

# Hochgenaue Berechnung der Kohäsionsenergie von festem Argon mit Abweichungen im J/mol-Bereich

Peter Schwerdtfeger,\* Ralf Tonner, Gloria E. Moyano und Elke Pahl

**Abstract:** Wir präsentieren Rechnungen der Kohäsionsenergie von Argon in der kubisch und hexagonal dichtesten Kugelpackung mit einer noch nie zuvor erreichten Genauigkeit im Bereich von  $5 \text{ J mol}^{-1}$  (dies entspricht 0.05 % der gesamten Kohäsionsenergie). Dieselbe relative Genauigkeit im Vergleich zu experimentellen Daten wurde auch für die Gitterkonstante des flächenzentrierten Gitters mit einer absoluten Abweichung von ungefähr  $0.003 \text{ \AA}$  erreicht. Die hohe Genauigkeit wurde durch die Verwendung von wellenfunktionsbasierten Methoden im Rahmen einer Mehrkörperentwicklung der Wechselwirkungsenergie ermöglicht. Statische Beiträge der Zwei-, Drei- und Vierkörperfragmente des Kristalls, die jeweils mit einer Genauigkeit von unter  $1 \text{ J mol}^{-1}$  berechnet wurden, wurden durch harmonische und anharmonische Nullpunktsschwingungskorrekturen ergänzt. Für Edelgas-Festkörper erreicht die Computerchemie hiermit experimentelle Genauigkeit oder übertrifft diese sogar.

In der Computerchemie ist es nach wie vor eine große Herausforderung, Dissoziationsenergien mit einer Genauigkeit von  $1 \text{ kJ mol}^{-1}$  zu berechnen (im Vergleich mit Hochpräzisionsmessungen).<sup>[1–5]</sup> Dies ist selbst für die einfachsten Moleküle der Fall. Noch schwerer stellt sich die Lage für Festkörper dar.<sup>[6–9]</sup> Eine solche Genauigkeit ist allerdings oft notwendig, um zwischen verschiedenen Polymorphen zu unterscheiden und um den richtigen Kristallgrundzustand vorherzusagen.<sup>[10]</sup> John Maddox schrieb bereits 1988, dass es einer der fortwährenden Skandale der physikalischen Wissenschaften sei, dass es im Allgemeinen unmöglich ist, die Kristallstrukturen selbst der einfachsten Verbindungen allein von deren chemischen Zusammensetzung vorauszusagen.<sup>[11]</sup> Diese Aussage trifft auch 30 Jahre später noch zu,<sup>[12]</sup> trotz einiger Fortschritte in der Ab-initio-Behandlung von Fest-

körpern in den letzten Jahren.<sup>[9,13,14]</sup> Die Fähigkeit, Polymorphe genau zu beschreiben, ist neben dem rein theoretischen Interesse auch von praktischer Bedeutung, z.B. in der Entwicklung von Pharmazeutika.

Ein bemerkenswertes Beispiel für energetisch naheliegende Polymorphe liefern die Edelgase, für welche die kubisch flächenzentrierten (fcc) und hexagonal dichtesten (hcp) Packungen energetisch fast entartet sind. Nichtsdestotrotz findet man vorwiegend die fcc-Struktur – und weder die hcp-Struktur noch sogenannte Barlow-Packungen, die eine zufällige Mischung von fcc- und hcp-Lagen aufweisen. Die hcp-Struktur wurde bisher nur als metastabile Phase in frisch gefrorenem Argon von Barrett und Meyer gefunden.<sup>[15,16]</sup> Unter sehr hohen Drücken wird ein Phasenübergang von der fcc-zur hcp-Struktur erwartet, der kritische Druck hierfür liegt wahrscheinlich im Bereich von 5 bis 50 GPa, der genaue Wert ist aber noch ungeklärt. Viele Fragen sind offen: Warum bevorzugt die Natur den fcc-Kristall? Wie findet das Kristallwachstum der Edelgas-Kristalle statt und führt zu den beobachteten fcc-Strukturen? Bei welchem Druck findet der fcc-hcp-Übergang statt? Um solche Fragen zu klären, müssen wir zunächst in der Lage sein, die Kohäsionsenergie am absoluten Nullpunkt genau zu berechnen. Im folgenden zeigen wir, wie für den Argonkristall eine Genauigkeit im Bereich von  $1 \text{ J mol}^{-1}$  erreicht werden kann.

Wellenfunktionsbasierte Methoden, bei denen Elektronenkorrelation explizit berücksichtigt wird, sind bereits zuvor erfolgreich auf diese Art von Problemen angewandt worden. Ein Beispiel ist die Inkrementenmethode, die auf einer Mehrkörperentwicklung der Wechselwirkungsenergie beruht.<sup>[17–19]</sup> Diese Methode wurde sogar auf einige ausgewählte metallische Systeme angewandt.<sup>[20,21]</sup> Innerhalb der Mehrkörperbeschreibung des  $N$ -atomigen Systems wird die gesamte Wechselwirkungsenergie aufgeteilt in Beiträge aller möglichen Dimere, Trimere und größeren Fragmente. Konvergenz kann dann erreicht werden, wenn die Wichtigkeit der Fragmente mit zunehmender Größe schnell abnimmt.

Für Edelgase liegt eine gute Konvergenz der Mehrkörperentwicklung unter Normalbedingungen (d.h. bei niedrigen Drücken und Temperaturen) vor. Edelgase stellen daher einen idealen Testfall für genauere quantenchemische Methoden dar. Durch Berechnung der Vielkörperbeiträge mit hochgenauen, relativistischen Coupled-Cluster-Methoden wurden in den letzten Jahren eindrucksvolle Ergebnisse für Festkörpereigenschaften, Phasenübergänge und die Zustandsgleichung erhalten.<sup>[13,22–29]</sup> Als Erklärung für die leichte energetische Bevorzugung der dichtesten Kugelpackung im fcc-Gitter gegenüber derjenigen im hcp-Gitter wurden kürzlich Nullpunktsschwingungseffekte jenseits der Einstein-Näherung in der Größenordnung von wenigen  $\text{J mol}^{-1}$  vorgeschlagen.<sup>[13,30]</sup>

[\*] Prof. Dr. P. Schwerdtfeger

Centre for Theoretical Chemistry and Physics, The New Zealand Institute for Advanced Study, Massey University Auckland  
Private Bag 102904, 0632 Auckland (Neuseeland)  
E-Mail: p.a.schwerdtfeger@massey.ac.nz

Dr. R. Tonner  
Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg  
Hans-Meerwein-Str. 4, 35032 Marburg (Deutschland)

Dr. G. E. Moyano  
Instituto de Química, Universidad de Antioquia  
AA 1126 Medellín (Kolumbien)

Dr. E. Pahl  
Centre for Theoretical Chemistry and Physics, Institute for Natural and Mathematical Sciences, Massey University Auckland  
Private Bag 102904, 0632 Auckland (Neuseeland)

 Die Identifikationsnummer (ORCID) der Autoren ist unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201605875> zu finden.

Solch geringe Energieunterschiede unterschiedlicher Polymorphe können momentan nicht mithilfe von Dichtefunktionalmethoden erhalten werden, die ansonsten häufig in Festkörperrechnungen eingesetzt werden.<sup>[10]</sup> Auch die Benutzung von Korrekturschemata zur genaueren Behandlung der Dispersion ändert die Lage nicht.<sup>[31]</sup> Daher werden ausfeilte wellenfunktionsbasierte Methoden benötigt. Wie wir im Weiteren sehen werden, wird dies jedoch selbst für die Edelgase zu einer großen Herausforderung.

Im folgenden werden wir die fcc- und hcp-Polymerne von Argon untersuchen, indem wir alle wichtigen  $n$ -Körperbeiträge zur Kohäsionsenergie und für die Gitterparameter (bei 0 K) aufaddieren. Die gesamte Kohäsionsenergie pro Atom  $E_{\text{coh}}(V)$  hängt über die Gitterkonstante vom Volumen  $V$  der Elementarzelle ab. Sie kann in statische  $E_{\text{coh}}^{\text{stat}}(V)$  und dynamische  $E_{\text{coh}}^{\text{dyn}}(V)$  Beiträge unterteilt werden, wobei die dynamischen Beiträge von der Nullpunktschwingung herühren:

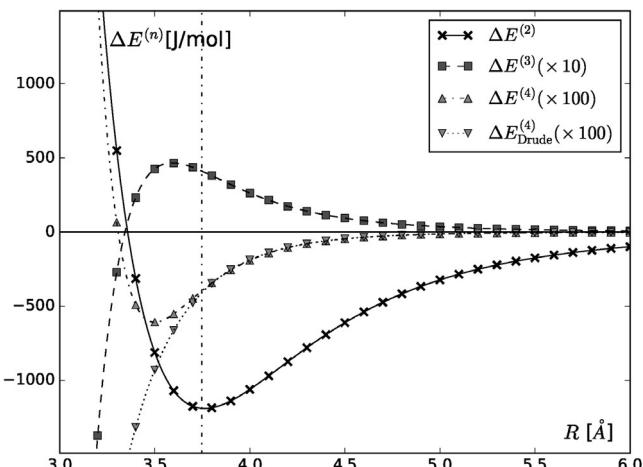
$$E_{\text{coh}} = E_{\text{coh}}^{\text{stat}}(V) + E_{\text{coh}}^{\text{dyn}}(V) \quad (1)$$

Für die statischen Beiträge werden im Rahmen der Mehrkörperentwicklung Zwei-, Drei- und Vierkörperbeiträge,  $E^{(n)}(V)$ , sowie der zweikomponentige Beitrag  $E_{2C}^{(2)}(V)$  berücksichtigt.  $E_{2C}^{(2)}(V)$  beinhaltet im Wesentlichen Effekte der Spin-Bahn-Kopplung:

$$E_{\text{coh}}^{\text{stat}}(V) \cong E^{(2)}(V) + E^{(3)}(V) + E^{(4)}(V) + E_{2C}^{(2)}(V) \quad (2)$$

Für die Auswertung der Mehrkörperenergien  $E^{(n)}(V)$  nutzen wir die Translationssymmetrie des Kristalls aus, indem wir z.B. für die Zweikörperenergie die Einzelbeiträge  $\Delta E^{(2)}(R_0)$  aller Dimere aufaddieren, die von den Atomen des Kristalls und dem (willkürlich) ausgewählten Referenzatom aufgebaut sind.  $R_0$  bezeichnet den Abstand des  $i$ -ten Atoms zum Referenzatom 0. Abbildung 1 zeigt die  $n$ -Körper-Einzelbeiträge  $\Delta E^{(n)}(R)$  in Abhängigkeit des Kern-Kern-Abstands  $R$  (für gleichseitige Vielecke). Für eine ausführliche Diskussion der Zwei- und Dreikörperpotenziale verweisen wir auf die jeweiligen Referenzen.<sup>[32–34]</sup>

Wie man der Abbildung entnimmt, werden die  $n$ -Körperbeiträge  $\Delta E^{(n)}$  mit zunehmendem  $n$  um mehr als eine Größenordnung kleiner; dasselbe trifft für die gesamten  $n$ -Körper-Energien  $E^{(n)}$  zu. Dies ist der Grund für die schnelle Konvergenz der Mehrkörperentwicklung für Edelgase wie Argon und stellt die Rechtfertigung dar für den Abbruch der Entwicklung nach dem vierten Glied, wie in Gleichung (2) gezeigt. Der Fünfkörperbeitrag kann auf weniger als 0.1 J mol<sup>-1</sup> abgeschätzt werden. Wir stellen auch fest, dass die Drei- und Vierkörperterme in der Nähe des kleinsten Atomabstandes in Argon (3.7560 Å für die fcc-Struktur)<sup>[15]</sup> durch Drudes klassisches Dispersionsmodell gut beschrieben wird.<sup>[35,36]</sup> Des Weiteren sieht man, dass der Nulldurchgang aller Kurven in der Nähe des Abstandes harter Kugeln bei  $R_2=3.3574$  Å liegt. Der Abstand  $R_2$  ist durch  $\Delta E^{(2)}(R_2)=0$  festgelegt. Für  $\Delta E^{(3)}(R_3)$  liegt die Nullstelle bei  $R_3=3.3436$  Å und für  $\Delta E^{(4)}(R_4)$  bei  $R_4=3.3127$  Å und es gilt  $R_2 > R_3 > R_4$ . Wir wollen hier auch anmerken, dass die drei besten Zweikörperpotenziale sehr ähnliche Eigenschaften haben:



**Abbildung 1.**  $n$ -Körper-Beiträge  $\Delta E^{(n)}(R)$  (in J mol<sup>-1</sup>) als Funktion der Kern-Kern-Abstände  $R$  (in Å). Das Zweikörperpotenzial stammt von Jäger et al.,<sup>[32]</sup> das Dreikörperpotenzial von Cencek et al.<sup>[34]</sup> Man beachte, dass der Dreikörperbeitrag mit dem Faktor 10 und der Vierkörperbeitrag mit dem Faktor 100 skaliert wurde. Für das Drei- bzw. Vierkörperpotenzial wurde das gleichseitige Dreieck bzw. Viereck gewählt. Der Vierkörperbeitrag stammt von relativistischen CCSD(T)-Rechnungen und wird zu Vergleichszwecken zusammen mit Ergebnissen des langreichweitigen Drude-Modells gezeigt. Der experimentell bestimmte und auf den absoluten Nullpunkt extrapolierte Abstand der nächsten Nachbarn in Argon<sup>[38]</sup> ist als gestrichelte, vertikale Linie gezeigt.

Der Gleichgewichtsabstand  $r_e$ , die Potenzialtiefe  $D_e$  und der Abstand harter Kugel  $R_2$  liegen für das Potenzial von Jäger et al. (JHBV) (in Abbildung 1) bei  $r_e=3.7618$  Å,  $D_e=1190.0$  J mol<sup>-1</sup> und  $R_2=3.3574$  Å.<sup>[32]</sup> Für das Potenzial von Patkowski und Szalewicz (PS) findet man  $r_e=3.7624$  Å,  $D_e=1188.5$  J mol<sup>-1</sup>,  $R_2=3.3577$  Å,<sup>[32]</sup> und für das von Aziz (Az)  $r_e=3.7570$  Å,  $D_e=1190.9$  J mol<sup>-1</sup>,  $R_2=3.3502$  Å.<sup>[37]</sup> Das empirische Potenzial von Aziz ist an Rotations-Schwingungsdaten gefittet und weist einen etwas kürzeren Gleichgewichtsabstand auf als die beiden Ab-initio-Kurven.<sup>[37]</sup>

Eine erste Näherung für den dynamischen Anteil der Kohäsionsenergie, also für die Effekte der Nullpunktschwingung (zero-point energy, ZPE), ist durch die Einstein-Näherung (ZPE-E) gegeben. Innerhalb dieser Näherung werden die Beiträge eines einzelnen Atoms, das sich im statischen Feld der übrigen Atome (die auf ihren Originalpositionen eingefroren sind) bewegt. Im folgenden werden die Auswirkungen der Nullpunktschwingung auf die Zwei- und Dreikörperbeiträge behandelt. Das Feld der anderen Atome wird dabei durch ein harmonisches Potenzial oder genauer durch (eine störungstheoretische)<sup>[30]</sup> Einbeziehung anharmonischer Effekte beschrieben. Daraus resultieren vier Korrekturterme, die unterschieden werden durch den oberen Index  $n$  für die  $n$ -Körper-Effekte und den unteren Index HZPE oder AHZPE für die harmonische bzw. anharmonische Beschreibung des Potenzials. Des Weiteren verbessern wir den harmonischen Zweikörperbeitrag durch Einbeziehung von Phononen-Dispersionseffekten  $E_{\text{HZPE-PD}}^{(2)}(V)$ , die über die Einstein-Näherung hinausgehen:

$$E_{\text{coh}}^{\text{dyn}}(V) \cong E_{\text{HZPE-E}}^{(2)}(V) + E_{\text{HZPE-E}}^{(3)}(V) + E_{\text{AHZPE}}^{(2)}(V) + E_{\text{AHZPE}}^{(3)}(V) + E_{\text{HZPE-PD}}^{(2)}(V) \quad (3)$$

Computertechnische Details der Rechnungen der verschiedenen statischen und dynamischen Beiträge werden im letzten Abschnitt beschrieben.

Tabelle 1 fasst die Ergebnisse unserer Festkörperrechnungen für den Argonkristall in fcc- und hcp-Struktur zusammen: Die Tabelle enthält auf der linken und rechten Seite die fcc- und hcp-Ergebnisse und zeigt jeweils die Gitterkonstante  $a$ , das zugehörige Volumen  $V$ , die Kohäsionsenergie  $E_{coh}$  und den Kompressionsmodul  $B$ . Die erste Reihe beginnt mit den statischen Zweikörperbeiträgen  $E^{(2)}$ , in den nächsten Reihen werden dann nach und nach die weiteren Beiträge von Gleichungen (2) und (3) hinzugefügt, wodurch die Genauigkeit schrittweise verbessert wird. Die letzte Spalte zeigt den Unterschied in den Energien des fcc- und hcp-Gitters. Der untere Teil der Tabelle schließlich enthält Ergebnisse, die unter Benutzung des PS- bzw. Az-Zweikörperpotentials anstelle des JHBV-Potenzials erhalten wurden, sowie Dichtefunktional- und experimentelle Ergebnisse.

Die Endergebnisse für die Gitterkonstante, Kohäsionsenergie und Kompressionsmodul stimmen sehr gut mit experimentellen Werten überein. Wir erzielen eine bisher nicht erreichte Genauigkeit von maximal  $|\Delta E_{coh}| = 5 \text{ J mol}^{-1}$  für die Kohäsionsenergie, was im Bereich des experimentellen Fehlers liegt. Für die Gitterkonstante finden wir eine Abweichung von maximal  $|\Delta a| = 0.003 \text{ Å}$  und für den Kompressionsmodul  $|\Delta B| = 2 \text{ kbar}$ . Wir möchten anmerken, dass für diese Genauigkeit der sehr kleine Vierkörperbeitrag benötigt wird. Im Vergleich zu einer früheren Veröffentlichung von Rościszewski et al.<sup>[13]</sup> ( $E^{(4)} + 65.4 \text{ J mol}^{-1}$  verglichen mit

unserem Wert von  $-7.7 \text{ J mol}^{-1}$ ) hat unser Vierkörperbeitrag sowohl die richtige Größenordnung als auch das richtige Vorzeichen. (Das Drude-Modell sagt eine alternierende Reihe für die  $n$ -Körper-Beiträge im langreichweiten Bereich voraus, und somit ein negatives Vorzeichen für die Vierkörperbeiträge.) Des Weiteren ist anzumerken, dass nicht nur die Zweikörper-ZPE-Effekte notwendig sind, sondern auch die anharmonischen und Dreikörperkorrekturen, um die angestrebte  $\text{J/mol}$ -Genauigkeit zu erzielen.

Die Genauigkeit der einzelnen  $n$ -Körper-Beiträge verdient eine genauere Betrachtung: Der Einfluss des Fehlers im Zweikörperbeitrag auf die Kohäsionsenergie, der von einem unvollständigen Basissatz und Beschränkungen in der Methode zur Behandlung der Elektronenkorrelation herrührt, kann durch Benutzung eines Lennard-Jones-Potenzials auf  $\Delta_{err} E_{coh} = 8.6093 \Delta_{err} D_e$  abgeschätzt werden. Der Unterschied von  $1.497 \text{ J mol}^{-1}$  in den Dissoziationsenergien  $D_e$  des JHBV- und des PS-Zweikörperpotenzials führt danach zu einer Abweichung von  $12.9 \text{ J mol}^{-1}$  in den Kohäsionsenergien, was in guter Übereinstimmung mit dem von uns gefundenen Unterschied von  $11.6 \text{ J mol}^{-1}$  ist (siehe Tabelle 1). Das JHBV-Potenzial weist eine etwas größere Dissoziationsenergie auf und liegt näher an dem empirischen Az-Potenzial und ist deshalb wahrscheinlich etwas genauer als das PS-Potenzial. In dem JHBV-Potenzial<sup>[32]</sup> sind Effekte der Spin-Bahn-Kopplung noch nicht enthalten. Diese Effekte wurden in unseren Rechnungen daher getrennt berücksichtigt. Sie sind mit ungefähr  $1 \text{ J mol}^{-1}$  für den Festkörper sehr klein, was auch bereits von Patkowski und Szalewicz<sup>[33]</sup> angemerkt wurde. Der

**Tabelle 1:** Beiträge der statischen  $n$ -Körper-Energie  $E^{(n)}$  ( $V$ ) und der Nullpunktschwingung  $E_{ZPE}^{(n)}$  ( $V$ ) zu der Gitterkonstanten  $a$  (in Å), dem molaren Volumen  $V$  (in  $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ), der Kohäsionsenergie  $E_{coh}$  (in  $\text{J mol}^{-1}$ ) und dem Kompressionsmodul  $B$  (in kbar) für die fcc- und hcp-Polymerphie. Die Einzelbeiträge der Gleichungen (2) und (3) werden nacheinander hinzugefügt, wodurch die Konvergenz zu den Endergebnissen verdeutlicht wird. Die letzte Spalte zeigt den Unterschied der Kohäsionsenergien  $\Delta E_{coh}^{\text{fcc/hcp}}$  der fcc- und der hcp-Phasen. Der untere Teil der Tabelle schließlich enthält Resultate, die unter Benutzung des PS<sup>[33]</sup> bzw. Az-Potenzials<sup>[37]</sup> anstelle des JHBV-Potenzials<sup>[32]</sup> berechnet wurden, sowie Dichtefunktionalergebnisse und experimentelle Daten.

	fcc				hcp				
Term	$a$	$V$	$E_{coh}$	$B$	$a$	$V$	$E_{coh}$	$B$	$\Delta E_{coh}^{\text{fcc/hcp}}$
$E^{(2)}$	5.2129	21.3266	-9200.16	37.322	3.6860	21.3259	-9201.37	37.328	1.21
$+E_{2C}^{(2)}$	5.2128	21.3259	-9201.42	37.328	3.6860	21.3252	-9202.63	37.333	1.21
$+E^{(3)}$	5.2571	21.8740	-8515.77	33.319	3.7173	21.8729	-8516.89	33.323	1.11
$+E^{(4)}$	5.2564	21.8648	-8523.43	33.353	3.7168	21.8641	-8524.15	33.355	0.72
$+E_{HZPPE-E}^{(2)}$	5.3195	22.6619	-7710.52	27.939	3.7614	22.6613	-7711.19	27.942	0.67
$+E_{HZPPE-PD}^{(2)}$	5.3163	22.6218	-7737.99	28.188	3.7599	22.6344	-7728.99	28.113	-9.00
$+E_{AHZPPE}^{(2)}$	5.3156	22.6121	-7722.07	28.334	3.7594	22.6251	-7713.34	28.266	-8.73
$+E_{HZPPE-E}^{(3)}$	5.3147	22.6006	-7717.22	28.372	3.7588	22.6137	-7708.43	28.302	-8.79
$+E_{AHZPPE}^{(3)}$	5.3147	22.6013	-7717.47	28.361	3.7588	22.6146	-7708.66	28.155	-8.81
$E_{coh}^{\text{PS [a]}}$	5.3156	22.6123	-7705.88	28.224	3.7594	22.6247	-7696.84	28.183	-9.05
$E_{coh}^{\text{Az [b]}}$	5.3077	22.5116	-7709.02	28.107	3.7538	22.5242	-7699.81	28.090	-9.20
PBE <sup>[c]</sup>	5.7765	29.0185	-4044.9	12.05	4.0904	29.1439	-4021.6	12.02	-23.3
PBE-D2 <sup>[c]</sup>	5.3212	22.6846	-11040.8	36.10	3.7632	22.6934	-11012.4	35.12	-28.4
PBE-D3 <sup>[c]</sup>	5.4889	24.8969	-10418.2	24.90	3.8815	24.9019	-10378.3	24.45	-39.9
Exp.	5.3118 <sup>[d]</sup>	22.564 <sup>[d]</sup>	-7722(1) <sup>[e]</sup>	26.4 <sup>[f]</sup>	3.7609 <sup>[d]</sup>	22.652 <sup>[d]</sup>			
Exp.	5.3002(1) <sup>[g]</sup>	22.416(1) <sup>[g]</sup>	-7724 <sup>[h]</sup>	23.8(1.7) <sup>[i]</sup>					

[a] Mit den Zweikörperbeiträgen des PS-Potenzials berechnet (Lit. [33]). [b] Mit den Zweikörperbeiträgen des Az-Potenzials, aber ohne den Beitrag  $E_{2C}^{(2)}$  berechnet (Lit. [37]). [c] PBE-Ergebnisse ohne Nullpunktschwingungs(ZPE)-Korrekturen. [d] Röntgenbeugungsdaten von Barrett und Meyer.<sup>[15]</sup> [e] Thermodynamische Daten von Schwalbe et al.<sup>[39]</sup> [f] Neutronenbeugung (Batchelder et al., Lit. [40]). [g] Röntgenbeugung (Peterson et al., Lit. [38]). [h] Thermodynamische Daten von Pollack.<sup>[41]</sup> [i] Neutronenbeugung (Dorner et al., Lit. [42]).

Fünfkörperbeitrag wird einen abstoßenden Beitrag an der Gleichgewichtsgeometrie liefern, und wird auf unter  $1 \text{ J mol}^{-1}$  abgeschätzt (dem Trend der abnehmenden Größe der Zweibis Vierkörperbeiträge folgend). Insgesamt ergibt sich, dass der erhaltene Wert der Kohäsionsenergie auf mindestens  $10 \text{ J mol}^{-1}$  genau ist und somit im experimentellen Fehlerbereich liegt.

Wenden wir uns der Festkörperstruktur zu, stellen wir fest, dass ein Umgebungsdruck von  $101.325 \text{ kPa}$  die Gitterkonstante um weniger als  $4.5 \times 10^{-5} \text{ \AA}$  senkt und daher vernachlässigbar ist. Genaugenommen können die theoretisch und experimentell bestimmten Bindungsabstände nicht direkt miteinander verglichen werden, und der theoretische Fehler kann noch im Bereich von  $10^{-3} \text{ \AA}$  liegen.<sup>[43]</sup> In Anbetracht der ziemlich „großen“ Unterschiede in den beiden experimentellen Werten sehen wir trotzdem Bedarf für neue experimentell Messungen. Auch wäre ein genauerer Wert für den experimentellen Gleichgewichtsabstand des Argon-Dimers, der aus Rotations-Schwingungsdaten erhalten wird, wünschenswert. Der Kompressionsmodul ist sehr schwer zu messen, und die gefundenen Abweichungen von unserem Wert (bei  $0 \text{ K}$ ) könnten durchaus von der Unsicherheit in den experimentellen Daten stammen.

Zum Schluss möchten wir noch auf die Stabilität der fcc- gegenüber der hcp-Struktur eingehen. Es ist altbekannt, dass das einfache Lennard-Jones-Potenzial die hcp-Phase bevorzugt.<sup>[44]</sup> Tabelle 1 zeigt, dass dies auch für die hier betrachteten Zweikörperpotenziale zutrifft, auch wenn nur ein sehr geringer Unterschied von  $1.2 \text{ J mol}^{-1}$  gefunden wird. Sowohl das Hinzufügen der Drei- und Vierkörperbeiträge als auch die Einbeziehung der Nullpunktschwingung im Rahmen der Einstein-Näherung ändern die Situation nicht wesentlich. Erst die Kopplung der Schwingungen im Festkörper, d.h. der Phononendispersion, führt zu einer deutlichen Bevorzugung der fcc- gegenüber der hcp-Struktur. Letztendlich erhalten wir einen Energieunterschied von  $8.8 \text{ J mol}^{-1}$ . Dies ist offensichtlich genug, um die fcc-Phase zu stabilisieren, entgegen der Voraussagen von Ostwalds Stufenregel. Die fcc-Struktur wird übrigens bereits energetisch um  $12.1 \text{ J mol}^{-1}$  bevorzugt, wenn wir nur die Zweikörperbeiträge und die Phononendispersion berücksichtigen. Zudem weist die fcc-Struktur bei endlicher Temperatur eine höhere Entropie als die hcp-Struktur auf.<sup>[45]</sup>

Wir wollen auch anmerken, dass keine der benutzten Dichtefunktionale den Unterschied zwischen den fcc- und hcp-Strukturen korrekt wiedergibt (siehe Tabelle 1), auch wenn Dispersionskorrekturen benutzt werden. (Unserer Meinung nach werden auch keine der anderen vielverwendeten Dichtefunktionale dies tun.) Natürlich sind wir uns im Klaren darüber, dass die Edelgase einen Idealfall für eine quantenchemische Vielkörperbehandlung darstellen.

Am Schluss wollen wir noch erwähnen, dass die hcp-Struktur als metastabile Phase in frisch gefrorenem Argon von Barret und Meyer gefunden worden ist.<sup>[15,16]</sup> Sie fanden ein ideales Verhältnis der Gitterkonstanten von  $c/a \approx 6.142_9/3.760_9 \approx \sqrt{8/3}$ . Die gefundene Gitterkonstante  $a$  stimmt hervorragend mit unserem Wert von  $a = 3.7588 \text{ \AA}$  überein.

Zusammenfassend können wir festhalten, dass wir nun eine Genauigkeit im Bereich von wenigen  $\text{J mol}^{-1}$  bei der

Berechnung der Kohäsionsenergie von Argon erreicht haben und damit auch den korrekten Energieunterschied der fcc- und hcp-Struktur bestimmen konnten. Dies ist ein großer Fortschritt seit den Tagen der ersten Ab-initio-Rechnungen von Löwdin an kristallinen Systemen.<sup>[46,47]</sup> Wir arbeiten bereits an neuen Herausforderungen, die darin bestehen, die beschriebene Vielkörperbehandlung auf die schwereren Edelgase und auf Molekülkristalle bei endlichen Temperaturen und Drücken anzuwenden.

### Computermethoden

Alle Festkörperrechnungen wurden mit unserem Programm Paket SAMBA<sup>[30]</sup> durchgeführt. Die Mehrkörperentwicklung des statischen Anteils der gesamten Kohäsionsenergie  $E_{\text{coh}}^{\text{stat}}(V)$  pro Atom für ein gegebenes Volume  $V$  ist (unter Benutzung der Translationssymmetrie des Kristalls) gegeben durch:<sup>[30,48]</sup>

$$\begin{aligned} E_{\text{coh}}^{\text{stat}}(V) = \sum_{k=2}^n E^{(k)}(V) \cong & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_2} \Delta E^{(2)}(R_{0i}) + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{N_3} \sum_{j>i}^{N_3} (R_{0i}, R_{0j}, R_{ij}) \\ & + \frac{1}{4} \sum_{i=1}^{N_4} \sum_{j>i}^{N_4} \sum_{k>j>i}^{N_4} \Delta E^{(4)}(R_{0i}, R_{0j}, R_{0k}, R_{ij}, R_{ik}, R_{jk}) + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

Der Ausdruck auf der rechten Seite stellt bereits eine Näherung der Kohäsionsenergie dar, da wir die Summationen der Zweik-, Drei- bzw. Vierkörperbeiträge auf eine endliche Anzahl von Atomen  $N_2, N_3$  bzw.  $N_4$  beschränken. Wir können zudem die Entwicklung (4) abbrechen, wenn eine schnelle Konvergenz bezüglich der Ordnung  $n$  vorliegt. Die Entwicklung wird exakt im Grenzfall  $n, N_i \rightarrow \infty$ .<sup>[19]</sup>  $\Delta E^{(k)}$  bezeichnet den  $k$ -Körper-Energiebeitrag, der von dem  $k$ -Körper-Fragment herührt, das durch die Kern-Kern-Abstände  $R_{ij}$  zwischen den Atomen  $i$  und  $j$  für ein gegebenes Gittervolumen  $V$  charakterisiert ist. Dem (willkürlich gewählten) Zentralatom wird der Index 0 zugewiesen.

Als Zweikörperpotenzial benutzen wir das analytische Paarpotenzial von Jäger et al. (JHBV), das Elektronenkorrelation auf dem Niveau von CCSDT(Q) sowie skalar-relativistische Effekte enthält, siehe Lit. [32,49]. Der Spin-Bahn-Beitrag wurde aus X2C/CCSD(T)-Rechnungen<sup>[50]</sup> erhalten und an die folgende Funktion gefittet (die von der London-Dispersionsformel abgeleitet wurde):

$$\Delta E_{\text{SO}}^{(2)}(R_{ij}) = -C_{\text{SO}} R_{ij}^{-6} \quad (5)$$

Der Wert des Koeffizienten  $C_{\text{SO}}$  beträgt  $3.81 \times 10^{-3} \text{ a.u.}$  und  $R_{ij}$  ist der Kern-Kern-Abstand des Dimers bestehend aus den Atomen  $i$  und  $j$ . Als Dreikörperpotenzial wurde das Potenzial von Cencek et al. benutzt, das auf CCSDT(Q)-Niveau und unter Einbeziehung skalar-relativistischer Effekte ausgewertet wurde.<sup>[34]</sup> Für Neon konnte gezeigt werden, dass bereits der klassische Dreifach-Dipol(Axilrod-Teller)-Beitrag eine gute Näherung im langreichweitigen Bereich liefert. Daher nahmen wir für den Vierkörperbeitrag des Tetramers mit Atomen  $i, j, k$  und  $l$  den aus dem klassischen Drude-Modell hergeleiteten Dipol-Dipol-Ausdruck vierter Ordnung ( $\Delta E^{(4)} \cong \Delta E_{\text{DD}}^{(4)}$ ):

$$\Delta E_{\text{DD}}^{(4)}(ijkl) = \omega [f(ijkl) + f(ijlk) + f(ikjl)] \quad (6)$$

mit

$$\begin{aligned} f(ijkl) = & (R_{ij} R_{jk} R_{kl} R_{il})^{-3} [(\vec{u}_{ij} \cdot \vec{u}_{jk})^2 + (\vec{u}_{ij} \cdot \vec{u}_{kl})^2 + (\vec{u}_{ij} \cdot \vec{u}_{il})^2 \\ & + (\vec{u}_{jk} \cdot \vec{u}_{kl})^2 + (\vec{u}_{jk} \cdot \vec{u}_{il})^2 + (\vec{u}_{kl} \cdot \vec{u}_{il})^2 \\ & - 3(\vec{u}_{ij} \cdot \vec{u}_{jk})(\vec{u}_{jk} \cdot \vec{u}_{kl})(\vec{u}_{kl} \cdot \vec{u}_{ij}) - 3(\vec{u}_{ij} \cdot \vec{u}_{jk})(\vec{u}_{jk} \cdot \vec{u}_{il})(\vec{u}_{il} \cdot \vec{u}_{ij}) \\ & - 3(\vec{u}_{ij} \cdot \vec{u}_{kl})(\vec{u}_{kl} \cdot \vec{u}_{il})(\vec{u}_{il} \cdot \vec{u}_{ij}) - 3(\vec{u}_{jk} \cdot \vec{u}_{kl})(\vec{u}_{kl} \cdot \vec{u}_{il})(\vec{u}_{il} \cdot \vec{u}_{jk}) \\ & + 9(\vec{u}_{ij} \cdot \vec{u}_{jk})(\vec{u}_{jk} \cdot \vec{u}_{kl})(\vec{u}_{kl} \cdot \vec{u}_{il})(\vec{u}_{il} \cdot \vec{u}_{ij}) - 1] \end{aligned} \quad (7)$$

Hier bezeichnet  $\vec{u}_{ij}$  den Einheitsvektor, der in die Richtung von Atom  $i$  zu Atom  $j$  zeigt. Der Vorfaktor  $\omega$  wurde analog zu Johnsson und Spurling gewählt (und um einen fehlenden Faktor 8 korrigiert):<sup>[51]</sup>  $\omega = -(45/32) ca^4$  mit einem Skalierungsfaktor<sup>[53]</sup> von  $c = 0.6963$  und der Dipol-Polarisierbarkeit  $\alpha = 11.07 \text{ a.u.}$ , die von experimentellen Messungen stammt.<sup>[54,55]</sup> Das langreichweitige Verhalten, das vom Drude-Modell vorausgesagt wird, wurde durch skalare-relativistische CCSD(T)-Rechnungen<sup>[56]</sup> bestätigt. Die CCSD(T)-Rechnungen wurden unter Benutzung von Dunning's korrelationskonsistentem „augmented triple-zeta“-Basissatz<sup>[57]</sup> durchgeführt, der für Douglas-Kroll-Rechnungen<sup>[58]</sup> angepasst wurde und counter-poise-Korrekturen<sup>[59]</sup> zur Einschränkung des Basissatz-Superpositionsfehlers enthält. Für die Behandlung der Korrelation aller Elektronen wurde der gesamte Raum aller aktiven Orbitale benutzt. Um stabile Ergebnisse im gebundenen Bereich des Vierkörperpotenzials zu erhalten, mussten die Coupled-Cluster-Energien auf Genauigkeiten unter  $10^{-9} \text{ a.u.}$  konvergiert werden.

Um den statischen Anteil der Kohäsionsenergie von Gleichung (4) mit der gewünschten Genauigkeit zu erhalten, mussten wir für den Zweikörperbeitrag über  $N_2 \sim 700\,000$  Atome aufsummieren, für den Dreikörperbeitrag waren  $N_3 \sim 67\,500$  Atome nötig und für den Vierkörperbeitrag  $N_4 \sim 7500$  Atome. Da der Computeraufwand mit zunehmender Ordnung  $n$  ungefähr proportional zu  $O(N^{n-1})$  anwächst, mussten wir die Anzahl der Atome entsprechend reduzieren. Wir haben jedoch überprüft, dass jeder Beitrag auf eine Genauigkeit von  $0.01 \text{ J mol}^{-1}$  auskonvergiert ist.

Der Beitrag, der durch die harmonische Nullpunktsschwingung (ZPE) verursacht wird, wurde wie folgt für das Zweikörperpotenzial ausgewertet:<sup>[60]</sup>

$$E_{\text{HZPE-E}}^{(2)} + E_{\text{HZPE-PD}}^{(2)} = \frac{1}{2N} \sum_{\vec{k}, i} \hbar \omega_i(\vec{k}) \quad (8)$$

Die dynamischen Matrizen wurden dabei sowohl für die fcc- wie auch die hcp-Struktur aufgestellt und im reziproken Raum diagonalisiert, um die Frequenzen  $\omega_i(\vec{k})$  zu erhalten. Hierzu wurden  $k$  Gitterpunkte gleichmäßig in der Brioullin-Zone verteilt und das Gitter wurde groß genug gewählt, so dass die Nullpunktsschwingungsbeiträge mit Genauigkeiten von  $1 \text{ J mol}^{-1}$  erhalten wurden. Der Dreikörperbeitrag zur Nullpunktsschwingung wurde innerhalb der Einstein-Näherung ausgewertet, wobei sich das Zentralatom in dem Zwei- bzw. Dreikörperfeld aller anderen, fixierten Atome bewegt. (Wir verweisen hier auf die Diskussion in Lit. [22].) Die an-

harmonischen Korrekturen wurden schließlich durch eine störungstheoretische Behandlung (bis vierter Ordnung) des internen Kraftfeldes im Rahmen der Einstein-Näherung erhalten.<sup>[30]</sup>

Der Kompressionsmodul  $B$  berechnet sich aus den vom Volumen abhängigen Beiträgen in Gleichung (2) durch Benutzung von  $B = V^{-1} d^2 E / dV^2$ . Die numerische Stabilität der Prozedur wurde getestet und die Genauigkeit ist besser als  $0.0001 \text{ \AA}$  für die Gitterkonstante,  $0.1 \text{ J mol}^{-1}$  für die Kohäsionsenergie und  $0.1 \text{ kbar}$  für den Kompressionsmodul. (Die Werte sind teilweise mit einer größeren Anzahl an signifikanten Stellen angegeben, um die Unterschiede zwischen den fcc- und hcp-Daten zu verdeutlichen). Für Argon wurde die empfohlene Masse von  $39.948 \text{ amu}$  benutzt. Der Unterschied in den Effekten der Nullpunktsschwingung ist vernachlässigbar, wenn stattdessen die Masse von  $40\text{-Ar}$  genommen wird.

Die Dichtefunktionalrechnungen wurden mithilfe des VASP-Programmpaketes durchgeführt, wobei ein Basissatz aus ebenen Wellen (mit einer Cut-off-Energie von  $E_c = 800 \text{ eV}$ ) und der Standard-„projected augmented wave“-(PAW)-Datensatz für Argon mit einem Sampling des  $k$ -Raumes ( $7 \times 7 \times 7$ ) unter Benutzung des Monkhorst-Pack-Schemas verwendet wurde.<sup>[61]</sup> Die Wechselwirkung zwischen den Elektronen wurde innerhalb der „generalised gradient“-Näherung des Austausch-Korrelations-Funktional<sup>[62]</sup> unter Einbeziehung von Grimmes Dispersionskorrekturen (PBE-D2<sup>[63]</sup> und PBE-D3)<sup>[64,65]</sup> berechnet.<sup>[66]</sup> Es wurden sehr enge Konvergenzkriterien für das SCF-Verfahren ( $10^{-10} \text{ eV}$ ) und die Strukturoptimierung ( $5 \times 10^{-3} \text{ eV \AA}^{-1}$ ) gewählt.

## Danksagung

Wir danken Prof. Hermann Stoll (Stuttgart) und Dr. Jonas Wiebke (Auckland) für hilfreiche Diskussionen. Die Arbeit wurde durch den Marsden Fund (MAU1409), der von der New Zealand Royal Society verwaltet wird, unterstützt. R.T. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für Finanzierung durch ein Feodor-Lynen-Stipendium.

**Stichwörter:** Argon · Festkörpereigenschaften · Genauigkeit · Kohäsionsenergie · Vielkörperentwicklung

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12200–12205  
*Angew. Chem.* **2016**, *128*, 12387–12392

- [1] R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1697.
- [2] K. L. Bak, P. Jørgensen, J. Olsen, T. Helgaker, W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 9229–9242.
- [3] A. D. Boese, M. Oren, O. Atasoylu, J. M. L. Martin, M. Kállay, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 4129–4141.
- [4] A. Tajti, P. G. Szalay, A. G. Császár, M. Kállay, J. Gauss, E. F. Valeev, B. A. Flowers, J. Vázquez, J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 11599–11613.
- [5] M. E. Harding, J. Vázquez, J. Gauss, J. F. Stanton, M. Kállay, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 044513.
- [6] P. Fulde, *Electron Correlations in Molecules and Solids*, Springer, Heidelberg, **1995**.
- [7] T. Bučko, J. Hafner, S. Lebègue, J. G. Ángyán, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 11814–11824.

- [8] G. H. Booth, A. Grüneis, G. Kresse, A. Alavi, *Nature* **2013**, *493*, 365–370.
- [9] J. Yang, W. Hu, D. Usyat, D. Matthews, M. Schütz, G. K.-L. Chan, *Science* **2014**, *345*, 640–643.
- [10] X. Liu, P. Müller, P. Kroll, R. Dronskowski, W. Wilsmann, R. Conradt, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 725–731.
- [11] J. Maddox, *Nature* **1988**, *335*, 201.
- [12] Kristallstrukturen durch reine chemische Intuition vorauszusehen ist derzeitig nicht möglich (mit Ausnahme der einfachsten Kristallgitter).
- [13] K. Rościszewski, B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 5482–5488.
- [14] S. Y. Willow, M. A. Salim, K. S. Kim, S. Hirata, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 14358.
- [15] C. S. Barrett, L. Meyer, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 1078–1081.
- [16] L. Meyer, C. S. Barrett, P. Haasen, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 2744–2745.
- [17] H. Stoll, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6700–6704.
- [18] B. Paulus, *Phys. Rep.* **2006**, *428*, 1.
- [19] A. Hermann, R. P. Krawczyk, M. Lein, P. Schwerdtfeger, I. P. Hamilton, J. J. P. Stewart, *Phys. Rev. A* **2007**, *76*, 013202.
- [20] N. Gaston, B. Paulus, K. Rościszewski, P. Schwerdtfeger, H. Stoll, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 094102.
- [21] H. Stoll, K. Doll, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *501*, 283–286.
- [22] K. Rościszewski, B. Paulus, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 092102.
- [23] E. Pahl, F. Calvo, L. Kočí, P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8207–8210; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8329–8333.
- [24] P. Schwerdtfeger, A. Hermann, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 064106.
- [25] J. Wiebke, E. Pahl, P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13202–13205; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13442–13446.
- [26] B. Jäger, R. Hellmann, E. Bich, E. Vogel, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 084308.
- [27] J. Wiebke, P. Schwerdtfeger, G. E. Moyano, E. Pahl, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *514*, 164–167.
- [28] J. Wiebke, P. Schwerdtfeger, E. Pahl, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 064702.
- [29] B. Jäger, *Z. Phys. Chem.* **2013**, *227*, 303–314.
- [30] P. Schwerdtfeger, N. Gaston, R. P. Krawczyk, R. Tonner, G. E. Moyano, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 064112.
- [31] J. Moellmann, S. Grimme, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 7615–7621.
- [32] B. Jäger, R. Hellmann, E. Bich, E. Vogel, *Mol. Phys.* **2009**, *107*, 2181–2188.
- [33] K. Patkowski, K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 094304.
- [34] W. Cencek, G. Garberoglio, A. H. Harvey, M. O. McLinden, K. Szalewicz, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 7542–7552.
- [35] W. L. Bade, *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 1280–1284.
- [36] W. L. Bade, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 282–284.
- [37] R. A. Aziz, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4518–4525.
- [38] O. G. Peterson, D. N. Batchelder, R. O. Simmons, *Phys. Rev.* **1966**, *150*, 703–711.
- [39] L. A. Schwalbe, R. K. Crawford, H. H. Chen, R. A. Aziz, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4493–4502.
- [40] D. N. Batchelder, M. F. Collins, B. C. G. Haywood, G. R. Sidey, *J. Phys. C* **1970**, *3*, 249–255.
- [41] G. L. Pollack, *Rev. Mod. Phys.* **1964**, *36*, 748–791.
- [42] B. Dorner, H. Egger, *Phys. Status Solidi B* **1971**, *43*, 611–617.
- [43] M. Hargittai, I. Hargittai, *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *44*, 1057–1067.
- [44] B. W. van de Waal, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 3263–3266.
- [45] A. Travasset, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 164501.
- [46] P. Löwdin, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 1570–1578.
- [47] P. Löwdin, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 1579–1591.
- [48] I. G. Kaplan, R. Santamaria, O. Novaro, *Mol. Phys.* **1995**, *84*, 105–114.
- [49] B. Jäger, R. Hellmann, E. Bich, E. Vogel, *Mol. Phys.* **2010**, *108*, 105.
- [50] DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC14 (**2014**), written by T. Sauvage, L. Visscher, H. J. Aa. Jensen, R. Bast with contributions from V. Bakken, K. G. Dyall, S. Dubillard, U. Ekström, E. Eliav, T. Enevoldsen, E. Faßhauer, T. Fleig, O. Fossgaard, A. S. P. Gomes, T. Helgaker, J. K. Lærdahl, Y. S. Lee, J. Henriksson, M. Ilias, C. R. Jacob, S. Knecht, S. Komorovsky, O. Kullie, C. V. Larsen, H. S. Nataraj, P. Norman, G. Olejniczak, J. Olsen, Y. C. Park, J. K. Pedersen, M. Pernpointner, R. di Remigio, K. Ruud, P. Sałek, B. Schimmel-pennig, J. Sikkelma, A. J. Thorvaldsen, J. Thyssen, J. van Stralen, S. Villaume, O. Visser, T. Winther, S. Yamamoto (siehe <http://www.diracprogram.org>).
- [51] C. H. J. Johnson, T. H. Spurling, *Aust. J. Chem.* **1974**, *27*, 241–247.
- [52] M. Rigby, E. Smith, W. Wakeham, G. Maitland, *The Forces Between Molecules*, Oxford Science, New York, **1986**.
- [53] M. A. V. der Hoef, P. A. Madden, *Mol. Phys.* **1998**, *94*, 417–433.
- [54] U. Hohm, K. Kerl, *Mol. Phys.* **1990**, *69*, 803–817.
- [55] U. Hohm, K. Kerl, *Mol. Phys.* **1990**, *69*, 819–831.
- [56] Gaussian 09 (Revision D.01), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, F. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian Inc. Wallingford CT **2009**.
- [57] D. E. Woon, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358–1371.
- [58] T. Nakajima, K. Hirao, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 385–402.
- [59] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- [60] G. E. Moyano, P. Schwerdtfeger, K. Rościszewski, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 024101.
- [61] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953.
- [62] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [63] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [64] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [65] S. Grimme, *WIRE: Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 211–228.
- [66] G. Sun, J. Krti, P. Rajczy, M. Kertesz, J. Hafner, G. Kresse, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2003**, *624*, 37–45.

Eingegangen am 17. Juni 2016

Online veröffentlicht am 4. September 2016