\mathbf{A}) - \Delta G_{\text{sol}}(\mathbf{A}) - \Delta G_{\text{sol}}(e^-) - \Delta G_{\text{sol}}(\mathbf{A}^-)), \quad (8.1)$$

mit F der Faradaykonstanten, $\Delta G_{\text{GP}}^{\text{EA}}(\mathbf{A})$ der Änderung der freien Energie, für den Übergang $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}^-$ in der Gasphase und $\Delta G_{\text{sol}}(x)$ ist die Änderung der freien Energie, die sich zwischen x in der Gasphase und Lösemittel ergibt. Der Elektronenterm hebt sich raus, wenn das Redoxpotential auf eine Referenzkathode (bspw. Silber) bestimmt wird und beide Redoxpotentiale voneinander subtrahiert werden.

Insbesondere für den gemischtvalenten C_i -Zustand wäre das Redoxpotential interessant, da man, um eine Cu_A -Funktionalität zu erhalten, ein geringes Reduktionsmittel erwarten würde. Um die Ähnlichkeit zu Cu_A zu untermauern, ließe sich das EPR Spektrum aus dem g-Tensor rekonstruieren, was ebenfalls in einer PW-Basis in dem Programm paket Quantum Espresso implementiert ist [200, 201, 202]. Cu_A hat eine sehr charakteristische schmale siebenfache Hyperfeinaufspaltung mit dem Intensitätsverhältnis von 1:2:3:4:3:2:1, das um einen g-Wert von 2,18 zentriert ist [203]. Möglicherweise weist der $\text{Cu}(1,5)\text{-Cu}(1,5)\text{-}C_i$ -Komplex diese Aufspaltung ebenfalls auf.

Zur Unterstützung der Synthese könnte man, analog zum metastabilen Zustand **1***, die Energiebarriere und den dazugehörigen Pfad berechnen, der zwischen dem C_2 und der C_i - $\text{Cu}(\text{II})$ Spezies liegt. Dadurch ließe sich eventuell eine Anregung des $\text{Cu}(\text{II})\text{-}C_i$ -Zustandes bestimmen, sodass diese dann stabil reduziert werden kann, um so einen aktiven, biomimetischen Cu_A -Modellkomplex zu erschaffen.

Letztendlich, nachdem in dieser Arbeit ausgiebig die Grundzustandseigenschaften behandelt worden sind, bildet dies die Grundlage um angeregte Zustände zu berechnen,

die über verschiedene Methoden, bspw. optisch, angeregt werden können. Mittels der TD-DFT könnten nun auch die Lebensdauern sowie ihre Zerfallskaskaden in den Grundzustand berechnet werden. Auch die strukturellen Änderungen des Komplexes könnten auf diese Art für Anregungen ermittelt werden, was für gepumpte Messungen relevant wäre. Insbesondere die dynamische Reduktion des gemischtvalenten C_i -Komplexes ist als potentielles Cu_A-Modell von großem Interesse.

Damit ist diese Arbeit ebenso als Fundament zu verstehen, auf welchem viele weitere Arbeiten zu spannenden Fragestellungen aufbauen können, die für die bioanorganische Community von Interesse sind.

9 Anhang

Reaktionspfad zwischen **1*** und **1**:

*"I used to jog but the ice
cubes kept falling out of
my glass."*

Dave Lee Roth of Van Halen - 1979

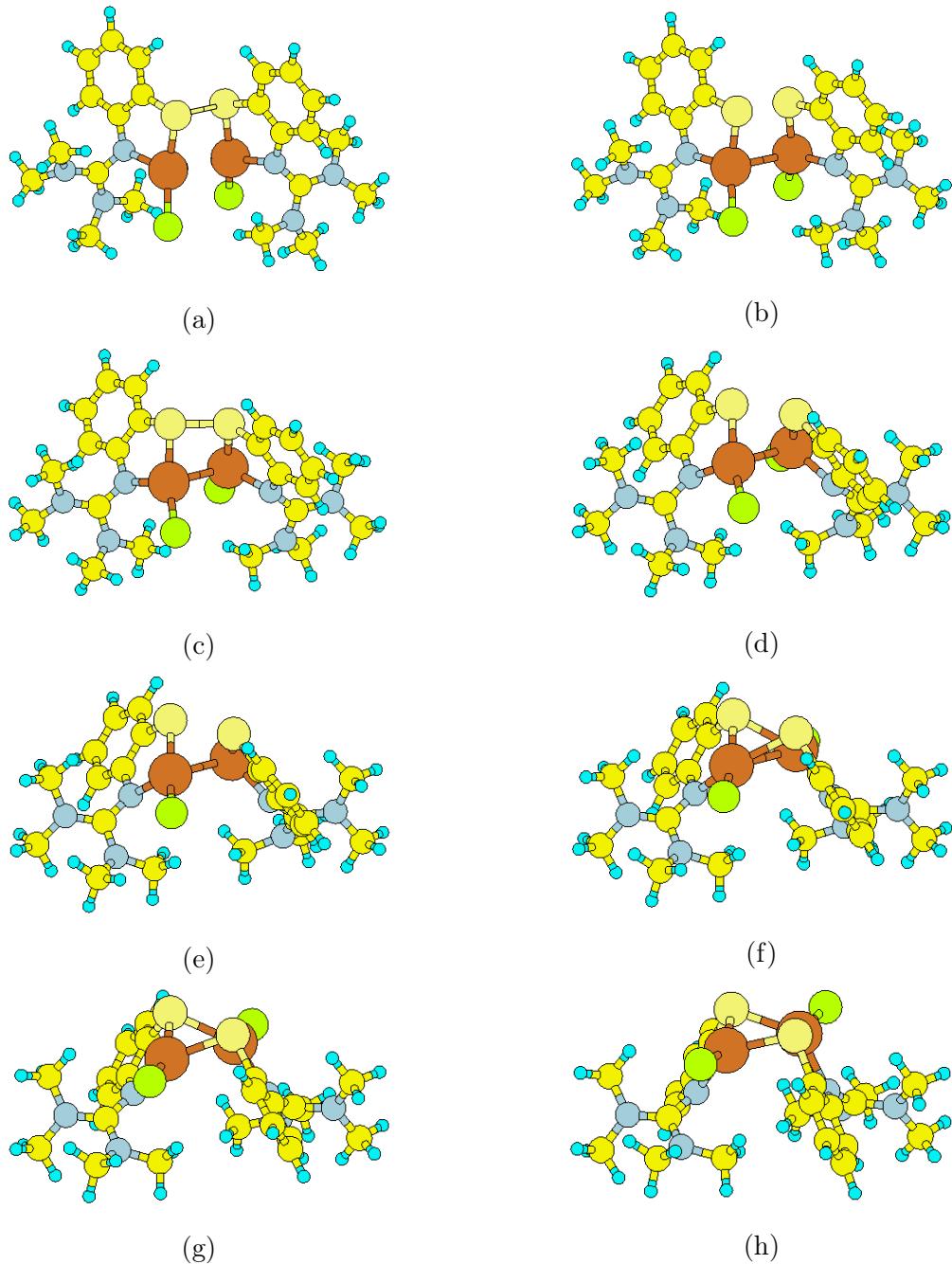


Abbildung 24: Reaktionspfad zwischen den Strukturen des (a) Nebenminimums **1*** und dem (h) Hauptminimum **1**, wie in Abbildung 6 gefunden.(NEB, pw, PBE+D2)

Nichtkollineare Start- und Endkonfigurationen der magnetischen Momente in 1:

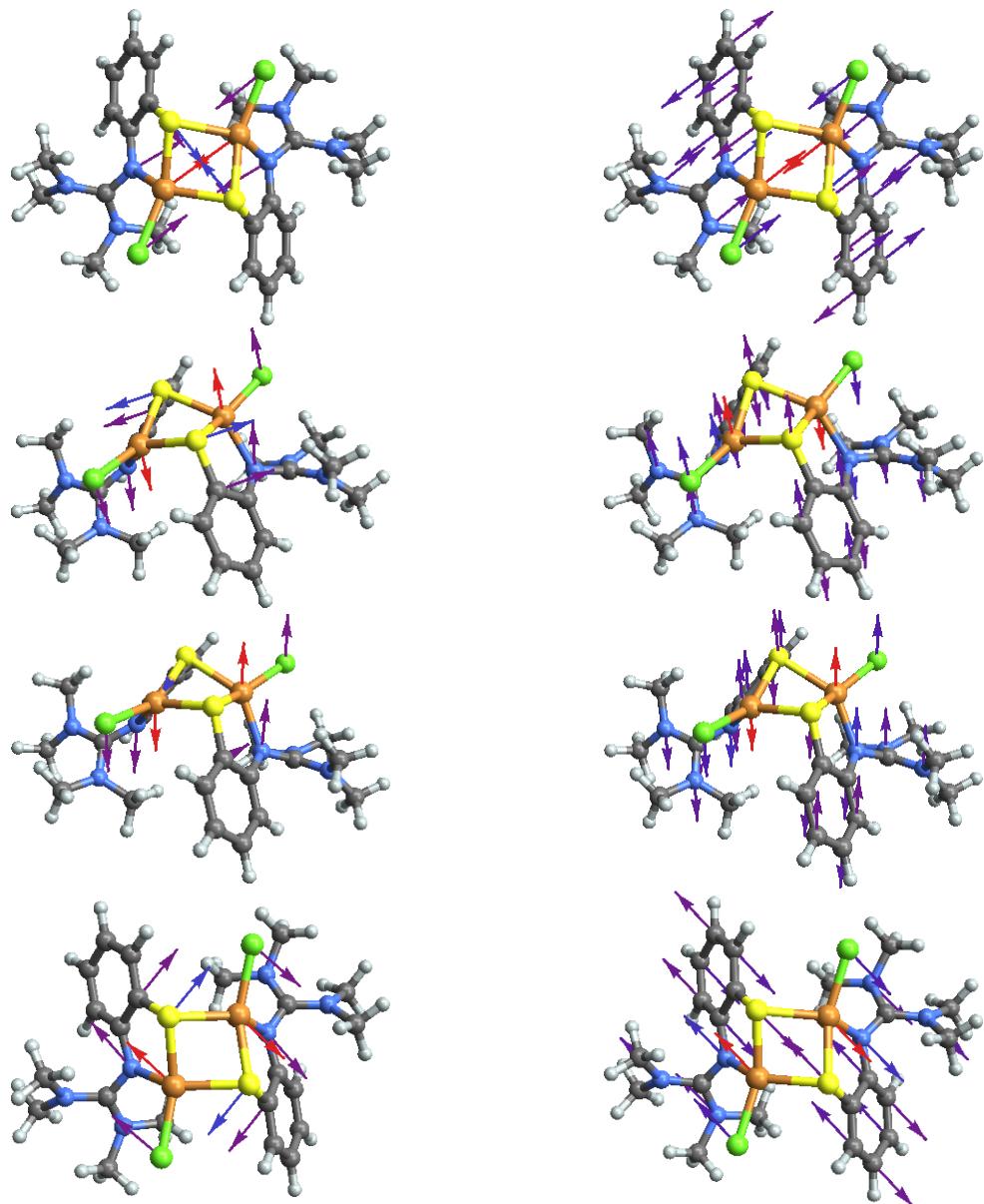


Abbildung 25: Ausgangs- (links) und Endorientierung (rechts) der magnetischen Momente der nicht kollinearen Grundzustands-Rechnungen (PBE+D2/ pw). Zur besseren Darstellung ist die Pfeillänge gleich skaliert. Die Stärke des magnetischen Moments ist durch die Farbe ausgedrückt (Lila: schwach, Rot: stark).

Kupferchloridrechnungen, Details: Es wird das PBE-Funktional bei einem Abschneideradius von 90 Ryd verwendet. Die Kristallstrukturen sind in Abbildung 26 dargestellt, wobei eine primitive Einheitszelle hervorgehoben ist. Für Cu(I)Cl (Zinkblende-Struktur, Raumgruppe $F\bar{4}3m$) hat sich gezeigt, dass ein K-Punktsatz von 6^3 zu einer Konvergenz bzgl. des Zellvolumens ausreichend ist. Es ergibt sich ein Cu-Cl-Abstand von 2,38 Å, der hinreichend gut den älteren theoretischen DV- $X\alpha$ -Werten von 2,34 Å ähnelt [204]. Aufgrund der nicht kubischen Zelle, die sich in z-Richtung länger erstreckt (verzerrte CdI₂-Struktur, Raumgruppe C2/m), ist ein K-Punktsatz von $6 \times 6 \times 3$ ausreichend. Messungen an dieser Struktur zeigen einen Cu-Cl-Abstand von 2,26 Å. Die PBE-Rechnungen ergeben einen Wert von 2,34 Å und damit eine Abweichung von 3,5 %. HSE-Rechnungen reduzieren den Fehler um einen Faktor zwei (Cu-Cl-Abstand von 2,30 Å), haben jedoch auf die projizierten Ladungen nur einen Einfluss von maximal 0,06 d -Elektronen pro Spinkanal. Damit ist in diesem Fall für den Vergleich des Orbital-projizierten Ladungsunterschiedes zwischen Cu(I) und Cu(II) diese Abweichung nicht signifikant (vergleiche Tabelle 6).

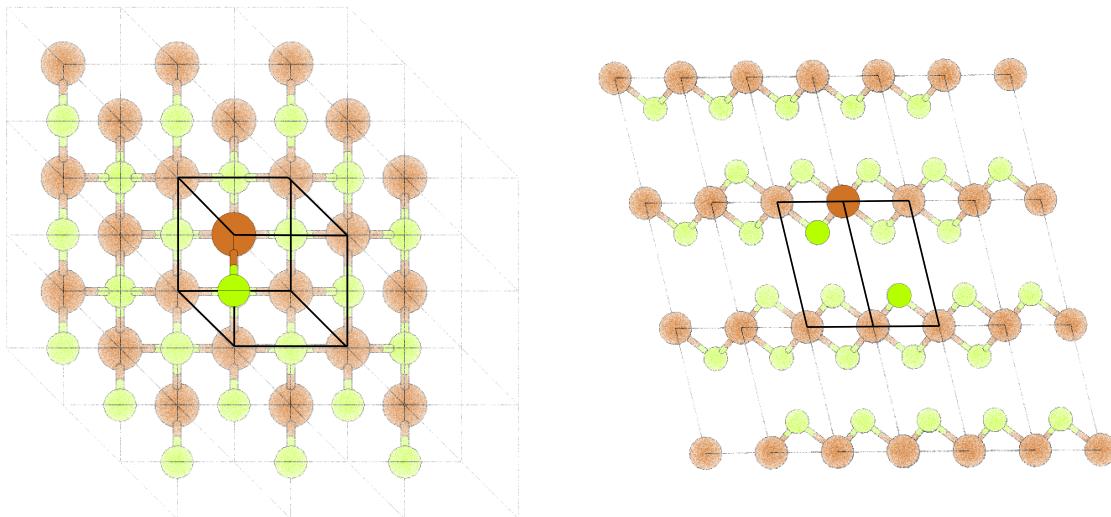


Abbildung 26: Schematische Darstellung der Kristallstruktur mit hervorgehobener Einheitszelle von monokristallinem Cu(I)Cl in Zinkblendedstruktur (rechts) und Cu(II)Cl₂ in verzerrter CdI₂-Struktur (links).

Es ist weiterhin zu erwähnen, dass die Spinstruktur für Cu(II)Cl_2 alles andere als trivial ist. Wie in den Arbeiten von Banks et al. und Seki et al. [205, 206] diskutiert wird, bilden die Kupfer-Atome eine Heisenberg-Spinwelle aus. Für die projizierten Ladungen spielt dies im Vergleich zum Funktional eine untergeordnete Rolle und ist daher in den Zahlen nicht explizit berücksichtigt. Jedoch ist die Spinstruktur prinzipiell mit dem nicht-kollinearen Ansatz berechenbar und senkt die Gesamtenergie um 164 meV pro primitiver Einheitszelle. Die entstehenden magnetischen Momente sind in Abbildung 27 dargestellt. Man erkennt für jede sich ergebende Atomreihe, wie das magnetische Moment um das Atom rotiert, je weiter man der Kette entlang folgt. Dabei besteht zwischen den Reihen jeweils ein Phasensprung, der vom Abstand der Ketten abhängt.

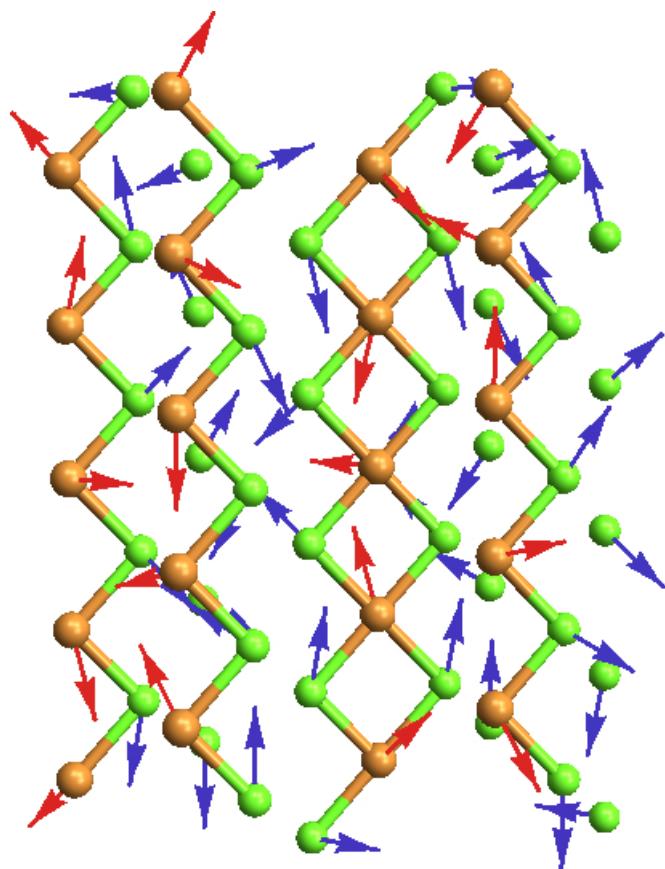
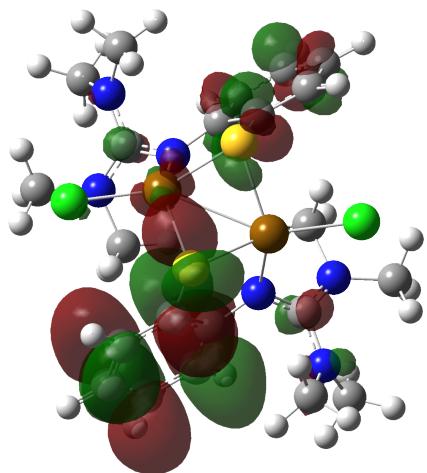
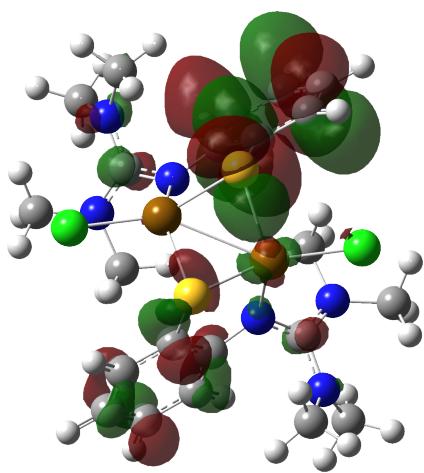
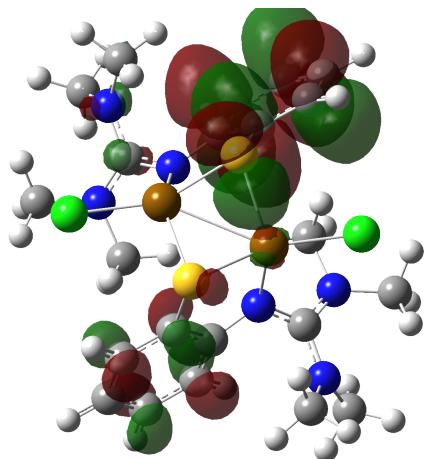
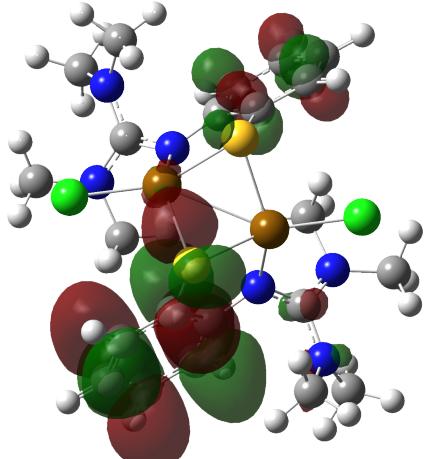
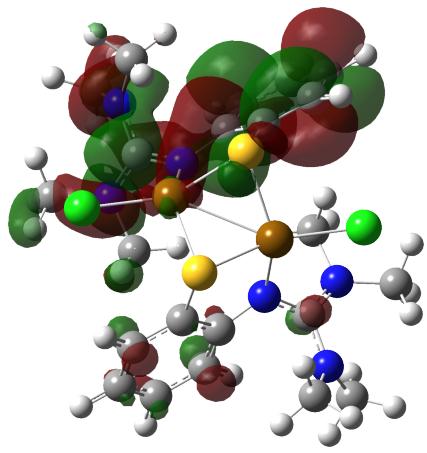
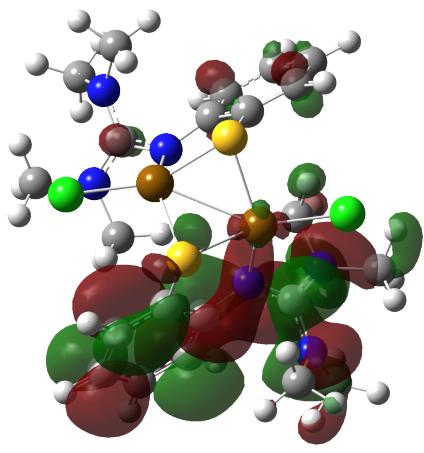
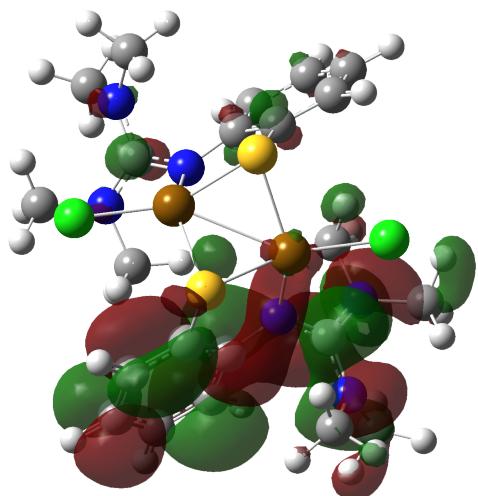
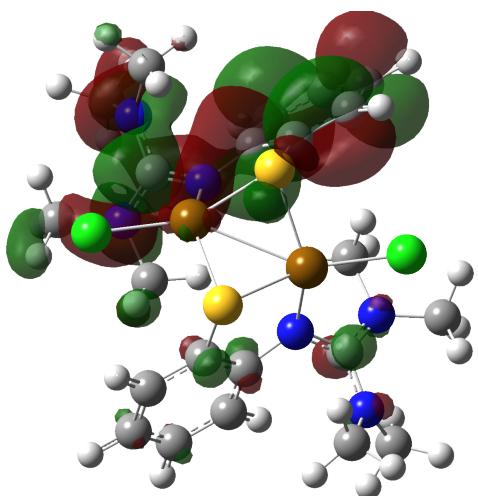
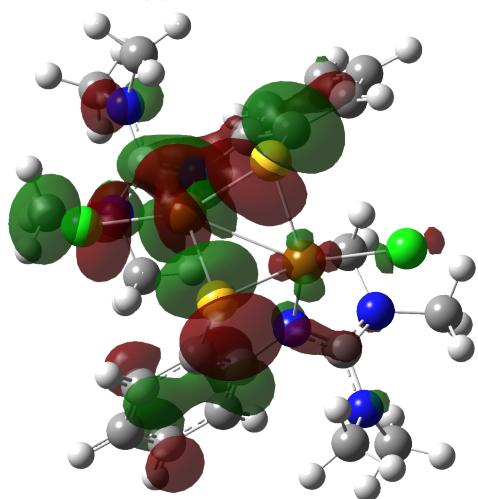
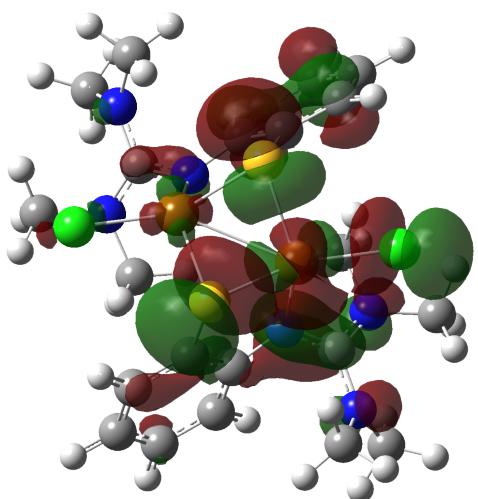
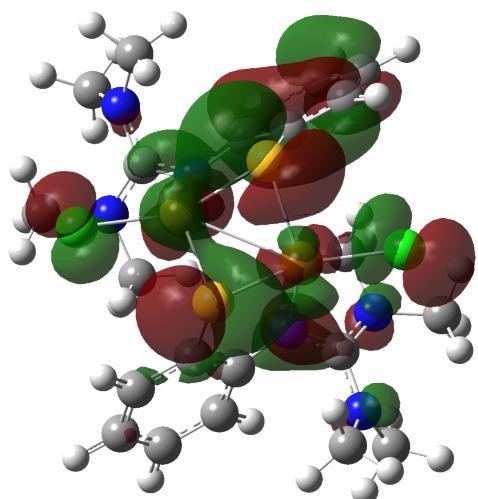
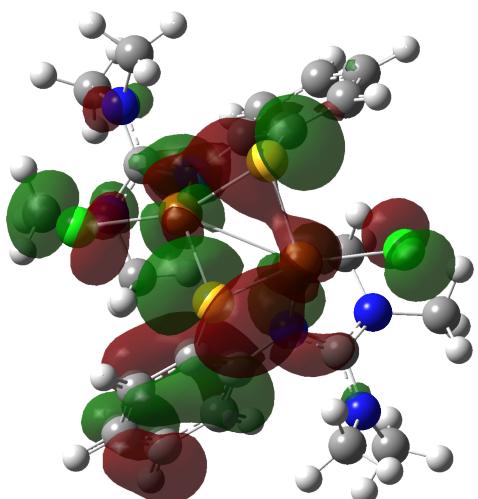
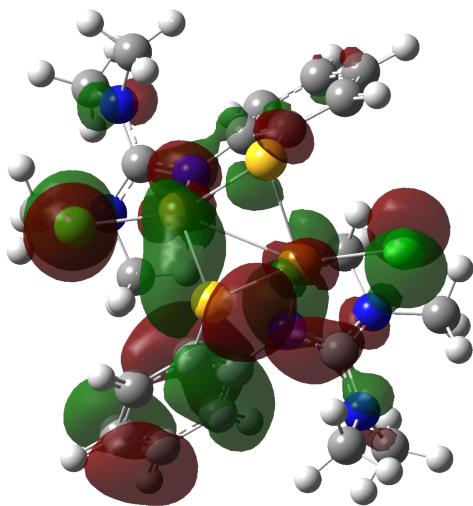
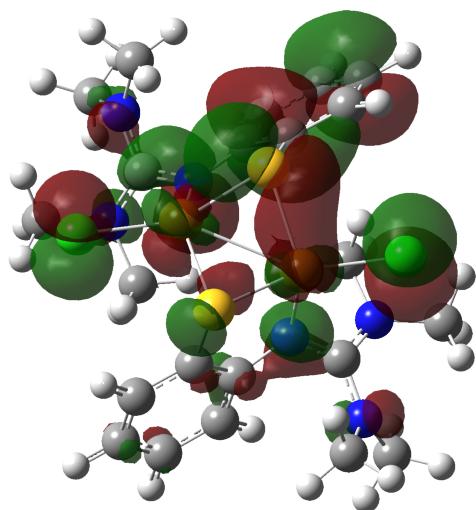
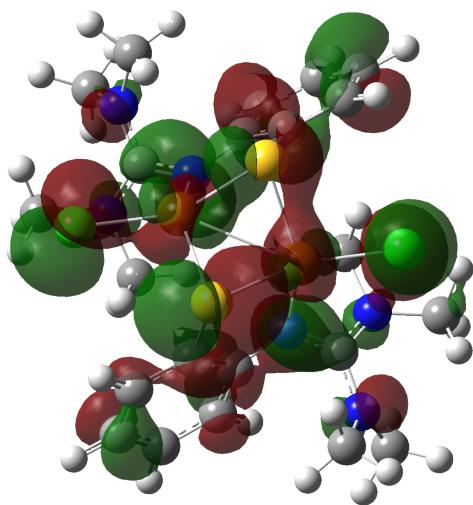
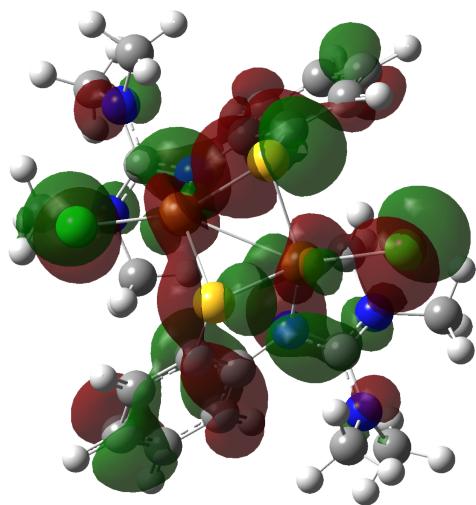
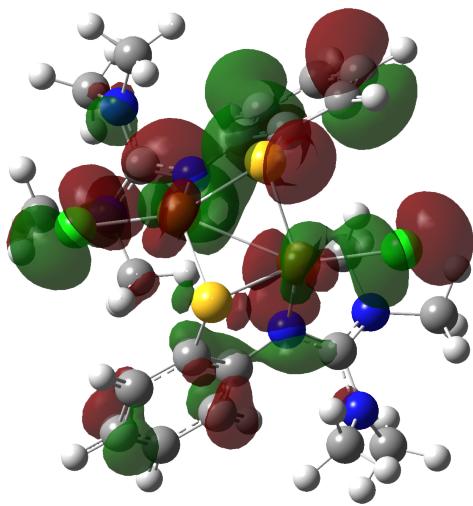
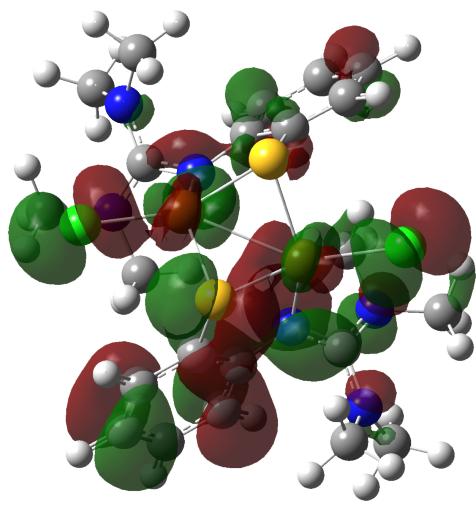


Abbildung 27: Berechnete magnetische Momente für Cu(II)Cl_2 des nicht kollinearen Grundzustandes (PBE+D2). Die Amplituden der magnetischen Momente sind über die Pfeilfarbe dargestellt (Blau: schwach, Rot: stark) und die Pfeillänge ist normiert.

Abbildungen der Frontier-Orbitale von 1

(a) LUMO+4, α (b) LUMO+4, β (c) LUMO+3, α (d) LUMO+3, β (e) LUMO+2, α (f) LUMO+2, β

(g) LUMO+1, α (h) LUMO+1, β (i) LUMO, α (j) LUMO, β (k) HOMO, α (l) HOMO, β

(m) HOMO-1, α (n) HOMO-1, β (o) HOMO-2, α (p) HOMO-2, β (q) HOMO-3, α (r) HOMO-3, β

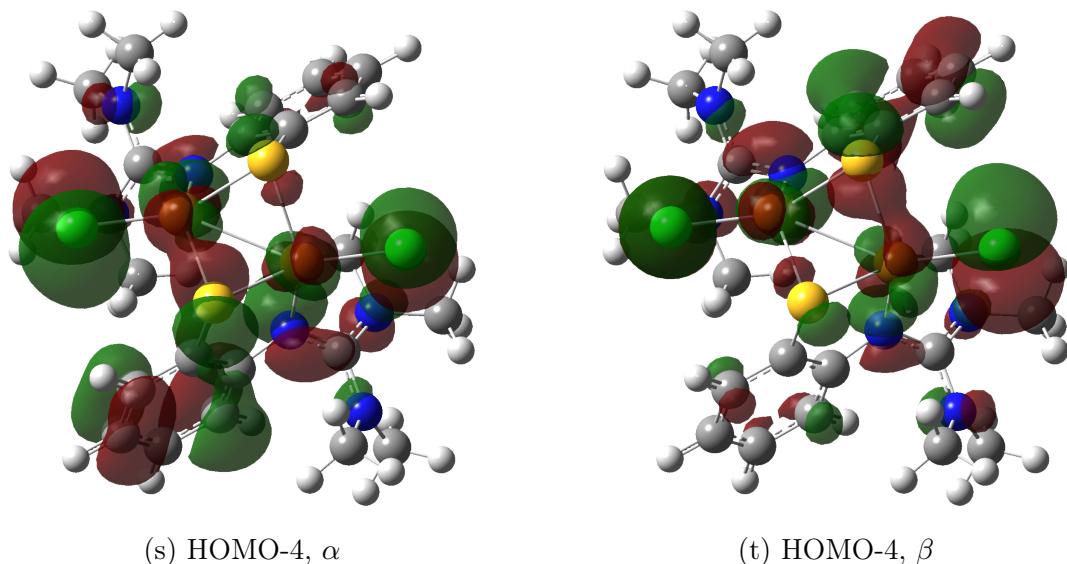
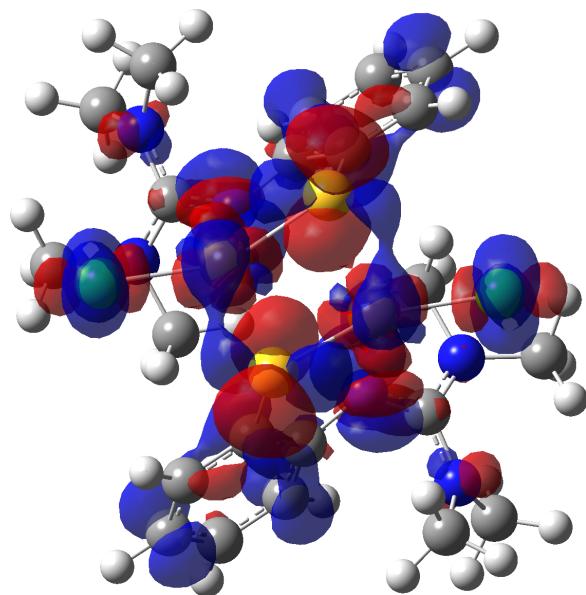
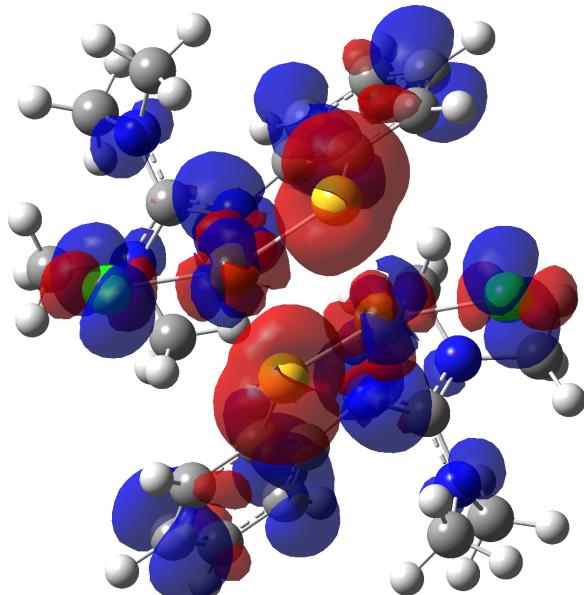
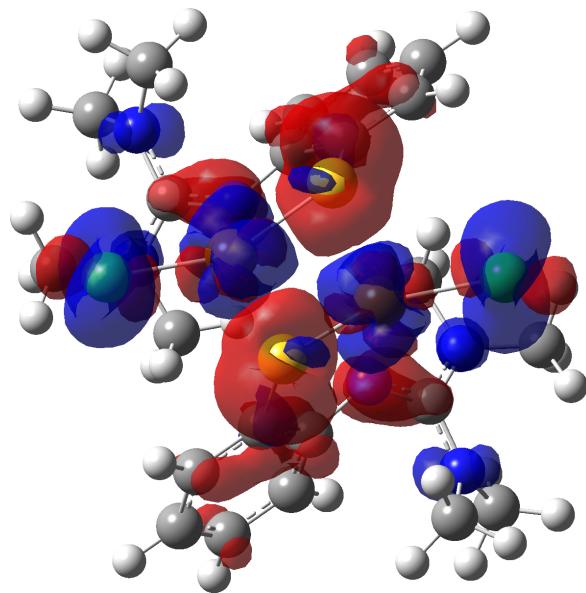
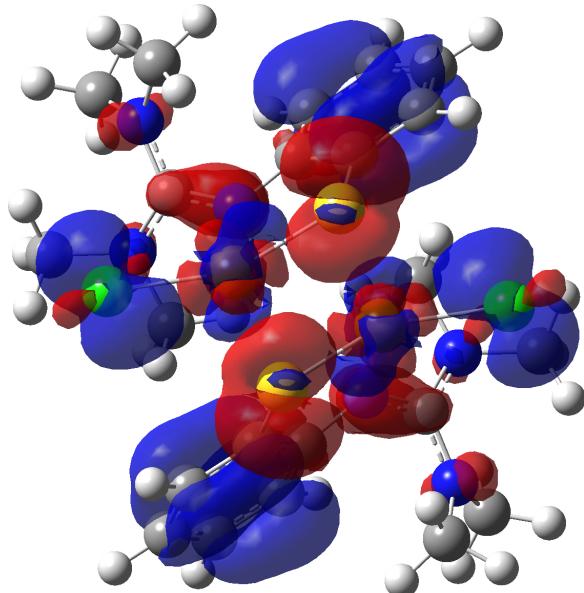
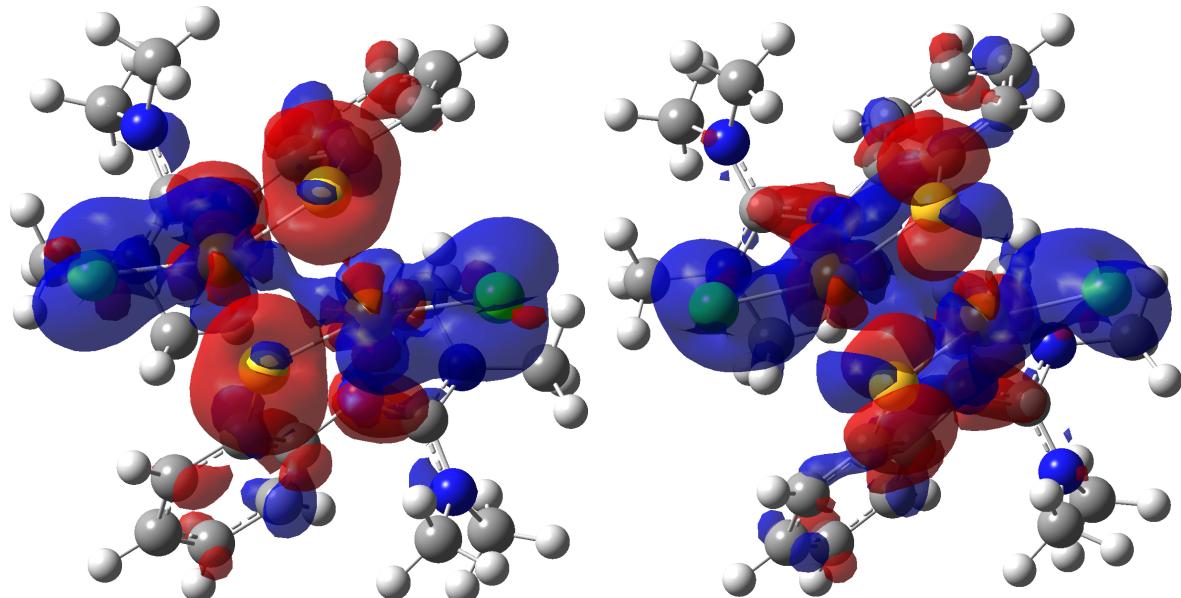
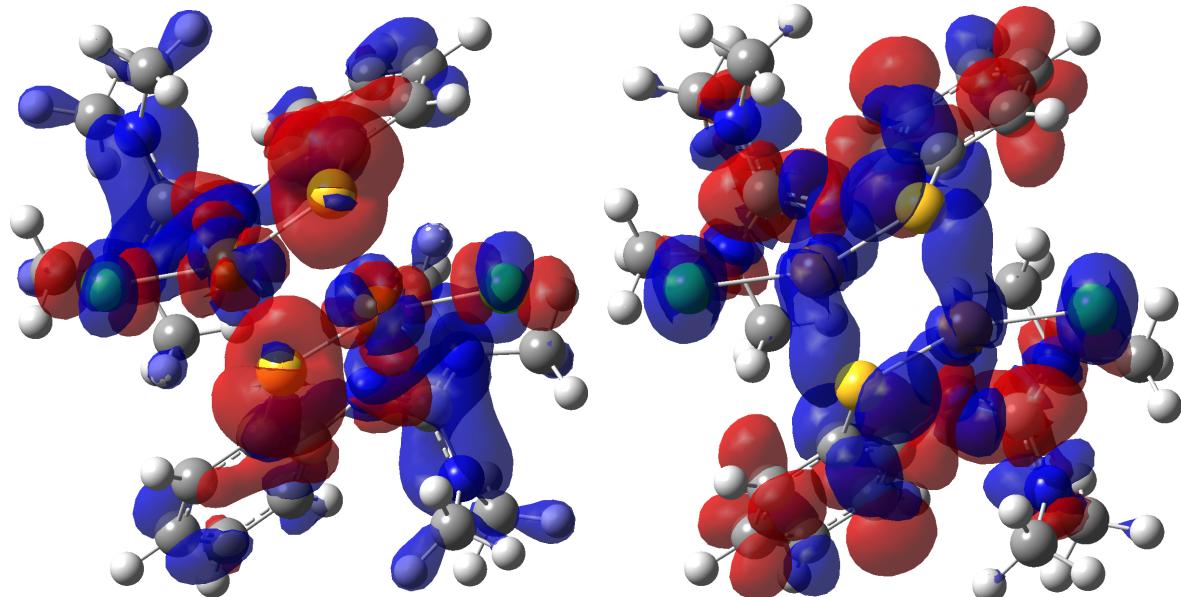


Abbildung 28: Abbildung der ersten paar besetzten und unbesetzten Orbitale (Frontier-Orbitale); Links und rechts ist jeweils ein Spinkanal dargestellt, berechnet mit TPSSh/cc-pVDZ, Iso-Wert 0,02.

Abbildungen der NTO-Übergangsdichten von 1

(a) Exc. 6; $\omega = 1,40$ eV; $f = 0,016$ (b) Exc. 8; $\omega = 1,63$ eV; $f = 0,088$ (c) Exc. 15; $\omega = 2,21$ eV; $f = 0,030$ (d) Exc. 25; $\omega = 2,60$ eV; $f = 0,053$

(e) Exc. 32; $\omega = 3,11$ eV; $f = 0,025$ (f) Exc. 40; $\omega = 3,56$ eV; $f = 0,037$ (g) Exc. 43; $\omega = 3,73$ eV; $f = 0,019$ (h) Exc. 61; $\omega = 4,22$ eV; $f = 0,037$

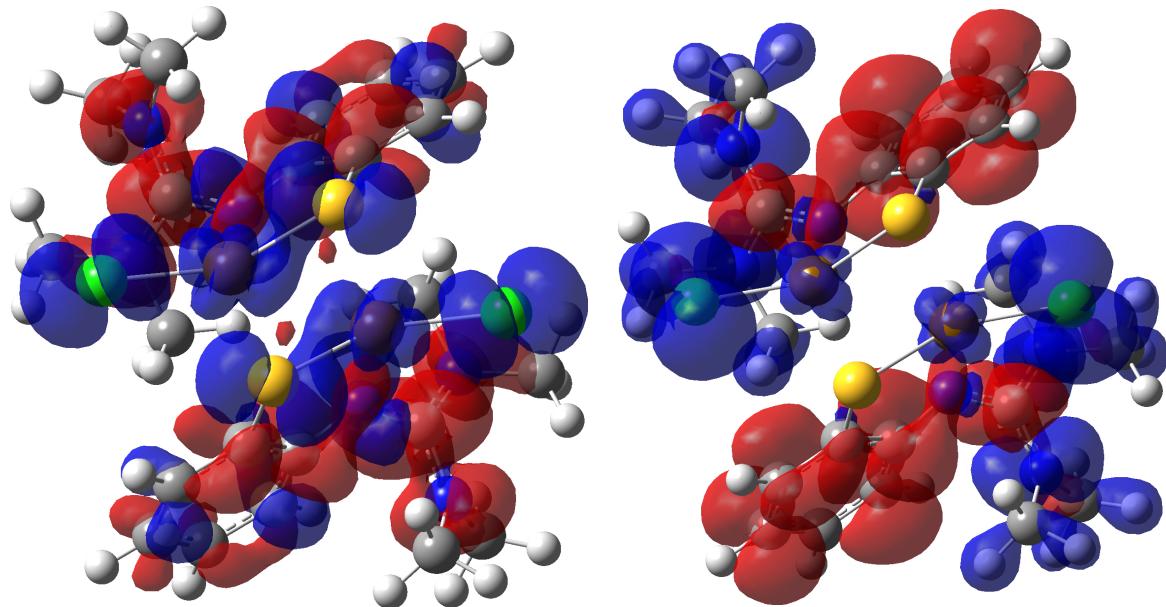
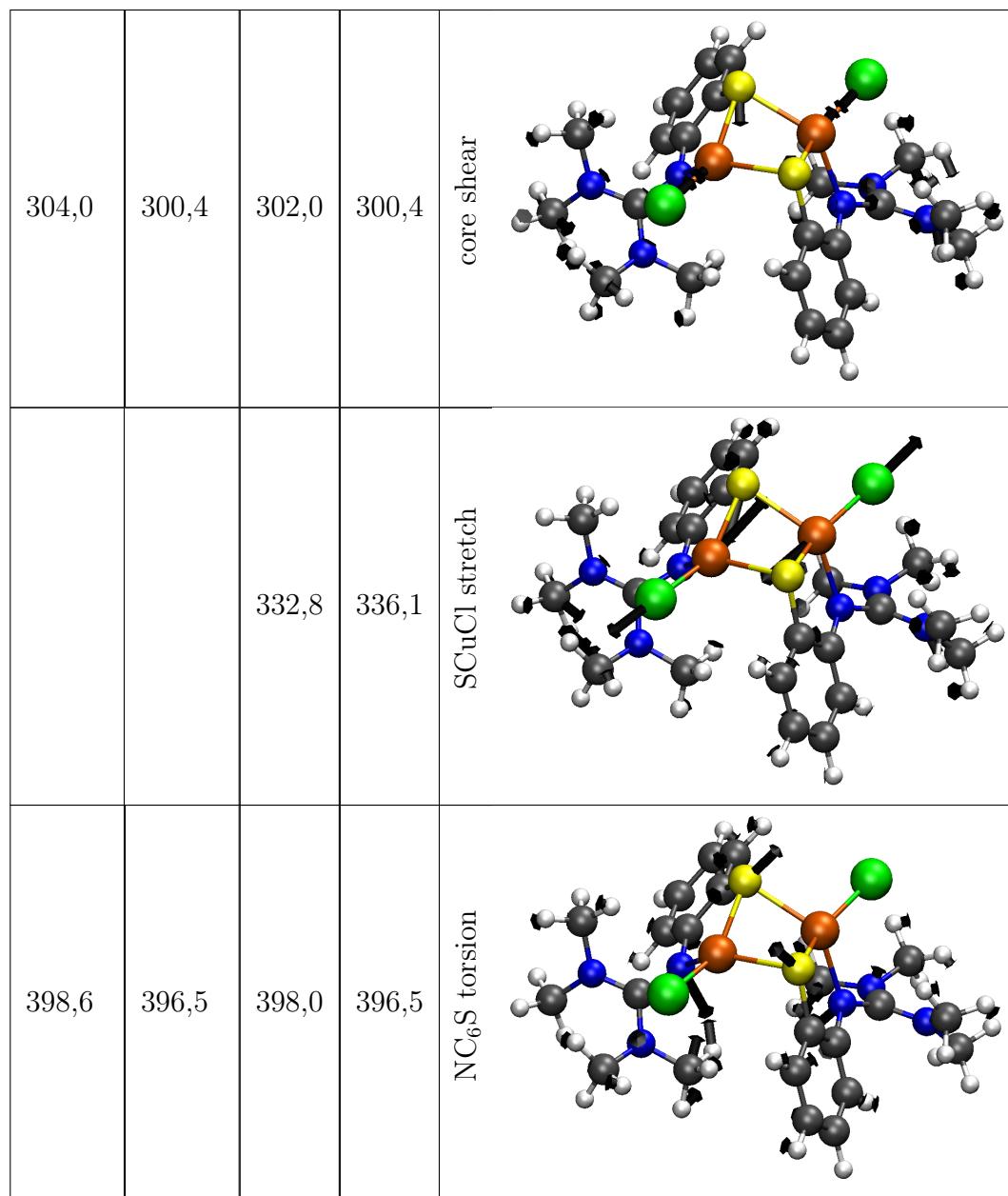
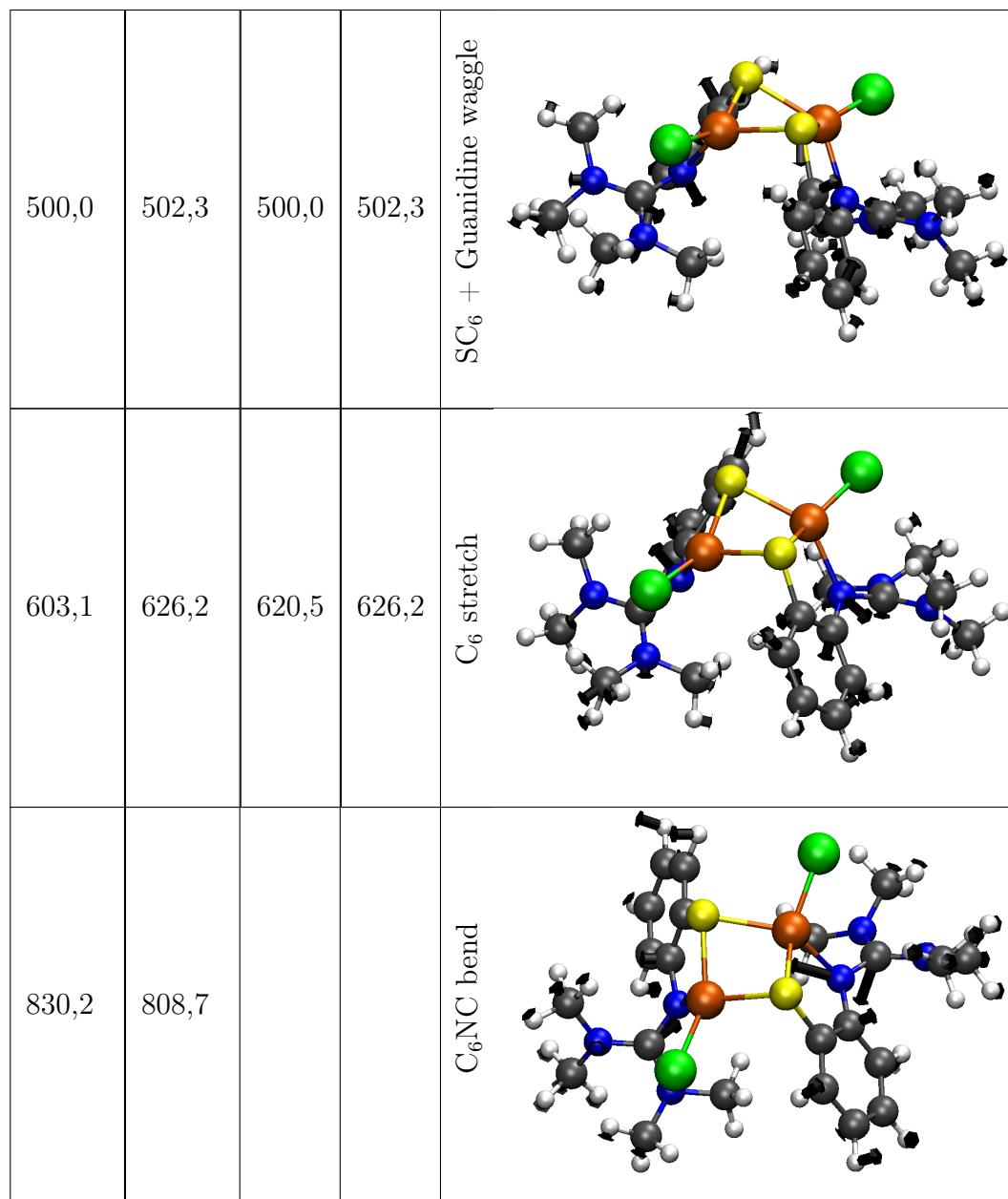


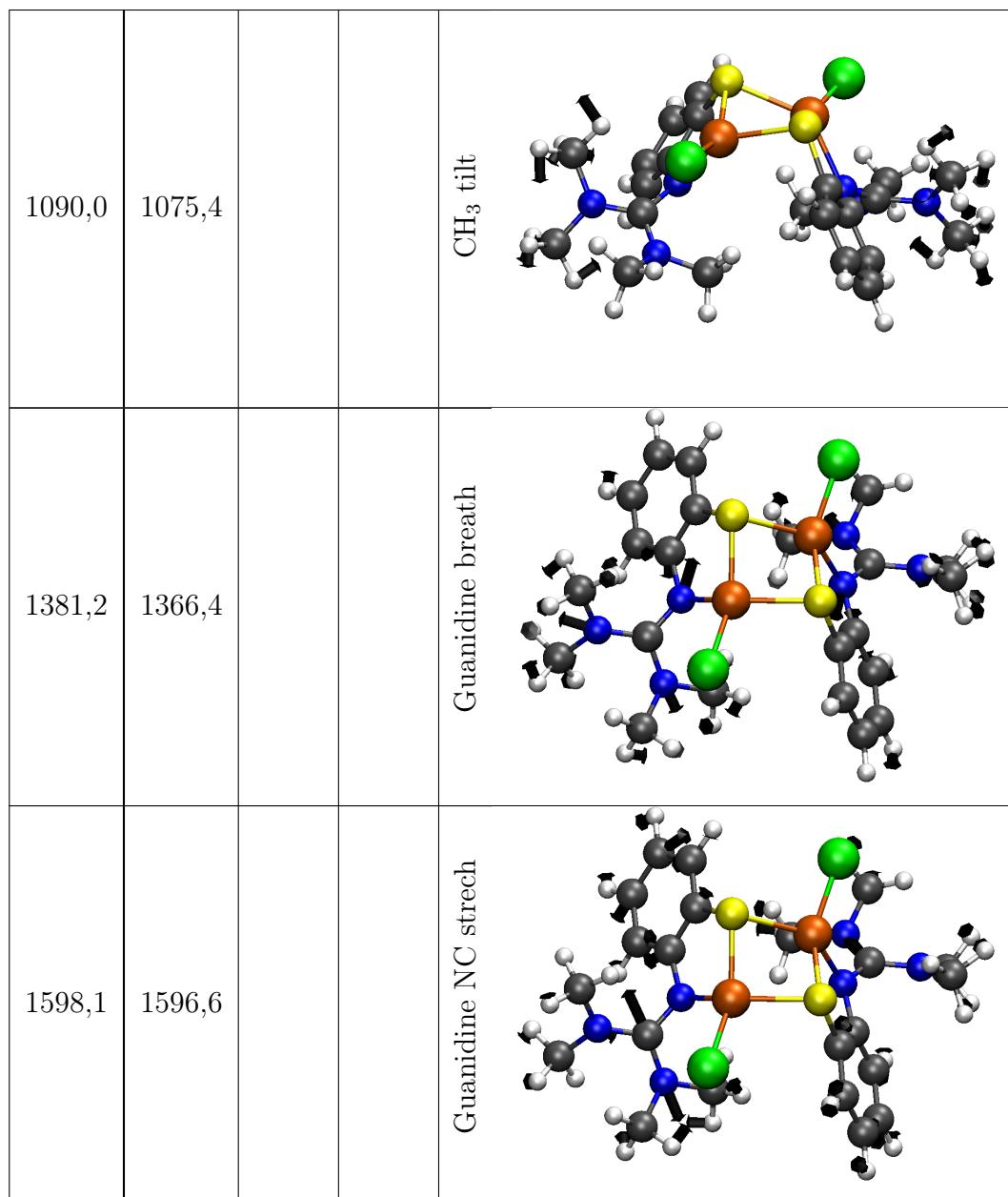
Abbildung 29: Darstellung der optischen Übergangsdichten, berechnet aus der Differenz der HONTO- und LUNTO-Dichten bei einem Iso-Wert von 0,001; Blau sind Ladungsverarmungszonen, Rot Ladungserhöhungszonen; Angegeben sind die Anregungsnummer, ω die Anregungsenergie und f die Oszillatortröße der Anregung.

Abbildungen der zugeordneten Ramanmoden von 1

Tabelle 10: Darstellung der zugeordneten Resonanz-Raman-Moden für die beiden Anregungswellenlängen 360 und 720 cm^{-1} . Sowohl gemessene als auch theoretische Wellenzahl der Ramanverschiebung sind für die jeweilige Laserwellenlänge angegeben.







Molekülderivate

Tabelle 11: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit behandelten Molekülderivate der Form $\text{Cu}_2^{II}(\text{NGuaS})_2(\text{X})_2$

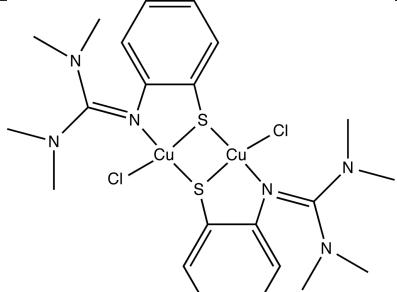
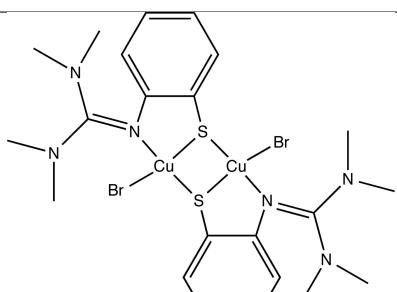
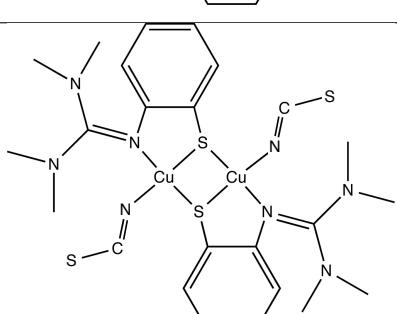
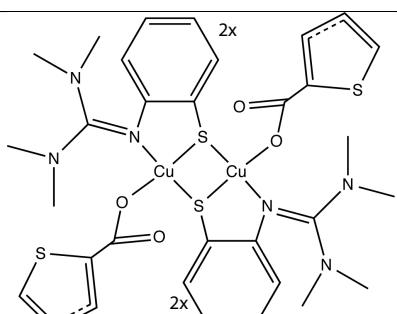
1	$\text{Cu}_2^{II}(\text{NGuaS})_2\text{Cl}_2$	
2	$\text{Cu}_2^{II}(\text{NGuaS})_2\text{Br}_2$	
3	$\text{Cu}_2^{II}(\text{NGuaS})_2(\text{SCN})_2$	
4	$\text{Cu}_2^{II}(\text{NGuaS})_2(\text{TC})_2$	

Tabelle 12: Berechnete Haupt-Strukturparameter (Bindungslängen in Å, Winkel in Grad) der vier Komplexderivate. X ist der nächste Nachbar des Kupfers, welches zum substituierten Liganden gehört. Alle Zustände sind mit TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ berechnet.

	Cu-Cu	S-S	Cu-X	Cu-S	$\angle(\text{Cu-S-Cu})$	$\angle(\text{S-Cu-S})$	
1	2,78	3,27	2,23	2,28	2,35	73,86	90,08
2	2,77	3,29	2,37	2,28	2,34	73,48	90,55
3	2,76	3,29	1,91	2,27	2,35	73,40	90,76
4	2,75	3,25	1,96	2,27	2,36	72,88	88,93

Tabelle 13: Relative atomare Zusammensetzung des HOMO- und LUMO-Niveaus, sowie die energetische Bandlücke E_g (in eV) der vier Komplexderivate mit X dem substituierten Liganden (vgl. Tabelle 11) (TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ).

1	E_g	Cu	S	X	N	Rest
HOMO	1,5	22,0	34,6	11,4	10,8	21,2
		40,5	29,8	9,4	7,4	12,9
2						
HOMO	1,4	21,2	33,1	16,7	9,0	20,0
		38,5	29,8	11,0	7,4	13,4
3						
HOMO	1,3	15,3	24,3	36,5	7,9	16,0
		39,3	29,9	11,3	7,4	12,1
4						
HOMO	1,5	16,7	29,3	5,4	10,8	37,8
		43,1	28,6	7,6	7,4	13,4

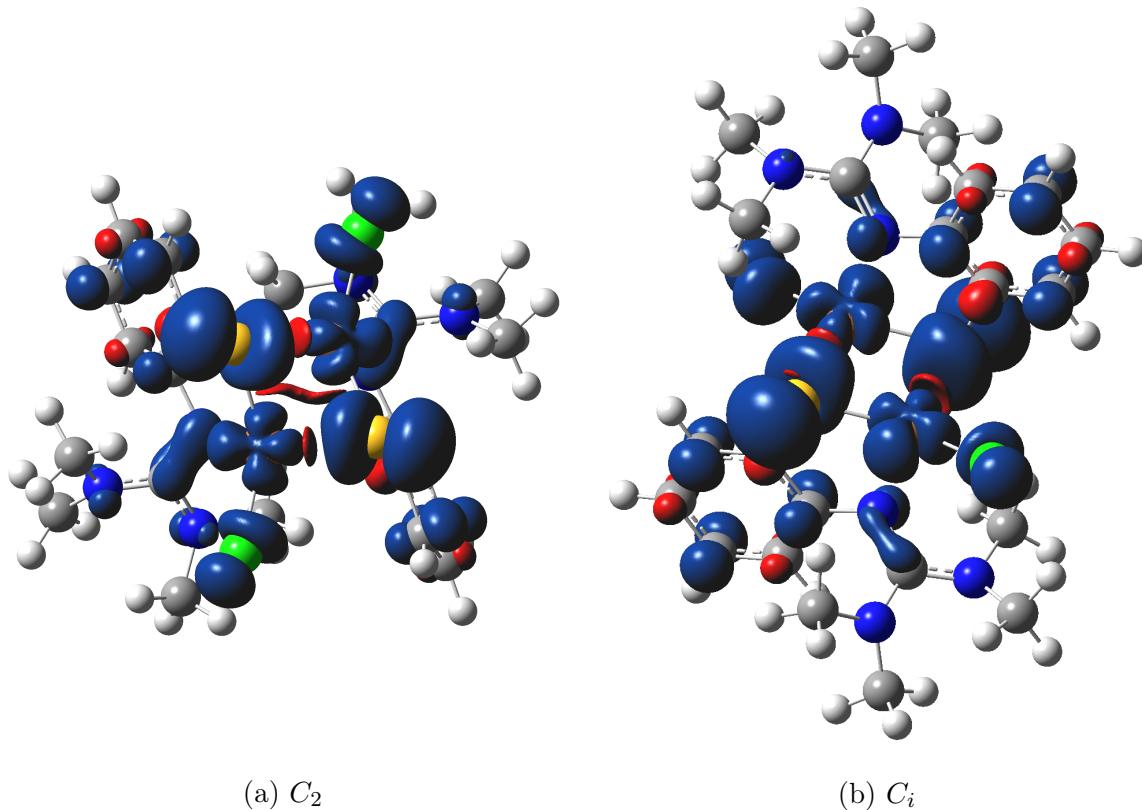
Reduzierte Spezies 1 in C_2 und C_i Symmetrie

Abbildung 30: Spindichte des reduzierten Zustandes von 1 in C_2 - (a) und C_i -Symmetrie (b) bei einem Iso-Wert von 0,0008, TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ.

Tabelle 14: Atomare Zusammensetzung der Frontier-Orbitale der gemischtvalenten Spezies in C_2 - und C_i -Symmetrie. Die beiden Werte stehen dabei jeweils für den α - und β -Spinkanal (TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ).

C_2	Occ.	Cu	S	Cl	N	Rest
167	- -	2,9 2,5	0,8 1,6	0,1 0,1	14,1 16,2	82,1 79,6
166	\uparrow -	30,5 46,4	35,1 26,3	9,6 7,7	7,3 4,9	17,5 14,7
165	$\uparrow\downarrow$	33,8 52,2	35,2 23,7	11,5 10,9	6,7 5,4	12,8 7,9
C_i						
167	- -	3,8 4,2	2,4 2,8	0,1 0,1	16,6 16,5	77,2 76,4
166	\uparrow -	29,6 46,9	38,2 31,6	8,2 6,7	4,8 2,2	19,3 12,6
165	$\uparrow\downarrow$	46,6 48,1	35,4 32,9	7,1 6,1	6,2 6,8	4,8 5,8

10 Abbildungsverzeichnis

1	Irving-Williams-Serie: Logarithmische Stabilität für verschiedene Liganden bei verschiedenen Metallionen [15]	3
2	Fragment der Quinol-Oxidase des <i>Escherichia coli</i> sowie die Struktur des aktiven Cu _A -Zentrums, wie es in [24] dargestellt ist.	8
3	Schematische Darstellung der Cytochrom c-Oxidase im Komplex IV der Atmungskette	9
4	Konvergenztest für die Gitterkonstante von Bulk-SiC in Abhängigkeit von E_{cut} (pw-Basisatz, PW91-XC-Funktional, $11 \times 11 \times 11$ -Brillouine- \vec{k} -Punkt-Sampling).	39
5	Schematische Darstellung des Komplexes 1 . Der rautenförmige <i>Diamond</i> -Kern ist skizzenhaft angedeutet	40
6	(a): Zweidimensionale PES entlang der Cu-Cu- und S-S-Abstände, Energie in eV relativ zum Grundzustand 1 (Abbildung 7a), 1 * kennzeichnet ein lokales Nebenminimum zur Struktur 7b, T einen möglichen Übergangszustand (<i>Sattelpunkt</i> des Reaktionspfades) und 1^{inv} den inversionsymmetrischen Zustand (siehe Kap. 6) ; (b): Magnetisches Moment in μ_B zur PES in (a). Beide Rechnungen sind durchgeführt in pw, PBE+D2. . .	42
7	Relaxierte (pw, PBE+D2) Strukturen des (a) Hauptminimums 1 , (b) Nebenminimums 1 * sowie (c) der C_i -Spezies wie in Abbildung 6 gefunden. .	43
8	Mittels <i>Nudge Elastic Band</i> -Methode [140] berechneter Energiepfad zwischen dem BS-Grundzustand von 1 (Abbildung 7a) und dem Nebenminimum 1 * (Abbildung 7b), wie in der Energielandschaft in Abbildung 6a zu finden sind (PBE+D2/pw). Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Unsicherheit in den Strukturen der einzelnen Reaktionsschritte.	44

9	Eindimensionale PESs des Komplexes 1 für verschiedene XC-Funktionale. Dispersions-Wechselwirkungen sind jeweils berücksichtigt. Für jeden BS-Grundzustand ist die Formationsenergie E_F angegeben. Die vertikale Linie zeigt den experimentellen Cu-Cu-Abstand an.	46
10	Oben: Berechnete Einzelterme für die Energiekorrektur des BS-Zustandes aufgrund der Spinkontamination nach Glg. (3.3). Mitte: Die sich daraus ergebende Energiekorrektur. Unten: Die 1d-PES des Triplet-, sowie des korrigierten und unkorrigierten BS-Zustandes. (TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ)	48
11	Berechnete Spindichte $n_\alpha - n_\beta$ für Komplex 1 (TPSSh/cc-pVDZ)	54
12	Berechnetes Termschema der frontier Orbitale im Singlet- und BS-Zustand für Komplex 1 , wobei 0 eV das Vakuumniveau darstellt (TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ).	55
13	Berechnete atomare Beiträge (in Prozent) zum HOMO- und LUMO-Niveau sowie die Bandlücke für verschiedene Funktionale und Basissätze für den BS-Grundzustand in Gasphase.	62
14	Berechnete Zustandsdichte mit zusätzlicher Projektion der Anteile der einzelnen Molekülbestandteile Cu, S, Cl und NGua+Ph (TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ).	63
15	<i>Magnetisches Orbital</i> nach Neese [173], welches für 60 % der Stabilisierung des BS Zustandes verantwortlich ist (TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ, Iso: 0,0005).	64
16	Experimentelle sowie theoretische UV/Vis-Spektren für Komplex 1 . Die Rechnungen sind in Gasphase erfolgt, wobei für lokalisierte Basen der Effekt des Lösemittels zusätzlich berücksichtigt ist (durchgezogene Linie). Die markanten experimentellen Peaks sind durch die senkrechten Linien dargestellt. Für PBE/pw ist vergleichsweise eine IPA-Rechnung erstellt.	67
17	Berechnetes Termschema des BS-Zustands für Komplex 1 mit und ohne Berücksichtigung des Lösemittels auf die Elektronenstruktur, wobei das Vakuumniveau bei 0 eV liegt (TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ).	69

18	Gemessene Resonanz-Raman-Spektren für die Anregungswellenlängen 360 cm^{-1} und 720 cm^{-1} . Die Pfeile stellen die zugeordneten Moden dar, wobei den charakteristischen Moden Namen entsprechend der Schwingung beigefügt sind. Bei einer Anregung von 360 cm^{-1} treten bei 50 bis 500 cm^{-1} Signale der Küvette auf. Der scharfe Peak bei 700 cm^{-1} ist das Signal des Lösemittels.	74
19	Eindimensionale PES der verschiedenen Zustände für die Komplexderivate und deren Formationsenergien E_F (TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ).	76
20	Berechnete UV/Vis-Absorptionsspektren (TD-DFT) der Komplexderivate 1 bis 4 in Gasphase (TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ).	79
21	Darstellung des ausrelaxierten Inversionssymmetrischen BS-Zustands von 1 (TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ)	81
22	Eindimensionale PES des reduzierten ($q = -1, -2$) Moleküls 1 in Abhängigkeit des Cu-Cu-Abstandes für C_2 - und C_i -Symmetrie, verglichen mit dem neutralen C_2 -Zustand (TPSSh/cc-pVDZ). Für $q = -2$ wurde ein closed-shell-Singlet angenommen. Die energetischen Abstände der Kurven zueinander sind willkürlich und dienen der Darstellung.	83
23	Berechnetes UV/Vis-Absorptionsspektrum (TD-DFT) des reduzierten ($q = -1, -2$) Moleküls 1 für C_2 - und C_i -Symmetrie, verglichen mit dem neutralen C_2 -Zustand (TPSSh/cc-pVDZ).	84
24	Reaktionspfad zwischen den Strukturen des (a) Nebenminimums 1 * und dem (h) Hauptminimums 1 , wie in Abbildung 6 gefunden.(NEB, pw, PBE+D2)	94
25	Ausgangs- (links) und Endorientierung (rechts) der magnetischen Momente der nicht kollinearen Grundzustands-Rechnungen (PBE+D2/ pw). Zur besseren Darstellung ist die Pfeillänge gleich skaliert. Die Stärke des magnetischen Moments ist durch die Farbe ausgedrückt (Lila: schwach, Rot: stark).	95

26	Schematische Darstellung der Kristallstruktur mit hervorgehobener Einheitszelle von monokristallinem Cu(I)Cl in Zinkblendesrtuktur (rechts) und Cu(II)Cl ₂ in verzerrter CdI ₂ -Struktur (links).	96
27	Berechnete magnetische Momente für Cu(II)Cl ₂ des nicht kollinearen Grundzustandes (PBE+ D2). Die Amplituden der magnetischen Momente sind über die Pfeilfarbe dargestellt (Blau: schwach, Rot: stark) und die Pfeillänge ist normiert.	97
28	Abbildung der ersten paar besetzten und unbesetzten Orbitale (Frontier-Orbitale); Links und rechts ist jeweils ein Spinkanal dargestellt, berechnet mit TPSSh/cc-pVDZ, Iso-Wert 0,02.	101
29	Darstellung der optischen Übergangsdichten, berechnet aus der Differenz der HONTO- und LUNTO-Dichten bei einem Iso-Wert von 0,001; Blau sind Ladungsverarmungszonen, Rot Ladungserhöhungszonen; Angegeben sind die Anregungsnummer, ω die Anregungsenergie und f die Oszillatorstärke der Anregung.	104
30	Spindichte des reduzierten Zustandes von 1 in C_2 - (a) und C_i -Symmetrie (b) bei einem Iso-Wert von 0,0008, TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ.	111

11 Tabellenverzeichnis

1	Klassische Kupferzentren in Proteinen, nach [20, 12]	5
2	Nicht-klassische Kupferzentren in Proteinen, nach [20]	6
3	Berechnete Haupt-Strukturparameter (Bindungslängen in Å, Winkel in Grad) sowie das absolute magnetische Moment m_{abs} in μ_B (vgl. Glg. (3.1)) im Vergleich zum Experiment. m_{abs} konnte experimentell nicht bestimmt werden.	50
4	Berechnete Erwartungswerte für S^2 der Komplexe 1 und 2 des BS- und Triplet- (HS)-Zustandes, jeweils berechnet mit den NI-KS-Wellenfunktionen (Glg.: 3.11) und dem XLSD-Funktional (Glg. (3.14)) für verschiedene Funktionale.	58
5	Berechnete und gemessene [168] Kopplungskonstanten $2J$ in cm^{-1} für verschiedene Funktionale. Die Rechnungen sind entweder an der gemessenen (Röntgenbeugung) oder der berechneten Gleichgewichtsstruktur von $\text{Cu}_2(\text{NGuaS})_2\text{Cl}_2$ (1) und $\text{Cu}_2(\text{NGuaS})_2\text{Br}_2$ (2) durchgeführt.	59
6	Auf die Atom-Orbitale projizierte Ladungen (in e) für $\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}$, $\text{Cu}(\text{II})\text{Cl}_2$ (PBE/pw) und 1 für verschiedene Funktionale und Basissets für die Spinkomponenten α und β	61
7	Berechnete Bindungsabstände zwischen Kupfer und dem nächsten substituierten Nachbarn X der vier Derivate (in Å) sowie die NBO-Ladungen q (in e) [170] und Mayer-Bond-Order $B_{\text{Cu}X}^{\text{Mayer}}$ [192]. Alle Zustände sind mit TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ berechnet.	77
8	Berechnete Kopplungskonstante $2J$ (nach Glg. (3.9)) in cm^{-1} sowie das absolute magnetische Moment m_{abs} des Gesamtkomplexes und die Beiträge der Kupfer- und substituierten Liganden-Atome X in μ_B (vgl. Glg. (3.1)) der vier Komplexderivate. Berechnet mit TPSSh+D3BJ/cc-pVDZ auf der ausrelaxierten Gleichgewichtsgeometrie.	78

12 Literatur

- [1] Neuba, A., Haase, R., Meyer-Klaucke, W., Flörke, U., and Henkel, G. (2012) *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 1714–1718.
- [2] Hay, R. (1984) Bio-inorganic chemistry, Ellis Horwood series in chemical science- Ellis Horwood, .
- [3] Que, L. (2000) Physical Methods in Bioinorganic Chemistry: Spectroscopy and Magnetism, University Science Books, .
- [4] Solomon, E., Scott, R., and King, R. (2013) Computational Inorganic and Bioinorganic Chemistry, EIC BooksWiley, .
- [5] Bush, A. I. (2002) *Neurobiology of Aging* **23**(6), 1031–1038.
- [6] Marzano, C., Pellei, M., Tisato, F., and Santini, C. (2009) *Anticancer Agents Med. Chem.* **9**(2), 185–211.
- [7] Tisato, F., Marzano, C., Porchia, M., Pellei, M., and Santini, C. (2010) *Medical Research Revies* **30**(4), 708–749.
- [8] Lippard, S. and Berg, J. (1995) Bioanorganische Chemie, Spektrum-LehrbuchSpektrum, Akad. Verlag, .
- [9] Hoffmann, A., Citek, C., Binder, S., Goos, A., Rüthausen, M., Troeppner, O., Ivanović-Burmazović, I., Wasinger, E. C., Stack, T. D. P., and Herres-Pawlis, S. May 2013 *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**(20), 5398–401.
- [10] Collman, J. P., Wagenknecht, P. S., and Hutchison, J. E. (1994) *Angew. Chem. Int. Ed.* **33**, 1537–1554.
- [11] Abad, J. M., Gass, M., Bleloch, A., and Schiffrian, D. J. (2009) *J. Am. Chem. Soc.* **131**(29), 10229–36.
- [12] Kaim, W. and Schwederski, B. (2004) Bioanorganische Chemie: zur Funktion chemischer Elemente in Lebensprozessen, Lehrbuch : ChemieTeubner, .

- [13] Trautwein, A. H. and Forschungsgemeinschaft, D. Bioinorganic chemistry : transition metals in biology and their coordination chemistry ; research report (1997).
- [14] Suslick, K. S. H. Supramolecular reactivity and transport: bioinorganic systems (1996).
- [15] Sigel, H. and McCormick, D. (1970) *Acc. Chem. Res.* **3(6)**, 201–208.
- [16] Emsley, J. (2001) Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements, Oxford Pakistan Paperbacks SeriesOxford University Press, .
- [17] Underwood, E. (2012) Trace Elements in Human and Animal Nutrition 4e, Elsevier Science, .
- [18] Irving, H. and Williams, R. (1948) *Nature* **162**, 746–747.
- [19] Fiabane, A. and Williams, D. (1977) The principles of bio-inorganic chemistry, The Chemical SocietyChemical Society, .
- [20] Neuba, A. Biomimetische Kupferkomplexe mit Schwefel-Guanidinliganden PhD thesis (2009).
- [21] Solomon, E. I., Baldwin, M. J., and Lowery, M. D. (1992) *Chem. Rev.* **92**, 521–542.
- [22] Iwata, S., Ostermeier, C., Ludwig, B., and Michel, H. (1995) *Nature* **376(6542)**, 660–9.
- [23] Soulimane, T., Buse, G., Bourenkov, G. P., Bartunik, H. D., Huber, R., and Than, M. E. (2000) *EMBO J.* **19(8)**, 1766–76.
- [24] Wilmanns, M., Lappalainen, P., Kelly, M., Sauer-Eriksson, E., and Saraste, M. (1995) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **92(26)**, 11955–9.
- [25] Tsukihara, T., Aoyama, H., Yamashita, E., Tomizaki, T., Yamaguchi, H., Shinzawa-Itoh, K., Nakashima, R., Yaono, R., and Yoshikawa, S. (1995) *Science (New York, N.Y.)* **269(5227)**, 1069–74.
- [26] Hoim, L., Saraste, M., and Wikström, M. (1987) *EMBO J.* **6(9)**, 2819–2823.

- [27] Martin, C. T., Scholes, C. P., and Chan, S. I. (1988) *J. Biol. Chem.* **263**(17), 8420–9.
- [28] Herres, S., Heuwing, A. J., Flörke, U., Schneider, J., and Henkel, G. March 2005 *Inorg. Chim. Acta* **358**(4), 1089–1095.
- [29] Lappalainen, P. and Saraste, M. (1994) *Biochim. Biophys. Acta* **1187**, 222–225.
- [30] Kelly, M., Lappalainen, P., Talbo, G., Haltia, T., van derOost, J., and Saraste, M. (1993) *J. Biol. Chem.* **268**(22), 16781–7.
- [31] Farrar, J. A., Neese, F., Lappalainen, P., Kroneck, P. M. H., Saraste, M., Zumft, W. G., Thomson, A. J., and Karlsruhe, D. (1996) *J. Am. Chem. Soc.* **118**(12), 11501–11514.
- [32] Shadle, S. E., Pennerhahn, J. E., Schugar, H. J., Hedman, B., Hodgson, K. O., and Solomon, E. I. (1993) *J. Am. Chem. Soc.* **115**(2), 767–776.
- [33] Antholine, W. E., Kastrau, D. H. W., Steffens, G. C. M., Buse, G., Zumft, W. G., and Kroneck, P. M. H. (1992) *Eur. J. Biochem.* **209**, 875–881.
- [34] Palmer, G. and Reedijk, J. (1991) *Eur. J. Biochem.* **611**, 599–611.
- [35] Harrison, P. (1985) Metalloproteins, Number Teil 1,2 in Topics in Molecular and Structural BiologyVerlag Chemie, .
- [36] Steffens, G. C. M., Soulimane, T., Wolff, G., and Buse, G. (1993) *Eur. J. Biochem.* **1157**, 1149–1157.
- [37] Kaila, V. R. I., Johansson, M. P., Sundholm, D., Laakkonen, L., and Wikström, M. r. (2009) *Biochimica et Biophysica Acta* **1787**(4), 221–233.
- [38] Babcock, G. T. and Wickström, M. (1992) *Nature* **356**, 301–309.
- [39] Houser, R. P., Young, V. G., and Tolman, W. B. (1996) *J. Am. Chem. Soc.* **118**(11), 2101–2102.
- [40] Solomon, E. I., Xie, X., and Dey, A. (2008) *Chem. Soc. Rev.* **37**(4), 623–38.

- [41] Gennari, M., Pécaut, J., DeBeer, S., Neese, F., Collomb, M.-N., and Duboc, C. (2011) *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 5662–5666.
- [42] Jensen, M. R. b., Hansen, F., and Led, J. J. (2002) *J. Am. Chem. Soc.* **124**(5), 4093–4096.
- [43] Dirac, P. A. M. (1929) *Proc. Phys. Soc. London, Sec. A* **123**, 714–733.
- [44] Born, M. and Oppenheimer, R. (1927) *Ann. Phys.* **20**, 457–484.
- [45] Ullrich, C. a. and Yang, Z.-h. (2014) *Brazilian Journal of Physics* **44**(5), 154–188.
- [46] Koch, W. and Holthausen, M. (2000) A chemist’s guide to density functional theory, Wiley-VCH, .
- [47] Seminario, J. and Politzer, P. (1995) Modern density functional theory: a tool for chemistry, Theoretical and computational chemistryElsevier, .
- [48] Engel, E. and Dreizler, R. (2011) Density Functional Theory: An Advanced Course, Theoretical and Mathematical PhysicsSpringer, .
- [49] Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964) *Phys. Rev. B* **136**(3B), 864–871.
- [50] Janak, J. (1978) *Phys. Rev. B* **18**(2), 7165–7168.
- [51] Perdew, J. P. and Levy, M. (1983) *Phys. Rev. Lett.* **51**(6), 1884–1887.
- [52] Sham, L. J. and Schlüter, M. (1983) *Phys. Rev. Lett.* **51**(20), 1888–1891.
- [53] Onida, G., Reining, L., and Rubio, A. (2002) *Rev. Mod. Phys.* **74**(4), 601–659.
- [54] Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Tao, J., Staroverov, V. N., and Scuseria, G. E. (2005) *J. Chem. Phys.* **123**, 062201.
- [55] Langreth, D. and Perdew, J. (1975) *Solid State Commun.* **17**(3), 1425–1429.
- [56] Gunnarsson, O. and Lundqvist, B. I. (1976) *Phys. Rev. B* **13**(10), 4274–4298.
- [57] Perdew, J. P. (1985) *Phys. Rev. Lett.* **55**(16), 1665–1668.
- [58] Perdew, J. P. (1985) *Phys. Rev. Lett.* **55**(21), 2370.

- [59] Van Doren, V., Van Alsenoy, C., and Geerlings, P. (2001) Density Functional Theory and Its Application to Materials: Antwerp, Belgium, 8-10 June 2000, AIP conference proceedingsAmerican Institute of Physics, .
- [60] Kohn, W. and Sham, L. J. (1965) *Phys. Rev.* **140**(4A), A1133–A1138.
- [61] Ceperley, D. M. and Alder, B. J. (1980) *Phys. Rev. Lett.* **45**(7), 566–569.
- [62] Kohn, W. (1999) *Nobel Lecture* pp. 213–237.
- [63] Langreth, D. C. and Perdew, J. P. (1980) *Phys. Rev. B* **21**(12), 5469–5493.
- [64] Perdew, J., Burke, K., and Wang, Y. (1996) *Phys. Rev. B* **54**(23), 16533–16539.
- [65] Lieb, E. H. and Oxford, S. (1981) *Int. J. Quantum Chem.* **XIX**, 437–439.
- [66] P. Ziesche and H. Eschrig, (ed.) (1991) Electronic structure of solids '91: proceedings of the 75. WE-Heraeus-Seminar and 21st Annual International Symposium on Electronic Structure of Solids held in Gaussig (Germany), March 11-15, 1991, Physical researchAkademie Verlag, .
- [67] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996) *Phys. Rev. Lett.* **77**(18), 3865–3868.
- [68] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996) *Phys. Rev. Lett.* **77**(1992), 3865–3868.
- [69] Wang, Y. and Perdew, J. P. (1991) *Phys. Rev. B* **43**(11), 8911–8916.
- [70] Becke, A. D. (1988) *Phys. Rev. A* **38**(6), 3098–3100.
- [71] Lee, C., Yang, W., and Parr, R. G. (1988) *Phys. Rev. B* **37**(2), 785–789.
- [72] Perdew, J., Kurth, S., Zupan, A., and Blaha, P. (1999) *Phys. Rev. Lett.* **82**(12), 2544–2547.
- [73] Tao, J., Perdew, J., Staroverov, V., and Scuseria, G. (2003) *Phys. Rev. Lett.* **91**(14), 146401.

- [74] Staroverov, V. N., Scuseria, G. E., Tao, J., and Perdew, J. P. (2003) *J. Chem. Phys.* **119**(2003), 12129–12137.
- [75] Sousa, S. F., Fernandes, P. A., and Ramos, M. J. (2007) *J. Phys. Chem. A* **111**, 10439–10452.
- [76] Kepp, K. P. (2013) *Coord. Chem. Rev.* **257**(1), 196–209.
- [77] Vosko, S. H., Wilk, L., and Nusair, M. (1980) *Can. J. Phys.* **58**, 1200–1211.
- [78] Paier, J., Marsman, M., and Kresse, G. (2007) *J. Chem. Phys.* **127**(2), 24103.
- [79] Perdew, J. P., Ernzerhof, M., and Burke, K. (1996) *J. Chem. Phys.* **105**(22), 9982.
- [80] Vetere, V., Adamo, C., and Maldivi, P. (2000) *Chem. Phys. Lett.* **325**, 99–105.
- [81] Quintal, M. M., Karton, A., Iron, M. a., Daniel Boese, a., and Martin, J. M. L. (2006) *J. Phys. Chem. A* **110**(c), 709–716.
- [82] De la Pierre, M., Orlando, R., Maschio, L., Doll, K., Ugliengo, P., and Dovesi, R. (2011) *J. Comput. Chem.* **32**, 1784–2011.
- [83] Perdew, J. P. and Zunger, A. (1981) *Phys. Rev. B* **23**(10), 5048–5079.
- [84] Heyd, J., Scuseria, G. E., and Ernzerhof, M. (2003) *J. Chem. Phys.* **118**(2003), 8207–8215.
- [85] Landmann, M., Rauls, E., and Schmidt, W. G. (2012) *J. Phys. Condens. Matter* **24**, 195503.
- [86] Hinuma, Y., Gr, A., Kresse, G., and Oba, F. (2014) *Phys. Rev. B* **90**, 155405.
- [87] Cummings, R. (2007) The Girl in the Golden Atom, Wildside Press, .
- [88] Sakurai, J. J. (1994) Modern quantum mechanics. [Hauptband], , rev. ed. edition.
- [89] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Blooine, J., Zheng,

- G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery Jr., J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., and Fox, D. J. Gaussian09 (2009).
- [90] teVelde, G., Bickelhaupt, F. M., Baerends, E. J., Fonseca Guerra, C., vanGisbergen, S. J. a., Snijders, J. G., and Ziegler, T. (2001) *J. Comput. Chem.* **22**(9), 931–967.
- [91] Castro, A., Appel, H., Oliveira, M., Rozzi, C. a., Andrade, X., Lorenzen, F., Marques, M. a. L., Gross, E. K. U., and Rubio, A. (2006) *Physica Status Solidi (B) Basic Research* **243**(11), 2465–2488.
- [92] Marques, M. a. L. and Gross, E. K. U. (2004) *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55**(2), 427–455.
- [93] Casida, M. E. (2009) *JJ. Mol. Struct. : THEOCHEM* **914**(1-3), 3–18.
- [94] Elliott, P., Furche, F., and Burke, K. (2009) *Rev. Comput. Chem.* pp. 91—165.
- [95] Casida, M. and Huix-Rotllant, M. (2012) *Annu. Rev. Phys. Chem.* **63**, 287–323.
- [96] Laurent, A. D. and Jacquemin, D. (2013) *Int. J. Quant. Chem.* **113**, 2019–2039.
- [97] Marques, M. (2012) Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory, Lecture notes in physicsSpringer, .
- [98] Ullrich, C. (2012) Time-Dependent Density-Functional Theory: Concepts and Applications, Oxford Graduate TextsOUP Oxford, .
- [99] Runge, E. and Gross, E. K. U. (1984) *Phys. Rev. Lett.* **52**(12), 997–1000.

- [100] vanLeeuwen, R. (1999) *Phys. Rev. Lett.* **82**(3), 3863–3866.
- [101] Castro, A., Marques, M. A. L., and Rubio, A. (2004) *J. Chem. Phys.* **121**(8), 3425–3433.
- [102] Watanabe, N. and Tsukada, M. (2002) *Phys. Rev. E* **65**(3), 036705.
- [103] Press, W. (2007) Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing, Cambridge University Press, .
- [104] Levy, M. and Perdew, J. P. (1985) *Phys. Rev. A* **32**(4), 2010–2021.
- [105] Gross, E. K. U., Dobson, J. F., and Petersilka, M. (1996) Density Functional Theory III, Springer, Berlin, .
- [106] Mundt, M., Kümmel, S., vanLeeuwen, R., and Reinhard, P.-G. (2007) *ArXiv*.
- [107] Vignale, G. (1995) *Phys. Rev. Lett.* **74**(16), 3233–3236.
- [108] Dobson, J. (1994) *Phys. Rev. Lett.* **73**(16), 2244–2247.
- [109] Maitra, N. T., Zhang, F., Cave, R. J., and Burke, K. (2004) *J. Chem. Phys.* **120**(13), 5932–5937.
- [110] Pines, D. and Nozières, P. (1966) The Theory of Quantum Liquids: Normal Fermi liquids, The Theory of Quantum LiquidsW.A. Benjamin, .
- [111] Giuliani, G. and Vignale, G. (2005) Quantum Theory of the Electron Liquid, Cambridge University Press, .
- [112] Lehmann, H. (1954) *Il Nuovo Cimento* **11**(4), 342–357.
- [113] Chong, D. (1995) Recent Advances in Density Functional Methods, Number Teil 1 in Recent Advances in Density Functional MethodsWorld Scientific, .
- [114] Kohanoff, J. (2006) Electronic structure calculations for solids and molecules: Theory and computational methods, Condensed matter physics, nanoscience and mesoscopic physicsCambridge University Press, .

- [115] Cramer, C. (2013) Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models, Wiley, .
- [116] Jensen, F. (2013) Introduction to Computational Chemistry, Wiley, .
- [117] Slater, J. C. (1930) *Phys. Rev.* **36**(1), 57–64.
- [118] Boys, S. F. (1950) *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **200**(1063), 542–554.
- [119] Frenking, G., Antes, I., Boehme, M., Dapprich, S., Ehlers, A. W., Jonas, V., Neuhaus, A., Otto, M., Stegmann, R., Veldkamp, A., and Vyboishchikov, S. F. (1996) *Rev. Comput. Chem.* **8**, 63–143.
- [120] Cundari, T. R., Benson, M. T., Lutz, M. L., and Sommerer, S. O. (1996) *Rev. Comput. Chem.* **8**, 145–202.
- [121] Schmidt, M. W. and Ruedenberg, K. (1979) *J. Chem. Phys.* **71**(10), 3951–3962.
- [122] Huzinaga, S. (1985) *Comp. Phys. Rep.* **2**(6), 281–339.
- [123] Hehre, W. J., Stewart, R. F., and Pople, J. a. (1969) *J. Chem. Phys.* **51**(6), 2657.
- [124] Davidson, E. R. and Feller, D. (1986) *Chem. Rev.* **86**, 681–696.
- [125] Bloch, F. (1928) *Zeitschrift für Physik A* **55**, 555–600.
- [126] Hamann, D., Schlüter, M., and Chiang, C. (1979) *Phys. Rev. Lett.* **43**(20), 1494–1497.
- [127] Rappe, A. M., Rabe, K. M., Kaxiras, E., and Joannopoulos, J. D. (1990) *Phys. Rev. B* **41**(2), 1227–1230.
- [128] Troullier, N. and Martins, J. L. (1991) *Phys. Rev. B* **43**(3), 8861–8869.
- [129] Vanderbilt, D. (1990) *Phys. Rev. B* **41**(11), 7892–7895.
- [130] Blöchl, P. E. (1994) *Phys. Rev. B* **50**(24), 17953–17979.
- [131] Kresse, G. (1999) *Phys. Rev. B* **59**(3), 1758–1775.

- [132] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., Dal Corso, A., deGironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gouguassis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., Martin-Samos, L., Marzari, N., Mauri, F., Mazzarello, R., Paolini, S., Pasquarello, A., Paulatto, L., Sbraccia, C., Scandolo, S., Sclauzero, G., Seitsonen, A. P., Smogunov, A., Umari, P., and Wentzcovitch, R. M. (2009) *J. Phys. Condens. Matter* **21**(39), 395502.
- [133] Dunning, T. H. (1989) *J. Chem. Phys.* **90**, 1007.
- [134] Grimme, S. (2006) *J. Comput. Chem.* **27**(15), 1787–1799.
- [135] Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., and Krieg, H. (2010) *J. Chem. Phys.* **132**(2010), 154104.
- [136] Grimme, S., Ehrlich, S., and Goerigk, L. (2011) *J. Comput. Chem.* **32**(7), 1456–1465.
- [137] Barone, V., Casarin, M., Forrer, D., Pavone, M., Sambi, M., and Vittadini, A. (2009) *J. Comput. Chem.* **30**, 934–939.
- [138] Gorelsky, S. I., Xie, X., Chen, Y., Fee, J. A., and Solomon, E. I. (2006) *J. Am. Chem. Soc.* **128**(51), 16452–3.
- [139] Rohrmüller, M., Hoffmann, A., Thierfelder, C., Herres-Pawlis, S., and Schmidt, W. G. (2015) *J. Comput. Chem.* **2**(For 1405), 1672–1685.
- [140] Henkelman, G. and Jónsson, H. (2000) *J. Chem. Phys.* **113**(22), 9978–9985.
- [141] Ording-Wenker, E. C. M., van derPlas, M., Siegler, M. a., Bonnet, S., Bickelhaupt, F. M., Fonseca Guerra, C., and Bouwman, E. (2014) *Inorg. Chem.* **53**(16), 8494–8504.
- [142] Noddeman, L. (1981) *J. Chem. Phys.* **74**(10), 5737.
- [143] Noddeman, L. and Case, D. (1992) *Adv. Inorg. Chem.* **38**, 423–470.

- [144] Reiher, M. (2002) *Inorg. Chem.* **41**(25), 6928–6935.
- [145] Paulsen, H., Duelund, L., Winkler, H., Toftlund, H., and Trautwein, a. X. (2001) *Inorg. Chem.* **40**(2), 2201–2203.
- [146] Deeth, R. J. and Fey, N. (2004) *J. Comput. Chem.* **25**(11), 1840–1848.
- [147] Swart, M., Groenhof, A. R., Ehlers, A. W., and Lammertsma, K. (2004) *J. Phys. Chem. A* **108**, 5479–5483.
- [148] Baker, J., Scheiner, A., and Andzelm, J. (1993) *Chemical Physics Letters* **216**(3-6), 380–388.
- [149] Yamaguchi, K., Jensen, F., Dorigo, A., and Houk, K. (1988) *Chem. Phys. Lett.* **149**(5-6), 537–542.
- [150] Anderson, P. W. (1959) *Phys. Rev.* **115**(1), 2–13.
- [151] Noddeman, L. and Davidson, E. R. (1986) *Chem. Phys.* **109**(1), 131–143.
- [152] Bencini, A., Totti, F., Daul, C. a., Doclo, K., Fantucci, P., and Barone, V. (1997) *Inorg. Chem.* **36**(22), 5022–5030.
- [153] Ruiz, E., Cano, J., Alvarez, S., and Alemany, P. (1999) *J. Comput. Chem.* **20**(13), 1391–1400.
- [154] Jr. Smith, Vedene H., III Schaefer, Henry F., and Keiji Morokuma, (ed.) (1986) Applied Quantum Chemistry, , .
- [155] Nishino, M., Yamanaka, S., Yoshioka, Y., and Yamaguchi, K. (1997) *J. Phys. Chem. A* **101**(96), 705–712.
- [156] Luo, S., Rivalta, I., Batista, V., and Truhlar, D. G. (2011) *J. Phys. Chem. Lett.* **2**(20), 2629–2633.
- [157] Foldy, L. L. and Wouthuysen, S. a. (1950) *Phys. Rev.* **78**(1), 29–36.
- [158] Lenthe, E. V., Baerends, E. J., and Snijders, J. G. (1993) *J. Chem. Phys.* **99**(6), 4597.

- [159] Gerstmann, U., Vollmers, N. J., Lücke, A., Babilon, M., and Schmidt, W. G. (2014) *Phys. Rev. B* **89**(16), 165431.
- [160] Clarke, J. and Braginski, A. (2006) The SQUID Handbook, Vol. I: Fundamentals and Technology of SQUIDs and SQUID Systems, Wiley, .
- [161] Clarke, J. and Braginski, A. (2006) The SQUID Handbook, Vol. II: Applications of SQUIDs and SQUID Systems, Wiley, .
- [162] Löwdin, P.-O. (1955) *Phys. Rev.* **97**(6), 1490–1508.
- [163] Cohen, A. J., Tozer, D. J., and Handy, N. C. (2007) *J. Chem. Phys.* **126**(21), 214104.
- [164] Wang, J., Becke, A. D., and Smith, V. H. (1995) *J. Chem. Phys.* **102**(8), 3477.
- [165] Witte, M., Gerstmann, U., Neuba, A., Henkel, G., and Schmidt, W. G. *J. Comput. Chem.* (*submitted*).
- [166] Kitagawa, Y., Saito, T., Nakanishi, Y., Kataoka, Y., Matsui, T., Kawakami, T., Okumura, M., and Yamaguchi, K. (2009) *J. Phys. Chem. A* **113**(52), 15041–15046.
- [167] Ferré, N., Guihéry, N., and Malrieu, J.-P. (2015) *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**(22), 14375–14382.
- [168] Neuba, A. and Henkel, G. (2014) *private communication*.
- [169] Foster, J. P. and Weinhold, F. (1980) *J. Am. Chem. Soc.* **102**(24), 7211–7218.
- [170] Reed, A. E. and Weinhold, F. (1983) *J. Chem. Phys.* **78**(6), 4066–4073.
- [171] Landmann, M., Rauls, E., Schmidt, W. G., Röppischer, M., Cobet, C., Esser, N., Schupp, T., As, D. J., Feneberg, M., Hörich, F., and Goldhahn, R. (2013) *Phys. Rev. B* **87**(19), 195210.
- [172] Rohrmüller, M., Herres-Pawlis, S., Witte, M., and Schmidt, W. G. (2013) *J. Comput. Chem.* **34**(12), 1035–45.
- [173] Neese, F. (2004) *J. Phys. Chem. Solids* **65**(4), 781–785.

- [174] Ehrenreich, H. and Cohen, M. H. (1959) *Phys. Rev.* **115**(4), 786–790.
- [175] Adler, S. L. (1962) *Phys. Rev.* **126**(2), 413–420.
- [176] Wiser, N. (1963) *Phys. Rev.* **129**(1), 62–69.
- [177] Adolph, B., Gavrilenko, V., Tenelsen, K., Bechstedt, F., and Del Sole R (1996) *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **53**(15), 9797–9808.
- [178] Gajdoš, M., Hummer, K., Kresse, G., Furthmüller, J., and Bechstedt, F. (2006) *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **73**(4), 1–9.
- [179] Colle, R., Parruccini, P., Benassi, A., and Cavazzoni, C. (2007) *J. Phys. Chem. B* **111**(11), 2800–2805.
- [180] Scalmani, G., Frisch, M. J., Mennucci, B., Tomasi, J., Cammi, R., and Barone, V. March 2006 *J. Chem. Phys.* **124**(9), 94107.
- [181] Tsipis, A. C. (2014) *Coord. Chem. Rev.* **272**, 1–29.
- [182] Jacquemin, D., Mennucci, B., and Adamo, C. (2011) *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**(38), 16987.
- [183] Makedonas, C. and Mitsopoulou, C. a. (2007) *Inorg. Chim. Acta* **360**(14), 3997–4009.
- [184] Scalmani, G. and Frisch, M. J. (2010) *J. Chem. Phys.* **132**(11), 114110.
- [185] Tomasi, J., Mennucci, B., and Cammi, R. (2005) *Chem. Rev.* **105**(8), 2999–3094.
- [186] Martin, R. L. (2003) *J. Chem. Phys.* **118**(11), 4775–4777.
- [187] Larkin, P. (2011) Infrared and Raman Spectroscopy, Elsevier Science, .
- [188] Long, D. (1977) Raman spectroscopy, McGraw-Hill International Book Company,
.
- [189] Diem, M. (1993) Introduction to modern vibrational spectroscopy, Wiley-Interscience publicationWiley, .

- [190] Porezag, D. and Pederson, M. (1996) *Phys. Rev. B* **54**(11), 7830–7836.
- [191] vanGisbergen, S. J. a., Snijders, J. G., and Baerends, E. J. (1995) *J. Chem. Phys.* **103**(21), 9347.
- [192] Bridgeman, A. J., Cavigliasso, G., Ireland, L. R., and Rothery, J. (2001) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* pp. 2095–2108.
- [193] Staroverov, V. N., Scuseria, G. E., Tao, J., and Perdew, J. P. (2004) *J. Chem. Phys.* **121**(22), 11507.
- [194] Van Der Laan, G., Thole, B. T., Sawatzky, G. a., Goedkoop, J. B., Fuggle, J. C., Esteva, J. M., Karnatak, R., Remeika, J. P., and Dabkowska, H. a. (1986) *Phys. Rev. B* **34**(9), 6529–6531.
- [195] Dapprich, S. and Frenking, G. (1995) *J. Phys. Chem.* **99**(23), 9352–9362.
- [196] Frenking, G. and Fröhlich, N. (2000) *Chem. Rev.* **100**, 717–774.
- [197] Taillefumier, M., Cabaret, D., Flank, A.-M., and Mauri, F. (2002) *Phys. Rev. B* **66**(19), 195107.
- [198] Marenich, A. V., Ho, J., Coote, M. L., Cramer, C. J., and Truhlar, D. G. (2014) *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**(29), 15068–106.
- [199] Surawatanawong, P., Tye, J. W., Daresbourg, M. Y., and Hall, M. B. March 2010 *Dalton Trans.* **39**(12), 3093–3104.
- [200] Pickard, C. J. and Mauri, F. (2001) *Phys. Rev. B* **63**(24), 245101.
- [201] Pickard, C. J. and Mauri, F. (2002) *Phys. Rev. Lett.* **88**(8), 086403.
- [202] Ceresoli, D., Gerstmann, U., Seitsonen, A. P., and Mauri, F. (2010) *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **81**(6), 3–6.
- [203] Kroneck, P. M., Antholine, W. E., Kastrau, D. H., Buse, G., Steffens, G. C., and Zumft, W. G. July 1990 *FEBS Letters* **268**(1), 274–276.

- [204] Ono, S., Kobayashi, M., and Tomoyose, T. (2005) *Solid State Ionics* **176**(3-4), 363–366.
- [205] Banks, M. G., Kremer, R. K., Hoch, C., Simon, A., Ouladdiaf, B., Broto, J. M., Rakoto, H., Lee, C., and Whangbo, M. H. (2009) *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **80**(2), 1–15.
- [206] Seki, S., Kurumaji, T., Ishiwata, S., Matsui, H., Murakawa, H., Tokunaga, Y., Kaneko, Y., Hasegawa, T., and Tokura, Y. (2010) *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **82**(6), 1–5.

Finanzielle Förderungen: Gefördert wurde diese Arbeit durch die finanzielle Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Graduiertenprogramms *Micro- and Nanostructures in Optoelectronics and Photonics* (Research training group 1464) und der Forschergruppe *Biological and Inorganic Charge Transfer Dynamics* (FOR 1405).

Danksagung

Am Ende einer solchen Arbeit muss sich der Platz finden lassen, um den Leuten zu danken, die einem diesen Weg ermöglicht haben und beim Beschreiten zur Seite standen. An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Wolf Gero Schmidt bedanken, der mir die Tür zur diesem Pfad aufgestoßen hat und alle notwendigen Rahmenbedingungen und Ressourcen bereitgestellt hat. Ein weiterer besonderer Dank gilt Dr. Uwe Gerstmann, der mich immer wieder mit guten Wegweisungen aber auch Vorschlägen für interessante andere sehenswerte Pfade unterstützt hat. Auch Prof. Dr. Sonja Herres-Pawlits gilt es zu danken, dass ich mir die Zeit nehmen durfte, mit Achtsamkeit auch die letzten Schritte bis zum Ziel zu laufen. Danke an meine Büronachbarn Marc Landmann und Hazem Aldahhak für die gute Atmosphäre und die interessanten Gespräche im Büro, sodass ich jeden Tag gerne wiederkommen bin. Dieser Umstand lässt sich natürlich auf den gesamten Flur N3 ausweiten, auf dem ein ausgezeichnetes Arbeitsklima herrscht und ich freue mich, dass ich jeden Einzelnen von euch kennenlernen durfte! Viele Freunde haben mich auf meinem Weg begleitet und auch oft gestützt, wenn ich das Gefühl hatte, den Pfad aus den Augen zu verlieren. Es wäre vermessen alle nennen zu wollen, aber ein paar Namen dürfen nicht ungenannt bleiben: Ich möchte Julian, Nils, Matze, Jan, Shorty, Chrissy, Lotti, Marc, Danni, Simon, Sandro und besonders Ricarda für die vielen Gespräche, gemeinsam verbrachten Stunden und die moralische Unterstützung danken! Wenn ich einmal nicht sicher war, welchen Abzweig ich nehmen sollte, konnte ich die Unwägbarkeiten immer mit Nora und Martin diskutieren, sodass ich letztendlich doch auf der richtigen Straße gelandet bin, danke dafür!

Danken möchte ich auch meinen Großeltern, die mir so manchen finanziellen Brocken aus dem Weg räumten, bis zum Schluss mitfieberten und die Daumen drückten. Der größte Dank gebührt zu guter Letzt meinen Eltern, denen ich alles in meinem Leben verdanke. Ihr habt mich immer wieder motiviert und gefördert. Ohne eure Unterstützung wäre ich nie so weit in meinem Leben gekommen. Danke!

In diesem Sinne, der Weg ist das Ziel!