Experimentelle Elektronendichteanalysen von Halbleiterverbindungen mit Mehrzentrenbindungscharakter

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität Augsburg

von

Andreas Fischer

Augsburg, November 2021

Universität Augsburg
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Scherer

Zweitgutachter: Prof. Dr. Richard Weihrich

Drittgutachter: Prof. Dr. Thomas F. Fässler

Tag der mündlichen Prüfung: 28.07.2022

Accept that (at the limits) a bond will be a bond by some criteria, maybe not others. Instead of wringing your hands about how terrible it is that this concept cannot be unambiguously defined, have fun with the fuzzy richness of the idea.

Roald Hoffmann.

Inhaltsverzeichnis

1 Motivation und Zielsetzung 1

2 Grundlagen 13

2.1 Quantentheorie der Atome in Molekülen (QTAIM) 13

2.1.1 Topologie der Elektronendichte (ED) 14

2.1.2 Delokalisierungsindizes und Elektronenlokalisierungsindikator ELI-D 18

2.2 Bestimmung der Elektronendichteverteilung aus Röntgenbeugungsexperimenten 20

2.2.1 Hansen-Coppens-Modell (HCM) 22

2.2.2 Erweitertes Hansen-Coppens-Modell (EHCM) 25

2.3 Dichtefunktionaltheorie (DFT) 27

2.4 Hochdrucksynthesen mit Mehrstempel-Hochdruckpressen 28

3 Elektronendichteanalyse von β-SiB_3 33

3.1 Struktur von β-SiB_3 33

3.2 Züchtung von Einkristallen unter Hochdruckbedingungen 35

3.3 Chemische Bindung und Relation zu II-V-Halbleitern sowie einfachen Molekülsystemen 38

3.4 Analyse der experimentellen und theoretischen Elektronendichteverteilung 43

3.4.1 QTAIM-Analyse 43

3.4.2 Analyse der Delokalisierungsindizes (DI) 60

3.4.3 Analyse der Topologie des Elektronenlokalisierungsindikators ELI-D 62

3.5 Vergleich mit B_4-Ringsystemen 68

3.5.1 Mehrzentrenbindungen in B_4-Ringen 69

3.5.2 Vergleich mit Mehrzentrenbindungen in $B_4H_{10}^{2-}$ und $[B_4H_2(hpp)_4]^{2+}$ 71

3.6 Ursachen der Nichtplanarität und weitergehende Analysen der Mehrzentrenbindung der Si_4-Rauten 75

3.7 Druckabhängiger Verlauf der Bindungslängen in β-SiB_3 83

3.8 Struktur von β-$Si_{1-x}Ge_xB_3$ 88

3.9 Ramanspektroskopie an β-SiB_3, β-$Si_{0.806(1)}Ge_{0.194(1)}B_3$ und α-Bor 91

3.10 Polymorphe Strukturen von β-SiB_3 95

3.11 Experimentelles Strukturmodell von α-SiB_{3-x} 98

4 Physikalische und spektroskopische Eigenschaften von ZnSb 107
4.1 Synthese und Struktur 107
4.2 Hochauflösende, temperaturabhängige Strukturbestimmung an Einkristallen unter Berücksichtigung anharmonischer Schwingungen und Bestimmung des Längenausdehnungskoeffizienten 110
4.3 Ramanspektroskopie 119
4.4 Spezifische Wärmekapazität und Phononendispersion 121
4.5 Elektronendichteanalyse 129
4.6 Ursache der niedrigen thermischen Leitfähigkeit 134
5 Synthese und Charakterisierung von ZnAs 137
5.1 Synthese und Phasenbeziehungen von ZnAs 137
5.2 Einkristallstrukturbestimmung 141
5.3 Bandlückenbestimmung und Ramanspektroskopie 145
5.4 Physikalische Transporteigenschaften und Phononendispersion 147
5.5 Elektronendichteanalyse 153
6 Hochauflösende Elektronendichteanalysen im Rahmen des EHCM 157
6.1 EHCM-Verfeinerung von Kohlenstoff in der Diamant-Modifikation 159
6.2 EHCM-Verfeinerung von Beryllium 164
6.3 Alternatives EHCM für Kohlenstoff in der Diamant-Modifikation 172
6.4 Experimentelle Verfeinerung der Strukturfaktoren von α-Bor 178
6.4.1 HCM-Verfeinerung 184
6.4.2 Verfeinerungen von theoretischen Strukturfaktoren 191
6.4.3 EHCM-Verfeinerung und Bestimmung des *core asphericity shifts* 206
6.4.4 Analyse der Temperaturfaktoren 216
7 Zusammenfassung 219
8 Experimenteller Teil 227
8.1 Hochdrucksynthesen 227
8.2 Synthese von β-SiB_3 und β-$Si_xGe_{1-x}B_3$ 230
8.3 Rietveld-Verfeinerungen der SiB_3-Proben 231
8.4 Elektronendichteanalyse von β-SiB_3 235
8.5 Einkristallstruktur von β-$Si_xGe_{1-x}B_3$ 237
8.6 Einkristallstruktur von α-SiB_{3-x} 239
8.7 Fitprogramm zur Analyse der spezifischen Wärmekapazität 242

8.8 Synthese von α-Bor Kristallen 245
8.9 Elektronendichteanalyse von α-Bor 248
8.10 DFT-Rechnungen zu β-SiB_3 und molekularen Modellsystemen 252
8.11 DFT-Rechnungen zu ZnSb und ZnAs 254
8.12 DFT-Rechnungen zu Kohlenstoff in der Diamant-Modifikation und zu Beryllium 257
8.13 DFT-Rechnungen zu α-Bor 258
9 Tabellarischer Anhang 259
9.1 Parameter der Multipolverfeinerung von β-SiB_3 259
9.2 Input−Dateien der Festkörper DFT-Rechnungen mit ELK 262
9.3 Koordinaten molekularer Systeme 271
9.4 Multipolparameter der theoretischen und experimentellen EHCM-Verfeinerung von Beryllium 276
9.5 Multipolparameter der Verfeinerungen von α-Bor 277
9.6 Topologische Parameter von α-Bor aus den Verfeinerungen gegen statische Strukturfaktoren 281
9.7 Probenübersicht 284
10 Literaturverzeichnis 285

Abkürzungsverzeichnis

Hinweis: Englische Begriffe sind in dieser Dissertation in kursiver Schrift gesetzt.

AdNDP	*adaptive natural density partitioning*
ADP	atomarer Auslenkungsparameter (*atomic displacement parameter*)
AO	Atomorbital (*atomic orbital*)
BCC	bindende Ladungskonzentration (*bonded charge concentration*)
BCP	bindungskritischer Punkt (*bond critical point*)
BO	Bindungsordnung (*bond order*)
BP	Bindungspfad (*bond path*)
CC	Ladungskonzentration (*charge concentration*)
CCP	Käfig-kritischer Punkt (*cage critical point*)
CD	Ladungsverarmung (*charge depletion*)
CMO	kanonisches Molekülorbital (*canonical molecular orbital*)
CP	kritischer Punkt (*critical point*)
DAC	Diamantstempelzelle (*diamond anvil cell*)
DFPT	Dichtefunktionalstörungstheorie (*density functional perturbation theory*)
DFT	Dichtefunktionaltheorie (*density functional theory*)
DI	Delokalisierungsindex (*delocalization index*)
ED	Elektronendichte (*electron density*)
EFG	elektrischer Feldgradient (*electric field gradient*)
EHCM	Erweitertes Hansen-Coppens-Modell
ELF	Elektronenlokalisierungsfunktion (*electron localization function*)
ELI-D	Elektronenlokalisierungsindikator (*D-restricted electron localizability indicator*)
EN	Elektronegativität (*electronegativity*)
EPFS	*electron poor framework semiconductor*
EZ	Einheitszelle
FWHM	Halbwertsbreite
GE	Gerüstelektron (*skeletal electron*)

GEP	Gerüstelektronenpaar (*skeletal electron pair*)
GFK	Glasfaserverstärkter Kunststoff
GTO	Gauß'sche-Orbitale (*Gaussian-type orbital*s)
HAO	hybridisiertes Atomorbital (*hybrid atomic orbital*)
HAR	*hirshfeld atom refinement*
HCM	Hansen-Coppens-Modell
HPHT	Hochdruck-Hochtemperatur (*high pressure high temperature*)
IAM	*independent atom model*
INS	inelastische Neutronenstreuung
KZ	Koordinationszahl
LMO	lokalisiertes Molekülorbital (*localized molecular orbital*)
MCI	*multi center index*
MEM	Maximum-Entropie-Methode (*maximum entropy method*)
MM	Multipolmodell
MO	Molekülorbital
NA	nuklearer Attraktor (*nuclear attractor*)
NAO	natürliches Atomorbital (*natural atomic orbital*)
NBO	natürliches Bindungsorbital (*natural bonding orbital*)
NNA	nicht-nuklearer Attraktor (*non-nuclear attractor*)
*n*Z	*n*-Zentren (z.B. 2Z, 3Z, 4Z, usw.)
OEL	*octahedral edge-length*
ON	Besetzungszahl (*occupation number*)
PDOS	Phononenzustandsdichte (*phonon density of states*)
PGEC	*phonon glass electron crystal*
PXRD	Pulver-Röntgendiffraktometrie
QTAIM	Quantentheorie der Atome in Molekülen (*quantum theory of atoms in molecules*)
RCP	Ring-kritischer Punkt (*ring critical point*)
RED	Restelektronendichte (*residual electron density*)
RF	Radialfunktion (*radial function*)
RMS	quadratisches Mittel (*root mean square*)

SALC	*symmetry adapted linear combination*
SCM	Radialfunktion-Datenbank nach Su, Coppens und Macchi
SCXRD	Einkristall-Röntgendiffraktometrie
SPS	*spark plasma sintering*
STO	Slater-Orbitale (*Slater-type orbitals*)
TDS	thermisch diffuse Streuung (*thermal diffuse scattering*)
TEL	*anvil truncation edge-length*
VE	Valenzelektron
VEC	Valenzelektronenzahl (*valence electron count*)
VED	Valenzelektronendichte (*valence electron density*)
VEP	Valenzelektronenpaar (*valence electron pair*)
VM	Radialfunktion-Datenbank nach Volkov und Macchi
VSCC	Valenzschalenladungskonzentration (*valence shell charge concentration*)
WW(n)	Wechselwirkung(en)
XCW	*x-ray constrained wavefunction refinement*
ZFS	Nullflussoberfläche (*zero flux surface*)

1 Motivation und Zielsetzung

Die Europäische Union hat sich das Ziel gesetzt, bis zum Jahr 2050 klimaneutral zu sein, um der stetigen Erderwärmung entgegenzuwirken [1]. Einen wichtigen Beitrag dazu sollen vor allem Elektroautos leisten. Auch wenn die Elektromobilität – von der Politik gefordert und gefördert – langsam und allmählich ausgebaut wird, werden Verbrennungsmotoren, die den überwiegenden Anteil der Treibstoffenergie in Form von Abwärme abgeben, noch lange ihre Daseinsberechtigung haben [2,3]. Insbesondere im schweren Güterverkehr auf der Straße, in der Luft und auf dem Wasser gibt es derzeit kaum praktikable Lösungen mit elektrischen Antrieben [2]. Aber auch hier gibt es beispielsweise mit CNG-Antrieben[1], welche im Gegensatz zu Dieselaggregaten bezogen auf die zurückgelegte Fahrstrecke deutlich weniger CO_2/NO_x ausstoßen und fast feinstaubfrei sind, erwähnenswerte Alternativen, die unter Verwendung von Bio-CNG aus landwirtschaftlichen oder anderen organischen Abfällen bzw. Reststoffen sogar nahezu klimaneutral sein können [4–6]. Obwohl die Entwicklung von Verbrennungsmotoren technologisch schon sehr weit fortgeschritten ist, gibt es noch eine Vielzahl an Möglichkeiten, die Effizienz des Verbrennungsmotors weiter zu verbessern [2]. Die thermoelektrische Energieerzeugung ist hierbei eine Möglichkeit, sich zumindest einen Teil der Abwärme der heißen Abgase und der Motorwärme zunutze zu machen, insbesondere wenn sich diese Abwärme nicht anderweitig nutzen lässt. Eine Effizienzsteigerung ist gleichbedeutend mit einer Treibstoffeinsparung und thermoelektrische Module könnten so einen wichtigen Beitrag zur Zielsetzung der EU leisten.

Thermoelektrische Module wandeln Abwärme ohne bewegliche Teile direkt in elektrischen Strom um. Die Effizienz von thermoelektrischen Materialien wird meist mit dem thermoelektrischen Gütefaktor

$$ZT = \frac{S^2 \sigma_{\mathrm{el}}}{\kappa_{\mathrm{el}} + \kappa_{\mathrm{lat}}} T \quad (1.1)$$

angegeben [7,S. 1−5]. Dabei ist *S* der Seebeck-Koeffizient, σ_{el} die elektrische Leitfähigkeit, κ_{el} die thermische Leitfähigkeit der Elektronen und κ_{lat} die thermische Leitfähigkeit des Kristallgitters. Für die Abhängigkeit von *S* und σ_{el} von der Ladungsträgerkonzentration ergeben sich gegenläufige Trends und das Maximum des *power factors* $S^2\sigma_{\mathrm{el}}$ fällt in Bereiche der Ladungsträgerkonzentration von Halbleitern [7,S. 1−8].

Vor allem in den letzten 20 Jahren konnten enorme Steigerungen von *ZT*-Werten durch die Erforschung neuer Materialien sowie Optimierungen bekannter Materialien gemacht werden, wobei sich viele Studien auf die Reduktion von κ_{lat} konzentrieren [8,9]. Mit dem Einbau von

[1] CNG steht für den englischen Begriff *compressed natural gas* und ist der europaweit einheitliche Begriff für komprimiertes, gasförmiges Methan.

verschiedenen Arten von Störstellen auf verschiedenen Längenskalen, an denen die wärmeleitenden Phononen in mehreren Energiebereichen zusätzlich gestreut werden können, konnte beispielsweise die thermische Leitfähigkeit von PbTe stark reduziert und *ZT* folglich erhöht werden (*ZT* = 2.2 bei *T* = 915 K) [10]. Aber auch bisher unbeachtete Materialien wie beispielsweise SnSe (*ZT* = 2.6 bei *T* = 923 K) mit einer außergewöhnlich niedrigen intrinsischen thermischen Leitfähigkeit entlang der kristallographischen *b*-Achse konnte für Überraschungen sorgen [11]. Solch hohe *ZT*-Werte können den Wirkungsgrad aktueller kommerzieller Module in die Größenordnung von 20 % anheben und so dazu beitragen, dass die Thermoelektrizität von ihrem Nischendasein den Schritt zur Massenanwendung vollzieht [10].

Zinkantimonide sind Materialien, die sich nicht nur aufgrund ihrer guten thermoelektrischen Eigenschaften (*ZT* = 1.4 für β-Zn_4Sb_3 bei *T* = 670 K) für solche Module eignen, sondern im Gegensatz zu etablierten Thermoelektrika wie z.B. PbTe auch auf toxische bzw. seltene Elemente verzichten [8,12]. Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die von Häussermann *et al.* definierte Materialklasse der *electron poor framework semiconductors* (EPFS), welche sich vor allem von den II-V-Halbleitern ZnSb und β-Zn_4Sb_3 ableiten [13,14]. Wie die elementaren Halbleiter Silizium oder Germanium bilden EPFS ein kovalent gebundenes, dreidimensionales Netzwerk aus, an dem alle Atome der Struktur teilnehmen.

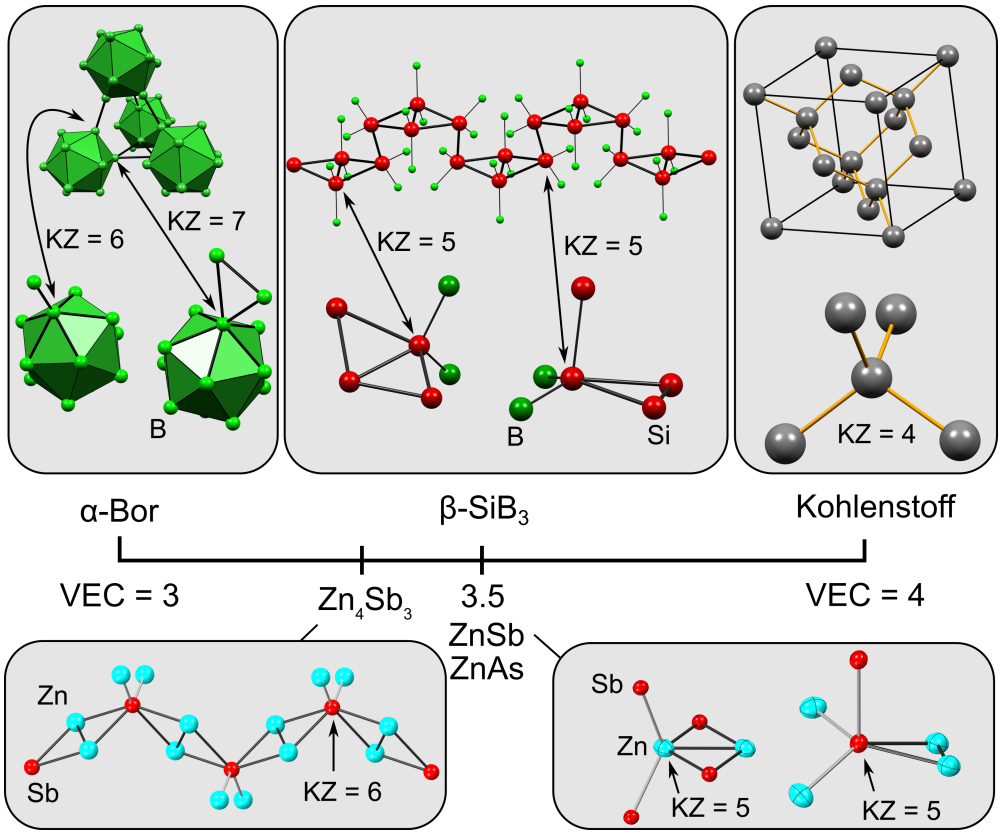


Abbildung 1.1: Charakteristische Strukturfragmente der in dieser Arbeit untersuchten Festkörperstrukturen in Abhängigkeit von der Valenzelektronenzahl (VEC).

Während sich Halbleiter mit vier Valenzelektronen (VE) pro Atom (VEC = 4) häufig durch eine tetraedrische Anordnung der klassischen (2Z,2e)-Bindungen (Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindungen) und Atome (Koordinationszahl, KZ = 4) auszeichnen (Kohlenstoff in der Diamant-Modifikation, α-Si, α-Ge, GaAs, GaSb, InSb, etc.), bildet elementares Bor (VEC = 3) mit seinen zahlreichen Elementmodifikationen komplexe Strukturen (KZ = 6 – 7) mit ausgeprägten Mehrzentrenbindungen aus. Das Konzept der EPFS weicht diesen scharfen Übergang zwischen der Bor- und der Kohlenstoffgruppe nun auf und beschreibt Verbindungen mit $3 < VEC < 4$ und $4 \leq KZ \leq 6$, siehe Abbildung 1.1 [14].

Die Elektronegativitätsunterschiede sind nur sehr gering ausgeprägt (Zn: 1.7, Sb: 1.8 nach Allred und Rochow [15]) und die mittleren Atomvolumina nehmen bei der Bildung der EPFS aus den Elementen zu (z.B. V_{Zn} = 15.21 Å^3, V_{Sb} = 28.73 Å^3, V_{ZnSb} = 48.61 Å^3 vs. V_{Zn+Sb} = 43.94 Å^3), wodurch sie sich deutlich von Zintl-Phasen unterscheiden, die typischerweise eine Volumenreduktion der Verbindung zeigen [14]. Der Begriff elektronenarm/*electron poor* bezieht sich hier nicht darauf, dass diese Materialien mit zusätzlichen Elektronen stabiler wären, sondern soll eher ein Hinweis darauf sein, dass sich nicht-klassische Mehrzentrenbindungen ausbilden, um dem Bestreben zur Erfüllung der Oktettregel[2] gerecht zu werden [17,S. 16f,18,19]. In der Tat sind bei EPFS alle Zustände unterhalb der Fermi-Energie besetzt und es bildet sich eine Bandlücke aus [14]. Die Grundbausteine von ZnSb (VEC = 3.5) und β-Zn_4Sb_3 (VEC = 3.29) sind rautenförmige Zn_2Sb_2-Ringe, welche in ZnSb über (2Z,2e)-Bindungen verknüpft sind und in β-Zn_4Sb_3 als eckenverknüpfte Ketten vorkommen (Abbildung 1.1). Unter der Annahme, dass alle *exo*-Bindungen[3] außerhalb des Rings klassische (2Z,2e)-Bindungen sind, und die tetraedrische Anordnung von Valenzelektronenpaaren (VEP) durch formale sp^3-Hybridisierung erhalten bleibt, schlugen Häussermann *et al.* für die verbleibenden Elektronen eine (4Z,4e)-Mehrzentrenbindung vor, welche die attraktive Wechselwirkung innerhalb der Zn_2Sb_2-Ringe vermittelt [13]. Der kovalente Charakter dieser Bindung wurde unter anderem für ZnSb und ZnAs auf Basis von DFT-Rechnungen und der Analyse von Deformationselektronendichten und Wannier-Orbitalen bereits nachgewiesen [20]. Während rhombische Zn_2Sb_2-Ringe die Bausteine von ZnSb und β-Zn_4Sb_3 sind, so sind B_{12}-Ikosaeder die Bausteine von elementarem Bor. Eine Verbindung, die diese beiden Bausteine kombiniert ist bernsteinfarbenes β-SiB_3.

Die Struktur von β-SiB_3 besteht aus zweidimensionalen Schichten von B_{12}-Ikosaedern, wobei lineare Zickzack-Ketten aus rhombischen Si_4-Ringen diese Schichten verbinden, vergleiche Abbildung 1.1. Eine detaillierte Beschreibung der Struktur ist in Kapitel 3.1 gegeben. Das vollständig kristallographisch geordnete β-SiB_3 wurde erst kürzlich und eher zufällig als Nebenprodukt einer Metallflusssynthese mit flüssigem Gallium entdeckt, bei der eigentlich die Verbindung $Er_{1.8}Si_8C_2(B_{12})_3$ synthetisiert werden sollte [21,22]. β-SiB_3 stellt eine interessante, nicht-oxidische und feuerfeste Keramik dar, und ist gleichzeitig ein halbleitendes

[2] Man könnte auch sagen: „*Multicenter bonding is nature's way of attaining electron sufficiency"* [16].
[3] Mit *exo*-Bindungen sind jene Bindungen gemeint, die von der Raute wegzeigen bzw. nicht Teil der Raute sind. Das Präfix *exo* kommt aus dem Griechischen und bedeutet „außen" oder „außerhalb".

Material mit einer Bandlücke von ca. 2 eV. Es eignet sich deshalb nur bedingt für thermoelektrische Anwendungen. Eine Synthese direkt aus den Elementen war zu Beginn dieser Arbeit noch nicht bekannt. Bisherige Versuche resultierten jedoch immer in gräulich-schwarz glänzendem α-SiB_{3-x} [23–25]. Ein Ziel dieser Arbeit war es daher β-SiB_3, insbesondere Einkristalle, aus den Elementen zu synthetisieren. Zur Reduktion der möglichen kinetischen Barrieren, die die Bildung von β-SiB_3 verhinderten, wurden die Synthesen mit der Hochdruck-Hochtemperatur-Technik (HPHT) unter Verwendung von Mehrstempel-Hochdruckpressen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Synthesen sind in Kapitel 3.2 zusammengefasst.

Die Interpretation der Bindungsverhältnisse von β-SiB_3 wurde bereits von Balakrishnarajan and Hoffmann im Rahmen der Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie) untersucht [26]. Nach dieser Studie sowie auch nach den Wade-Regeln ist β-SiB_3 aus zweifach negativ geladenen $[B_{12}]^{2-}$-Ikosaedern sowie zweifach positiv geladenen, nicht-klassischen $[Si_4]^{2+}$-Rauten aufgebaut. Die chemische Bindung dieser Rauten kann nach dieser Studie analog zu B_4-Systenen interpretiert werden und stellt ein weiteres Beispiel für die Schrägbeziehung der Elemente Bor und Silizium im Periodensystem der Elemente dar. Weitere Details dieses Bindungsmodells von Balakrishnarajan and Hoffman sowie des Bindungsmodells für Zinkantimonide sind in Kapitel 3.3 näher beschrieben.

Die rautenförmige Anordnung von Siliziumatomen in Kombination mit nur vier VE, die diese Cluster zusammenhalten, ist einzigartig in der Siliziumchemie und die Topologie der Elektronendichte (ED) im Rahmen der Quantentheorie der Atome in Molekülen (QTAIM [27]) von β-SiB_3 wurde bisher noch nicht untersucht. Das Hauptziel von Kapitel 3.4 war es daher erstmals die Topologie ED $\rho(\mathbf{r})$ sowie des Laplacian $L(\mathbf{r})$ der ED der nicht-klassischen Mehrzentrenbindung der $[Si_4]^{2+}$-Rauten in β-SiB_3 experimentell (Einkristall-Röntgendiffraktometrie, SCXRD) und theoretisch (DFT) zu bestimmen, um die Bindungsverhältnisse in β-SiB_3 näher zu charakterisieren. Die Analyse der Delokalisierungsindizes (DI [28]) sowie des Elektronenlokalisierungsindikator (ELI-D [29]) runden die Studie ab. Die B_{12}-Ikosaeder in β-SiB_3 sind verzerrt und die *endo*-B-B-Bindungslängen[4] sind zwischen 1.717(2) Å und 1.934(2) Å lang (Mittelwert aller *endo*-B-B-Bindungslängen: 1.792 Å) [21]. Demzufolge ergibt sich eine Störung des elektronischen Systems der B_{12}-Ikosaeder, welche im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls im Detail analysiert werden soll.

Elektronenmangelcharakter bzw. Mehrzentrenbindungen sind im Periodensystem der Elemente vor allem mit dem Element Bor assoziiert. Nach einem kurzen Exkurs in die Welt der rhombischen B_4-Verbindungen auf Basis bekannter Literatur wird die chemische Bindung der $[Si_4]^{2+}$-Ringe in β-SiB_3 in Kapitel 3.5 mit zwei isoelektronischen B_4-Systemen verglichen, die eine ähnliche Koordination des rhombischen Rings aufweisen. Dabei handelt es sich zum einen um das einfache, hypothetische Modellsystem $B_4H_{10}^{2-}$ und zum anderen das Dikation

[4] Das Präfix *endo* kommt aus dem Griechischen und bedeutet „innen“ oder „innerhalb“ und wird hier für Bindungen innerhalb eines Clusters verwendet.

$[B_4H_2(hpp)_4]^{2+}$ (hpp = 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido-[1,2-a]-pyrimidinat), welches erst kürzlich als $[B_4H_2(hpp)_4][HB(C_6F_5)_3]_2$ auskristallisiert werden konnte [30].

Bei der delokalisierten Beschreibung der chemischen Bindung über vier Zentren, wie sie für die II-V-Halbleiter ZnAs, ZnSb, β-Zn_4Sb_3, β-SiB_3 und CdSb postuliert wurde, stellt sich die Frage, ob es tatsächlich attraktive Wechselwirkungen zwischen allen vier Zentren der Raute gibt – insbesondere zwischen den Atomen der langen Diagonalen der Raute – oder ob eine einfachere Beschreibung mit zwei (3Z,2e)-Bindungen bereits ausreichend ist. In Kapitel 3.6 werden dazu weitergehende Analysen auf Basis geeigneter molekularer Modellsysteme durchgeführt, welche sowohl rein energetische Betrachtungen, die Analyse ausgewählter $\delta(A,B)$-Werte, den *multi centre index* (MCI [31]) als auch die Analyse lokalisierter Orbitale wie *natural bonding orbitals* (NBO [32–35]) oder Orbitale auf Basis des *adaptive natural density partitioning* (AdNDP [36–38]) mit einschließt.

Weiterhin wird mit Hilfe von DFT-Rechnungen in Kapitel 3.7 das Kompressionsverhalten der Bindungslängen in β-SiB_3 näher untersucht, um die Bindungsstärken weiter zu charakterisieren. Dabei soll zum einen festgestellt werden, ob die B_{12}-Ikosaeder unter Druck weiter verzerren, und zum anderen, ob sich die Komprimierbarkeit der Si-Si-Bindungen gemäß ihrer attestierten Bindungseigenschaften bzw. Bindungsstärke aus den Analysen der Topologie der ED verhält.

Aus theoretischen Vorarbeiten ist bekannt, dass hypothetisches GeB_3 in der β-SiB_3-Struktur energetisch instabil gegenüber einer Zersetzung zu den Elementen ist.[5] Die Umsetzung von Silizium, Germanium und Bor unter HPHT-Bedingungen im Rahmen dieser Arbeit führte zu Mischkristallen β-$Si_{1-x}Ge_xB_3$, deren Struktur in Kapitel 3.8 mittels SCXRD untersucht wird. Hier liegt der Fokus auf der Bestimmung des Germaniumgehalts sowie der bevorzugten Substitutionsplätze. Die Ergebnisse der Charakterisierung von β-SiB_3, β-$Si_{1-x}Ge_xB_3$ sowie α-Bor (Referenzsystem für B_{12}-Ikosaeder) Kristallen mittels Raman-Spektroskopie werden in Kapitel 3.9 präsentiert. Alternative Strukturmodelle (Polymorphe) von β-SiB_3 sind in Kapitel 3.10 diskutiert.

Im Rahmen eines kürzlich erschienenen Beitrags [39] konnte belegt werden, dass β-SiB_3 bei Normaldruck im Vergleich zu α-SiB_{3-x} die thermodynamisch stabilere Phase ist und somit α-SiB_{3-x} lediglich eine metastabile Phase darstellt, wie es von Aselage postuliert wurde [23]. Bei der Synthese aus den Elementen bildet sich bei Normaldruck zunächst α-SiB_{3-x}, welches bei Temperaturen über 1250 °C in das orthorhombische und ebenfalls fehlgeordnete SiB_6 und in elementares Silizium zerfällt. Nahezu phasenreine Proben von β-SiB_3 konnten nur in einem schmalen Temperaturbereich von 1175 – 1200 °C bei relativ langer Synthesedauer in der Größenordnung von mehreren Tagen bis Wochen erhalten werden [39]. Dabei wandelt sich das zunächst entstandene metastabile α-SiB_{3-x} in stabiles β-SiB_3 um. Diese langsame Bildungsgeschwindigkeit der Synthese war wohl einer der Hauptgründe, warum die Struktur von β-SiB_3 erst kürzlich experimentell gefunden werden konnte. Dieser Umstand ist eventuell

[5] Private Korrespondenz mit Prof. Ulrich Häussermann, Universität Stockholm.

auf die großen strukturellen Unterschiede zwischen α- und β-Phase zurückzuführen, was bei einer rekonstruktiven Transformation Bindungsbrüche und damit Aktivierungsbarrieren bedingt. Die Struktur von α-SiB_{3-x} ist eng mit der Struktur von α-Bor (kubisch dichteste Packung von B_{12}-Ikosaedern) verwandt. Analog zu den P_2- und As_2-Einheiten in $B_{12}P_2$ oder $B_{12}As_2$ befinden sich Si_2-Hanteln in den Oktaederlücken der B_{12}-Ikosaeder und ersetzen die interikosahedrale Mehrzentrenbindungen des α-Bors [24]. Aus elektronischen Gründen besetzen Siliziumatome teilweise auch polare Positionen in den B_{12}-Einheiten, was zu einem breiten Zusammensetzungsbereich von $SiB_{2.8}$ bis SiB_4 führt [23–25]. Das ursprüngliche Strukturmodell von Magnusson und Brosset ist vor allem dahingehend problematisch, dass *exo*-B-B- und *exo*-Si-Si-Abstände gleich lang sind [24]. Zum Abschluss des Themenbereichs der Siliziumboride war es in Kapitel 3.11 daher das Ziel ein verbessertes experimentelles Strukturmodell von α-SiB_{3-x} mit hochauflösenden SCXRD-Messungen zu erarbeiten sowie die stöchiometrische Zusammensetzung dieser Kristalle zu bestimmen.

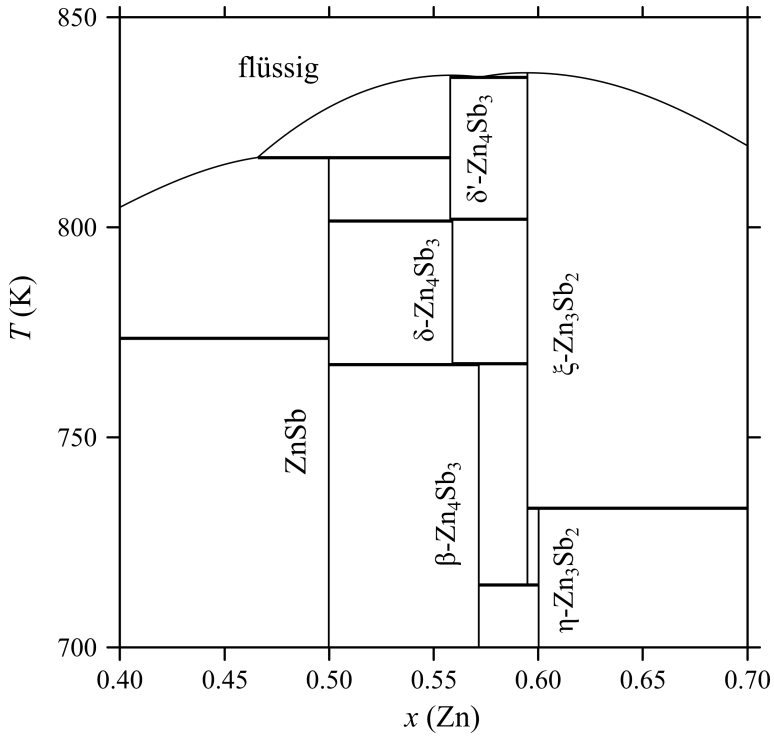


Abbildung 1.2: Ausschnitt aus dem Zn-Sb-Phasendiagram im Hochtemperaturbereich nach Li *et al.* [40] Anmerkung: In der Originalabbildung von Li *et al.* wird β-Zn_4Sb_3 als ε-Zn_4Sb_3 bezeichnet.

Der nächste Teil der Dissertation beschäftigt sich mit Zinkantimoniden. Im binären Phasendiagramm von Zink und Antimon gibt es drei charakteristische Zusammensetzungen, ZnSb, Zn_4Sb_3 und Zn_3Sb_2, siehe Abbildung 1.2. Im Falle der Zusammensetzung Zn_3Sb_2 sind jedoch alle bislang bekannten Phasen metastabil und sollen im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter diskutiert werden [40,41,S. 2029]. Im Allgemeinen zeigen II-V-Halbleiter (II = Zn, Cd und V = P, As, Sb) oft anisotrope Transporteigenschaften und die Kristallstrukturen und chemische Bindungseigenschaften sind im Vergleich zu II-VI- und III-V-Halbleitern deutlich komplexer und nicht so detailliert untersucht [42–45]. Die Eignung der bei Raumtemperatur stabilen Phasen

ZnSb und β-Zn_4Sb_3 für thermoelektrische Anwendungen wurde bereits in den 60er Jahren erkannt [42,43]. Die Forschungsarbeiten der letzten 10-20 Jahre konzentrierten sich jedoch fast ausschließlich auf die Phase β-Zn_4Sb_3, welche vor allem bei Temperaturen zwischen 450 K und 650 K besonders hohe thermoelektrische Wirkungsgrade aufweist, bevor sie sich zersetzt [46,47]. Hierbei ist besonders die – für ein kristallines Material – niedrige thermische Leitfähigkeit von 0.5 – 0.6 $WK^{-1}m^{-1}$ bei Raumtemperatur hervorzuheben, ganz nach dem *phonon glass – electron crystal* (PGEC) Konzept [48]. In diesem Bereich der Wärmeleitfähigkeit sind sonst überwiegend glasartige Materialien vorzufinden. Auch die thermische Leitfähigkeit von ZnSb ist relativ klein [49]. Durch die Dotierung mit Silber oder Kupfer können in ZnSb zudem kristalline Einschlüsse von Cu_3Sb bzw. Ag_3Sb im Nanometerbereich erzeugt werden, um so den thermoelektrischen Wirkungsgrad auf das Niveau von β-Zn_4Sb_3 anzuheben [50,51].

Die Ursache für die niedrige thermische Leitfähigkeit der binären Phasen ZnSb und β-Zn_4Sb_3 ist insgesamt jedoch nicht sehr gut verstanden. Klassische Thermoelektrika wie Blei- oder Bismuttellurid bestehen ausschließlich aus schweren Elementen, was bei Zinkantimoniden aber nicht der Fall ist. Für β-Zn_4Sb_3 wurde mit Hilfe kombinierter Synchrotron-PXRD und SCXRD neben einer Unterbesetzung der 36*f*-Lage der Zinkatome auch die zusätzliche Besetzung von Zwischengitterplätzen mit Zinkatomen beobachtet [52]. Diese Zwischengitteratome wurden als Ursache für die niedrige thermische Leitfähigkeit in β-Zn_4Sb_3 angenommen, da eine solche Fehlbesetzung in ZnSb, welches eine 2-3-mal größere thermische Leitfähigkeit besitzt, nicht auftritt. Allerdings zeigt auch die zu β-Zn_4Sb_3 isostrukturelle, ternäre Phase $Cd_{13-x}In_ySb_{10}$ ($x \approx 2.7$; $y \approx 1.5$) eine ähnlich niedrige thermische Leitfähigkeit – auch ohne besetzte Zwischengitterplätze[6] [53]. Als weitere Begründung der niedrigen thermischen Leitfähigkeit in β-Zn_4Sb_3 werden Einstein-artige Hantelschwingungen der Sb_2-Einheiten oder schwach gebundene Zinkatome auf Basis der Ionenleitfähigkeit angenommen [54–56]. Auch weitere ternäre Verbindungen wie zum Beispiel $Zn_5Sb_4In_{2-\delta}$ ($\delta \approx$ 0.15) zeigen eine ähnlich niedrige thermische Leitfähigkeit wie β-Zn_4Sb_3 [57,58].

Zinkantimonide und ihre verwandten Verbindungen weisen also häufig verschiedene strukturelle Merkmale wie Fehlordnungen, Zwischengitteratome oder große Einheitszellen auf, die jeweils für sich alleine betrachtet die niedrigen thermischen Leitfähigkeiten begründen können. All diesen Verbindungen gemein ist jedoch ein kovalent gebundenes Netzwerk mit Strukturfragmenten, die über Mehrzentrenbindungscharakter verfügen. Atome, die Teil eines solchen strukturellen Netzwerks sind, könnten so beispielsweise ein anharmonisches Schwingungsverhalten zeigen. Die Ausbildung niederenergetischer optischer Moden der Phononen, die mit den akustischen, wärmeleitenden Moden koppeln, wäre ebenfalls denkbar und würde eine überzeugende physikalische Begründung der niedrigen thermischen Leitfähigkeit bieten. Diese Hypothese wurde von Häussermann und Mikhaylushkin für Zinkantimonide bereits im Jahr 2010 aufgestellt [14]. Theoretische

[6] Die Bestimmung der Zusammensetzung von $Cd_{13-x}In_ySb_{10}$ ($x \approx 2.7$; $y \approx 1.5$) erfolgte mittels Elektronenstrahlmikroanalyse, da laut den Autoren eine Unterscheidung von Cd, In und Sb aufgrund sehr ähnlicher Streufaktoren bei der SCXRD nicht möglich war [53]. Neben der Mischbesetzung besteht deshalb auch die Möglichkeit der Bildung von Fehlstellen.

Untersuchungen von Jund *et al.* sowie Bjerg *et al.* bestätigen diese Hypothese und stellen isolierte Hantel-Schwingungen von Sb_2-Einheiten, wie sie von Schweika *et al.* postuliert wurden, in Frage [54,59,60].

Das Ziel von Kapitel 4 war es die Ursache für die niedrige thermische Leitfähigkeit von ZnSb besser zu verstehen. Nach einer kurzen Einführung in Synthese und Struktur (Kapitel 4.1) sollen dazu die Schwingungseigenschaften mit Hilfe hochauflösender und temperaturabhängiger Röntgendiffraktometrie (Kapitel 4.2) untersucht werden und darüber hinaus die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität im Vergleich mit β-Zn_4Sb_3 (Kapitel 4.4) in Kombination mit Ramanspektroskopie-Studien (Kapitel 4.3) und der Berechnung der theoretischen Phononendispersionskurven (Kapitel 4.4) durchgeführt werden. Kapitel 4.5 zeigt die Analyse der ED und fokussiert insbesondere auf den Vergleich mit β-SiB_3. Abschließend wird in Kapitel 4.6 die konzeptionelle Ähnlichkeit der Mechanismen zur Reduktion der thermischen Leitfähigkeit in ZnSb und PbTe diskutiert.

Tauscht man nun im Phasendiagramm (Abbildung 1.2) Antimon durch Arsen aus, dann ergeben sich weitreichende Änderungen. Die Phasen ZnAs und Zn_4As_3 existieren bei Normaldruck nicht und die kongruent schmelzenden Phasen $ZnAs_2$ und Zn_3As_2 sind die einzigen bislang isolierten Phasen im Phasendiagramm [41,S. 234]. Frühere Berichte von Clark und Range aus dem Jahre 1976 beschreiben jedoch die erfolgreiche Synthese von ZnAs durch druckinduzierte Zersetzung von $ZnAs_2$ oder Zn_3As_2 sowie direkt aus der Reaktion der Elemente mit der HPHT-Technik [61,62]. Demnach ist ZnAs basierend auf Analysen von Pulverdiffraktogrammen isostrukturell zu ZnSb. Die physikalischen Eigenschaften von ZnAs waren jedoch komplett unerforscht. Theoretische Studien der Bindungseigenschaften und der elektronischen Bandstruktur von ZnAs bestätigten jedoch die Ähnlichkeit der chemischen Bindung zu ZnSb und die ebenfalls indirekte Natur der Bandlücke, deren experimenteller Wert nicht bekannt war [20]. Aufgrund des gesteigerten Interesses an Zinkantimoniden für thermoelektrische Anwendungen war es deshalb das Ziel, detailliertere Studien zur Synthese und Struktur von ZnAs (Kapitel 5.1/5.2) durchzuführen sowie die spektroskopischen (Kapitel 5.3) und physikalischen (Kapitel 5.4) Eigenschaften von ZnAs zu bestimmen. Außerdem soll auch hier die Topologie der ED analog zu ZnSb auf Basis von DFT-Rechnungen bestimmt und mit ZnSb verglichen werden (Kapitel 5.5). ZnAs zeigt möglicherweise ebenfalls eine niedrige thermische Leitfähigkeit, allerdings ist aufgrund des geringeren Atomgewichts von Arsen davon auszugehen, dass diese höher als bei ZnSb ist.

Kapitel 6 thematisiert die hochauflösende ED-Studie der Elementstrukturen der Leichtatome Kohlenstoff, Beryllium und Bor und grenzt sich damit thematisch von den vorherigen Kapiteln ab. Bei α-rhomboedrischem Bor handelt es sich zwar ebenfalls um einen Halbleiter mit Mehrzentrenbindungscharakter, allerdings soll der Fokus weniger auf der Analyse der Topologie der ED, sondern mehr auf der Weiterentwicklung der Methodik von ED-Studien liegen. Damit wird direkt an die bereits publizieren Ergebnisse zur Diamantstruktur von Kohlenstoff und metallischem Beryllium angeknüpft [63,64]. Diese Studien werden in Kapitel

6.1 und 6.2 in kompakter Form diskutiert, da deren Ergebnisse für die spätere Analyse von α-Bor relevant sein werden.

Im Rahmen des Multipolmodells nach Hansen und Coppens (HCM) werden die Beiträge der inneren Elektronenschalen von Atomen als invariant angenommen und sie entsprechen den Beiträgen von sphärisch symmetrischen, isolierten Atomen [65]. Die stetige Weiterentwicklung von Labordiffraktometern und Synchrotron-Röntgenquellen erlaubte es in den letzten Jahrzehnten Datensammlungen zu immer höheren Auflösungen voranzutreiben. Geht man weit über eine Auflösung von $\sin(\theta)/\lambda \leq 1.0$ Å^{-1} hinaus, so zeigt sich, dass die restriktiven Annahmen des HCM zu systematischen Fehlern führen, die nicht mehr vernachlässigt werden können. Eine explizite Betrachtung asphärischer ED-Beiträge im Rumpfbereich der Atome (*core*-Bereich) durch Bentley und Stewart 1974 am Beispiel zweiatomiger Moleküle führte zwar ursprünglich zur Schlussfolgerung, dass die Beiträge durch *core*-Deformationen zu den Strukturfaktoren zu klein sind, um jemals experimentell nachgewiesen zu werden [66]. Jedoch wurde bei verschiedenen theoretischen Studien zur Validierung des HCM-Ansatzes immer wieder auf die Notwendigkeit eines variablen Besetzungsparameters für die innere Elektronenschale hingewiesen [67–70]. Eine solche Flexibilität bietet das EHCM (erweitertes HCM), welches in diesem Kapitel angewandt werden soll.

Vorhergehende Untersuchungen an Diamant von Svendsen *et al.* zeigten bereits, dass theoretische, dynamische Strukturfaktoren nur dann mit dem HCM zufriedenstellend beschrieben werden können, wenn die resultierenden systematischen Fehler mit einem (physikalisch unsinnigen) zu kleinen Temperaturfaktor kompensiert werden [71]. Die Grundlage für diese Studie waren Pulverdiffraktogramme von Nishibori *et al.*, die an einem modernen Synchrotron der 3. Generation (Beamline BL02B2, SPring-8, Japan) mit einer kurzen Wellenlänge von 0.40122(1) Å bis zu einer Auflösung von $\sin(\theta)/\lambda \leq 1.45$ Å^{-1} aufgenommen wurden [72]. Auf Basis von statischen Strukturfaktoren basierend auf DFT-Rechnungen wird in Kapitel 6.1 ein geeignetes EHCM entwickelt, welches dabei helfen soll, systematische Fehler aufgrund des zu rigiden HCM, welches im Experiment zu kleine Temperaturfaktoren bedingt, zu vermeiden.

Die Bestimmung von $\rho(\mathbf{r})$ ist insbesondere bei einfachen Metallen seit jeher eine experimentelle Herausforderung, da die ED der Leitungselektronen stark verschmiert und delokalisiert ist, ganz im Gegensatz zu Systemen mit stark lokalisierten kovalenten Bindungen. Im Jahre 1984 folgerten Larsen und Hansen, dass es fragwürdig ist, ob selbst der Skalierungsfaktor im Fall von Beryllium zuverlässig anhand experimenteller Datensätze bestimmt werden kann – auch bei sehr hohen experimentellen Auflösungen [73]. Bei Metallen stellt insbesondere das Auftreten von nicht-atomaren Maxima (NNA) eine weitere Herausforderung dar, welche erstmals von Besnainou *et al.* theoretisch vorhergesagt wurden [74]. Bisherige experimentelle Nachweise unter Verwendung verschiedenster Methoden führten zu teils widersprüchlichen Ergebnissen, die auch nicht mit den Ergebnissen genauer DFT-Rechnungen im Einklang sind [75–78]. Im Rahmen dieser Arbeit soll deshalb in Kapitel 6.2

untersucht werden, ob ein EHCM auf Basis der Strukturfaktoren von Larsen und Hansen [73], welche auch in der überwiegenden Mehrheit der bisherigen Studien verwendet wurden, hier die Topologie der ED in Übereinstimmung mit DFT-Rechnungen extrahieren kann.

Von Zhurov und Pinkerton wurde mit der P_{00}-Methode ein alternativer Ansatz zur besseren Beschreibung der ED im Rumpfbereich der Atome bei der Verfeinerung von berechneten Strukturfaktoren vorgeschlagen [79]. Dabei bleiben die inneren Schalen des HCM weiterhin unverändert und es wird der Populationsparameter P_{00} des Monopols der Deformationsdichte der Valenzschale in Kombination mit der Valenzschalenpopulation P_v optimiert. Dabei skaliert P_v die sphärische Valenzelektronendichteverteilung $\rho_v(r)$, welche auch zur ED im *core*-Bereich beiträgt. Da der Monopol aber kaum zum *core*-Bereich beiträgt, lassen sich sphärische Deformationen im *core*-Bereich durch die Variation des P_v/P_{00}-Verhältnisses modellieren. Asphärische Polarisationen im *core*-Bereich der Atome können mit diesem Ansatz aufgrund der sphärischen Symmetrie des Monopols jedoch nicht beschrieben werden. Da solche Polarisationen in der hochsymmetrischen Diamantstruktur jedoch nicht auftreten bzw. äußerst schwach sind, soll dieser alternative Ansatz in Kapitel 6.3 auf Diamant angewandt und mit dem ursprünglichen Modell ohne P_{00}-Parameter verglichen werden. Moderne Synchrotronanlagen wie zum Beispiel die ChemMatCARS Beamline an der APS (Advaned Photon Source) in Chicago (USA) erlauben die Nutzung von Photonenenergien bis 70 keV, was einer maximal möglichen Auflösung von $\sin(\theta)/\lambda \leq 5.6$ Å^{-1} entspricht. Daher wird auch der Auflösungsbereich der statischen Strukturfaktoren auf $\sin(\theta)/\lambda \leq 6.0$ Å^{-1} erweitert, um die Gültigkeit dieser beiden EHCM in diesem Auflösungsbereich zu verifizieren.

Eine weitere Näherung im HCM ist die Verwendung von knotenfreien single-ζ-Radialfunktionen für die Multipolentwicklung der asphärischen Valenzelektronendichte (VED), siehe Kapitel 2.2.1. Asphärische Polarisationen der Valenzschale, die sich über die radialen Knoten der Atomorbitale in den *core*-Bereich fortsetzen, können deshalb mit dem HCM nicht beschrieben werden [80,81]. Im EHCM werden deshalb zusätzliche Pseudoatome mit unterschiedlichen knotenfreien single-ζ-Radialfunktionen der Deformationselektronendichte verwendet, deren radiale Maxima im Bereich der zu beschreibenden Polarisationen liegt. Batke und Eickerling zeigten in einer theoretischen Machbarkeitsstudie, dass sich dieser hochflexible Ansatz auch für die d^0-Übergangsmetallsysteme $[TMCH_3]^{2+}$ (*TM* = Sc, Y und La) eignet, um die komplex strukturierten Polarisationsmuster der ED der 3*d*-, 4*d*- und 5*d*-Orbitale korrekt wiederzugeben [80,81]. In experimentellen ED-Studien von Verbindungen mit Actinoiden konnte sich das EHCM ebenfalls vor Kurzem unter Beweis stellen [82–84].

Die Verfeinerung von Röntgenbeugungsdaten im Modell unabhängiger Atome (*independent atom model*, IAM) führt bei kovalent gebundenen Atomen oft zu systematischen Fehlern der Bindungslängen, den sogenannten *asphericity shifts* [85,86,87,S. 105ff,88,S. 50f,89]. Diese Diskrepanz kann durch einen Vergleich von Strukturmodellen aus Röntgenbeugungsdaten (X) mit Neutronenbeugungsdaten (N) bestimmt werden (X-N-Vergleiche), da Neutronen nicht mit den Elektronen, sondern mit den Atomkernen wechselwirken. Die ED-Deformationen der Valenzschale durch chemische Bindungen oder freie Elektronenpaare werden bei der

Verfeinerung von Röntgenbeugungsdaten mit dem IAM teilweise durch eine Verschiebung der Atome kompensiert [89,90]. Je leichter ein Atom, desto höher der Anteil der (asphärischen) VED zur Gesamt-ED. Deshalb sind gerade bei Wasserstoffatomen die Bindungslängenunterschiede zwischen Experimenten mit Röntgenbeugung und Neutronenbeugung mit bis zu 0.096(7) Å für C-H-Bindungen und 0.155(10) Å für O-H-Bindungen besonders groß [89]. Aber auch C-C-Bindungen können von *asphericity shifts* betroffen sein, insbesondere solche mit Mehrfachbindungen wie beispielsweise im Falle der C≡C-Bindung des Acetylenmoleküls in $[Ag(\eta^2\text{–}C_2H_2)]^+[Al(OC(CH_3)(CF_3)_2)_4]^-$, die im IAM gegenüber ihrer experimentellen Bindungslänge basierend auf dem flexibleren HCM um 0.063(5) Å zu kurz erscheint [91,92].

Geht man vom Valenz- in den *core*-Bereich über, so stellten Bentley und Stewart fest, dass der Hauptbeitrag der *core*-Deformation bei Atomen der zweiten Periode von dipolarer Natur ist [66,69,70]. Spätere Untersuchungen von Chandler und Spackman an den diatomaren Hydriden *A*H (*A* = B, C, N, O) bestätigten diese Beobachtung [68]. Diese um die Atomposition scharf lokalisierten Dipolbeiträge erzeugen eine elektrostatische Hellman-Feynman-Kraft auf den positiv geladenen Atomkern, welche attraktiver oder repulsiver Natur sein kann und durch die Polarisation der VED im stationären Fall genau kompensiert wird [93–95]. Obwohl diese dipolaren ED-Beiträge relativ klein sind, bedingen die kleinen Abstände zum Atomkern relativ starke elektrische Felder [95,96]. Je nach Orientierung des Dipols bezüglich der Bindung, dessen positiver Bereich (rot) eine attraktive Wechselwirkung (WW) auf seinen Atomkern hat, unterscheidet man zwei Fälle, die bezüglich des Referenzatoms attraktiv oder repulsiv sein können, siehe Abbildung 1.3.

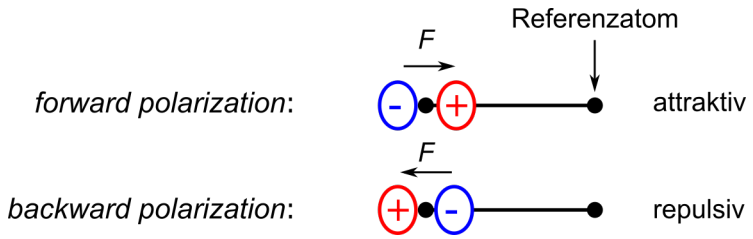


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung dipolarer *core*-Polarisation. Positive Bereiche des Dipols sind in Rot, negative Bereiche in Blau dargestellt.

Dipolare Deformationen im Rumpfbereich der Atome führen ebenfalls zu einer Verschiebung der Atompositionen im HCM, die allerdings etwa zwei Größenordnungen kleiner als die oben erwähnten klassischen *asphericity shifts* und erst bei sehr präzise bestimmten Positionsparametern signifikant sind. Untersuchungen von Hirshfeld zeigen Verschiebungen von 0.0006(3) Å und 0.0007(2) Å für Kohlenstoff- und Fluoratome in 1,4-Dicyano-2,3,5,6-Tetrafluorobenzol, wenn die dipolare *core*-Polarisation zum Beispiel durch die Hellman-Feynman-Bedingung berücksichtigt wird [97]. Allerdings zeigt er auch, dass die Polarisationen so stark mit den Atompositionen korreliert sind, dass eine unabhängige Verfeinerung auch bei signifikant höheren Auflösungen und/oder niedrigeren Temperaturen mehr oder weniger ausgeschlossen ist. Eine alternative Methode mit Genauigkeiten von weniger als 0.0001 Å stellt die Bestimmung der Atompositionen aus präzisen Neutronenbeugungsexperimenten an

Einkristallen dar [97,98]. Zur Abgrenzung von klassischen *asphericity shifts* aufgrund der Polarisation im Valenzbereich der Atome wird dieser Effekt im Folgenden als *core asphericity shift* bezeichnet.

Chandler und Spackman wiesen auch darauf hin, dass die Maxima dieser dipolaren Deformationen mit zunehmender Kernladungszahl immer weiter kontrahieren [68]. *Core asphericity shifts* sollten deshalb für leichte Atome der 2. Periode am ehesten beobachtbar sein. Die reinen Elementverbindungen Lithium und Beryllium sind allerdings Metalle, deren ED sehr stark delokalisiert ist und daher eine starke Ähnlichkeit mit dem idealen Elektronengas hat [99]. In Kohlenstoff (Diamantstruktur) tritt eine asphärische, dipolare Polarisation im Rumpfbereich aufgrund der Lagesymmetrie der Kohlenstoffatome nicht auf. α-Bor stellt hingegen ein ideales Testsystem für eine solche Studie dar, da es ähnlich wie Diamant sehr hart ist, eine hohe Debye-Temperatur von 1350 K besitzt und demzufolge kleine Temperaturfaktoren hat, weshalb signifikante Bragg-Intensitäten bis zu höchsten Auflösungen auch bei moderat tiefen Temperaturen (z.B. T = 100 K) bestimmt werden können [100]. Gleichzeitig hat die Struktur von α-Bor deutlich mehr Freiheitsgrade und entsprechend der Lagesymmetrie *m* ist eine dipolare Polarisation in der entsprechenden Ebene erlaubt. In α-Bor sind außerdem drei Arten von chemischen Bindungen vorzufinden: lokalisierte, interikosahedrale (2Z,2e)- und (3Z,2e)-Bindungen, sowie stark delokalisierte, intraikosahedrale Bindungen.

In Kapitel 6.4 soll anhand eines Vergleichs zwischen Theorie und Experiment untersucht werden, welche Rolle die dipolaren Beiträge im Rumpfbereich der Boratome in α-Bor spielen und inwieweit *core asphericity shifts* die Bindungslängen in Abhängigkeit der Auflösung des Beugungsexperiments beeinflussen. Daher sollen die optimalen Parameter des EHCM zunächst schrittweise auf Basis theoretischer Strukturfaktoren aus DFT-Rechnung ermittelt werden und im Anschluss auf den experimentellen Datensatz übertragen werden. Für diese Studie war es nötig, Einkristalle besonders hoher Qualität mit HPHT-Methoden zu synthetisieren.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Methoden vorgestellt.

2.1 Quantentheorie der Atome in Molekülen (QTAIM)

Die Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ stellt eine quantenmechanische Observable dar, die sowohl theoretisch mittels *ab-initio* Methoden als auch experimentell mittels Röntgenbeugungsstudien bestimmt werden kann. Für ein System aus *N* Elektronen welches durch die Wellenfunktion $\psi_{\mathrm{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ definiert ist ergibt sich $\rho(\mathbf{r})$ gemäß

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \psi_{\mathrm{el}}^{*}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \cdot \psi_{\mathrm{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \mathrm{d}\mathbf{r}_2, \dots, \mathrm{d}\mathbf{r}_N \quad (2.1)$$

durch die Integration über $N-1$ Ortskoordinaten und Multiplikation mit N. Die Elektronendichte (ED) stellt die Wahrscheinlichkeit dar ein Elektron des Systems in einem Volumenelement $\mathrm{d}\mathbf{r}$ zu finden. In dieser Arbeit wird ferner die in der Literatur übliche Einheit eÅ^{-3} für $\rho(\mathbf{r})$ verwendet, welche andeutet, dass es sich hierbei um die Teilchendichte der Elektronen handelt.

Da die ED $\rho(\mathbf{r})$ gegenüber den zwischenatomaren Bereichen in der Nähe der Atompositionen $\mathbf{r}_{\mathrm{at}}$ stark ansteigt, enthält eine $\rho(\mathbf{r})$-Karte zwar formal alle Informationen, praktisch sind jedoch in solchen Karten Informationen zu chemischen Bindungen nur schwer zu erkennen. Zur Analyse der Topologie der ED $\rho(\mathbf{r})$ war deshalb lange Zeit die Berechnung sogenannter Deformationselektronendichtekarten

$$\rho_{\mathrm{def}}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho_{\mathrm{pro}}(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

das Mittel der Wahl, bei denen man $\rho_{\mathrm{pro}}(\mathbf{r})$ von den $\rho(\mathbf{r})$-Karten subtrahiert [65]. $\rho_{\mathrm{pro}}(\mathbf{r})$ ist hierbei eine ED-Verteilung, die auf der Superposition nicht-wechselwirkender, neutraler und kugelsymmetrischer Atome im Grundzustand beruht. Problematisch an diesem Ansatz ist die Tatsache, dass positive Bereiche in $\rho_{\mathrm{def}}(\mathbf{r})$ kovalente Wechselwirkungen (WWn) anzeigen, diese Kausalität aber nicht umgedreht werden kann [101,S. 16]. Chemische Bindungen von Atomen, deren Valenzschalen mehr als halb gefüllt sind, sind wie zum Beispiel in F_2 bzw. H_2O_2 durch $\rho_{\mathrm{def}}(\mathbf{r}) < 0$ charakterisiert [102]. Erst mit chemischen Deformationsdichtekarten wird auch in diesen Beispielen eine positive Deformationsdichte im Bindungsbereich erhalten [103]. Hierbei dient statt $\rho_{\mathrm{pro}}(\mathbf{r})$ eine asphärische und orientierte Referenz $\rho_{\mathrm{ref}}(\mathbf{r})$ als Grundlage, die sich aus individuellen atomaren Beiträgen $\rho_{\mathrm{at,ref}}(\mathbf{r})$ zusammensetzt. Umgekehrt kann bei Atomen wie zum Beispiel Bor, dessen Valenzschale weniger als zur Hälfte gefüllt ist, auch der Fall entstehen, dass $\rho_{\mathrm{def}}(\mathbf{r})$ im Bindungsbereich zu hoch erscheint [104].

Bei genau halb gefüllten Valenzschalen wie bei Kohlenstoff oder Silizium sollte diese Problematik jedoch eine weitaus geringere Signifikanz haben, kann aber nicht vollständig ausgeschlossen werden. Für die in dieser Arbeit erzeugten Deformationsdichtekarten kommen ausschließlich Referenzdichten $\rho_{\mathrm{pro}}(\mathbf{r})$ auf Basis sphärisch gemittelter Atome im Grundzustand zum Einsatz.

Einen Meilenstein bei der Analyse der ED $\rho(\mathbf{r})$ stellte die von Richard F. W. Bader eingeführte QTAIM dar [27]. Aus der Analyse der Topologie von $\rho(\mathbf{r})$ des zu untersuchenden Systems lassen sich unter anderem atomare Ladungen bestimmen, chemische Bindungen charakterisieren und Polarisationseffekte in der Valenzschale der Atome untersuchen, ohne dass dazu eine Referenz-ED notwendig ist.

2.1.1 Topologie der Elektronendichte (ED)

Im Rahmen der QTAIM wird $\rho(\mathbf{r})$ des Gesamtsystems zunächst in atomare Bassins Ω partitioniert, deren Oberfläche sogenannte Nullflussoberflächen (*zero flux surface*, ZFS) darstellen. Betrachtet man das Vektorfeld des Gradienten der ED $\nabla\rho(\mathbf{r})$ so gibt es keine Trajektorie, die eine ZFS schneidet, woher sich der Name auch ableitet. Es gilt das Skalarprodukt

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot n(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.3)$$

wobei $n(\mathbf{r})$ der Normalenvektor der ZFS ist. Diese Gleichung ist erfüllt, wenn die beiden Vektoren senkrecht zueinanderstehen. Die Bereiche der ED, die von einer ZFS eingeschlossen werden und je ein Atom enthalten, bezeichnet Bader als Quantenatome, welche ein Molekül oder einen Festkörper aufbauen. Die Anzahl der Elektronen

$$Q = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r})\mathrm{d}\mathbf{r} \quad (2.4)$$

welche ein solches Quantenatom beherbergt, ergibt sich durch das Integral der ED über das Bassin Ω eines solchen Quantenatoms. Mit Hilfe des Gauss'schen Integralsatzes lässt sich mit einer Integration über die Oberfläche *S* eines Quantenatoms ferner zeigen, dass das Integral der 2. Ableitung von $\rho(\mathbf{r})$ über das Bassin Ω eines Quantenatoms

$$\oint_{S} \nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot n(\mathbf{r})\mathrm{d}S = 0 = \int_{\Omega} \nabla \cdot \nabla\rho(\mathbf{r})\mathrm{d}\mathbf{r} = \int_{\Omega} \nabla^2\rho(\mathbf{r})\mathrm{d}\mathbf{r} \quad (2.5)$$

verschwindet [101,S. 99]. Weiterhin lässt sich mit Gleichung (2.5) und dem lokalen Virialtheorem

$$2G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) = \frac{1}{4}\nabla^2\rho(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

für ein System im Gleichgewichtszustand zeigen, dass das Virialtheorem nicht nur für das Gesamtsystem aller Atome im Molekül oder Festkörper, sondern auch für jedes einzelne Quantenatom gültig ist, welche somit nach Bader eigenständige quantenmechanische Subsysteme darstellen [27,S. 178,101,S. 120]. Das Konzept der QTAIM ist also mehr als die rein geometrische Kurvendiskussion von $\rho(\mathbf{r})$. Dabei ist $G(\mathbf{r})$ die stets positive kinetische Energiedichte und $V(\mathbf{r})$ die stets negative potenzielle Energiedichte. Mit der üblichen Definition des negativen Laplacian der ED

$$L(\mathbf{r}) = -\nabla^2\rho(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

ist $\rho(\mathbf{r})$ in Bereichen mit $L(\mathbf{r}) > 0$ lokal konzentriert, d.h. die potenzielle Energiedichte $V(\mathbf{r})$ überwiegt. Umgekehrt ist $\rho(\mathbf{r})$ lokal verarmt, wenn $L(\mathbf{r}) < 0$ ist.

Die Extremwerte von $\rho(\mathbf{r})$ zeichnen sich durch die notwendige Bedingung des Verschwindens von $\nabla\rho(\mathbf{r})$ aus. Solche Punkte $\mathbf{r}_c$ werden im Rahmen der QTAIM als kritische Punkte (CP) bezeichnet. Zur weiteren Charakterisierung wird nun die Hesse-Matrix $H_\rho(\mathbf{r})$ berechnet und diagonalisiert:

$$H_\rho(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial xy} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial xz} \\ \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial yx} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial yz} \\ \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial zx} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial zy} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{Diag.}} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

$$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (2.9)$$

Da es sich bei der Hessematrix um eine reelle und symmetrische Matrix handelt, ist eine Diagonalisierung immer möglich. Die Eigenwerte λ_i stellen nun die Krümmung der ED entlang der – durch die Diagonalisierung festgelegten – orthogonalisierten Hauptachsen der Krümmung dar. Gemäß Rang *r* (Anzahl der von Null verschiedenen Eigenwerte λ_i) und Signatur $s = \sum \mathrm{sign}(\lambda_i)$ lassen sich gemäß Tabelle 2.1 nun vier Arten von CPs festlegen, deren Ensemble den molekularen Graphen definieren [101,S. 74]. Die Eigenwerte λ_i werden per Konvention so geordnet, dass $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$ gilt.

Tabelle 2.1: Bezeichnung, Vorzeichen der Eigenwerte und (*r*,*s*)-Tupel der kritischen Punkte im Rahmen der QTAIM.

Name	Akronym	λ_1	λ_2	λ_3	(*r*,*s*)
(*non-*) *nuclear attractor*	(N)NA	−	−	−	(3,−3)
bond critical point	BCP	−	−	+	(3,−1)
ring critical point	RCP	−	+	+	(3,1)
cage critical point	CCP	+	+	+	(3,3)

Die alternierende Summe

$$n((\mathrm{N})\mathrm{NA}) - n(\mathrm{BCP}) + n(\mathrm{RCP}) - n(\mathrm{CCP}) = \chi \quad (2.10)$$

der Anzahl der kritischen Punkte der Topologie der ED ergibt $\chi = 0$ im Festkörper (Morse-Regel) und $\chi = 1$ im Molekül (Poincaré-Hopf-Regel) [105]. Diese Regeln können jedoch lediglich zur Überprüfung der Konsistenz der gefundenen CPs verwendet werden, um so auf fehlende CPs zu schließen. Die absolute Vollständigkeit kann mit diesen Regeln nicht belegt werden [101,S. 77].

In seltenen Fällen können auch sogenannte NNAs auftreten, die sich ergeben können, wenn die radiale ED isolierter Atome nicht-konvexe Bereiche aufweist [106].

Die Eigenschaften einer chemischen Bindung sind unter anderem durch $\rho(\mathbf{r}_c)$ und $L(\mathbf{r}_c)$ am CP charakterisiert. Während $L(\mathbf{r}_c) > 0$ kovalente WWn anzeigt, signalisiert $L(\mathbf{r}_c) < 0$ eher ionische Bindungen. Mit $L(\mathbf{r})$ ist es weiterhin möglich die Schalenstruktur von Atomen aufzulösen [107,108]. Dabei hat sich allerdings für schwere Atome ($Z > 36$) herausgestellt, dass nicht immer alle Schalen gefunden werden können, die nach dem Aufbauprinzip erwartet werden [109–111].

Ausgehend von BCPs lässt sich der sogenannte Bindungspfad (BP) konstruieren, der zwei Atome über Gradientenpfade verbindet. Der BP ist dabei mindestens so lange wie der Bindungsabstand *d*. Der Längenunterschied zwischen BP und *d* wird in der Regel mit Δ*d* bezeichnet und ist umso größer, je stärker ein BP gekrümmt ist.

Für BCPs ist weiterhin die dimensionslose Elliptizität

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (2.11)$$

definiert, wobei $\lambda_1 < \lambda_2$ bzw. $|\lambda_1| > |\lambda_2|$ ist. Für $\lambda_1 = \lambda_2$ gilt $\varepsilon = 0$, d.h. die jeweiligen Krümmungen der ED entlang dieser beiden Hauptachsen der Krümmung senkrecht zum BP sind gleich groß und $\rho(\mathbf{r})$ weist lokale Zylindersymmetrie auf, wie es bei idealen Einfachbindungen der Fall ist. $\varepsilon > 0$ weist hingegen auf Doppelbindungscharakter oder starke Delokalisation von $\rho(\mathbf{r})$ bei $\mathbf{r}_c$ hin. Der positive Eigenwert λ_3 steht dagegen für die Krümmung entlang des BP.

Als weitere Größe zur Charakterisierung von chemischen Bindungen wird von Cremer und Kraka die Gesamtenergiedichte

$$H(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

eingeführt, wobei WWn mit $H(\mathbf{r}_c) < 0$ eine bei kovalenten Bindungen typische Stabilisierung anzeigen [112]. Experimentell sind weder $V(\mathbf{r})$ noch $G(\mathbf{r})$ zugänglich, es existiert jedoch eine Näherungsformel von Abramov, welche sich an CPs zu

$$G(\mathbf{r}_c) = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}\rho(\mathbf{r}_c)^{\frac{5}{3}} + \frac{1}{6}\nabla^2\rho(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

vereinfacht und für kovalente Bindungen eine Genauigkeit von ca. 4 % liefert [113,114,S. 411].

Die Topologie des Laplacian $L(\mathbf{r})$ lässt sich analog zur ED $\rho(\mathbf{r})$ analysieren. Solange $L(\mathbf{r})$ die Schalenstruktur eines Atoms aufzulösen kann, wird das äußerste radiale Maximum eines isolierten Atoms, welches die Ladungskonzentration der Valenzschale repräsentiert, als *valence shell charge concentration* (VSCC) bezeichnet [115]. Geht das Atom eine chemische Bindung ein, so geht die Kugelsymmetrie des Atoms verloren und es bilden sich in der VSCC CPs aus, deren Ensemble als atomarer Graph bezeichnet wird. Ferner bleibt das radiale Maximum auch im gebundenen Fall erhalten, sodass die Krümmung von $L(\mathbf{r})$ in der VSCC immer in mindestens einer Richtung negativ bleibt und die Ausbildung eines (3,+3)-kritischen Punks in der VSCC ausgeschlossen ist [101,S. 116]. *Charge concentrations* (CC) entsprechen im atomaren Graphen (3,−3)-kritischen Punkten und werden auch als *bonded charge concentration* (BCC) bezeichnet, falls die CC einer chemischen Bindung zugewandt ist. *Charge depletions* (CD) sind hingegen (3,+1)-kritische Punkte und (3,−1)-kritische Punkte sind Sattelpunkte auf Gradientenpfaden, die CCs verbinden. Stellt man sich anschaulich gesehen CCs als Ecken (E), CDs als Flächen (F) und die Sattelpunkte als Kanten (K) der Konnektivität des atomaren Graphen vor, so gilt die Relation

$$E + K - F = 2 \quad (2.14)$$

analog zu Gleichung (2.10) [101,S. 116].

2.1.2 Delokalisierungsindizes und Elektronenlokalisierungsindikator ELI-D

Die Delokalisierungsindizes (DI) [28,116]

$$\delta(A,B) = 2\int_{A}\int_{B} \rho_{2,xc}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\mathrm{d}\mathbf{r}_1\mathrm{d}\mathbf{r}_2 \quad (2.15)$$

werden durch die Integration der Austausch-Korrelationspaardichte über zwei wechselwirkende Bassins *A* und *B* berechnet [114,S. 15]. Typischerweise handelt es sich dabei um QTAIM-Bassins auf Basis der ED. Während das Auftreten eines BCPs und dem damit assoziierten BP eine binäre Eigenschaft darstellt, handelt es sich bei den DIs um eine kontinuierliche Größe [114,S. 43].

Der Wert von $\delta(A,B)$ repräsentiert formal der Anzahl an Elektronenpaaren, die sich die jeweiligen QTAIM-Bassins teilen. In $\rho_{2,xc}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\mathrm{d}\mathbf{r}_1$ geht auch die Elektronenpaardichte $\rho_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$ mit ein. Diese ist zwar im Rahmen der Kohn-Sham-DFT nicht definiert, aber es hat sich allerdings als praktisch herausgestellt, die Ansätze für $\rho_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$ aus der Hartree-Fock Theorie zu übernehmen, um eine Näherung der DIs im Rahmen der Kohn-Sham-DFT zu erhalten [117].

Während die ED heutzutage reproduzierbar und zuverlässig aus Experimenten der Röntgendiffraktion bestimmt werden kann, so ist die Eleketronenpaardichte noch nicht experimentell zugänglich [118]. Es existieren Ansätze um auf Basis umfangreicher theoretischer Berechnungen einer Vielzahl von Molekülen eine empirische Beziehung zwischen $\rho(\mathbf{r}_c)$ und $\delta(A,B)$ für eine bestimmte Atomspezies herzustellen, auf Basis dessen $\delta(A,B)$-Werte auch aus dem Experiment gewonnen werden können [119,120]. Dieser Aufwand wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht betrieben und es werden in dieser Arbeit nur $\delta(A,B)$-Werte auf Basis von DFT-Rechnungen analysiert.

Neben dem Laplacian $L(\mathbf{r})$ gibt es weitere Funktionen wie die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) oder der Elektronenlokalisierungsindikator ELI-D, die es erlauben chemische Bindungen näher zu analysieren und charakterisieren [29,121,122]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich die ELI-D verwendet. Die ELI-D

$$\Upsilon_D(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) \cdot \tilde{V}_D(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

kann aus dem Produkt der ED $\rho(\mathbf{r})$ und dem Volumen eines Elektronenpaares $\tilde{V}_D(\mathbf{r})$ berechnet werden. Im Gegensatz zur QTAIM-Partitionierung, bei der die Bassins um Atome zentriert sind, sind ELI-D-Bassins Atomschalen, chemischen Bindungen (di- oder multisynaptische Bassins) oder freien Elektronenpaaren (monosynaptische Bassins) zugewiesen [29]. Wenn man $\Upsilon_D(\mathbf{r})$ nun analog zur QTAIM in Bassins mit je einem $\Upsilon_D(\mathbf{r})$ Attraktor bzw. Maximum partitioniert und die ED in diesen Bassins integriert, so erhält man

die numerische Anzahl an Elektronen, die sich in solchen Bereichen aufhalten [123]. Die Analyse von $\Upsilon_D(\mathbf{r})$ ist ebenfalls nur auf Basis theoretischer Rechnungen möglich, da auch hier die Elektronenpaardichte mit einfließt.

2.2 Bestimmung der Elektronendichteverteilung aus Röntgenbeugungsexperimenten

Wie in Gleichung (2.1) gezeigt ist $\rho(\mathbf{r})$ eine Observable und kann aus Röntgenbeugungsexperimenten bestimmt werden. Die Streukraft eines einzelnen Atoms für elektromagnetische Wellen wird durch den atomaren Formfaktor $f(\mathbf{h})$ angegeben und stellt die Fourier-Transformierte der atomaren ED $\rho_{\mathrm{at}}(\mathbf{r})$ gemäß

$$f(\mathbf{h}) = \int \rho_{\mathrm{at}}(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{h}\cdot\mathbf{r}} \,\mathrm{d}V \quad (2.17)$$

dar. Aufgrund der räumlichen Ausdehnung der Elektronenhülle eines Atoms, deren Durchmesser in der Größenordnung der bei Beugungsexperimenten verwendeten Wellenlänge liegt, finden mit zunehmenden Gangunterschied $\mathbf{h}$ zwischen einfallenden und gestreuten Wellen desselben Atoms zunehmend destruktive Interferenzen statt und der Atomformfaktor nimmt ab. Zusätzlich wird die Streukraft einzelner Atome noch durch die thermischen Bewegungen der Atome gemäß

$$f_{\mathrm{th}}(\mathbf{h}) = f(\mathbf{h}) \cdot e^{-8\pi^2 U\left(\frac{\sin(\theta)}{\lambda}\right)^2} \quad (2.18)$$

weiter reduziert, wobei *U* der Auslenkungsparameter oder Temperaturfaktor ist, der die mittlere quadratische Auslenkung eines Atoms aus seiner Ruhelage beschreibt und in Å^2 angegeben wird. θ ist der Winkel zwischen einfallender und gestreuter Welle mit der Wellenlänge λ. Im Fall isotroper Schwingungen ist *U* ein Skalar, für anisotrope (aber weiterhin harmonische) Auslenkungen ist **U** ein symmetrischer Tensor 2. Ordnung mit den Komponenten U_{ij} [124,S. 53].

Geht man nun von einem Atom auf ein Kristallgitter über, also einer regelmäßigen Anordnung von Atomen deren Periodizität durch eine Einheitszelle (EZ) beschrieben wird, dann wird die Streukraft des Kristallgitters durch den komplexen Strukturfaktor

$$\mathbf{F}(\mathbf{H}) = \sum_i f_i(\mathbf{H}) e^{2\pi i \mathbf{H}\cdot\mathbf{r}_i} \quad (2.19)$$

beschrieben. Konstruktive Interferenz ist nach der Laue-Bedingung nur dann möglich ist, wenn der Gangunterschied **h** ein reziproker Gittervektor **H** ist. Beim Strukturfaktor handelt es sich um eine komplexe Größe, allerdings kann im Beugungsexperiment nur die Intensität gemäß

$$I(\mathbf{H}) = |\mathbf{F}(\mathbf{H})|^2 = F(\mathbf{H})^2 \quad (2.20)$$

gemessen werden und die Phaseninformation geht verloren. Dies ist das bekannte Phasenproblem in Röntgenbeugungsstudien und einer der Gründe, warum eine direkte, inverse Fourier-Transformation mit

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V_{\mathrm{EZ}}} \sum_{\mathbf{H}} \mathbf{F}(\mathbf{H}) e^{-2\pi i \mathbf{H}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.21)$$

ohne Kenntnis der fraktionellen Koordinaten der Atome und deren Ladungsdichteverteilung nicht möglich ist.

Stattdessen muss ein Strukturmodell aufgestellt werden, welches die Phaseninformation liefert und im einfachsten Fall durch die Superposition von nicht-wechselwirkenden, neutralen und kugelsymmetrischen Atomdichten $\rho_{at}(\mathbf{r})$ im *independent atom model* (IAM)

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i} \rho_{i,at}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (2.22)$$

gegeben ist. Mit diesem Modell wird die überwiegende Mehrheit der Studien zur Kristallstrukturbestimmung durchgeführt. Geeignete Verfahren zur initialen Strukturlösung sind die Patterson-Methode, Direkte Methoden oder *charge-flipping* [124,S. 127ff]. Über die Differenzfouriersynthese gemäß

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{H}} \left(F_{\mathrm{o}}(\mathbf{H}) - F_{\mathrm{c}}(\mathbf{H})\right) e^{i\phi_{\mathrm{c}}} e^{-2\pi i \mathbf{H}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.23)$$

kann das Strukturmodell komplettiert werden. Beim Betrag des Strukturfaktores F steht der Index „o“ für *observed* und der Index „c“ für *calculated*. Konturkarten auf Basis von Gleichung (2.23) werden auch als Restelektronendichtekarten (RED-Karten) bezeichnet, wie sie an verschiedenen Stellen dieser Arbeit gezeigt werden. Da die Phaseninformation wie oben erwähnt experimentell nicht bestimmt werden kann, wird üblicherweise die Näherung

$$\phi_{\mathrm{o}} = \phi_{\mathrm{c}} \quad (2.24)$$

verwendet.

Chemische Bindungen führen zum Verlust der sphärischen Symmetrie der Atome und akkumulieren ED in ausgezeichnete Richtungen, wie man experimentell unter Verwendung des IAM oft an entsprechend positiven RED-Beiträgen zwischen den Atomen erkennen kann. Um nun auch diese asphärischen Beiträge zu modellieren, bedarf es erweiterter Modelle wie dem heute am weitesten verbreiteten Multipolmodell (MM) nach Hansen und Coppens.

2.2.1 Hansen-Coppens-Modell (HCM)

Das Pseudoatom im Multipolmodell nach Hansen und Coppens hat die Form

$$\rho_{\mathrm{at}}(\mathbf{r}) = P_{\mathrm{c}}\rho_{\mathrm{c}}(r) + P_{\mathrm{v}}\kappa_{v}^{3}\rho_{\mathrm{v}}(\kappa_{\mathrm{v}}, r) + \sum_{l=0}^{l_{\max}} (\kappa_{l}')^{3} R_{l}(\kappa_{l}', r) \sum_{m=-l}^{l} P_{lm} d_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.25)$$

und basiert dabei auf den Ideen eines Pseudoatommodells von Stewart aus dem Jahre 1977 [65,125]. Die atomare ED $\rho_{\mathrm{at}}(\mathbf{r})$ wird im HCM zunächst in den sphärisch-symmetrischen *core*-Anteil $\rho_{\mathrm{c}}(r)$ und Valenzanteil $\rho_{\mathrm{v}}(r)$ zerlegt, welche in der Regel auf theoretischen Berechnungen der Wellenfunktion mit *multiple*-ζ Slater-Basissätzen von Atomen im Grundzustand basieren. In den meisten Programmen zur Verfeinerung eines solchen Modells sind die Koeffizienten und Exponenten der Slater-Basis für jedes Atomorbital (AO) in Datenbanken tabuliert. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Konfiguration der Valenzschale über die Mischung dieser AO-Beiträge (z.B. $2s^2 2p^2$ oder $2s^1 2p^3$ für Kohlenstoffatome) keine freie Variable des Modells darstellt und im Voraus festgelegt werden muss.

Über den variablen Besetzungsfaktor P_{v} des Valenzanteils kann das Pseudoatom Elektronen abgeben oder aufnehmen. Da sich der Radius von geladenen Atomen in der Regel im Vergleich zum Neutralatom ändert, kann die Expansion (negative Ladung) oder Kontraktion (positive Ladung) über den Expansions-/Kontraktionsparameter κ_{v} berücksichtigt werden. Die individuellen Funktionen der Slater-Basis sind proportional zu $e^{-\kappa_{\mathrm{v}}\zeta r}$ und ein Wert von $\kappa_{\mathrm{v}} > 1$ führt zu einer radialen Kontraktion, wohingegen ein Wert von $\kappa_{\mathrm{v}} < 1$ eine radiale Expansion bezüglich der neutralen Form des jeweiligen Pseudoatoms bedingt [126,127]. Weiterhin ist über den Parameter P_{c} ein Ladungstransfer zwischen $\rho_{\mathrm{c}}(r)$ und $\rho_{\mathrm{v}}(r)$ innerhalb eines Pseudoatoms möglich, wird in den meisten Studien jedoch nie verwendet.

Der letzte Term in Gleichung (2.25) beschreibt schließlich die asphärische Deformationsdichte. Bei der knotenfreien *single*-ζ Radialfunktion

$$R_{l}(\kappa_{l}', r) = \frac{\zeta^{n_l+3}}{(n_l+2)!} (\kappa_{l}')^{3} (\kappa_{l}' r)^{n_l} e^{-\kappa_{l}'\zeta r} \quad (2.26)$$

gilt für die Koeffizienten n_l die Bedingung

$$n_l \geq l \quad (2.27)$$

welche sich aus der Poisson-Gleichung ergibt [125]. Aus Gleichung (2.26) wird deutlich, dass $R_{l}(\kappa_{l}', r)$ an der Atomposition für $r = 0$ verschwindet und sowohl die ζ-, n_l als auch κ_l-Parameter das Maximum der Radialfunktionen gemäß

$$r_{\max} = \frac{n_l}{\kappa_{l}'\zeta} \quad (2.28)$$

verschieben. Die winkelabhängigen *real spherical harmonics*

$$d_{lm+} = N_{lm} L_{lm}(\cos(\theta))\cos(m\phi)$$
$$d_{lm-} = N_{lm} L_{lm}(\cos(\theta))\sin(m\phi) \quad (2.29)$$

leiten sich aus den Legendre-Funktionen L_{lm} ab. Dabei ergibt sich der Normierungsfaktor N_{lm} aus den Normierungsbedingungen:

$$\int_V |d_{lm}| \mathrm{d}V = 2 \text{ für } l > 0$$
$$\int_V |d_{lm}| \mathrm{d}V = 1 \text{ für } l = 0 \quad (2.30)$$

Integriert man die normierten *real spherical harmonics* ohne Betragsbildung

$$\int_V d_{lm} \mathrm{d}V = 0 \text{ für } l > 0$$
$$\int_V d_{lm} \mathrm{d}V = 1 \text{ für } l = 0 \quad (2.31)$$

so zeigt sich, dass bis auf den Multipol d_{00} alle anderen Multipole verschwinden. Die Anzahl der Elektronen eines Pseudoatoms ist daher durch die Summe $P_c + P_v + P_{00}$ definiert. P_v und P_{00} sind aber stark miteinander korreliert und werden meist nicht simultan verfeinert. Aufgrund des unterschiedlichen Beitrags von $\rho(\mathbf{r})$ und d_{lm} in der der Nähe der Atomposition $\mathbf{r}_{at}$ reduziert sich diese Korrelation allerdings mit zunehmender Auflösung. Über die Populationsparameter P_{lm} werden die Multipole verfeinert, wobei aufgrund von Gleichung (2.30) für $l > 0$ eine Population von $P_{lm} = 1.0$ gleichbedeutend mit der Verschiebung eines Elektrons von den negativen in die positiven Bereiche von d_{lm} ist.

Die Verknüpfung der Strukturfaktoren F und $\rho(\mathbf{r})$ über eine Fouriertransformation bedingt, dass Informationen der flachen Bereiche von $\rho(\mathbf{r})$ – wie zum Beispiel die Valenzelektronendichte (VED) inkl. chemischer Bindungen – eher in Strukturfaktoren mit niedriger Auflösung enthalten sind, wohingegen steile Bereiche von $\rho(\mathbf{r})$ wie zum Beispiel die *core*-Bereiche der Atome erst bei hohen Beugungswinkeln θ aufgelöst werden können. Gemäß der Bragg-Gleichung

$$2d \sin\theta = \lambda \quad (2.32)$$

kann die maximale Auflösung eines Beugungsexperimentes mit monochromatischer Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ entweder durch den minimalen Gitterebenenabstand

$$d_{\min} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{\max}} \quad (2.33)$$

oder durch die komplementäre Größe

$$\frac{\sin\theta_{\max}}{\lambda} = \frac{1}{2d_{\min}} \quad (2.34)$$

beschrieben werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird für die Auflösung der Ausdruck nach Gleichung (2.34) bevorzugt.

Die genaue Definition von „niedrigen“ und „hohen“ Auflösungen ist dabei elementabhängig. Traditionell wird eine Mindestauflösung von $\sin(\theta)/\lambda \geq 1.0$ Å^{-1} für experimentelle ED-Studien gefordert, um die im Experiment unvermeidbaren thermischen Schwingungen zuverlässig im Modell von der ED $\rho(\mathbf{r})$ zu entfalten.

Während im IAM pro Atom maximal drei Positionsparameter (fraktionelle Koordinaten *x*,*y*,*z*) und bis zu sechs unabhängige ADP-Komponenten im anisotrop, harmonischen Falle verfeinert werden, so kommen durch die Multipolentwicklung der Deformationsdichte im HCM etliche Parameter hinzu, die die Zahl der freien Parameter pro Atom leicht auf über 20 ansteigen lassen [114,S. 7]. Deswegen sind für solche ED-Analysen auch möglichst viele und hochpräzise Datenpunkte (einzelne Bragg-Intensitäten) notwendig, was experimentell durch möglichst vollständige Datensätze mit hoher Redundanz und einem großen Signal zu Rauschverhältnis der Reflexintensitäten realisiert wird.

2.2.2 Erweitertes Hansen-Coppens-Modell (EHCM)

Geht man weit über diese Mindestauflösung für konventionelle Elektronendichteanalysen hinaus, so werden mit zunehmender Auflösung immer mehr Details bzw. Deformationen von $\rho(\mathbf{r})$ im kernnahen Bereich (*core*-Bereich) der Atome sichtbar. Insbesondere die Annahme eines unveränderlichen $\rho_c(r)$-Verlaufs verliert hierbei seine Gültigkeit, siehe auch Kapitel 6 sowie Referenzen [63,64]. Es werden zusätzlich durch die radiale Knotenstruktur der Valenzorbitale, welche sich an den chemischen Bindungen beteiligten, Polarisationen der Valenzschale auch im *core*-Bereich fortgeführt und es entstehen komplexe Polarisationsmuster deren Maxima sehr unterschiedliche Abstände zur Atomposition $\mathbf{r}_{at}$ haben können [80]. Da die Radialanteile $R_l(\kappa'_l, r)$ zur Beschreibung der asphärischen Deformation der ED jedoch per Definition keine Knoten bzw. Nullstellen haben (siehe oben), kann der HCM-Ansatz gemäß

$$\rho_{\mathrm{at}}(\mathbf{r}) = \sum_n \left(P_n \kappa_n^3 \rho_n(\kappa_n, r) + \sum_{l=0}^{l_{\max}} (\kappa'_{n,l})^3 R_l(\kappa'_{n,l}, r) \sum_{m=-l}^{l} P_{lm} d_{lm}(\theta, \phi) \right) \quad (2.35)$$

erweitert werden, um auch solche Polarisationsmuster mit einem MM zu beschreiben. Die Anzahl *n* der Pseudoatome und somit auch die Komplexität eines solchen Erweiterten HCM (EHCM) kann prinzipiell sehr hoch werden. Experimentell muss man sich jedoch bewusst machen, dass der zunehmenden Anzahl der freien Parameter des Modells immer nur eine endliche Anzahl an Beugungsreflexen gegenübersteht, da die experimentelle Auflösung begrenzt ist. So kann beispielsweise *n* für die jeweilige Schale (*K*, *L*, *M*, …) eines Atoms stehen, wie es in Kapitel 6 für hochauflösende Studien von Diamant und Beryllium verwendet wurde. Für diese Studien wurde ein EHCM gemäß

$$\rho_{\mathrm{at}}(\mathbf{r}) = P_{\mathrm{c}} \kappa_{\mathrm{c}}^3 \rho_{\mathrm{c}}(\kappa_{\mathrm{c}}, r) + P_{\mathrm{v}} \kappa_{\mathrm{v}}^3 \rho_{\mathrm{v}}(\kappa_{\mathrm{v}}, r) + \sum_{l=0}^{l_{\max}} (\kappa'_l)^3 R_l(\kappa'_l, r) \sum_{m=-l}^{l} P_{lm} d_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.36)$$

verwendet, welches sich vom HCM nur durch den zusätzlichen Parameter κ_{c} im ersten Term bzw. der *core*-Schale unterscheidet.

Es können aber auch mehrere Pseudoatome für ein und dieselbe Schale verwendet werden, um so entweder eine *multiple*-ζ Qualität der Radialfunktionen zu erreichen oder um verschiedene Polarisationen in unterschiedlichen Abständen $\mathbf{r}_{at}$ zu beschreiben. Beides war im Fall von α-Bor in Kapitel 6.4 nötig.

In allen in Kapitel 6 vorgestellten Studien wird unter anderem $\rho(\mathbf{r})$ an der Atomposition $\mathbf{r}_{at}$ und insbesondere deren Aufteilung in *core*- und Valenzanteile betrachtet. Da die Radialfunktionen $R_l(\kappa'_l, r)$ definitionsgemäß für $\mathbf{r} = \mathbf{r}_{\mathrm{at}}$ keinen Beitrag liefern, gilt für die Gesamt-ED $\rho_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}_{\mathrm{at}})$:

$$\rho_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}_{\mathrm{at}}) = \rho_{core}(\mathbf{r}_{\mathrm{at}}) + \rho_{\mathrm{val}}(\mathbf{r}_{\mathrm{at}}) = P_{\mathrm{c}} \kappa_{\mathrm{c}}^3 \rho_{\mathrm{c}}(0) + P_{\mathrm{v}} \kappa_{\mathrm{v}}^3 \rho_{\mathrm{v}}(0). \quad (2.37)$$

In den DFT-Rechnungen sind die Molekülorbitale (MO) der *core*- und Valenzschale in der Regel energetisch deutlich getrennt. Die entsprechenden Werte für $\rho_{core}(\mathbf{r}_{\mathrm{at}})$ und $\rho_{\mathrm{val}}(\mathbf{r}_{\mathrm{at}})$ aus den DFT-Rechnungen können daher durch geeignete Auswahl eines Energiebereichs der MOs erhalten werden.

2.3 Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Die DFT hat sich ohne Frage über die Jahre zur Standardmethode bei chemischen, physikalischen oder materialwissenschaftlichen Problemstellungen entwickelt. Der Grundgedanke der DFT ist, dass jede Observable O als Funktion der ED $\rho(\mathbf{r})$ ausgedrückt werden kann und die vollständige Schrödinger-Gleichung eines Vielteilchensystems nicht explizit gelöst werden muss [128,129]. Die Präzision und Vergleichbarkeit verschiedener DFT-Programmcodes konnte – unabhängig von der jeweils zugrunde liegenden DFT-Methode – im Laufe der Jahre erheblich gesteigert werden, wodurch sich die DFT bzgl. des CPU-Zeitbedarfs zu einer der effizientesten Methoden für theoretische Vorhersagen etabliert hat [130]. Da diese Dissertation überwiegend auf Experimenten basiert, sei für eine detaillierte Einführung in die DFT auf die einschlägige Literatur verwiesen [131].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die DFT überwiegend dazu verwendet, theoretische Vergleichswerte für $\rho(\mathbf{r}_c)$, $L(\mathbf{r}_c)$, ε an den kritischen Punkten zu berechnen und statische Strukturfaktoren für die Modellierung von $\rho(\mathbf{r})$ im (E)HCM zu erzeugen. Für weitergehende Analysen (DI, ELI-D), die auf Eigenschaften beruhen, die experimentell nicht oder nicht einfach zu bestimmen sind, wurden ebenfalls die Ergebnisse der DFT-Rechnungen verwendet. Bei den Rechnungen an Festkörpersystemen wurden stets die experimentell ermittelten Strukturmodelle verwendet, wohingegen Rechnungen an molekularen Modellsystemen in der Regel mit Geometrieoptimierungen verbunden waren.

Zur näheren Analyse der Polarisationseffekte im *core*-Bereich wurde im Rahmen dieser Arbeit die Größe

$$\rho_{\mathrm{pol}}(\mathbf{r}) = \frac{\rho_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}_{\mathrm{at}} - \mathbf{r}) - \rho_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}_{\mathrm{at}} + \mathbf{r})}{2} \quad (2.38)$$

definiert, welche es ausgehend von der Atomposition $\mathbf{r}_{\mathrm{at}}$ erlaubt beispielsweise Dipolbeiträge entlang eines Bindungsvektors aus der Gesamt-ED $\rho_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r})$ zu extrahieren. Durch die einfache Definition von $\rho_{\mathrm{pol}}(\mathbf{r})$ können insbesondere Vergleiche mit RED-Karten aus einem MM durchgeführt werden (siehe auch Kapitel 6).

2.4 Hochdrucksynthesen mit Mehrstempel-Hochdruckpressen

Zur Hochdruckerzeugung werden in der Geologie sowie Festkörperchemie überwiegend Mehrstempel-Hochdruckpressen (*multi-anvil press*) sowie Diamantstempelzellen (DACs, *diamond anvil cells*) verwendet [132,133]. Bei DACs wird die Probe zwischen zwei plan geschliffenen Diamantstempeln komprimiert, wobei typischerweise duktile, metallische Gaskets wie Edelstahl verwendet werden, um die Druckkammer zu versiegeln [134]. Da die Durchmesser der Diamantstempel i.d.R. nur wenige 100 µm betragen, kann mit DACs ein sehr hoher Druck von mehreren 10 GPa aufgebaut werden, der durch weitere Miniaturisierung, Selektion der Güte der Diamanten sowie weitere Optimierungen auf bis zu 400 GPa gesteigert werden kann [135]. Aufgrund der Transparenz der Diamanten für elektromagnetische Wellen erlaubt es dieser Aufbau *in-situ* Spektroskopie sowie Röntgendiffraktometrie durchzuführen. Als nachteilig erwiesen sich allerdings die sehr kleinen Probenvolumina, welche vor allem für physikalische Messmethoden oft nicht ausreichen. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen wurden Druckbereiche bis 10 GPa untersucht und ausschließlich Mehrstempel-Hochdruckpressen verwendet, welche es erlauben Probenvolumina in der Größenordnung von einigen mm^3 zu realisieren. Diese Art der Druckerzeugung hat vor allem das Interesse der Festkörperchemie geweckt, um neuartige Materialien zu erzeugen, deren Hochdruckmodifikation als metastabile Phase durch Quenchen auch bei Normalbedingungen erhalten bleibt, um so deren Eigenschaften zu untersuchen [132]. Auf den Aufbau und die Funktionsweise dieser Pressen wird in diesem Abschnitt eingegangen.

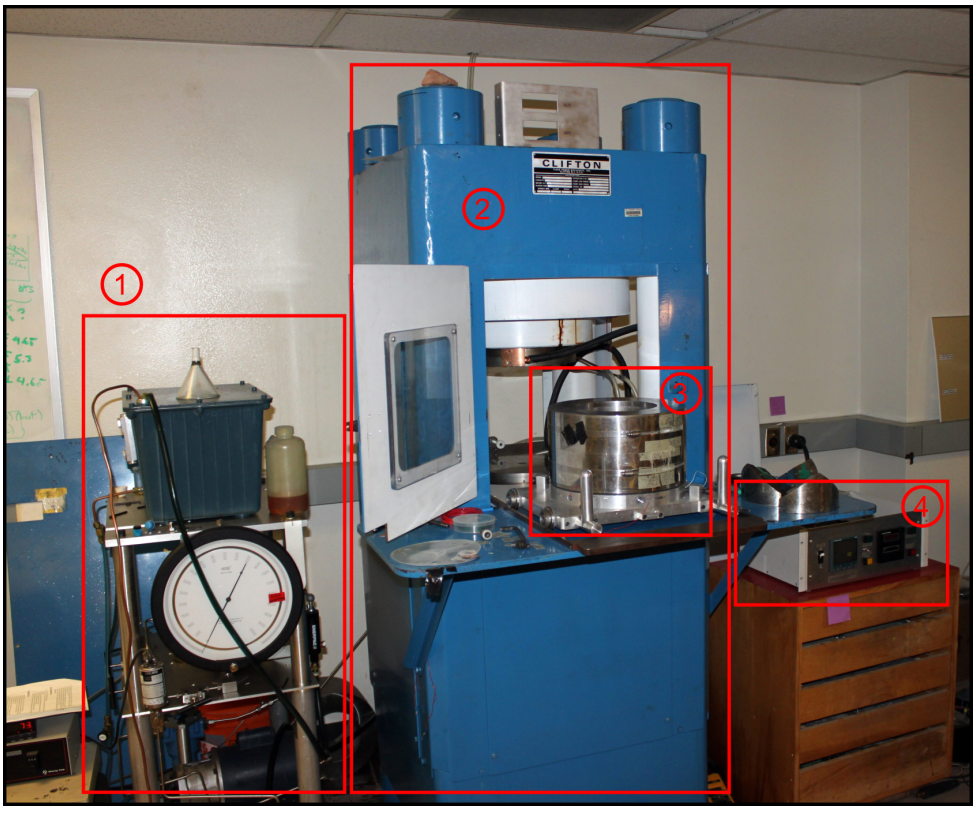


Abbildung 2.1: Uniaxiale, hydraulische Presse „Big Blue" an der Arizona State Universität.

Die Hochdrucksynthesen zur Züchtung von Einkristallen von β-SiB_3, α-Bor sowie Bulk-Proben von ZnAs wurden mit Mehrstempel-Hochdruckpressen an der Arizona State Universität (ASU) in Phoenix, Arizona im Labor von Dr. Kurt Leinenweber durchgeführt, siehe Abbildung 2.1. Hierbei handelt es sich um eine uniaxiale, hydraulische Presse, welche für eine Last von bis zu 1000 Tonnen spezifiziert ist. Über eine Pumpanlage (① in Abbildung 2.1) wird langsam Öl in den Hauptzylinder der Presse (②) gepumpt. Das 6-8-Modul (③) nach Walker *et al.* wird dabei vor Beginn des Experiments über einen Schlitten in den Hauptzylinder gefahren und zentriert [136]. Der Zweck dieses Moduls ist die Umwandlung der uniaxialen Kraft des Hauptzylinders auf eine quasi-isotrope Kraft der Wolframcarbidstempel auf einen MgO/Spinell Oktaeder, in dem sich die Probe befindet, siehe Abbildung 2.2a. Beim 6-8-Modul werden sechs Edelstahlkeile benötigt, welche aufgrund ihrer Form eine Kavität für die acht Wolframcarbidstempel erzeugen, siehe Abbildung 2.2b. Hierbei ist zu beachten, dass sich die Keile niemals gegenseitig berühren, sondern nur mit den Wolframcarbidwürfeln, dem Boden bzw. Deckel und einem mehrere Zentimeter dicken Einschlussring des Walker-Moduls in Kontakt stehen und so den Druck aufbauen. Der Temperaturkontroller (④ in Abbildung 2.1) regelt den Gleichstrom, der durch das Walker-Modul fließt. So kann die Synthesetemperatur des im Oktaeder integrierten Graphitofens mittels eines ebenfalls integrierten Temperaturfühlers präzise geregelt werden. Hierbei ist es nötig, eine elektrische Isolierung der metallisch leitenden Komponenten sicherzustellen, sodass der Strom nur eine Möglichkeit hat durch das Walker-Modul zu fließen und insbesondere kein Kurzschluss mit dem Temperaturfühler entsteht. Diese Isolation wird sowohl durch Platten aus Glasfaser verstärktem Kunststoff (GFK) auf den Würfeln bzw. Deckel und Boden des Einschlussrings, sowie Kunststofffolie zwischen den Keilen und der Zylinderinnenwand gewährleistet. Über Kupferbrücken werden die elektrisch leitenden Kontakte zwischen Deckel/Boden und zwei Keilen sowie zwischen diesen Keilen und zwei ausgewählten Wolframcarbidwürfeln hergestellt, welche wiederum mit den Molybdänkontakten des Oktaeders verbunden sind, siehe Abbildung 2.2c.

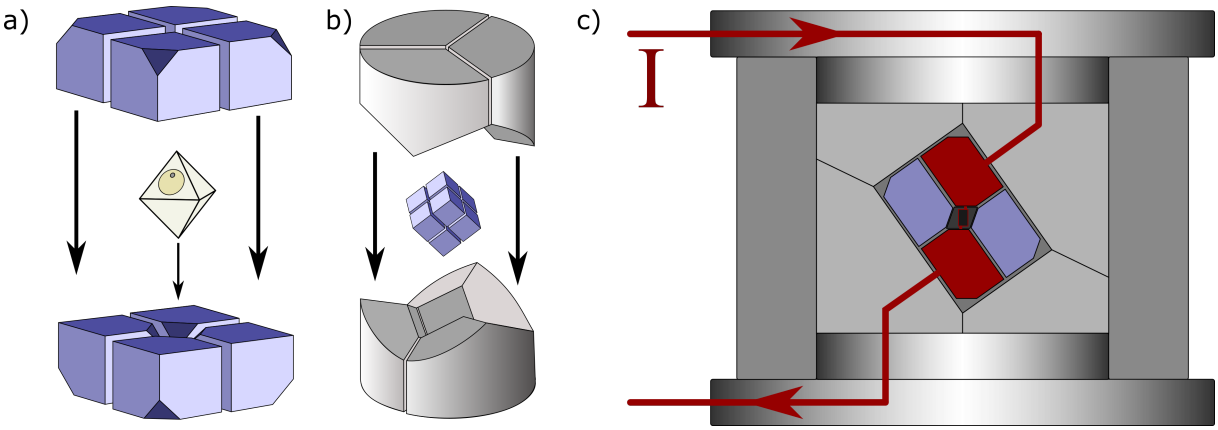
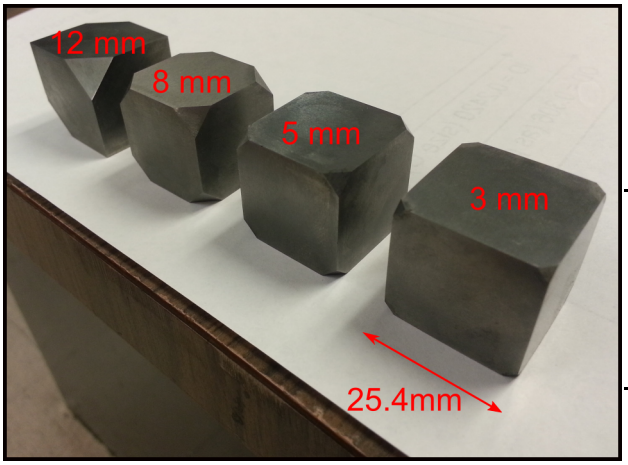


Abbildung 2.2: a) Hochdruckzelle: Oktaeder zwischen acht Wolframcarbidwürfeln. b) Hochdruckzelle zwischen sechs Edelstahlkeilen. c) Stromfluss im geschlossenen Walker-Modul.

Die Kombination OEL/TEL mit der Kantenlänge des Oktaeders (OEL) sowie der Kantenlänge der Dreiecksflächen (TEL) der abgeschliffenen Ecken der Wolframcarbidwürfel definiert dabei maßgeblich den maximal erreichbaren Druck. Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen wurden in Hochdruckzellen des 18/12-Systems durchgeführt. Eine Übersicht der üblichen OEL/TEL-Kombinationen an der ASU gibt Abbildung 2.3.



OEL [mm]	TEL [mm]	Volumen Probe+Kapsel [mm³]	Maximal-druck [GPa]
25	15	387	6-7
18	12	153	9-10
14	8	18	12-13
10	5	7	20-21
8	3	4	24-25

Abbildung 2.3: (links) Wolframcarbidwürfel mit verschiedenen Kantenlängen der abgeschliffenen Ecken. (rechts) Tabellarische Übersicht der an der ASU verwendeten OEL/TEL-Kombinationen/Systeme mit Kapselvolumina und Maximaldruck für die Systeme 25/15 und 18/12, 14/8, 10/5 und 8/3 [137,138].

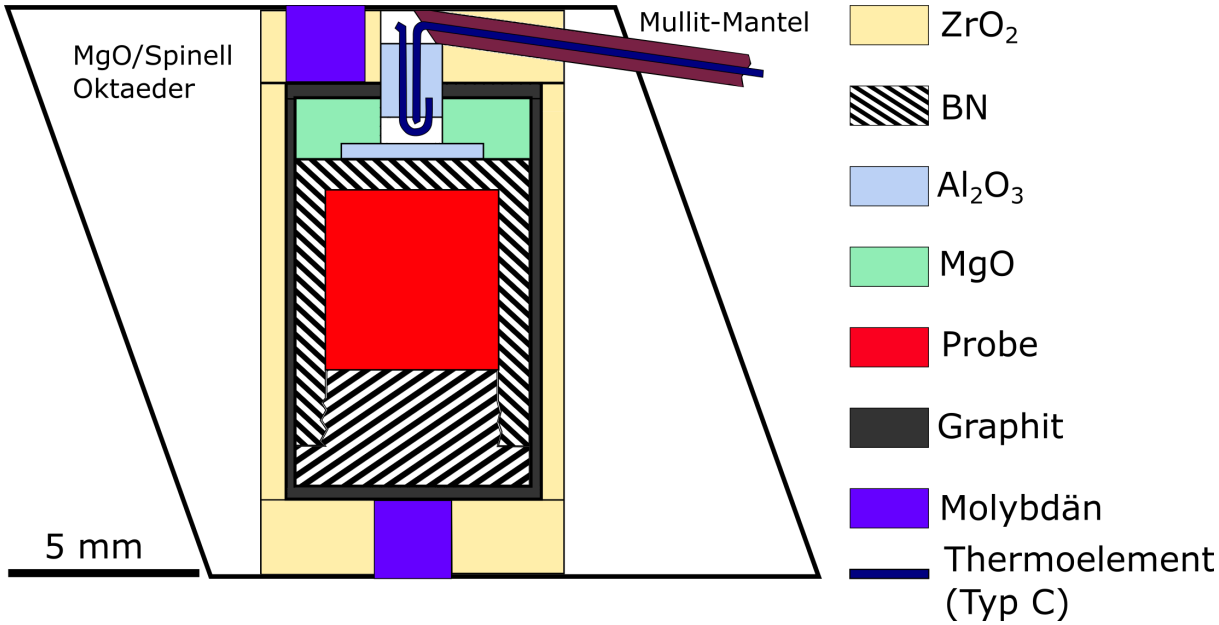


Abbildung 2.4: Querschnitt des 18/12 Oktaeders mit thermischer Isolierung [137].

Der Einschluss der Probe im Oktaeder nutzt eine Vielzahl von Materialien (Abbildung 2.4) und deren mechanische, thermische, chemische oder physikalische Eigenschaften aus, um die Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit von Hochdrucksynthesen zu maximieren. Der Gusskeramik-Oktaeder besteht aus einer Mischung von Spinell ($MgAl_2O_4$, niedrigere thermische Leitfähigkeit) und MgO (weicher und duktiler als Spinell) und hat eine

Gesamtporosität von etwa 20 Vol.% [137]. Der ZrO_2-Mantel isoliert die Probe thermisch und seine Geometrie ist so optimiert, dass die Temperaturgradienten minimal sind [137]. Die Molybdänzylinder, welche in die Bohrungen des ZrO_2-Mantels passen, sorgen für den elektrischen Kontakt zwischen Graphitofen und Wolframcarbidwürfel. Im Ofen befindet sich ein weiterer MgO-Deckel (je nach Kapsel auch ein entsprechender Boden), wobei dieser Deckel mit einer Bohrung versehen ist, durch welche das Thermoelement möglichst nahe an die Kapsel gelangt. Zum gegenseitigen Schutz befindet sich zwischen Kapsel und Thermoelement noch eine Al_2O_3-Scheibe [137]. Die Kapseln, die mit der Probe unmittelbar in Kontakt stehen, waren für diese Arbeit aus hexagonalem Bornitrid gefertigt, was chemisch sehr inert ist. Die Drähte des Thermoelements sind vom Typ C (W5%Re/W26%Re), haben einen Durchmesser von 0.2 mm und sind über den vier Löchern des Al_2O_3-Zylinders gekreuzt. Eine Übersicht über alle Teile und Werkzeuge für ein Hochdruckexperiment ist Abbildung 2.5 gezeigt.

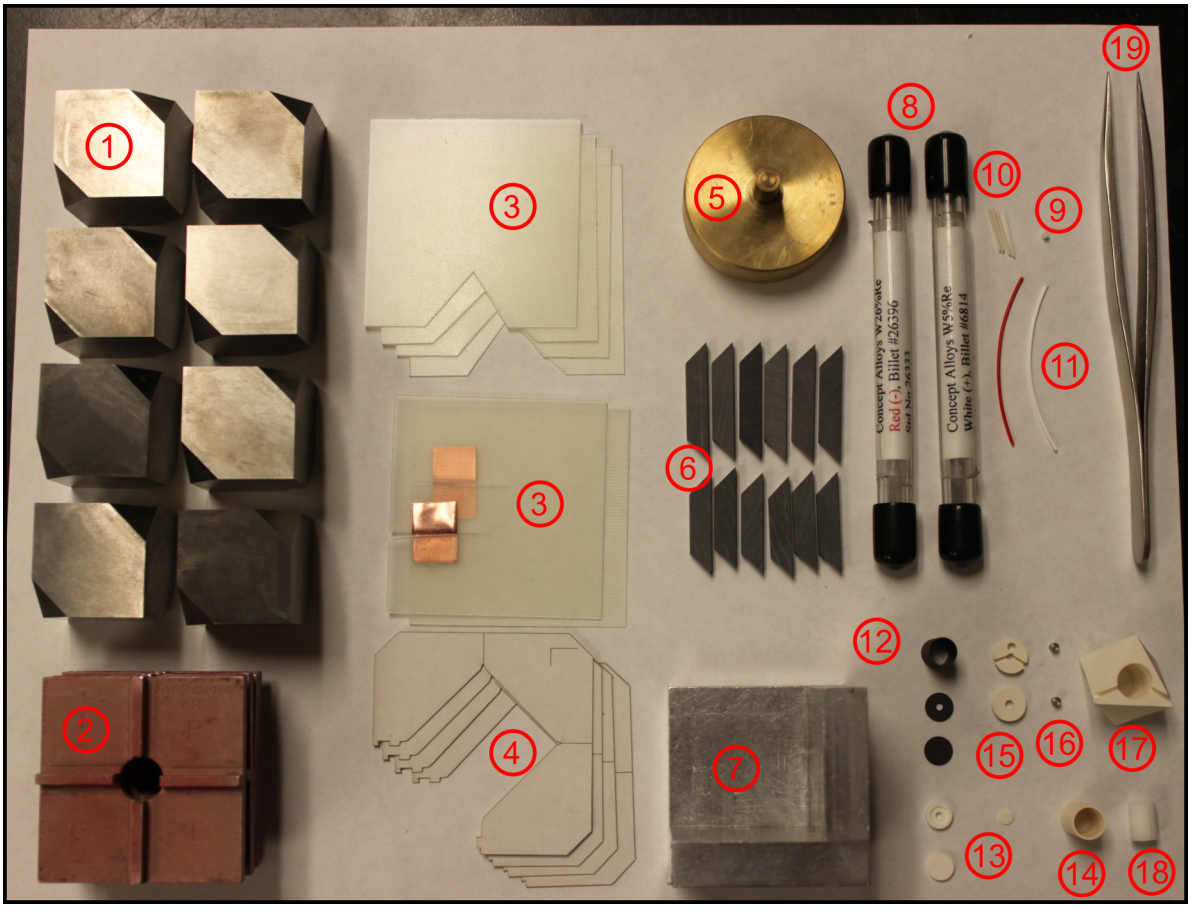


Abbildung 2.5: Übersicht aller benötigten Teile zu Beginn eines Hochdruckexperiments: ① acht Wolframcarbidwürfel, ② Abstandshalter, ③ sechs Platten aus GFK, davon zwei mit Kupferbrücke, ④ Papierschablonen, ⑤ Dummy-Halter, ⑥ zwölf Pyrophillit-Gaskets in zwei verschiedenen Längen, ⑦ Würfelhalter, ⑧ Thermoelement-Drähte, ⑨ Al_2O_3-Zylinder mit vier Bohrungen für das Thermoelement, ⑩ vier Mullit-Röhren für das Thermoelement, ⑪ Kabelisolierung für den Temperatursensor, ⑫Komponenten des Graphit-Ofens, ⑬ MgO_2-Boden/Deckel, ⑭ ZrO_2-Zylinder, ⑮ ZrO_2-Deckel mit Rinnen für den Temperatursensor, ⑯ Molybdän-Kontakte, ⑰ Oktaeder, ⑱ Probenkapsel, ⑲ Pinzette.

3 Elektronendichteanalyse von β-SiB_3

Die Inhalte der Kapitel 3.2 (Synthese unter Druck), Kapitel 3.9 (Ramanspektroskopie) sowie Kapitel 3.11 (Struktur von α-SiB_{3-x}) sind bereits auszugsweise im Journal ACS Omega publiziert worden [39]. Eine Publikation von Kapitel 3.3–3.7 ist derzeit in Vorbereitung.

3.1 Struktur von β-SiB_3

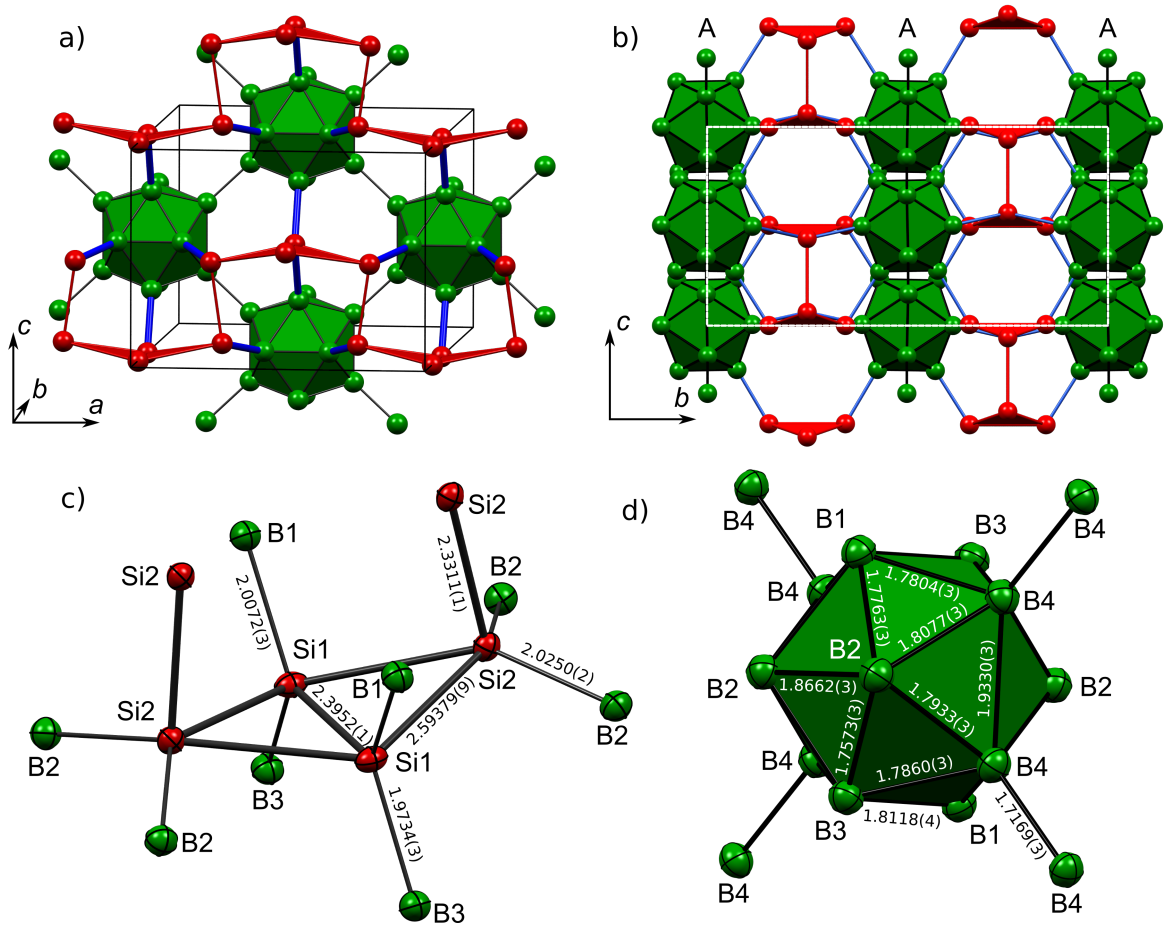


Abbildung 3.1: a) Die Zickzack-Ketten aus gewinkelten Si_4-Rauten (Rautenflächen in Rot hervorgehoben) in der *ac*-Ebene sind mit den B_{12}-Ikosaedern (grüne Oberflächen) über (2Z,2e)-Bindungen (blaue Linien) verknüpft. Die Einheitszelle ist mit schwarzen Linien eingezeichnet. b) Blickrichtung entlang der *a*-Achse, um die abwechselnde Winkelung der Si_4-Rauten zu verdeutlichen. Die Einheitszelle ist als weiße, gestrichene Linie eingezeichnet. c) Si_4-Raute (lokale *mm*2 bzw. C_{2v}-Symmetrie) mit allen zehn kovalenten *exo*-(2Z,2e)-Bindungen zu Nachbaratomen. Bindungslängen in Ångström gemäß dem finalen Modell der in dieser Arbeit durchgeführten Multipolverfeinerung. d) Bindungsabstände im B_{12}-Ikosaeder (lokale 2/*m* bzw. C_{2h}-Symmetrie), wobei die B1- und B3-Atome auf einer Spiegelebene liegen. Experimentelle Schwingungsellipsoide mit 99 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

β-SiB_3 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *I*mma (#74) und ist aus B_{12}-Ikosaedern sowie nicht-klassischen, rhombischen Si_4-Ringen aufgebaut [21]. Jeder B_{12}-Ikosaeder ist über vier der insgesamt zwölf Ecken über *exo*-(2Z,2e)-Bindungen zu benachbarten Ikosaedern verknüpft, wodurch sich eine zweidimensionale Schicht aus B_{12}-Ikosaedern mit A-A Stapelfolge in kristallographischer *b*-Richtung aufbaut, siehe Abbildung 3.1a,b.

Jede Lücke, die von jeweils acht Ikosaedern einer Doppelschicht gebildet wird, ist mit rhombischen Si_4-Einheiten gefüllt, die über insgesamt acht (2Z,2e)-Si-B-Bindungen mit benachbarten Ikosaedern kovalent verknüpft sind. Die rhombischen Si_4-Ringe sind nicht planar, sondern gewinkelt (Diederwinkel 159.2°) und die Siliziumatome an der langen Diagonale der Raute bilden zwei zusätzliche (2Z,2e)-Si-Si-Bindungen zu benachbarten Si_4-Rauten innerhalb einer Ikosaeder-Doppelschicht aus. Die Rauten kondensieren somit zu Zickzack-Ketten entlang der kristallographischen *a*-Richtung, wobei benachbarte Si_4-Einheiten eine alternierende Winkelung in kristallographischer *c*-Richtung aufweisen. Auch senkrecht dazu (*b*-Richtung) alterniert die Winkelung von Si_4-Rauten, die über Ikosaederschichten verknüpft sind, siehe Abbildung 3.1b. Dies führt auch zu einer leichten Drehung der B_{12}-Ikosaeder um die *a*-Achse, sodass in der *ac*-Ebene bei $y = 0$, $y = ½$, $y = 1$ keine Spiegelebene vorliegt, sondern nur bei $y = ¼$ und $y = ¾$ auftritt, siehe Abbildung 3.1b. Die Ikosaeder haben somit nur eine lokale 2/*m* Symmetrie, siehe Abbildung 3.1a,d. Insgesamt sind alle zwölf Ecken der B_{12}-Ikosaeder mit *exo*-(2Z,2e)-Bindungen zu vier benachbarten Ikosaedern in derselben Ebene sowie acht Si_4-Rauten aus den benachbarten Ebenen gesättigt. Alle Boratome sind somit 6-fach koordiniert (KZ = 6). Die Si_4-Rauten bilden hingegen insgesamt 2 + 8 = 10 *exo*-Bindungen aus, siehe Abbildung 3.1c. Die Siliziumatome im rhombischen Ring sind mit drei Siliziumkontakten und zwei Borkontakten insgesamt 5-fach koordiniert (KZ = 5).

3.2 Züchtung von Einkristallen unter Hochdruckbedingungen

Durch die Experimente in diesem Kapitel soll gezeigt werden, dass bei β-SiB_3 durch die Anwendung von mehreren Gigapascal Druck sowohl die kinetischen Barrieren abgesenkt als auch die Synthesedauer und die Synthesetemperatur reduziert werden kann. Wie sich später herausgestellt hat, entsteht β-SiB_3 als Hauptphase bei Normaldruck nur in einem schmalen Temperaturintervall zwischen 1175 °C und 1200 °C mit Synthesedauern von mehreren Tagen bis Wochen und via α-SiB_3 als metastabile Zwischenphase [39]. Eine Synthese direkt aus den Elementen hat im Gegensatz zur Metallfluss-Synthese auch den Vorteil, dass der Einbau von Fremdatomen wie zum Beispiel der Metallatome aus dem Metall-Fluss selbst von vornherein ausgeschlossen ist [21]. Bei einem Druck von etwa 5 GPa wird Silizium bei einer Temperatur von 1100 °C flüssig, bei 8GPa schon bei etwa 910 °C [139]. Elementares β-Bor schmilzt erst bei Temperaturen über 2000 °C, wobei sich der Schmelzpunkt unter Druck sogar noch etwas erhöht [140]. Somit ist davon auszugehen, dass Silizium bei diesen Bedingungen die Aufgabe des Metallflusses übernimmt und sich das Bor-Pulver zunächst in der Siliziumschmelze (teilweise) auflöst, bevor sich die Zielverbindung β-SiB_3 bildet. Zieltemperaturen und anschließende Haltedauern der Hochdruckexperimente sind in Tabelle 3.1 spezifiziert. Die Phasenzusammensetzungen wurden nach der Synthese durch Pulverdiffraktometrie-Studien in Kombination mit Rietveld-Verfeinerungen bestimmt. Details zur experimentellen Durchführung sind in den Kapiteln 8.1-8.3 beschrieben.

Tabelle 3.1: Übersicht der Hochdrucksynthesen mit der 18/12 Hochdruckzelle mit Syntheseparametern und Ergebnissen der Rietveld-Analyse.

Probe	Edukt (Si:B)	*T* (°C)	*p* (GPa)	Synthese-dauer (h)	Produktgemisch gemäß Rietveld-Verfeinerung (Gew.%)
BB1092	1:2	1000	8	3	73 (α-SiB_{3-x}), 27 (Si)
BB1097	1:2	900	8	6	86 (α-SiB_{3-x}), 14 (Si)
BB1099	1:2	1000	8	0.5	71 (α-SiB_{3-x}), 29 (Si)
BB1107	1:2	1100	8	12	89 (β-SiB_3), 10 (Si), 1 (α-SiB_3)
BB1198	1:2	1100	8	24	74 (β-SiB_3), 26 (Si)
BB1200	1:3	1100	8	24	95 (β-SiB_3), 5 (Si)
BB1209	1:2.5	1100	8	24	84 (β-SiB_3), 16 (Si)
BB1215	1:2.9	1100	8	12	82 (β-SiB_3), 18 (Si)
BB1216	1:2.9	1100	8	32	90 (β-SiB_3), 10 (Si)
BB1221	1:2.9	1100	8	27	95 (β-SiB_3), 5 (Si)
G186	1:2.5	1100	5.5	14	57 (Si), 43 (β-SiB_3)
G188	1:2.5	1300	5.5	12	45 (SiB_6), 35 (Si), 20 (β-SiB_3)
G191	1:2.5	1500	5.5	12	74 (SiB_6), 26 (Si)

Die Ansätze mit der Zusammensetzung Si:B 1:2 der Edukte (BB1092 – BB1099) liefern in den Temperaturbereichen 900 – 1000 °C zunächst nur α-SiB_{3-x} als Hauptprodukt, unabhängig von der Synthesedauer. Erst die Erhöhung der Temperatur auf 1100 °C im Ansatz BB1107 lieferte β-SiB_3 als Hauptprodukt, siehe Tabelle 3.1. α-SiB_{3-x} tritt hier mit etwa 1 Gew.% kaum mehr

auf. Bei den weiteren Reaktionen ist α-SiB_{3-x} wenn überhaupt nur in Spuren entstanden und wurde daher für die Rietveld-Analyse nicht weiter berücksichtigt.

Der Restanteil an Silizium der Proben BB1198, BB1209 und BB1200 mit den stöchiometrischen Verhältnissen Si:B 1:2, 1:2.5 und 1:3 beträgt 26 Gew.%, 15 Gew.% und 6 Gew.%. Auf Basis der Einwaagen würde man allerdings erwarten, dass lediglich 19 %, 9 % bzw. gar kein Silizium bei einer vollständigen Umsetzung zurückbleiben. Somit fällt auf, dass immer ca. 6 – 7 Gew.% mehr Silizium in den Proben verbleiben als durch die Einwaage erwartet werden. Demnach müsste in den Produkten auch noch elementares Bor vorhanden sein. In den Pulverdiagrammen zeigen sich jedoch keine signifikanten Peaks des β-rhomboedrischen Bors. Es wird daher davon ausgegangen, dass dieses Bor amorph, nanokristallin oder teilweise in Silizium gelöst ist. Die Löslichkeit von Bor in α-Silizium unter hohem Druck und hohen Temperaturen wurde experimentell mit bis zu 2.4 At.% nachgewiesen und die homogene Verteilung der Boratome zeigt sich unter anderem an einer Reduktion des kubischen Zellparameters von borsubstituierten Silizium auf bis zu 5.3967(1) [141]. In der Tat sind bei vielen Proben die Zellparameter des Restsiliziumanteils gegenüber dem Referenzwert von 5.43 Å deutlich erniedrigt (bis zu 5.4087(5) Å bei Experiment BB1200) [142].

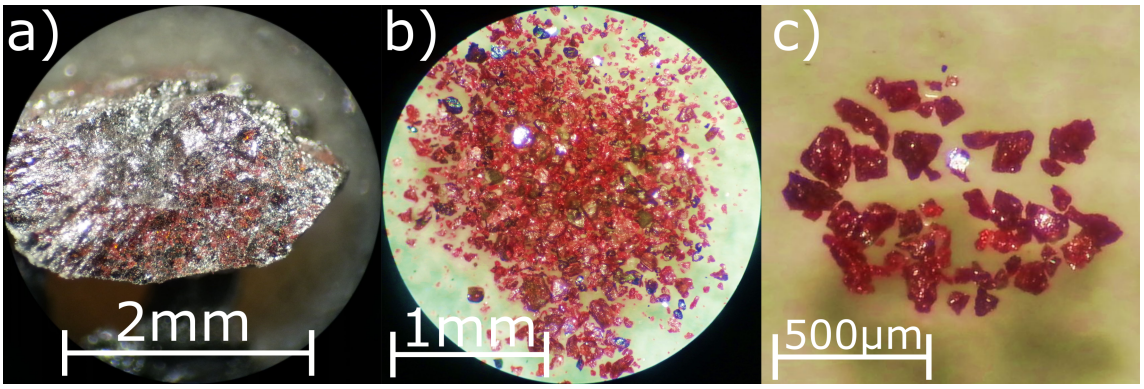


Abbildung 3.2: a) Probenfragment (BB1209) nach dem Öffnen der BN-Kapsel. b) Kristallines β-SiB_3 Pulver nach zweimaligem Waschen mit heißer NaOH. c) Selektierte β-SiB_3 Kristalle.

Abbildung 3.2a zeigt ein Fragment einer Probe mit dem Stöchiometrieverhältnis Si:B 1:2.5 (BB1209) mit bernsteinfarbenen β-SiB_3 Kristallen, die in der Siliziummatrix eingebettet sind. Die fein gemörserte Probe BB1209 wurde zum Entfernen des überschüssigen Siliziums für sechs Stunden in einer 20 Vol.% NaOH Lösung bei ca. 80 °C gerührt. Dadurch kann das überschüssige Silizium bis auf unter 1 Gew.% reduziert werden und es verbleibt überwiegend β-SiB_3 (Abbildung 3.2b), aus dem sich Einkristalle zur Röntgendiffraktometrie selektieren lassen (Abbildung 3.2c). Der Nachweis des reduzierten Siliziumgehalts durch Waschen wurde mittels Pulverdiffraktometriestudien erbracht, siehe Experimenteller Teil Kapitel 8.3 Abbildung 8.7.

Die Experimente BB1215–BB1221 wurden mit der nominalen Zusammensetzung Si:B 1:2.9 und dünnwandiger Bornitrid-Kapseln durchgeführt. So können beispielsweise unter Hochdruckbedingungen größere Mengen (bis zu 120 mg/Experiment Einwaage) in der

18/12er Druckzelle produziert werden. Der leichte Silizium-Überschuss stellt sicher, dass kein elementares Bor in den Proben verbleibt. Die Phasenanalyse mittels Rietveld-Methode bestätigt die gute Reproduzierbarkeit der Synthesen mit hohen Phasenanteilen von β-SiB_3.

Experimente bei Temperaturen über 1100 °C wurden bei einem Druck von 5.5 GPa und mit einer nominalen Zusammensetzung von Si:B 1:2.5 durchgeführt. Zunächst zeigt sich anhand von Probe G186, dass der gegenüber den anderen Experimenten reduzierte Druck die Synthesedauer erheblich verlängert, da sich bei ähnlicher Synthesedauer deutlich weniger β-SiB_3 als beispielsweise bei Probe BB1107 bildet. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass an diesem Punkt im *p*,*T* Phasendiagramm Silizium gerade erst flüssig wird [139]. So sind nach 14 Stunden immer noch ca. (57−15) = 32 Gew.% Silizium nicht umgesetzt. Überschüssiges Bor tritt hier teilweise gelöst in Silizium und als kristallines β-Bor Edukt auf. Letzteres ist mit einem Peak bei etwa 17.5° in 2θ im Röntgenpulverdiffraktogramm (Cu-K_α-Strahlung) durch seinen Hauptpeak noch nachweisbar, wurde aber nicht für die Phasenanalyse berücksichtigt. Erhöht man nun bei Probe G188 die Temperatur auf 1300 °C, so erhält man als Hauptprodukt nun orthorhombisches SiB_6, eine komplexe, fehlgeordnete Verbindung mit ca. 290 Atomen in der Einheitszelle (Raumgruppe *Pnnm*, #58) und einem Stöchiometrie-Bereich von SiB_x mit $x = 5.7 - 6.1$ [143]. Auch bei Normaldruck entsteht oberhalb von 1200 °C SiB_6 [25,39]. Etwa 20 Gew.% des Produkts entfallen aber noch auf β-SiB_3, siehe Tabelle 3.1. Es ist aber davon auszugehen, dass sich dieses bei noch längerer Synthesedauer in SiB_6 + Si umwandelt, wie Eklöf *et al*. beobachtet hat [39]. Bei 1500 °C (Probe G191) entsteht schließlich kein β-SiB_3 mehr und das Produkt besteht zu 74 Gew.% aus SiB_6 und zu 26 Gew.% aus Silizium. Nominal wären etwa 70 Gew.% SiB_6 und 30 Gew.% Silizium erwartet, d.h. die Umsetzung ist hier unter der Berücksichtigung experimenteller Fehler als vollständig zu betrachten.

3.3 Chemische Bindung und Relation zu II-V-Halbleitern sowie einfachen Molekülsystemen

Gemäß den Wade'schen Regeln für *closo*-Cluster sind die vollständig abgesättigten B_{12}-Ikosaeder als zweifach negativ geladen zu betrachten, wohingegen die nicht-klassischen Si_4-Rauten aufgrund der Bedingung der Ladungsneutralität des Kristalls eine zweifach positive Ladung tragen müssen. Demnach kann β-SiB_3 auch in der Form $[Si_4]^{2+}[B_{12}]^{2-}$ geschrieben werden, was bereits von Balakrishnarajan und Hoffman erkannt wurde [26]. Die rautenförmige Anordnung von Atomen ist bei Verbindungen des Bors recht häufig und die chemische Bindung von rautenförmigen B_4-Ringsystemen mit verschiedener Anzahl bindender Elektronenpaare wurde von Balakrishnarajan und Hoffman bereits ausgiebig auf Basis der Molekülorbitaltheorie untersucht. Dabei gehen die Autoren davon aus, dass sich die Bindungsverhältnisse in $[Si_4]^{2+}$ aus den Studien der B_4-Systeme ableiten lassen und sich das molekulare Modellsystem $[Si_4H_{10}]^{2+}$ isoelektronisch zu $[B_4H_{10}]^{2-}$ bzw. $[Si_4H_8F_2]^{2+}$ verhält [26].

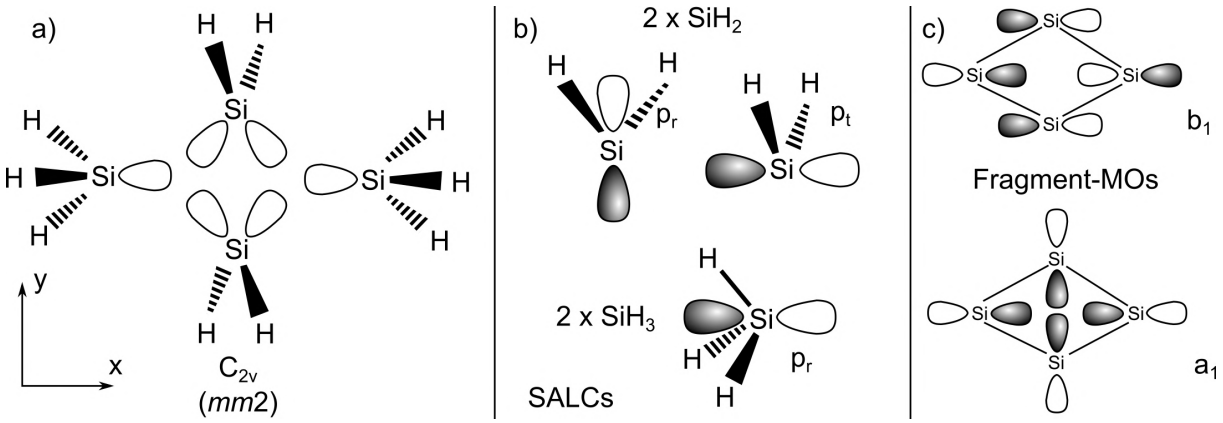


Abbildung 3.3: a) sp^3-Hybridorbitalschema von $Si_4H_{10}^{2+}$, b) SALCs der SiH_2- und SiH_3-Fragmente und c) bindende Fragment-MOs.

Um die Anzahl der Gerüstelektronen[7] (GE) der Strukturfragments $[Si_4]^{2+}$ abzuleiten wird im Folgenden das Modellsystem $[Si_4H_{10}]^{2+}$ und das Isolobalkonzept verwendet [144]. Dieses Modell setzt sich formal aus je zwei •SiH_3 und |SiH_2 Fragmenten zusammen (Abbildung 3.3a), welche isolobal zu •CH_3 und |CH_2 sind und 2×1 + 2×2 – 2 = 4 GE für das Rautengerüst in $[Si_4H_{10}]^{2+}$ zur Verfügung stellen. Abbildung 3.3a zeigt dazu die Anordnung der sechs sp^3-Hybridorbitallappen, aus denen sechs *symmetry adapted linear combinations* (SALCs) gebildet werden können, siehe Abbildung 3.3b. Dabei werden hier nur *p*-artige Basisfunktionen berücksichtigt und *s*-artige Beiträge ignoriert. Die *p*-Orbitalbeiträge der SLACs zeigen entweder zur Mitte der Raute (radiale *p*-Orbitale p_r) oder stehen tangential zur Raute (p_t). Sie bilden die Basis für die Bildung für die beiden *σ*-bindenden partiellen Molekülorbitale (MO) der Symmetrie a_1 und b_1 in Abbildung 3.3c, welche mit je zwei Elektronen besetzt sind.

[7] Auch wenn es sich hierbei nicht um einen Wade-Cluster im klassischen Sinne handelt ist, ist hiermit die Anzahl an Valenzelektronen gemeint, die das Si_4-Gerüst zusammenhalten.

Interessanterweise sind rautenförmige Anordnungen von Atomen als heteroatomare II_2V_2-Ringe auch die strukturellen Grundbausteine der binären Halbleiterverbindungen ZnAs, ZnSb und CdSb, die wie eingangs beschrieben mit nur 3.5 Valenzelektronen (VE) pro Atom komplexe Strukturen mit Mehrzentrenbindungen ausbilden. Die Kristallstruktur dieser Verbindungen besteht aus einem dreidimensionalen Netzwerk aus ungeladenen II_2V_2-Rauten, die über (2Z,2e)-Bindungen verknüpft sind. Weiterhin sind die Rauten in diesen II-V-Halbleitern im Gegensatz zu den Rauten in β-SiB_3 planar, dafür aber in der Ebene etwas verzerrt (lokale Symmetrie C_{2h} oder 2/*m*), siehe Abbildung 3.4. Im Folgenden soll exemplarisch ZnSb betrachtet werden.

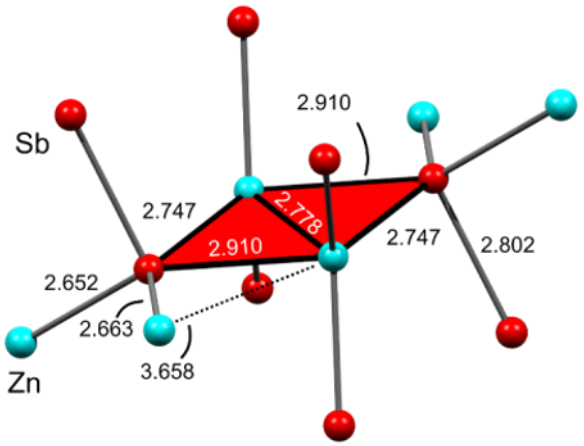


Abbildung 3.4: Rautenförmiges Strukturfragment des II-V-Halbleiters ZnSb. Bindungslängen in Ångström beziehen sich auf das Strukturmodell basierend auf experimenteller Röntgenbeugungsdaten bei Raumtemperatur (siehe Kapitel 4.2 bzw. Referenz [145]). Die delokalisierte Mehrzentrenbindung ist schematisch mit roten Flächen hervorgehoben.

Analog zu β-SiB_3 sind sowohl die Zinkatome als auch die Antimonatome[8] in ZnSb geometrisch 5-fach koordiniert – bei ZnSb jedoch mit je einem homopolaren und vier heteropolaren Kontakten. Dem zugrunde liegt eine auf 3 Å erweiterte Koordinationsschale, die etwas über die Summe (2.745 Å) der Metall- bzw. Kovalenzradien der Zink- und Antimonatome von 1.335 Å bzw. 1.41 Å hinausgeht [146,S. 1838ff]. Die Zn-Sb-Abstände innerhalb der Raute sind ca. 0.1 – 0.25 Å länger als zwischen den Rauten, siehe Abbildung 3.4. Da die Bindungsabstände in der Regel mit den Bindungsstärken korrelieren, deutet sich hier bereits an, dass die chemische Bindung innerhalb Rauten weniger stark lokalisiert sein sollte als für die *exo*-(2Z,2e)-Bindungen. Geht man von ursprünglich 4 × 3.5 VE = 14 VE pro Zn_2Sb_2-Ring in ZnSb aus, so entfallen davon je ein VE auf die zehn *exo*-Bindungen und es verbleiben lediglich vier VE für die chemische Bindung im Ring. Dieselbe Zahl von 4 × 4 VE – 10 × 1 VE ((2Z,2e)-Bindungen) – 2 VE (Ladung) = 4 VE lässt sich für die Si_4^{2+}-Raute in β-SiB_3 ermitteln. Im elektronenpräzisen Fall wären für eine Raute (fünf Kanten) jedoch zehn VE nötig, um jede Ecke mit einer klassischen (2Z,2e)-Bindung zu verknüpfen. Dabei wäre jedoch unter Beibehaltung der *exo*-Bindungen die Oktettregel (8−*N*-Regel) verletzt. Aus Symmetriegründen müssen die vier VE

[8] Zink- und Antimonatome besetzten in ZnSb jeweils nur eine unabhängige kristallographische Lage in der Einheitszelle. Siehe auch Kapitel 4.

nun zu gleichen Teilen auf die jeweiligen Teildreiecke verteilt werden. Dies lässt sich am einfachsten mit zwei delokalisierten (3Z,2e)-Bindungen je Teildreieck bewerkstelligen, womit die Antimonatome in ZnSb bzw. die Si2-Atome in β-SiB_3 nun 3 + 1 lokalisierte bzw. delokalisierte Valenzelektronenpaare (VEP) und die Zinkatome bzw. die Si1-Atome nun 2 + 2 lokalisierte bzw. delokalisierte VEP zu den jeweils fünf Nachbaratomen aufweisen und damit die Oktettregel erfüllen.

Ausgehend von der näherungsweise tetraedrischen Anordnung der vier VEPs pro Zink- und Antimonatom kann man nach einem Vorschlag von Häussermann *et al.* den Ringatomen formal auch eine sp^3-Hybridisierung zuweisen und die chemische Bindung in der Zn_2Sb_2- bzw. $Si4^{2+}$-Raute auch alternativ als stark delokalisierte (4Z,4e)-Mehrzentrenbindung auffassen [13]. Diese Beschreibung stützt sich auf ein analoges Bindungsmodell[9] von Velický und Frei für das isostrukturelle CdSb [147]. Formal können diese (4Z,4e)-Mehrzentrenbindungen sowohl als zwei stärker delokalisierte (4Z,2e)-Bindungen oder auch als zwei stärker lokalisierte (3Z,2e)-Bindungen beschrieben werden. Dabei kann die lokalisierte (3Z,2e)-Beschreibung nativ in die delokalisierte Beschreibung mit (4Z,2e)-Bindungen überführt werden, indem man aus den identischen Dreizentrenorbitalen (schematisch oder z.B. in Form von NBOs) Linearkombinationen bildet [148].

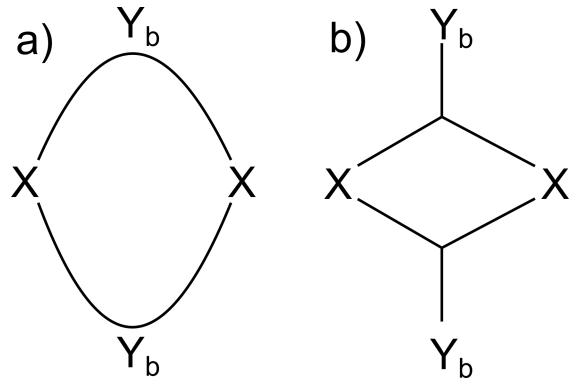


Abbildung 3.5: Valenzstrichformeln nach Lipscomb für Paare aus a) offenen XYX-Bindungen und b) geschlossenen XYX-Bindungen [149].

Bei den entsprechenden Verbindungen mit B_4-Ringen bilden sich auch zunächst Dreizentrenwechselwirkungen (3Z-WWn) aus, und erst mit mehr als vier VE pro Ring bilden sich auch 4Z-WWn aus. Details dazu sind in Kapitel 3.5 beschrieben. In den folgenden Kapiteln soll daher zur Vereinfachung der Diskussion zunächst von zwei (3Z,2e)-Bindungen in β-SiB_3 ausgegangen werden. Dies stellt die einfachste Möglichkeit dar, vier rautenförmig angeordnete Siliziumatome (Si_4) und den daraus resultierenden Teildreiecken Si_3 mit je zwei Elektronenpaaren zu verbinden.

[9] In diesem Bindungsmodell geht man von sp^3-hybridisierten Atomorbitalen (HAO) aus, je zwei von den Zink- bzw. Cadmiumatomen und eines von den Antimonatomen. Aus diesen 6 HAOs, die jeweils in etwa zum Schwerpunkt der Teildreiecke der Raute zeigen, lassen sich nun 6 Fragment-MOs konstruieren, wovon zwei bindenden Charakter haben und jeweils voll besetzt sind.

Die Bindungsbeschreibung der Mehrzentrenbindungen über maximal drei Zentren hat sich bei Borhydriden bzw. Wade-Clustern bewährt [150]. Auf dem Gebiet der Borhydride unterscheidet[10] man offene und geschlossene Dreizentrenbindungen, deren Valenzstrichformeln für eine Rautenstruktur in Abbildung 3.5a bzw. in Abbildung 3.5b dargestellt sind. B-H-B Brückenbindungen (X = B, Y_b = H) werden hierbei ausschließlich als offene (3Z,2e)-Bindungen beschrieben und B-B-B (X = Y_b = B) Dreizentrenbindungen können sowohl offen, als auch geschlossen sein [19]. Als typisches Beispiel für Mehrzentrenbindungen wird meist Diboran B_2H_6 oder das Trimethylaluminium-Dimer Al_2Me_6 genannt, deren Strukturmodelle in Abbildung 3.6 gezeigt sind.

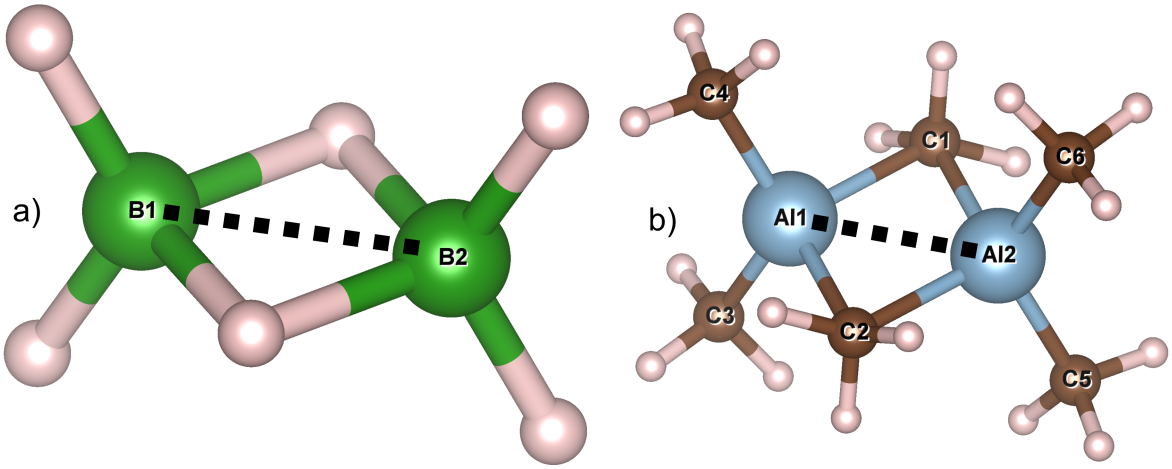


Abbildung 3.6: a) Strukturmodell von B_2H_6. b) Strukturmodell von Al_2Me_6. Der kürzere *trans*-annulare Bindungsabstand ist mit einer gestrichenen Linie hervorgehoben.

Die Fragment-MOs von B_2H_6 und Al_2Me_6 wurden in der Literatur[11] sowohl auf Basis hybridisierter Atomorbitale (HAO) wie sp^3 oder (sp^2 + p_z) also auch reiner AOs gebildet [19,152,153,154,S. 110ff,155]. Unabhängig von den gewählten (H)AOs ist die Symmetrie der resultierenden Molekülorbitale aber immer durch die Symmetrie des Moleküls vorgegeben.

Bei der Betrachtung der geometrischen Parameter der Strukturmodelle der molekularen Verbindungen B_2H_6 und Al_2Me_6 sowie der Festkörperstrukturen β-SiB_3 und ZnSb fallen Gemeinsamkeiten nach Abbildung 3.7 und Tabelle 3.2 auf. So ist der *trans*-annulare Abstand z innerhalb der Si_4-Raute von β-SiB_3 (2.40 Å) leicht länger als die Einfachbindung (2.33 Å) entsprechender Si-Si-*exo*-Bindungen. Der B-B-Bindungsabstand in Diboran (1.76 Å) ist ebenfalls größer als der Abstand einer B-B-Einfachbindung (z. B. 1.72 Å in β-SiB_3 oder 1.67 Å

[10] Mit den paarweise berechneten Austauschintegralen S_{XY}, S_{YZ} und S_{XZ} von drei Atomen X Y und Z aus quantenchemischen Rechnungen kann man zum Beispiel geschlossene ($S_{XY} \approx S_{YZ} \approx S_{XZ}$) und offene ($S_{XY} \approx S_{YZ} > S_{XZ}$) Dreizentrenbindungen unterscheiden [19].

[11] In der Realität stellt die Annahme einer reinen sp^2- oder sp^3-Hybridisierung jedoch immer ein idealisiertes Bild dar. Dabei muss man sich immer im Klaren sein, dass die Annahme einer bestimmten Hybridisierung nicht die Ursache für eine bestimmte geometrische Struktur ist [151,S. 201–204]. Letztlich ist die geometrische Struktur immer eine Konsequenz der vorliegenden elektronischen Situation, welche gleichzeitig ein (lokales) Minimum bezüglich der Gesamtenergie eines Systems darstellt.

in α-Bor) [156]. Die *trans*-annulare[12] Al-Al-Bindungslänge (2.70 Å) von Al_2Me_6 liegt zwischen Aluminiummetall mit idealer Delokalisation der Elektronendichte (ED) (2.86 Å für fcc-Aluminium [158]) und molekularen Dialuminiumalkylverbindungen wie z.B. in $Al_2[(CH(SiMe_3)_2]_4$ (2.66 Å) [159]. Der Zn-Zn-Abstand in ZnSb (2.78 Å) übersteigt sowohl den Zn-Zn-Abstand von hcp-Zink (2.67 Å [160]) als auch den molekularer Zn-Zn-Einfachbindungen wie z.B. für $Zn_2(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2$ (2.32 Å) [161]. Im Gegensatz zu B_2H_6 und Al_2Me_6 sind die Winkel β und γ sind für β-SiB_3 und ZnSb recht nahe an den Werten 120° und 60° (siehe Tabelle 3.2), wie man es für eine Raute aus zwei gleichseitigen Dreiecken erwartet, weshalb die Mehrzentrenbindungen der Festkörpersysteme hier als geschlossen interpretiert werden sollten, auch wenn im Fall von ZnSb heteroatomare Rauten aufgrund unterschiedlicher Atomradien eine solche rein geometrische Interpretation erschweren.

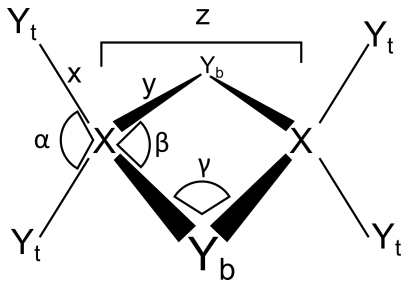


Abbildung 3.7: X_2Y_6-Strukturfragment mit Definition der Strukturparameter.

Tabelle 3.2: Strukturparameter für Verbindungen mit Rautenstruktur. [a] Aufgrund der gewinkelten Struktur der Raute addieren sich β und γ hier nicht zu 180°. [b] Da in β-SiB_3 an den Y_b-Positionen nur *exo*-Si-B-Bindungen vorhanden sind, ist hier die *exo*-Si-Si-Bindungslänge angegeben.

System	α (°)	β [°]	γ [°]	x [Å]	y [Å]	z [Å]	Ref.
B_2H_6	119	97	83	1.19	1.33	1.76	[162]
Al_2Me_6	125.8	102.0	78.0	1.93	2.15	2.70	[163]
β-SiB_3	117.2	121.5	55.0[a]	2.33[b]	2.59	2.40	[21]
ZnSb	131.1	121.3	58.7	2.65–2.66	2.75–2.91	2.78	[145]

Im Gegensatz zu Wellenfunktionen oder Orbitalen ist die ED eine physikalische Observable, die experimentell aus Röntgenbeugungsexperimenten bestimmt werden kann. Um den Charakter der Mehrzentrenbindung in β-SiB_3 besser zu verstehen, wird im Folgenden eine kombinierte experimentelle und theoretische Elektronendichteanalyse durchgeführt.

[12] Den Einfluss der Bindungsart (klassische Zweizentrenbindungen vs. nicht-klassische Dreizentrenbindungen) auf die *trans*-annularen Bindungsabstände lässt sich recht einfach an Al_2Me_6 zeigen. Ersetzt man in Al_2Me_6 eine bzw. zwei der verbrückenden Me-Gruppen durch Gruppen wie beispielsweise Cl, NMe_2 oder NPh_2, die alle ein zusätzliches, freies Elektronenpaar mitbringen, so können die Mehrzentrenbindungen sukzessive durch je zwei (2Z,2e)-Bindungen ersetzt werden, was mit deutlichen Verlängerungen der *trans*-annularen Al-Al-Bindungsabständen einhergeht [157].

3.4 Analyse der experimentellen und theoretischen Elektronendichteverteilung

In diesem Kapitel wird die Topologie der experimentellen Elektronendichte (ED) auf Basis der Quantentheorie der Atome in Molekülen (QTAIM) nach Richard Bader diskutiert. Als Vergleich sollen hierbei die Ergebnisse der berechneten ED auf Basis periodischer DFT-Rechnungen dienen, denen die jeweiligen experimentell ermittelten Strukturmodelle zugrunde liegen. Im Folgenden werden theoretischen Werte aus den DFT-Rechnungen in [eckigen Klammern] gekennzeichnet. Gemäß Abbildung 3.8 sind einige symmetrieerzeuge Atome mit einem Suffix (z. B. „Si1_a“) versehen. Die Suffixe dienen der eindeutigen Zuordnung von Atomen durch Spezifikation der Symmetrieoperation, welche das jeweilige Atom in der Einheitszelle generiert, und werden immer dann verwendet, wenn ein Paar oder eine Gruppe von Atomen nicht eindeutig spezifiziert werden kann.

3.4.1 QTAIM-Analyse

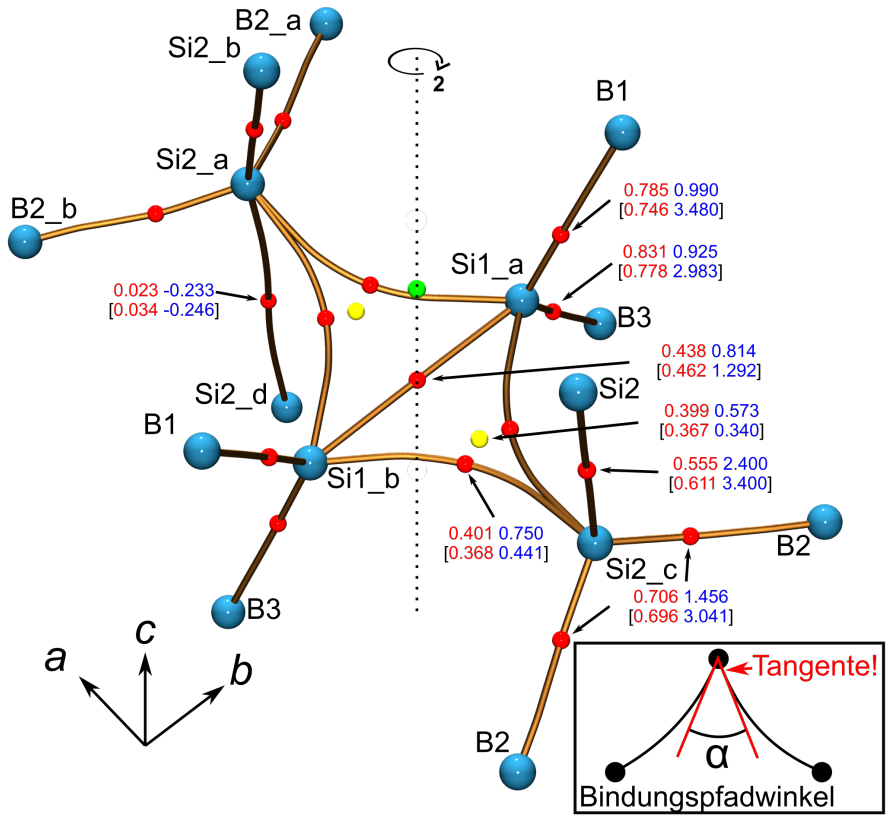


Abbildung 3.8: Experimenteller molekularer Graph der Si_4-Raute von β-SiB_3. BCPs sind als rote Kugeln, RCPs als gelbe Kugeln und CCPs als grüne Kugeln dargestellt. Die $\rho(\mathbf{r}_c)$- bzw. $L(\mathbf{r}_c)$-Werte sind in roter bzw. blauer Schrift und mit den Einheiten $eÅ^{-3}$ bzw. $eÅ^{-5}$ angegeben. DFT-Werte sind in schwarzen eckigen Klammern angegeben. Symmetrieoperationen: Si2_a: *x*, *y*, *z*; Si2_b: ½−*x*, ½−*y*, ½−*z*; Si2_c: −*x*, ½−*y*, *z*; Si2_d: ½−*x*, ½−*y*, ½−*z*−1; Si1_a: *x*, *y*, *z*; Si1_b: −x, ½−*y*, *z*; B2_a: *x*, *y*, *z*; B2_b: *x*, ½−*y*, *z*. Einfügung: Skizze zur Definition des BP-Winkels [164].

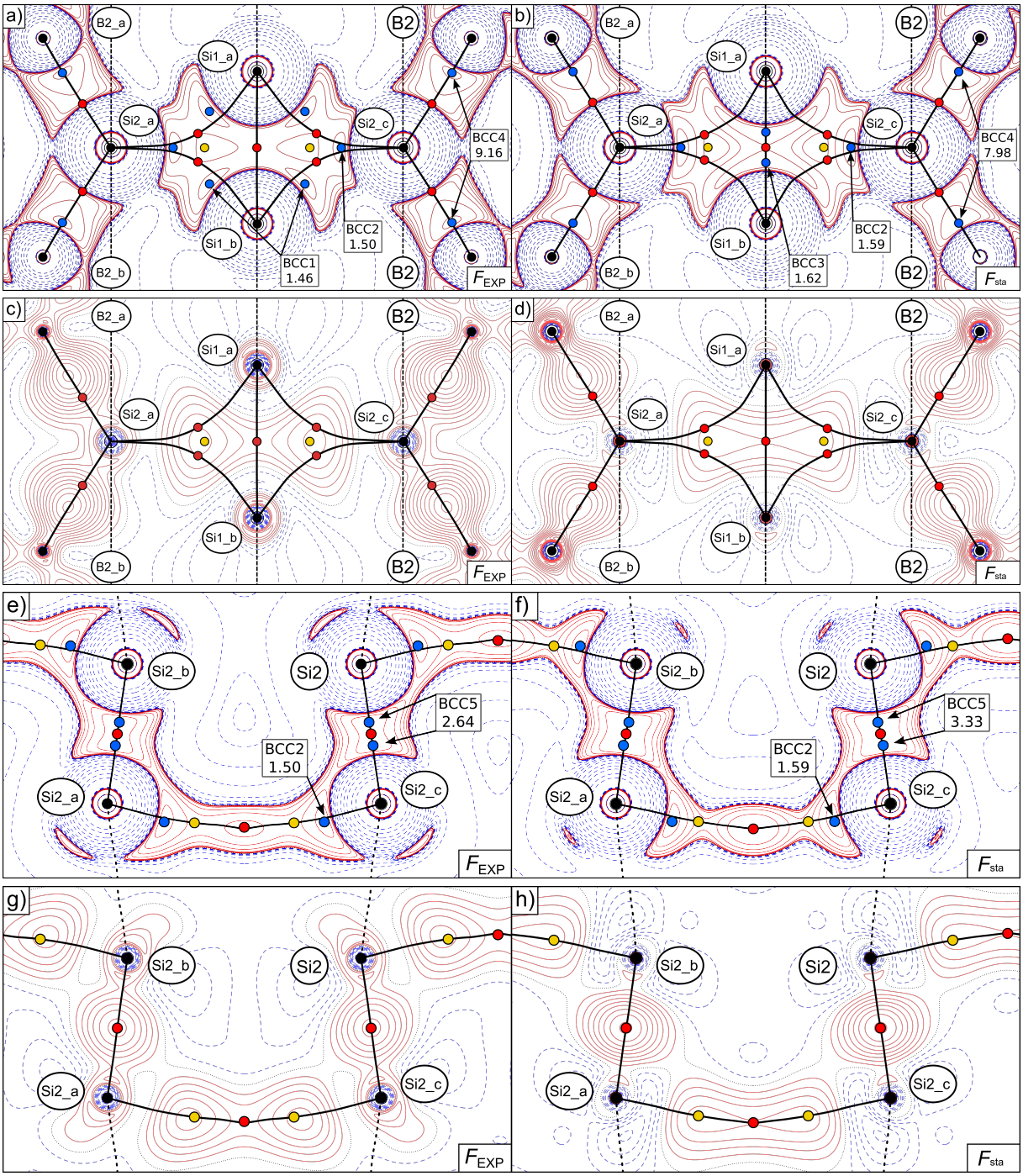


Abbildung 3.9: Experimentelle (links) und theoretische (rechts) $L(\mathbf{r})$-Karten (a,b) in der Ebene der Si_4-Raute und senkrecht dazu (e,f). Positive (rot durchgezogene) und negative (blau gestrichene) Linien sind mit den Isowerten 0, $\pm 2\cdot 10^n$, $\pm 4\cdot 10^n$, $\pm 8\cdot 10^n$ eÅ^{-5}, n = ±3, ±2, ±1, 0 eingezeichnet. Zusätzliche Linien wurden in a) bei +0.7 and +1.2 eÅ^{-5} eingefügt und die Linie bei +0.8 eÅ^{-5} wurde weggelassen. Deformationsdichte $\rho_{def}(\mathbf{r})$ (c,d) parallel und (g,h) senkrecht zur Si_4-Raute. Rote, positive und blaue, negative Linien sind mit einer Schrittweite von 0.025 eÅ^{-3} dargestellt und die Nulldurchgangslinien sind schwarz gepunktet. In allen Abbildungen sind die Atome als ausgefüllte schwarze Kreise, BPs als schwarze, durchgezogene Linien und BCPs, RCPs und VSCCs als rote, gelbe und blaue Kreise darstellt. Die Karten (a–d) sind aufgrund der Winkelung der Si_4-Raute nicht planar und Faltungskanten sind durch vertikale gestrichene schwarze Linien angedeutet.

Der molekulare Graph der Si_4-Raute ist in Abbildung 3.8 gezeigt. Der Bindungspfad (BP) der Si2_a-Si2_b-Bindung ist nahezu linear, im Einklang mit einer kovalenten Si-Si σ-Bindung. Der Bindungsabstand beträgt 2.3311(1) Å und ist etwas kürzer als die Si-Si-Einfachbindung in α-Silizium[13] (2.3516 Å) [142], siehe auch Abbildung 3.1. Die ED $\rho(\mathbf{r}_c)$ am Si2_a-Si2_b bindungskritischen Punkt (BCP) ist mit 0.555 [0.611] eÅ^{-3} in Experiment/Theorie (Tabelle 3.3) geringfügig niedriger/höher als bei α-Silizium (0.61 [0.574][14] eÅ^{-3}) und weist einen für Si-Si-Bindungen relativ großen Wert von $L(\mathbf{r})$ (2.400 [3.400] eÅ^{-5}, α-Silizium: 3.875 [3.058] eÅ^{-5}) bei einer wenig ausgeprägten Elliptizität von 0.05 [0.03] auf [165]. Weitere charakteristische Bindungskriterien dieser Bindung wie die totale Energiedichte $H(\mathbf{r}_c)$ von −0.357 [−0.31] (α-Silizium: [−0.29] HaÅ^{-3}) sowie das Verhältnis von potentieller Energiedichte $|V(\mathbf{r}_c)|$ zu kinetischer Energiedichte $G(\mathbf{r}_c)$ von 2.887 [5.123] (α-Silizium: [4.802]) zeigen, dass die Si2_a-Si2_b-Bindung in β-SiB_3 mit ihrem kürzeren Bindungsabstand einen geringfügig stärker ausgeprägten kovalenten Charakter als im Referenzsystem α-Silizium zeigt (Tabelle 3.3).

Im Gegensatz dazu zeigt sich der Mehrzentrencharakter der chemischen Bindung im Si_4-Ring anhand der vier stark nach innen gebogenen BPs zwischen den Si1- und Si2-Atomen, siehe Abbildung 3.8 und Abbildung 3.9a, was auch typisch für (3Z,2e)-Bindungen in molekularen Borverbindungen ist [166]. Diese BPs sind dadurch um Δd = 0.176 [0.175] Å (siehe Tabelle 3.3) länger als die interatomaren Verbindungslinien und der BCP ist um 0.438 [0.441] Å bezüglich des Mittelpunktes der Si1-Si2 Verbindungslinie in Richtung RCP verschoben. Lässt man die Si2_a-Si2_d- und Si1_a-Si1_b-BPs zunächst außer Acht, dann sind die BP-Winkel[15] (Definition, siehe auch Abbildung 3.8) zwischen zwei Si1-Si2-BPs und an den Si2- bzw. Si1-Atomen mit der Annahme einer tetraedrischen Anordnung von drei lokalisierten und einem delokalisierten VEPs in der Valenzschale der Si2-Atome und zwei lokalisierten und zwei delokalisierten VEPs in der Valenzschale der Si1-Atome im Einklang. Der sehr kleine BP-Winkel von 4.7 [10.4]° an den Si2_a-Atomen zeigt an, dass die Si2_a-Si1_a- und Si2_a-Si1_b-BPs bezogen auf das Si2_a-Atom demselben (delokalisierten) VEP bzw. zur selben (3Z,2e)-Bindung zugeordnet werden kann. Der deutlich größere BP-Winkel von 72.7 [64.1]° am Si1_a-Atom zeigt an, dass die Si1_a-Si2_a- und Si1_a-Si2_c-BPs unterschiedlichen (delokalisierten) VEPs bzw. (3Z,2e)-Bindungen in der Si_4-Raute entsprechen. Weiterhin zeigt sich in den experimentellen $L(\mathbf{r})$-Karten, dass die Si1-Si2-BPs näherungsweise jeweils zwei Bereiche von lokalen, bindenden Ladungskonzetrationen (BCC) kreuzen, die in Abbildung 3.9a als BCC1 und BCC2 markiert sind. Die tetraedrische Anordnung der VEPs spiegelt sich also auch in $L(\mathbf{r})$ durch eine entsprechende Anordnung der Bereiche mit $L(\mathbf{r}) > 0$ wieder, die im Falle von Si-Si-WWn durch BCCs an den

[13] Die Bindungslänge gilt für T = 296 K, jedoch wäre unter Berücksichtigung des in derselben Referenz angegebenen linearen Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha_L = 2.56 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} bei T = 100 K nur eine um 0.0012 Å geringere Bindungslänge zu erwarten.

[14] Die Theoriewerte der topologischen Parameter für α-Silizium wurden auf Basis des im Text angegebenen Bindungsabstandes – wie für β-SiB_3 – mit der FP-LAPW-Methode berechnet.

[15] Der Bindungspfadwinkel (BP-Winkel) nach Cremer und Kraka ist als Winkel zwischen den Tangenten zweier BPs an einem Atom bzw. in der Nähe der Atomposition definiert, siehe Insert in Abbildung 3.8 [164].

Siliziumatomen ausgezeichnet sind. Für Si-B-Bindungen tritt aber keine BCC in der Valenzschale der Siliziumatome auf, siehe unten und Abbildung 3.16.

Tabelle 3.3: Übersicht der $\rho(\mathbf{r})$-, $L(\mathbf{r})$- und ε- Werte an $\mathbf{r}_c$ bezüglich der Si_4-Raute in β-SiB_3. r_1 bzw. r_2 sind die Abstände des BCP zum ersten bzw. zweiten Atom, Δd ist die Differenz zwischen der BP-Länge und dem Bindungsabstand d, $H(\mathbf{r}_c)$ ist die Gesamtenergiedichte, $|V(\mathbf{r}_c)|/G(\mathbf{r}_c)$ das Verhältnis aus potentieller und kinetischer Energiedichte. Theoriewerte sind in eckigen Klammern spezifiziert.

CP	$\rho(\mathbf{r}_c)$ [eÅ^{-3}]	$L(\mathbf{r}_c)$ [eÅ^{-5}]	ε -	r_1 [Å]	r_2 [Å]	Δd [Å]	$H(\mathbf{r}_c)$ [HaÅ^{-3}]	$\lvert V(\mathbf{r}_c)\rvert/G(\mathbf{r}_c)$ [-]	d [Å]
Si1-Si1	0.438	0.814	4.29	1.1979	1.1979	0.001	−0.222	2.345	2.3952(1)
BCP	[0.462]	[1.292]	[1.85]	[1.1976]	[1.1976]	[0.000]	[−0.202]	[2.807]	
Si1-Si2	0.401	0.750	3.82	1.3500	1.3880	0.176	−0.193	2.374	2.59379(9)
BCP	[0.368]	[0.441]	[6.19]	[1.3254]	[1.3931]	[0.175]	[−0.105]	[2.415]	
Si2_a-Si2_b	0.555	2.400	0.05	1.1656	1.1656	0.000	−0.357	2.887	2.3311(1)
BCP	[0.611]	[3.400]	[0.03]	[1.1656]	[1.1656]	[0.000]	[−0.314]	[5.123]	
Si2_a-Si2_d	0.023	−0.233	17.62	1.9616	1.9616	0.010	0.004	0.681	3.9212(1)
BCP	[0.034]	[−0.246]	[0.83]	[1.9606]	[1.9606]	[0.002]	[0.003]	[0.827]	
Si1-B1	0.785	0.990	0.04	0.7863	1.2231	0.003	−0.560	2.141	2.0072(3)
BCP	[0.746]	[3.480]	[0.04]	[0.8167]	[1.1908]	[0.000]	[−0.544]	[2.812]	
Si1-B3	0.831	0.925	0.03	0.7759	1.1992	0.002	−0.612	2.118	1.9734(3)
BCP	[0.778]	[2.983]	[0.01]	[0.7969]	[1.1769]	[0.000]	[−0.574]	[2.573]	
Si2-B2	0.706	1.456	0.10	0.8234	1.2077	0.007	−0.484	2.267	2.0250(2)
BCP	[0.696]	[3.041]	[0.01]	[0.8292]	[1.1980]	[0.003]	[−0.491]	[2.766]	
Si1_a-Si1_b	0.399	0.573	-	-	-		−0.187	2.273	-
-Si2_a RCP	[0.367]	[0.340]					[−0.098]	[2.324]	

Aufgrund der räumlichen Nähe von RCPs und BCPs in der Si_4-Raute und den folglich geringen ED-Unterschieden ist die annulare Bindung in den beiden Dreiecken der Raute nahe dem Szenario einer Bindungskatastrophe, bei der sich ein BCP und ein RCP gegenseitig auslöschen und ein einzelner BCP übrig bleibt, der aus Symmetriegründen auf einem T-förmigen BP zwischen Si2 und dem Si1-Si1-BCP liegen würde [164,167,168]. Die starke Krümmung der BPs und die räumliche Nähe von RCP und BCP bedingt – analog zur den Mehrzentrenbindungen von molekularen Borverbindungen [166] – hohe Werte der Si1-Si2-Bindungselliptizität ε von 3.82 [6.19] und die Hauptachse der Krümmung des BCPs liegt in den Ebenen der Si_3-Dreiecke. Es sei weiterhin angemerkt, dass die experimentell bestimmte ED – entgegen dem Trend am Si2_a-Si2_b-BCP – an den Si1-Si2-BCPs mit 0.401 eÅ^{-3} sowie an den RCPs mit 0.399 eÅ^{-3} gegenüber den respektiven, theoretisch berechneten Werten von [0.368] bzw. [0.367] eÅ^{-3} etwas höher liegt. Dabei sind die BCPs in Bereichen lokalisierter VEPs (Si2_a-Si2_b) zudem signifikant höher als in Bereichen delokalisierter VEPs (Si1-Si1, Si1-Si2). So ist der Si1_a-Si1_b-Bindungsabstand von 2.3952(1) Å nur 2.7 % länger als für die (2Z,2e)-Si2_a-Si2_b-Bindung, aber der Wert der ED von 0.438 [0.462] eÅ^{-3} am Si1_a-Si1_b-BCP ist 21 [24] % kleiner als am Si2_a-Si2_b-BCP (0.555 [0.611] eÅ^{-3}). Die totale Energiedichte $H(\mathbf{r}_c)$ sowie das Verhältnis $|V(\mathbf{r}_c)|/G(\mathbf{r}_c)$ zeigen durch ihre kleineren (absoluten) Werte an den Si1-Si2 sowie Si1-Si1-BCPs eine entsprechend schwächere kovalente WW als am Si2_a-Si2_b-BCP, siehe Tabelle 3.3.

Diese topologische Instabilität sowie die deutlich kleinere ED an den BCPs sind somit ein weiteres Indiz für die nicht-klassische und stark delokalisierte chemische Bindung in der Si_4-Raute. Im lokalisierten Bild der chemischen Bindungen kann man sich also vorstellen, dass die attraktive Si1_a-Si1_b-WW über zwei (3Z,2e)-Bindungen vermittelt wird. Die Pauli-Abstoßung der VEPs der (3Z,2e)-Bindungen trägt dabei auch zur Reduktion der ED am BCP des Si1_a-Si1_b-BPs gegenüber des BCP der klassischen (2Z,2e)-Si2_a-Si2_b-Bindung bei. Im delokalisierten MO-Bild ergibt sich dieses Bild dadurch, dass überwiegend das a_1-MO zur ED entlang des Si1_a-Si1_b-BPs beiträgt während das b_1-MO hier eine Knotenfläche hat.

Das Verschmieren der bindenden Valenzelektronendichte (VED) in der Si_4-Raute wird auch beim Betrachten von $L(\mathbf{r})$-Karten deutlich, wobei positive Werte ED-Konzentrationen repräsentieren [107]. Für die Mehrzentrenbinding in den Si_4-Rauten erstreckt sich dieser Bereich über den gesamten Valenzbereich der Siliziumatome in der Raute einschließlich den Positionen der Si1-Si2 und Si1_b-Si1_b-BCPs, wodurch man diesen WWn im Rahmen der QTAIM einen kovalenten Charakter attestieren kann, siehe Abbildung 3.9a,b,e,f.

Der Si1_a-Si1_b-Kontakt ist Teil beider delokalisierter (3Z,2e)-Bindungen, die vier annularen Si1-Si2-Kontakte jeweils nur Teil einer (3Z,2e)-Bindung. Obwohl die BCCs entlang des nicht-gebogenen Si1_a-Si1_b-BPs im Experiment fehlen, ist dennoch davon auszugehen, dass die Si1_a-Si1_b-WW stärker ausgeprägt ist als die Si2_a-Si1_a-WW. Dies spiegelt sich sowohl in den experimentellen Abständen d(Si1_a-Si1_b) < d(Si2_a-Si1_a), als auch an höheren Werten der ED am Si1_a-Si1_b-BCP (0.438 [0.462] $eÅ^{-3}$) gegen über dem Si2_a-Si1_a-BCP (0.401 [0.368] $eÅ^{-3}$) wieder. Der Laplacian der ED basierend auf den DFT-Rechnungen zeigt ein weiteres topologisches Szenario von $L(\mathbf{r})$. Statt sechs BCCs in den Si_4-Ringen, lassen sich lediglich vier BCCs identifizieren (ein BCP pro Siliziumatom), die alle zum (Vier-)Ringzentrum ausgerichtet sind. Dieses topologische Szenario ergibt sich, wenn die Si1-Si1-WW dominiert und somit jeweils zwei BCC1 Ladungskonzentrationen an den Si1-Atomen zu einer neuen Ladungskonzentration (BCC3) verschmelzen. Insofern stellen Abbildung 3.9a (Experiment) und Abbildung 3.9b (Theorie) topologische Extremszenarien dar, in denen respektive die Si1-Si2 bzw. die Si1-Si1-Bindungen in den Si_4-Rauten dominieren. In der Tat lassen sich diese unterschiedlichen Topologien in Experiment und Theorie auf unterschiedliche Trends in den Werten der ED am Si1_a-Si1_b-BCP $\rho_{exp}(\mathbf{r}) < \rho_{DFT}(\mathbf{r})$ und am Si1_a-Si2_a-BCP $\rho_{exp}(\mathbf{r}) > \rho_{DFT}(\mathbf{r})$ zurückführen, siehe Tabelle 3.3.

Der delokalisierte Charakter der Bindungselektronen in den Si_4-Rauten bedingt weiterhin, dass die BCCs in der Si_4-Raute im Allgemeinen schwächer ausgeprägt (1.46 [1.59] bis 1.50 [1.62] $eÅ^{-5}$) sind, als dies für klassische Si-Si-Bindungen wie etwa der Si2_a-Si2_b-Bindung der Fall ist. Der entsprechende BCC5 zeigt mit 2.64 [3.33] $eÅ^{-5}$ eine wesentlich höhere Ladungskonzentration an. Die ähnlichen Werte von $L(\mathbf{r})$ an den BCCs deuten auf eine homoatomare, unpolare WW zwischen Si1- und Si2-Atomen in der Raute hin. Der delokaliserte Charakter der Si_4-Bindung spiegelt sich auch in der topologischen Instabilität der beiden Grenzszenarien in Abbildung 3.9a,b wieder: Die Analyse der $L(\mathbf{r})$-Konturlinien zeigt, dass in Abbildung 3.9a die Valenzladungskonzentrationen BCC1 an den Si1-Atomen durch

einen Sattelpunkt mit leicht geringerem $L(\mathbf{r})$-Wert von 1.06 eÅ^{-5} getrennt sind und sich trotz der klaren räumlichen Trennung beider BCC1 das Verschmelzen zu einer Ladungskonzentration (BCC3) – wie in Abbildung 3.9b beobachtet – bereits abzeichnet. Auch in Abbildung 3.9b ist BCC3 topologisch instabil und diffus, was sich in lang ausgezogenen Kontourlinien von $L(\mathbf{r})$ senkrecht zum Si1-Si1-BP erkennen lässt. Tatsächlich zeigt sich die Delokalisation der Si-Si-WW in der Si_4-Raute auch durch eine hohe Elliptizität von 4.29 [1.85] am Si1_a-Si1_b-BCP bzw. 3.82 [6.19] am Si2_a-Si1_a-BCP.

Um zu untersuchen, ob nicht noch weitere Muster der BCCs entstehen können, wird nun kurz das molekulare System $Si_4H_{10}^{2+}$ betrachtet, bei dem zur Vereinfachung alle *exo*-bindenden Atome durch Wasserstoffatome ersetzt sind und dessen Strukturparameter (Abstände, Winkel, Diederwinkel) ausgenommen der Si-H-Abstände (optimiert) auf die experimentelle Struktur von β-SiB_3 fixiert sind. Es wird nun von dieser Geometrie ausgehend (Geometriekoordinate 100 %) die Si1-Si1-Bindungslänge sukzessive verlängert und die Si1-Si2-Bindungslänge um denselben Wert verkürzt. Die Geometriekoordinate kann auch als Differenz zwischen den Si1-Si2- und Si1-Si1-Bindungslängen normiert auf die maximale Differenz von 2.59379 − 2.39520 = 0.19859 Å betrachtet werden. Im Extremfall (Geometriekoordinate 0 %) lässt sich die Raute in zwei gleichseitige Dreiecke unterteilen.

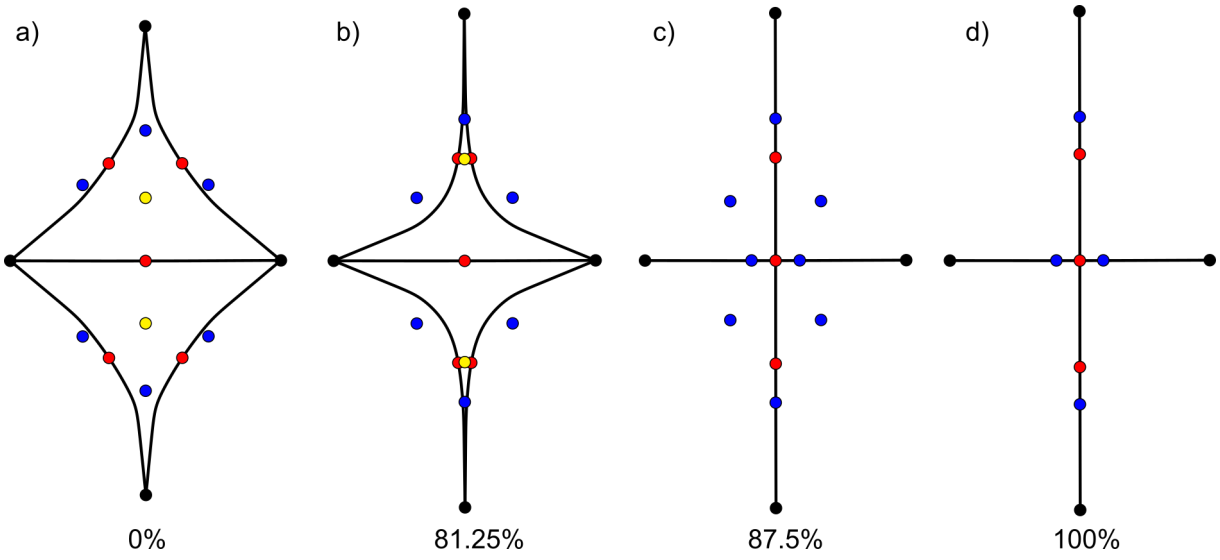


Abbildung 3.10: Molekulare Graphen der $Si_4H_{10}^{2+}$-Moleküle entlang einer Geometriekoordinate (Definition siehe Text). Die BPs sind als schwarze, durchgezogene Linien und Siliziumatome, BCPs, RCPs und VSCCs als schwarze, rote, gelbe und blaue Kreise dargestellt.

In diesem Fall (0 %) ähnelt das Muster der BCCs und die Form der BPs dem experimentellen Szenario von β-SiB_3. Betrachtet man die ED an den BCPs, so fällt auf, dass in diesem Extremfall der Si1_a-Si2_a-BCP dominiert, siehe Abbildung 3.11. Bei der oben beschriebenen schrittweisen Variation der Si-Si-Bindungslängen dominiert ab der 10 % Marke jedoch wieder der Si1_a-Si1_b-BCP und der RCP und Si1_a-Si2_a-BCP gleichen sich immer weiter an. Die BPs stehen bei 81.25 % kurz vor einem T-artigen Szenario, das Muster der BCCs bleibt aber

erhalten und die Positionen der BCCs verschieben sich leicht, siehe Abbildung 3.10b. Bei 87.5 % sind die BPs einerseits schon T-artig, andererseits ist hier ein neues Muster mit insgesamt acht BCCs in der Si_4-Raute entstanden, bei dem sowohl die Si1_a-Si1_b-WW, als auch die Si1-Si2-WW durch BCCs in der Valenzschale der Si1-Atome ausgezeichnet sind. Bei 100 % stimmt das Muster der BCCs wieder mit den theoretischen Ergebnissen von β-SiB_3 überein. Es zeigt sich also, dass sich für die Si_4-Raute mit formal zwei bindenden VEPs insgesamt mindestens drei verschiedene Muster der BCCs ergeben können, wobei zwei davon in der experimentellen bzw. theoretischen ED in β-SiB_3 auftreten.

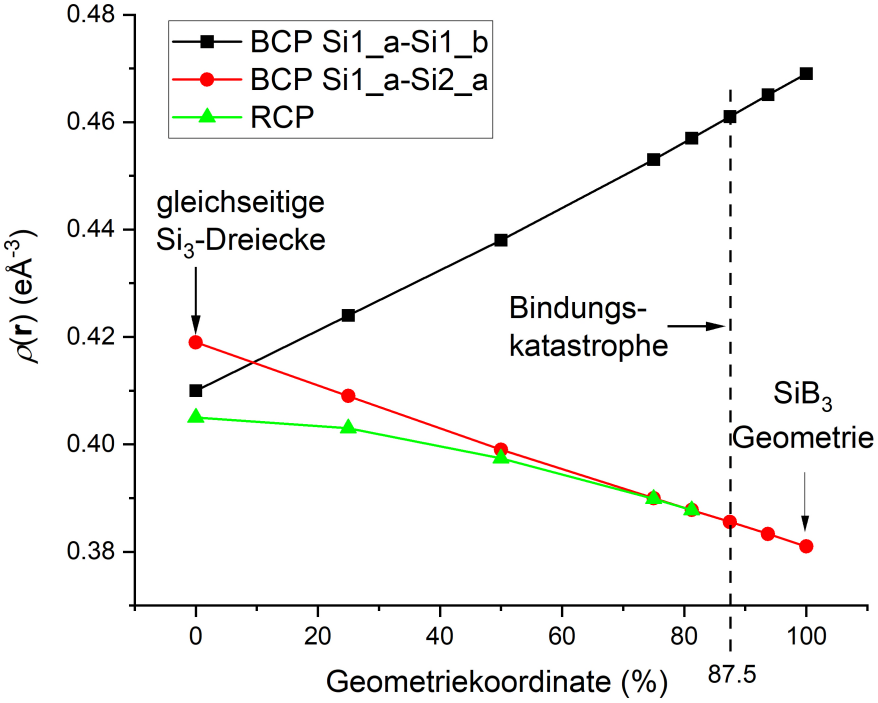


Abbildung 3.11: ED an den BCPs bzw. RCPs des $Si_4H_{10}^{2+}$-Moleküls in Abhängigkeit der Geometriekoordinate.

Weiterhin zeigt sich durch die Analyse der Deformationsdichtekarten[16], $\rho_{def}(\mathbf{r})$, dass sich die delokalisierte Mehrzentrenbindung in der Si_4-Raute in β-SiB_3 deutlich von der Si2_a-Si2_b-(2Z,2e)-Bindung unterscheidet und somit die andere Seite derselben Münze zeigt, siehe Abbildung 3.9c,d,g,h. Bei den klassischen Si-Si-Bindungen zeigt sich der kovalente Charakter der Bindung durch ein Maximum auf der Mitte des BPs, wohingegen in den nicht-klassischen Mehrzentrenbindungen je ein Maximum in der Mitte der Si1_a-Si1_b-Si2_a- bzw. Si1_a-Si1_b-Si2_c-Dreiecke, in der Nähe der jeweiligen RCPs ausgebildet wird. Dies erinnert an experimentelle $\rho_{def}(\mathbf{r})$-Karten von Dietrich und Scheringer für das Dekaboran(14) $B_{10}H_{14}$, welches nach Lipscomb auch zwei (3Z,2e)-Bindungen mit zwei gemeinsamen Boratomen enthält [169,170]. Auch die Werte der Deformationsdichtemaxima in den Mehrzentrenbindungen sind niedriger (0.136 [0.113] $eÅ^{-3}$) als in den Zweizentrenbindungen

[16] Deformationsdichtekarten $\rho_{def}(\mathbf{r})$ sollten stets skeptisch betrachtet werden bzw. nicht überinterpretiert werden, da die Form dieser Karten unter Umständen von der Wahl der Referenzatome abhängen kann.

(0.160 [0.205] eÅ^{-3}). Beim Vergleich zwischen Experiment und Theorie zeigt sich außerdem, dass die experimentelle ED insbesondere der zwei (3Z,2e)-Bindungen etwas stärker lokalisiert sind als durch die DFT vorhergesagt: die Werte von $\rho_{def}(\mathbf{r})$ (0.066 [0.101] eÅ^{-3}) am Si1_a-Si1_b-BCP sind 51 [11] % kleiner als die $\rho_{def}(\mathbf{r})$ Maxima (0.136 [0.113] eÅ^{-3}). Insgesamt kann also rein auf Basis QTAIM die Delokalisation der chemischen Bindung in den Si_4-Rauten detailliert charakterisiert werden und die Mehrzentrenbindung unterscheidet sich also deutlich von lokalisierten (2Z,2e)-Bindungen.

Neben dem Si2_a-Si2_b-BCP gibt es auch noch einen Si2_a-Si2_d-BCP, der näherungsweise in die entgegengesetzte Richtung zeigt und zwei Si2-Atome über einen sehr langen Bindungsabstand von 3.9212(1) Å verbindet. Dieser BP ist beispielhaft in Abbildung 3.8 eingezeichnet, wobei der entsprechende Pfad am Si2_c-Atom weggelassen wurde. Dieser BP entspricht jedoch in diesem Fall keiner signifikanten, chemischen WW, da der Bindungsabstand deutlich über die Summe der Kovalenzradien hinausgeht und damit ein Paradebeispiel dafür darstellt, dass das Vorhandensein eines BP nicht immer mit einer chemischen Bindung verknüpft ist [171]. Dies zeigt sich auch im sehr niedrigen $\rho(\mathbf{r}_c)$-Wert von 0.023 [0.034] eÅ^{-3} und negativen $L(\mathbf{r}_c)$-Wert von −0.233 [−0.215] eÅ^{-5} sowie der unmittelbaren Nähe zu verschiedenen RCPs und CCPs (hier nicht gezeigt).

Im Gegensatz dazu können die acht Si-B-BPs, die eine Si_4-Raute mit den acht angrenzenden B_{12}-Ikosaedern verbinden, eindeutig als (2Z,2e)-Bindungen identifiziert werden. Die BPs sind hier mit einer Abweichung von maximal 0.007 Å quasi deckungsgleich mit dem Verbindungsvektor und die $\rho(\mathbf{r}_c)$-Werte an den BCPs betragen 0.706 – 0.831 [0.696 – 0.778] eÅ^{-3}, wobei die Si2-B2-Bindungen hier die niedrigsten Werte zeigen. Zwar wird der stark kovalente Charakter durch die positiven $L(\mathbf{r}_c)$-Werte von 0.990 bis 1.456 [2.983 bis 3.480] eÅ^{-5} am BCP bestätigt, allerdings sind die BCPs sehr stark in Richtung Siliziumatome verschoben, wie man an den unterschiedlichen Abständen r_1 und r_2 erkennen kann, siehe Tabelle 3.3 und Abbildung 3.9a,b. Dadurch sind die BCPs recht nahe an einem Nulldurchgang von $L(\mathbf{r})$, was auch die Diskrepanz bei den $L(\mathbf{r}_c)$-Werten zwischen Experiment und Theorie erklärt. Niedrige Werte der Elliptizität von 0.03 – 0.10 [0.01 – 0.04] bestätigen weiterhin den Charakter einer Einfachbindung.

Im nächsten Schritt soll die Verzerrung der B_{12}-Ikosaeder analysiert werden. Diese Verzerrung wird zunächst an den *endo*-Bindungsabständen im Ikosaeder deutlich, die im Mittel bei 1.8009 Å liegen, wobei die B4-B4- bzw. B2-B2-Abstände mit 1.9330(3) Å bzw. 1.8662(3) Å deutlich darüber liegen. Im Vergleich zum α-Bor, bei dem die Bindungsabstände nur wenig um den Mittelwert von 1.7850(4) Å schwanken , kommt es also zu einer signifikanten Verzerrung des Ikosaeders [156]. Diese Verzerrung ist möglicherweise durch die Einlagerung der Si_4-Ketten in die Lücken der B_{12}-Ikosaederpackung und die Ausbildung starker, kovalenter Si-B-Bindungen bedingt, was dazu führt, dass die *exo*-B-B-Bindungen nicht mehr senkrecht zum Ikosaeder ausgerichtet sind. Offensichtlich resultiert die längste B-B-Bindung (B4_a-B4_b d = 1.9327(3) Å) aus der Tatsache, dass die Ikosaeder in der *ac*-Ebene so angeordnet sind, dass die Winkel B4_c-B4_a-I_z deutlich kleiner als 180° sind (Abbildung 3.12, Abbildung 3.13, Tabelle

3.4). Eine Aufweitung der B4_a-B4_b-Bindung wirkt dieser Verzerrung entgegen und führt zu einer Vergrößerung dieses Winkels, der allerdings mit 170.12(2)° immer noch nicht den Wert von 180° eines idealen Ikosaeders erreicht, siehe Abbildung 3.13a. Die Verzerrung des Ikosaeders stellt also über die gesamte Struktur möglicherweise einen energetischen Kompromiss aus radial gerichteten *exo*-Bindungen der Ikosaeder und der tetraedrisch angeordneten VEPs der Siliziumatome in der Si$_4$-Raute dar.

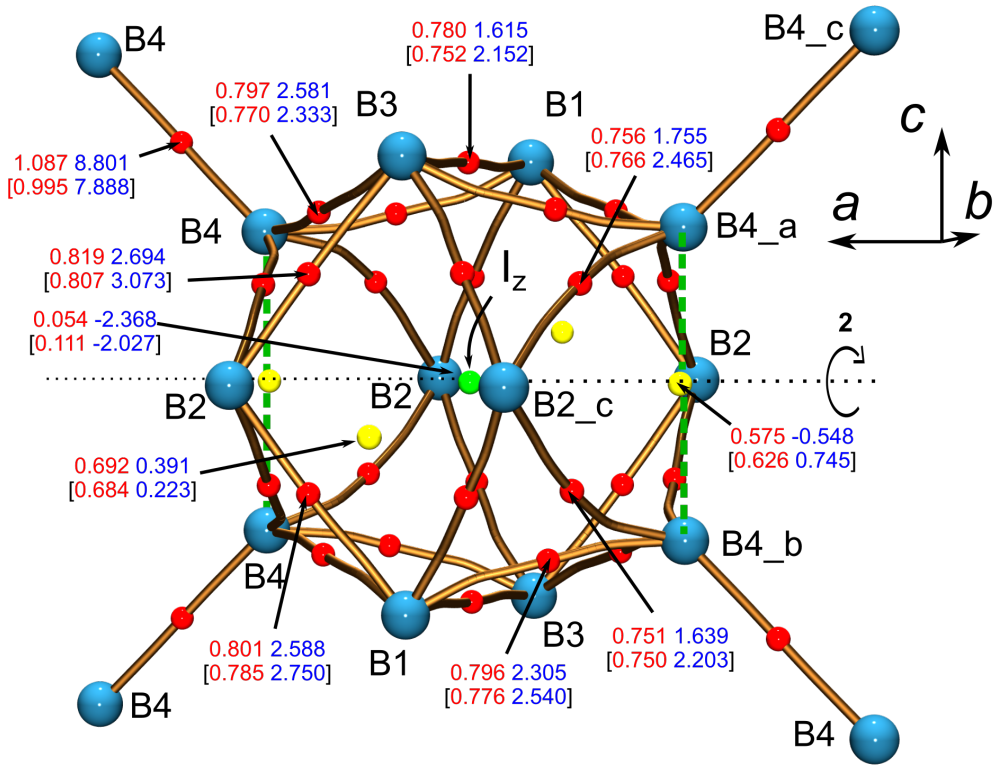


Abbildung 3.12: Experimenteller molekularer Graph des B$_{12}$-Ikosaeders. BCPs sind als rote Kugeln, RCPs als gelbe Kugeln und CCPs als grüne Kugeln dargestellt. Die $\rho(\mathbf{r}_c)$-Werte (Einheit: eÅ^{-3}) bzw. $L(\mathbf{r}_c)$-Werte (Einheit: eÅ^{-5}) an ausgewählten kritischen Punkten sind in roter bzw. blauer Schrift angegeben. Theoretische Werte (DFT) sind in schwarzen Klammern angegeben. Vier *endo*-B2-B2- und *endo*-B4-B4-Kontakte haben keinen BCP und es gibt nur einen RCP in den Flächen, die von den Atomen B1-B2-B3-B2 und B2-B4-B2-B4 aufgespannt werden. Um die Übersichtlichkeit der Abbildung zu verbessern, wurden RCPs der BBB-Flächen, die einen eigenen RCP haben, weggelassen. Dies zeigt auch die Hauptunterschiede der Topologie der ED zwischen α-Bor und β-SiB$_3$ auf [172]. Symmetrieoperationen der für die folgende Diskussion relevanten Boratome: B2_c: ½−*x*. *y*, ½−*z;* B4_a: *x*, *y*, *z*; B4_b: *x*, −*y*, 1−*z*; B4_c: ½−*x*, *y*, ½−*z*.

Im Gegensatz zum Strukturmodell von α-Bor[17], bei dem alle B-B-Kontakte im Ikosaeder durch einen BP ausgezeichnet sind, fehlen in β-SiB$_3$ die *endo*-B4-B4- sowie *endo*-B2-B2-BCPs, siehe Abbildung 3.12 und Abbildung 3.15a,e. In den DFT-Rechnungen fehlen die B2-B2-BCPs ebenfalls, allerdings sind die B4-B4-BCPs noch vorhanden. Diese sind jedoch nahe einer

[17] Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass auch elementares Bor in der α-Modifikation keine ideal iksoahedrischen B$_{12}$-Einheiten ausbildet, welche in der Regel molekularen Verbindungen wie z.B. $B_{12}H_{12}^{2-}$ vorbehalten sind.

Bindungskatastrophe, wie die extreme Elliptizität von [156.71] sowie die räumliche Nähe der BCPs zu den RCPs zeigt, siehe Tabelle 3.4. Wenn man auch die *endo*-B1-B3-Bindung mit 1.8118(4) Å als aufgeweitet betrachtet, dann sind insgesamt sechs Kontakte (2 × B2-B2, 2 × B4-B4 und 2 × B1-B3) im Ikosaeder aufgeweitet, was auf eine kuboktaedrische Verzerrung hindeutet. Als Verzerrungskoordinate kann beispielsweise das Verhältnis aus dem B4_a-B4_c-Abstand und dem (mittleren) B2-B4-Abstand hergenommen werden. Im Extremfall eines idealen Kuboktaeders ergibt sich so für den *endo*-B4_a-B4_b-Abstand durch die quadratische Fläche ein Verhältnis von √2:1 (der äquivalente Abstand in ZrB_{12} beträgt etwa 2.52 Å) [173,174]. Dies ist in Abbildung 3.13b schematisch gezeigt, wobei die Verzerrung nur schwach ausgeprägt ist und das Strukturmodell der B_{12}-Ikosaeder in β-SiB_3 deshalb nur geringfügig von dem des idealen Ikosaeders abweicht.

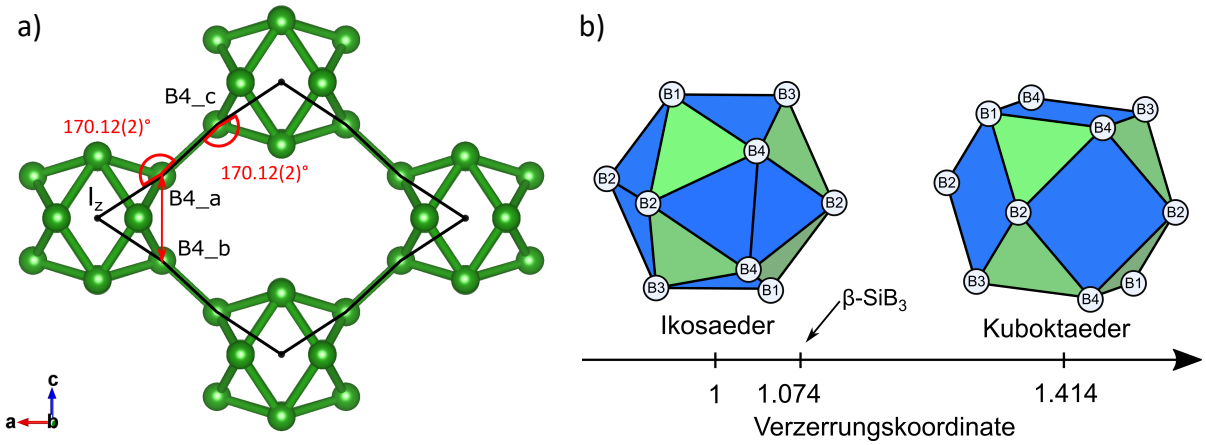


Abbildung 3.13: a) Bindungswinkel (rot) zwischen *exo*-B-B-Bindungen und den Ikosaederzentren I_z (schwarze Punkte in der Mitte der Ikosaeder) als Maß für die Abweichung der radialen Bindungen von der optimalen Orientierung. b) schematische Einordung der Verzerrung der B_{12}-Einheiten in β-SiB_3 zwischen dem geometrisch idealen Ikosaeder bzw. Kuboktaeder. Grüne Ikosaederflächen enthalten nur kurze B-B-Kontakte. Blaue Flächen enthalten einen langen B-B-Kontakt an ihren gemeinsamen Kanten. Die so gebildeten B_4-Rauten gehen bei der Transformation zum Kuboktaeder in Quadrate über. Die Verzerrungskoordinate ist definiert als das Verhältnis des *endo*-B4-B4-Abstands zum (Mittel)-Wert der B2-B4-Bindungslänge, wobei das Verhältnis beim idealen Ikosaeder bzw. Kuboktaeder 1:1 bzw. √2:1 beträgt.

Auch wenn β-SiB_3 entlang der Verzerrungstrajektorie in Abbildung 3.13b noch weit von der Geometrie des Kuboktaeders entfernt ist, spiegelt sich die Verzerrung des Ikosaeders deutlich in der ED wider. Um sich ein Bild der Topologie der ED in diesen Extremsituationen zu machen, wird begleitend das einfache Modellsystem[18] $B_{12}H_{12}^{2-}$ betrachtet. Karten von $\rho(\mathbf{r})$, $L(\mathbf{r})$ sowie $\rho_{def}(\mathbf{r})$ derjenigen B_3-Dreiecksflächen, die im idealen Kuboktaeder senkrecht auf den Raumdiagonalen des einschließenden Würfels stehen würden, (grüne Flächen in Abbildung 3.13b) sind für $B_{12}H_{12}^{2-}$ in der Ikosaederstruktur bzw. Kuboktaederstruktur in Abbildung 3.14

[18] Die Ikosaeder- bzw. Kuboktaederstruktur von $B_{12}H_{12}^{2-}$ wurden mit Gaussian09 auf dem Level B3LYP/6-311G(2d,2p) optimiert.

gegenübergestellt. Während die BPs im Ikosaeder symmetriebedingt nahezu deckungsgleich mit den interatomaren Verbindungsvektoren sind, so sind sie beim Kuboktaeder mit Δd = 0.088 Å stark gebogen. Das Auftreten von solch stark gebogenen BPs ist allgemein charakteristisch für einen Elektronenmangel bzw. für das Auftreten von Mehrzentrenbindungen in der Verbindung. Dies äußert sich in diesem Fall – wie auch in den Si_4-Rauten oben – beim Kuboktaeder in einer Lokalisierung der bindenden ED innerhalb von B_3-Dreiecken mit endozyklischen Charakter der BPs.

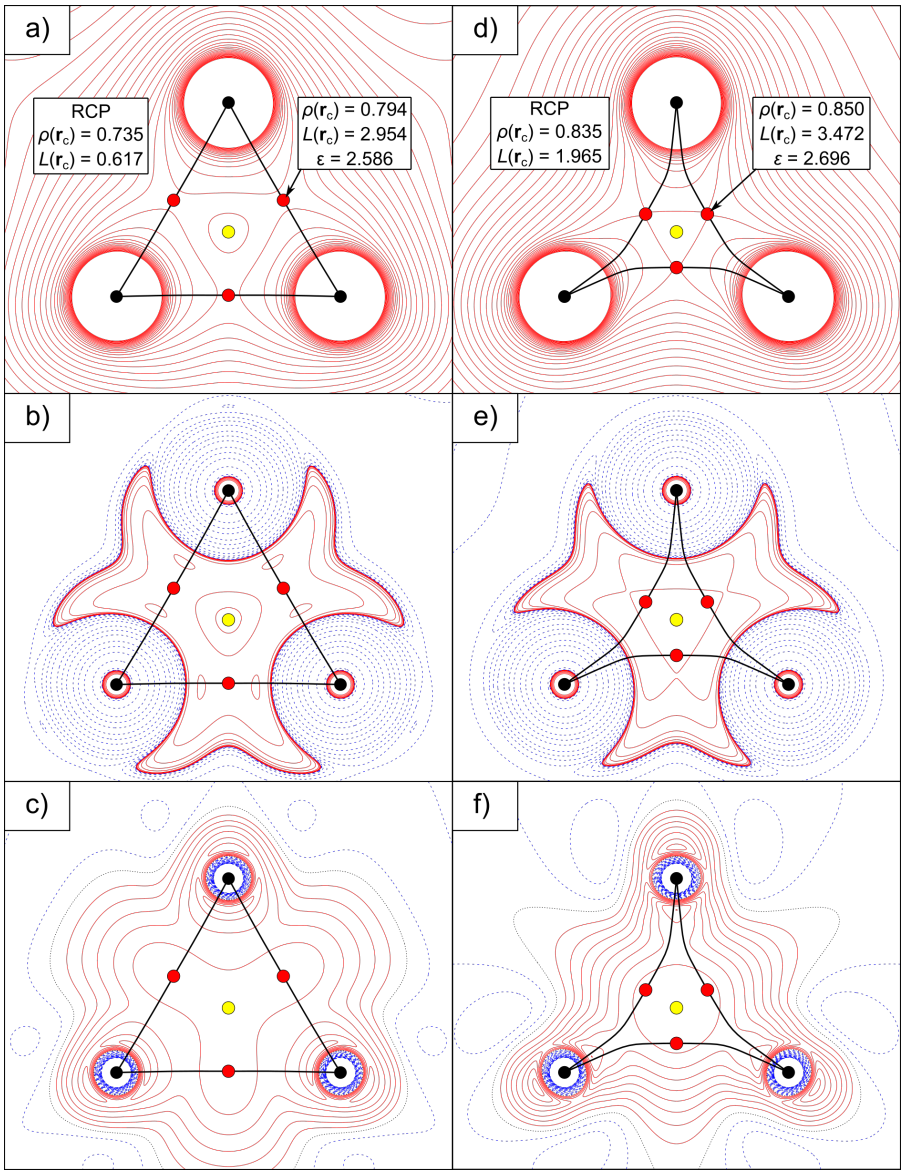


Abbildung 3.14: Karten von $\rho(\mathbf{r})$ (a,d), des Laplacian $L(\mathbf{r})$ (b,e) sowie der Deformationsdichte $\rho_{def}(\mathbf{r})$ an den Dreiecksflächen von $B_{12}H_{12}^{2-}$ in Ikosaedergeometrie (a,b,c) und Kuboktaedergeometrie (d,e,f). Konturlinien: (a,d) positive (rot durchgezogen) Linien in 0.05 eÅ^{-3} Schritten (b,e) positive (rot durchgezogen) und negative (blau gestrichen) Linien mit den Isowerten 0, ±2·10^n, ±4·10^n, ±8·10^n eÅ^{-5}, n = ±3, ±2, ±1, 0 (c,f) positive (rot durchgezogen) und negative (blau gestrichen) Isokonturlinien mit einer Schrittweite von 0.025 eÅ^{-3}, Nulldurchgangslinien schwarz gepunktet. In allen Abbildungen sind die Atome als ausgefüllte schwarze Kreise, BPs als schwarze, durchgezogene Linien und BCPs sowie RCPs als rote bzw. gelbe Kreise darstellt.

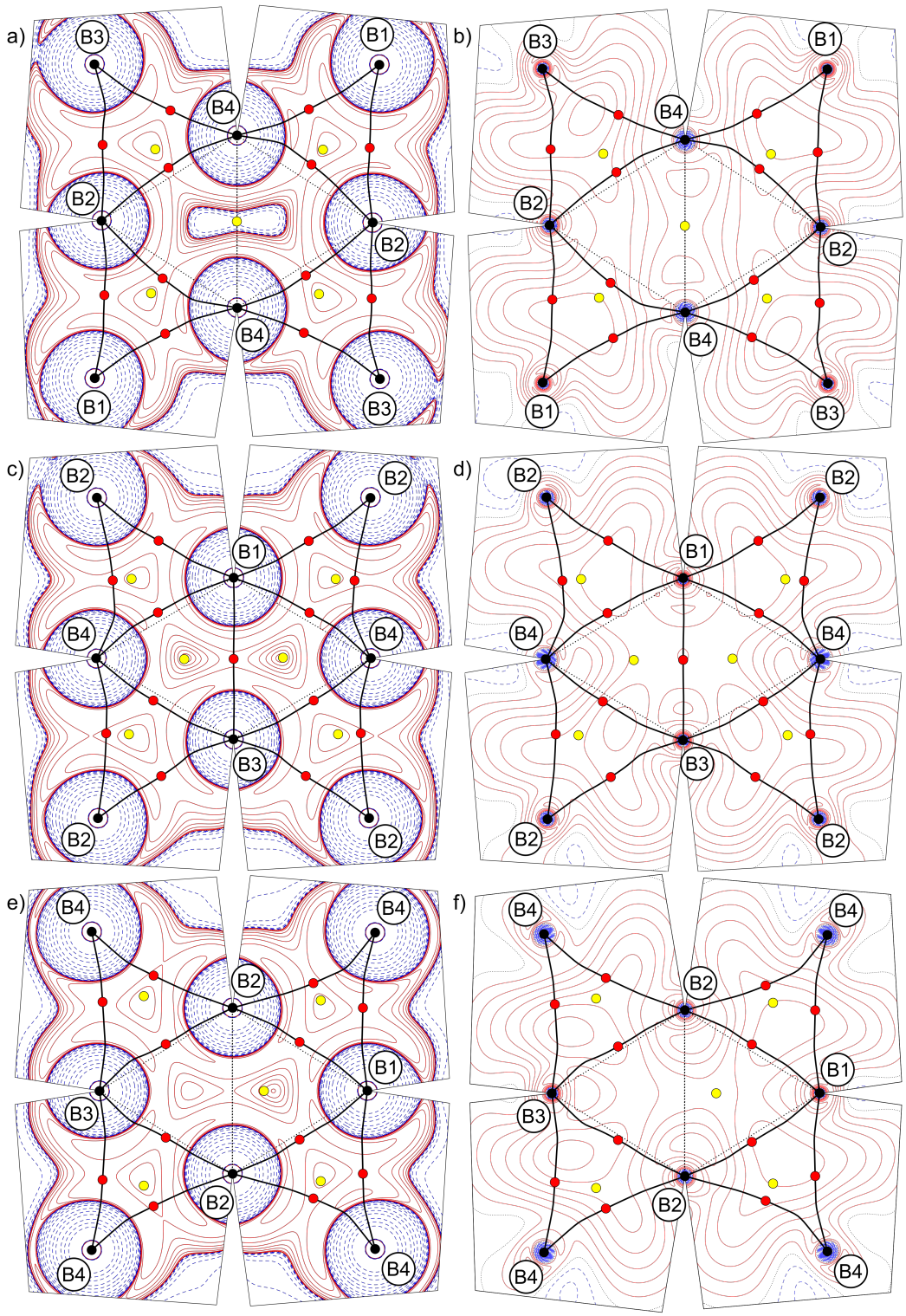


Abbildung 3.15: $L(\mathbf{r})$-Karte (a,c,e) der B_{12}-Ikosaeder in β-SiB_3. Die Dreiecksflächen sind dabei auseinandergefaltet und die Faltkanten sind durch schwarze, gepunktete Linien dargestellt. Positive (rot durchgezogen) und negative (blau gestrichen) Linien sind mit den Isowerten 0, $\pm 2\cdot 10^n$, $\pm 4\cdot 10^n$, $\pm 8\cdot 10^n$ eÅ^{-5}, n = ±3, ±2, ±1, 0 eingezeichnet. (b,d,f) Deformationsdichte $\rho_{def}(\mathbf{r})$ der B_{12}-Ikosaeder. Rote, positive und blaue negative Isokonturlinien sind mit einer Schrittweite von 0.025 eÅ^{-3} dargestellt und die Nulldurchgangslinien sind schwarz gepunktet. In allen Abbildungen sind die Atome als ausgefüllte schwarze Kreise, BPs als schwarze, durchgezogene Linien und BCPs sowie RCPs als rote bzw. gelbe Kreise darstellt.

Die äquivalenten Dreiecksflächen in β-SiB_3 (B1-B2-B4 und B3-B2-B4) haben ebenfalls kurze B-B-Abstände (1.7573(3) – 1.8077(3) Å) mit ausschließlich endozyklischen bzw. konkaven BPs und es finden sich wie im kuboktaedrischen $B_{12}H_{12}^{2-}$ Maxima von $\rho_{def}(\mathbf{r})$ nahe dem Zentrum dieser Flächen, vergleiche Abbildung 3.15b,d,f und Abbildung 3.14c,f. Alle anderen Dreiecke im B_{12}-Ikosaeder in β-SiB_3 besitzen jedoch ausschließlich exozyklische/konvexe oder gerade BPs (B1-B3 in Theorie und Experiment, B4_a-B4_b nur in der Theorie) und keine $\rho_{def}(\mathbf{r})$-Maxima.

Tabelle 3.4: Übersicht der topologischen Dichteparameter der B_{12}-Ikosaeder in β-SiB_3 analog zu Tabelle 3.3. Der Bindungsabstand *d* ist auch bei zwei RCPs angegeben und entspricht dem Abstand der in der 1. Spalte unterstrichenen Atome. Theoriewerte sind in eckigen Klammern spezifiziert.

CP	$\rho(\mathbf{r}_c)$ [eÅ^{-3}]	$L(\mathbf{r}_c)$ [eÅ^{-5}]	ε -	r_1 [Å]	r_2 [Å]	Δd [Å]	$H(\mathbf{r}_c)$ [HaÅ^{-3}]	$\lvert V(\mathbf{r}_c)\rvert/G(\mathbf{r}_c)$ [-]	d [Å]
B4_a-B4_c	1.087	8.801	0.05	0.8587	0.8587	0.000	−1.129	3.201	1.7174(3)
(*exo*)-BCP	[0.995]	[7.888]	[0.00]	[0.8586]	[0.8586]	[0.001]	[−0.678]	[6.408]	
B4_a-B4_b	-	-	-	-	-	-	-	-	1.9327(3)
(*endo*)-BCP	[0.626]	[0.745]	[156.71]	[0.9671]	[0.9671]	[0.005]	[−0.265]	[2.245]	
B1-B2	0.801	2.588	2.60	0.9380	0.8438	0.012	−0.616	2.417	1.7763(3)
BCP	[0.785]	[2.750]	[2.66]	[0.8817]	[0.9033]	[0.014]	[−0.443]	[2.767]	
B1-B3	0.780	1.615	2.85	0.9113	0.9005	0.003	−0.569	2.248	1.8118(4)
BCP	[0.750]	[2.152]	[4.07]	[0.9093]	[0.9030]	[0.001]	[−0.398]	[2.609]	
B1-B4	0.796	2.305	2.32	0.9340	0.8567	0.019	−0.603	2.365	1.7803(3)
BCP	[0.776]	[2.540]	[3.34]	[0.9184]	[0.8685]	[0.011]	[−0.436]	[2.688]	
B3-B2	0.819	2.694	2.91	0.9082	0.8523	0.017	−0.639	2.418	1.7573(3)
BCP	[0.807]	[3.073]	[2.45]	[0.8854]	[0.8779]	[0.011]	[−0.473]	[2.833]	
B3-B4	0.797	2.581	2.08	0.9968	0.7973	0.015	−0.611	2.420	1.7859(3)
BCP	[0.770]	[2.333]	[4.62]	[0.9239]	[0.8742]	[0.020]	[−0.423]	[2.629]	
B2_c-B4_a	0.751	1.639	5.88	0.9470	0.8958	0.059	−0.537	2.272	1.8076(3)
BCP	[0.750]	[2.203]	[4.75]	[0.9437]	[0.8915]	[0.043]	[−0.393]	[2.644]	
B2_c-B4_b	0.756	1.755	4.33	0.9555	0.8497	0.020	−0.545	2.291	1.7931(3)
BCP	[0.766]	[2.465]	[3.94]	[0.9475]	[0.8699]	[0.037]	[−0.418]	[2.704]	
B1-B3-B4	0.721	0.084	-	-	-	-	−0.468	2.013	-
RCP	[0.715]	[0.913]					[−0.304]	[2.266]	
B2-B4-B4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
RCP	[0.626]	[0.723]					[−0.263]	[2.238]	
<u>B4</u>-B2-<u>B4</u>-B2	0.593	−0.452	-	-	-	-	−0.326	1.912	1.9327(3)
RCP	[-]	[-]					[-]	[-]	
B1-B2-B4	0.747	1.099	-	-	-	-	−0.520	2.174	-
RCP	[0.742]	[1.407]					[−0.327]	[2.431]	
B3-B2-B4	0.749	0.920	-	-	-	-	−0.518	2.142	-
RCP	[0.753]	[1.472]					[−0.337]	[2.440]	
<u>B2</u>-B1-<u>B2</u>-B3	0.692	0.391	-	-	-	-	−0.444	2.066	1.8662(3)
RCP	[0.684]	[0.223]					[−0.294]	[2.233]	
B_{12}-Käfig	0.054	−2.368	-	-	-	-	0.049	0.580	-
CCP	[0.111]	[−2.027]					[0.016]	[0.869]	

Die $\rho(\mathbf{r}_c)$-Werte an BCPs der *endo*-B-B-Bindungen liegen sehr eng im Bereich 0.751 – 0.819 [0.750 – 0.807] eÅ^{-3}, wobei $L(\mathbf{r}_c)$ stets positiv ist und den Wertebreich 1.615 – 2.694 [2.152 – 3.073] eÅ^{-5} einnimmt. Die Bindungselliptizitäten von 2.08 – 5.88 [2.45 – 4.75] sind für alle *endo*-B-B-Bindungen entsprechend einer sehr starken

Delokalisation von $\rho(\mathbf{r})$ im Ikosaeder sehr hoch, siehe Tabelle 3.4. Die stets negativen $H(\mathbf{r}_c)$-Werte sowie die $|V(\mathbf{r}_c)|/G(\mathbf{r}_c)$-Werte, die überwiegend größer als 2.0 sind zeigen dasselbe Bild – sowohl an BCPs als auch RCPs. Die Dichteparameter der B-B-BCPs beider $B_{12}H_{12}^{2-}$ Strukturmodelle sind ebenfalls sehr ähnlich zu jenen in β-SiB_3, siehe Abbildung 3.14a,d. Die Betrachtung von $\rho(\mathbf{r}_c)$ und $L(\mathbf{r}_c)$ an den RCPs zeigt jedoch jeweils deutlich höhere Werte für die lokalisierte, kuboktaedrische Geometrie in Übereinstimmung mit der lokal erhöhten Konzentration der ED in diesen B_3-Dreiecken. In den grünen Dreiecken in β-SiB_3 liegen $\rho(\mathbf{r}_c)$ bzw. $L(\mathbf{r}_c)$ der RCPs ebenfalls höher (0.747 – 0.749 [0.742 – 0.753] eÅ^{-3} bzw. 1.639 – 1.755 [2.203 – 2.465] eÅ^{-5}) als in den blauen Dreiecken (0.593 – 0.721 [0.626 – 0.715] eÅ^{-3} bzw. −0.452 – 0.391 [−0.223 – 0.913] eÅ^{-3}).

Im Gegensatz dazu weist die *exo*-(2Z,2e)-B4_a-B4_c-Bindung mit ihrem kürzesten Abstand von 1.7169(3) Å in β-SiB_3 deutliche höhere $\rho(\mathbf{r}_c)$-Werte am BCP von 1.089 [1.000] eÅ^{-3} auf und auch $L(\mathbf{r}_c)$ = 9.074 [7.283] eÅ^{-5} zeigt ein deutlich höheres Maß an ED-Konzentration als in den delokalisierten *endo*-B-B-Bindungen an. Die Bindungselliptizität nahe null (0.05 [0.00]) bestätigt dies ebenfalls. Diese Bindung ist damit ähnlich zu den *exo*-(2Z,2e)-B-B-Bindungen in α-Bor oder *M*B_6-Verbindungen mit kovalent verbundenen B_6-Oktaedern [172,175]. Im Zentrum des Ikosaeders ist ein CCP mit deutlich geringerer ED zu finden, siehe Tabelle 3.4.

Tabelle 3.5: Integrale Eigenschaften der QTAIM-Bassins: Volumen *V*, Population *N*, Ladung *Q*. Die Multiplizität *m* der Atome bezieht sich auf die Formeleinheit Si_4B_{12}. [a] Zur Berechnung der Gesamtelemtronenzahl und Gesamtvolumina wurden die jeweiligen Werte mit *m* multipliziert und dann aufsummiert. [b] numerische Ungenauigkeit bei der Integration in XD2006.

QTAIM-Bassin	*V* (Å^3)	*N* (e)	*Q* (e)	*m*
Si1	11.743 [12.619]	12.692 [12.866]	1.308 [1.134]	2
Si2	14.115 [13.814]	13.172 [13.112]	0.828 [0.888]	2
B1	9.981 [9.604]	5.733 [5.577]	−0.733 [−0.577]	2
B2	10.156 [10.131]	5.467 [5.512]	−0.467 [−0.512]	4
B3	10.677 [10.187]	5.852 [5.612]	−0.852 [−0.612]	2
B4	7.565 [7.682]	4.824 [4.905]	0.176 [0.095]	4
Gesamt[a]	163.837[b] [163.700]	116.060[b] [116.000]	−0.060[b] [0.000]	-
Erwartet[a]	163.700	116.000	0.000	-

Wie bereits in Kapitel 3.3 behandelt können für β-SiB_3 auf Basis der Wade-Regeln von 2*n*+2 Gerüstelektronen (GE) für *closo*-Cluster die Teilladungen der Strukturfragmente gemäß $[Si_4]^{2+}[B_{12}]^{2-}$ zugewiesen werden. Bestimmt man die atomaren Ladungen durch die Integration

der ED in den QTAIM-Bassins, so sind Si1-Atome sind um 0.480 [0.246] e stärker positiv geladen als die Si2-Atome, siehe Tabelle 3.5. Geht man davon aus, dass die bindenden Elektronenpaare der Siliziumatome zu gleichen Teilen zwischen zwei (jeweils 1.000 e) oder drei (jeweils 0.666e) Atomen aufgeteilt werden, dann würde diese Differenz

$$(3 \times 1.000 + 1 \times 0.666) - (2 \times 1.000 + 2 \times 0.666) = 0.333$$

Elektronen entsprechen, was nahe am Mittelwert (0.363 e) aus Experiment und Theorie liegt. Die Ladungen der Si_4-Raute summieren sich zu +4.272 e [+4.044 e] und übersteigen die formale Ladung von +2 e deutlich, wobei entsprechende Werte mit umgekehrtem Vorzeichen für die B_{12}-Ikosaeder erhalten werden. Es ist jedoch bekannt, dass die QTAIM Ladungen[19] im Fall von polar kovalenten Bindungen in der Regel höher liegen als mit anderen Methoden berechnete Ladungen (z.B. Mulliken Ladungen, Ladungen im Rahmen der natürlichen Populationsanalyse (NPA), oder Ladungen auf Basis des atomaren polaren Tensoransatzes) [178,179]. Nur bei rein ionischen Verbindungen können auf Basis der QTAIM Ladungen nahe an den formalen, ionischen Ladungen erhalten werden [177]. Deshalb dürfen die erhaltenen QTAIM-Ladungen hier nicht überinterpretiert werden. Dazu trägt im Fall von β-SiB_3 unter anderem auch die Differenz der Elektronegativitäten bei. Zusätzlich ist die Valenzschale der Siliziumatome aufgrund der zusätzlichen Schale etwas diffuser als für Boratome. Auch wenn der Elektronegativitätsunterschied (B: 2.0, Si: 1.7 nach Allred und Rochow [15]) nicht sehr groß ist, so sind die BCPs und damit auch die ZFS bei Si-B-Bindungen um ca. 0.2 Å in Richtung der Siliziumatome verschoben, wie man zum Beispiel an den Abständen r_1 = 0.7863 [0.8167] Å und r_2 = 1.2231 [1.1908] Å für die Si1-B1-Bindungen erkennen kann, siehe Tabelle 3.3. Fast der gesamte Bereich der lokalen Ladungskonzentration mit $L(\mathbf{r}) > 0$ ist somit hauptsächlich den Boratomen zuzuschreiben und der BCP befindet sich nahe dem Nulldurchgang auf der Seite der Siliziumatome, siehe Abbildung 3.9a,b. Der polar kovalente Charakter der Si-B-Bindungen zeigt sich auch in der Abwesenheit bindender Ladungskonzentrationen in der Valenzschale der Siliziumatome, siehe Abbildung 3.16.

[19] QTAIM-Ladungen sind jedoch im Gegensatz zu anderen Definitionen atomarer Ladungen physikalische Observablen im quantenmechanischen Sinne [176,177].

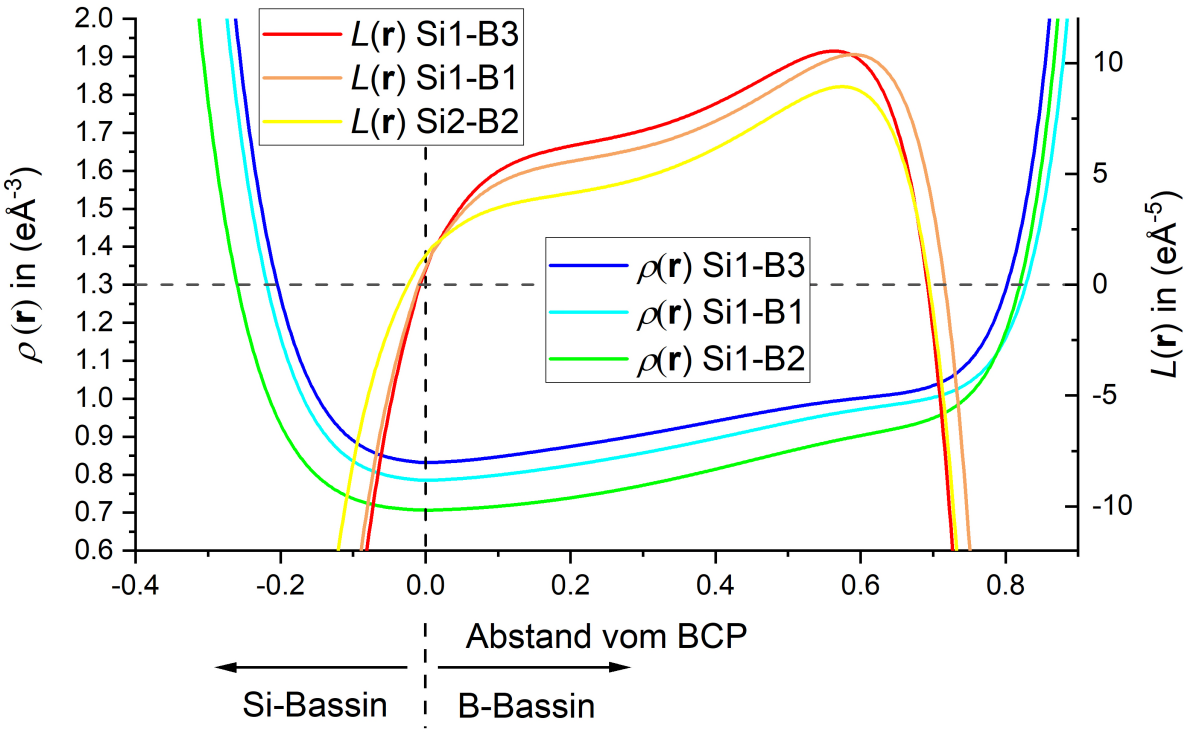


Abbildung 3.16: Experimentelle 1D-Profile von $\rho(\mathbf{r})$ und $L(\mathbf{r})$ der drei Si-B-Bindungen in β-SiB$_3$. Die Position der Siliziumatome befindet sich auf der negativen, die Boratome auf der positiven *x*-Achse.

Da der Ladungstransfer der Si-B-Bindungen bei der Zuweisung von formalen Ladungen vernachlässigt wird und es acht solcher polar kovalenten Si-B-Bindungen pro Si$_4$-Raute gibt, wundert es nicht, dass die QTAIM-Landungen hier deutlich größer als formale Ladungen sind. Zusammenfassend zeigt die QTAIM-Ladung lediglich bezüglich des Vorzeichens den gleichen Trend[20] wie die formale Ladung.

[20] Dass die nicht immer der Fall sein muss, demonstriert das CO-Molekül recht anschaulich [177].

3.4.2 Analyse der Delokalisierungsindizes (DI)

Sowohl die ED an den BCPs als auch die Bindungslängen in der Si_4-Raute zeigen, dass die paarweisen WWn der Mehrzentrenbindung deutlich schwächer als eine klassische (2Z,2e)-Si-Si-Bindung sind und es bietet sich an, dies mit Hilfe von Bindungsordnungen (BOs) zu quantifizieren. Die BOs *n* können bei homoatomaren Bindungen im Allgemeinen als Funktion der ED $\rho(\mathbf{r}_c)$ am BCP bestimmt werden [180].

$$n = e^{A(\rho(\mathbf{r}_c)-B)} \quad (3.1)$$

Durch Verwendung von Referenzsystemen charakteristischer Einfach-, Zweifach- und Dreifachbindungen lassen sich die empirischen Konstanten A und B bestimmen und die daraus resultierende Eichkurve erlaubt die Berechnung einer BO rein auf Basis von $\rho(\mathbf{r}_c)$. Dies funktioniert zwar gut für C-C-Bindungen, scheitert aber für Si-Si-Bindungen, da hier eine Dreifachbindung in Si_2H_2 eine niedrigere ED am BCP aufweist als eine Doppelbindung in Si_2H_4.[21] Dies hängt unmittelbar mit der nicht-planaren bzw. nicht-linearen *trans*-Geometrie der Siliziumderivate von C_2H_4 bzw. C_2H_2 zusammen, welche die Gesamtenergie des Systems minimieren.[22] Laut Malcolm *et al.* schaffen es nur die kleinsten und elektronegativsten Atome der 2. Periode wie Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff vier (Doppelbindung) bzw. sechs (Dreifachbindung) Elektronen entgegen ihrer elektrostatischen Abstoßung und Pauli-Abstoßung im Bindungsbereich zu halten und ein Teil der Bindungselektronen der schwereren Elemente wie z.B. Silizium verbleibt räumlich in nicht-bindenden Bereichen [184].

Ein nützliches Werkzeug, um die BO bzw. Bindungsstärke auch in solch komplizierten Fällen zu analysieren, sind die Delokalisierungsindizes (DI), welche in den letzten Jahren wieder vermehrt an Interesse gewinnen konnten [118]. Während Bindungspfade bei schwachen WWn entweder vorhanden sind oder nicht, so handelt es sich bei den DIs um eine kontinuierliche Größe [114,S. 43].

Im Allgemeinen ist es nicht so einfach, die DIs δ(A,B) mit BOs in Verbindung zu bringen [185]. Werte von δ(A,B) entsprechen nur dann der BO, wenn Coulomb-Korrelationseffekte der Elektronen unterschiedlicher Spins wie zum Beispiel in der Hartree-Fock-Theorie vernachlässigt werden und es sich um unpolare, homoatomare Bindungen handelt [28,118,186]. Als Referenzsysteme sollen hier die Molekülverbindungen Si_2H_6, Si_2H_4 and Si_2H_2 herangezogen werden, für die ein linearer Zusammenhang zwischen der BO und dem DI gefunden wird [181]. Rechnungen auf dem Level DFT-D3(BJ)/PBE/QZ4P liefern hier die Werte

[21] Rechnungen auf dem Level DFT-D3(BJ)/PBE/QZ4P an den Molekülen Si_2H_6, Si_2H_4 und Si_2H_2 ergeben Si-Si-Bindungsabstände von 2.3446, 2.1742 und 2.1065 Å, in sehr guter Übereinstimmung mit Referenz [181] (2.340, 2.169 und 2.108 Å) , und Werte der ED am BCP von 0.616, 0.695, 0.657 $eÅ^{-3}$.

[22] Für die Summenformel Si_2H_2 existiert eine Vielzahl an Isomeren, unter anderen auch einfach (H-) verbrückte und zweifach (H-) verbrückte Spezies, wobei letztere das absolute Energieminimum darstellen. Die nicht-lineare *trans*-Geometrie mit dem kürzesten Si-Si-Abstand aller Isomere liegt etwa 16.3 kcal/mol höher und ist am nächsten mit dem linearen Acetylen verwandt [182]. Für Si_2H_4 stellt die nichtplanare trans-Geometrie das absolute Energieminimum dar, wenn auch nur knapp [183].

δ(Si,Si) = 0.74, 1.41 und 2.09 für Einfach-, Zweifach- und Dreifachbindungen, woraus sich ein empirischer Zusammenhang für die Si-Si-BO ergibt:

$$n = \frac{\delta(\mathrm{Si},\mathrm{Si}') - 0.0664}{0.6743} \quad (3.2)$$

Bei der Si-Si-Einfachbindung in β-SiB_3 ist δ(Si2_a,Si2_b) = 0.72 recht nahe am entsprechenden Wert des Modellsystems Si_2H_6, womit der angenommene Einfachbindungscharakter unterstützt wird.[23] Die DIs in der Si_4-Raute sind mit δ(Si1,Si2) = 0.40 und δ(Si1_a,Si1_b) = 0.61 deutlich niedriger und würden gemäß Gleichung (3.2) eher einer BO von etwa ½ und ¾ entsprechen. Somit ist auch nach der DI-Analyse die Si1_a-Si1_b-Bindung die dominierende Bindung der der Si_4-Raute entsprechend der Beteiligung der Si1-Atome an zwei (3Z,2e)-Bindungen gegenüber einer (3Z,2e)-Bindung für Si2-Atome. Der lange Si2_a-Si2_d-Kontakt weist erwartungsgemäß einen sehr kleinen DI von δ(Si2_a,Si2_d) = 0.02 auf und repräsentiert im Einklang mit der Ladungsdichteanalyse lediglich eine schwache chemische bzw. rein elektrostatische WW.

Tabelle 3.6: Delokalisierungsindizes und Bindungsabstände ausgewählter Atompaare.

A-B	*d* [Å]	δ(A,B)	*A-B*	*d* [Å]	δ(A,B)
Si1-Si1	2.3952(1)	0.61	B1-B2	1.7763(3)	0.56
Si1-Si2	2.59379(9)	0.40	B1-B3	1.8118(4)	0.53
Si2_a-Si2_b	2.3311(1)	0.72	B1-B4	1.7803(3)	0.50
Si2_a-Si2_d	3.9212(1)	0.02	B3-B2	1.7573(3)	0.58
Si1-B1	2.0072(3)	0.73	B3-B4	1.7859(3)	0.49
Si1-B3	1.9734(3)	0.75	B2_c-B4_a	1.8076(3)	0.50
Si2-B2	2.0250(2)	0.75	B2_c-B4_b	1.7931(3)	0.52
B4_a-B4_c	1.7174(3)	0.83	B2-B2	1.8662(3)	0.45
B4_a-B4_b	1.9327(3)	0.38			

Für die stark delokalisierten, *endo*-B-B-WWn in den B_{12}-Ikosaedern reichen die DIs von 0.49 bis 0.58, siehe Tabelle 3.6. Diese Werte sind deutlich kleiner als der entsprechende DI der *exo*-B4-B4-Bindung δ(B4_a,B4_c) = 0.84. Ausnahmen bilden die *endo*-B2-B2- und *endo*-B4_a-B4_b-DIs, die mit 0.45 bzw. 0.38 noch etwas kleiner ausfallen, was aber im Einklang mit der Verzerrung des Ikosaeders und der damit verbundenen B-B-Bindungsverlängerung steht. Die DIs der drei Si-B-Bindungen sind gemäß ihrer Einordnung als (2Z,2e)-Bindungen alle größer als 0.73.

[23] Für eine homopolare Si-Si-Einfachbindung mit ungeladenen Siliziumatomen wie z.B. in α-Silizium ergibt sich mittels periodischer DFT-Rechnungen ein leicht größerer Wert von δ(Si,Si) = 0.84. Die Si-Si-Einfachbindung in β-SiB_3 liegt aufgrund der benachbarten polaren Si-B-Bindungen näher an den oben gewählten, molekularen Modellsystemen, die ebenfalls zusätzliche polare Si-H-Bindungen aufweisen.

3.4.3 Analyse der Topologie des Elektronenlokalisierungsindikators ELI-D

In diesem Abschnitt soll die Partitionierung von $\rho(\mathbf{r})$ basierend auf den Bassins des Elektronenlokalisierungsindikators ELI-D betrachtet werden. Im Gegensatz zur QTAIM-Partitionierung können die Bassins auf Basis der ELI-D (und auch der Elektronenlokalisierungsfunktion ELF [121,187]) nicht nur Atomen, sondern auch chemischen Bindungen oder freien Elektronenpaaren zugeordnet werden [29,188]. Mit dieser topologischen Analyse im Ortsraum kann zum einen die Art der Mehrzentrenbindung gemäß ihrer synaptischen Ordnung näher charakterisiert werden und zum anderen die Anzahl der Elektronen in diesen nicht-klassischen Mehrzentrenbindungen der Si_4-Rauten bestimmt werden [189].

Tabelle 3.7: Liste aller ELI-D-Bassins, ihrer Volumina *V* und ihrer integralen Elektronenanzahl *N*. Die Multiplizität *M* der Bassins bezieht sich auf die Formeleinheit Si_4B_{12}. Bei mehrsynaptischen Bassins, d.h. wenn Bassins an mehr als zwei *core*-Bassins angrenzen, sind die jeweiligen Atome immer dann mit den Hauptbeiträgen unterstrichen, wenn sich deutliche Unterschiede ergeben. Valenzbassins werden mit „*V*“ bezeichnet, *core*-Bassins mit „*C*“. [a] Bei der Berechnung der Gesamtpopulation des Gesamtvolumens wurden die Multiplizitäten miteinbezogen.

ELI-D-Bassins	*V* (Å^3)	*N* (e)	*M*
V(Si1_a,Si1_b,Si2_a)	9.134	2.157	2
V(Si2_a,Si2_b)	7.392	1.928	1
V(Si1,B1)	7.698	2.067	2
V(Si1,B3)	8.197	2.099	2
V(Si2,B2)	8.222	2.004	4
V(<u>B2</u>,<u>B3</u>,<u>B4_a</u>,B4_b)	6.231	2.727	4
V(<u>B1</u>,<u>B2</u>,<u>B4</u>)	5.021	2.388	4
V(B4_a,B4_b)	0.851	0.286	2
V(<u>B1</u>,B4,<u>B3</u>,B4)	2.845	1.242	2
V(B4_a,B4_c)	6.789	2.131	2
C(Si1)	1.070	10.114	2
C(Si2)	1.075	10.114	2
C(B1)	0.257	2.099	2
C(B2)	0.259	2.098	4
C(B3)	0.256	2.100	2
C(B4)	0.259	2.097	4
Gesamt [a]	163.710	116.000	-
Erwartet [a]	163.700	116.000	-

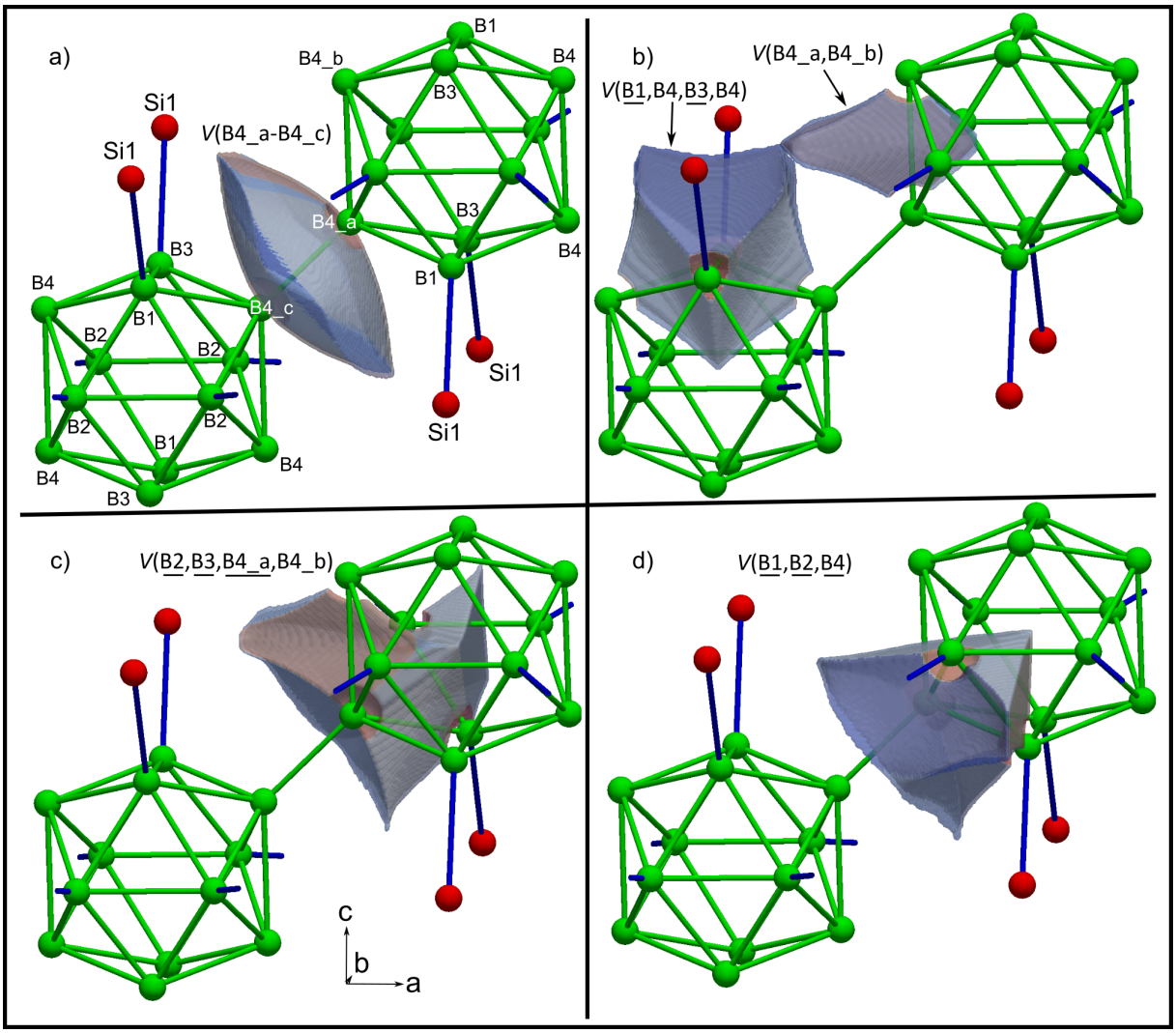


Abbildung 3.17: ELI-D-Bassins der B_{12}-Ikosaeder. Bei den multisynaptischen Bassins sind die Atome mit den größten gemeinsamen Flächen der *core*-Bassins unterstrichen.

Für die folgende Analyse wurden die inneren Bassins der abgeschlossenen Schalen der Siliziumatome zu einem einzigen *core*-Bassin zusammengefasst. Diese *core*-Bassins sind mit 10.1 e für Siliziumatome und 2.1 e für Boratome besetzt und entsprechen damit ungefähr den erwarteten Werten für eine abgeschlossene K+L-Schale (10) bzw. K-Schale (2), siehe auch Tabelle 3.7. In einem idealen Ikosaeder wie zum Beispiel[24] $B_{12}H_{12}^{2-}$ gibt es 30 disynaptische B-B-ELI-D-Bassins entsprechend der Anzahl von Kanten eines Ikosaeders, die mit jeweils ca. 0.8 e besetzt sind. In β-SiB_3 gibt es aufgrund der Verzerrung der Ikosaeder allerdings nur zwölf Bassins und die Besetzungen *N* der Valenzbassins im B_{12}-Ikosaeder variieren stark von 0.286 e bis 2.727 e, wobei die Bassins disynaptisch, trisynaptisch oder tetrasynaptisch sind, siehe Abbildung 3.17. Gemäß der kuboktaedrischen Verzerrung entsprechen die acht Bassins mit

[24] Optimiert mit Gaussian09 und der Level B3LYP/6−311G(2d,2p). Die ELI-D Maxima auf den Ikosaederkanten ($\Upsilon_D(\mathbf{r})$ = 1.547) sind nur minimal höher als im Zentrum der Ikosaeder-Dreiecke ($\Upsilon_D(\mathbf{r})$ = 1.496). In einer früheren Studie auf Basis der ELF ergaben sich zusätzlich zu den 30 Maxima auf den Kanten auch 20 Maxima in den Dreiecken [189,190]. Bernard Silvi schlägt aufgrund der sehr flach ausgeprägten Maxima all dieser Bassins vor, diese zu einem dodekasynaptischen Bassin zusammenzufassen [189].

$N > 2$ e einer Zusammenfassung von jeweils drei dieser Bassins auf den Kanten von $B_{12}H_{12}^{2-}$, in Übereinstimmung mit der Lokalisierung der ED in diesen acht Dreiecken, siehe Kapitel 3.4.1. Der tetrasynaptische Charakter von *V*(B2,B3,B4_a,B4_b) ist in β-SiB_3 nicht sehr stark ausgeprägt, was man an der sehr kleinen gemeinsamen Fläche dieses Bassins mit dem zweiten *C*(B4_b)-Bassin gegenüber den anderen Grenzflächen mit *core*-Bassins erkennen kann, siehe Abbildung 3.17c. Aus diesem Grund entspricht auch das tetrasynaptische Bassin *V*(B1,B4,B3,B4) mit 1.242e einer Kante, siehe Abbildung 3.17b. Das disynaptische Bassin *V*(B4_a,B4_b) mit 0.286e entspricht ebenfalls einer Kante. Ein Bassin *V*(B2,B2) existiert nicht und die ED verteilt sich auf die angrenzenden Bassins, weshalb sich nur 8 × 3 + 2 × 1 + 2 × 1 = 28 der ursprünglich 30 Bassins im idealen Ikosaeder zuordnen lassen.

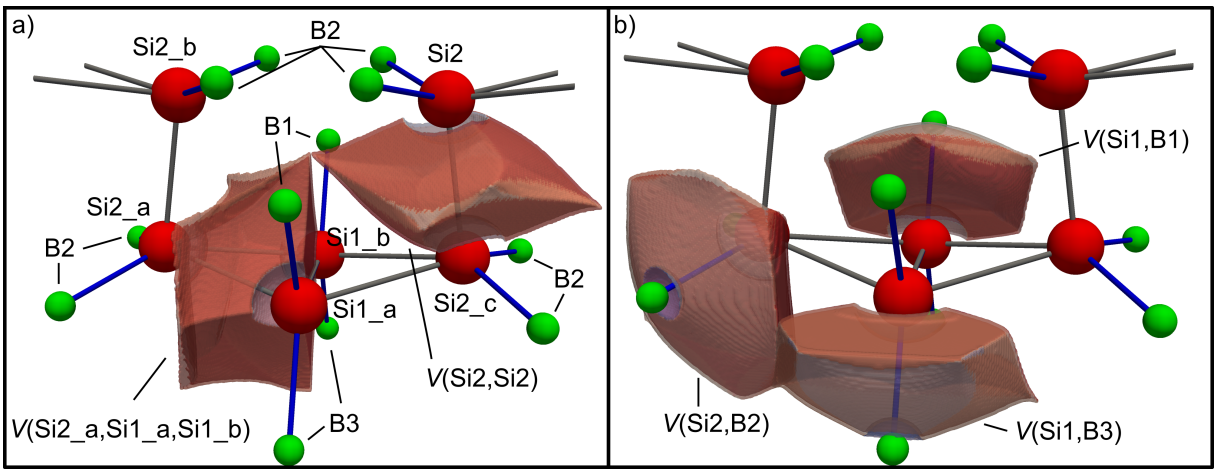


Abbildung 3.18: ELI-D-Bassins der Si_4-Raute und der angrenzenden (2Z,2e)-Si-B-Bindungen.

Im Gegensatz dazu sind die Populationen der drei Si-B-Bassins *V*(Si1,B1), *V*(Si1,B3) und *V*(Si2,B2) sowie *V*(Si2,Si2) und *V*(B4_a,B4_c) laut Tabelle 3.7 mit annähernd zwei Elektronen besetzt und in Abbildung 3.18 bzw. Abbildung 3.17a gezeigt. Um die Polarität der Si-B-Bindungen weiter zu quantifizieren werden nun die ELI-D-Bassins dieser Bindungen auf die atomaren QTAIM-Bassins projiziert. Entsprechend dem Konzept von Raub und Jansen auf Basis der ELF [191] kann die Bindungspolarität

$$p_{X-Y} = \left|\frac{N(V(X,Y)|X) - N(V(X,Y)|Y)}{N(V(X,Y)|X) + N(V(X,Y)|Y)}\right| \cdot 100\% \quad (3.3)$$

eines Valenzbassins zwischen Atom X und Y analog für die ELI-D aus den jeweils resultierenden Subbassins berechnet werden [192]. Dabei entspricht $N(V(X,Y)|X)$ der Anzahl der Elektronen in dem Teil von $V(X,Y)$, der sich mit dem QTAIM-Bassin von Atom X überschneidet. Demzufolge entspricht eine Polarität $p_{X\text{-}Y}$ von 100 % einer rein ionischen Bindung, bei der die gesamte ED einem Atom zugeordnet ist, wohingegen ein Wert von 0 % einer nicht polaren, homoatomaren und kovalenten[25] Bindung entspricht, wie es bei der Si2_a-Si2_b-Bindung auf Grund der Kristallsymmetrie der Fall ist, siehe Tabelle 3.8. Die Polarität der Si-B-Bindungen liegt zwischen 34.7 % und 38.4 % und zwischen 0.359 e und

[25] Bei typischen kovalenten Bindungen sind die Bassins *V*(*X*,*Y*) mit etwa zwei Elektronen besetzt.

0.403 e gehen von den Siliziumatomen auf die Boratome über. Würde man den Ladungstransfer aller klassischen Si-B-Bindungen ignorieren indem man alle Terme

$$\Delta N = \left| \frac{N(\mathrm{V|X}) - N(\mathrm{V|Y})}{2} \right| \quad (3.4)$$

von der QTAIM Ladung gemäß ihrer Multiplizität abzieht, also entsprechend einer homolytischen Aufteilung[26] der Si-B-Bassins an Silizium und Boratome, dann würde die Ladung der Si_4-Raute auf Basis der Ergebnisse der DFT im Vergleich zur QTAIM (+4.044 e) nur +1.128 e betragen.

Tabelle 3.8: Bindungspolaritäten $p_{X\text{-}Y}$ gemäß Gleichung (3.3). *X*, *Y* und *Z* beziehen sich auf die Atome und deren Reihenfolge in der ersten Spalte. Δ*N* entspricht dem Ladungstransfer nach Gleichung (3.4).

Bassin V(*X*,*Y*)	*N*(*V*(*X*,*Y*)|X) (e)	*N*(*V*(*X*,*Y*)|*Y*) (e)	$p_{X\text{-}Y}$ (%)	Δ*N* (e)
V(*Si2_a*,*Si2_b*)	0.964	0.964	0	0.000
V(*B1*,*Si1*)	1.392	0.675	34.7	0.359
V(*B3*,*Si1*)	1.452	0.647	38.4	0.403
V(*B2*,*Si2*)	1.349	0.654	34.7	0.348
V(*X*,*Si2_a*) *X* = Si1_a/Si1_b	0.715	0.726	0.8	0.006

Gemäß der zwei trisynaptischen ELI-D-Bassins können die Si_4-Rauten in zwei Si_3-Dreiecke unterteilt werden, die jeweils von zwei Si1-Atomen und einem Si2-Atom aufgespannt werden und jeweils *N*(*V*(Si1_a,Si1_b,Si2_a)) = 2.157 e enthalten. Dies entspricht in Summe etwa der vier Elektronen, die für die Bindung der Raute durch formales Elektronenzählen abgeschätzt wurden. Projiziert man diese ELI-D-Bassins (Abbildung 3.19b) wiederum auf die entsprechenden QTAIM-Bassins der Siliziumatome (Abbildung 3.19a), so wird deutlich, dass jedes ELI-D-Bassin zu ungefähr gleichen Teilen jeweils zwei Si1-Atomen (2 × 0.715e) und einem Si2-Atom (1 × 0.726e) entsprechend der Subbassinpopulationen zugeordnet werden kann, siehe Abbildung 3.19c. Auf Basis der ELI-D Partitionierung kann die Mehrzentrenbindung entsprechend ihrer Synaptizität somit als zwei (3Z,2e)-Bindungen aufgefasst werden, welche sich zwei Atome (Si1_a,Si1_b) teilen. Die ED jeder (3Z,2e)-Bindungen bzw. jedes trisynaptischen Bassins wird also gleichmäßig an je drei Siliziumatome aufgeteilt, ähnlich der Aufteilung einer homoatomaren und unpolaren (2Z,2e)-Bindung an zwei Atome (z.B. Si2_a,Si2_b). Entsprechend der dominanten Si1_a-Si1_b-WW erhält jedes Si1-Atom zwei Anteile und jedes Si2-Atom nur einen Anteil der zwei (3Z,2e)-Bindungen. Eine Mehrzentrenbindung über 4Z würde einem tetrasynaptischen Bassin mit einer Elektronenpopulation von ca. 4 e entsprechen. Der Wert $\Upsilon_D(\mathbf{r})$ = 1.431 am Sattelpunkt zwischen den beiden Attraktoren ($\Upsilon_D(\mathbf{r})$ = 1.461) deutet auf einen flachen Verlauf von $\Upsilon_D(\mathbf{r})$ zwischen den Attraktoren hin, allerdings sind die trisynaptischen Bassins mit einem Abstand

[26] Diese Methode wurde beispielsweise von Pöttgen *et al.* dazu benutzt, formale Atomladungen der Verbindung Mg_3Ru_2 zuzuweisen [193].

der Attraktoren von 1.857 Å deutlich räumlich getrennt und können somit weiterhin als wohldefinierte, trisynaptische (3Z,2e)-Bassins interpretiert werden.

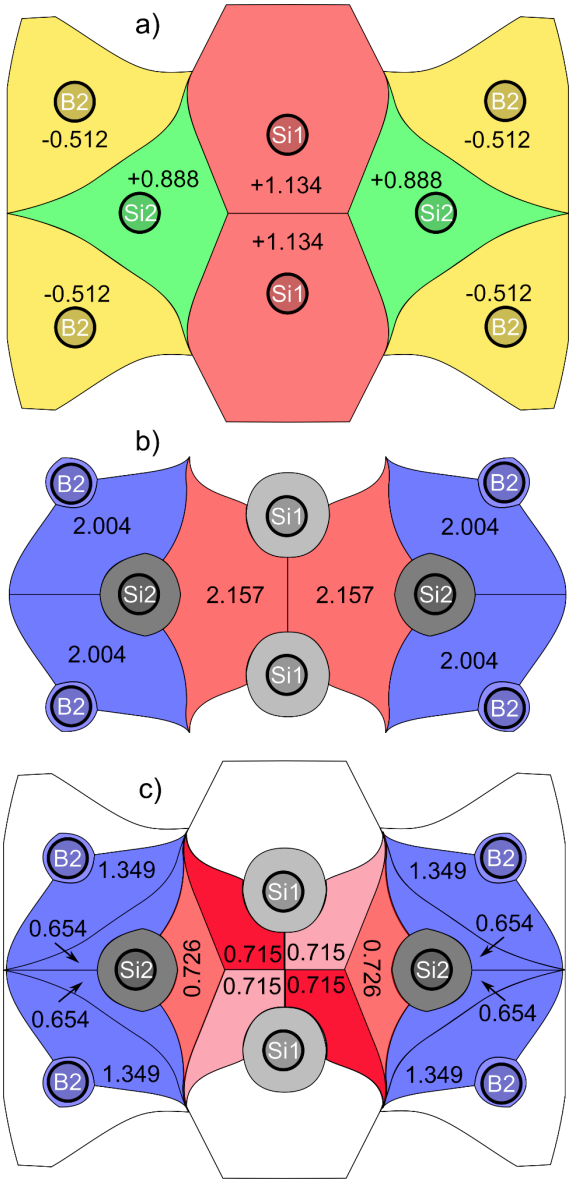


Abbildung 3.19: Projektion der ELI-D-Bassins auf QTAIM-Bassins. Wie in Abbildung 3.9 sind die Projektionen nicht flach, sondern gewinkelt, auf vertikale Faltlinien wird jedoch in dieser Abbildung verzichtet. a) QTAIM-Bassins, die Zahlen entsprechen den QTAIM-Ladungen in Elektronen. b) ELI-D-Bassins mit Gesamtpopulationen *N* der Bassins. c) Projektion der ELI-D-Bassins aus b) auf QTAIM-Bassins aus a).

Geht man noch einen Schritt weiter mit der homolytischen Aufteilung aller Bassins um die Siliziumatome, dann kann über die ELI-D Populationen der Bindungsbassins auch die Anzahl der VE pro Atom ermittelt werden. Es ergeben sich 3.687 e für Si2-Atome und 3.521 e für Si1-Atome. Diese Werte entsprechen in etwa der Forderung von 3.5 e pro Atom durch das einfache Elektronenzählen in Kapitel 3.3.

Delokalisierungsindizes können nicht nur zwischen QTAIM-Bassins, sondern auch zwischen ELI-D-Bassins berechnet werden und ihr Wert gibt an, wie viele Elektronenpaare zwischen

diesen Bassins geteilt werden [123,194]. Durch die zwei trisynaptischen Bassins in der Si_4-Raute in β-SiB_3 sind alle Siliziumatome mit einer tetraedrischen Anordnung von vier ELI-D-Bassins (Abbildung 3.18) mit je ungefähr zwei Elektronen umgeben. Für eine ideale tetraedrische Bindungsumgebung wie z.B. Kohlenstoff in der Diamantstruktur würde man aus Symmetriegründen erwarten, dass die DIs $\delta(V_1, V_2)$ zwischen allen Paaren der ELI-D-Bassins V_i der VEPs den gleichen Wert haben und so den idealen Tetraedercharakter der VEPs anzeigen. Die paarweisen DIs von β-SiB_3 sind in Tabelle 3.9 aufgelistet. Für vier Bassins würde man sechs paarweise Werte erwarten, allerdings reduziert sich dies auf je vier paarweise Werte, da jedes Siliziumatom auf einer Spiegelebene liegt. Für die Si2-Atome, die neben dem trisynaptischen Bassin auch von einem Si-Si und zwei Si-B disynaptischen Bassins umgeben sind, schwanken die DI-Werte eng im Bereich 0.20 – 0.22 und der Tetraedercharakter der VEPs um die Si2-Atome kann also bestätigt werden. Für die Si1-Atome schwanken die DIs ausgenommen $\delta(V$(Si1_a, Si1_b, Si2_a), V(Si1_a, Si1_b, Si2_a)) in ähnlichem Maß (0.17 – 0.20), weisen aber generell geringere Werte als beim Si2-Atom auf, siehe Tabelle 3.9. $\delta(V$(Si1_a, Si1_b, Si2_a), V(Si1_a, Si1_b, Si2_a) = 0.335 hebt sich davon deutlich ab und kann als Maß für die Delokalisation der ED zwischen den trisynaptischen Bassins der Mehrzentrenbindung gesehen werden. Der etwas höhere Wert kann wiederum auf die starke *trans*-annulare Si1_a-Si1_b-WW zurückzugeführt werden, weil dadurch die ED-Beiträge der Bindungen weniger stark separiert sind als es bei zwei klassischen (2Z,2e)-Bassins wie am Si2-Atom der Fall ist. Für einen Vergleich mit anderen Modellsystemen sei an dieser Stelle jedoch auf Kapitel 3.6 verwiesen.

Tabelle 3.9: 2Z-DIs zwischen ELI-D-Bassins, die chemische Bindungen der Siliziumatome in β-SiB_3 beschreiben.

Si2		
V_1	V_2	$\delta(V_1, V_2)$
Si2_a, B2_a	Si2_a, B2_b	0.21
Si2_a, B2	Si2_a, Si2_b	0.20
Si2_a, B2	Si1_a, Si1_b, Si2_a	0.22
Si2_a, Si2_b	Si1_a, Si1_b, Si2_a	0.22

Si1		
V_1	V_2	$\delta(V_1, V_2)$
Si1_a, B3	Si1_a, B1	0.196
Si1_a, B1	Si1_a, Si1_b, Si2_a	0.179
Si1_a, B3	Si1_a, Si1_b, Si2_a	0.171
Si1_a, Si1_b, Si2_a	Si1_a, Si1_b, Si2_c	0.335

3.5 Vergleich mit B_4-Ringsystemen

Heute ist eine Vielzahl an Verbindungen mit Si_4-Ringen bekannt, wobei diese fast immer die elektronische Konfiguration des Cyclobutans (8 Gerüstelektronen(GE), 8 *exo*-Bindungen), Cyclobutens (10 GE, 6 *exo*-Bindungen) oder des aromatischen Cyclobutadiendianions mit 14 (8σ, 6π) GE besitzen, wobei *trans*-annulare Abstände typischerweise größer als 3 Å sind und das Dianion meist in Form von η^4-koordinierten Übergangsmetallkomplexen auftritt.[27] Hier können zum Beispiel die Verbindungen Octamethylcyclotetrasilan [195], Hexakis(t-Butyldimethylsilyl)tetra-silacyclobuten [196] oder das (η^5-Cyclopentadienyl)-(η^4-1,2,3,4-Tetrakis(di-t-Butylmethyl-silyl)tetrasilacyclobutadien)-Kobalt [197] genannt werden, deren Strukturen mit Si-Si-Bindungslängen in Abbildung 3.20a-c gezeigt sind.

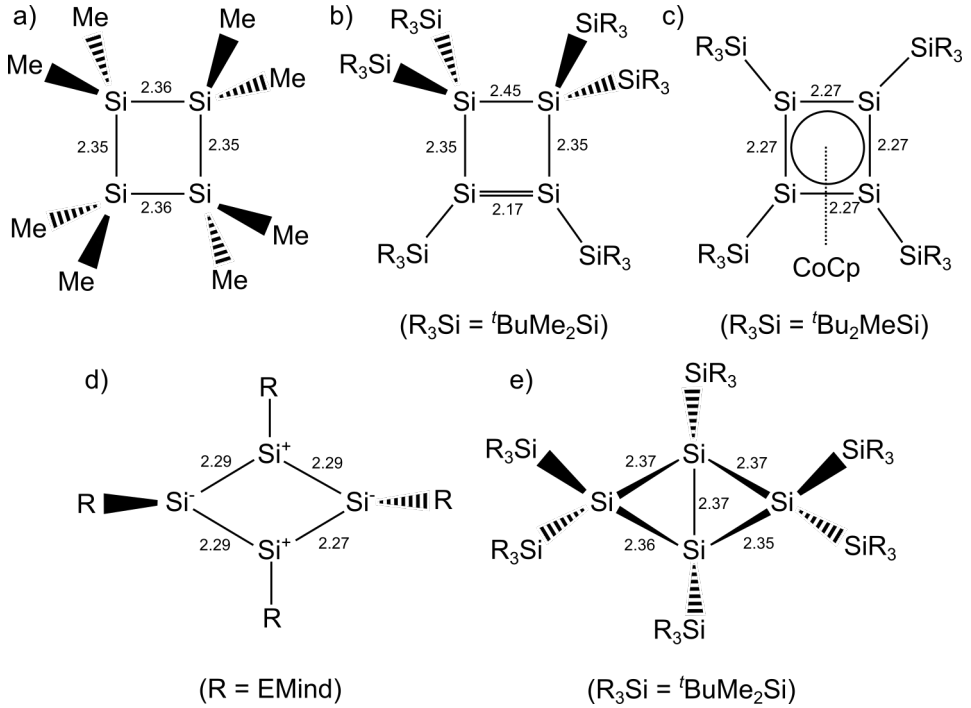


Abbildung 3.20: Verschiedene Strukturen mit Si_4-Ringen. Ausgewählte Abstände in Ångström.

Die siliziumsubstituierten Strukturen des neutralen Cyclobutadiens mit zwölf GE und vier *exo*-Bindungen wie zum Beispiel bei $Si_4(EMind)_4$ (EMind = 1,1,7,7-Tetraethyl-3,3,5,5-tetramethyl-s-hydrindacen-4-yl) zeigen jedoch nicht die erwartete rechteckige Struktur mit alternierenden Doppel- und Einfachbindungen wie im Kohlenstoffvierring, sondern eine rautenförmige Struktur mit polaren annularen Si^+-Si^--Bindungen mit einem großen *trans*-annularen Si^+-Si^+-Abstand von 2.8280(8) Å, siehe Abbildung 3.20d [198]. Verbindungen mit rautenförmigen Si_4-Ringen und *trans*-annularen Abständen kleiner als 3 Å sind in der Regel stark gewinkelt und haben maximal sechs *exo*-Bindungen, wie zum Beispiel bei Bicyclo[1.1.0]tetrasilan mit einem Diederwinkel von 129.25° [199]. Mit zehn GE werden dabei fünf in etwa gleich lange (2Z,2e)-Bindungen aufgebaut und es liegt ein elektronenpräziser Fall vor, siehe Abbildung 3.20e.

[27] Lt. Ergebnisliste einer Suche nach Verbindungen mit Si_4-Ringen in der CSD-Datenbank (v5.40 Update 1).

Weniger GE haben nur die $[Si_4]^{2+}$-Rauten in β-SiB_3, welche zugleich das bislang einzige bekannte elektronendefizitäre Si_4-Ringsystem mit zehn *exo*-Bindungen und lediglich vier GE bzw. zwei Gerüstelektronenpaaren (GEP) darstellt. Während elektronenarme Verbindungen in Si_4-Rauten also recht selten sind, so sind Verbindungen mit B_4-Rauten deutlich häufiger anzutreffen. Daher stellt sich die berechtigte Frage, ob und wie sich die ED-Verteilungen zwischen Bor- und Siliziumringen unterscheiden.

3.5.1 Mehrzentrenbindungen in B_4-Ringen

In einer detaillierten Studie zu elektronendefizitären Bindungen in rautenförmigen Borringen konnten Balakrishnarajan und Hoffmann zeigen, dass B_4-Rauten drei GEPs weniger benötigen als nach den Wade'schen Regeln gefordert [26]. Geht man von $B_nH_n^{2-}$ Clustern wie dem *closo*-System $B_6H_6^{2-}$ (n + 1 = 7 GEP) aus, so ergibt sich durch Entfernen einer Ecke (-BH^{2+}) zunächst das *nido*-System $B_5H_5^{4-}$ (n + 2 = 7 GEP) und nach Entfernen einer zweiten, gegenüberliegenden Ecke (-BH^{2+}) das quadratische *arachno*-System $B_4H_4^{6-}$ (n + 3 = 7 GEP). Rautenförmiges B_4H_4 benötigt jedoch nur n + 0 = 4 GEP. Durch Hinzufügen oder Entfernen von *exo*-Substituenten (hier: Wasserstoffatome) kann die Anzahl an GEP bis auf zwei reduziert werden bzw. auf sechs erhöht werden, siehe Abbildung 3.21 [200].

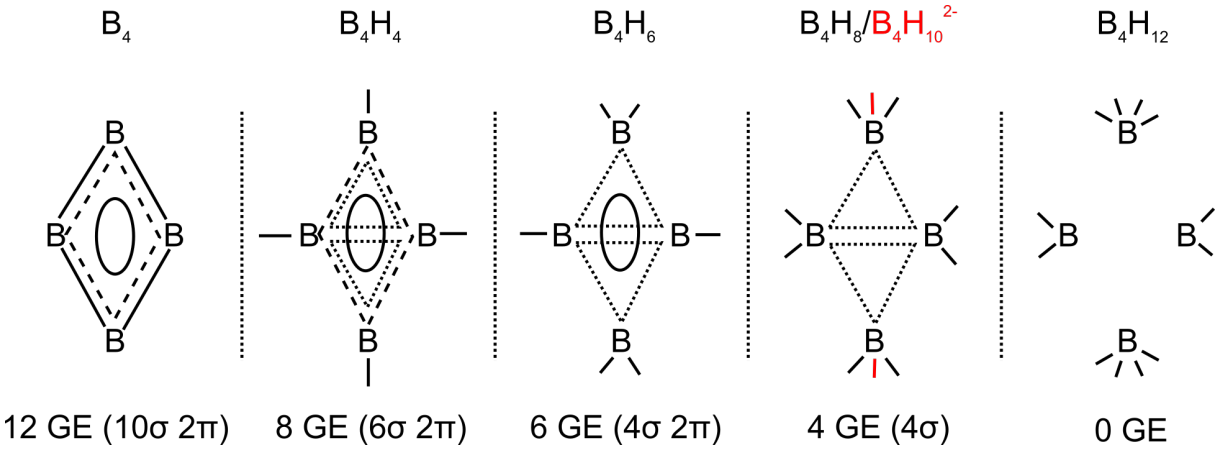
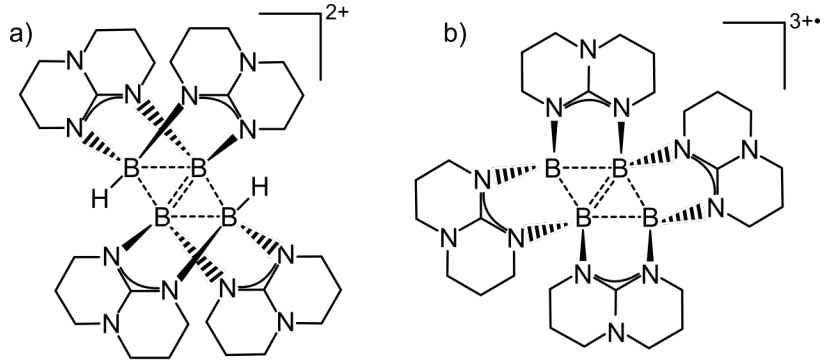


Abbildung 3.21: Zuweisung der GE der Moleküle B_4H_m (m = 0,4,6,8/10,12) in lokalisierte bzw. delokalisierte (nZ,2e)-Bindungen. (2Z,2e)-Bindungen sind durch durchgezogene Linien, (4Z,2e)-σ-Bindungen sind als gestrichene Rauten, (4Z,2e)-π-Bindungen als durchgezogene Ellipsen und (3Z,2e)-σ-Bindungen als gepunktete Dreiecke dargestellt.

Die Interpretation der chemischen Bindungen von B_4-Rauten hängt stark von der Anzahl an GEPs ab [26,200]. Ausgehend vom neutralen B_4-Clustern[28] mit 6 GEPs ergeben sich vier klassische annulare (2Z,2e)-Bindungen sowie zwei (4Z,2e)-Bindungen mit σ- bzw. π-Charakter.

[28] Die Rautenform des ungeladenen B_4 Clusters ist durch eine Jahn-Teller-Verzerrung 2. Ordnung des quadratischen Rings bedingt. Die Energiegewinn durch die Verzerrung ist jedoch relativ gering (8 meV) und der Cluster ist bereits bei moderaten Temperaturen quadratisch [201].

Damit ist das neutrale B_4-Molekül doppelt aromatisch[29] [36,200,207]. In B_4H_4 (4 GEP) reduzieren sich die vier (2Z,2e)-Bindungen in B_4 zu zwei (3Z,2e)-σ-Bindungen, wodurch sich die Rautenstruktur stabilisiert. Die beiden (4Z,2e)-Bindungen mit σ- bzw. π-Charakter bleiben erhalten. Wenn man nun zwei weitere Wasserstoffatome an der langen Diagonale hinzufügt, erhält man das planare[30] Modellsystem B_4H_6. Dabei verschwindet die (4Z,2e)-σ-Bindung (ausgehend von B_4H_4)[31], was mit einer signifikanten Verkürzung dieser Bindung entlang dieser Richtung (kurze Diagonale) aufgrund des antibindenden Charakters dieser Bindung einhergeht [209]. In B_4H_8 bzw. $B_4H_{10}^{2-}$ ist letztendlich keine (4Z,2e)-Bindung mehr vorhanden und die vier Boratome werden nur noch durch zwei (3Z,2e)-σ-Bindungen zusammengehalten. Ohne die π-Bindung ist auch jegliches energetische Bestreben nach Planarität verloren. So haben Balakrishnarajan und Hoffmann zum Beispiel gezeigt, dass die Grundzustandsgeometrie von $B_4H_4F_4$ für das B_4-Fragment einen Diederwinkel von ca. 156° hat. Die Systeme B_4H_x (x = 4,6,8) sind zwar keine Grundzustandsstrukturen, jedoch können sie über geeignete Substituenten stabilisiert werden [208–213]. Als Beispiel für x = 10 und 2 GEPs dient das erst kürzlich untersuchte $[B_4H_2(hpp)_4]^{2+}$ (hpp = 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido-[1,2-a]pyrimidinat), im Folgenden als **3** bezeichnet, siehe Abbildung 3.22a [30]. Auch über eine radikalische Spezies mit fünf GE (Abbildung 3.22b) wurde bereits berichtet [214].



3

Abbildung 3.22: Strukturformeln von a) $[B_4H_2(hpp)_4]^{2+}$ und b) $[B_4(hpp)_4]^{3+\bullet}$

Geht man wie zum Beispiel im hypothetischen B_4H_{12} über zehn *exo*-Bindungen hinaus, so bleiben formal keine Elektronen für den Zusammenhalt des Ringes übrig – die Bindungen können nicht mehr lokalisiert werden und es muss nach Balakrishnarajan und Hoffmann von einer Delokalisierung über das ganze Molekül ausgegangen werden [26]. Experimentell

[29] Nach der Hückel-Regel sind zyklische Ringsysteme immer dann aromatisch bzw. besonders stabil, wenn sich ein delokalisiertes π-Elektronensystem mit 4*n*+2 Elektronen ausbildet. Es hat sich jedoch gezeigt, dass sich diese Regel auch auf σ-artige Elektronendelokalisationen anwenden lässt [202–205]. Entsprechend können (3Z,2e)-B-B-B-Bindungen auch als σ-aromatisch interpretiert werden [204,206].

[30] Zeigen die Wasserstoffatome an den Boratomen der langen Diagonale in B_4H_6 jedoch aus der Zeicheneben heraus, so fällt die (4Z,2e)-π-Bindung weg und die kurze Diagonale wird leicht länger als im B_4H_4. Allerdings ist diese Geometrie um ca. 1.6 eV weniger stabil als das planare B_4H_6, da sich kein stabiles π-Elektronensystem ausbilden kann [200,208].

[31] Im Vergleich zum nackten B_4-Cluster kann man sich die (4Z,2e)-*σ*-Bindung in B_4H_4 aus (bezüglich des Rings) tangential ausgerichteten *p*-Orbitalen (statt radial ausgerichteter *p*-Orbitale in B_4) vorstellen. Dies bedingt den antibindenden Charakter bezüglich *trans*-annularer WWn.

existiert jedoch kein bekanntes Beispiel für eine Verbindung mit B_4-Raute und zwölf exo-Bindungen.

3.5.2 Vergleich mit Mehrzentrenbindungen in $B_4H_{10}^{2-}$ und $[B_4H_2(hpp)_4]^{2+}$

Zum Vergleich der Mehrzentrenbindungen von B_4-Ringen mit denen in β-SiB_3 soll im Folgenden die Topologie der ED des gewinkelten Dianions $B_4H_{10}^{2-}$ (Punktgruppe C_{2v}, **2**) sowie des Dikations $[B_4H_2(hpp)_4]^{2+}$ (Punktgruppe C_{2h}, **3**) mit β-SiB_3 (**1**) verglichen werden, da beide Verbindungen analog zur Situation in β-SiB_3 über vier GE verfügen. Die jeweiligen DFT-optimierten Strukturen dieser molekularen Modellsysteme sind in Abbildung 3.23 gezeigt.[32]

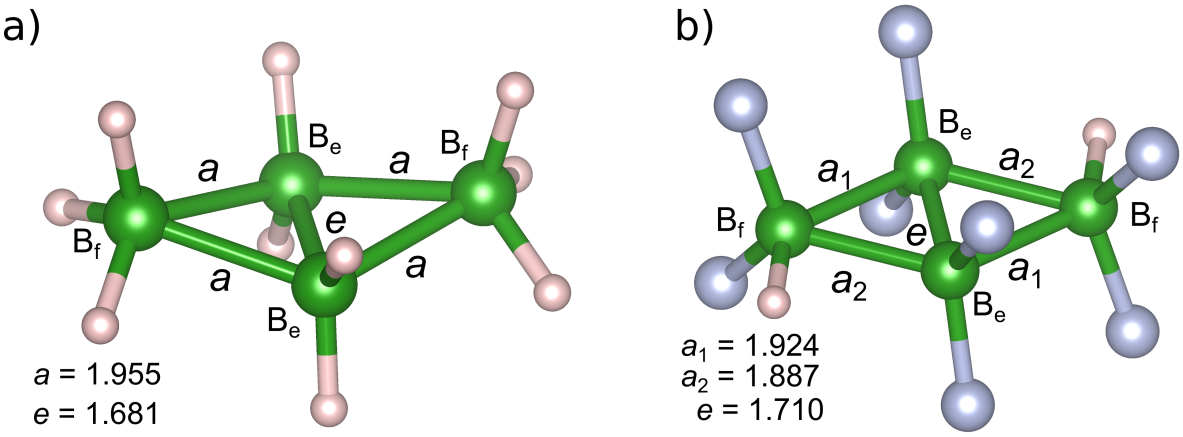


Abbildung 3.23: Kugel-Stab-Modelle von a) $B_4H_{10}^{2-}$ (**2**) und b) $[B_4H_2(hpp)_4]^{2+}$ (**3**). Für **3** sind zur besseren Übersicht jeweils nur die zwei koordinierenden Stickstoffatome (blau) der vier hpp-Fragmente gezeigt.

Wie für die kleineren Atomradien des Bors erwartet, sind die annularen Bindungslängen *a* sowie die *trans*-annularen Bindungslängen *e* in den Rauten von **2** und **3** kürzer als in **1**, aber das Verhältnis *a*/*e* (**2**: 1.16, **3**: 1.13 (a_1) bzw. 1.10 (a_2)) ist etwas größer als für **1** (1.08). Der B_4-Ring in **2** ist mit einem Diederwinkel von 157.17° ähnlich stark gewinkelt wie die Si_4-Ringe in **1** (159.2°), wohingegen der B_4-Ring in **3** planar ist. Im Folgenden sollen die Boratome an den langen Diagonalen *f* mit B_f bezeichnet werden, die Boratome an den kurzen Diagonalen *e* mit B_e.

[32] Beide Strukturen sind Grundzustandsstrukturen, bei **2** hat das HOMO jedoch eine positive Energie. Ursache ist der Selbstwechselwirkungsfehler aufgrund nicht-exakter Austauschfunktionale, der bei Anionen besonders groß ist. Es existieren kontroverse Meinungen, ob eine solche Rechnung als auskonvergiert betrachtet werden kann [215–217]. Da B_4H_8 eine ähnliche Elektronendichteverteilung zeigt und keine negative HOMO-Energie aufweist, soll die Rechnung zu **2** als konvergiert betrachtet werden.

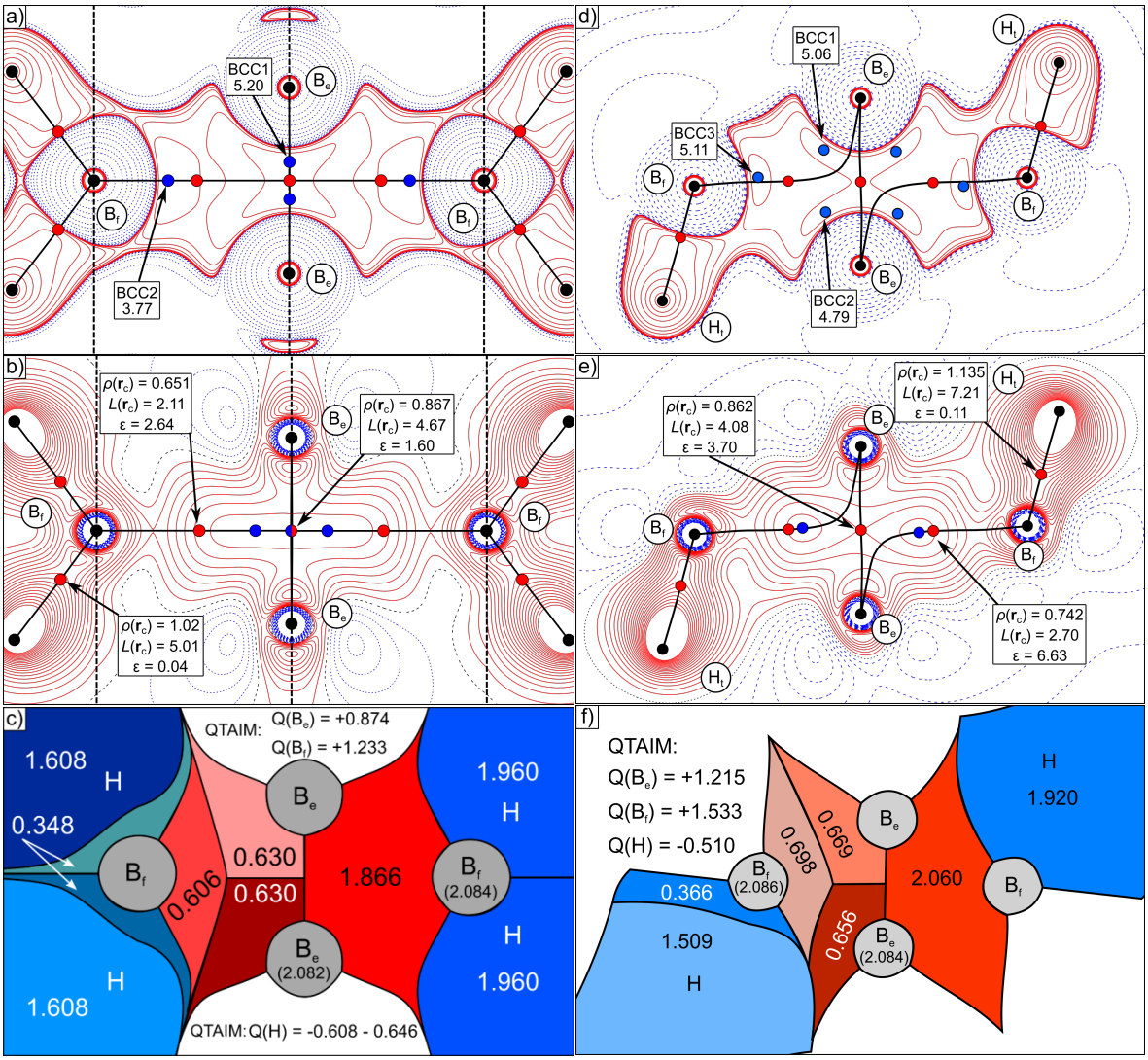


Abbildung 3.24: L(**r**)-Karten von **2** (a) und **3** (d) mit molekularem Graph. Atompositionen sind als ausgefüllte schwarze Kreise, BCPs als rote Kreise, VSCCs als blaue Kreise und BPs als schwarze Linien dargestellt. Positive (rot durchgezogen) und negative (blau gestrichen) Linien sind mit den Isowerten 0, ±2·10^n, ±4·10^n, ±8·10^n eÅ^{-5}, n= ±3, ±2, ±1, 0 eingezeichnet. ρ_{def}(**r**)-Karte von **2** (b) und **3** (e). Rote, positive und blaue, negative Linien sind mit einer Schrittweite von 0.025 eÅ^{-3} dargestellt und die Nulldurchgangslinien sind schwarz gepunktet. Der molekulare Graph mit BPs und BCPs ist aus a) übernommen und die im Text diskutierten lokalen Maxima von ρ_{def}(**r**) sind hier mit blauen Kreisen markiert. c) ELI-D-Bassins in der Ebene sind auf der jeweils rechten Seite des Bildes (bezüglich der B$_e$-B$_e$ Trennlinie) mit eingezeichneten Populationswerten dargestellt. Die Populationswerte sind auf der linken Seite des Bildes entsprechend ihrer Subbassins aufgeteilt. Die Karten für **2** sind ähnlich wie bei **1** in Abbildung 3.8 im Dreidimensionalen nicht planar, sondern als Projektion auf die jeweils durch drei Atome definierten Ebenen gezeichnet.

Während bei **1** jeder annulare Kontakt noch einen eigenen Si1-Si2-BP mit BCP aufweist, die zusammen mit dem zentralen BP insgesamt zwei RCPs einschließen, so sind bei **2** nur mehr T-artige BPs zu finden. Diese BPs verbinden die B$_e$-Atome mit dem B$_e$-B$_e$-BCP und gehen jeweils vom einem BCP in der Nähe des Schwerpunkts der Teildreiecke der Raute aus, siehe Abbildung 3.24a,b. Da die BCPs und RCPs in **1** schon geometrisch nahe nebeneinander liegen, wurde

bereits in Kapitel 3.4.1 vermutet, dass je zwei BCPs und RCPs kurz davor sind, zu einem einzigen BCP zu verschmelzen – was bei **2** (und auch beim isoelektronischen System $Si_4H_{10}^{2+}$ aus Kapitel 3.4.1) der Fall ist. Bei **3** liegt eine ähnliche Situation vor, mit dem Unterschied, dass aufgrund der unterschiedlich langen B_e-B_f-Bindungslängen a_1 und a_2 keine T-artigen BPs gebildet werden, sondern ein stark gekrümmter BP auf der Seite des langen B_e-B_f-Abstands (a_1) verbleibt, wohingegen der dem anderen BP (a = 1.887 Å) zugehörige BCP sich mit dem RCP bereits ausgelöscht hat. Warum der BP der längeren Kante erhalten bleibt, hängt sehr wahrscheinlich mit der Lage des Wasserstoffatoms an B_f und der damit verbundenen Asymmetrie der Ladungsdichteverteilung in der Molekülebene zusammen.

Trotz der unterschiedlichen Topologie des molekularen Graphen für **1** – **3** ist die Lage der BCPs vergleichsweise konsistent. Das Verhältnis von $\rho(\mathbf{r}_c)$ zwischen dem B_e-B_e-BCP und B_e-B_f-BCP ist im Vergleich zu **1** (1.25) bei **2** leicht höher (1.33) und bei **3** leicht niedriger (1.21), was auf eine leicht stärkere bzw. schwächere *trans*-annulare B_e-B_e-WW in **2** respektive **3** hindeutet. Die $\rho(\mathbf{r}_c)$-Werte passen im Übrigen sehr gut zu den Werten von Litters *et al.* [30]. Zwar ist die ED am zugehörigen BCP bei **2** und **3** recht ähnlich (siehe Abbildung 3.24be), ein positiverer Wert von $L(\mathbf{r}_c)$ sowie eine kleinere Elliptizität ε an diesem BCP deuten ebenfalls auf eine stärkere *trans*-annulare WW in **2** hin. Dies geht auch mit der längeren Kantenlänge in **2** (a = 1.955 Å) im Vergleich zu **3** (a_1 = 1.924 Å, a_2 = 1.887 Å) einher, was zu niedrigeren $\rho(\mathbf{r}_c)$-Werten am B_e-B_f-BCP von 0.651 eÅ^{-3} für **2** führt, während der entsprechende Wert 0.719 eÅ^{-3} für **3** deutlich höher liegt. Trotz der unterschiedlichen molekularen Graphen (T-Pfad für **2**, stark gekrümmter BP für **3**) liegen diese beiden Szenarien, wie bereits für das $Si_4H_{10}^{2+}$ Molekül in Kapitel 3.4.1 (Seite 48, Abbildung 3.10) gezeigt, jedoch eng zusammen.

Während die klar ausgeprägten Maxima in $\rho_{def}(\mathbf{r})$ innerhalb der Raute von **1** mit zwei lokalisierten (3Z,2e)-Bindungen assoziiert werden können, ist das Bindungsszenario in **2** und **3** auf Basis der Analyse von $\rho_{def}(\mathbf{r})$ nicht so einfach zu interpretieren, vergleiche Abbildung 3.24b,e. In **3** beträgt das lokale Maximum vom $\rho_{def}(\mathbf{r})$ in den B_f-B_e-B_e-Dreiecken 0.221 eÅ^{-3}, jedoch ist der Sattelpunkt auf dem B_e-B_e-BP mit 0.200 eÅ^{-3} nur unwesentlich kleiner. Für **2** ergibt sich sogar ein drittes Maximum auf dem B_e-B_e-BP anstelle des Sattelpunktes, das vom Wert her identisch mit den anderen Maxima ist (0.192 eÅ^{-3}). Da isolierte Boratome mit nur drei Valenzelektronen eine weniger als halb volle Valenzschale haben, könnte dieses Ergebnis möglicherweise der Wahl der promolekularen Referenz-ED geschuldet sein [104]. Im Vergleich zu **1** sind bei **2** und **3** die $\rho_{def}(\mathbf{r})$-Werte innerhalb der Rauten wie erwartet deutlich höher, da die Atomabstände in der Raute hier deutlich kleiner sind und sich die chemischen Bindungen bei formal gleicher Valenzelektronenzahl auf weniger Raum beschränken.

Im Gegensatz zu $\rho_{def}(\mathbf{r})$ haben die $L(\mathbf{r})$-Karten (Abbildung 3.24a,d) der molekularen Modellsysteme wieder größere Ähnlichkeit mit **1**, denn auch hier sind die entsprechenden Konturwerte innerhalb der Flächen der Rauten und den Valenzbereichen der Boratome in **2** und **3** durchwegs positiv. Das Muster der VSCCs in **2** erinnert an das Muster von **1** (theoretische ED). In **1** sind die BCCs betragsmäßig ungefähr gleich groß, siehe Kapitel 3.4.1. In **2** sind die BCCs entlang der B_e-B_e-Bindung signifikant stärker (5.20 eÅ^{-5}) als die BCCs an den

B_f-Atomen (3.77 eÅ^{-5}), siehe Abbildung 3.24a. Auch diese Tatsache bestärkt die Annahme, dass die *trans*-annulare B_e-B_e-Bindung in den B_4-Rauten in **2** wie in den Si_4-Rauten in **1** die stärkste WW des Ringsystems darstellt. Das Muster der VSCCs in **3** erinnert dagegen an das Muster von **1** bezüglich der experimentellen ED und auch hier sind die Werte der BCCs wieder betragsmäßig ähnlich (4.88 – 5.24 eÅ^{-5}).

Die DIs bzw. deren Verhältnisse führen zu einer ähnlichen Schlussfolgerung einer stärkeren B_e-B_e-WW in **2** und **3** gegenüber **1**. So hat **2** das höchste Verhältnis $\delta(B_e,B_e)/\ \delta(B_e,B_f)$ von 2.00 ($\delta(B_e,B_e)$ = 0.66, $\delta(B_e,B_f)$ = 0.33), gefolgt von **3** mit 1.84 ($\delta(B_e,B_e)$ = 0.57, $\delta(B_e,B_f)$ = 0.31[33]), womit beide Verbindungen über dem Verhältnis von 1.53 in **1** liegen.

Abschließend werden noch die Ergebnisse der ELI-D Partitionierung und Subpartitionierung betrachtet, mit der die nicht-klassische Mehrzentrenbindung in **1** näher untersucht und als zwei (3Z,2e)-Bindungen identifiziert werden konnte, siehe Kapitel 3.4.3. Die entsprechenden Bassins der (3Z,2e)-Bindungen sind mit je 2 × 1.866 e in **2** und 2 × 2.060 e in **3** besetzt, siehe Abbildung 3.24c,f. Die ED ist in diesen Bassins – ähnlich wie in **1** – zu nahezu gleichen Teilen auf die drei jeweiligen Boratome aufgeteilt und die Werte der Bindungspolarität sind sehr nahe am Idealwert für homoatomare Bindungen. Für **1** und **3** ergibt sich jeweils $N(V(\text{Si1_a,Si1_b,Si2_a})|\text{Si2_a}) > N(V(\text{Si1_a,Si1_b,Si2_a})|\text{Si1_a})$ bzw. $N(V(B_f,B_e,B_e)|B_f) > N(V(B_f,B_e,B_e)|B_e)$, für **2** gilt hingegen $N(V(B_f,B_e,B_e)|B_f) < N(V(B_f,B_e,B_e)|B_e)$. Die Werte der Bindungspolarität $p_{X\text{-}Y}$ sind mit 1.94 % für **2** und 2.12 bzw. 3.10 % für **3** aber immer noch sehr gering, wobei bei **3** aufgrund unterschiedlichen B_f-B_e-Bindungslängen zwei leicht unterschiedliche Werte resultieren. Die Ursache der zusätzlichen ca. 0.2 Elektronen in den (3Z,2e)-Bassins von **3** im Vergleich zu **2** ist unklar, so würde man doch auf der einen Seite auf Basis der QTAIM-Ladungen des B_4-Fragments von +5.140e in **3** und +4.214e in **2** das Gegenteil erwarten. Auf der anderen Seite ist der hpp-Ligand ein Elektronendonor und die im Vergleich zu den Boratomen elektronegativeren Wasserstoffatome reduzieren die ED an den Boratomen in **2**. Auch die unterschiedliche (positiv *vs.* negativ) Gesamtladung von **2** vs. **3** könnte dafür verantwortlich sein.

Zusammenfassend sind die Bindungssituation und ED-Verteilung in der rautenförmigen Anordnung von Siliziumatomen in **1** mit derjenigen in den isoelektronischen Borverbindungen **2** und **3** stark verwandt und die Topologie der ED in **2** und **3** reflektiert auch hier die Delokalisation der Mehrzentrenbindung. Kleine Änderungen der Geometrie oder der ED-Verteilung führen zu einem Kontinuum eng verwandter topologischer Szenarien. Dabei dominiert die B_e-B_e-WW in **2**, was durch die Verhältnisse der ED an den BCPs und der DIs wiedergegeben wird. **3** kommt der stärker delokalisierten ED-Verteilung von **1** am nächsten und die Ergebnisse der ELI-D-Partitionierung von **3** (und auch **2**) führen zum selben Bild wie in **1**.

[33] Mittelwert der DIs bzgl. σ_1 bzw. σ_2.

3.6 Ursachen der Nichtplanarität und weitergehende Analysen der Mehrzentrenbindung der Si_4-Rauten

Die ursprüngliche Definition der Mehrzentrenbindung in II-V-Halbleitern wie ZnSb und ZnAs mittels (4Z,4e)-Bindung suggeriert attraktive WW zwischen allen vier Atomen der Raute. Deshalb soll in diesem Kapitel die Natur der Mehrzentrenbindung näher untersucht werden, um festzustellen, ob eine solche WW in β-SiB_3 tatsächlich vorliegt, oder ob die anfangs angenommene und in Kapitel 3.4 erarbeitete Interpretation der Mehrzentrenbindung als zwei (3Z,2e)-Bindungen mit zwei gemeinsamen Atomen bereits ausreichend ist. Dazu werden (*i*) geometrische bzw. energetische Überlegungen, (*ii*) Delokalisierungsindizes über QTAIM-Bassins, (*iii*) der Mehrzentrenindex MCI, (*iv*) Delokalisierungsindizes über ELI-D-Bassins sowie (*v*) lokalisierte Orbitale von geeigneten Modellsystemen betrachtet.

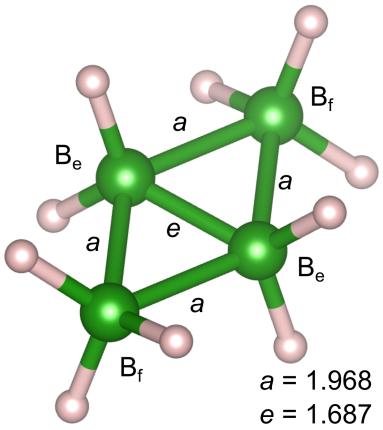


Abbildung 3.25: $B_4H_{10}^{2-}$(**2'**) mit C_s-Symmetrie (Inversionszentrum auf dem Mittelpunkt der B_e-B_e Achse).

Aromatische π-Bindungen bevorzugen eine planare Geometrie der Strukturfragmente, über die sie sich erstrecken, um so den Überlapp der p_z-Orbitale senkrecht zur Molekülebene zu maximieren und die Gesamtenergie zu minimieren. Die Auslenkung der Boratome aus der Molekülebene führt deshalb zu einer Energieerhöhung. Während die Zn_2Sb_2-Rauten in ZnSb (**4**) sowie $[B_4H_2(hpp)_4]^{2+}$ **3** in der Tat planar sind, so sind die Si_4-Rauten in **1** und die B_4-Rauten in **2** leicht gewinkelt (Diederwinkel 159.2° für **1** und 157.2° für **2**). Wenn man jedoch das planare Molekül **2'** mit C_s-Symmetrie (Abbildung 3.25) betrachtet, so ist dieses Molekül um ca. 81 meV oder 1.89 kcal/mol weniger stabil. Ein ähnliches Szenario liegt auch beim (zu **2**) isoelektronischen Siliziumderivat $Si_4H_{10}^{2+}$ vor. Zwar stellt dieses Strukturmodell nicht den Grundzustand[34] dar, jedoch geht auch hier der Energieunterschied in die falsche Richtung, da das planare Molekül um 29 meV (0.68 kcal/mol) weniger stabil ist als die gewinkelte Variante. Diese Analyse suggeriert daher eher eine Abwesenheit von π-artigen WWn über die vier

[34] Das Molekül weist negative Frequenzen nach der Geometrieoptimierung auf und die Wasserstoffatome tendieren dazu in eine verbrückende Stellung überzugehen, wenn man die Symmetrie bricht [26].

Zentren der Si_4-Raute in **1** bzw. der B_4-Raute in **2**. Warum gewinkelte Strukturen jedoch energetisch stabiler sind, ist letztendlich nicht ganz klar [26].

Die DIs zwischen den beiden QTAIM-Bassins der Atome an den langen Diagonalen (Si2_a-Si2_c in **1**) der Raute können ebenfalls als Maß für Elektronendelokalisation über alle vier Zentren gesehen werden, unabhängig davon, ob es sich dabei um eine σ- oder π-artige WW handelt. Ihr Wert entspricht dabei der Anzahl an Elektronenpaaren, die über die beiden QTAIM-Bassins ausgetauscht bzw. geteilt werden. Dies zeigt sich zum Beispiel an den Molekülen B_4H_4 ($\delta(B_f,B_f)$ = 0.503) und B_4H_6 ($\delta(B_f,B_f)$ = 0.125), die respektive als doppelt aromatisch (σ- und π-Aromatizität via (4Z,2e)-Bindungen) bzw. als einfach aromatisch (nur π-Aromatizität via (4Z,2e)-Bindung) angesehen werden können, vergleiche Abbildung 3.21. Als Resultat ist die B_f-B_f-Bindungslänge aufgrund der zweifach aromatischen Stabilisierung in B_4H_4 (2.81 Å) kürzer als in B_4H_6 (3.08 Å). Bei formaler Abwesenheit von aromatischen 4Z-WWn wie in B_4H_8 ist der DI $\delta(B_f,B_f)$ = 0.049 damit ca. zweieinhalbmal kleiner als in B_4H_6, was sich auch in der weiteren Zunahme der B_f-B_f-Bindungslänge auf 3.43 Å in B_4H_8 äußert. Ähnliche Werte von $\delta(B_f,B_f)$ bzw. δ(Si2_a,Si2_c) finden sich auch in **1** (0.052), **2** (0.037) und **3** (0.030). Dies unterstützt die obige Hypothese, dass in **1**-**3** keine signifikanten 4Z-WWn vorliegen und die Systeme auch nicht als einfach bzw. doppelt aromatisch betrachtet werden können. Die DIs von **1**-**3** weisen somit auf eine elektronische Verwandtschaft mit den Systemen B_4H_8 und $B_4H_{10}^{2-}$ hin. Letztere Verbindung ist wiederum isoelektronisch zu $Si_4H_{10}^{2+}$.

Geht man über 2Z-WWn hinaus, so können *n*Z-Mehrzentren-WWn auch mit dem *multi center index* (MCI) analysiert werden. Der MCI gehört zur Familie der *n*Z-Delokalisierungsindizes und erwies sich als sehr zuverlässig, um aromatische (große, positive Werte, attraktive WW) WWn von nicht-aromatischen (kleine Werte, keine WW) und antiaromatischen (negative Werte, abstoßende WW) Fällen zu unterscheiden [218]. Es hat sich jedoch gezeigt, dass eine Unterscheidung zwischen nicht-aromatischen Systemen und antiaromatischen Systemen schwierig ist, da auch manche antiaromatische Systeme kleine, positive MCI-Werte zeigen [218,219]. MCI-Werte sind weiterhin auch abhängig von der Ringgröße, weshalb oft der normalisierte $MCI^{1/n}$ herangezogen wird, wenn verschiedene Ringgrößen verglichen werden [220]. Die Komplexität der Berechnung des MCI skaliert mit der Anzahl der Atome *n* wie *n*!, weshalb für größere Ringsysteme üblicherweise alternative, weniger rechenintensive Indizes für die Quantifizierung der Aromatizität bevorzugt werden [220]. Der MCI ist im Allgemeinen nicht spezifisch bezüglich *σ*-artiger oder *π*-artiger WWn, es existieren jedoch spezifische Varianten, die jedoch die Planarität des Moleküls voraussetzen [221]. Für die folgende Analyse wurden die *n*Z-MCI-Werte mit 10^3 multipliziert und die Atome des 3Z-MCI ergeben sich nach Teilung der Raute an der kurzen *trans*-annularen Diagonale. Die 4Z-MCI für **2** (−6) und **3** (−8) oder auch B_4H_8 (−4) sind klein und negativ im Einklang mit einem nicht-aromatischen Bindungsszenario; eher lässt sich aus diesen Werten eine Tendenz zum Vorliegen von Antiaromatizität[35] ableiten. Moleküle mit 4Z-WWn wie B_4H_4 oder B_4H_6 liefern hier wie

[35] Während delokalisierte Systeme mit 4*n*+2 Elektronen aromatisch sind, so sind delokalisierte Systeme mit 4*n* Elektronen entsprechend antiaromatisch, was mit einer Destabilisierung des Systems einhergeht.

erwartet deutlich größere und positive Werte, siehe Tabelle 3.10. Leider war es aufgrund des Mangels an frei verfügbaren Programmen nicht möglich, den MCI im Festkörper für **1** zu berechnen. Deshalb wurde als Alternative ein Molekül **1'** konstruiert, welches aus dem Si_4-Kern sowie der ersten Koordinationssphäre aus acht Bor- und zwei Siliziumatomen besteht. Die Atome der ersten Koordinationssphäre wurden dabei mit Wasserstoffen in Form von BH_2 und SiH_3-Gruppen abgesättigt. Während die Positionen aller Schweratome gemäß der Geometrie von **1** fixiert ist, sind die Positionen der Wasserstoffatome optimiert.[36] Um sicherzustellen, dass dieses Molekül $[Si_6B_8H_{22}]^{2+}$ **1'** repräsentativ für **1** ist, wurde die Topologie der ED von **1** mit der von **1'** verglichen. In der Tat ist die Dichteverteilung in **1** und **1'** sehr ähnlich. Auch wenn der 4Z-MCI in **1'** leicht positiv ist, so ist er betragsmäßig immer noch sehr klein im Vergleich zu B_4H_6 oder B_4H_4. Die Analyse des 4Z-MCI von $Si_4H_{10}^{2+}$ zeigt ähnliche Werte, vergleiche Tabelle 3.10. Dementsprechend scheint der MCI wenig sensitiv bezüglich des Austauschs von *exo*-Substituenten der Si_4-Raute zu sein.

Im Gegensatz dazu liefert der 3Z-MCI für **2** (151) und **3** (141) große, positive Werte, die eine attraktive WW in den zwei Teildreiecken der Raute aufzeigen, siehe Tabelle 3.10. Dies steht im Einklang mit einer chemischen Bindung über zwei (3Z,2e)-Bindungen. Im Vergleich dazu ist der 3Z-MCI bei Si_4-Molekülen wie **1'** (140) oder $Si_4H_{10}^{2+}$ (137) von ähnlicher Größe und der Wert für **1** sollte dementsprechend im Festkörper auf ähnlichem Niveau liegen.

Tabelle 3.10: 3Z-MCI- und 4Z-MCI-Werte verschiedener Modellsysteme.

System	4Z-MCI × 10^3	3Z-MCI × 10^3
B_4H_4	143	209
B_4H_6	72	292
B_4H_8	−4	188
$[Si_6B_8H_{22}]^{2+}$ (**1'**)	6	140
$B_4H_{10}^{2-}$ (**2**)	−6	151
$[B_4H_2(hpp)_4]^{2+}$ (**3**)	−8	141
$Si_4H_{10}^{2+}$	12	137

Insgesamt kann also durch die Analyse des 4Z-MCI in **1** – **3** und ähnlichen Modellsystemen mit vier GE keine signifikante Delokalisation über vier Zentren nachgewiesen werden. Stattdessen zeigt der 3Z-MCI eine *σ*-aromatische WW über die jeweiligen Teildreiecke der Rautenstruktur an. Demzufolge können **1** – **3** analog zum Li_4-Cluster[37] als gesamtheitlich antiaromatische Systeme mit lokalen, *σ*-aromatischen Inseln interpretiert werden [36].

Im nächsten Schritt sollen nun die DIs zwischen den trisynaptischen ELI-D-Bassins wiederaufgegriffen werden, die für **1** bereits in Kapitel 3.4.3 berechnet wurden. Solche DIs $\delta(V_1,V_2)$ – wie der DI zwischen den QTAIM-Atomen an der langen Rautendiagonale – können

[36] Eine freie Optimierung des Moleküls stellt keine Grundzustandsstruktur dar.

[37] Die Topologie der ED des Li_4-Clusters wurde z.B. von Gatti *et al.* untersucht. Da sich hier NNAs zwischen jeweils drei Lithiumatomen ergeben [222], ist eine Interpretation des MCI auf Basis der QTAIM-Bassins schwierig.

ebenfalls als Maß für 4Z-WW gesehen werden. Die Vergleichswerte für die Referenzsysteme[38] B_4H_4, B_4H_6 und B_4H_8 sind in Tabelle 3.11 gezeigt. So liegt $\delta(V_1,V_2)$ für die zwei (3Z,2e)-Bindungen mit zwei gemeinsamen Atomen in B_4H_8 bei 0.319, was einem Austausch von 0.638 e zwischen den beiden Bassins entspricht. Auch die 10-fach koordinierten Referenzsysteme **2** und **3** mit B_4-Rauten liegen mit $\delta(V_1,V_2)$ = 0.325 und $\delta(V_1,V_2)$ = 0.335 auf ähnlichem Niveau. Kommt eine (4Z,2e)-π-Bindung hinzu, so steigt $\delta(V_1,V_2)$ wie beispielsweise in B_4H_6 rapide auf 0.807 an und nimmt sogar noch weiter bis auf 1.238 zu, wenn auch noch eine *σ*-artige (4Z,2e)-WW wie in B_4H_4 hinzukommt. Der Wert von $\delta(V_1,V_2)$ für **1** liegt hingegen bei 0.335 und ist damit im Einklang mit den Systemen mit zwei (3Z,2e)-Bindungen. Offenbar schwankt der Wert für zwei (3Z,2e)-Bindungen mit zwei gemeinsamen Atomen um 0.33 und signifikante 4Z-WWn liegen nach dieser Analyse nicht vor.

Tabelle 3.11: DIs zwischen den trisynaptischen ELI-D-Bassins bei Verbindungen mit Rautenstruktur.

System	$\delta(V_1,V_2)$
B_4H_4	1.238
B_4H_6	0.807
B_4H_8	0.319
β-SiB_3 (**1**)	0.335
$[Si_6B_8H_{22}]^{2+}$ (**1'**)	0.317
$B_4H_{10}^{2-}$ (**2**)	0.325
$[B_4H_2(hpp)_4]^{2+}$ (**3**)	0.335

Die in den molekularen DFT-Rechnungen zur Beschreibung der Wellenfunktion verwendeten kanonischen Molekülorbitale (CMO) sind per Definition meist über das gesamte Molekül delokalisiert. Die Analyse der individuellen CMOs von **1'** erschwert sich dadurch erheblich, da relativ viele CMOs zur Beschreibung der ED der Mehrzentrenbindung in den Si_4- bzw. B_4-Rauten beitragen. Entsprechende CMOs, die sich mit den partiellen MOs aus Kapitel 3.3 identifizieren lassen zeigen dabei jedoch erwartungsgemäß die größten Beiträge. Die einfache Vorstellung einer chemischen Bindung durch ein lokalisiertes gemeinsames Elektronenpaar

[38] Für B_4H_8 ergeben sich analog zu **2** zwei trisynaptische ELI-D-Bassins, die mit je 1.877 e besetzt sind und deren Attraktoren ($\Upsilon_D(\mathbf{r})$ = 1.943) in etwa auf den Schwerpunkten der beiden B_3-Ringe liegen. Im Rautenzentrum gilt $\Upsilon_D(\mathbf{r})$ = 1.515. B_4H_6 hat ebenso zwei trisynaptische Bassins, die jedoch mit je 2.849 e besetzt sind. Offenbar dominiert hier weiterhin der 3Z-Charakter und die (4Z,2e)-π-Bindung teilt sich auf beide Bassins auf. Die ELI-D-Werte zwischen dem Attraktor ($\Upsilon_D(\mathbf{r})$ = 1.642, Lage in der Nähe der Schwerpunkte der B_3-Ringe) und dem Rautenzentrum ($\Upsilon_D(\mathbf{r})$ = 1.306) sind auch hier wohl separiert. In B_4H_4 ist die *trans*-annulare WW geschwächt, was mit einem Verschwinden des entsprechenden BPs einhergeht. Die ELI-D Partitionierung ergibt hier vier disynaptische Bassins mit je 1.929 e, deren Attraktoren ($\Upsilon_D(\mathbf{r})$ = 1.699) zwischen je zwei Boratomen etwas außerhalb der Raute liegen. Die annularen Bindungen dominieren hier also, was auch der niedrigere $\Upsilon_D(\mathbf{r})$-Wert (1.262) im Rautenzentrum zeigt. Zur Bestimmung von $\delta(V_1,V_2)$ wurden je zwei dieser Bassins vereinigt, sodass sich zwei trisynaptische Bassins ergeben, deren Lage kompatibel mit den restlichen Verbindungen ist.

kann durch die unitäre Transformation der CMOs in lokalisierte MOs (LMO[39]) erreicht werden. Es gibt aber auch Fälle[40] bei denen eine Lokalisierung ohne Resonanzstrukturformeln über drei Zentren hinausgehen, wobei sich mit zunehmender Anzahl an Zentren, die LMOs immer mehr der Gestalt der CMOs annähern [36].

Im Folgenden wird von der Analyse der CMOs abgesehen und stattdessen LMOs betrachtet. Eines der wichtigsten Konzepte der Bindungsanalyse durch Lokalisierung der chemischen Bindungen sind die *natural bonding orbitals* (NBO) nach Weinhold [32–35], die es erlauben die Lewis-Struktur der Bindungen (mit bis zu drei Zentren[41]) aus der CMO-Beschreibung zu rekonstruieren. Das NBO-Bild stellt einen Weg der Zerlegung der Wellenfunktion dar, der möglichst nahe an der natürlichen Lewis-Struktur angelehnt ist. NBOs werden aus *natural atomic orbitals* (NAO) gebildet, die eine vollständige und orthonormale Basis bilden und im Gegensatz zu AOs die Wellenfunktion in einer kompakten „minimalen" Weise beschreiben [35]. NBOs sind durch ihre Koeffizienten und Hybrid-Kompositionen aus den NAOs mathematisch so konstruiert, dass sie einen möglichst hohen Anteil der ED beschreiben [35]. Dieser Lewis-Anteil wird üblicherweise in %-ρL angegeben und übersteigt für einfache Moleküle oft die 99 % Marke. Das lokale Gegenstück sind die Besetzungszahlen bzw. *occupation numbers* (ON) der NBOs, die im idealen Fall zwei Elektronen je NBO betragen.

Der *adaptive natural density partitioning* (AdNDP) Algorithmus kann als eine Erweiterung bzw. Generalisierung der NBO-Methode angesehen werden, da er auf der NBO-Methode beruht und dieselbe NAO-Basis verwendet [36–38]. Für $n \leq 3$ Zentren liefert die AdNDP-Methode Ergebnisse, die mit der NBO-Methode im Einklang stehen. Im Extremfall der Delokalisation über alle Atomzentren entspricht die AdNDP-Zerlegung wieder den delokalisierten CMOs. So gesehen erlaubt die AdNDP-Methode lokalisierte und delokalisierte Bindungen gleichzeitig zu beschreiben, indem auch (*n*Z,2e)-Bindungen ($n \geq 3$) unter Beibehaltung der Molekülsymmetrie konstruiert werden können. So werden z.B. Resonanzstrukturen wie bei der NBO-Methode im Fall von Benzol elegant vermieden. Im Gegensatz zur NBO-Methode lässt der AdNDP-Algorithmus auch überlappende (nicht orthogonale) Beiträge zum selben

[39] Die Lokalisierung der Elektronenpaare in LMOs erfolgt auf Basis unitärer Transformationen von kanonischen Molekülorbitalen (CMO) unter bestimmten Lokalisierungsvorschriften wie zum Beispiel jene von Pipek-Mezey, Boys-Foster oder Edmiston-Rüdenberg [223–225]. Dabei bleibt die totale ED unverändert. Aus den daraus resultierenden LMOs lassen sich zwar anschauliche Valenzstrichformeln konstruieren, allerdings sind LMOs nun keine Eigenfunktionen des Hamilton-Operators und lassen u.a. keine Aussagen über den Entartungsgrad bzw. die Orbitalenergien der Wellenfunktion zu. Beide Methoden haben eine wichtige Rolle bei der Entwicklung von Bindungsmodellen gespielt. Einerseits kann die Analyse der CMOs bei großen Molekülen recht kompliziert werden, andererseits ist eine strikte Lokalisierung auf maximal zwei oder drei Zentren nicht immer möglich. Daher muss gegebenenfalls ein Kompromiss gefunden werden, bei dem chemische Bindungen teilweise lokalisiert und teilweise delokalisiert betrachtet werden müssen [226].

[40] Die Lokalisierung der π-Ringbindung in Benzol auf weniger als 6 Zentren kann nur schwerlich mit der Gleichheit aller C-C-Bindungslängen in Übereinstimmung gebracht werden. Auch ist es bei *nido*-B_5H_9 selbst mit 3-Zentrenbindungen nicht möglich die Bindungsverhältnisse ohne Resonanzstrukturen zu beschreiben [19,150]. Bei unverzerrten, idealen Ikosaedern (z.B. $B_{12}H_{12}^{2-}$) lassen sich die kanonischen MOs nicht auf weniger als 12 Zentren lokalisieren.

[41] Ab Version 7 sind gemäß Handbuch auch *n*Z-Bindungen mit $n > 3$ erlaubt, allerdings stand diese Version für diese Arbeit nicht zur Verfügung.

Orbital zu. Weiterhin verläuft die Orbitalsuche bzw. die Depopulation der Dichtematrix beim AdNDP (abgesehen von den *core*-Schalen, die automatisch aus der Dichtematrix entfernt werden) vollständig manuell ab. Deshalb können sich für dasselbe Molekül auch unterschiedliche Resultate ergeben. Dieser vermeintliche Nachteil wird in dieser Arbeit jedoch explizit ausgenutzt, um nach der Lokalisierung der (2Z,2e)-Bindungen explizit entweder nach (3Z,2e)-Bindungen oder (4Z,2e)-Bindungen zu suchen. Dabei können sowohl die ONs als auch die mit dem jeweiligen Orbital assoziierten Stabilisierungsenergien oder Orbitalenergien als Kriterium verwendet werden, um eine Aussage darüber zu treffen, welches Bindungsmodell favorisiert werden soll [227]. Zwar ist es technisch möglich, die AdNDP/NBO-Analyse auch im Festkörper durchzuführen[42], allerdings ist dies mit dem in dieser Arbeit verwendeten DFT-Code (ELK) derzeit noch nicht möglich. Da das Modellsystem $[Si_6B_8H_{22}]^{2+}$ (**1'**) bereits für vorhergehende Analysen verwendet wurde und eine sehr gute Übereinstimmung mit **1** bezüglich der Topologie der ED zeigt, soll es hier ebenfalls als molekulares Modellsystem für **1** dienen. Im Folgenden werden die NBO ONs mit eckigen Klammern angegeben.

Zunächst einmal können allen (2Z,2e)-Bindungen lokalisierte Orbitale mit ONs von 1.909 – 1.963 e [1.884 – 1.953 e] zugewiesen werden, die sehr nahe an der optimalen Besetzung liegen, siehe Abbildung 3.26. Während sich die ONs der NBO- und AdNDP-Methode für die Si-B-Bindungen kaum unterscheiden, ist bei der *exo*-Si-Si-Bindung der Unterschied etwas größer (1.909 e *vs.* [1.884 e]). Hier ist der AdNDP-Algorithmus offenbar flexibler und erlaubt es mehr ED den bindenden Hybridorbitalen zuordnen, wobei die zusätzliche ED insbesondere aus nicht-orthogonalen Anteilen der NAOs stammt. Die übrigen B-H- und Si-H-Orbitale sollen hier nicht weiter diskutiert werden.

Beschränkt man sich bei der Si_4-Raute nun auf eine Lokalisation zwischen zwei Zentren, so werden Si-Si-Bindungen mit einer ON von ca. [1.6 e] und freie Elektronenpaare (LP) mit einer ON von ca. [0.6 e] gefunden, was ein Hinweis dafür ist, dass die elektronische Struktur delokalisiert vorliegt und zur Beschreibung lokalisierte Zweizentrenbindungen unzureichend sind. Weitet man die Suche nach lokalisierten Orbitalen auf drei atomare Zentren aus, so werden zwei (3Z,2e)-Bindungen gefunden, die mit 1.938e [1.882e] ebenfalls nahezu ideale ONs aufweisen. Die einzelnen Beiträge der *natural hybrid orbitals* (NHO) der Siliziumatome aus der NBO-Analyse betragen hierbei 2 × 32.2 % (Si1) und 1 × 35.6 % (Si2) und liegen nahe an den 33.3 % für eine ideale (3Z,2e)-Bindung mit dreizähliger Symmetrie. Insgesamt werden so 97.282 %-ρL [98.342 %-ρL] der Elektronen lokalisierten Orbitalen zugewiesen, wobei beim AdNDP-Prozentsatz die *core*-Elektronen nicht berücksichtigt sind und ein direkter Vergleich nur mit Einschränkungen möglich ist. Insgesamt können 1.994 [2.387] e keinen[43] lokalisierten Orbitalen zugewiesen werden können. Davon lassen sich 0.840 [0.771] e als Residuen auf den

[42] Bei der SSAdNDP-Analyse (Solid State AdNDP) wird die ED, die im VASP-Code durch ebene Wellen beschrieben werden, auf einen atomaren Basissatz projiziert aus dem die NAOs konstruiert werden [228]. Für ELK steht derzeit kein Interface bereit.

[43] Von den 2.387 e der NBO-Analyse entfallen 2.190 e auf antibindende NBOs und 0.197 e auf sog. Rydberg NBOs, wobei letztere die 1Z-Anteile der Wellenfunktion beschreiben, die nicht durch die minimale NAO-Basis beschrieben werden können [34].

Siliziumatomen der Si_4-Raute in der AdNDP-Analyse bzw. in antibindenden NBOs wiederfinden. Die berechneten Stabilisierungsenergien der 3Z-Orbitale liegen betragsmäßig mit −21.49 [19.63] eV leicht über den Orbitalen der *exo*-Si-Si-Bindungen (−19.33 [−18.03] eV) oder Si-B-Bindungen (−19.70 – −20.64 [−18.85 – −19.96] eV). Betrachtet man jedoch die Stabilisierungsenergien pro Atom, so sieht man die reduzierte Stabilität von Mehrzentrenbindungen gegenüber klassischen (2Z,2e)-Bindungen, was auch ursächlich für die erhöhten Bindungslängen beim Vorliegen einer Mehrzentrenbindung ist.

Überspringt man bei der AdNDP-Analyse nun die Suche nach 3Z-Bindungen und sucht direkt nach 4Z-Bindungen, so finden sich Orbitale, die man sich als symmetrische und antisymmetrische Linearkombinationen der 3Z-Orbitale vorstellen kann und stark an die partiellen MOs aus Kapitel 3.3 erinnern, siehe Abbildung 3.26. Bezüglich der Summe der ONs gibt es keinerlei Unterschied zur Beschreibung mit 3Z-Orbitalen. Betrachtet man jedoch die Orbitalenergien, so ist mit dem symmetrischen 4Z-Orbital eine Energie von −23.00 eV und mit dem antisymmetrischen 4Z-Orbital, wie durch die zusätzliche Knotenfläche erwartet, eine geringere Energie von −17.71 eV assoziiert. Im Mittelwert ergibt dies eine Energie von −20.36 eV pro 4Z-Orbital, welche betragsmäßig etwas geringer als die Stabilisierungsenergien der 3Z-Orbitale ist (−21.49 eV). Insgesamt gibt es also für **1'** (und damit auch **1**) auf Basis der NBO/AdNDP-Analyse keinen Grund eine 4Z-Beschreibung zu favorisieren und die Interpretation über zwei (3Z,2e)-Bindungen mit zwei gemeinsamen Atomen erweist sich als einfachstes und plausibelstes Modell.

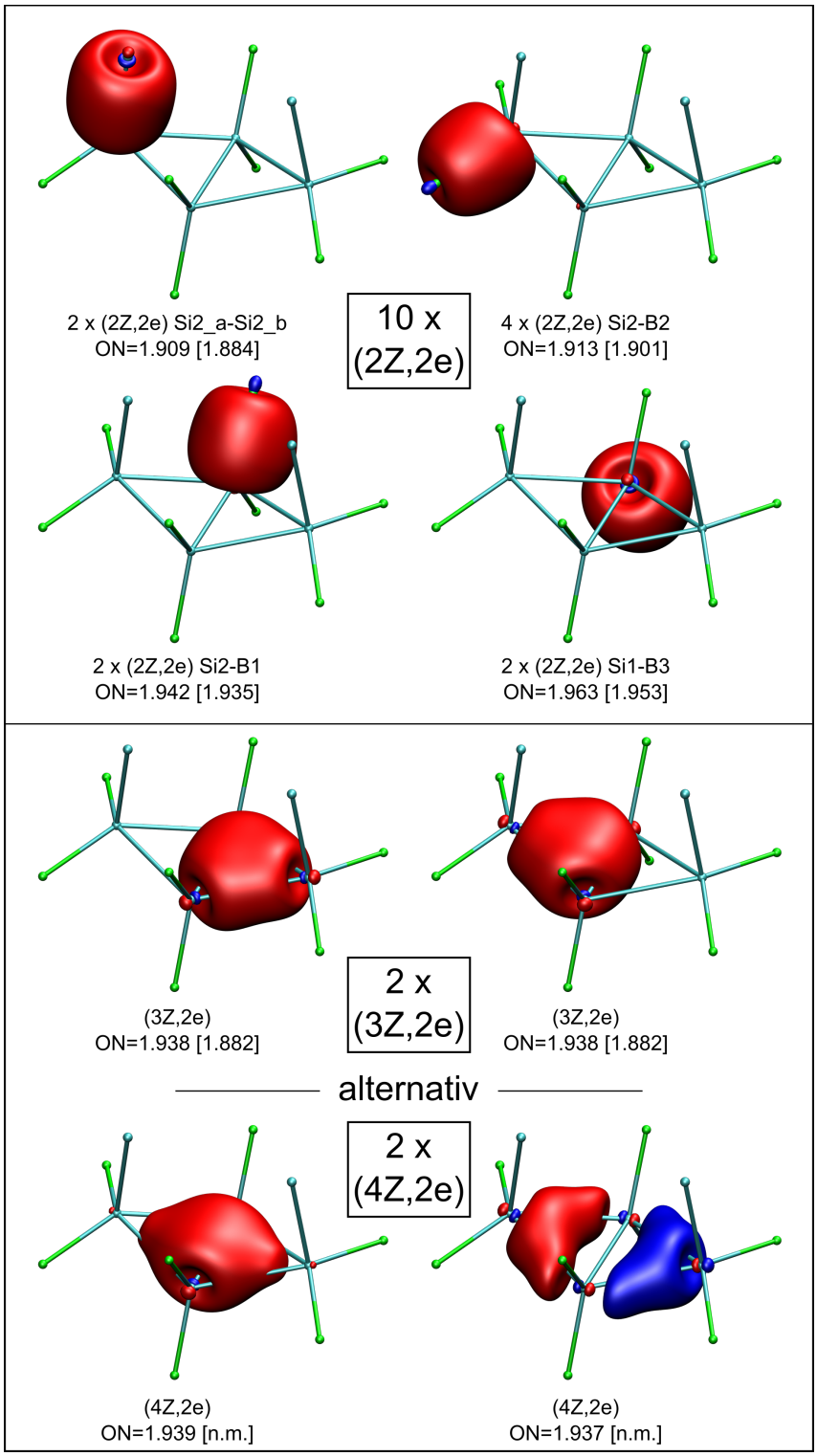


Abbildung 3.26: Isoflächendarstellung (±0.07 a.u.) der über den AdNDP-Algorithmus lokalisierten Bindungsorbitale des Modellsystems $[Si_6B_8H_{22}]^{2+}$(**1'**). Siliziumatome in Cyan, Boratome in Grün, Wasserstoffatome und deren Bindungen aus Übersichtsgründen weggelassen. Für (*n*Z,2e)-Bindungen mit $n \leq 3$ sind die NBO-Populationen in eckigen Klammern angegeben.

3.7 Druckabhängiger Verlauf der Bindungslängen in β-SiB_3

Eine weitere Möglichkeit, um die Bindungsstärke zu quantifizieren ist die Untersuchung der Bindungskompressibilität [229]. Das Strukturmodell von β-SiB_3 wurde mit dem DFT-Programm VASP durch Dr. Georg Eickerling bei hydrostatischen Drücken von 2, 4, 6, 8, 10, 20 und 40 GPa relaxiert. Es wird davon ausgegangen, dass β-SiB_3 zumindest bis zu einem Druck von 8 GPa die stabilste Modifikation mit der Stöchiometrie 1:3 darstellt, da es auch in diesem Druckbereich synthetisiert wurde. Ob β-SiB_3 tatsächlich auch bei Drücken über 10GPa die stabilste Phase darstellt, müssen zukünftige experimentelle Studien zeigen.

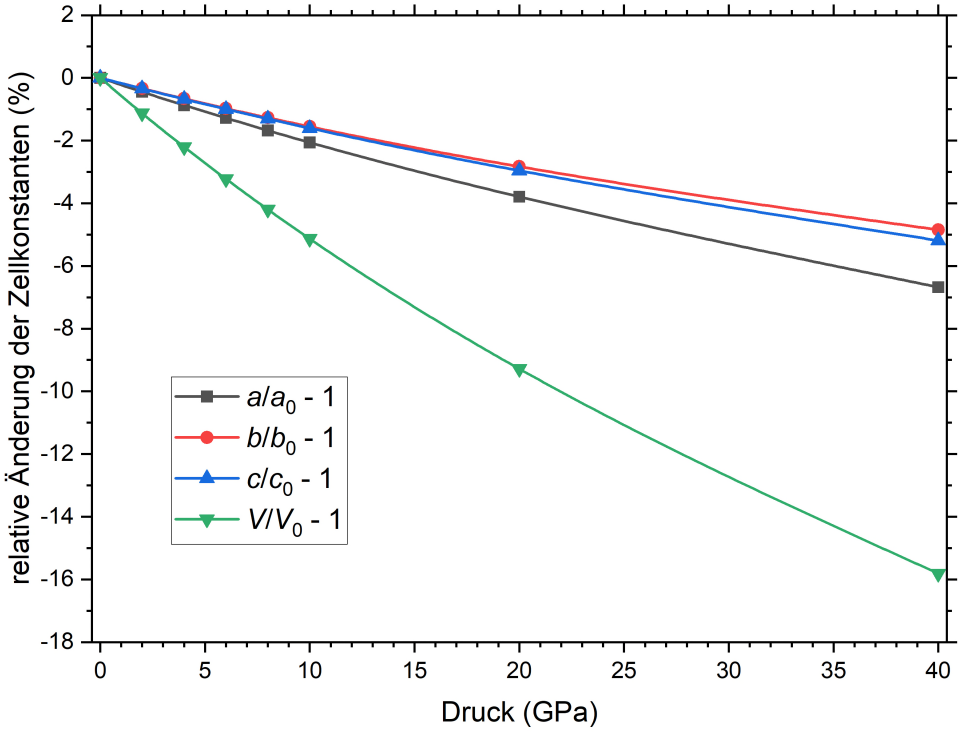


Abbildung 3.27: Relative Änderung der Zellkonstanten von β-SiB_3 (DFT) in Abhängigkeit des Drucks. Verbindungslinien sind Spline-interpoliert.

Anhand dieser Rechnungen wird deutlich, dass die kristallographische *a*-Achse die größten relativen Änderungen über den gesamten Druckbereich zeigt, siehe Abbildung 3.27. Die Änderungen für die *b*- und *c*-Achse sind sehr ähnlich aber deutlich kleiner als für die *a*-Achse. Die Lage der unterschiedlichen Si-Si-Bindungen in der Einheitszelle lassen sich in erster Näherung mit der Richtung der Zellachsen identifizieren. So zeigt der Verbindungsvektor der *trans*-annularen Si1_a-Si1_b-Bindung exakt in Richtung der *b*-Achse, beim Vektor der annularen Si2_a-Si1_a-Bindungen entspricht die Hauptkomponente der *a*-Achse und der Vektor der Si2_a-Si2_b-Bindung ist ebenfalls fast parallel mit der *c*-Achse. In Übereinstimmung mit Kapitel 3.4 hat die annulare Si2_a-Si1_a-Bindung nicht nur den niedrigsten $\rho(\mathbf{r}_c)$-Wert am BCP und den kleinsten DI δ(Si,Si), sondern weist demnach auch die höchste Komprimierbarkeit auf. Während sich die Si2_a-Si2_b und Si1_a-Si1_b-Bindungen anhand der $\rho(\mathbf{r}_c)$-Werte

deutlich unterscheiden, so fällt eine Differenzierung lediglich anhand der Änderungen der Zellparameter hier schwer.

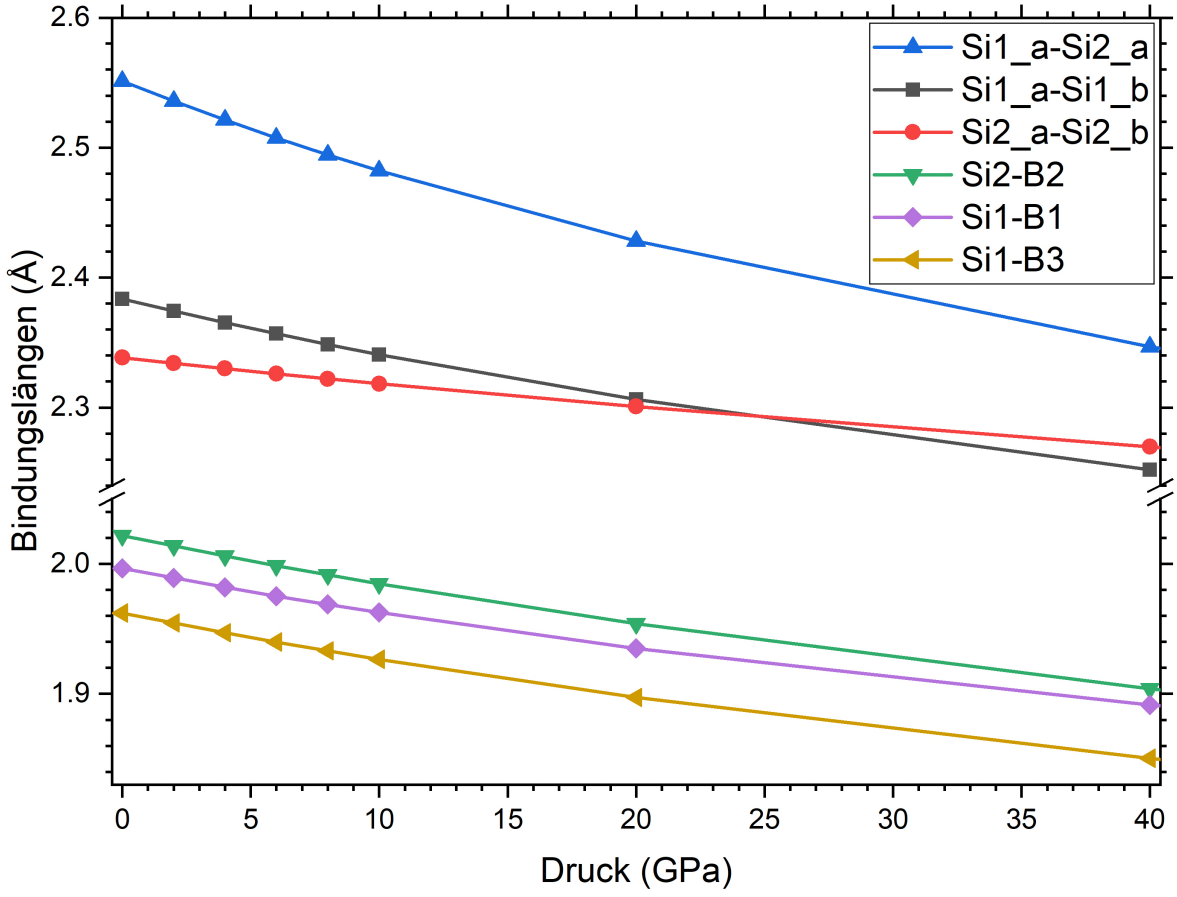


Abbildung 3.28: DFT-optimierte Si-Si- und Si-B-Bindungslängen in β-SiB_3 in Abhängigkeit des Drucks.

Erst bei der Betrachtung der absoluten Bindungslängen zeigt sich wie erwartet eine größere Bindungslängenänderung der Si1_a-Si1_b-Bindung gegenüber der Si2_a-Si2_b-Bindung, siehe Abbildung 3.28. Ab einem Druck von ca. 25 GPa wird die Si1_a-Si1_b-Bindung sogar kürzer als die Si2_a-Si2_b-Bindung, wobei in diesem Druckbereich möglicherweise bereits eine andere Phase stabiler sein könnte. Der Diederwinkel ∠(Si2_a,Si1_a,Si1_b,Si2_c) nimmt mit zunehmendem Druck zu, siehe Abbildung 3.29. Damit wird klar, warum die Betrachtung der Zellkonstanten nicht ausreicht, um die unterschiedlichen Änderungen der Si1_a-Si1_b und Si2_a-Si2_b-Bindungslängen zu zeigen. Entsprechend dem sich öffnenden Diederwinkel wird der Vektor Si2_a-Si2_d stärker komprimiert als die Si2_a-Si2_b-Bindung. Dies führt zu einer Teilkompensation und erklärt die ähnlichen Komprimierbarkeiten der kristallographischen *b*- bzw. *c*-Achse. Die Änderungen der drei klassischen Si-B-Bindungslängen sind dagegen eher unauffällig, da die Komprimierbarkeit dieser Bindungen von ähnlichem Ausmaß sind.

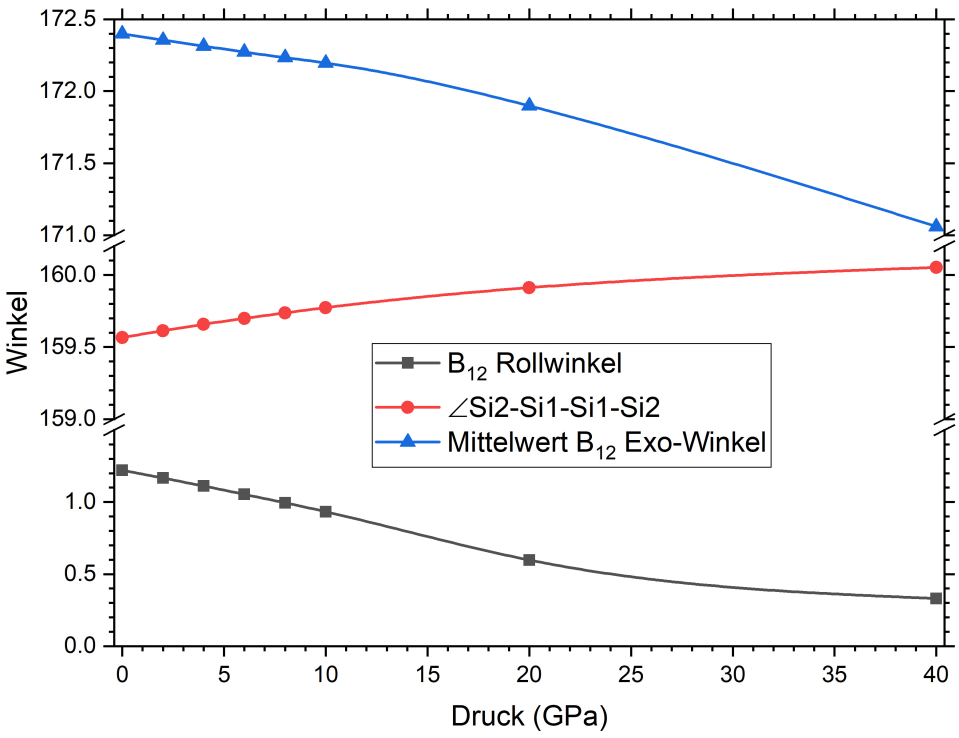


Abbildung 3.29: Ausgewählte (Dieder-) Winkel in β-SiB_3 (DFT) in Abhängigkeit des externen Drucks. Der B_{12} Rollwinkel entspricht dem Winkel zwischen dem Vektor B4_a-B4_b und der kristallographischen *c*-Achse.

Abbildung 3.30 zeigt die absoluten B-B-Bindungslängen in β-SiB_3. Mit zunehmendem Druck zeigt die *endo*-B4_a-B4_b-Bindung (rote Kreise) die stärkste Kompressibilität und wird bei Drücken über ca. 35 GPa sogar kürzer als die *endo*-B2-B2-Bindung. Möglicherweise ist aber β-SiB_3 in diesen Druckbereich wie oben erwähnt nicht mehr die stabilste Modifikation. Die übrigen *endo*-B-B-Bindungen haben alle ein relativ ähnliches Kompressionsverhalten. Durch die hohe Kompressibilität der *endo*-B4_a-B4_b-Bindung baut sich die kuboktaedrische Verzerrung ausgehend von der maximalen Verzerrung bei Normaldruck also mit zunehmendem Druck ab. Auch die Rotation der B_{12}-Ikosaeder um die *a*-Achse bzw. die Neigung gegenüber der *c*-Achse verringert sich mit zunehmendem Druck, siehe B_{12} Rollwinkel Abbildung 3.29. Gleichzeitig ist aber auch zu beobachten, dass sich die *exo*-Winkel[44] im Mittel langsam immer weiter von 180° wegbewegen, siehe Abbildung 3.29.

[44] Der *exo*-Winkel ∠(I_z-B_{endo}-B_{exo}) ist definiert als Winkel zwischen den Verbindungslinien der *exo*-Bindungen und der Verbindungslinie zwischen den Boratomen und dem Ikosaederzentrum, siehe dazu auch Abbildung 3.13a, Seite 52. Diese Winkel liegen im idealen Ikosaeder wie in $B_{12}H_{12}^{2-}$ auf einer Linie und betragen exakt 180°. Alternativ kann der Komplementärwinkel zu 180° auch als Verzerrungswinkel zwischen der Flächennormale der Tangentialebene und der *exo*-Bindung aufgefasst werden [230].

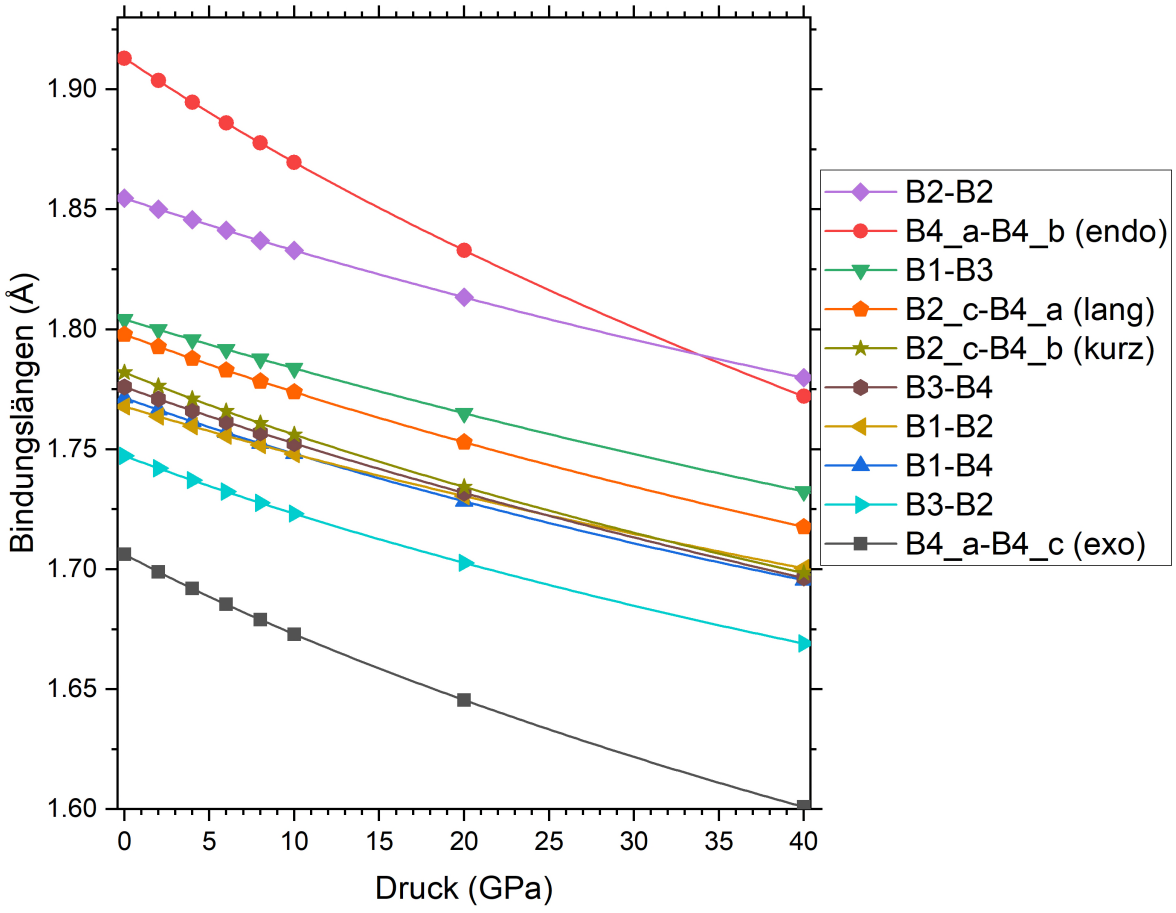


Abbildung 3.30: DFT-optimierte B-B-Bindungslängen in β-SiB_3 in Abhängigkeit des Drucks.

Die Änderung der Bindungslängen mit dem Druck sind zwar über den gesamten Druckbereich nicht linear, allerdings stellt eine lineare Anpassung in einem kleinen Druckbereich eine gute Näherung dar, die oft zur besseren Vergleichbarkeit der Bindungslängenänderung herangezogen wird [231]. In Tabelle 3.12 sind die relativen Bindungslängenänderungen für alle Bindungen in β-SiB_3 zwischen den Druckpunkten 0 und 8 GPa berechnet. Experimentelle Referenzen der Elementstrukturen von Bor und Silizium sind ebenfalls angegeben [156,232,233]. Mit Ausnahme der bereits diskutierten *endo*-B4_a-B4_b-Bindung lassen sich die *endo*-B-B-Bindungen (relative Bindungslängenänderungen im Bereich von −1.14 – −1.48 ‰/GPa) deutlich schwerer komprimieren als die *exo*-B4_a-B4_c-Bindung (−1.99 ‰/GPa). Ein ähnliches Verhalten findet man auch in der kubisch dichtesten Packung von B_{12}-Ikosaeder in α-rhomboedrischem Bor, bei dem die *endo*-B-B-Bindungen auch eine deutlich kleinere Bindungslängenänderung haben (−1.24 ‰/GPa) als die *exo*-B-B-Bindungen (−1.79 ‰/GPa), siehe auch Tabelle 3.12. Noch größer sind nur die B-B-Bindungslängenänderungen der (3Z,2e)-Mehrzentrenbindungen in α-Bor mit −2.43 ‰/GPa.

Tabelle 3.12: Relative Bindungslängenänderung (in absteigender Reihenfolge) von β-SiB_3 aus den Datenpunkten 0 und 8 GPa, sowie einiger Referenzsysteme. Absolute Werte zum Vergleich auf der rechten Seite.

Bindung	Relative Bindungslängen-änderung [‰/GPa]	Absolute Bindungslängen-änderung [10^{-3}Å/GPa]
Si1_a-Si2_a	−2.78	−7.10
B4_a-B4_b	−2.31	−4.42
Si2_a-Si2_d	−2.30	−8.88
B4_a-B4_c	−1.99	−3.40
Si2_a-B2_a	−1.87	−3.77
Si1-B3	−1.85	−3.64
Si1_a-Si1_b	−1.83	−4.37
Si1-B1	−1.75	−3.49
B2_c-B4_b	−1.48	−2.44
B3-B2	−1.40	−2.44
B2_c-B4_a	−1.36	−2.64
B3-B4	−1.35	−2.39
B1-B4	−1.33	−2.36
B2-B2	−1.19	−2.20
B1-B3	−1.14	−2.06
B1-B2	−1.14	−2.01
Si2_a-Si2_b	−0.87	−2.03
experimentelle Referenzen[45]		
Si-Si (α-Si)	−2.71	−6.37
exo-(2Z,2e)-B_p-B_p (α-B)	−1.79	−3.01
exo-(3Z,2e)-B_e-B_e (α-B)	−2.43	−4.93
endo-B_e-B_e (α-B)	−1.24	−2.22

Beim Vergleich der relativen Bindungslängenänderungen der Si-Si-Bindungen fällt auf, dass die Werte für die Si1_a-Si2_a-, Si1_a-Si1_b- und Si2_a-Si2_b-Bindungen im Verhältnis von 3:2:1 stehen und bereits die schwache annulare Si1_a-Si2_a-Bindung (−2.78 ‰/GPa) in β-SiB_3 eine ähnliche relative Bindungslängenänderung aufweist wie eine Si-Si-Einfachbindung in α-Silizium (−2.71 ‰/GPa). Offensichtlich haben die 2D-Ebenen aus verknüpften B_{12}-Ikosaedern eine stützende Wirkung in der *ac*-Ebene und damit auf die Si1_a-Si2_a- und Si2_a-Si2_b-Bindungen. Senkrecht dazu (in *b*-Richtung) ist ein stützender Effekt durch die polaren Si-B-Bindungen denkbar.

[45] Für die Si-Si-Bindung wurde der Wert der Bindungslängenänderung aus der Volumenänderung bei 8 GPa abgeschätzt [233]. Für die Bindungslängenänderung der B-B-Bindungen in α-Bor wurden die Bindungslängen der Röntgenpulver-Studie bei 0 GPa und die SCXRD-Studie bei 10.7 GPa verwendet [156,232].

3.8 Struktur von β-$Si_{1-x}Ge_xB_3$

Die optimierten Bedingungen für das Züchten von Einkristallen von β-SiB_3 bei p = 8 GPa und T = 1100 °C wurden weiterhin genutzt, um festzustellen, ob und wie viel Silizium sich in β-SiB_3 durch Germanium austauschen lässt. Nachdem phasenreines GeB_3 bezüglich der Elementstrukturen von Germanium und Bor nicht[46] stabil ist, wurde ein Hochdruckexperiment (BB1202) mit Si:Ge:B 1:1:4-Stöchiometrie, also äquivalent zu den Si:B 1:2-Mischungen und mit einer Reaktionszeit von zehn Stunden durchgeführt. Nach dem Experiment wurde das Kapselmaterial bestmöglich entfernt und ein Bruchstück der Probe gemörsert und die Zusammensetzung der kristallinen Anteile per Pulverdiffraktometrie untersucht, siehe Abbildung 3.31.

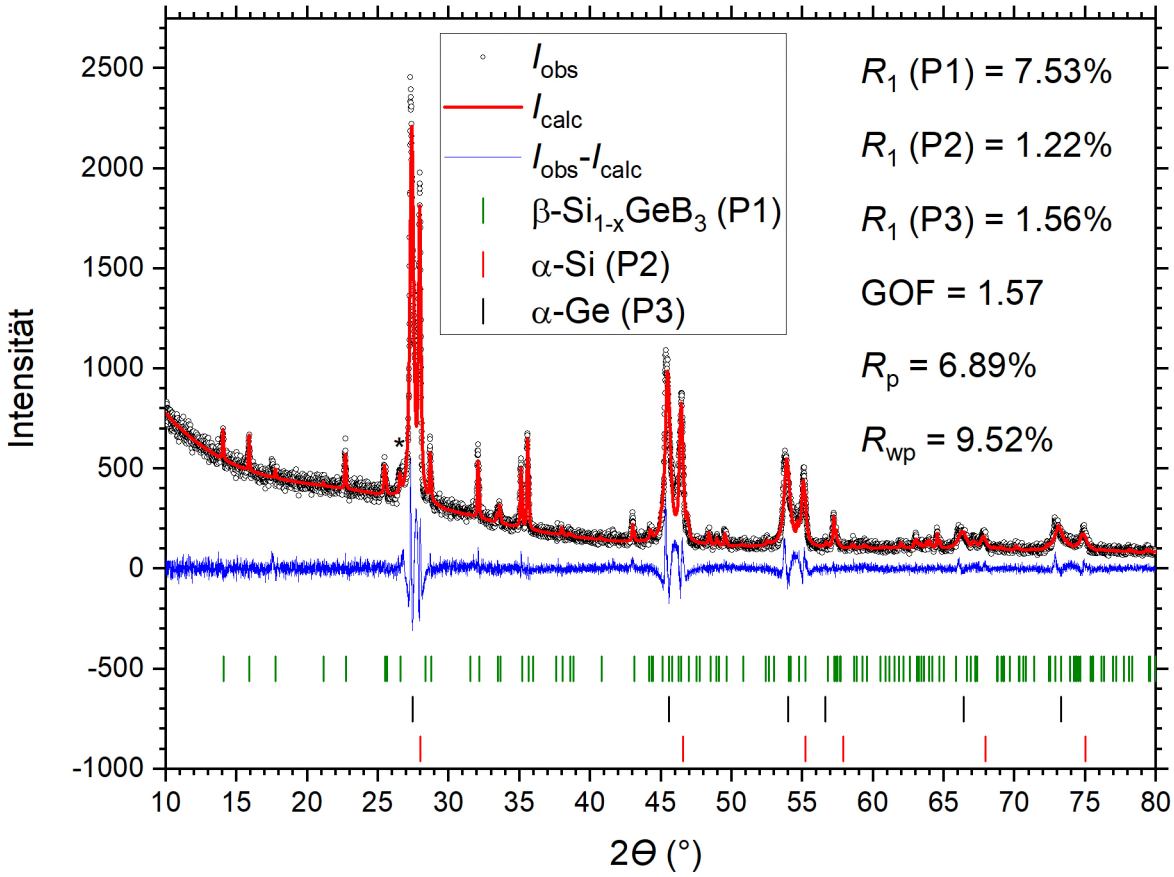


Abbildung 3.31: Rietveld-Analyse (Cu-K_α) der Si:Ge:B 1:1:4-Mischung nach der Hochdrucksynthese. Der markierte Peak (Asterisk) entspricht dem (001)-Peak von h-BN (Reste der Kapsel).

Der Kovalenzradius von Germanium ist nur 5 pm größer als der von Silizium [146,S. 1838ff] und die beiden Elemente bilden eine feste Lösung. Im Diffraktogramm lassen sich zunächst zwei kubische Phasen mit den Zellkonstanten 5.5282(2) Å (α-Si, 24.9(10) Gew.%) und

[46] Private Korrespondenz mit Prof. Ulrich Häussermann, Universität Stockholm.

5.6407(3) Å (α-Ge, 48.8(12) Gew.%) identifizieren. Allerdings weichen diese Zellkonstanten von denen der reinen Halbleiterverbindungen (a(α-Si) = 5.431 Å und a(α-Ge) = 5.658 Å) ab [234]. Die Zellkonstanten 5.5282(2) Å und 5.6407(3) Å entsprechen dabei einer Zusammensetzung von $Si_{0.54}Ge_{0.46}$ und $Si_{0.07}Ge_{0.93}$, wenn man von einem linearen Zusammenhang (Vegard'sche Regel) der Zellkonstanten der Mischphasen ausgeht. Eine solche Zusammensetzung würde man auch anhand des Phasendiagramms erwarten. Die Peaks dieser zwei Phasen driften zu höheren Beugungswinkeln immer weiter auseinander, allerdings deuten die hohen Amplituden der Differenzlinie I_{obs}–I_{calc} ein Vorhandensein einer großen Phasenbreite dieser beiden Si_xGe_{1-x} Phasen an. Dies soll aber im Folgenden nicht weiter betrachtet werden. Die dritte Phase (26(2) Gew.%) und damit das gewünschte Produkt ist β-$Si_{1-x}Ge_xB_3$, das mit Hilfe des Strukturmodells von β-SiB_3 indiziert werden konnte. Die Zellkonstanten a = 8.4068(6) Å, b = 12.6085(8) Å und c = 6.2191(4) Å sowie das Zellvolumen V = 659.20(8) Å^3 sind damit leicht größer als im reinen β-SiB_3. Weitere Phasen konnten nicht identifiziert werden.

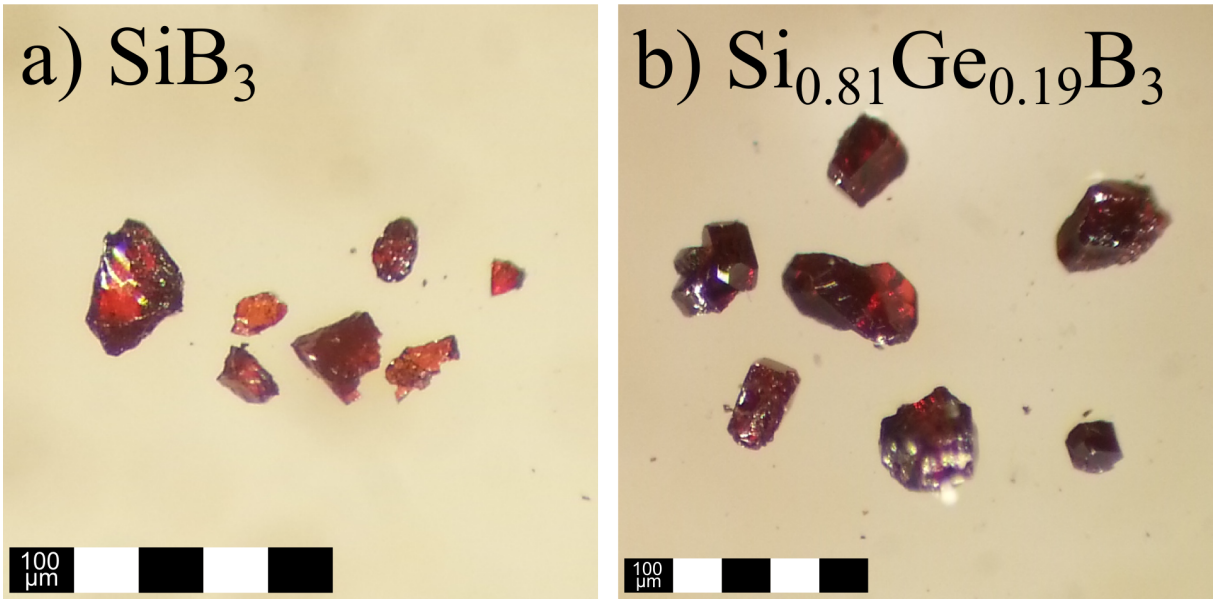


Abbildung 3.32: Mikroskop-Aufnahmen der Kristalle von a) β-SiB_3 und b) β-$Si_{1-x}Ge_xB_3$.

Einkristalle von β-$Si_{1-x}Ge_xB_3$ konnten aus dem grob gemörserten Produkt gepickt werden, nachdem dies ähnlich wie bei β-SiB_3 mit heißer Natronlauge gewaschen wurde. Während die bernsteinfarbenen Kristalle von β-SiB_3 überwiegend nur unregelmäßige Oberflächen besitzen, siehe Abbildung 3.32a, so zeichnen sich die β-$Si_{1-x}Ge_xB_3$-Kristalle durch eine etwas dunklere Farbe sowie einer Vielzahl glatter Flächen aus, siehe Abbildung 3.32b. Dies deutet möglicherweise darauf hin, dass eine Teilbesetzung von Silizium durch Germanium bei den Temperatur- und Druckbedingungen fördernd für die Kristallisation ist.

Um die Strukturen von β-SiB_3 und β-$Si_{1-x}Ge_xB_3$ näher zu vergleichen wurde ein Einkristall bei T = 100 K untersucht. Die Zellkonstanten ändern sich mit a = 8.4011(2) Å, b = 12.6089(4) Å, c = 6.2198(2) Å und V = 658.85(3) Å^3 aber nur marginal im Vergleich zur Pulvermessung bei Raumtemperatur. Die Aufweitung der Zellkonstanten a, b und c im Vergleich zu β-SiB_3 beträgt

0.16 %, 0.37 % und 0.09 %, das Zellvolumen nimmt um 0.62 % zu. Weitere Details der Messung sind dem Anhang Kapitel 8.5 zu entnehmen.

Im IAM-Modell wurde für beide Silizium-Positionen eine Fehlbesetzung mit Ge verfeinert, die für Si2- bzw. Si1-Atome eine Teilbesetzung mit 23.40(17) % bzw. 15.44(15) % ergibt. Somit ergibt sich für die freie Variable der Summenformel β-$Si_{1-x}Ge_xB_3$ x = 0.194(1). Die größte Bindungslängenänderung von +1.36 % bezüglich β-SiB_3 ergibt sich für die Si2_a-Si2_b-Bindung (Abbildung 3.1, Seite 33) in Übereinstimmung mit der größten Germanium-Teilbesetzung der Si2 Position, siehe Tabelle 3.13.

Tabelle 3.13: Änderungen der Bindungslängen durch die Ge-Mischbesetzung.

Bindungslänge/Winkel (Å,°)	β-SiB_3	β-$Si_{0.806(1)}Ge_{0.194(1)}B_3$	Änderung (%)
Si2_a-Si1_a-Si1_b-Si2_c	159.205(6)	159.813(9)	+0.38
Si1-Si1	2.3952(1)	2.4181(4)	+0.96
Si1-Si2	2.59379(9)	2.6032(2)	+0.36
Si2_a-Si2_b	2.3311(1)	2.3627(2)	+1.36
Si1-B3	1.9734(3)	1.9766(6)	+0.16
Si1-B1	2.0072(3)	2.0145(6)	+0.36
Si1-B2	2.0250(2)	2.0373(5)	+0.61
Si2_a-Si2_d	3.9212(1)	3.8963(3)	−0.64
B4_a-B4_c (*exo*)	1.7169(3)	1.7197(6)	+0.16
B4_a-B4_b (*endo*)	1.9330(3)	1.9356(6)	+0.13
B2-B2	1.8662(3)	1.8592(6)	−0.38
B2_c-B4_b	1.7933(3)	1.7929(6)	−0.02
B2_c-B4_a	1.8077(3)	1.8067(6)	−0.06
B1-B2	1.7763(3)	1.7724(7)	−0.22
B1-B4	1.7804(3)	1.7798(6)	−0.03
B1-B3	1.8118(4)	1.8069(8)	−0.27
B2-B3	1.7573(3)	1.7537(7)	−0.20
B3-B4	1.7860(3)	1.7850(6)	−0.06

Diese Bindung ist nahezu parallel zur kristallographischen *c*-Achse ausgerichtet, die sich im Vergleich zu β-SiB_3 aber am geringsten ausdehnt. Das liegt daran, dass sich der komplementäre Abstand der gegenüberliegenden Si2_a-Si2_d-Bindung verkürzt, und zwar um einen Betrag, der ca. 80 % der Si2_a-Si2_b-Expansion kompensiert. Dadurch wird auch der Si2_a-Si1-Si1-Si2_a-Diederwinkel um 0.38 % größer. Auch alle anderen Si-B- und Si-Si-Bindungen sind aufgrund der Teilbesetzung mit Germanium etwas erhöht. Die B-B-Bindungen erscheinen dagegen überwiegend minimal verkürzt, siehe Tabelle 3.13.

Während die Reaktionszeit sehr wahrscheinlich die Größe der Kristalle und die Ausbeute analog zum β-SiB_3 bestimmen, so ist davon auszugehen, dass der Germaniumgehalt in β-$Si_{1-x}Ge_xB_3$ von den genauen *p*-*T*-Bedingungen abhängt. Die scharfen Peaks von β-$Si_{1-x}Ge_xB_3$ im Diffraktogramm deuten jedenfalls nicht auf eine starke Variation des Germaniumgehalts verschiedener Kristallite in der Probe hin.

3.9 Ramanspektroskopie an β-SiB_3, β-$Si_{0.806(1)}Ge_{0.194(1)}B_3$ und α-Bor

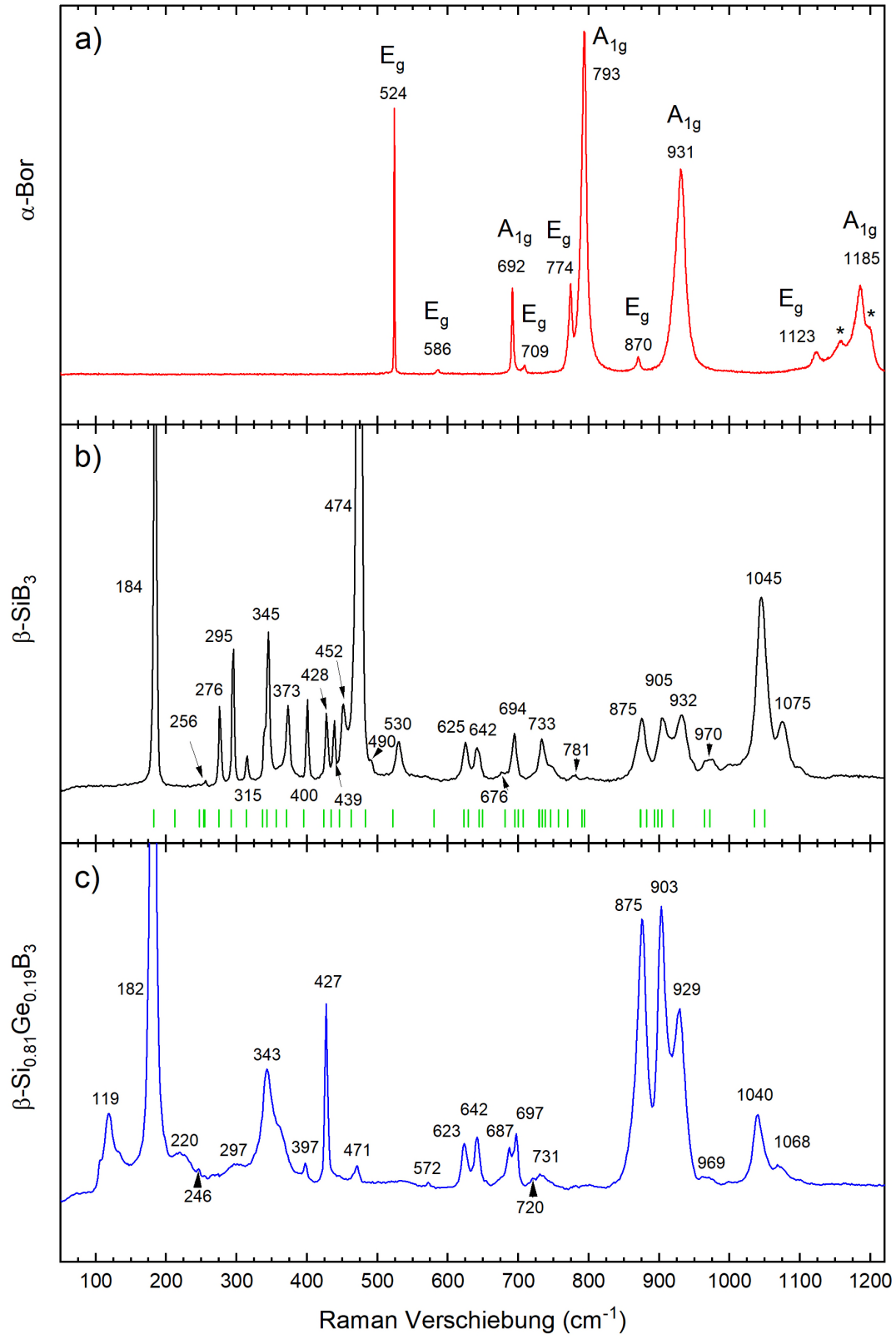


Abbildung 3.33: Experimentelle Raman-Spektren von a) α-Bor, b) β-SiB_3 und c) β-$Si_{0.806(1)}Ge_{0.194(1)}B_3$. Die grünen Markierungen unterhalb des β-SiB_3 Spektrums stammen aus einer DFT-Rechnung.

Die Raman-Spektren für α-Bor, β-SiB_3 und β-$Si_{0.806(1)}Ge_{0.194(1)}B_3$ sind in Abbildung 3.33a – c dargestellt. Es ist zu beachten, dass diese Spektren an Einkristallen gemessen wurden, d.h. die Intensitäten sind von der Orientierung des Einkristalls abhängig und nicht direkt untereinander vergleichbar.

Die zehn Raman-aktiven Moden (vier A_{1g} und sechs E_g Moden) des α-Bors wurden erstmals von Beckel *et al.* auf Basis der Gruppentheorie zugeordnet, wobei die ersten experimentellen Messungen von Richter und Ploog durchgeführt wurden [235,236]. Die hier experimentell bestimmten Raman-Verschiebungen (Abbildung 3.33a) sind in sehr guter Übereinstimmung mit den Daten von Richter und Ploog sowie aktuelleren Messungen von Vast *et al.*, Werheit *et al.* oder Parakhonskiy *et al.* [236–239]. Die Banden mit den höchsten Wellenzahlen von 1185 cm^{-1} (A_{1g}) und 1123 cm^{-1} (E_g) entsprechen jeweils Moden, die eine Streckbewegung der *exo*-(2Z,2e)-Bindungen der polaren B_p-Atome beschreiben, die äquatorialen B_e-Atome tragen nicht dazu bei. Für das Strukturmodell von α-Bor sei an dieser Stelle auf Kapitel 6.4 Abbildung 6.13 auf Seite 180 verwiesen. Während bei der A_{1g}-Mode alle B_p-Atome die gleiche Auslenkung relativ zum Ikosaederzentrum erfahren, so sind für die entartete E_g-Mode gemischte Streckungen bzw. Kompressionen der *exo*-(2Z,2e)-Bindungen zu verzeichnen. Der Ursprung der mit einem Asterisk versehene Bande bei 1157 cm^{-1} ist noch ungeklärt [238]. Die Schulter bei ca. 1200 cm^{-1} kann aber durch einen Isotopeneffekt beschrieben werden [238]. Das nächste Paar aus A_{1g} und E_g Banden bei 931 cm^{-1} und 870 cm^{-1} wird lokalisierten Ikosaedermoden zugeordnet [235]. Die intensivste A_{1g}-Mode bei 793 cm^{-1} entspricht einer Atemmode der B_e-Atome des Ikosaeders und kann somit als Streckschwingung der *exo*-(3Z,2e)-Bindung angesehen werden, die entsprechend der geringeren Bindungsstärke gegenüber der *exo*-(2Z,2e)-Bindung zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Bei der E_g-Mode bei 774 cm^{-1} sind sowohl *exo*-(3Z,2e)-Bindungen als auch *exo*-(2Z,2e)-Bindungen gespannt. Die E_g-Mode bei 709 cm^{-1} bringt Beckel *et al.* in Verbindung mit einer Deformation der B_p-B_p-B_p-Dreiecke und entspricht somit unter anderem einem Verbiegen der *exo*-(2Z,2e)-Bindungen. Das letzte Paar aus A_{1g}- und E_g-Banden bei 692 cm^{-1} und 586 cm^{-1} kann Biegungen der (3Z,2e)-Bindungen zugeordnet werden. Die außergewöhnlich scharfe E_g-Bande bei 524 cm^{-1} ist das Resultat einer Taumelbewegung der Ikosaeder.[47]

Ähnlich wie das α-Bor zeigt auch das β-SiB_3 als vollständig kristallographisch geordnete Verbindung scharfe Raman-Banden. Das durch kristallographische Fehlordnungen dominierte α-SiB_{3-x} zeigt hier wenige und sehr breite Banden, wie Aselage und Tallant berichten und auch in neueren Untersuchten nochmals bestätigt wurde [39,240]. Die Zuordnung der Moden wurde in Kollaboration mit Eklöf *et al.* auf Basis theoretisch gerechneter (DFT) Ramanverschiebungen und der Phononen-DOS sowie atomprojizierter Phonon-DOS durchgeführt [39]. In der Einheitszelle von β-SiB_3 befinden sich (Z = 16) 64 Atome. Da sich

[47] Diese Bande wird von Vast *et al.* auch als Geisterbande beschrieben, da die FWHM unter 1 cm^{-1} liegt, wobei das Auflösungsvermögen der meisten Raman-Spektrometer um die 2 cm^{-1} beträgt. Diese FWHM wäre auch unter dem Limit der Linienbreite, die man bei natürlicher Isotopenverteilung erwarten würde [237]. Werheit *et al.* erklären dies mit einem reduzierten Massenunterschied mit zunehmender Zahl der Atome, die an der Schwindungsmode beteiligt sind [238].

aufgrund der Innenzentrierung jedoch keine neuen Moden ergeben, so ergeben sich mit $N = 32$ Atomen neben den drei akustischen Moden nur 93 (= $3N-3$) optische Moden, von deren 48 Raman-aktiv sind. Davon sind mindestens 26 experimentell gefunden worden, siehe Abbildung 3.33b, wobei einige Peaks offensichtlich überlagert sind. Die berechneten Wellenzahlen sind dabei als senkrechte grüne Striche unter dem Spektrum dargestellt. Während sich die Banden unterhalb von 550 cm^{-1} noch gut den theoretisch berechneten Wellenzahlen zuordnen lassen, so wird das mit höheren Wellenzahlen zunehmend schwerer, da die Banden in Gruppen und mit nur wenigen Wellenzahlen Unterschied auftreten. Deshalb soll von einer detaillierten Zuordnung zwischen Experiment und Theorie abgesehen werden und die nur die Zugehörigkeit von Gruppen von Banden beschrieben werden. Die Moden bei 1045 cm^{-1} und 1075 cm^{-1} können Streckschwingungen der *exo*-(2Z,2e)-Bindungen der B4-Atome zugeordnet werden und treten damit bei etwas niedrigeren Wellenzahlen als bei α-Bor auf, da diese Bindungen auch etwas länger sind, siehe Kapitel 3.4.1. Die Schulter bei ca. 1100 cm^{-1} kann möglicherweise auch hier durch einen Isotopeneffekt bedingt sein. Zwischen 870 cm^{-1} und 970 cm^{-1} treten hauptsächlich Banden auf, die Streckschwingungen der Si-B-Einfachbindungen entsprechen. Von 600 cm^{-1} bis 790 cm^{-1} können überwiegend Moden zugewiesen werden, die eine Deformation der B_{12}-Ikosaeder beschreiben. Die Moden unterhalb von 500 cm^{-1} sind hauptsächlich Schwingungen der Si_4-Ketten zuzuschreiben. Die stärkste Mode bei 474 cm^{-1} entspricht dabei der Streckschwingung der (2Z,2e)-Si2_a-Si2_b-Bindungen, die die Si_4-Rauten verbindet. Im direkten Vergleich zu α-Si (ν = 520 cm^{-1}) liegt diese Bande bei geringeren Wellenzahlen [241]—trotz kürzerer Bindungslänge und höherer ED am BCP (DFT). Dieser Widerspruch kann eventuell durch die hohe positive Ladung der Siliziumatome in β-SiB_3 aufgelöst werden. Die ebenfalls starke Bande bei 184 cm^{-1} entspricht einer Atembewegung der Si_4-Rauten.

Das Raman-Spektrum von β-$Si_{0.806(1)}Ge_{0.194(1)}B_3$ (Abbildung 3.33c) hat im Bereich über 600 cm^{-1} große Ähnlichkeit mit dem von β-SiB_3. Die Banden der *exo*-(2Z,2e)-B-B-Bindung bei 1068 cm^{-1} bzw. 1040 cm^{-1} liegen 7 cm^{-1} bzw. 5 cm^{-1} unterhalb derer von β-SiB_3, was im Einklang mit der Bindungsverlängerung von 0.16 % steht. Die Gruppe an Banden, die Schwingungen von Si-B-Bindungen zugeordnet sind und zwischen 800 cm^{-1} und 970 cm^{-1} liegen, sind in ihrer Position nahezu unverändert. Im Bereich 600 cm^{-1} bis 800 cm^{-1} können viele Banden von β-SiB_3 (625 cm^{-1}, 642 cm^{-1}, 733 cm^{-1}) auch in β-$Si_{0.806(1)}Ge_{0.194(1)}B_3$ wiedergefunden werden (623 cm^{-1}, 642 cm^{-1}, 731 cm^{-1}). Es fällt allerdings auf, dass die Bande bei 694cm^{-1} bei β-SiB_3 nun in zwei Banden aufgeteilt ist (687 cm^{-1} und 697 cm^{-1}). Eventuell ist die Bande mit höherer Wellenzahl eine Bande einer Ge-B-Schwingung, für die bisher noch kein Äquivalent identifiziert ist. Unterhalb von 600 cm^{-1} ist die Vielzahl von scharfen Banden nun verschwunden. Da diese Banden hauptsächlich Silizium-Silizium-Schwingungen beschreiben, die nun zu statistisch zu 19.4(1) % mit Germaniumatomen ersetzt sind, führt dies zu einer deutlichen Verbreiterung der Banden, die größtenteils nur noch als Schultern oder Ausbuchtungen identifizierbar sind. Die Bande bei 471 cm^{-1}, die bei 474 cm^{-1} in β-SiB_3 lag und die (2Z,2e)-Si-Si-Schwingungen beschreibt, ist in ihrer Intensität deutlich zurückgegangen, entsprechende Banden, die Si-Ge oder gar Ge-Ge-Schwingungen angehören liegen sehr

wahrscheinlich bei niedrigeren Wellenzahlen. Die vormals scharfe Bande (400 cm^{-1}) bei 397 cm^{-1} ist noch vorhanden und relativ scharf, die Bande bei 343 cm^{-1} ist nun aber sehr stark verbreitert und zeigt zur Linken eine kleine Schulter und zur Rechten eine relativ große Schulter (ca. 360 cm^{-1}). Auch die immer noch sehr starke Bande bei 182 cm^{-1}, die nur um 2 cm^{-1} verschoben ist und ein Atmen der Si_4-Rauten beschreibt, ist nun viel breiter. Entsprechende Banden, die das Atmen von Ringen mit einem oder mehreren Germaniumatomen in den Ringen entsprechen, sind wahrscheinlich dem Peak bei 119 cm^{-1} zuzuordnen, der auch zwei Schultern aufweist.

3.10 Polymorphe Strukturen von β-SiB_3

Durch Betrachten der Struktur von β-SiB_3 stellt sich die berechtigte Frage, ob nicht noch andere strukturelle Modifikationen der Si_4-Ketten denkbar sind. So kann man gemäß Abbildung 3.34 durch das Verschieben einiger Si2-Atome erreichen, dass die Si_4-Ketten anders verlaufen und eine (in der Einheitszelle von β-SiB_3) zusätzliche Translationskomponente in *c*-Richtung erhalten. Zudem sind die Si4-Rauten nun nicht mehr gewinkelt, sondern planar.

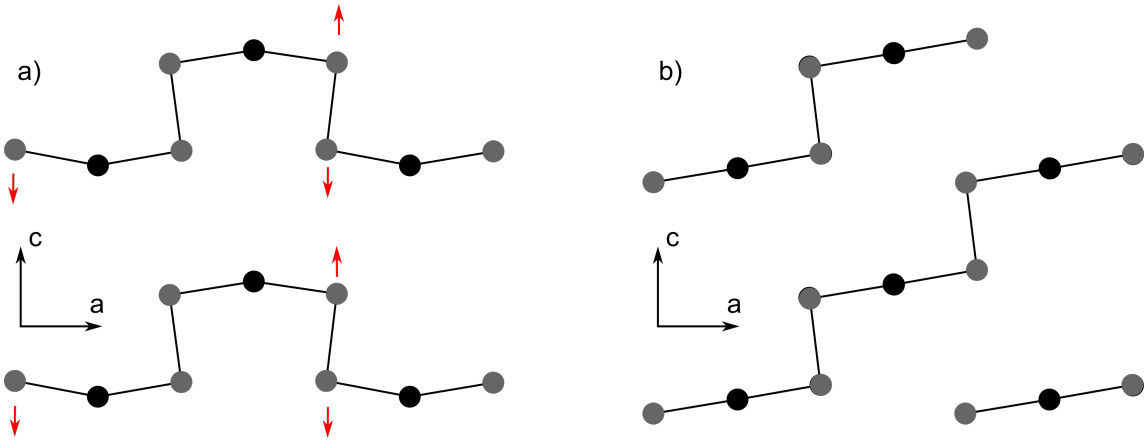


Abbildung 3.34: Schematische Transformation der nichtplanaren Si_4-Ketten in β-SiB_3 (a) zu planaren Si_4-Ketten (b) der polymorphen Strukturen P1 und P2. Si2-Atome in grau, Si1-Atome in schwarz.

Dies hat zur Folge, dass die Ketten in kristallographischer *b*-Richtung entweder entgegengesetzt (Polymorph #1, P1) wie bei β-SiB_3 oder parallel (Polymorph #2, P2) verlaufen. Die so konstruierten Strukturen wurden im Rahmen von DFT-Rechnungen optimiert. Details dieser Rechnungen sind in Kapitel 8.10 aufgeführt. Die relaxierte Struktur von P1 ist in Abbildung 3.35 dargestellt. Die neue Raumgruppe ist nun nicht mehr innenzentriert, sondern C-zentriert (*Cccm*), wobei es keine direkte Gruppe-Untergruppebeziehung gibt. Kristalldaten sowie Atomkoordinaten sind in Tabelle 3.14 bzw. Tabelle 3.15 aufgeführt. Eine Berechnung der Frequenzen am Gammapunkt liefert keine imaginären Frequenzen. Betrachtet man die Energie des Systems, so ist P1 jedoch um etwa 44.3 meV/Atom weniger stabil als die via DFT optimierte, experimentell beobachtete Struktur von β-SiB_3. Damit führen auch im Festkörper – analog zu den molekularen Modellsystemen $Si_4H_{10}^{2+}$ und $B_4H_{10}^{2-}$ (Kapitel 3.6 Seite 75) – planare Si_4-Rauten zu einer Destabilisierung des Systems.

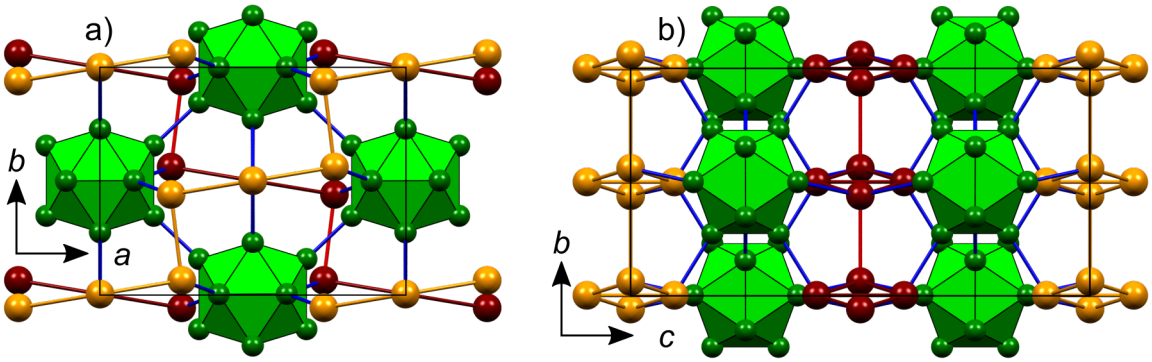


Abbildung 3.35: Projektion der relaxierten Struktur von P1 in der a) *ab*-Ebene und der b) *bc*-Ebene. Boratome in Grün, Siliziumatome in Gelb (aufsteigende Si_4-Ketten) und Rot (absteigende Si_4-Ketten).

Tabelle 3.14: Kristallographische Daten von P1.

	Polymorph #1 (P1)	β-SiB_3
Kristallsystem	orthorhombisch	
a (Å)	8.32159	8.31467
b (Å)	6.16749	12.51169
c (Å)	12.51590	6.17807
V (Å^3)	642.358	642.708
Z	16	16
Raumgruppe	*Cccm* (#66)	*Imma* (#74)
Dichte (gcm^{-3})	2.503	2.502
Energie (rel. zu β-SiB_3)	+44.3 meV/Atom	-

Tabelle 3.15: Fraktionelle Koordinaten und Wyckoff-Position der Atome in der Struktur P1.

Atom	Wyckoff-Position	*x*	*y*	*z*
Si1	8*i*	0	0	0.40486
Si2	8*l*	0.26737	−0.06049	0.5
B1	16*m*	0.00050	0.27294	0.32206
B2	16*m*	0.38848	0.00067	0.36317
B3	16*m*	0.17565	0.34521	0.25028

Verlaufen die Si_4-Ketten parallel zueinander, so lässt sich die relaxierte Struktur durch eine vom Volumen um den Faktor 4 verkleinerte Zelle beschreiben (*P*2/m), siehe Abbildung 3.36. Auch hier liegt keine direkte Gruppe-Untergruppe Beziehung vor. Kristalldaten sowie Atomkoordinaten sind in Tabelle 3.16 bzw. Tabelle 3.17 aufgeführt.

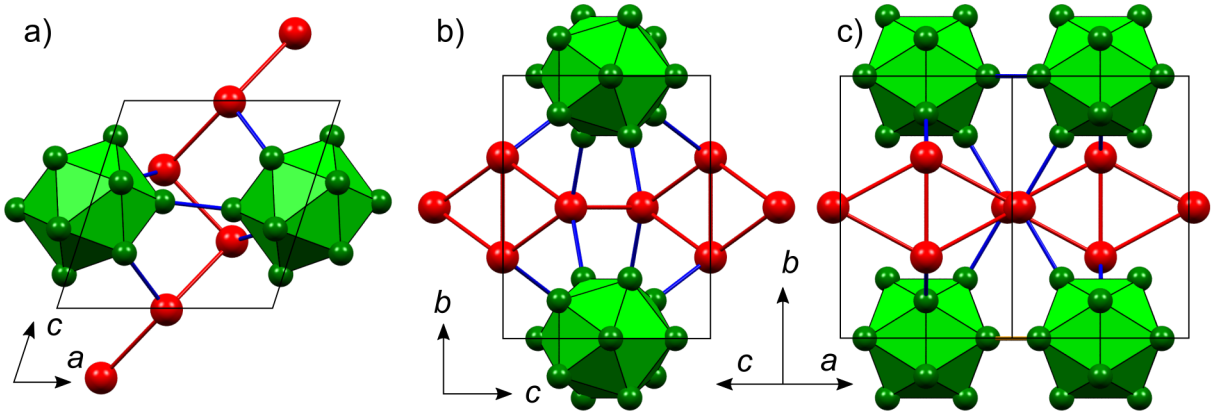


Abbildung 3.36: Projektion der relaxierten Struktur von P2 in der a) *ac*-Ebene, der b) *bc*-Ebene und c) der [110]-*b*-Ebene. Boratome in grün, Siliziumatome in Rot.

Tabelle 3.16: Kristallographische Daten von P2.

Polymorph #2 (P2)	
Kristallsystem	monoklin
a (Å)	5.16961
b (Å)	6.25941
c (Å)	5.18736
β(°)	106.8775
V (Å^3)	160.626
Z	4
Raumgruppe	*P*2/*m* (#10)
Dichte	2.503
Energie (rel. zu β-SiB_3)	+39.70 meV/Atom

Tabelle 3.17: Fraktionelle Koordinaten und Wyckoff-Position der Atome in der Struktur P2.

Atom	Wyckoff-Position	*x*	*y*	*z*
Si1	2*j*	0.5	0.30971	0
Si2	2*n*	0.70663	0.5	−0.32821
B1	4*o*	0.77414	0.14412	0.27175
B2	4*o*	0.88862	0.22625	−0.38836
B3	2*m*	0.02214	0	0.16972
B4	2*m*	0.66941	0	0.51959

Eine Frequenzrechnung am Gammapunkt bestätigt die Stabilität der Struktur P2. Zwar ist diese Struktur etwas stabiler als P1, jedoch ist sie immer noch um 39.7 meV/Atom weniger stabil als β-SiB_3. Die Unterschiede der Volumina für P1 (10.037 Å^3/Atom) und P2 (10.039 Å^3/Atom) zu β-SiB_3 (10.042 Å^3/Atom) sind sehr klein, weshalb davon auszugehen ist, dass die energetische Stabilisierung von β-SiB_3 auch unter Druck dominiert und die beiden polymorphen Strukturen P1 und P2 experimentell nicht ausgebildet werden können.

3.11 Experimentelles Strukturmodell von α-SiB_{3-x}

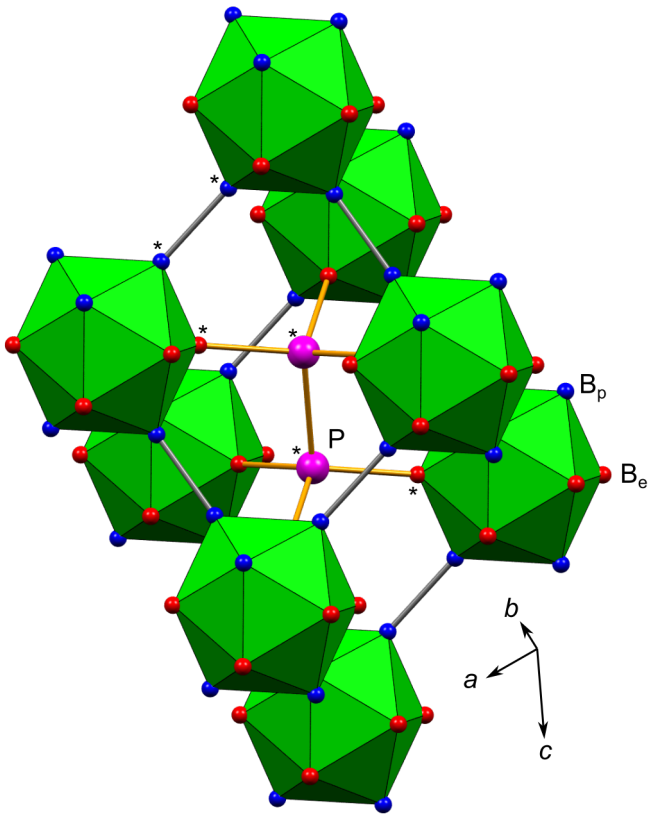


Abbildung 3.37: Lokale Koordination der P_2-Hanteln in $B_{12}P_2$. Strukturmodell aus Referenz [242]. Sternchen markieren die Atome, die in den später gezeigten Restelektronendichtekarten (RED-Karten) in der [110]-Ebene liegen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch die Struktur von α-SiB_{3-x} untersucht. Im Gegensatz zu β-SiB_3 basiert das α-SiB_{3-x} auf der Struktur des α-rhomboedrischen Bors (Raumgruppe #166 *R*−3m). In dieser Struktur, die eine kubisch dichteste Packung von B_{12}-Ikosaedern darstellt, kann zwischen polaren Boratomen (B_p) und nicht polaren oder äquatorialen Boratomen (B_e) unterschieden werden. B_p-Atome bauen *exo*-(2Z,2e)-Bindungen zweier benachbarter B_{12}-Ikosaeder auf und B_e-Atome bilden vor allem *endo*-B-B-Bindungen innerhalb eines B_{12}-Ikosaeders sowie (3Z,2e)-Bindungen zwischen drei verschiedenen Ikosaedern. Ähnlich wie in $B_{12}P_2$ (Abbildung 3.37) oder $B_{12}As_2$ sind Si_2-Hanteln in die oktaedrischen Lücken der B_{12}-Ikosaeder eingebaut [242–245]. In Übereinstimmung mit dem Si-Si-Abstand der Hanteln von 2.463(12) Å, die einer Si-Si-Einfachbindung entsprechen, bildet jede Hantel in α-SiB_{3-x} sechs (2Z,2e)-Si-B_e-Bindungen und füllt Oktaederlücken aus sechs B_{12}-Ikosaedern aus [24]. Ausgehend von α-Bor treten diese Hanteln also an die Stelle von zwei (3Z,2e)-Bindungen. Gemäß den Wade'schen Regeln können die stöchiometrischen[48] Verbindungen $[B_{12}]^{2-}[P_2]^{2+}$

[48] Das Borsubphosphid $B_{12}P_2$ ist farblos, wenn die 12:2 Stöchiometrie genau eingehalten wird. Es sind jedoch auch fehlgeordnete Verbindungen mit Phosphor Unterbesetzung $B_{12}B_xP_{2-x}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) bekannt, die mit einer Schwarzfärbung einhergehen [245,246]. Für $B_{12}As_2$ ist bisher jedoch keine Arsenunterbesetzung bekannt [245].

und $[B_{12}]^{2-}[As_2]^{2+}$ als elektronenpräzise Verbindungen betrachtet werden, da sich alle Elektronen formal chemischen Bindungen zuweisen lassen, was sich auch in der optischen Transparenz dieser Verbindungen wiederspiegelt. Im Fall von $B_{12}Si_2$ würden jedoch zwei Elektronen zur Bildung eines elektronenpräzisen Clusters fehlen, weshalb in α-SiB_{3-x} die Natur sich durch eine Teilbesetzung der Boratome der B_{12}-Ikosaeder mit Siliziumatomen Abhilfe schafft. Die ideale Stöchiometrie bei elektronenpräziser Verteilung der Elektronen wäre $B_{10}Si_2Si_2$ bzw. Si_4B_{10} oder $SiB_{2.5}$, wobei hier genau zwei Siliziumatome in jedem B_{12}-Ikosaeder eingebaut sind. In der Literatur sind jedoch nur Zusammensetzungsbereiche von $SiB_{2.8}$ bis SiB_4 bekannt, die zum Teil deutlich weniger Silizium enthalten [23–25]. Siliziumatome, die zur Si_2-Hantel gehören, werden im Folgenden als Si_d bezeichnet, wohingegen Siliziumatome, die B_p-Atome ersetzen, mit Si_p bezeichnet werden.

Im Folgenden soll nun ausgehend vom ursprünglichen Strukturmodell von Magnusson und Brosset (MB) das Fehlordnungsmodell an die experimentellen Einkristallbeugungsdaten angepasst und das Modell dabei Schritt für Schritt weiterentwickelt werden [24]. α-SiB_{3-x} Einkristalle wurden von Daniel Eklöf (Universität Stockholm) aus den Elementen und im Siliziumfluss (Einwaage Si:B = 10:1) bei T = 1435 °C innerhalb einer Stunde mit anschließendem Abkühlen durch Ausschalten des Ofens hergestellt. Nähere Details zur Synthese können der gemeinsamen Publikation entnommen werden [39].

MB bestimmten die Zusammensetzung ihrer Einkristalle, die im Lichtbogenofen bei einer Einwaage von Si:B = 9:1 gezüchtet worden sind, auf Basis ihrer Verfeinerungen zu $SiB_{2.89}$, die sie auch mit Messungen der Materialdichte bestätigten [24]. In diesem Modell liegt auf der Position des polaren B_p-Atoms eine Mischbesetzung mit einem Si_p-Atom vor, wobei beide Atome die gleichen fraktionellen Koordinaten aufweisen, siehe auch Tabelle 3.18. Zusätzlich wurde für alle Atome nur ein gemeinsamer Temperaturfaktor eingeführt. Diese Messung aus dem Jahre 1962 stellt den Stand der Forschung dar. Durch die Verwendung von kurzwelliger Silber-K_α-Röntgenstrahlung konnten die Bragg-Intensitäten im folgenden Experiment zu deutlich höheren Auflösungen (d_{min} = 0.353 Å, $\sin(\theta_{max})/\lambda$ < 1.416 $Å^{-1}$) bestimmt werden, was im Vergleich zu früheren Studien einen immenser Vorteil bei der Auflösung von partiell fehlgeordneten Strukturfragmenten bzw. Mischbesetzungen darstellt. Experimentelle Details sind in Kapitel 8.6 aufgeführt.

Tabelle 3.18: Wyckoff-Positionen, fraktionelle Koordinaten, Temperaturfaktor und Besetzungsfaktoren von α-SiB_{3-x} in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit Zellkonstanten a = 6.319(5) Å und c = 12.713(10) Å nach MB [24].

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U_{iso} ($Å^2$)	Besetzungsfaktor
B_e	18*h*	0.158	−0.158	0.0252	0.014	1
Si_p, B_p	18*h*	0.1075	−0.1075	0.8779	0.014	0.266, 0.734
Si_d	6*c*	0	0	0.4031	0.014	1

Da es sich hier um einen Kristall mit Fehlbesetzung handelt, wurden die Kristalle zunächst auf eine mögliche langreichweitige kristallographische Ordnung über mehrere Einheitszellen

hinweg untersucht, die sich im Auftreten schwacher Überstrukturreflexe zeigen müsste. Solche Reflexe konnten jedoch nicht beobachtet werden, auch nicht, wenn die Belichtungszeit so hoch gewählt wurde, dass die Hauptreflexe zu einer Sättigung des CCD-Detektors führten. Langreichweitige Ordnung in α-SiB_{3-x} konnte deshalb im Rahmen der Messgenauigkeit ausgeschlossen werden.

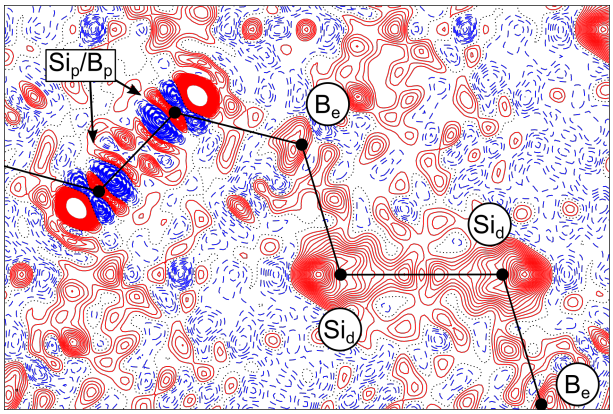


Abbildung 3.38: RED-Karte im Modell MB in der [110]-Ebene von α-SiB_{3-x}. Positive Konturwerte als rote durchgezogene Linien, negative Werte als blaue gestrichene Linien, Nulldurchgänge als schwarze gepunktete Linien dargestellt. Konturintervalle sind in 0.1 eÅ^{-3} Schritten und mit einem maximalen Konturbereich ±5.0 eÅ^{-3} gezeigt. Fehlgeordnete Atome mit rechteckigen Labeln, vollbesetzte Atome mit runden Labeln dargestellt. Atompositionen als schwarze Kreise mit Verbindungslinien zu den nächsten Nachbarn in der dargestellten Ebene. Die Atome in dieser Ebene sind in Abbildung 3.37 mit Sternchen definiert.

Zunächst wurde der Datensetz mit dem Strukturmodell von Magnusson und Brosset (Modell MB) angepasst. Durch die deutlich höhere Auflösung der Daten wurden die Temperaturfaktoren sofort anisotrop verfeinert. Die Positionsparameter und Komponenten des ADPs sind beim mischbesetzten, polaren Atom auf identische Werte beschränkt und die Summe der Besetzungsfaktoren müssen sich zu 1.0 addieren. Die so erhaltenen, verfeinerten Atompositionen stimmen gut mit den ursprünglichen Werten von MB überein. Der Besetzungsfaktor des Si_p-Atoms beträgt nun 32.4(6) % und die daraus resultierende Zusammensetzung von $SiB_{2.55(3)}$ ist deutlich siliziumreicher und nahe der idealen Zusammensetzung von $SiB_{2.5}$. Das Hauptdefizit des ursprünglichen Modells nach MB liegt in den resultierenden Bindungsabständen. So ist zum Beispiel die *exo*-B_p-B_p-Bindung der polaren Atome mit 1.632(2) Å leicht kürzer als in α-Bor (ca. 1.67 Å, siehe auch Kapitel 6.4) und zudem viel zu kurz für eine *exo*-Si_p-B_p-Bindung, die in β-SiB_3 ca. 2 Å beträgt. Zusätzlich konvergiert die Verfeinerung nur mit einem kristallographischen *R*-Wert von R_1 = 10.1% und die Werte der Differenzelektronendichte schwanken zwischen −4.5 und 10.2 eÅ^{-3}, wobei sich das Maximum in einem Abstand von ca. 0.42 Å von den Atompositionen polarer Boratome befindet und in den Ikosaeder hinein zeigt, siehe Abbildung 3.38. Offensichtlich genügt das einfache Modell von MB nicht, um auch bei hochaufgelösten Datensätzen zufriedenstellende Ergebnisse zu liefern.

Demzufolge wird im nächsten Schritt die Beschränkung der identischen Atomposition aufgehoben und das B_p-Atom leicht in Richtung des Ikosaederzentrums verschoben, um eine sinnvolle Vorzugsrichtung vorzugeben und Singularitäten bei der Verfeinerung zu vermeiden. Nun konvergiert die Verfeinerung (Modell 1) zu deutlich geringeren R_1-Werten (6.50 %) und auch die Extremwerte der Differenzelektronendichte schrumpfen signifikant (+3.05/−4.99 eÅ^{-3}). Der verfeinerte Abstand zwischen B_p- und Si_p-Atomen beträgt 0.380(3) Å – in Übereinstimmung mit der Abschätzung über den Abstand zum RED-Maximum im MB-Modell. Zwar ist der *exo*-B_p-Si_p-Abstand von 1.987(3) Å nun plausibel, aber ein anderer Makel wird beim Betrachten der Besetzungsfaktoren von Si_p von 44.3 % und der resultierenden Zusammensetzung von $SiB_{2.00(1)}$ deutlich: für Si_p-Atome ist ein Besetzungsfaktor von mehr als 33.3 % gleichbedeutend mit dem Auftreten von mehr als zwei Siliziumatomen pro Ikosaeder. Damit treten statistisch gesehen auch unrealistisch kurze *exo*-Si_p-Si_p-Abstände von 1.605(1) Å auf. Weiterhin weist das negative RED-Maximum von −4.99 eÅ^{-3} im Bereich der B_p-Atome darauf hin, dass ein Fehlordnungsmodell mit nur zwei Atomen möglicherweise nicht ausreicht, siehe Abbildung 3.39a.

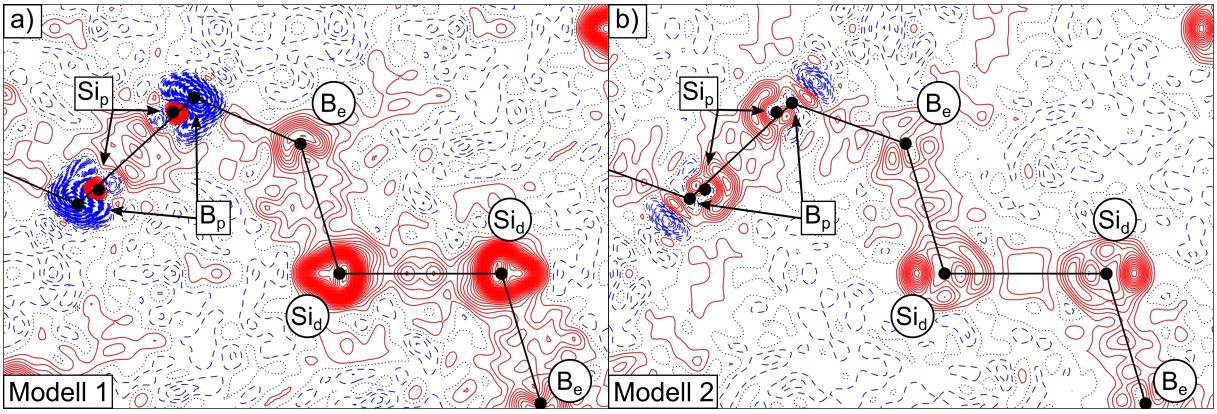


Abbildung 3.39: a) RED-Karte Modell 1 und b) Modell 2 in der [110]-Ebene. Konturwerte und Farben wie in Abbildung 3.38.

Ein zweiter Hinweis darauf ergibt sich durch Modell 2 (R_1 = 2.74 %, $\Delta\rho_{max}$ = +1.52/−1.14 eÅ^{-3}), bei dem die ADPs der Si_p- und B_p-Atome unabhängig verfeinert sind. Zwar ist die Zusammensetzung $SiB_{2.58(1)}$ wieder ähnlich zu Modell MB, allerdings hat sich der mittlere Auslenkungsfaktor U_{eq} der B_p-Atome signifikant (0.0190(2) Å^2 gegenüber 0.0124(2) Å^2 in Modell 1) vergrößert und das Schwingungsellipsoid ist stark elongiert (zigarrenförmig), wobei die lange Hauptachse in Richtung des benachbarten Si_p-Atoms zeigt, siehe Abbildung 3.40. Außerdem verkürzt sich der Si_p-B_p-Abstand zwischen den fehlgeordneten Positionen zu 0.267(2) Å und das größte negative RED-Maximum liegt nun zwischen B_p-Atomen und ihren jeweiligen Ikosaederzentren, siehe Abbildung 3.39b.

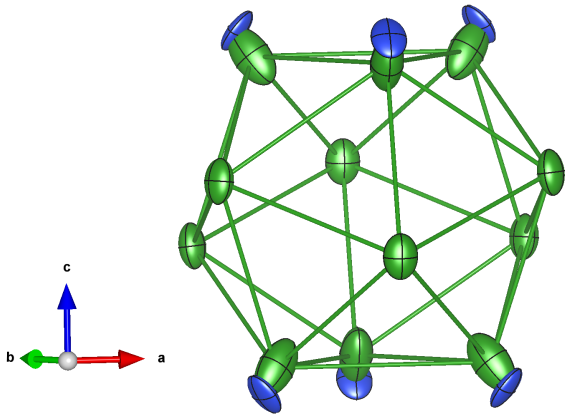


Abbildung 3.40: Strukturmodell des Ikosaeders in α-SiB_{3-x} in Modell 2, Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Boratome in Grün, Siliziumatome in Blau.

Im nächsten Schritt wird nun das Atom B_p in zwei Atome $B_{p,Si}$ und $B_{p,B}$ aufgeteilt (Modell 3), wobei der zweite Index deutlich machen soll, ob die *exo*-Bindung zum benachbarten Ikosaeder eine B-Si-Bindung (Index Si) oder eine B-B-Bindung (Index B) darstellt. Um die Stabilität der Verfeinerung sicherzustellen wurde für die $B_{p,Si}$- und $B_{p,B}$-Atome nur ein gemeinsamer Satz an anisotropen ADPs verwendet. In der anschließenden Relaxation von Modell 3 verschwindet das oben beschriebene, negative RED-Maximum und die Qualitätsmerkmale der Verfeinerung verbessern sich weiter (R_1 = 2.30 %, $\Delta\rho_{max}$ = +1.42/−0.36 eÅ^{-3}). Die Besetzungsfaktoren der drei teilweise besetzten Atome auf der polaren Position des Ikosaeders wurden nicht unabhängig beschrieben, sondern die Summe ergänzt sich immer zu 1.0. Die Zusammensetzung des Kristalls ändert sich dabei nur minimal zu $SiB_{2.61(2)}$.

Tabelle 3.19: Wyckoff-Positionen, fraktionelle Koordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren in Modell 3.

Atom	Wyckoff-Position	*x*	*y*	*z*	U_{eq} (Å²)	Besetzungsfaktor
B_e	18*h*	0.15669(3)	0.31337(6)	0.02614(4)	0.01107(7)	1.0
$B_{p,Si}$	18*h*	0.1124(4)	−0.1124(4)	0.8850(3)	0.0091(2)	0.366(5)
$B_{p,B}$	18*h*	0.0932(2)	−0.0932(2)	0.9009(2)	0.0091(2)	0.321(5)
Si_p	18*h*	0.1138(1)	−0.1138(1)	0.87457(8)	0.0112(1)	0.314(1)
Si_d	6*c*	0.0	0.0	0.40522(1)	0.00585(2)	1.0

Die Fehlordnung der polaren Atome hat auch unmittelbar Auswirkungen auf die eigentlich geordneten Atome. Dies kann man zum Beispiel durch Betrachten des äquivalenten Auslenkungsparameters U_{eq} der Atome B_e und Si_d erkennen. Diese sind zum Teil etwas größer (B_e) oder kleiner (Si_d) als die Werte der polaren Atome (siehe Tabelle 3.19), insgesamt jedoch recht ähnlich, sodass nur durch Betrachten der U_{eq}-Werte keine Aussage darüber getroffen werden kann, ob das Atom fehlgeordnet ist oder nicht. Außer für Si_d sind die Werte jedoch

deutlich größer verglichen mit geordneten Elementstrukturen (α-Bor[49]: U_{eq} = 0.0035 Å^2, α-Si [165]: U_{eq} = 0.0056 Å^2) oder β-SiB_3 (U_{eq} ≈ 0.0050 Å^2 sowohl für Silizium- als auch für Boratome [21]). Offensichtlich reicht die harmonische Beschreibung der mittleren atomaren Schwingungen nicht mehr aus, was man an der positiven RED sieht, die um die Atome B_e und vor allem Si_d konzentriert sind, siehe Abbildung 3.41a.

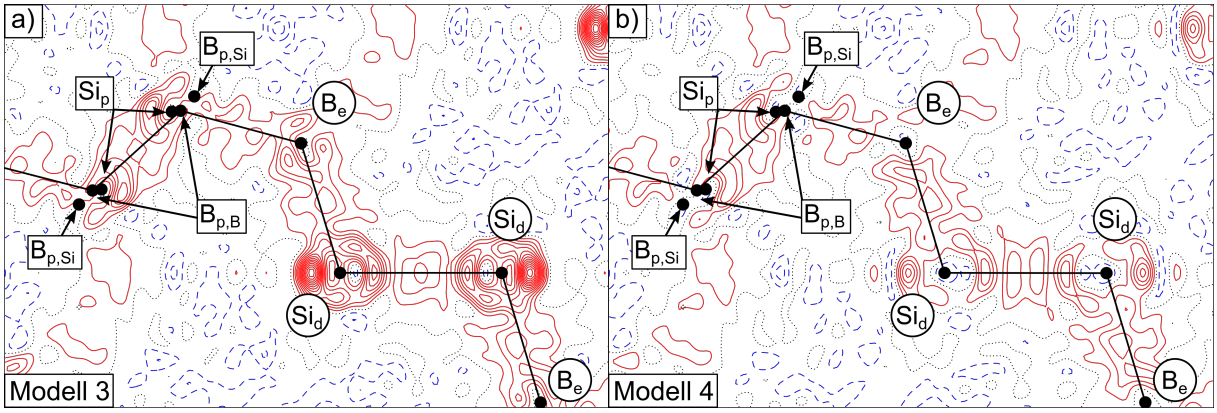


Abbildung 3.41: a) RED-Karte Modell 3 und b) Modell 4 in der [110]-Ebene. Konturwerte und Farben wie in Abbildung 3.38.

Das höchste RED-Maximum befindet sich dabei oberhalb und unterhalb der Si_d-Si_d Hanteln, siehe Abbildung 3.41a. Um auch die Abweichungen vom mittleren harmonischen Potential (Ordnung 2) zu beschreiben, wurden anharmonische Temperaturfaktoren nach Gram und Charlier bis zur 4. Ordnung für Si_d-Atome und bis zur 3. Ordnung für B_e-Atome eingeführt (Modell 4) [247]. Dabei ist jedoch zu erwähnen, dass diese Art von Schwingungsparameter einen rein mathematischen Ursprung haben (Taylorentwicklung) und sich leicht physikalisch falsche Effekte wie zum Beispiel eine negative Wahrscheinlichkeitsdichte ergeben können. Dies war jedoch hier nicht der Fall und Abbildung 3.42 zeigt die Isoflächendarstellung der relevanten Strukturfragmente in α-SiB_{3-x}.

Die Verfeinerung der nun insgesamt 39 Parameter gegenüber 1181 Intensitätsdaten mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ und $\sin(\theta_{max})/\lambda < 1.416$ Å^{-1} konvergierte letztendlich mit den Gütefaktoren R_1 = 1.98 % und wR_1 = 3.08 % und nochmals deutlich reduzierten RED-Maxima von +0.55/−0.35 eÅ^{-3}. Abbildung 3.41b enthält sowohl die fehlgeordnete Bindung als auch die nicht fehlgeordnete Bindung, die jeweils zwei Ikosaeder bzw. ein Ikosaeder und eine Si-Si-Hantel verbinden, und zeigt die erzielte Verbesserung des Modells im Vergleich zu Modell 3. Auch wenn die Anpassung nicht perfekt ist, wie anhand von RED-Beiträge um die polare Position sowie der Si-Hantel sichtbar ist, so stellt die übrige RED hauptsächlich die chemischen Bindungen dar, die in dem hier verwendeten Modell unabhängiger Atome (IAM) im Gegensatz zur Multipolverfeinerung von β-SiB_3 nicht beschrieben werden. Modell 4 repräsentiert das finale Modell, auf dem nun die folgende Analyse der Bindungslängen beruht. Die finalen Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren und U_{eq}-Werte sind in Tabelle 3.20 aufgeführt.

[49] Unveröffentlichte Messung bei Raumtemperatur, verfeinert mit dem HCM.

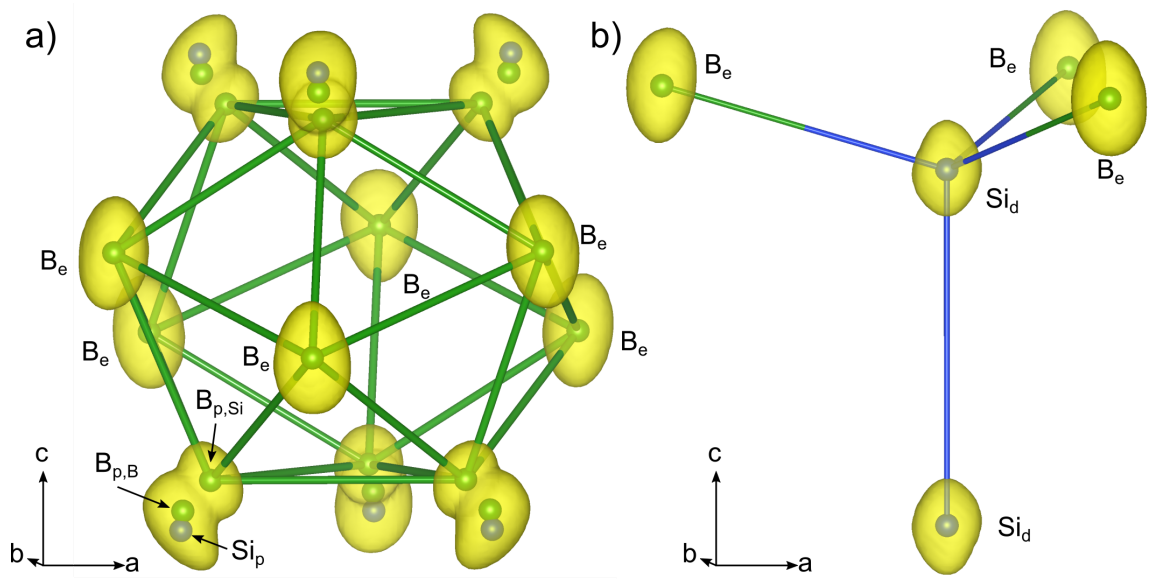


Abbildung 3.42: Isofächen der Wahrscheinlichkeitsdichte des Ikosaeders (a) und der Si-Si Hantel (b) von α-$SiB_{2.64(2)}$ (Modell 4). Die Werte der Isoflächen sind 1.0 (gelb) und −1.0 (türkis, jedoch nicht vorhanden). Siliziumatome in Blau, Boratome in Grün. Anharmonische Schwingungsparameter wurden nur für die Atome Si_d und B_e verwendet. Die irreguläre Form der Isoflächen um die fehlgeordnete, polare Position aus den Atomen Si_p, $B_{p,B}$ und $B_{p,Si}$ ergibt sich aus deren überlagerten und mit den Besetzungsfaktoren gewichteten harmonischen Wahrscheinlichkeitsdichtebeiträgen.

Tabelle 3.20: Wyckoff-Positionen, fraktionelle Koordinaten *x*, *y* und *z*, äquivalente Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren von Modell 4.

Atom	Wyckoff-Position	*x*	*y*	*z*	U_{eq} (Å²)	Besetzungs-faktor
B_e	18*h*	0.15673(6)	0.31345(12)	0.02634(7)	0.01142(6)	1.0
$B_{p,B}$	18*h*	0.1124(3)	−0.1124(3)	0.8849(3)	0.0092(2)	0.374(4)
$B_{p,Si}$	18*h*	0.0932(2)	−0.0932(2)	0.9009(2)	0.0092(2)	0.319(4)
Si_p	18*h*	0.1138(1)	−0.1138(1)	0.87447(8)	0.0115(1)	0.308(1)
Si_d	6*c*	0	0	0.40518(3)	0.00678(7)	1.0

Aus den verfeinerten Besetzungsfaktoren von Modell 4 lässt sich nun eine finale Zusammensetzung zu $SiB_{2.64(2)}$ berechnen, die den bisherigen unteren Grenzbereich von $SiB_{2.8}$ deutlich unterschreitet. Somit haben diese Kristalle die kleinste jemals gemessene Abweichung von der theoretisch idealen Zusammensetzung $SiB_{2.5}$. Modell 4 liefert im Gegensatz zu Modell MB sinnvolle Abstände zu den Atomen auf der polaren Position. Gemäß Abbildung 3.43 erfolgt die Verknüpfung der Ikosaeder über die polaren Positionen entweder über eine Si_p-$B_{p,Si}$-Bindung mit einem Abstand von d = 1.958(2) Å und einer statistischen Wahrscheinlichkeit von 62.7 % oder über eine $B_{p,B}$-$B_{p,B}$-Bindung mit einem Abstand von d = 1.771(4) Å und einer Wahrscheinlichkeit von 37.4 %. Diese Bindungslängen sind recht nahe an den Werten von β-SiB_3 mit *exo*-Si-B-Bindungen im Bereich 1.97 – 2.03 Å und der *exo*-B-B-Bindung mit 1.72 Å [21]. Andere Kombinationen ergeben keine sinnvollen Abstände, und man würde deshalb einen ähnlichen Besetzungsfaktor für die Atome Si_p und $B_{p,Si}$ erwarten, was in

der Tat gegeben ist, siehe Tabelle 3.20. Auch die *endo*-B-B-Bindungen in α-$SiB_{2.64(2)}$ im Bereich 1.742(2) – 1.965(3) Å stimmen gut mit dem Bindungslängenbereich von 1.77 – 1.93 Å in β-SiB_3 überein [21]. Für eine detaillierte Aufstellung aller Bindungslängen und deren Häufigkeit sei auf Kapitel 8.6 verwiesen.

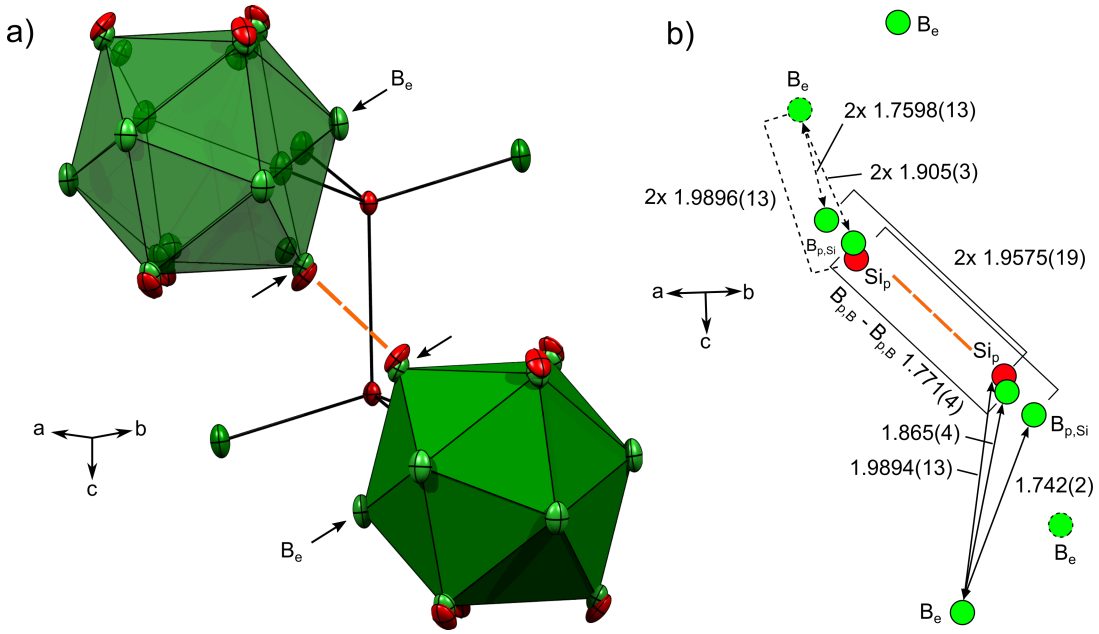


Abbildung 3.43: a) Strukturfragment von α-$SiB_{2.64(2)}$, Siliziumatome in Rot, Boratome in Grün dargestellt. Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Koordinationspolyeder der Ikosaeder verbinden nur die $B_{p,B}$- und B_e-Atome. b) Projektion der interikosahedralen Bindung (orange gestrichene Linie in (a)) auf die [110]-Ebene, wobei die Atome in der Ebene in (a) mit je einem Pfeil markiert sind. Gestrichene schwarze Linien oder Atome mit gestrichenem Rahmen liegen nicht in der Ebene.

Nun wird angenommen, dass in α-SiB_{3-x} keine Ikosaeder mit der Zusammensetzung B_9Si_3 und B_{12} vorkommen, da diese zu groß bzw. zu klein sind, sondern nur aus $B_{10}Si_2$- und $B_{11}Si$-Ikosaedern (und Si_2 Hanteln) aufgebaut ist. 100 % Si_2B_{10} entspricht der Zusammensetzung $SiB_{2.5}$ und 100 % SiB_{11} entspricht $SiB_{3.67}$. Die finale Zusammensetzung von Modell 4 kann so formal in 88 % $B_{10}Si_2$- und 12 % $B_{11}Si$-Ikosaeder ausgedrückt werden. Die Zusammensetzung von $SiB_{2.89}$ nach MB entspricht somit 60 % $B_{10}Si_2$ und 40 % $B_{11}Si$, die somit weiter weg von der idealen Zusammensetzung von $SiB_{2.5}$ ist. Im Rahmen der Kollaboration mit der Gruppe von Prof. Häussermann konnte jedoch auch gezeigt werden, dass die Zusammensetzung von der Synthesetemperatur und/oder Einwaage abhängig ist. Die Zusammensetzung einer Probe, die bei T = 1240 °C (Si:B = 1:2.6) innerhalb von 24 Stunden synthetisiert wurde, konnte über ^{29}Si MAS-NMR zu $SiB_{2.93(7)}$ bestimmt werden, was einer formalen Zusammensetzung von 56 % $B_{10}Si_2$ und 44 % $B_{11}Si$ entspricht, und damit der Zusammensetzung des Kristalls von MB ähnelt [39].

4 Physikalische und spektroskopische Eigenschaften von ZnSb

Die im Folgenden präsentierten Ergebnisse ausgenommen Kapitel 4.5 wurden bereits in einer Veröffentlichung im Journal *Physical Review B* publiziert [145] (Fischer A, Scheidt E-W, Scherer W, Benson DE, Wu Y, Eklöf D, Häussermann U., *Phys Rev B*, 91, 224309, 2015, DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.224309). Die (teilweise modifizierten) Abbildungen sind mit Erlaubnis des Journals (Copyright 2015 American Physical Society) reproduziert. Der entsprechende detaillierte Experimentalteil ist der Veröffentlichung und dessen Supporting Information zu entnehmen.

4.1 Synthese und Struktur

Die verwendeten Proben von ZnSb wurden alle von Dr. Daniel Eklöf (Universität Stockholm) und Dr. Yang Wu (ASU) synthetisiert. Kristalle von ZnSb mit einer Größe von bis zu mehreren Millimetern wurden im Bismut-Fluss (23 At.% Zn, 27 At.% Sb und 50 At.% Bi) gezogen und heiß zentrifugiert [49,248]. Diese Kristalle wurden für die Einkristallstrukturanalyse, Ramanspektroskopie und Messung der spezifischen Wärmekapazität verwendet. Der Antimonüberschuss verhindert dabei die Bildung von parasitären β-Zn_4Sb_3 Kristallen. Pulverproben von ZnSb wurden direkt aus den Elementen mit etwas Zinküberschuss (2 At.%) durch Aufschmelzen im dynamischen Vakuum und anschließendem Tempern bei T = 783 K für fünf Tage erzeugt. Dieses ZnSb-Pulver war röntgenographisch phasenrein und wurde für die Bestimmung der temperaturabhängigen Zellkonstanten mittels Pulverdiffraktometrie verwendet. Ohne Zinküberschuss bildeten sich Verunreinigungen mit unreagiertem Antimon. Die Pulverproben wurden von Dr. Daniel Eklöf auch mittels Spark-Plasma-Sintering (SPS) bei einer Temperatur von 450 °C und einem Druck von 75 MPa zu Pellets kompaktiert, welche auch für die Ramanspektroskopie und Messungen der spezifischen Wärmekapazität herangezogen wurden.

Die Struktur von ZnSb entspricht dem CdSb Strukturtyp und es kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* (#61) mit acht Formeleinheiten in der Einheitszelle und beiden Atomsorten auf den Wyckoff-Positionen 8c [249]. Die Bausteine der Struktur sind Zn_2Sb_2-Rauten, die sich zu Schichten zusammensetzen und Bindungen zu zehn benachbarten Rauten aufbauen, wobei sich sechs Bindungen zu Rauten derselben Schicht und jeweils zwei Bindungen zu zwei Rauten oberhalb und unterhalb dieser Ebenen ausbilden (siehe Abbildung 4.1). In dieser Schicht ist jedes Antimonatom mit zwei Rauten und jedes Zinkatom mit einer Raute verbunden. Zusätzlich führt je eine Bindung von jedem Atom einer Raute zu einer Raute

einer anderen Schicht. Abbildung 4.1a zeigt die Anordnung der Schichten entlang der [001]-Richtung.[50] Insgesamt hat jedes Atom somit eine ungewöhnliche geometrische Koordinationszahl von fünf mit einem gleichartigen und vier ungleichartigen Nachbarn, siehe Abbildung 4.1b. Alle Verbindungsvektoren einer Zn_2Sb_2-Raute zu ihren Nachbarrauten zeigt Abbildung 4.1c.

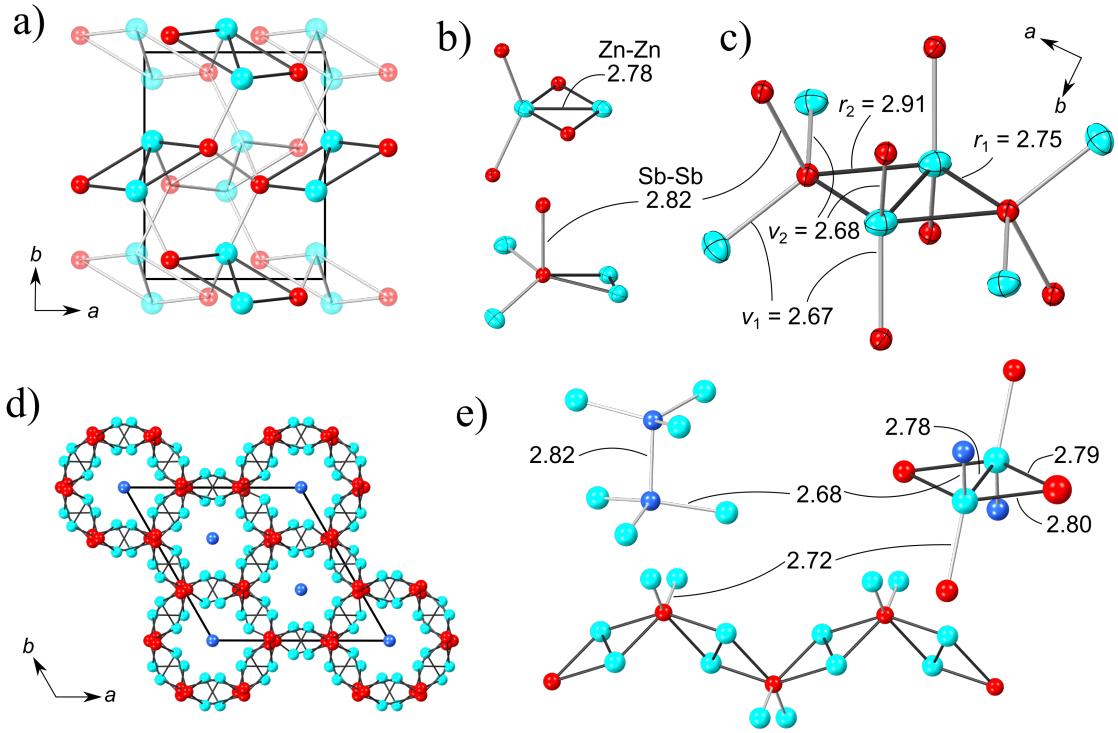


Abbildung 4.1: a) Orthorhombische Kristallstruktur von ZnSb in der *ab*-Ebene, welche schichtweise aus Zn_2Sb_2-Rauten aufgebaut ist. Verschiedene Schichten mit vollen bzw. halbtransparenten Farben, Zinkatome in Cyan und Antimonatome in Rot; b) Lokale, 5-zählige Koordinationssphären der Zink- und Antimonatome. Bindungsabstände entsprechend der Einkristallstrukturbestimmung bei Raumtemperatur sind in Å angegeben; c) Zn_2Sb_2-Raute mit Bindungen zu den nächsten Rauten. Dabei wird zwischen verbindenden (v_i) und ringbindenden (r_i) Bindungen unterschieden. Das Rautenzentrum beherbergt ein Inversionszentrum. Das Volumen der Schwingungsellipsoide (bei Raumtemperatur) entspricht einer kumulierten Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 %. d) Idealisiertes Zn_6Sb_5 Gerüst von rhomboedrischem β-Zn_4Sb_3 in der *ab*-Ebene. Das Gerüst ist aus Ketten von eckenverknüpften $Zn_2Sb1_{2/2}$-Rauten (siehe auch Teilabbildung (e)) aufgebaut und es bilden sich eindimensionale Kanäle, die mit $Sb2_2$ Hanteln gefüllt sind. Sb1-Atome in Rot und Sb2-Atome in Blau dargestellt. Zur einfacheren Darstellung sind die Sb2-Zn-Bindungen nicht eingezeichnet. e) Strukturfragmente und lokale Koordination der Zn-, Sb1- und Sb2-Atome in β-Zn_4Sb_3.

Die chemische Bindung in den Rauten kann als (4Z,4e)-Einheit mit Mehrzentrenbindungscharakter aufgefasst werden, wobei die Bindungen zu benachbarten Rauten klassischen (2Z,2e)-Bindungen entsprechen [13,20]. Mit dieser Zuordnung kann die Struktur von ZnSb trotz ihres Elektronenmangelcharakters von 3.5 Elektronen pro Atom

[50] Aufgrund der drei Gleitspiegelebenen kann diese Beschreibung der Struktur jedoch auch auf die Ansichten entlang der [010] und [100] Richtungen angewandt werden.

vollständig mit lokalisierten Bindungen beschrieben werden. In der Struktur von ZnSb gibt es insgesamt sechs verschiedene Bindungslängen (Abbildung 4.1c), wobei der kurze Zn-Zn-Bindungsabstand von 2.78 Å Teil der Mehrzentrenbindung ist. Der kurze Sb-Sb-Abstand (2.82 Å), welcher zwei Rauten verbindet, entspricht hingegen einer (2Z,2e)-Bindung. Die Zn-Sb-Abstände lassen sich in zwei Gruppen aufteilen: Bindungsabstände r_i in einer Raute sind im Mittel etwa 0.1 Å länger als die Bindungslängen v_i der (2Z,2e)-Bindungen. Diese sechs Bindungsabstände sind klar von den Abständen der übernächsten Nachbarn getrennt, welche stets größer als 3.5 Å sind.

Das Rautenfragment Zn_2Sb_2 ist auch ein zentraler Baustein der Struktur von β-Zn_4Sb_3, bei der die Rauten über gemeinsame Antimonatome (Sb1) zu Ketten verknüpft sind, siehe Abbildung 4.1d,e [13,14]. Im Gegensatz zur Struktur von ZnSb sind hier die Sb1-Atome von sechs Zinkatomen umgeben, wobei je Sb1-Atom zwei (2Z,2e)-Zn-Sb1-Bindungen aufgebaut werden, die benachbarte Ketten verbinden. Weiterhin gibt es noch tetraedrisch koordinierte Sb2-Atome, welche Hanteln formen, siehe Abbildung 4.1e. Diese Hanteln bilden sechs (2Z,2e)-Sb2-Zn-Bindungen aus, die ebenfalls Ketten verbinden und das Gerüst somit komplettieren. Solche Hanteln existieren prinzipiell auch in ZnSb, allerdings sind diese dann Teil der Zn_2Sb_2-Rauten und die Koordinationszahl beträgt im Gegensatz zu β-Zn_4Sb_3 fünf.

4.2 Hochauflösende, temperaturabhängige Strukturbestimmung an Einkristallen unter Berücksichtigung anharmonischer Schwingungen und Bestimmung des Längenausdehnungskoeffizienten

Es wurden temperaturabhängige Einkristall-Diffraktometriestudien (SCXRD) im Temperaturintervall von 9 K bis 400 K sowie Pulver-Diffraktometriestudien (PXRD) zwischen 300 K und 723 K durchgeführt, um den Einfluss der Temperatur auf die Strukturparameter von ZnSb zu untersuchen. Die Aufnahme der PXRD Daten erfolgte durch Dr. Daniel Eklöf von der Universität Stockholm. Die daraus erhaltenen Zellkonstanten und Zellvolumina sind in Abbildung 4.2a,b dargestellt. Im Temperaturbereich von 300 K bis 673 K sind die PXRD Datenpunkte durch Geraden angepasst, aus denen sich verschiedene Ausdehnungskoeffizienten extrahieren lassen. Der Volumenausdehnungskoeffizient bei Raumtemperatur α_v (300 K) ergibt sich demnach zu $4.15 \cdot 10^{-5}\ K^{-1}$ und ist vergleichbar mit vielen Metallen wie zum Beispiel den Gruppe 11 Metallen Kupfer ($5.0 \cdot 10^{-5}\ K^{-1}$) oder Gold ($4.3 \cdot 10^{-5}\ K^{-1}$) [250,S. 12–107]. Die individuellen Längenausdehnungskoeffizienten der Zellparameter verhalten sich sehr anisotrop ($\alpha_c = 0.404 \cdot 10^{-5}\ K^{-1}$, $\alpha_b = 1.25 \cdot 10^{-5}\ K^{-1}$ und $\alpha_a = 2.45 \cdot 10^{-5}\ K^{-1}$) und skalieren im Verhältnis α_a: α_b: α_c wie 6:3:1. Abbildung 4.2c zeigt dagegen die Temperaturabhängigkeit der Bindungsabstände in ZnSb aus den SCXRD Studien, wobei zwei Bindungsabstände in der Zn_2Sb_2-Raute eine vergleichsweise große Temperaturabhängigkeit zeigen. Zwischen 9 K und 400 K nehmen der Zn-Sb-Abstand r_2 von 2.87 Å auf 2.93 Å (+2.0 %) sowie der Zn-Zn-Abstand von 2.74 Å nach 2.80 Å (+2.2 %) zu, wobei sich alle übrigen Abstände im selben Temperaturintervall nur um 0.01 – 0.015 Å (0.4 – 0.5 %) vergrößern.

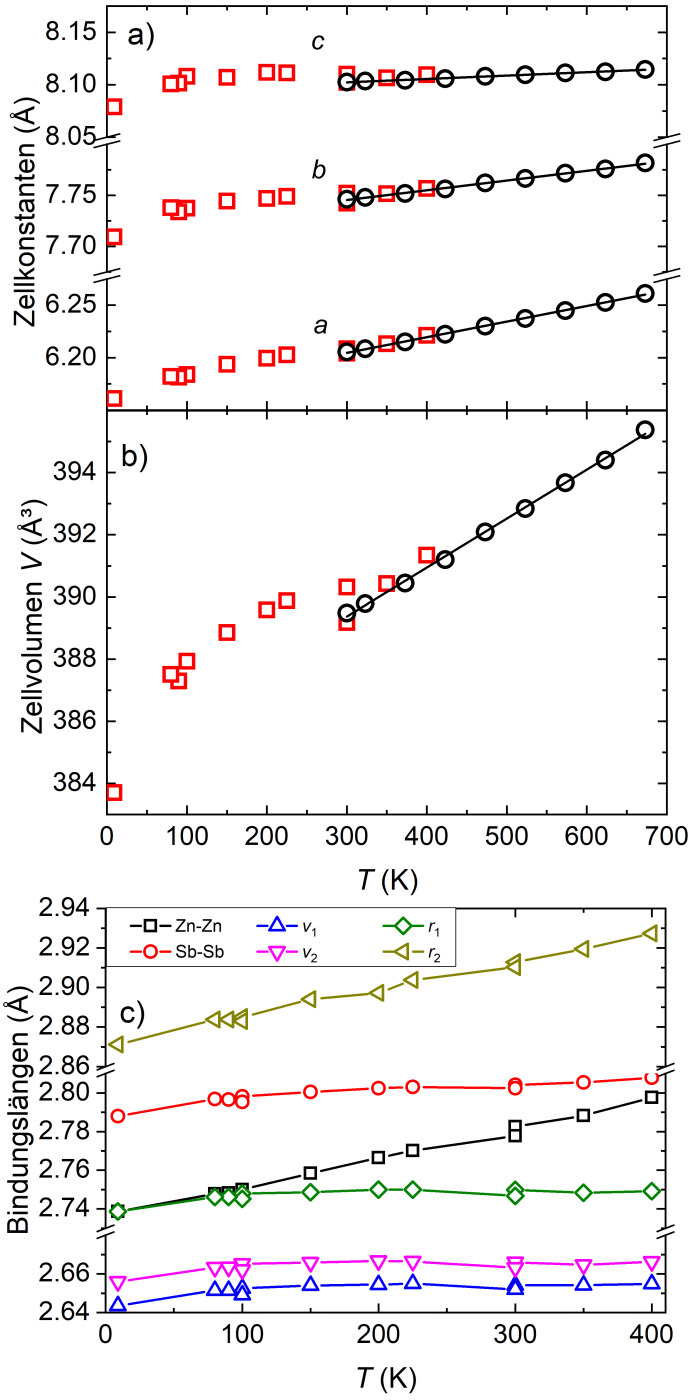


Abbildung 4.2: Temperaturabhängiger Verlauf der Zellkonstanten (a) und des Zellvolumens (b). Datenpunkte aus Einkristallen als rote Quadrate und Datenpunkte aus polykristallinen Proben als schwarze Kreise dargestellt. Die durchgezogene schwarze Linie entspricht einer linearen Anpassung der Pulverdaten. c) Verlauf der interatomaren, temperaturabhängigen Bindungsabstände von ZnSb aus der SCXRD-Studie und unter Berücksichtigung anharmonischer Temperaturfaktoren nach Gram-Charlier. Definition der Bindungslängen entsprechend Abbildung 4.1c. Auf die Darstellung von Fehlerbalken auf Basis von Standardabweichungen wurde in Abbildung a)-c) verzichtet, da diese deutlich kleiner als die jeweiligen Symbole sind.

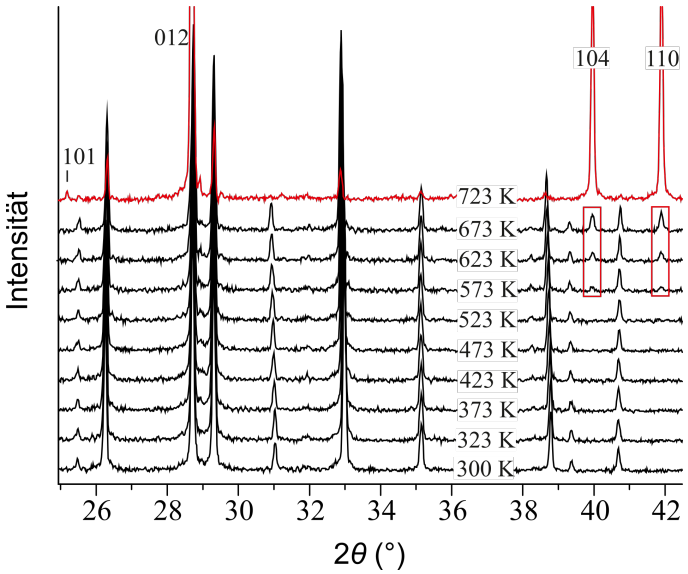


Abbildung 4.3: Pulverdiffraktogramme (Cu-K_α-Strahlung) der polykristallinen ZnSb-Proben in einem dynamischen Vakuum bei Temperaturen zwischen 300 K und 723 K für 25° < 2θ < 42.5°. Rote Rechtecke heben die stetige Zunahme des Anteils an elementarem Antimon (Raumgruppe *R*−3*m*; *a* = 4.3 Å, *c* = 11.4 Å) ab *T* = 573 K hervor, wobei alle Reflexpositionen von Antimon mit ihren Millier-Indizes beschriftet sind.

Abbildung 4.3 zeigt die Pulverdiffraktogramme von polykristallinem ZnSb als Funktion der Temperatur. Ab einer Temperatur von 573 K zeigt sich das Zersetzungsverhalten von ZnSb im Vakuum durch das Auftreten von zusätzlichen Maxima, welche auf elementares Antimon zurückzuführen sind. Elementares Zink liegt hier gasförmig vor und tritt folglich in den Diffraktogrammen nicht in Erscheinung. Eine Rietveld-Verfeinerung ergibt einen Massenanteil von 1.4(2) Gew.% Antimon. Bei 723 K und etwa fünf Stunden nach dem Beginn der Zersetzung ist die Probe fast vollständig umgewandelt – der Massenanteil von Antimon beträgt hier 78.4(4) Gew.%. ZnSb ist eigentlich unter Normaldruckbedingungen thermodynamisch bis etwas über 800 K stabil [40]. Diese Ergebnisse hier zeigen also, dass ZnSb im Vakuum ein deutlich anderes Zersetzungsverhalten zeigt und die Zersetzungstemperatur zu deutlich tieferen Temperaturen verschoben ist. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei β-Zn_4Sb_3 gemacht, das sich im Vakuum bereits bei 623 K in ZnSb und Zn(g) zersetzt und bei 693 K weiter in Sb und Zn(g) zerfällt [251] . Zusammenfassend ist die thermische Stabilität von ZnSb und β-Zn_4Sb_3 unter Vakuumbedingungen also vergleichsweise niedrig.

Wie eingangs erwähnt wird die asymmetrische Einheit von ZnSb aus jeweils nur einem Zink- und Antimonatom gebildet. Bei der Temperaturerhöhung von 9 K nach 400 K zeigt die SCXRD-Studie, dass sich vor allem die fraktionellen Koordinaten der Zinkatome wesentlich ändern, während sich die Antimonatome kaum bewegen, siehe auch Tabelle 4.1. Daraus folgt, dass die Zunahme des Zn-Sb-Abstands r_2 mit zunehmender Temperatur mit der gleichzeitigen Zunahme der Zn-Zn-Bindungslänge in der Zn_2Sb_2-Raute direkt zusammenhängt, siehe auch Abbildung 4.2c. Dies kann somit als Schwächung der Mehrzentrenbindung angesehen werden

und hängt womöglich mit der angehenden Zersetzung von ZnSb bei höheren Temperaturen zusammen. Die übrigen Zn-Sb-Bindungslängen r_1, v_1 und v_2 verändern sich dagegen kaum und verlängern sich nur mäßig mit höherer Temperatur, was auf stärkere Kraftkonstanten in diesen Bindungspaaren hindeutet.

Tabelle 4.1: Fraktionelle Koordinaten der unabhängigen Atome in ZnSb von 9 K bis 400 K.

	Zn			Sb		
T (K)	*x*	*y*	*z*	*x*	*y*	*z*
9	0.54192(3)	0.60936(2)	0.62946(2)	0.143116(15)	0.082043(11)	0.108315(10)
80	0.54251(7)	0.60959(5)	0.62957(4)	0.14307(3)	0.08211(3)	0.10836(3)
90	0.54258(6)	0.60962(5)	0.62955(4)	0.14307(3)	0.08208(2)	0.10834(3)
100	0.54248(4)	0.60960(3)	0.62962(3)	0.14304(2)	0.082123(17)	0.108326(17)
150	0.54290(6)	0.60995(4)	0.62975(4)	0.14306(3)	0.08212(2)	0.10831(2)
200	0.54332(5)	0.61023(3)	0.62997(3)	0.14309(2)	0.082129(17)	0.108290(18)
225	0.54367(6)	0.61041(4)	0.63007(4)	0.14307(3)	0.08214(2)	0.10831(2)
300	0.54444(6)	0.61099(4)	0.63044(4)	0.14307(2)	0.08219(2)	0.10828(2)
300	0.54454(7)	0.61092(5)	0.63034(4)	0.14310(3)	0.08218(2)	0.10832(2)
350	0.54516(7)	0.61129(5)	0.63058(5)	0.14309(3)	0.08222(2)	0.10831(3)
400	0.54571(8)	0.61170(5)	0.63077(5)	0.14315(3)	0.08227(2)	0.10827(3)

Um das Schwingungsverhalten der Zink- und Antimonatome näher zu untersuchen wird im Folgenden die Temperaturabhängigkeit der ADPs untersucht, die sich aus den Verfeinerungen der hochaufgelösten SCXRD-Studien mit einem IAM-Modell ergeben. Im idealen Kristall beschreiben die harmonischen ADPs die mittlere quadratische Schwingungsamplitude eines Atoms bezüglich seiner Ruhelage. Ein Vergleich der Diagonalelemente U_{ii} des **U**-Tensors zwischen Experiment und Theorie (DFT) ist in Abbildung 4.4a,b gezeigt. Die entsprechenden DFT-Rechnungen wurden von Dr. Daryn Benson mit den Programmpaket ABINIT durchgeführt. Details der Rechnungen sind der Veröffentlichung zu entnehmen [145]. Die Temperaturabhängigkeit sowie das Verhältnis der experimentellen Diagonalelemente U_{ii} stimmt qualitativ mit den theoretischen Werten überein: $U_{11} > U_{22} \approx U_{33}$ für Zinkatome und $U_{33} \approx U_{22} > U_{11}$ für Antimonatome. Es zeigt sich jedoch vor allem bei $T > 100$K der Trend, dass die theoretischen Werte bei gleicher Temperatur größer als im Experiment sind, siehe auch U_{eq}-Werte in Abbildung 4.4c. Dieser Umstand stellt ein Artefakt der DFT-Rechnung mit dem GGA-Funktional dar, mit dem die Zellkonstanten etwas überschätzt wurden, was auch als *underbinding* bekannt ist [20]. Dies führt allgemein zu geringeren Kraftkonstanten und damit zu niedrigeren Phononenfrequenzen als im Experiment und im Speziellen zu einer Überschätzung der ADP-Parameter im Rahmen der DFT. Die Analyse der U_{ii} Komponenten zeigt eine höhere Steigung für Zinkatome. Eine mögliche strukturelle Fehlordnung der Zinkpositionen würde nur die experimentellen Zinkwerte beeinflussen, kann aber ausgeschlossen werden, da die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment konsistent sowohl für Zink- als auch für Antimonatome auftreten. Eine signifikante Unterbesetzung der Zinkpositionen würde zu erhöhten U_{ii}-Werten führen, kann aber auf Basis von IAM-Verfeinerungen der hochaufgelösten Einkristalldatensätze mit freigegebenen Besetzungsparameter ausgeschlossen werden. Eine minimale Unterbesetzung aufgrund von

Defekten kann anhand der SCXRD hier jedoch nicht ausgeschlossen werden – eine Reduktion des Besetzungsfaktors für Zink um 0.5 %, was einer unrealistisch hohen Defektkonzentration von $1.03 \cdot 10^{20}$ cm^{-3} entspricht, würde die U_{eq}-Werte nur um 0.7 % reduzieren und ist geringer als die statistische Signifikanz der Verfeinerungen. Deshalb kann die Hypothese, dass die elektronischen Eigenschaften von ZnSb größtenteils von Zinkdefekten beeinflusst wird, auf Basis der SCXRD-Studie weder bestätigt noch ausgeschlossen werden [49,60]. Auch eine stubstitutionelle Zink/Antimon Fehlordnung verbessert die Verfeinerungsergebnisse nicht signifikant und ist daher auch eher unwahrscheinlich. Antimonatome auf Zinkplätzen würden die ADPs der Zinkatome deutlich zu klein erscheinen lassen und gleichzeitig signifikante Restelektronendichtebeiträge (RED-Beiträge) in deren *core*-Bereichen erzeugen [252]. Insgesamt sind die unterschiedlichen Steigungen der $U_{ii}(T)$-Kurven also hauptsächlich durch den Massenunterschied zwischen ^{64}Zn und ^{121}Sb bedingt. Deshalb ist der theoretische U_{eq}-Wert von Zink bereits aufgrund der Nullpunktsschwingung um ca. 0.001 Å^2 höher als bei Antimon, wobei der Unterschied auf bis ca. 0.01 Å^2 bei T = 400 K ansteigt.

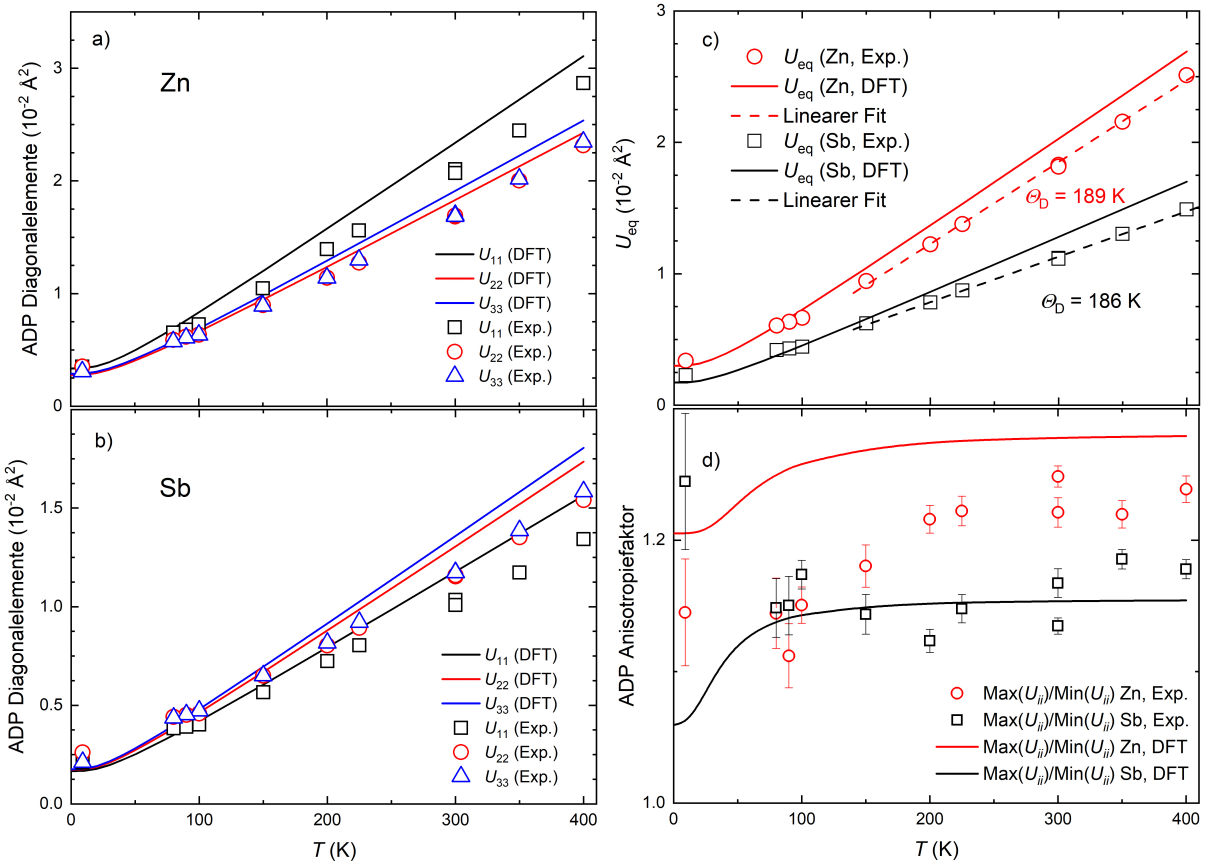


Abbildung 4.4: a,b) Theoretische (DFT) und experimentelle Hauptkomponenten des ADP-Tensors für Zink- und Antimonatome. c) Vergleich der U_{eq}-Werte (hier: Mittelwert der Diagonalelemente) mit linearen Anpassungen der experimentellen Werte im Bereich 150 K – 400 K und den daraus resultierenden Debye-Temperaturen Θ_D. d) Vergleich des ADP Anisotropiefaktors (Verhältnis von maximalem U_{ii} und minimalen U_{ii}, Wert 1.0 entspricht isotropen ADPs).

Bei der kristallographischen Analyse von thermoelektrischen Materialien ist es außerdem üblich aus den $U_{eq}(T)$-Kurven Debye- und Einsteintemperaturen zu bestimmen, siehe auch Abbildung 4.4c [253,254]. Die Debye-Temperatur $\Theta_{D,U}$ kann aus dem linearen Teil ($T > \Theta_D$) von $U_{eq}(T)$ mit Hilfe der Gleichung

$$U_{eq}(T) = \frac{3\hbar^2 T}{m_{at} k_B \Theta_{D,U}^2} \quad (4.1)$$

bestimmt werden, wobei m_{at} die Masse des jeweiligen Atoms in ZnSb und k_B die Boltzmann-Konstante ist. Die daraus abgeleiteten Werte[51] für den Temperaturbereich $T > 150$ K sind $\Theta_{D,U(Zn)} = 189$ K und $\Theta_{D,U(Sb)} = 186$ K im Experiment und $\Theta_{D,U(Zn)} = 183$ K und $\Theta_{D,U(Sb)} = 169$ K in der Theorie. Diese Werte belegen also die reine Massenabhängigkeit der Steigung der ADPs und sind auch in guter Übereinstimmung mit den Debye-Temperaturen aus der Analyse der spezifischen Wärmekapazität in Experiment $\Theta_D = 195.2$ K (Modell 2) und Theorie $\Theta_D = 167$ K überein, siehe auch Kapitel 4.4. Vergleicht man nur die theoretischen Werte, dann ist $\Theta_{D,U(Sb)}$ (169 K) in sehr guter Übereinstimmung mit Θ_D aus der spezifischen Wärmekapazität (167 K) und $\Theta_{D,U(Zn)}$ ist leicht erhöht (183 K). Im Experiment hingegen liegen diese drei Werte nahe zusammen (siehe oben). Zusätzlich fällt ein erhöhter experimenteller Anisotropiefaktor (Verhältnis aus maximalem und minimalem Wert) der U_{ii}-Werte der Zinkatome in Abbildung 4.4d auf. In der Theorie ist der Unterschied noch höher aber oberhalb von $T = 80$ K weniger temperaturabhängig als im Experiment. Bis auf den Datenpunkt[52] bei $T = 9$ K ist der experimentelle Anisotropiefaktor von Antimon eher konstant und stimmt im Gegensatz zum Anisotropiefaktor von Zink besser mit den theoretischen Ergebnissen überein.

Bei der Analyse der RED-Karten der IAM-Verfeinerungen mit anisotropen, harmonischen ADPs fallen weiterhin sich abwechselnde signifikante Minima und Maxima um die Zinkatome in der Ebene der Zn_2Sb_2-Raute auf, siehe Abbildung 4.5 links. Solche RED-Muster deuten oft auf eine anharmonische Schwingung der entsprechenden Atome hin [256]. Deshalb werden im nächsten Schritt der Analyse auch ADPs 3. Ordnung nach Gram-Charlier verwendet, um diese anharmonischen Effekte zu beschreiben. Noch höhere Ordnungen verbessern die Qualitätsindikatoren der Verfeinerung und die Glattheit der RED-Karte nicht signifikant und werden deshalb nicht verwendet. Da sowohl die Zink- als auch die Antimonatome auf allgemeinen Lage-Positionen sitzen, ist der vollständige Satz von zehn ADP-Parameter 3. Ordnung C_{ijk} je Atom zu berücksichtigen. Mit diesen zusätzlichen Parametern verbessert sich zum Beispiel der R_1-Wert bei $T = 400$ K von 2.08 % auf 1.58 % und die RED-Karte ist deutlich flacher, siehe Abbildung 4.5a rechts.

[51] In der Originalveröffentlichung sind die experimentellen $\Theta_{D,U(Sb)}$ Werte falsch angegeben, da sie irrtümlicherweise mit der Masse von Zinkatomen berechnet wurden [255].

[52] Dieser Datenpunkt muss hier jedoch mit Vorsicht betrachtet werden, da dies die einzige Messung mit auf einem Diffraktometer mit Image-Plate-Detektor und Helium-Kryostat (inklusive Untergrundabzug der Berylliumhauben) war und sich die Software zur Datenintegration ebenfalls unterscheidet.

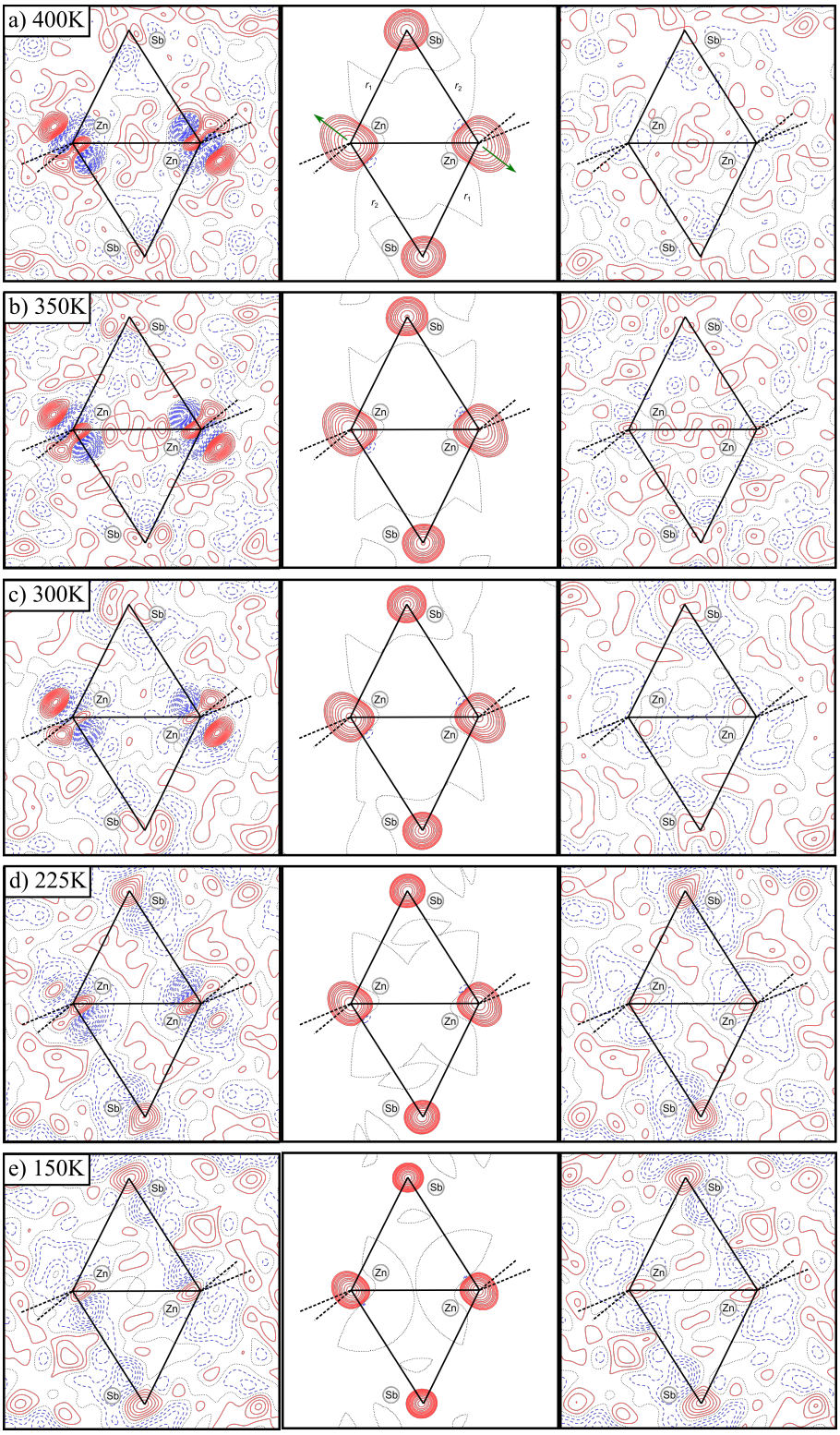


Abbildung 4.5: Differenzelektronendichtekarten vor (links) und nach (rechts) einer anharmonischen IAM-Verfeinerung bei den Temperaturen T = a) 400 K, b) 350 K, c) 300 K, d) 225 K und e) 150 K. Positive (rot) und negative (blau) Konturwerte mit 0.2 eÅ^{-3}-Schritten. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte (Mitte) ist mit den logarithmisch aufgetragenen Konturwerten von ±2, ±4, ±8 × 10^{n}, n = −2, −1, ... 3 angegeben. In allen Karten sind die Konturen mit Wert Null als schwarz gepunktete Linien dargestellt.

Im nächsten Schritt wurde überprüft, ob die Verfeinerung zu einem physikalisch sinnvollen Modell führt, welches keine signifikant negativen Bereiche in der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (PDF) aufweisen sollte [257]. Nach Abbildung 4.5 (Mitte) treten in der Tat nur vernachlässigbar kleine negative Bereiche auf. Weiterhin fällt auf, dass nur Zinkatome von Anharmonizität betroffen sind und diese mit steigender Temperatur zunimmt, siehe Abbildung 4.6a. Die Gram-Charlier Entwicklung basiert zwar nur auf einem rein mathematischen Modell ohne strenge Temperaturabhängigkeit, allerdings zeigen die verfeinerten C_{ijk}-Koeffizienten hier ein quadratisches ($\sim T^2$) Verhalten. Solch ein Verhalten erwartet man zum Beispiel für einen anharmonischen Einteilchenoszillator [88,S. 34ff].

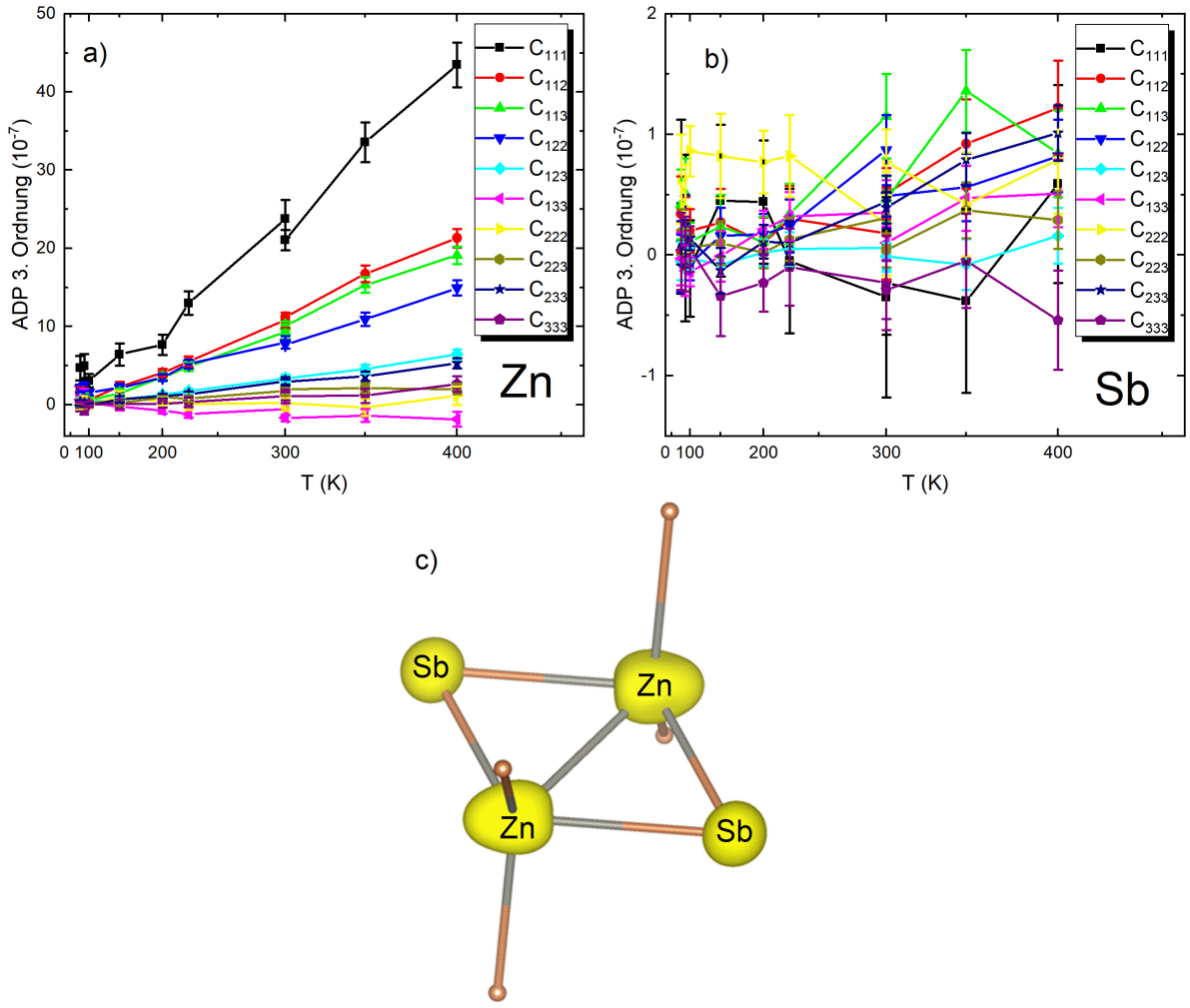


Abbildung 4.6: Koeffizienten C_{ijk} der Gram-Charlier Entwicklung der ADPs als Funktion der Temperatur für a) Zinkatome und b) Antimonatome. Die Temperaturachse ist in quadratischer Skalierung aufgetragen. Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen der Parameter aus den Verfeinerungen. c) Isoflächendarstellung (Wert 0.1) der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Zn_2Sb_2-Raute bei T = 400 K.

Dagegen sind die C_{ijk}-Koeffizienten der Antimonatome sehr viel kleiner und verschwinden überwiegend im Rahmen ihrer Standardabweichung, siehe Abbildung 4.6b. Die

anharmonische Entwicklung hat in Übereinstimmung mit theoretischen Modellen nur wenig Einfluss auf den harmonischen Teil des ADPs [258]. Mit Hilfe der Regel von Kuhs

$$Q_n = 2n^{\frac{1}{2}}(2\pi)^{-\frac{1}{2}}(2\ln 2)^{\frac{1}{2}}\langle u^2\rangle^{-\frac{1}{2}} \quad (4.2)$$

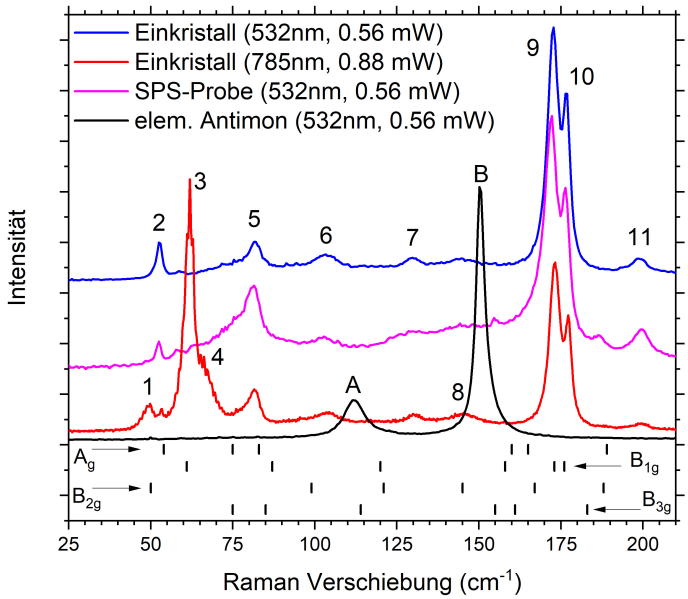
kann eine Abschätzung für die nötige Auflösung[53] Q_n für die Verfeinerung anharmonischer ADPs n-ter Ordnung über die mittlere quadratische Verschiebung der Atome $\langle u^2\rangle$ (hier = U_{eq}) getroffen werden [259,260]. Diese Abschätzung gilt jedoch nicht streng und ist für viele Anwendungsfälle und insbesondere schwere Atome oft zu strikt [261,262]. Für die Verfeinerungen der jeweiligen Datensätze bei $T \geq 300$ K ist diese Bedingung der Mindestauflösung jedoch erfüllt.

Eine Isoflächendarstellung der PDF bei T = 400 K ist in Abbildung 4.6c gezeigt. Beim Übergang von harmonischen zu anharmonischen ADPs ergeben sich auch kleine Änderungen in den Bindungsabständen, die bei der Bindungslängendiskussion bereits berücksichtigt wurden. Die größten Änderungen entstehen hierbei innerhalb der Zn_2Sb_2-Raute, und zwar am Zn-Sb-Kontakt (r_2) sowie am zentralen Zn-Zn-Kontakt mit 0.3 % bzw. 0.5 %. Die Bewegung der Zinkatome ist in Abbildung 4.5a durch grüne Pfeile im mittleren Bild angedeutet.

[53] Hier ist noch die Beziehung $Q = 4\pi\frac{\sin\theta}{\lambda}$ zu berücksichtigen.

4.3 Ramanspektroskopie

Zur Untersuchung der optischen Moden von ZnSb wurden Raman-Spektren, sowohl von Einkristallen als auch von SPS-kompaktierten Proben sowie elementarem Antimon an der Stockholmer Universität mit Dr. Daniel Eklöf aufgenommen. In der Einheitszelle der orthorhombischen Struktur von ZnSb liegen $Z = 8$ Formeleinheiten vor, welche abzüglich der drei akustischen Moden 45 optische Moden bedingen, wovon 24 Raman-aktiv (A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}), 15 IR-aktiv (B_{1u}, B_{2u} and B_{3u}) und 6 stumm (A_g) sind. Eine ältere Studie von Smirnov *et al.* weist 16 Raman-aktive Moden nach, allerdings sind dort viele Banden sehr breit oder sehr schwach und es erscheint zweifelhaft, ob all diese Banden tatsächlich nachgewiesen werden konnten [263,264]. Auch die Symmetriezuordnung gestaltet sich schwierig, da viele Banden ähnliche Wellenzahlen aufweisen. Charakteristisch für das Raman-Spektrum von ZnSb sind eine starke asymmetrische Bande bei ca. 173 cm^{-1} sowie mehrere schwache und breite Banden unterhalb von 80 cm^{-1}, was von Trichês *et al.* 2009 ebenfalls bestätigt werden konnte [265].



Mode	[cm^{-1}]
1	49
2	53
3	62
4	66
5	82
6	103
7	130
8	145
9	173
10	177
11	200
A	112
B	150

Abbildung 4.7: Raman Spektrum von ZnSb und elementarem Antimon mit grünem (λ = 532 nm) und rotem Laser (λ = 785 nm). Die Wellenzahlen der Moden 1 – 11 und A – B rechts entsprechen den Labels für ZnSb bzw. elementarem Antimon in der Abbildung und haben die Einheit cm^{-1}. Die Wellenzahlen der individuellen optischen Moden aus den DFT-Rechnungen am Γ-Punkt sind als senkrechte schwarze Striche unter dem Spektrum gezeigt [145].

In Abbildung 4.7 sind die verschiedenen experimentellen Spektren mit theoretischen Positionen der Banden aus der DFT-Rechnung sowie einem experimentellen Spektrum von elementarem Antimon verglichen. Die Banden der DFT-Rechnung sind zum Experiment bedingt durch den oben erwähnten *underbinding*-Effekt tendenziell etwas rot-verschoben, passen aber allgemein dennoch sehr gut zusammen. Da die Spektren mit einem

unpolarisierten Laser durchgeführt wurden, war eine eindeutige Zuordnung der Moden zwischen Experiment und Theorie nicht möglich. Elementares Antimon kristallisiert in einer rhomboedrischen Raumgruppe und weist zwei Raman-aktive Banden auf: eine A_g-Mode bei 150 cm^{-1}, die mit einer Verschiebung der Antimonatome entlang der C_3-Achse verbunden ist, sowie eine entartete E_g-Bande bei 112 cm^{-1}, entsprechend einer Verschiebung senkrecht zur C_3-Achse. Die Streckschwingung der Sb_2-Hanteln in ZnSb liegt anhand der DFT-Ergebnisse bei deutlich höheren Wellenzahlen von 165 cm^{-1}. Verglichen mit den bisherigen Spektren zeigen die Spektren dieser Arbeit ein deutlich höheres Signal-zu-Rausch Verhältnis mit gleichzeitig höherer Auflösung [263–265]. Spektren, die mit einem grünen Laser aufgenommen wurden (λ = 532 nm) zeichnen sich vor allem durch eine sehr starke Bande bei 173 cm^{-1} aus. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten ist dies hier aber eine Doppelbande (173 cm^{-1} und 177 cm^{-1}). Weitere Banden sind bei ca. 200 cm^{-1}, 75 – 80 cm^{-1} und 50 – 55 cm^{-1} sowie bei Einkristallen auch bei ca. 100, 130 und 145 cm^{-1} zu beobachten. Aufgrund von lokalen Erwärmungen durch den Laser kann es allerdings zu Verschiebungen der Banden um ca. 1 – 3 cm^{-1} kommen. Bei Verwendung eines roten Lasers (λ = 785 nm) gewinnen vor allem die Banden mit niedrigen Wellenzahlen an Intensität. Zusätzlich zur Bande bei 49 cm^{-1} befindet sich eine sehr starke Bande bei 62 cm^{-1}, die sich im Speziellen durch eine Schulter bei 66 cm^{-1} auszeichnet. Diese Schulter ist mit dem grünen Laser nicht nachweisbar, da hier selbst die Hauptbande bei 62 cm^{-1} nur schwerlich zu erkennen ist. Diese Banden im Bereich 49 – 66 cm^{-1} weisen bereits hier zweifelsfrei auf optische Phononenmoden entsprechender Energiebereiche hin. Smirnov *et al.* haben außerdem die IR-Banden von ZnSb bestimmt [263]. Diese IR-Banden liegen in den Bereichen 184 – 195 cm^{-1}, 155 – 166 cm^{-1}, 119 – 123 cm^{-1}, and 44 – 66 cm^{-1} und sind damit sehr gut mit den Bereichen der Raman-Banden vergleichbar.

Abschließend ist zu erwähnen, dass es bei den ZnSb-Proben sehr wichtig war mit einer niedrigen Leistungsstufe des Lasers zu arbeiten (meist 0.56 mW, entspricht einer Leistungsflächendichte von $5.5 \cdot 10^{-5}$ $mW/\mu m^2$), da sonst zusätzliche Banden bei 110 und 150 cm^{-1} auftauchen, die von elementarem Antimon stammen und auf den Beginn einer thermisch induzierten Zersetzung von ZnSb hindeuten.

4.4 Spezifische Wärmekapazität und Phononendispersion

Messungen der Wärmekapazität von ZnSb wurden bereits in den 70er Jahren von Mamedova *et al.* sowie Danilenko *et al.* durchgeführt [266,267]. Für diese Arbeit wurde $C_p(T)$-Kurven von Kristallen aus der Flusssynthese sowie Stücken der SPS-kompaktierten Proben aufgenommen. Dr. Daryn Benson berechnete die theoretische $C_v(T)$-Kurve sowie die Phononenzustandsdichte [145]. Ein Vergleich der verschiedenen $C_p(T)$-Kurven ist in Abbildung 4.8 gezeigt. Die Daten von Danilenko *et al.* übersteigen bereits ab ca. $T = 240$ K das theoretische Limit der molaren Wärmekapazität von $C_v(T = \infty) = 3nR = 49.9$ J/mol-K nach Dulong und Petit, wobei n hier der Anzahl der Atome pro Formeleinheit entspricht ($n = 2$ für ZnSb). Die SPS-Probe zeigt hier ein ähnliches Verhalten und erreicht das Limit aber erst bei ca. $T = 260$ K, die kristalline ZnSb-Probe sogar erst bei ca. $T = 330$ K. Letztere stimmt damit eher mit der Kurve von Mamedova *et al.* überein, deren Probe allerdings 3 Gew.% an CdSb enthält [266]. Die höheren $C_p(T)$-Werte für die SPS-kompaktierte Probe sind möglicherweise auf Defekte, Verunreinigungen oder Spannungen/Dehnungen zurückzuführen, die während des SPS-Kompaktierens eingebracht wurden.

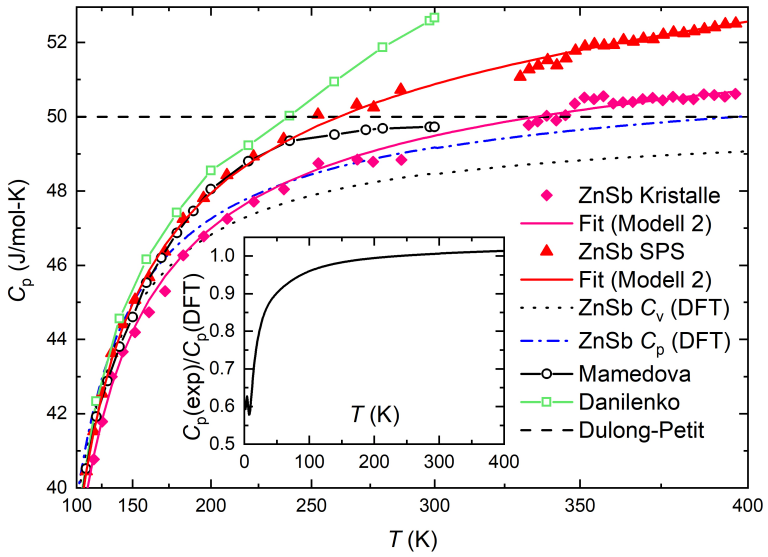


Abbildung 4.8: Wärmekapazität $C_p(T)$ pro Formeleinheit ZnSb von kristallinen und SPS-kompaktierten Proben (pinke und rote Symbole) zusammen mit ihren finalen Debye-Einstein-Modellen (Modell 2) im Hochtemperaturbereich $100\ \text{K} < T < 400\ \text{K}$. Die Messungen von Mamedova *et al.* und Danilenko *et al.* reichen nur bis $T = 300$ K und sind mit verbundenen schwarzen bzw. grünen Symbolen eingezeichnet. Das theoretische Limit der Wärmekapazität C_v nach Dulong und Petit von $3nR$ ist durch eine horizontale, schwarz gestrichene Linie gezeigt. Die mit Hilfe der DFT berechneten Kurven für $C_v(T)$ und $C_p(T)$ von ZnSb sind als schwarz gepunktete bzw. blau gestrichpunktete Linien eingezeichnet, wobei die theoretischen C_p-Werte über den experimentellen Volumenausdehnungskoeffizienten der PXRD-Studie abgeschätzt wurden. Die Einfügung zeigt das Verhältnis der $C_p(T)$-Kurven der ZnSb Kristalle mit den DFT-Werten.

Zur detaillierten Untersuchung wurden alle Kurven nun mit einem einfachen Debye-Einstein-Modell gefittet, welches sich auf eine Formeleinheit bezieht und ein Debye-Verhalten der drei akustischen Schwingungsmoden der Phononen annimmt [268]. Den optischen Moden wird dabei ein Einstein-Verhalten ähnlich eines unabhängigen Oszillators zugeordnet. Dieses einfache Modell wird im Folgenden als Modell 1 bezeichnet und entspricht der Gleichung:

$$C_{\mathrm{v}}(T) = 3R\left(D(T,\Theta_{\mathrm{D}}) + \sum_{i=1}^{k} c_i\, E_i\left(T,\Theta_{\mathrm{E},i}\right)\right); \qquad C_{\mathrm{v}}(T=\infty) = 3nR \quad (4.3)$$

wobei $D(T,\Theta_{\mathrm{D}})$ dem Debye-Beitrag und $E_i\left(T,\Theta_{\mathrm{E},i}\right)$ den Einsteinbeiträgen enspricht, die durch die Koeffizienten c_i gewichtet sind. Da experimentell jedoch $C_{\mathrm{p}}(T)$ und nicht $C_{\mathrm{v}}(T)$ gemessen wird, muss zusätzlich ein linearer Entwicklungskoeffizient A_1 für die Beschreibung im Hochtemperaturbereich eingeführt werden, um den Zusatzbeitrag durch die Volumenausdehnung zu berücksichtigen. Die quasiharmonische (QH) Näherung von $C_{\mathrm{p}}(T)$ wird mit

$$C_{\mathrm{p}}(T) = C_{\mathrm{v}}(T)\left(1 + \tilde{C}_{\mathrm{v}}(T)\, A_1 T\right) \qquad \tilde{C}_{\mathrm{v}}(T) = \frac{C_{\mathrm{v}}(T)}{C_{\mathrm{v}}(T=\infty)} \quad (4.4)$$

beschrieben [269]. Höhere Koeffizienten A_i ($i > 1$) werden hier bis $T = 400$ K nicht benötigt. Der Debye-Anteil hat hier keinen Koeffizienten und hat somit im Limit hoher Temperaturen immer einen Beitrag von $3R$. Die Koeffizienten der Einstein-Beiträge werden zwar verfeinert aber müssen in Summe ebenfalls einen Beitrag von $3R$ ergeben. Ein zufriedenstellender Fit der kristallinen Probe ist bei Modell 1 mit einer Debye- und zwei Einsteinkomponenten (E_1, E_2) möglich, siehe Abbildung 4.8 und Abbildung 4.9a. Nur im Bereich $T = 3 - 10$ K gibt es Abweichungen, da $C_{\mathrm{p}}(T)/\,T^3$ hier nicht wie im idealen Debye-Fall konstant ist, sondern quadratisch ansteigt, siehe Abbildung 4.9b. Im idealen Debye-Fall ist die Phononenzustandsdichte (PDOS) quadratisch von der Phononenfrequenz ω abhängig ($g(\omega) \sim \omega^2$) und die Debye-Funktion der spezifischen Wärmekapazität steigt im Falle tiefer Temperaturen mit $C(T) \sim T^3$ [270,S. 227]. Zusätzliche quartische ($g(\omega) \sim \omega^4$) Beiträge zur PDOS, die bei tiefen Temperaturen zu einer Abhängigkeit $C(T) \sim T^5$ führen, werden jedoch häufig bei binären II-VI-oder III-V-Halbleitern beobachtet [271]. Um auch den Tieftemperaturbereich gut zu beschreiben wird nun ein solcher Non-Debye Beitrag (ND) zu Modell 1 für ZnSb hinzugefügt.

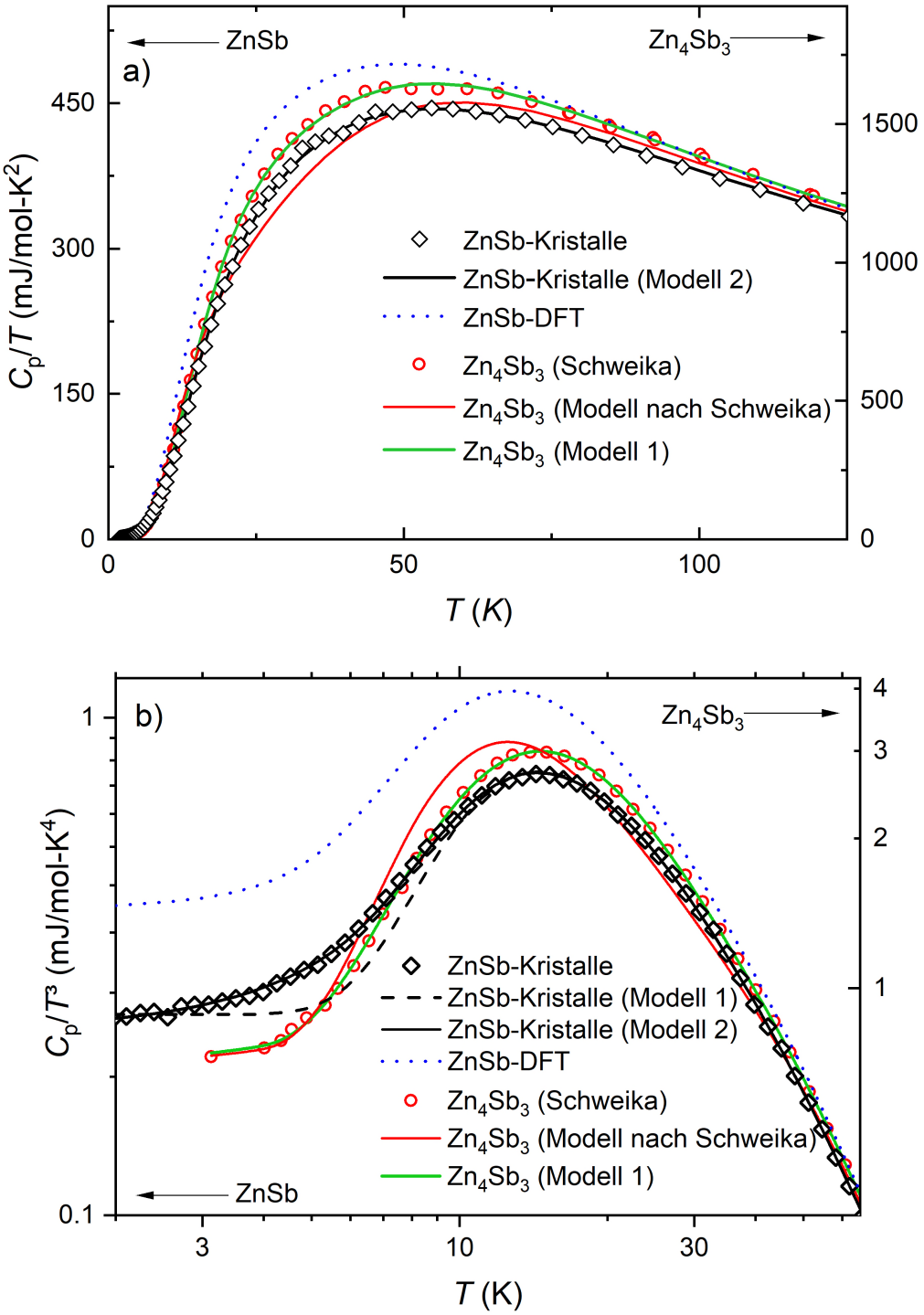


Abbildung 4.9: a) Molare Wärmekapazität $C_\mathrm{p}(T)/\,T$ pro Formeleinheit für ZnSb (schwarze Diamanten) mit Fit nach Modell 2 (schwarze, durchgezogene Linie), Zn_4Sb_3 (rote Kreise) mit Fit nach Referenz [54] (rote, durchgezogene Linie) und verbessertem Fit nach Modell 1 (grüne, durchgezogene Linie), sowie die theoretische Kurve für ZnSb aus der DFT (blau gepunktete Linie). b) Molare Wärmekapazität $C_\mathrm{p}(T)/\,T^3$ pro Formeleinheit mit Datenpunkten und Linien wie in a), aber zusätzlich mit einem Fit nach Modell 1 für ZnSb (schwarze, gestrichene Linie), um die Verbesserungen durch Modell 2 hervorzuheben. Die *y*-Achsen für ZnSb und Zn_4Sb_3 in a) und b) sind entsprechend der Anzahl der Atome pro Formeleinheit mit dem Verhältnis 2:7 skaliert.

Die Formel für Modell 2 lautet

$$C_{\mathrm{v}}(T) = 3R\left(c_{\mathrm{D}} D(T,\Theta_{\mathrm{D}}) + c_{\mathrm{ND}} ND(T,\Theta_{\mathrm{ND}}) + \sum_{i=1}^{k} c_i\, E_i\left(T,\Theta_{\mathrm{E},i}\right) \right); \quad c_{\mathrm{D}} = (1 - c_{\mathrm{ND}}) \quad (4.5)$$

wobei c_{D} und c_{ND} die Koeffizienten der Debye (D) und Non-Debye (ND) Terme sind. Zur Stabilisierung der Fit-Routine wurden Θ_{ND} und die niedrigste Einstein-Temperatur gleichgesetzt [272]. Zusätzlich bringt die Bedingung $c_{\mathrm{D}} + c_{\mathrm{ND}} = 1$ weitere Stabilität.

Mit der PDOS aus den DFT-Rechnungen kann weiterhin auch die theoretische Wärmekapazität bei konstanten Volumen C_{v} berechnet werden [145]. Ähnlich zur Analyse von Jund *et al.* kann ein linearer Entwicklungsterm $A_1 = A_1^{\mathrm{QH}} + A_1^{\mathrm{Anh}}$ auf die berechnete $C_{\mathrm{v}}(T)$-Kurve angewandt werden, um auch den quasiharmonischen Beitrag (A_1^{QH}) durch die Volumenausdehnung und anharmonische Beiträge (A_1^{anh}) zu berücksichtigen, siehe auch Gleichung (4.4) [59]. A_1^{QH} kann dabei durch den Ausdruck

$$A_1^{\mathrm{QH}} = \frac{B_{\mathrm{M}} V_{\mathrm{M}} \alpha_{\mathrm{v}}^2}{C_{\mathrm{v},\infty}} \quad (4.6)$$

angenähert werden [269]. Für das experimentelle Kompressionsmodul von $B_{\mathrm{M}} \approx 50$ GPa aus der Literatur (siehe Ref. [59,265,273]), das molare Volumen V_{M} (pro Formeleinheit) der PXRD-Messungen auf $T = 0$ K extrapoliert ($V_{\mathrm{M}} = 28.95 \cdot 10^{-6}$ m^{3}mol^{-1}) sowie den Volumenausdehnungs-koeffizienten α_{v} aus den PXRD-Messungen ergibt sich hier ein Wert von $A_1^{\mathrm{QH}} = 49.9 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}. Die daraus berechnete theoretische $C_{\mathrm{p}}(T)$-Kurve sowie die $C_{\mathrm{v}}(T)$-Kurve sind ebenfalls in Abbildung 4.8 eingezeichnet. Die entsprechenden A_1-Parameter aus den experimentellen Debye-Einstein-Fits sind jedoch deutlich höher mit A_1 = $93.6 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} für die ZnSb Kristalle sowie A_1 = $187.4 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} für die SPS-kompaktierte Probe, weshalb auch die experimentellen $C_{\mathrm{p}}(T)$-Kurven über der theoretischen $C_{\mathrm{p}}(T)$-Kurve liegen. Dies ist auch deutlich höher als der experimentelle Wert A_1 = $57.5 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} von InSb in der Sphaleritstruktur ohne Mehrzentrenbindungen [272]. Dieser Unterschied wird bei den ZnSb Kristallen dem Anharmonizitätsbeitrag A_1^{Anh} = $43.7 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} der Zinkatome zugeordnet und bei der SPS-kompaktierten Probe liefern möglicherweise Defekte, amorphe Verunreinigungen, sowie interne Spannungen und Dehnungen weitere Zusatzbeiträge. Kristalline Verunreinigungen konnten von Dr. Daniel Eklöf jedoch durch Aufnahme von PXRD-Diagrammen der SPS-Proben direkt nach dem Sintervorgang ausgeschlossen werden.

Unterhalb von $T = 150$ K (SPS-Probe) bzw. $T = 240$ K (Kristalle) sind die theoretischen Werte von $C_{\mathrm{p}}(T)$ jedoch höher als die experimentellen Werte und bei tiefsten Temperaturen sind die Theoriewerte sogar fast doppelt so hoch, vergleiche Einfügung von Abbildung 4.8. Ursache dieser Diskrepanz im Tieftemperaturbereich ist das Unterschätzen der Phononenfrequenzen in der DFT, was zu einem Überschätzen der Wärmekapazität führt. Die berechneten Raman-

Frequenzen in Kapitel 4.3, Abbildung 4.7 sind ebenfalls stets bei kleineren Frequenzen zu finden, in allen Fällen in denen die Zuordnung zwischen Experiment und Theorie möglich ist. In der Nähe des Dulong-Petit-Limits bei hohen Temperaturen ($T > \Theta_D$) sind jedoch alle Phononenfrequenzen angeregt und das Unterschätzen der Frequenzen in der DFT spielt nur noch eine untergeordnete Rolle.

Die experimentellen Fits der ZnSb Kristalle sind in Abbildung 4.9a,b in der Darstellung $C_p(T)/T$ und $C_p(T)/T^3$ gezeigt und man sieht insbesondere in Abbildung 4.9b deutlich wie Modell 2 (schwarz durchgezogene Linie) die Datenpunkte im Bereich 3 – 10 K erblich besser beschreibt, als es mit Modell 1 (schwarz gestrichene Linie) möglich ist. Dies zeigt also, dass die Non-Debye Beiträge tatsächlich vorhanden sind und für eine präzise Beschreibung der spezifischen Wärme im Tieftemperaturbereich berücksichtigt werden müssen. Man könnte sich zwar auch überlegen, zusätzliche Einstein-Beiträge einzuführen, allerdings sind die in diesem Fall gefitteten Einsteintemperaturen Θ_E deutlich niedriger als die energetisch niedrigsten optischen Phononen und das Modell damit physikalisch nicht sinnvoll.

Die Debye-Temperatur $\Theta_D(0)$ erhält man aus der Steigung der Geraden der Auftragung $C_p(T)/T$ gegen T^2. Für die ZnSb Kristalle ergibt sich aus den Datenpunkten bei $T < 3$K ein Wert von $\Theta_D(0) = 248$ K. Aus den gemittelten Daten der Ultraschallexperimente von Balazyk *et al.* konnten Jund *et al.* eine Debye-Temperatur von 253 K bestimmen, die sehr gut mit den 248 K aus den $C_p(T)$-Daten übereinstimmen [59,273]. Die Einsteintemperaturen der ZnSb Kristalle betragen $\Theta_{E1} = 77.6$ K (54 cm^{-1}, 6.7 meV) and $\Theta_{E2} = 276.9$ K (192 cm^{-1}, 23.9 meV). Die SPS-Probe zeigt abgesehen von der bereits erwähnten Abweichung des A_1-Koeffizienten sehr ähnliche Fitparameter, siehe Tabelle 4.2.

Entsprechend der Überschätzung der Phononenfrequenzen der DFT sind alle Temperaturparameter aus dem Fit der theoretischen Wärmekapazität mit Modell 2 deutlich kleiner als im Experiment. Bjerg *et al.* haben über theoretische Debye-Temperaturen von $\Theta_{D,Slack} = 92$ K berichtet, was deutlich niedriger als die Debye-Temperaturen Θ_D aus den Debye-Einstein-Fits und $\Theta_D(0)$ ist [274]. Dabei handelt es sich allerdings um eine reduzierte Debye-Temperatur, die nach der Slack-Definition noch von der Anzahl der Atome n ($n = 16$ für ZnSb) in der primitiven Einheitszelle abhängt. Die Konvertierung in konventionelle Debye-Temperatur erfolgt durch Multiplikation mit einem Faktor von $n^{-1/3}$ und es ergibt sich nun eine Debye-Temperatur von 232 K, welche wiederum sehr gut mit den $\Theta_D(0)$-Werten übereinstimmt, siehe Tabelle 4.2 [275,276]. Die von Jund *et al.* veröffentlichte theoretische Debye-Temperatur von $\Theta_D(0) = 209.3$ K entspricht sehr genau den hier gezeigten $\Theta_D(0) = 210$ K für die DFT-Daten.

Weiterhin zeigt Abbildung 4.9 eine sehr hohe Ähnlichkeit der Temperaturabhängigkeit der Wärmkapazität zwischen ZnSb (Kristalle) und den Daten für Zn_4Sb_3 von Schweika *et al.*, die ihre Daten mit einem simplen Debye-Einstein-Modell mit je einem Debye- und einem Einsteinanteil im Verhältnis 85:15 beschreiben [54]. Die Einstein-Mode hat dabei eine besonders niedrige Energie (5.4 meV, 62 K, 43.1 cm^{-1}) und wird mit der Schwingung der Sb_2-

Hantel in Zn_4Sb_3 in Verbindung gebracht. Zum einen hat dieses Modell ein physikalisches Defizit, da ein Großteil der optischen Phononen ein Debye-Verhalten zugeteilt wird, andererseits ist dieses Modell nicht flexibel genug, um auch die Tieftemperaturdaten, insbesondere unterhalb von T = 125 K gut zu beschreiben, siehe Abbildung 4.9. Ein besserer Fit ergibt sich hier mit Modell 1, das neben einem auf 3R fixierten (c_D = 1) Debye-Anteil hier drei Einsteinanteile (E_1, E_2, E_3) hat, deren Koeffizienten frei verfeinert werden aber in Summe auf $6 \cdot 3 = 18\ R$ beschränkt sind. Die Parameter dieses Fits sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Aufgrund des Phasenübergangs bei etwa T = 250 K wurden nur Datenpunkte bis T = 200 K verwendet. Ein Non-Debye Anteil ist für Zn_4Sb_3 nicht notwendig.

Tabelle 4.2: Koeffizienten sowie Debye- und Einsteintemperaturen der verschiedenen Fits der ZnSb-Proben und Zn_4Sb_3-Literaturdaten.

	ZnSb Kristall	ZnSb Kristall	ZnSb SPS	ZnSb DFT	Zn_4Sb_3*	Zn_4Sb_3 **
Modell	1	2	2	2	1	Ref. [54]
$\Theta_D(0)$ [K]	248	248	253	210	251	240
Θ_D [K]	197.3	195.2	200.5	167.0	137.9	251
c_D [Atome]	1	0.90	0.93	0.95	1	5.95
Θ_{ND} [K]	-	77.6^+	77.0^+	64.5^+	-	-
c_{ND} [Atome]	-	0.10	0.07	0.05	-	-
Θ_{E1} [K]	71.5	77.6^+	77.0^+	64.5^+	56.2	62
c_{E1} [Atome]	0.36	0.30	0.34	0.29	0.38	1.05
Θ_{E2} [K]	285.7	276.9	271.8	257.0	221.0	-
c_{E2} [Atome]	0.64	0.70	0.66	0.71	4.01	-
Θ_{E3} [K]	-	-	-	-	85.4	-
c_{E3} [Atome]	-	-	-	-	1.60	-
A_1 [$10^{-6}K^{-1}$]	95.2	93.6	187.4	49.9	76.7	-

* Datenpunkte digitalisiert aus Referenz [54] ** Fitmodell mit drei Parametern und zwei Komponenten gemäß Schweika *et al.* [54] $^+$ Fitparameter verknüpft

Die resultierenden Einstein Temperaturen sind Θ_{E1} = 56.2 K (39 cm^{-1}; 4.8 meV), Θ_{E2} = 221.0 K (153 cm^{-1}; 19.1 meV) und Θ_{E3} = 85.4 K (59 cm^{-1}; 7.4 meV). Im Unterschied zu Schweika *et al.* werden also zwei Einsteinmoden (E_1, E_3) statt einer Mode (E_1) mit niedriger Energie benötigt. Betrachtet man das Verhältnis zwischen dieser Einsteinmoden mit niedriger Energie und der Einsteinmode mit hoher Energie (E_2), dann erhält man sowohl für Zn_4Sb_3 als auch für ZnSb ein Verhältnis von (c_{E1} + c_{E3}):c_{E2} bzw. c_{E1}:c_{E2} von etwa 1:2. Auch die Debye-Temperaturen $\Theta_D(0)$ aus dem Tieftemperaturbereich der Verbindungen sind fast identisch (248 K für den ZnSb Kristall und 240 K für den Zn_4Sb_3 Datensatz von Schweika *et al.*). Abbildung 4.10 zeigt die Debye-Einstein-Partitionierung von ZnSb und Zn_4Sb_3 in der Auftragung von $C_p(T)/\,T^3$ über einer logarithmischen Temperaturskala. Dabei wird deutlich, dass die Rolle des Beitrags von E_1 in Zn_4Sb_3 in ZnSb durch den non-Debye Anteil übernommen wird. Das Maximum in $C_p(T)/\,T^3$ ist in beiden Verbindungen bei etwa T = 15 K, siehe Abbildung 4.9b und Abbildung 4.10.

Insgesamt ist die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von ZnSb und Zn_4Sb_3 trotz unterschiedlicher Debye-Einstein-Modelle eng miteinander verwandt und deutet ebenfalls auf eine enge Verknüpfung der Gitterdynamik und Transporteigenschaften hin.

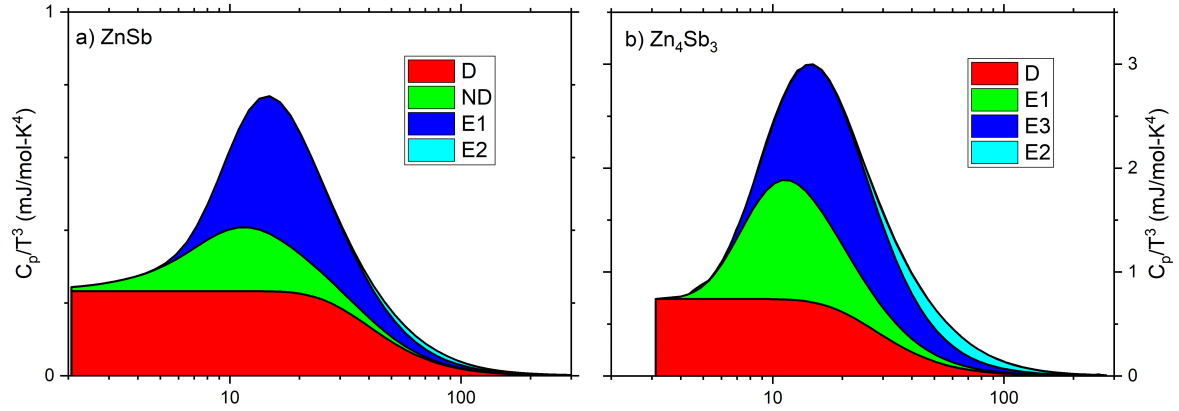


Abbildung 4.10: Vergleich von C_p/T^3 zwischen ZnSb (a) und Zn_4Sb_3 (b) mit Partitionierung in die Einzelkomponenten der jeweiligen Debye-Einstein-Fits.

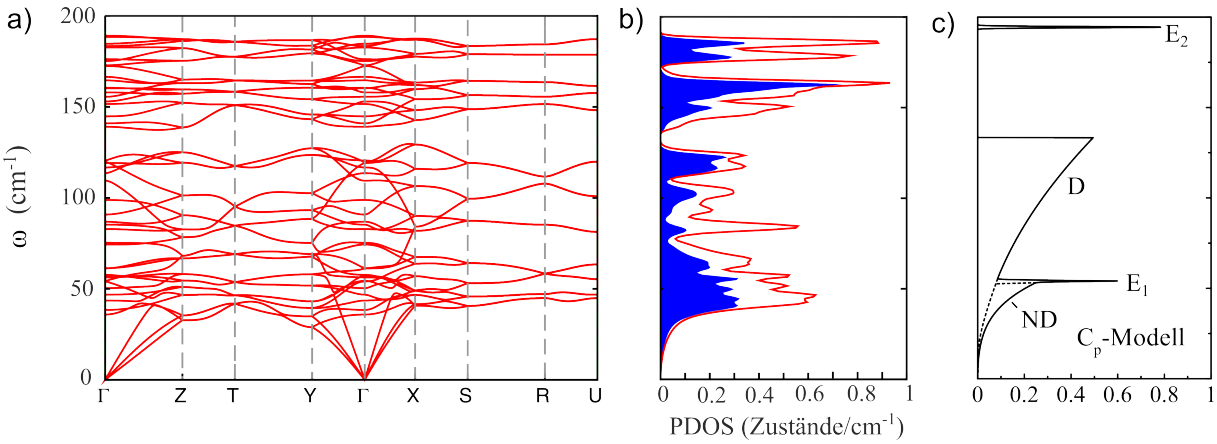


Abbildung 4.11: Mit der Dichtefunktionalstörungstheorie (DFPT) berechnete a) Phononendispersionskurven und b) Phononenzustandsdichte (PDOS) von ZnSb. Der Antimonanteil zur PDOS entspricht der blau eingefärbten Fläche. c) PDOS-Modell auf Basis des Debye-Einstein-Modells (Modell 2) der kristallinen ZnSb-Probe.

In Abbildung 4.11a sind theoretische Phononendispersionskurven von ZnSb dargestellt und Abbildung 4.11b zeigt die zugehörige Phononenzustandsdichte (PDOS). Diese Kurven basieren auf Rechnungen mit der Dichtefunktionalstörungstheorie (DFPT) und stimmen gut mit den Ergebnissen von Jund *et al.* und Bjerg *et al.* mit dem Superzellenansatz überein [59,274]. Zwischen 125 und 140 cm^{-1} hat die PDOS eine Lücke, die die 20 optischen Moden mit den höchsten Energien von den restlichen Moden abtrennt. Diese 20 optischen Moden teilen sich in Muster aus 8 + 4 Moden im Bereich 140 – 170 cm^{-1} und ein Muster aus 4 + 4 Moden im Bereich 170 – 190 cm^{-1} auf. Die atomaren Auslenkungen der Normalmoden sind trotz des erheblichen Massenunterschiedes für Zink- und Antimonatome ähnlich groß. Ausnahmen davon sind die relativ flachen Moden bei 145 cm^{-1} und 165 cm^{-1}, welche durch deutlich

größere Auslenkungen der Zink- bzw. Antimonatome auffallen. Die Mode bei 165 cm^{-1} kann dabei mit einer Streckschwingung der Sb_2-Fragmente in ZnSb interpretiert werden, die aber nicht mit einer isolierten Hantelschwingung verwechselt werden darf. Unterhalb der Bandlücke fällt nur die Mode bei 83 cm^{-1} auf, die sich durch eine geringe Dispersion und überwiegender Zn-Anteile der atomaren Auslenkungen auszeichnet. Der Bereich von 35 – 60 cm^{-1} ist als Ansammlung niederenergetischer optischer Phononen zu interpretieren, die auch schon von Jund *et al.* und Bjerg *et al.* beschrieben sind [59,274].

Abbildung 4.11c zeigt die PDOS aus dem Debye-Einstein-Modell (Modell 2) der spezifischen Wärmekapazität der ZnSb Kristalle. Der Einsteinanteil mit Θ_{E2} = 276.9 K (192 cm^{-1}) beschreibt die 20 optischen Phononen oberhalb der Bandlücke und der Einsteinanteil mit Θ_{E1} = 77.6 K (54 cm^{-1}) beschreibt einen Teil der optischen Phononen unterhalb der Bandlücke. In der PDOS müssen Einsteinanteile aufgrund ihrer festen Frequenz eigentlich durch eine δ-Funktion beschrieben werden. Zur besseren Darstellung und Vergleichbarkeit mit Abbildung 4.11b sind die Einsteinanteile jedoch mit Glockenfunktionen willkürlicher Breite dargestellt, deren Höhe proportional zu den Koeffizienten c_{Ei} aus Tabelle 4.2 skaliert ist. Die akustischen Phononen sowie ein Teil der niederenergetischen optischen Phononen werden durch die Debye- und Non-Debye-Anteile von Modell 2 beschrieben. Insgesamt ist das hier vorgeschlagene Modell 2 für ZnSb also physikalisch sinnvoll, insbesondere im Vergleich mit der PDOS aus der DFT.

4.5 Elektronendichteanalyse

Zur detaillierten Untersuchung der Mehrzentrenbindung in ZnSb und insbesondere zum Vergleich der Mehrzentrenbindung mit β-SiB_3 mit den Methoden aus Kapitel 3.4 wurde die ED-Verteilung mittels DFT-Rechnungen berechnet. Details der Rechnung sowie deren Analyse sind in Kapitel 8.11 aufgeführt.

Der II-V-Halbleiter ZnSb zeigt ähnlich wie β-SiB_3 Mehrzentrenbindungscharakter in seinen Zn_2Sb_2-Rauten (Si_4^{2+}-Rauten in β-SiB_3) mit 14 Valenzelektronen (VE) [13,14,277]. Laut Mikaylushkin *et al.* kann die zentrale Mehrzentrenbindung in ZnSb mit einer nicht-klassischen (4Z,4e)-Bindung beschrieben werden, während alle übrigen zehn VE Teil von (2Z,2e)-Bindungen sind, die die Rauten miteinander verknüpfen [13]. Für β-SiB_3 konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass auf Basis der Analyse von $\rho(\mathbf{r})$, ELI-D und Delokalisierungsindizes (DI) eine einfachere Beschreibung mit zwei benachbarten (3Z,2e)-Bindungen schon ausreichend ist, siehe Kapitel 3.3 und 3.6. Im Gegensatz zu β-SiB_3 muss jedoch bei der elektronischen Beschreibung der heteroatomaren Zn_2Sb_2-Rauten neben dem Mehrzentrencharakter auch eine signifikante Zn-Sb-Bindungspolarität berücksichtigt werden. Allerdings weisen die Zn_2Sb_2-Rauten im Gegensatz zu den Si_4^{2+}-Rauten in β-SiB_3 keine formale Ladung auf. Einerseits ist der Unterschied der Elektronegativität (EN) zwischen den Elementen aus Gruppe II und Gruppe V relativ gering (Zn: 1.7, Sb: 1.8 nach Allred und Rochow [15]), wie es auch charakteristisch für EPFS ist. Andererseits ist die Anzahl an VE doch sehr unterschiedlich (Zwei für Zinkatome vs. Fünf für Antimonatome). Dennoch ergeben sich für die QTAIM-Ladungen relativ geringe Werte (±0.272 e für Zink- beziehungsweise Antimonatome). Die isostrukturelle Verbindung CdSb zeigt jedoch noch geringere Ladungsunterschiede von ±0.18 e, obwohl die Elektronegativitätsunterschiede (EN: 1.5 für Cd) höher sind [277].

Zunächst sei erwähnt, dass die Si_4-Rauten in β-SiB_3 eine lokale C_{2v}-Symmetrie aufweisen, während die Zn_2Sb_2-Rauten in ZnSb eine lokale C_{2h}-Symmetrie zeigen. Zum besseren Verständnis wird für die folgende Diskussion ein eindeutiges Kennzeichungsschema der Atome eingeführt, welches in Abbildung 4.12 eingezeichnet und beschrieben ist. In der Raute betragen die Bindungslängenverhältnisse aus den annularen Bindungslängen r_i und der kurzen *trans*-annularen Bindungslänge e, kurz r_i/e, 0.99 (Sb_a-Zn_a: 2.75 Å) bzw. 1.05 (Sb_a-Zn_b: 2.91 Å) und sind damit etwas kleiner als in β-SiB_3 (1.08). Allerdings haben die beiden Teildreiecke der Raute nun nicht mehr eine kurze (= e) und zwei lange Seiten, sondern zwei kurze (Sb_a-Zn_a, Zn_a-Zn_b) und eine lange Seite (Sb_a-Zn_b), wobei die kurze *trans*-annulare Dialogale (Zn_a-Zn_b: 2.78 Å) im Gegensatz zu β-SiB_3 nicht mehr die kürzeste Seite der Teildreiecke ist. Dies spiegelt sich auch im Folgenden in der ED wider.

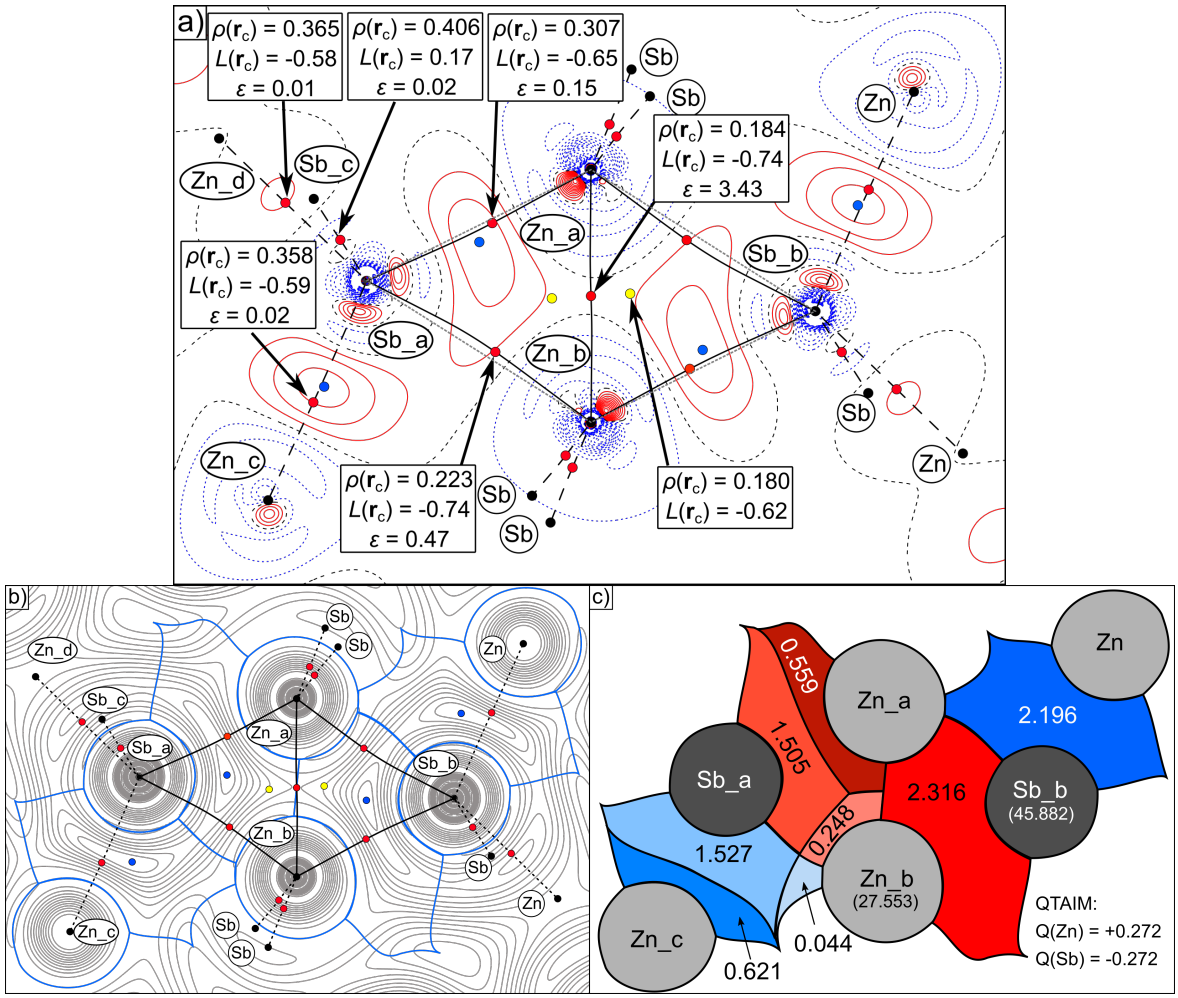


Abbildung 4.12: a) $\rho_{def}(\mathbf{r})$-Karte in 0.025 eÅ^{-3} Schritten (Rot: positiv, Blau: negativ, Schwarz: Nulldurchgang). Atompositionen sind mit schwarzen Kreisen markiert, BPs, welche diese Atome verbinden und auf der Analyse der totalen ED basieren, sind als schwarze Linien eingezeichnet, wobei durchgezogene Linien in der Ebene liegen, gestrichene Linien aus der Ebene herauszeigen. BCPs, RCPs und Deformationsdichtemaxima sind als rote, gelbe und blaue Kreise hervorgehoben. Interatomare Verbindungslinien der Kanten der Raute sind als schwarz gestrichene Linien gezeigt. b) ELI-D-Karte in der Zn_2Sb_2-Ebene mit Konturen von 0.05 bis 3.0 in 0.05er Schritten überlagert mit dem molekularen Graph aus a). Im Unterschied zu a) zeigen blaue Kreise hier ELI-D Attraktoren an. Die blau durchgezogenen Linien entsprechen den Grenzen der ELI-D-Bassins in der Ebene. c) Schnitt durch die ELI-D-Bassins in der Zn_2Sb_2-Ebene. Auf der rechten Seite sind die Gesamtbesetzungen dieser Bassins eingezeichnet, auf der linken Seite die Besetzungen nach Projektion der ELI-D-Bassins auf die QTAIM-Bassins. Symmetrieoperatoren: Zn_a: *x*, *y*, *z*; Zn_b: 1−*x*, 1−*y*, 1−*z*; Zn_c: 1+½−*x*, 1−*y*, −½+*z*; Zn_d: ½+*x*,1+½−*y*,1−*z*; Sb_a: 1−*x*, ½+*y*, ½−*z*; Sb_b: *x*, ½−*y*, ½+*z*; Sb_c: 1+*x*, ½−*x*, ½+*z*.

Die Valenzelektronendichte (VED) in ZnSb ist deutlich niedriger als in β-SiB_3, da die VED der 4*s*-Elektronen der Zink- und der 5*s*/5*p*-Elektronen der Antimonatome wegen der höheren Hauptquantenzahl räumlich ausgedehnter und damit deutlich diffuser ist. Dies zeigt sich zum Beispiel an den Werten der ED an den BCPs, welche innerhalb der Raute um etwa 0.1 – 0.2 eÅ^{-3} niedriger sind als in β-SiB_3 (Si1-Si2: $\rho(\mathbf{r}_c)$ = 0.401 [0.368] eÅ^{-3}, Si1-Si1: $\rho(\mathbf{r}_c)$ = 0.438 [0.462] eÅ^{-3}), siehe Abbildung 4.12a. Die annularen Bindungspfade (BPs) sind

außerdem nur sehr schwach gebogen. So ist der am stärksten gebogene Pfand Sb_a-Zn_b lediglich Δd = 0.008 Å länger als die interatomare Verbindungslinie (Δd = 0.176 [0.175] Å in β-SiB_3), siehe Abbildung 4.12a. Die ED am Zn_a-Sb_a ($\rho(\mathbf{r}_c)$ = 0.307 eÅ^{-3}) und Zn_b-Sb_a ($\rho(\mathbf{r}_c)$ = 0.223 eÅ^{-3}) BCP sind invers proportional zu den Abständen 2.75 Å und 2.91 Å und der *trans*-annulare Zn_a-Zn_b-BCP hat den niedrigsten Wert ($\rho(\mathbf{r}_c)$ = 0.184 eÅ^{-3}). Daher ist der Trend zwischen annularen und *trans*-annularen WWn genau umgekehrt zu β-SiB_3, bei dem der *trans*-annulare BCP ($\rho(\mathbf{r}_c)$ = 0.438 [0.462] eÅ^{-3}) deutlich ausgeprägter ist als der annulare BCP ($\rho(\mathbf{r}_c)$ = 0.401 [0.368] eÅ^{-3}). Dementsprechend sind auch die Dichten der $SbZn_2$-RCPs ($\rho(\mathbf{r}_c)$ = 0.180 eÅ^{-3}) nur 0.04 eÅ^{-3} kleiner als die Ladungsakkumulation am Zn_a-Zn_b-BCP ($\rho(\mathbf{r}_c)$ = 0.184 eÅ^{-3}). Folglich sind die Dreiringe topologisch instabil bezüglich eines *trans*-annularen Bindungskatastrophenszenarios. Dies äußert sich auch im deutlich höheren Wert der Elliptizität ε = 3.43 der *trans*-annularen Zn-Zn-Bindung im Vergleich zu den annularen Zn-Sb-Bindungen (ε = 0.15 und ε = 0.47 am Zn_a-Sb_a bzw. Zn_b-Sb_a-BCP). Insgesamt belegt also die Analyse der Gesamt-ED in ZnSb die wesentlich höhere topologische Stabilität der annularen Bindungen gegenüber der *trans*-annularen Bindung. Im Vergleich zu β-SiB_3 ist die Bindungsdelokalisation in ZnSb stärker gestört und es kommt zu einer ausgeprägten Lokalisation der ED in den kurzen annularen Zn_a-Sb_a-Bindungen.

Die vorhergehende Analysen der Deformationselektronendichte $\rho_{def}(\mathbf{r})$ von ZnSb (und auch ZnAs) durch Benson *et al.* zeigen vor allem, dass die Mehrzentrenbindungen eine niedrigere Deformationsdichte als die klassischen (2Z,2e)-Bindungen aufweisen und diese in Richtung der kurzen, annularen Zn_a-Sb_a-Kontakte (r_1) verschoben ist [20]. Dieses Ergebnis kann hier bestätigt werden: die beiden Maxima in $\rho_{def}(\mathbf{r})$ innerhalb der Zn_2Sb_2-Raute betragen etwa 0.07 eÅ^{-3} (blaue Kreise in Abbildung 4.12a) und befinden sich in unmittelbarer Nähe zum Zn_a-Sb_a-BCP. Trotzdem zeigt sich der Mehrzentrencharakter weiterhin durch das Ausdehnen der positiven $\rho_{def}(\mathbf{r})$-Bereiche auf den längeren annularen Zn_b-Sb_a-Kontakt. Die $\rho_{def}(\mathbf{r})$ Maxima der (2Z,2e)-Bindungen sind größer als 0.09 eÅ^{-3} und liegen fast auf den BPs bzw. in der Nähe der BCPs. Während $\rho_{def}(\mathbf{r})$ in β-SiB_3 am *trans*-annularen BCP stark positiv ist (siehe z.B. Abbildung 3.9c,d Seite 44), so hebt sich $\rho_{def}(\mathbf{r})$ am Zn_a-Zn_b-BCP nur minimal vom Fall nicht-interagierender Atome ab, siehe niedrige Konturwerte in Abbildung 4.12a. Auch wenn $\rho_{def}(\mathbf{r})$ im Allgemeinen mit Vorsicht zu interpretieren ist, so sind die erhaltenen Rückschlüsse konsistent mit den bisherigen Ergebnissen auf Basis der QTAIM [102].

Bei Schweratomen (Z > 18) kann die Schalenstruktur von Neutralatomen mit dem Laplacian der ED nicht mehr durch einen Vorzeichenwechsel aufgelöst werden [110,111]. Polarisationen der Valenzschale in Form von BCCs verschmelzen dadurch z.B. bei der Sb_a-Sb_c-Bindung zu einem Maximum ($L(\mathbf{r}_c)$ = 0.17 eÅ^{-5}), oder treten überhaupt nicht mehr auf bzw. sind negativ (alle übrigen Bindungen in ZnSb). Abbildungen von $L(\mathbf{r})$ sind der Vollständigkeit halber in Kapitel 8.11 gezeigt. Aus diesem Grund wird im Folgenden die ELI-D analysiert, welche in Abbildung 4.12b dargestellt ist. Ähnlich wie bei β-SiB_3 sind in der Zn_2Sb_2-Raute zwei Maxima (blaue Punkte) vorzufinden, die je mit einem trisynaptischen ELI-D-Bassin assoziiert sind. Eine Analyse von isostrukturellem CdSb führt zum gleichen Ergebnis [277]. Diese Bassins sind mit

2.316 e besetzt und die Mehrzentrenbindung kann wie auch bei β-SiB_3 und CdSb als zwei (3Z,2e)-Bindungen aufgefasst werden, die sich je zwei Atome teilen. Diese deutliche Überbesetzung (ideal wären 2.0 e) resultiert zu großen Teilen aus der Unterbesetzung der *core*-Bassins bezüglich ihrer Idealbesetzungen von 28 und 46 für Zink bzw. Antimon. Prinzipiell kann dies durch die PSC0-Korrektur ausgeglichen werden [278], allerdings wurde im Rahmen dieser Analyse darauf verzichtet, da sich dadurch die Synaptizität der Bassins nicht ändern würde.

Der Schnitt der ELI-D-Bassins mit den QTAIM-Bassins teilt das trisynaptische Bassin *V*(Sb_a,Zn_a,Zn_b) in seine atomaren Beiträge von 0.248 e (Zn_b), 0.559 e (Zn_a) und 1.505 e (Sb_a) auf, welche in Abbildung 4.12c gezeigt sind. Im Gegensatz zu β-SiB_3 wird dieses Bassin also nicht zu gleichen Teilen (1:1:1) sondern im Verhältnis von etwa 1:2:6 aufgeteilt. Diese Tatsache unterstreicht weiter die starke Asymmetrie der (3Z,2e)-Bindungen in ZnSb. Trotz der geringen Elektronegativitätsunterschiede werden also hohe Werte der Bindungspolartität $p_{X\text{-}Y}$ von 46.1 % (Zn_a-Sb_a) und 71.7 % (Zn_b-Sb_a) innerhalb der Raute erreicht. Zwar hätte die Zn_a-Zn_b-WW demnach auch eine hohe Polarität von 38.5 %, allerdings hebt sich dies aus Symmetriegründen mit dem Bassin *V*(Sb_b,Zn_a,Zn_b) wieder auf.

Die Werte der DIs innerhalb der Raute von δ(Zn_a,Sb_a) = 0.50, δ(Zn_b,Sb_a) = 0.34 und δ(Zn_a,Zn_b) = 0.18 verhalten sich entsprechend invers proportional zu den Bindungsabständen und $\rho(\mathbf{r}_c)$, und sind klar getrennt von den δ(A,B)-Werten der (2Z,2e)-Bindungen (δ(A,B) = 0.59 – 0.89). Der Zn_c-Sb_a-Kontakt wird in dem Bindungsmodell von Mikhaylushkin *et al.* eindeutig als (2Z,2e)-Bindung identifiziert [13], zeigt jedoch den niedrigsten DI aller (2Z,2e)-Bindungen von δ(Zn_c,Sb_a) = 0.59. Bereits bei CdSb konnte festgestellt werden, dass die Isofläche um den Attraktor des entsprechenden ELI-D Bindungsbassins nicht rundlich, sondern stark elongiert und bei genauerem Hinsehen sogar in zwei Attraktoren aufgespalten ist, welche räumlich sehr nahe beieinander liegen [277]. Aufgrund dieser Nähe wurden diese Bassins in CdSb vereinigt und entsprechend ihrer gemeinsamen Flächen mit *core*-Bassins als disynaptisch klassifiziert. Für die Struktur von ZnSb ergibt sich hier allerdings für die Zn_c-Sb_a-WW nur ein Attraktor der ELI-D, der aber deutlich vom BP weg und hin zum Zn_b-Atom verschoben ist, siehe auch Abbildung 4.12b. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich auch, dass das ELI-D-Bassin *V*(Sb_a,Zn_b,Zn_c) sogar trisynaptisch ist, auch wenn der Anteil des Zn_b-Atoms mit 0.044 e sehr gering ist. Der Zn_b-Zn_c-Bindungsabstand ist mit 3.658 Å der kürzeste Abstand der übernächsten Nachbarn aber die Stärke der WW ist mit einem DI δ(Zn_b,Zn_c) = 0.029 eher gering.

Während sich die ELI-D Werte der Attraktoren der trisynaptischen Bassins in β-SiB_3 nur schwach von dem verbindenden Sattelpunkt unterscheiden (Unterschied 2.1 % bzgl. des Attraktors), so ist der Unterschied bei ZnSb deutlich ausgeprägter (27.2 %). Trotzdem sind die Attraktoren in beiden Fällen räumlich klar getrennt. Auch der DI δ(*V*(Sb_a,Zn_a,Zn_b), *V*(Sb_b,Zn_a,Zn_b)) zwischen den beiden trisynaptischen Bassins ist mit 0.101 deutlich kleiner

als noch bei β-SiB_3 (0.335) und rückt damit unterhalb der Werte von Al_2Me_6 (0.157[54]), welches ebenfalls zwei benachbarte (3Z,2e)-Bindungen mit stark ionischem Charakter hat [155]. Der DI δ(Sb_a,Sb_b) ist mit 0.041 sehr gering und signalisiert eine sehr schwache WW bzw. die Abwesenheit von 4Z-WWn. Insgesamt zeigt die ELI-D Analyse also, dass die VED – im Gegensatz zu β-SiB_3 – nicht mehr gleichmäßig zwischen den Atomen der $SbZn_2$ Dreiecke verteilt ist, sondern tendenziell zur Lokalisation an Antimonatomen neigt.

[54] Rechnung mit Gaussian09 mit PBEPBE/6−311G(2d,2p) Basis und den Koordinaten des C_s Konformers von Stammler *et al.* [155].

4.6 Ursache der niedrigen thermischen Leitfähigkeit

Die thermische Leitfähigkeit κ von ZnSb ist vergleichsweise niedrig und unterschreitet oberhalb von T = 200 K die Marke von 2 $WK^{-1}m^{-1}$ [49,279]. Damit ist κ von ZnSb in diesem Temperaturbereich mit jedem von kubischem PbTe (NaCl-Struktur) vergleichbar, das für viele thermoelektrische Anwendungen schon seit langem eingesetzt wird. PbTe besteht ausschließlich aus schweren Elementen, die aufgrund ihrer Umweltschädlichkeit und/oder Giftigkeit problematisch sind. Insgesamt teilen die binären Phasen ZnSb und PbTe somit weder chemische noch strukturelle Gemeinsamkeiten, allerdings soll im Folgenden gezeigt werden, dass der physikalische Mechanismus, der zur niedrigen thermischen Leitfähigkeit κ führt, in beiden Materialien große Ähnlichkeiten aufweist.

Inelastische Neutronenbeugungsexperimente an PbTe zeigen, dass eine anharmonische WW der ferroelektrischen, transversal optischen Mode (TO) mit den longitudinal akustischen Phononen über einen großen Frequenzbereich stattfindet [280]. Diese WW wäre im rein harmonischen Fall verboten und nimmt – ähnlich wie die anharmonischen Schwingungen der Zinkatome in ZnSb – mit steigender Temperatur zu. Reines PbTe ist paraelektrisch, aber es genügen schon wenige Atomprozent an Zinn oder Germanium auf den Bleiplätzen, um ferroelektrische Eigenschaften zu induzieren [281]. Ferner zeigen hochauflösende und temperaturabhängige Synchrotron-Pulverdiffraktionsstudien, dass sich die Bleiatome in PbTe mit zunehmender Temperatur immer weiter von ihrer Idealposition im NaCl-Gitter wegbewegen und damit eine Fehlordnung erzeugen [282,283]. Die anharmonische WW und die strukturelle Fehlordnung, welche auch in PbTe mit anharmonischen ADPs beschrieben werden kann, stehen also sehr wahrscheinlich direkt miteinander in Zusammenhang. Dabei wird die Nähe von PbTe zum ferroelektrischen Zustand mit den Bindungseffekten zwischen Pb 6*p* und Te 5*p* Elektronen begründet [284].

Es ergibt sich nun eine mögliche Analogie der Mechanismen in PbTe und ZnSb, die die niedrige thermische Leitfähigkeit trotz unterschiedlicher Elemente und Strukturen in beiden Materialien bedingen: Die Aufgabe der ferroelektrischen TO-Mode in PbTe übernehmen in ZnSb sehr wahrscheinlich die niederenergetischen optischen Phononenmoden in ZnSb, welche sich aufgrund der Mehrzentrenbindungen in den Zn_2Sb_2-Rauten ausbilden. Diese zwölf weichen, optischen Moden haben eine geringe Dispersion, besetzen den schmalen Wellenzahlbereich von 36 bis 61 cm^{-1} und können somit mit den wärmeleitenden, akustischen Phononen über weite Teile der Brillouin-Zone wechselwirken, siehe Abbildung 4.11a. Weiterhin erlauben die signifikanten anharmonischen Anteile der Zink-ADPs, welche mit steigender Temperatur zunehmen und sehr wahrscheinlich ebenfalls durch den Elektronenmangel in ZnSb bedingt sind, zusätzliche Phonon-Phonon-WWn. Zum einen können in Analogie zu PbTe durch anharmonische Kopplungen die Symmetrieauswahlregeln bei Streuprozessen zwischen akustischen und optischen Phononen aufgelockert werden. Zum anderen werden dadurch im Hochtemperaturbereich, typischerweise oberhalb von Θ_D

zusätzliche Streuprozesse (Umklapp-Prozesse) begünstigt, die die Wärmeleitfähigkeit reduzieren.

Diese Struktur der Phononendispersion mit niedrig liegenden optischen Phononenmoden, die wie Rasselzentren in Clathraten oder Skutteruditen wirken, ist möglicherweise das Schlüsselkonzept, das die niedrige thermische Leitfähigkeit von ZnSb und der strukturverwandten ternären Zinkantimonide mit Mehrzentrenbindungscharakter erklären kann [145].

5 Synthese und Charakterisierung von ZnAs

Die im Folgenden präsentierten Ergebnisse ausgenommen Kapitel 5.5 wurden auszugsweise bereits in einer Veröffentlichung im Journal *Inorganic Chemistry* publiziert [285] (Fischer A, Eklöf D, Benson DE, Wu Y, Scheidt E-W, Scherer W, Häussermann U, *Inorg Chem*, 53, 8691–8699, 2014, DOI: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic501308q). Die (teilweise modifizierten) Abbildungen sind mit Erlaubnis des Journals (Copyright 2014 American Chemical Society) reproduziert. Der entsprechende detaillierte Experimentalteil ist der Veröffentlichung und dessen Supporting Information zu entnehmen.

5.1 Synthese und Phasenbeziehungen von ZnAs

Die Hochdrucksynthesen wurden aus den Elementen mit einer Mehrstempel-Hochdruckpresse in 6-8 Geometrie und mit einer 18/12er Hochdruckzelle nach Stoyanov *et al.* zusammen mit Dr. Yang Wu (ASU) durchgeführt [137,285]. Arsen sublimiert bei Normaldruck bei 613 °C [286] und der Triple-Punkt liegt bei 822 °C und 37 bar (= 0.0037 GPa) [287], d.h. im Druckbereich (4 GPa ≤ p ≤ 6 GPa) der hier durchgeführten Synthesen wird Arsen bei einer bestimmten Temperatur flüssig. Deshalb war es besonders wichtig die Probe nicht zu schnell aufzuheizen, da ein schlagartiges Schmelzen der gesamten Arsenmenge zu Instabilitäten der Druckzelle führen kann. Um *blow-outs*[55] zu vermeiden wurden in das Heizprogramm ausgedehnte Phasen mit konstanter Temperatur eingebaut, siehe Abbildung 5.1.

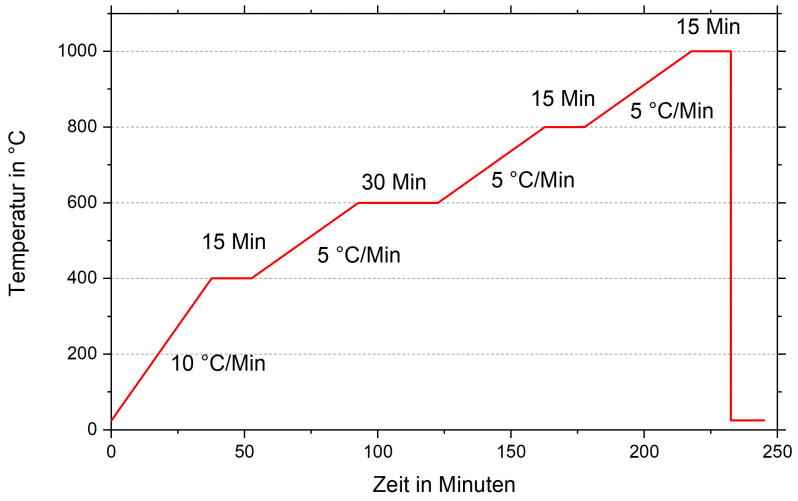


Abbildung 5.1: Heizkurve zur Synthese von ZnAs.

Nach Erreichen der Zieltemperatur von 1000 °C wurden die Proben durch Ausschalten des Heizers abgeschreckt (Abkühlrate ca. −50 °C pro Sekunde). Es wurden mehrere

[55] Damit ist das schlagartige Austreten des Probenmaterials aus der Hochdruckzelle gemeint.

Startzusammensetzungen ausprobiert, wobei ein leichter Arsenüberschuss (48.5 % Zink, 51.5 % Arsen) in Kombination mit einem Druck von p = 6 GPa zu nahezu phasenreinen Proben führt. Nach Ablassen des Drucks konnten dicht gepresste ZnAs-Zylinder mit etwa 4.2 mm Höhe und 4.5 mm Durchmesser aus der Druckzelle extrahiert werden, vergleiche Abbildung 5.2a.

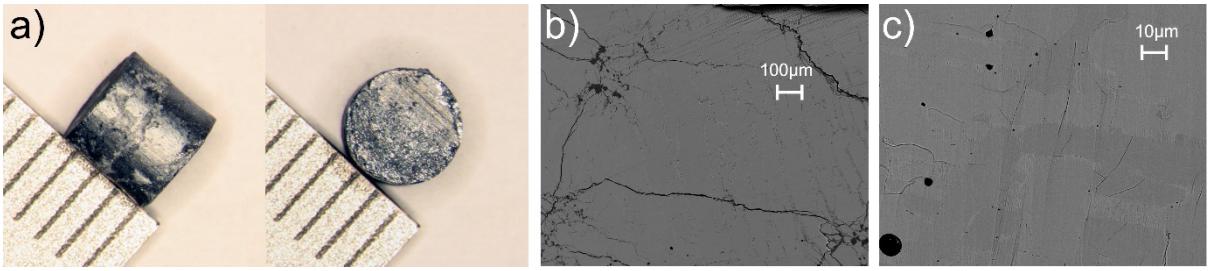


Abbildung 5.2: a) ZnAs-Zylinder nach der Hochdrucksynthese, Skalenteile in mm. b) Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer polierten Oberfläche mit einer Vergrößerung von 100:1. Schwarze Bereiche signalisieren Risse oder leere Poren. c) Vergrößerung 1000:1.

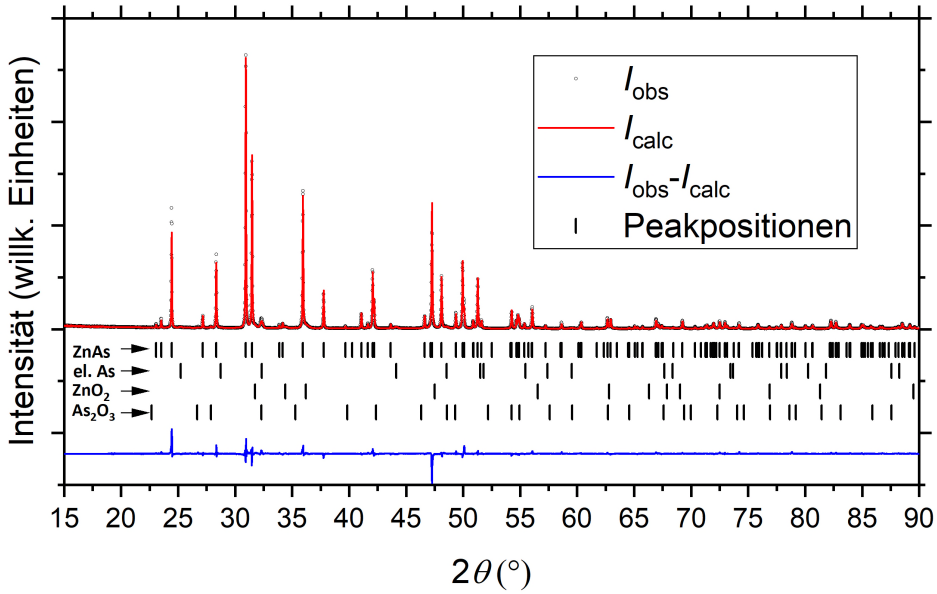


Abbildung 5.3: Pulverdiffraktogramm der Rietveld-Verfeinerung (Cu-K_α Strahlung) im Anschluss an die Synthese. Schwarze Kreise entsprechen der gemessenen Beugungsintensität und die rote Linie zeigt das berechnete Diffraktogramm auf Basis des Modells. Die blaue Linie stellt die Differenz zwischen Modell und Experiment dar. Peakpositionen des Multiphasengemischs sind mit senkrechten schwarzen Linien eingezeichnet. Die verfeinerten Phasenanteile (Gew.%) sind: 96.6(3) % ZnAs; 2.3(1) % As; 0.3(1) % As_2O_3; 0.7(1) % ZnO_2.

Gegenüber Clark und Range ist die Synthesetemperatur von T = 1000 °C damit um 200 °C niedriger und der Druck von p = 6 GPa um 2 GPa höher [61,62]. Bei den Originalbedingungen enthielten die Proben signifikante Verunreinigungen von Zn_3As_2. Die Dichte des Zylinders wurde von Dr. Daniel Eklöf mittels Gaspyknometrie zu 5.82 gcm^{-3} ermittelt, was etwa 97.6 % der kristallographischen Dichte von ZnAs bei Raumtemperatur entspricht. Rasterelektronenmikroskopaufnahmen in Abbildung 5.2b,c zeigen, dass sich einerseits große Risse von mehreren Millimetern Länge durch die Probe ziehen und andererseits 1 – 10 µm große Lufteinschlüsse vorhanden sind. In Abbildung 5.2c ist weiterhin eine hohe

Konzentration von Mikrorissen erkennbar, was erklärt, dass die ZnAs-Proben relativ leicht zerbrochen und gemörsert werden konnten. Eine EDX-Analyse des Ausschnitts in Abbildung 5.2c ergibt in sehr guter Übereinstimmung mit der Einwaage eine Zusammensetzung von 48.5 % Zink und 51.5 % Antimon. In Abbildung 5.3 ist das Pulverdiffraktogramm des Produkts dargestellt. Als Hauptverunreinigung tritt hier entsprechend der Anfangszusammensetzung Arsen mit 2.3 Gew.% auf, während die binären Oxide As_2O_3 und ZnO_2 nur in Spuren enthalten sind.

Bei Normaldruck ist ZnAs metastabil bezüglich der Zersetzungsreaktion zu Zn_3As_2 und $ZnAs_2$, welche die stabilen Phasen im Phasendiagramm sind. Abbildung 5.4a zeigt Heiz- und Kühlkurven, die von Dr. Daniel Eklöf mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmt wurden. Beim Heizen (rote Kurve) ist zunächst oberhalb von $T = 600$ K reproduzierbar eine breite endotherme Signatur zu erkennen, deren Ursprung im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig geklärt werden konnte. Es wird davon ausgegangen, dass es sich dabei um überschüssiges Arsen handelt, das vom Inneren der Probe zur Oberfläche migriert und dort zu As_2O_3 oxidiert und sublimiert. Die Sublimationstemperatur ($T = 585$ K) von monoklinem As_2O_3 (Claudetit II) würde in diesen Temperaturbereich fallen [250,S. 4–46]. Darauf folgt ein deutlich schärferes exothermisches Ereignis mit einer Onset-Temperatur von $T = 700$ K und dem Minimum bei $T = 718$ K. Dieses Ereignis entspricht der Zersetzung von $4\ ZnAs \longrightarrow ZnAs_2 + Zn_3As_2$ und die integrierte Enthalpie des grau-schraffierten Bereichs in Abbildung 5.4a beträgt −3.6 J/g. Mittels Phasenanalyse via PXRD konnte diese Zersetzungsreaktion eindeutig nachgewiesen werden [285]. Laut Clark und Range zersetzt sich ZnAs partiell, wenn es über einen Zeitraum von 17 Stunden bei $T = 200 – 350$ °C getempert wird, wobei bei höheren Temperaturen eine vollständige Zersetzung stattfindet [62].

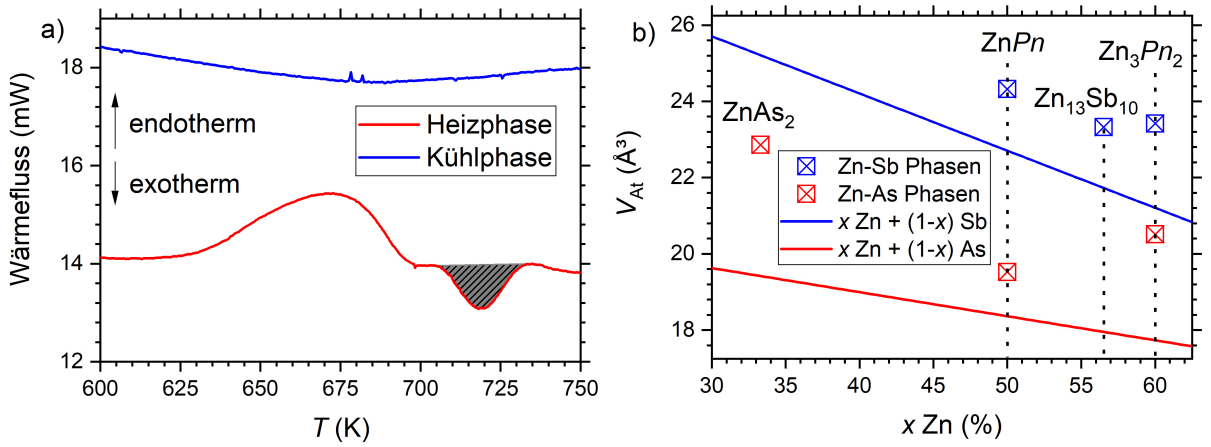


Abbildung 5.4: a) Heiz- (rot) und Kühlkurven (blau) der DSC Messungen von ZnAs. b) Mittlere Atomvolumina der Zn-As (rote Datenpunkte und Gerade) und Zn-Sb (blaue Datenpunkte und Gerade) Phasen im Vergleich zum gewichteten Mittel der Atomvolumina ihrer Elementstrukturen *Pn* = As, Sb [61,248,288–290]. $Zn_{13}Sb_{10}$ ist die idealisierte kristallographische Zusammensetzung von Zn_4Sb_3 [13,47].

Insgesamt bleibt unklar, warum sich ZnAs unter hohem Druck überhaupt bildet. Bei Normalbedingungen übersteigt das mittlere Atomvolumen von ZnAs das mittlere

Atomvolumen der Elementstrukturen von Zink und Arsen um mehr als 6 %, vergleiche Abbildung 5.4b. Zwar wird sich dieser Unterschied unter Hochdruck vor allem durch die hohe Kompressibilität von Arsen [291] noch etwas reduzieren, allerdings kann damit eine Stabilisierung von ZnAs über den $p \cdot V$-Term der Enthalpie nahezu ausgeschlossen werden. Geht man aber stattdessen von den thermodynamisch stabilen Phasen Zn_3As_2 und $ZnAs_2$ aus, dann ist genau das Gegenteil der Fall, siehe Abbildung 5.4b. Beide Phasen haben mittlere Atomvolumina, die die jeweiligen gemittelten Atomvolumina der Elemente deutlich stärker übersteigen als ZnAs. Zieht man die experimentellen Strukturmodelle bei Raumtemperatur in Betracht, dann ergibt sich für die Reaktion $ZnAs_2 + Zn_3As_2 \longrightarrow 4\ ZnAs$ eine Reduktion um etwa 10 % von 172.4 $Å^3$ auf 156.2 $Å^3$. Aus diesem Grund lässt sich begründen, dass ZnAs nur bei Hochdruckbedingungen erhalten werden kann da einerseits die Bildung stabiler Phasen im Zn-As Phasensystem generell durch die Reduktion der inneren Energie dominiert wird und andererseits die Volumenzunahme von ZnAs bezüglich der Elementstrukturen deutlich kleiner ist als bei $ZnAs_2$ und Zn_3As_2. Weiterhin ist davon auszugehen, dass sich ZnAs bei noch höherem Druck von über $p > 10$ GPa zersetzen wird. Für das isostrukturelle ZnSb und CdSb ist bekannt, dass eine solche Zersetzung in elementares Zink und einer Legierung der ungefähren Zusammensetzung $Zn_{40}Sb_{60}$ bzw. $Cd_{40}Sb_{60}$ bei Raumtemperatur und $p = 7$ GPa stattfindet [292,293].

Eine Volumenzunahme gegenüber den Elementstrukturen wird auch im Zn-Sb System beobachtet, allerdings ist diese nicht so stark ausgeprägt, vergleiche Abbildung 5.4b. Heteroatomare Halbleiter mit größeren Elektronegativitätsunterschieden wie z.B. Zintlphasen zeigen hingegen typischerweise eine erhebliche Volumenabnahme gegenüber den Elementstrukturen [294]. Die Volumenzunahme in ZnAs und ZnSb ist jedoch im Einklang mit den Bindungsmodell, das kovalente Mehrzentrenbindungen mit längeren Atomabständen vorsieht [20]. Dabei kann nur spekuliert werden, ob sich auch die zu Zn_4Sb_3 analoge Struktur Zn_4As_3 bilden kann. Zwar haben Clark und Range von weiteren Hochdruckphasen ausgehend von $ZnAs_2$ oder Mischungen von Zn_3As_2 und As bei Drücken von 4 GPa und Temperaturen von 1200 °C berichtet, allerdings konnte deren Struktur nicht identifiziert werden [61,62]. In den Synthesen dieser Arbeit konnte jedoch abschließend kein Hinweis auf eine solche Phase gefunden werden.

5.2 Einkristallstrukturbestimmung

Die Erstbestimmung der Kristallstruktur von ZnAs durch Clark und Range basiert auf Pulverdiffraktogrammen mit einem Guinier-Diffraktometer [61]. Im Rahmen dieser Arbeit ist es erstmals gelungen grau glänzende Einkristalle von ZnAs zu vermessen [285]. Die kristallographischen Daten der Messungen bei T = 100 K und T = 300 K sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Für das initiale Strukturmodell von ZnAs wurden die fraktionellen Koordinaten der isostrukturellen Verbindung ZnSb verwendet. Die Einkristalle wurden aus den grob gemörserten Probenzylindern extrahiert. Zusätzlich wurde eine Rietveld-Verfeinerung der fein gemörserten Pulverproben durchgeführt, deren Ergebnis bereits in Abbildung 5.3 gezeigt wurde [15]. Tabelle 5.2 und Tabelle 5.3 vergleichen die strukturellen Parameter und interatomaren Abstände.

Tabelle 5.1: Kristallographische Daten von ZnAs bei Raumtemperatur (T = 300 K) und bei T = 100 K.

Formel	ZnAs	
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, *Pbca* (#61)	
a (Å)	5.6607(3)	5.6730(1)
b (Å)	7.2774(4)	7.2754(2)
c (Å)	7.5599(5)	7.5572(2)
Volumen (Å^3)	311.43(3)	311.916(13)
ρ_{calc}(g/cm^3)	5.9827	5.9735
Z	8	
F_{000}	504	
Kristalldimensionen	0.041 × 0.072 × 0.074	
μ(Ag Kα) (mm^{-1})	19.009	18.979
T, K	100(2)	300(2)
Wellenlänge	λ = 0.56087 Å (Ag-K$_\alpha$)	
θ-Intervall (°)	4.18 < θ < 30.54	4.18 < θ < 30.60
sin(θ)/λ (Å^{-1})	0.906	0.908
	−9 < h < 10	−10 < h <10
hkl Bereiche	−12 < k < 12	−12 < k <13
	−13 < l < 13	−13 < l < 13
gemessene Reflexe	13833	15257
unabhängige Reflexe	928	930
unabhängige Reflexe I > 3σ(I)	874	843
Parameter	20	
Extinktion	Typ II (isotrop) [295]	
ρ_{iso}	0.08(2)	0.06(2)
R_{int} (%)	4.24	4.17
R_1 I > 3σ(I) (%)	1.52	1.58
wR_1 I > 3σ(I) (%)	2.25	2.18
GooF über F	1.43	1.36
$\Delta\rho_{max}$ (eÅ^{-3})	+1.08/−0.76	+0.75/−0.69
Absorptionskorrektur	numerisch (Kristallflächen)	
Transmissionen T_{min}, T_{max}	0.3649,0.6278	0.3671,0.6212

Tabelle 5.2: Vergleich der Gitterkonstanten in Å, Zellvolumen in Å^3, fraktionelle Atomkoordinaten and äquivalente bzw. isotrope ADP-Parameter in Å^2 für ZnAs.

Parameter	Einkristall (T = 100 K)	Einkristall (T = 300 K)	Rietveld (T = 300 K)	Referenz [61] (T = 300 K)
a	5.6607(3)	5.6731(1)	5.6768(2)	5.679(2)
b	7.2774(4)	7.2754(2)	7.2796 (2)	7.277(4)
c	7.5599(5)	7.5572(2)	7.5593(2)	7.559(4)
V	311.43(3)	311.92(1)	312.39(1)	312.4
x (Zn)	0.54016(3)	0.54145(3)	0.5409(7)	0.530
y (Zn)	0.61934(3)	0.62021(3)	0.6191(5)	0.614
z (Zn)	0.63509(2)	0.63546(3)	0.6360(5)	0.639
U_{iso}/U_{eq} (Zn)	0.00610(5)	0.01443(6)	0.036(2)	-
x (As)	0.13827(3)	0.13820(3)	0.13096(6)	0.141
y (As)	0.07273(2)	0.07269(2)	0.0714(4)	0.076
z (As)	0.10086(2)	0.10084(2)	0.1007(4)	0.100
U_{iso}/U_{eq} (As)	0.00448(5)	0.00920(5)	0.027(1)	-

Tabelle 5.3: Ausgewählte interatomare Abstände (in Ångström) von ZnAs. Das Namensschema der Bindungslängen ist in Abbildung 5.5 definiert.

Bindungen	Einkristall (T = 100 K)	Einkristall (T = 300 K)	Rietveld (T = 300 K)	Referenz [61] (T = 300 K)
Zn-Zn	2.7195(3)	2.7336(3)	2.729(5)	2.70
Zn-As (v_1)	2.4716(3)	2.4697(3)	2.489(5)	2.47
Zn-As (v_2)	2.4994(3)	2.4985(3)	2.490(5)	2.49
Zn-As (r_1)	2.5711(3)	2.5712(3)	2.571(5)	2.61
Zn-As (r_2)	2.6826(3)	2.6966(3)	2.680(5)	2.62
As-As	2.4282(3)	2.4290(2)	2.431(5)	2.47

Eine mögliche Unterbesetzung der Zink-Atome konnte durch die Verfeinerung des Besetzungsfaktor zu 0.995(1) bei Raumtemperatur ausgeschlossen werden. Außerdem haben Zink (30) und Arsen (33) eine sehr ähnliche Kernladungszahl, was auf mögliche Kolorierungsprobleme wie in ScB_2C_2 hindeuten könnte, bei dem Kohlenstoffatome teilweise mit Boratomen besetzt sind und umgekehrt [296]. Eine gleichzeitige Verfeinerung der Mischbesetzung beider Positionen in ZnAs unter der Bedingung, dass die Zusammensetzung unverändert bleibt, ergibt jedoch keine Hinweise auf eine mögliche Mischbesetzung.[56]

[56] Der Besetzungsfaktor der Hauptatome ergibt sich zu 1.025(7) und repräsentiert lediglich mögliche experimentelle Fehler des Datensatzes.

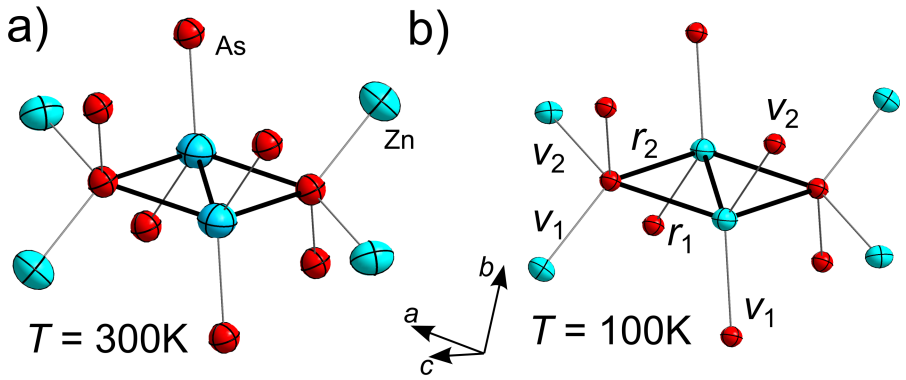


Abbildung 5.5: Thermische Schwingungsellipsoide von ZnAs bei a) T = 300 K und b) T = 100 K sowie lokale Konnektivität der Zn_2As_2-Rauten in ZnAs. Antimonatome in Rot, Zinkatome in Türkis. Die Zn_2As_2-Raute mit Mehrzentrenbindung ist durch dickere Bindungsstriche hervorgehoben. Im Rautenzentrum liegt ein Inversionszentrum vor. Die Zn-As-Bindungen sind ringbindend (r_1 und r_2) bzw. verbindend (v_1 und v_2), siehe auch Tabelle 5.3. Schwingungsellipsoide schließen 99.9 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein.

ZnAs kristallisiert – wie ZnSb − in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit dem CdSb Strukturtyp, welcher acht Formeleinheiten pro Elementarzelle vorsieht. Die Struktur von ZnAs kann daher analog zu ZnSb beschrieben und interpretiert werden, vergleiche Kapitel 4.1. Die lokale Koordination eines der Zn_2As_2-Ringe ist in Abbildung 5.5 dargestellt, welche auch die thermischen Schwingungsellipsoide bei Raumtemperatur und T = 100 K vergleicht. Dabei zeigt sich auch, dass die ADPs der Zinkatome deutlich größer und stärker anisotrop sind als die der Antimonatome, insbesondere bei Raumtemperatur. Beim Vergleich der Bindungslängen und fraktionellen Koordinaten zwischen T = 100 K und Raumtemperatur beschränken sich die größten Änderungen auf die Zinkkoordinaten sowie die Zellkonstante a. Auch das Zellvolumen nimmt beim Abkühlen auf T = 100 K nur um 0.2 % ab. Die RED war bei Raumtemperatur mit $\Delta\rho_{max}$ = +0.75/−0.69 eÅ^{-3} deutlich kleiner als ZnSb mit harmonischen ADPs ($\Delta\rho_{max} \approx \pm 2$ eÅ^{-3}) [145]. Eine Verfeinerung der Zinkatome mit anharmonischen ADPs bedingte nur geringfügige Verbesserungen und wurde deshalb im Rahmen dieser Studie nicht weiter analysiert.

In der Struktur von ZnAs gibt es sechs unterschiedliche Bindungsabstände, die alle in der Zn_2As_2-Raute und seinen nächsten Nachbarn vorkommen. Dabei kann die chemische Bindung der Raute mit einer (4Z,4e)-Mehrzentrenbindung beschrieben werden, während die Bindungen zu den nächsten Nachbarn der Raute ausschließlich als (2Z,2e)-Bindungen zu charakterisieren sind [20]. Ähnlich wie bei CdSb und ZnSb kann die Oktettregel so mit nur 3.5 Elektronen (im Mittel) pro Atom für Zink- und Arsenatome erfüllt werden. Unterschiede zwischen Mehrzentren- und Zweizentrenbindungen wirken sich auch hier auf die Bindungslängen aus. So sind die Zn-As-Abstände r_1 und r_2 innerhalb der Raute im Mittel etwa 0.1 – 0.2 Å länger als die Abstände v_1 und v_2, die Rauten miteinander verbinden, vergleiche Tabelle 5.3. Kurze Zn-Zn-Abstände von 2.73 Å sind Teil der Mehrzentrenbindung, wohingegen As-As-Abstände von 2.43 Å wiederum unterschiedliche Rauten verknüpfen. Die Abstände der übernächsten Nachbarn sind von den nächsten Nachbarn wohl separiert und beginnen bei etwa 3.3 Å. Im Vergleich zu ZnSb sind die Zn-As- und As-As-Abstände deutlich verkürzt,

allerdings ist der Zn-Zn-Abstand (2.73 Å vs. 2.78 Å in ZnSb) nur geringfügig kürzer und stellt den längsten Bindungsabstand in ZnAs dar.

Insgesamt lässt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Strukturen von Einkristallen und polykristallinen Proben bei Raumtemperatur feststellen. Dies gilt auch für das Strukturmodell von Clark und Range von 1976 [61]. Deutliche Abweichungen sind hauptsächlich für die fraktionellen *x*-Koordinaten beider Atomsorten erkennbar.

5.3 Bandlückenbestimmung und Ramanspektroskopie

Nach der theoretischen Vorhersage von Benson *et al.* ist ZnAs ein Halbleiter mit einer indirekten Bandlücke von 0.3 eV [20]. Zur experimentellen Bestimmung der Bandlücke von ZnAs wurde der diffuse Reflexionsgrad $R(h\nu)$ von Dr. Daniel Eklöf gemessen und die Remissionsfunktion $F_{KM} = (1-R^2)/2R$ nach Kubelka-Munk berechnet [297,298]. Diese Funktion ist zusammen mit der Transformation[57] $F_{KM}^{1/2}(h\nu)$, welche charakteristisch für die Beschreibung der indirekten und erlaubten Übergänge an der Absorptionskante ist, in Abbildung 5.6a dargestellt. Im idealen Fall ist $F_{KM}(h\nu)$ bei kleinen Photonenenergien bzw. geringen Absorbanzen sehr klein (<< 1), was hier jedoch nicht der Fall ist [299]. Als mögliche Ursache kommt beispielsweise die hohe Konzentration freier Ladungsträger oder ein hoher Brechungsindex in Betracht. Die Bandlücke wurde durch den Schnittpunkt der extrapolierten Geraden oberhalb und unterhalb des Abknickens der $F_{KM}^{1/2}(h\nu)$-Funktion bestimmt [299]. Die experimentelle Bandlücke von ZnAs ist mit etwa 0.95 eV deutlich größer als die Vorhersage durch die Theorie (0.3 eV) und auch höher als der spektroskopisch ermittelte Wert für ZnSb (etwa 0.5 eV bei Raumtemperatur) [300,301].

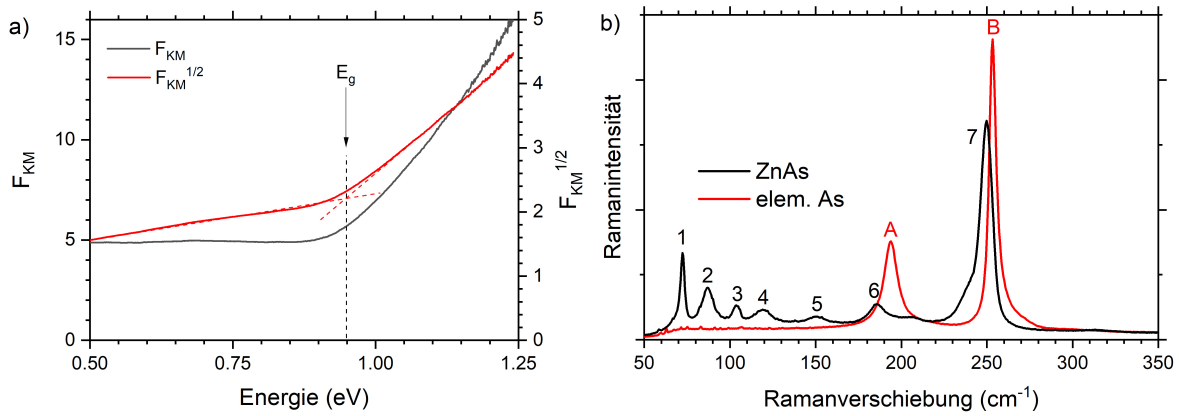


Abbildung 5.6: a) Kubelka-Munk Funktion $F_{KM}(h\nu)$ (schwarz) und seine Transformation $F_{KM}^{1/2}(h\nu)$ (rot). Gepunktete rote Linien entsprechen den Fits der linearen Bereiche von $F_{KM}^{1/2}(h\nu)$. b) Raman-Spektrum von ZnAs und As mit λ = 534 nm Laser. Die Werte der Banden 1 – 7 und A – B sind (in cm^{-1}): 1:72, 2:87, 3:104, 4:120, 5:151, 6:186, 7:250, A:194 and B:256.

Abbildung 5.6b vergleicht das Raman Spektrum von ZnAs mit elementarem Arsen. Die Struktur von ZnAs hat wie ZnSb 24 Raman-aktive und teilweise stark überlappende Banden, wovon sieben Banden hier sichtbar sind. Dabei kann die stärkste Bande bei 250 cm^{-1} den As-As Streckschwingungen zugeordnet werden. Dies deckt sich einerseits mit den von Dr. Daryn Benson mittels DFT berechneten Wellenzahlen 240 cm^{-1} (B_{2g}), 239 cm^{-1} (B_{1g}), 237 cm^{-1} (A_g) und 234 cm^{-1} (A_g) und andererseits mit der A_g-Mode von elementarem Arsen (256 cm^{-1}). Die Banden 1 – 3 bei 72, 87 und 104 cm^{-1} sind – wie sich später anhand den berechneten

[57] Hierbei handelt es sich nicht um $(F_{KM}(h\nu))^{1/2}$, sondern $F_{KM}^{1/2}(h\nu) = (h\nu \cdot F_{KM}(h\nu))^{1/2}$.

Phononendispersionskurven noch zeigen wird – entsprechend als Niederenergiemoden mit geringer Dispersion einzuordnen.

5.4 Physikalische Transporteigenschaften und Phononendispersion

Wie in Kapitel 5.1 und Abbildung 5.2b bereits gezeigt, sind die ZnAs-Proben nach der Hochdrucksynthese immer mit einer Vielzahl an Mikrorissen durchzogen und physikalische Transportmessungen werden dadurch erheblich erschwert bzw. verfälscht. Es muss deshalb gleich zu Beginn dieser Diskussion angemerkt werden, dass die Ergebnisse mit der Thermischen-Transport-Option (TTO) des PPMS daher mit größter Vorsicht betrachtet werden müssen.

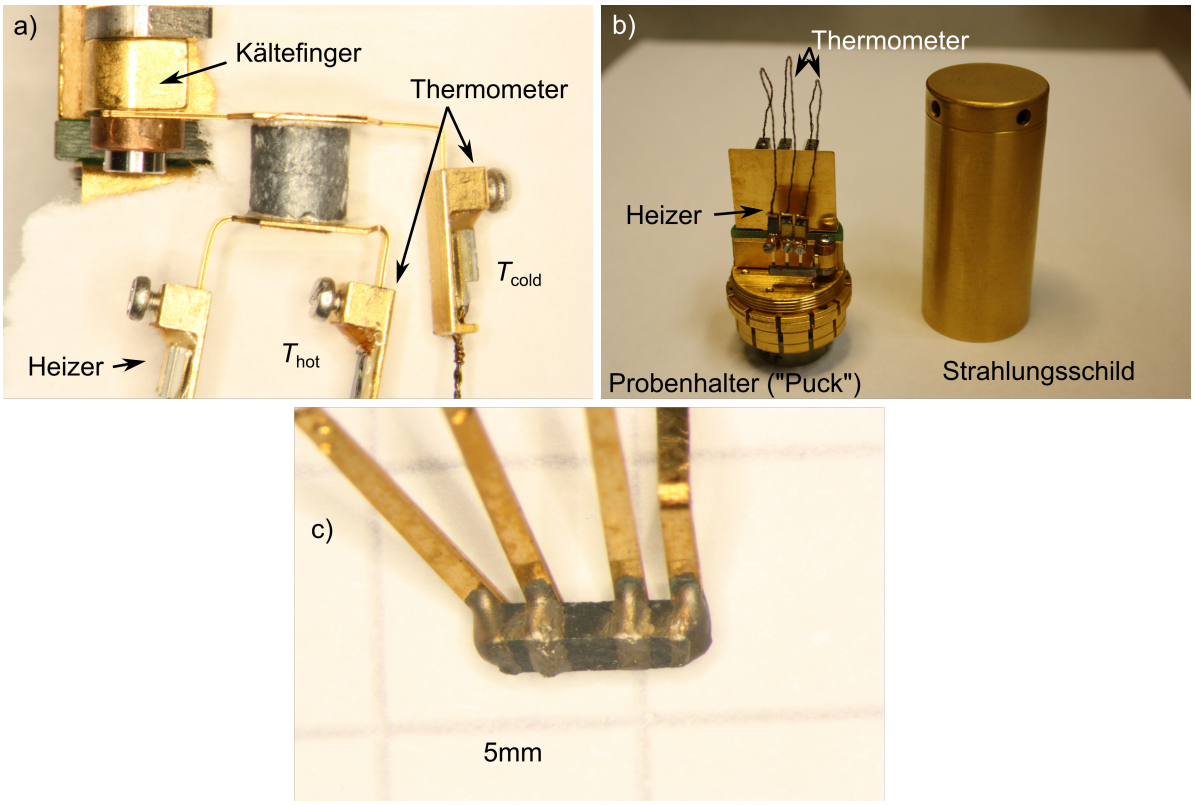


Abbildung 5.7: a) Präparierter ZnAs-Zylinder für thermische Transportmessungen im Probenhalter. (2-Punkt-Kontaktierung) b) TTO-Probenhalter mit abgeschraubtem Strahlungsschild und Probe mit 4-Punkt-Kontaktierung. c) ZnAs-Stab in 4-Punkt-Kontaktierung. Zusätzlich zum Silberepoxidharz, mit dem die Kontakte aufgeklebt wurden, wurde der elektrische Kontakt durch Silberleitlack verbessert.

Aufgrund der möglichen mechanischen Instabilität durch die Mikrorisse wurde der Zylinder zunächst in 2-Punkt Geometrie vermessen und lediglich die oberen und unteren Kreisflächen des Zylinders abgeschliffen. Scheibenförmige und mit Gold überzogene Kupferkontakte sowie leitfähiges EpoTek H31E Silberepoxidharz dienten der Kontaktierung. Der Kältefinger und T_{cold} sowie der Heizer und T_{hot} sind hierbei kurzgeschlossen, siehe Abbildung 5.7a. Anschließend wurden parallel zur Zylinderachse rechteckige Plättchen der Dicke 1 mm aus dem Zylinder mit einer Fadensäge herausgeschnitten, aus denen wiederum stäbchenförmige Fragmente für die Messung in 4-Punkt Geometrie (Abbildung 5.7b) gewonnen werden konnten. Das

entsprechend mit vier Einzelkontakten kontaktierte ZnAs-Stäbchen mit den Dimensionen 4 × 1 × 1 mm³ ist in Abbildung 5.7c gezeigt.

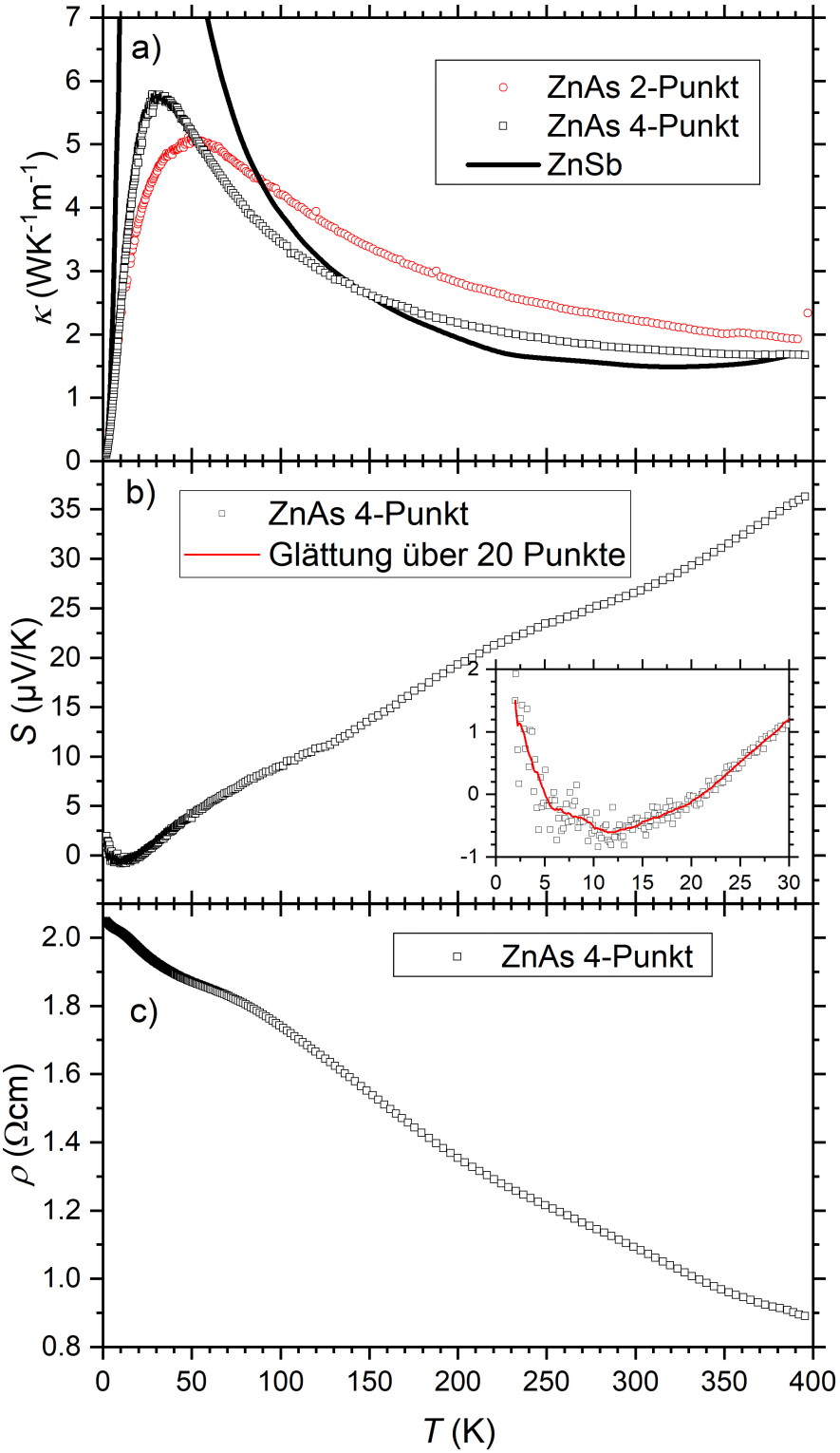


Abbildung 5.8: Transporteigenschaften von ZnAs: (a) Thermische Leitfähigkeit κ, (b) Seebeck-Koeffizient S und (c) elektrischer Widerstand ρ. Die Vergleichsdaten der thermischen Leitfähigkeit von ZnSb sind Referenz [49] entnommen.

Im Folgenden werden fast ausschließlich Ergebnisse mit 4-Punkt-Kontaktierung des ZnAs Stabs diskutiert. Bis auf die thermische Leitfähigkeit, welche sowohl qualitativ als auch quantitativ mit der 4-Punktmethode vergleichbar ist (siehe Abbildung 5.8a), mussten alle anderen Messgrößen der 2-Punktmessung verworfen werden. Bei der 2-Punkt Messung war die Messkurve des Seebeck Koeffizienten *S* mit extremen Signalrauschen behaftet der elektrische Widerstand war um zwei Größenordnungen höher und zeigte metallisches Verhalten.

Abbildung 5.8a vergleicht die thermische Leitfähigkeit von ZnAs mit beiden Kontaktierungsmethoden mit einer bei 450 °C SPS-gesintertem ZnSb Referenz aus Referenz [49]. Beim Übergang vom Tieftemperaturbereich, in dem die Phononen überwiegend an Defekten, Korngrenzen und an anderen Phononen in Normal-Prozessen gestreut werden, zum Bereich bei höheren Temperaturen mit dominanten Umklapp-Prozessen tritt bei hochkristallinen Halbleitern bzw. Isolatoren typischerweise ein Maximum in der thermischen Leitfähigkeit auf [270,S. 246–253,302]. Im Vergleich zu ZnSb mit einem stark ausgeprägten Maximum bei T = 22 K ist dieses bei ZnAs zu höheren Temperaturen (T = 32 K für die 4-Punkt- und T = 52 K für die 2-Punktmessung) verschoben und weniger stark ausgeprägt. Dies deutet vor allem darauf hin, dass in der ZnAs-Probe eine deutlich höhere Anzahl an Störstellen aufgrund von kleinen Körnern mit einer Vielzahl an Korngrenzen vorliegt. Bei T > 150 K ist der Absolutwert im Bereich 2-3 $WK^{-1}m^{-1}$ und damit durchaus vergleichbar mit ZnSb, obwohl Antimon deutlich schwerer als Arsen ist [49]. Gelingt es eine ZnAs-Probe frei von solchen Rissen herzustellen, so ist davon auszugehen, dass die Absolutwerte etwas höher liegen.

Der Seebeck-Koeffizient *S* von ZnAs steigt für T > 20 K linear an und ist bis T = 400 K durchweg positiv, siehe Abbildung 5.8b. Dies suggeriert positiv geladene Löcher als dominante Ladungsträger. Der Absolutwert von +27 µV/K bei Raumtemperatur ist im Vergleich zu ZnSb jedoch um eine ganze Größenordnung geringer. Die Goldsmid-Sharp-Gleichung $E_g = 2eS_{max}T_{max}$ verbindet die Größe der Bandlücke mit dem Maximum des Seebeck-Koeffizienten S_{max} und der dazugehörigen Temperatur T_{max} und wird oft dafür verwendet, bei einer gegebenen Temperatur den maximal möglichen Wert des Seebeck-Koeffizienten oder die untere Grenze der Bandlücke anhand von *S* abzuschätzen [303,304]. Für ZnSb ist diese Gleichung näherungsweise erfüllt[58], sodass man für ZnAs eigentlich einen deutlich höheren Seebeck-Koeffizienten erwarten würde. Auch hier sind Mikrorisse der Probe als Ursache für die niedrigen Werte anzunehmen, allerdings könnte es auch sein, dass signifikante Konzentrationen von Minoritätsladungsträgern, die von einem Verunreinigungsband ausgehen können, den niedrigen Seebeck-Koeffizienten bedingen. Bei T < 20 K durchläuft *S* ein Minimum (siehe Einfügung von Abbildung 5.8b) und wird sogar leicht negativ (S_{min} = −0.6 µV/K bei T_{min} = 12 K), allerdings ist die Ursache dafür unklar.

In Abbildung 5.8c nimmt der elektrische Widerstand von ZnAs entsprechend seiner halbleitenden Eigenschaften mit zunehmender Temperatur von ca. 2 Ωcm auf 1 Ωcm ab. Allerdings erfolgt der Abfall in erster Näherung linear, sodass es hier nicht möglich war, die

[58] Mit den Werten aus Ref. [49] ergibt sich bei T = 300 K mit S = ca. 350 µV/K eine Bandlücke von E_g = 0.21 eV gegenüber der experimentellen Bandlücke von E_g = 0.5 eV.

Bandlücke zu bestimmen. Im Bereich zwischen 75 K und 100 K fällt zudem auch eine Anomalie auf, die auch in anderen hier nicht gezeigten Messungen des elektrischen Widerstands wiederholt auftrat. Die Ursache dieser Anomalie ist jedoch ebenfalls unklar.

Mit Hilfe des Widerstands kann die thermische Leitfähigkeit durch Anwendung des Wiedemann-Franz Gesetzes in elektronische und phononische Anteile zerlegt werden. Wie bei ZnSb ist der elektronische Anteil auch bei ZnAs deutlich unterhalb von 1 % und somit vernachlässigbar klein [49].

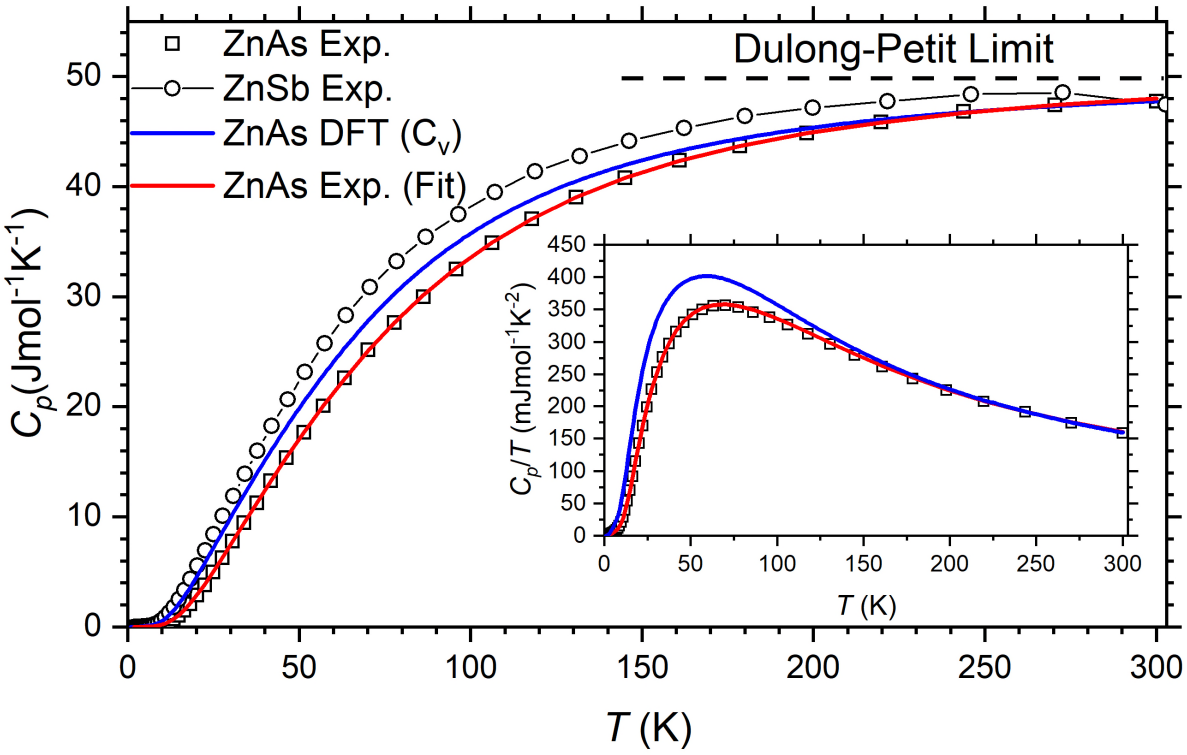


Abbildung 5.9: Spezifische Wärme $C_p(T)$ bei konstantem Druck p für ZnAs. Experimentelle Datenpunkte als schwarze Quadrate gezeigt, die mit einem Debye-Einstein-Fit (rote Linie) beschrieben sind. Die experimentellen Daten von ZnSb sind zum Vergleich mit verbundenen Kreisen eingezeichnet. Die von Dr. Daryn Benson mit der DFPT berechnete Wärmekapazität bei konstantem Volumen ist als blaue Linie gezeigt. Das Insert zeigt die Kurven für ZnAs in der $C_p(T)/T$ Darstellung.

Zur weiteren Charakterisierung von ZnAs wurde mit dem PPMS die spezifische Wärmekapazität $C_p(T)$ bei konstantem Druck bestimmt. Dazu wurde ein Bruchstück mit der Masse von 39.7 mg mittels Apiezon-N Fett (ca. 0.1 mg) auf die Plattform des PPMS-Pucks geklebt. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 5.9 mit schwarzen Quadraten gezeigt.

Zunächst weist das stetige Verhalten von $C_p(T)$ darauf hin, dass für ZnAs kein Phasenübergang im untersuchten Temperaturintervall von 2 K < T < 300 K vorliegt. Bei Raumtemperatur beträgt $C_p(T)$ etwa 48 Jmol^{-1}K^{-1} pro Formeleinheit ZnAs, nahe am theoretischen Limit von 6R nach Dulong-Petit. Die experimentellen Datenpunkte konnten mit einem einfachen Debye-Einstein-Modell (rote Linie in Abbildung 5.9) beschrieben werden, welches jenem von ZnSb aus Kapitel 4.4 sehr ähnlich ist aber ohne Non-Debye Beitrag auskommt. Bei diesem Modell wird

angenommen, dass die akustischen Phononen Debye-Verhalten und die optischen Phononen Einstein-Verhalten zeigen. Auch hier waren zwei Einstein-artige Beiträge E1 und E2 nötig, um die niederenergetischen Phononen akkurat zu beschreiben. Während der Debye-Anteil auf 3*R* fixiert ist, sind die beiden Einstein-Anteile hier frei verfeinert. Der finale Fit ergibt eine Debye-Temperatur von $\Theta_D = 234$ K sowie zwei Einstein-Temperaturen von $\Theta_{E1} = 95$ K (66 cm^{-1}, 8.2 meV) und $\Theta_{E2} = 353$ K (245 cm^{-1}, 30.4 meV) mit den Anteilen von 0.9 *R* bzw. 2.16 *R*. Im Speziellen ist die Aufteilung zwischen E1 und E2 nahezu identisch mit isostrukturellem ZnSb. Die Summe der Koeffizienten der Debye- und Einsteinanteile übersteigt das theoretische Maximum von 6 *R* um ca. 1 % und kann sowohl mit den Arsenverunreinigungen als auch mit der anharmonischen Gitterexpansion oder sonstigen experimentellen Fehlern in Verbindung gebracht werden. Auf eine detaillierte Analyse wie bei ZnSb mit Entwicklungskoeffizienten A_i soll hier aufgrund der geringeren Qualität der Proben verzichtet werden. Die jeweiligen Debye- und Einsteintemperaturen von ZnAs sind im Schnitt zwischen 20 und 27 % höher als bei ZnSb was auf die unterschiedlichen Massen von As und Sb zurückzugeführt werden kann. Die Debye-Temperatur $\Theta_D(0)$, welche sich aus der $C_p(T)/T$ über T^2 Auftragung hier über einen linearen Fit im Temperaturbereich 1.86 K < *T* < 3.15 K ergibt, ist mit 328 K sogar 32 % größer als bei ZnSb (248 K). Aus dieser Analyse ergibt sich auch eine Sommerfeldkonstante von $\gamma = 0.44$ mJmol^{-1}K^{-2}, welche bei der obigen Fitprozedur konstant gehalten wurde. Da ZnAs allerdings ein Halbleiter ist und die Konzentration freier Elektronen bei solch tiefen Temperaturen verschwindend gering sein sollte, so ist davon auszugehen, dass es sich dabei mit hoher Wahrscheinlichkeit um einen systematischen Fehler der Messung handelt, oder auf Verunreinigungen zurückzuführen ist.

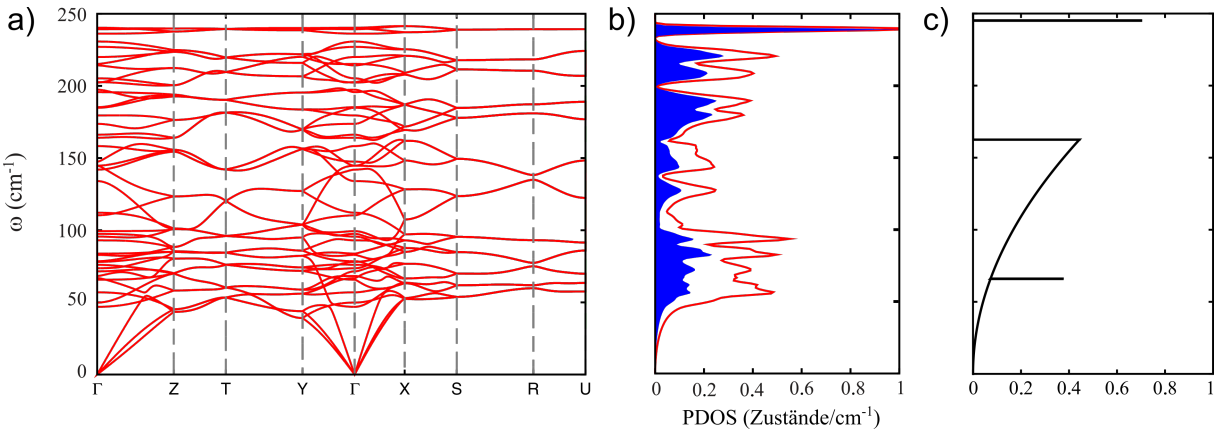


Abbildung 5.10: Mit der DFPT berechnete a) Phononendispersionskurven und b) Phononenzustandsdichte (PDOS) von ZnAs. Der Arsenanteil zur PDOS entspricht der blau eingefärbten Fläche. c) PDOS-Modell auf Basis des experimentellen Debye-Einstein-Modells an ZnAs. Die Höhe der Einstein-Peaks ist willkürlich gewählt, aber mit den entsprechenden Anteilen skaliert.

Weiterhin wurde die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck $C_v(T)$ von Dr. Daryn Benson mittels DFPT aus den Phononendispersionskurven (Abbildung 5.10) berechnet [285]. $C_v(T)$ ist in Abbildung 5.9 blau dargestellt und ist für *T* < 150 K stets größer als sein experimentelles Gegenstück bei konstantem Druck (C_p). Dies liegt wie bereits bei ZnSb an den

unterschätzten Phononenfrequenzen in der DFT und ist für ZnAs auch bereits bei der As-As Streckschwindung im Raman-Spektrum in Kapitel 5.3 aufgefallen, welche etwa 5 % kleiner als im Experiment ist (DFT: 240 cm^{-1} *vs.* Experiment: 250 cm^{-1}). Bei $T > 150$ K bzw. nahe am Dulong-Petit-Limit sind experimentelle und theoretische Datenpunkte notwendigerweise wieder in guter Übereinstimmung. Dies ist aber nur der Fall, wenn Volumenänderungen und andere anharmonische Effekte vernachlässigbar klein sind, wovon aber aufgrund der geringen Änderungen der Zellkonstanten zwischen Temperaturen von 100 und 300 K und den im Vergleich zu ZnSb deutlich geringeren Extremwerte der RED-Karten insbesondere bei $T = 300$ K im Einkristall-Röntgenbeugungsexperiment ausgegangen wird, siehe Kapitel 5.2.

Abbildung 5.10a zeigt die theoretischen Phononendispersionskurven von ZnAs. Die vier höchstgelegenen Moden (vier As_2 Paare pro Einheitszelle) bei ungefähr 240 cm^{-1} repräsentieren As-As Streckschwindungen und zeigen eine sehr schwache Dispersion, was zu einem relativ scharfen Peak in der PDOS (Abbildung 5.10b) führt. Im Debye-Einstein-Modell (Abbildung 5.10c) wird dies durch den Einsteinanteil E2 beschrieben. Interring-Streckschwingungen, welche die Bindungsabstände v_1 und v_2 betreffen, sind in den Bereichen 200 – 230 cm^{-1} und 170 – 200 cm^{-1} mit je acht Moden verteilt. Bei noch niedrigeren Wellenzahlen unterhalb von 170 cm^{-1} mischen Interring- und Intraringschwingungen der Zn_2As_2-Ringe und die Arsenanteile gehen deutlich zurück. Diese Mischung spiegelt sich auch im Debye-Einstein-Modell wieder: ein Teil dieser optischen Moden im Bereich 50 – 100 cm^{-1} wird sowohl durch den Einstein-Anteil E1 als auch den Debye-Anteil beschrieben, der auch die akustischen Moden enthält, siehe Abbildung 5.10b,c.

5.5 Elektronendichteanalyse

Ein ausführlicher Vergleich der ED-Verteilung, ELI-D-Bassins sowie Delokalisierungsindizes zwischen β-SiB_3 und ZnSb wurde bereits in Kapitel 4.5 durchgeführt. Daher beschränkt sich dieses Kapitel auf einen Vergleich zwischen ZnAs und ZnSb auf Basis von DFT-Rechnungen mit experimentellen Strukturmodellen. Details der Rechnung sind in Kapitel 8.11 aufgeführt. Das Benennungsschema der Atome ist hier identisch zu ZnSb.

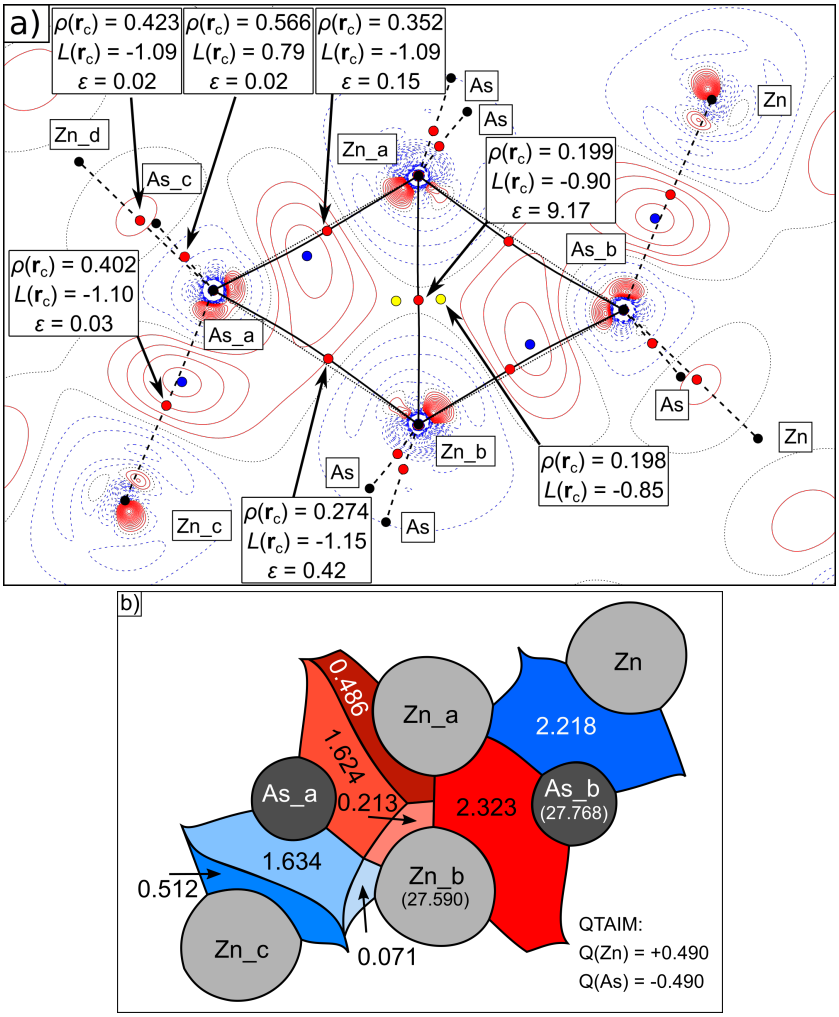


Abbildung 5.11: a) $\rho_{def}(\mathbf{r})$-Karte in 0.025 eÅ^{-3} Schritten (Rot: positiv, Blau: negativ, Schwarz: Nulldurchgang). Atompositionen sind mit schwarzen Kreisen markiert, BPs, welche diese Atome verbinden und auf der Analyse der totalen ED basieren, sind als schwarze Linien eingezeichnet, wobei durchgezogene Linien in der Ebene liegen, gestrichene Linien aus der Ebene herauszeigen. BCPs, RCPs und Deformationsdichtemaxima sind als rote, gelbe und blaue Kreise hervorgehoben. Interatomare Verbindungslinien der Kanten der Raute sind als schwarz gestrichene Linien gezeigt. b) Schnitt durch die ELI-D-Bassins in der Zn_2As_2-Ebene. Auf der rechten Seite sind die Gesamtbesetzungen dieser Bassins eingezeichnet, auf der linken Seite die Besetzungen nach Projektion der ELI-D-Bassins auf die QTAIM-Bassins. Symmetrieoperatoren: Zn_a: *x*, *y*, *z*; Zn_b: 1−*x*, 1−*y*, 1−*z*; Zn_c: 1+½−*x*, 1−*y*, −½+*z*; Zn_d: ½+*x*,1+½−*y*,1−*z* As_a: 1−*x*, ½+*y*, ½−*z*; As_b: *x*, ½−*y*, ½+*z*; As_c: 1+*x*, ½−*x*, ½+*z*.

Nach Allred und Rochow [15] ergeben sich durch das Ersetzen von Antimon mit Arsen nun größere EN-Unterschiede (Zn: 1.7, As 2.2), die sich auch in einer gegenüber ZnSb (±0.272 e) erhöhten QTAIM-Ladung von ±0.490 e widerspiegeln. Die Verhältnisse der annularen Bindungslängen r_i zur *trans*-annularen Bindungslänge *e*, kurz r_i/e, betragen mit 0.95 (As_a-Zn_a: 2.57 Å) bzw. 0.99 (As_a-Zn_b: 2.68 Å) etwas weniger als in ZnSb (0.99 bzw. 1.05). Dies spiegelt vor allem die Tatsache wider, dass der Zn-Zn-Abstand im Gegensatz zu ZnSb in ZnAs die längste Bindungslänge darstellt.

Die Bindungspfade (BPs) in ZnAs sind ähnlich schwach gebogen, siehe Abbildung 5.11a und die maximalen Δ*d*-Werte betragen 0.004 Å für die lange As_a-Zn_b-Bindung. Die $\rho(\mathbf{r}_c)$-Werte der annularen Zn_a-As_a- (0.352 eÅ^{-3}) und Zn_b-As_a-BCPs (0.274 eÅ^{-3}) sind entsprechend der kürzeren Bindungslängen höher als in ZnSb (0.307 eÅ^{-3} für den Zn_b-Sb_a-BCP und 0.223 eÅ^{-3} für den Zn_b-Sb_a-BCP). Dies gilt auch für die übrigen Zn-As- und As-As-Bindungen. Allerdings zeigen die entsprechenden $L(\mathbf{r}_c)$-Werte (−1.09 eÅ^{-5} für den Zn_b-As_a-BCP und −1.15 eÅ^{-3} für den Zn_b-As_a-BCP) einen ionischeren Charakter der Zn-As-WW gegenüber den Zn-Sb-WW an (−0.65 eÅ^{-5} für den Zn_b-Sb_a-BCP und −0.74 eÅ^{-5} für den Zn_b-Sb_a-BCP). Die einzige Ausnahme stellt der im Vergleich zur Sb-Sb-Bindung kovalentere As-As-BCP dar ($L(\mathbf{r}_c)$ = 0.79 eÅ^{-5} *vs.* $L(\mathbf{r}_c)$ = 0.17 eÅ^{-5} für den Sb-Sb-BCP). Die ED am *trans*-annularen Zn_a-Zn_b-BCP ($\rho(\mathbf{r}_c)$ = 0.199 eÅ^{-3}) ist durch den geringeren Zn-Zn-Abstand etwas höher als in ZnSb ($\rho(\mathbf{r}_c)$ = 0.184 eÅ^{-3}), allerdings beträgt der Unterschied zu den beiden RCPs nur 0.001 eÅ^{-3} und ist deshalb topologisch sogar noch weniger stabil bezüglich einer *trans*-annularen Bindungskatastrophe als in ZnSb. Die entsprechend hohe Bindungselliptizität von ε = 9.17 bestätigt diese These. Die annularen Bindungen zeigen dagegen eher Elliptizitätswerte, die jenen von ZnSb entsprechen.

In Übereinstimmung mit den $\rho_{def}(\mathbf{r})$-Karten von ZnAs nach Benson *et al.* sind die Maxima der Mehrzentrenbindung von 0.09 eÅ^{-3} etwas geringer als für klassische Zn-As-Bindungen (0.10 – 0.11 eÅ^{-3}) [20]. Die Lage dieser Maxima (blaue Kreise in Abbildung 5.11a) ist in sehr guter Übereinstimmung mit ZnSb, die Dichtewerte waren bei ZnSb jedoch leicht kleiner (0.07 – 0.09 eÅ^{-3}).

Die Partitionierung der ED auf Basis der ELI-D-Bassins ergibt erwartungsgemäß ein ähnliches Bild mit zwei trisynaptischen Bassins innerhalb der Raute wie in ZnSb, siehe Abbildung 5.11b. Die Unterteilung in Subbassins durch Schnitte mit den QTAIM-Bassins zeigen einen polaren Charakter der Mehrzentrenbindung, der den von ZnSb erwartungsgemäß aufgrund höherer Elektronegativitätsunterschiede in ZnAs übersteigt. Die Aufteilung in Zn_b, Zn_a und As_a im Verhältnis 1:2:8 ist noch etwas asymmetrischer als in bei ZnSb (1:2:6) und spiegelt die höhere Bindungspolarität wider.

Die Werte der Delokalisierungsindizes (DI) innerhalb der Raute von δ(Zn_a,As_a) = 0.49 (0.50 in ZnSb), δ(Zn_b,As_a) = 0.36 (0.34 in ZnSb) und δ(Zn_a,Zn_b) = 0.15 (0.18 in ZnSb) zeigen ebenfalls eine schwächere *trans*-annulare Zn-Zn-WW an. Für die ursprünglich klassisch angenommene Zn_c-As_a-Bindung ergibt sich ein kleinerer DI (δ(Zn_c,As_a) = 0.55) als für die Zn_d-As_a-Bindung (δ(Zn_d,As_a) = 0.60), analog zu ZnSb (0.59 *vs.* 0.62). Auch hier hat die

Zn_c-As_a-Bindung also wieder leichten Mehrzentrencharakter, da das zugehörige ELI-D-Bassin auch hier trisynaptisch ist. Der Zn_b-Anteil an diesem Bassin ist hier aber mit 0.071 e etwas größer als bei ZnSb (0.044 e). Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass der Zn_b-Zn_c-Bindungsabstand von 3.321 Å etwas kürzer als in ZnSb (3.658 Å) ist. Der DI δ(Zn_b,Zn_c) = 0.040 (0.029 in ZnSb) ist aber weiterhin gering, d.h. der Mehrzentrencharakter ist nicht sehr stark ausgeprägt und die Zn_c-As_a-Bindung sollte weiterhin als (2Z,2e)-WW charakterisiert werden.

Der Unterschied der ELI-D-Werte zwischen den Attraktoren der trisynaptischen Bassins und dem Sattelpunkt (entspricht der Lage des Zn_a-Zn_b-BCP) ist in ZnAs mit 33.7 % nochmals ausgeprägter als in ZnSb (27.2 %), aber auch hier sind die Attraktoren mit einem Abstand von 2.272 Å räumlich klar getrennt. Die DIs δ(*V*(As_a,Zn_a,Zn_b),*V*(As_b,Zn_a,Zn_b)) und δ(As_a,As_b) sind mit 0.090 bzw. 0.040 etwas geringer als für ZnSb (0.101 bzw. 0.041) und zeigen die Tendenz zur weiteren Lokalisation der (3Z,2e)-Mehrzentrenbindungen an den Arsenatomen durch die höhere Bindungspolarität bzw. Elektronegativitätsunterschiede.

6 Hochauflösende Elektronendichteanalysen im Rahmen des EHCM

Warum kann die Deformation der Elektronendichte (ED) im *core*-Bereich der Atome nicht vernachlässigt werden? Dies soll die zentrale Fragestellung dieses Kapitels sein. Deformationen der ED im *core*-Bereich können sowohl von den *core*-Schalen direkt ausgehen, oder sich ausgehend von der Deformation der Valenzelektronendichte (VED) über radiale Knotenebenen in den *core*-Bereich fortsetzen. Unabhängig von der Ursache der Deformation im *core*-Bereich führt eine Vernachlässigung zu vielfältigen systematischen Fehlern bei der Verfeinerung experimenteller Datensätze gegen ein HCM und den daraus abgeleiteten Eigenschaften.

Die korrekte Beschreibung der ED ist für viele Effekte und Eigenschaften relevant. So zeigt zum Beispiel der elektrische Feldgradient (EFG) bzw. der Tensor der zweiten Ableitung des elektrostatischen Potentials am Ort des Atomkerns eine starke Abhängigkeit von der asphärischen ED-Verteilung. NMR-Kopplungskonstanten reagieren dagegen sensitiv auf sphärische Kontraktionen oder Expansionen im *core*-Bereich. Das Zusammenspiel zwischen der Elektronendichteverteilung im *core*-Bereich und diesen beiden spektroskopischen Größen wurde von Dr. Kilian Batke eindrucksvoll gezeigt [80,81].

Neben dem EHCM wurden in den letzten Jahren weitere Methoden entwickelt, um die Limitierungen des HCM zu überwinden. Die Gruppe um Koritsanszky *et al.* fokussiert vor allem auf die Optimierung der Radialfunktionen der Deformationsdichte im HCM [305–307]. Die *m*-unabhängigen single-ζ Radialfunktionen R_l basierend auf isolierten Atomen im HCM werden hierbei durch *m*-abhängige multiple-ζ Radialfunktionen R_{lm} ersetzt, welche durch Projektion der theoretisch berechneten molekularen ED erhalten werden. Dies führt zu einer signifikanten Verbesserung der Beschreibung der ED von Molekülen im Vergleich zum HCM, erhöht aber ebenfalls weiter den Anteil theoretischer Vorabinformationen des Modells. Eine Implementierung dieses Ansatzes in aktuellen Software-Paketen für multipolare Verfeinerungen ist derzeit noch nicht verfügbar.

Die Methode des Hirshfeld Atom Refinement (HAR) wird dagegen vor allem für die Positionsbestimmung von Wasserstoffatomen verwendet, um auf Basis von Röntgenbeugungsdaten eine ähnliche Genauigkeit wie bei der Neutronenbeugung zu erhalten [308–310]. Wasserstoffatome haben keine *core*-Schale und ihre Position kann nicht aus der Verfeinerung von Hochwinkeldaten bestimmt werden, da sich deren Streufaktorbeiträge genau wie die asphärische Bindungs-ED auf den Bereich niedriger Beugungswinkel beschränkt [311]. Beim HAR werden – basierend auf molekularen DFT-Rechnungen und der namensgebenden Stockholder-Partitionierung nach Hirschfeld [312] – Streufaktoren asphärischer Atome erzeugt, mit denen die experimentellen Datensätze iterativ verfeinert

werden, insbesondere Atompositionen und ADPs von Wasserstoffatomen [308]. Allerdings ist die HAR-Methode derzeit technisch auf rein organische und molekulare Systeme limitiert und konnte bis vor kurzem im Falle von Systemen mit Übergangsmetallatomen oder schweren Elementen der 4. oder 5. Periode nicht eingesetzt werden. Fehlordnungen der Kristallstruktur oder nicht vollständig besetzte Lagen waren ebenfalls ein KO-Kriterium für HAR [310]. Mit der Verfügbarkeit von NoSpherA2 (*non-spherical atoms in Olex2*) im Software-Paket Olex2 sind diese Einschränkungen mittlerweile Vergangenheit [313]. Auch die Anwendbarkeit für ionische Festkörperverbindungen wurde von Kleemiss *et al.* am Beispiel von CaF_2 demonstriert, allerdings nur behelfsweise mit molekularen Rechnungen eines Atomclusters, da Software-Pakete für periodische (DFT-)Rechnungen noch nicht verwendet werden können [313]. Eine für Festkörper oft notwendige, spezielle Extinktionskorrektur (z.B. nach Becker und Coppens [295,314,315]) ist den aktuellen Software-Paketen jedoch weiterhin nicht implementiert.

Noch einen Schritt weiter gehen Jayatilaka *et al.* mit der XWR Methode, die eine Kombination aus HAR und anschließendem XCW (*x-ray constrained wavefunction fitting*) besteht [316]. Im Gegensatz zum HAR erlaubt XCW eine Bestimmung der experimentellen ED durch eine Minimierung des quantenmechanischen Ausdrucks für die Gesamtenergie einer Wellenfunktion bei gleichzeitiger Beschränkung der Abweichung der Differenz der ED zwischen Modell und Experiment [317–319].

Das EHCM, wie es in diesem Kapitel thematisiert wird, stellt für Festkörpersysteme nach wie vor den Stand der Technik dar, um präzise ED aus experimentellen Röntgenbeugungsdaten zu extrahieren. Die Inhalte der nun folgenden Kapitel 6.1 und 6.2 wurden überwiegend bereits im Buchkapitel „*The Experimental Density Perspective of Chemical Bonding*“ veröffentlicht [64]. Der Großteil der Ergebnisse von Kapitel 6.4 wurde im Journal „Molecules“ mit dem Titel „*The Effects of Chemical Bonding at Subatomic Resolution: A Case Study on α-Boron*“ veröffentlicht [320].

6.1 EHCM-Verfeinerung von Kohlenstoff in der Diamant-Modifikation

Dieses Kapitel diskutiert die Limitierung des *frozen-core*-Ansatzes im HCM, welche durch das EHCM aufgehoben wird. Am Beispiel von Kohlenstoff in der Diamant-Modifikation wird dazu zunächst $\rho(\mathbf{r})$ aus DFT-Rechnungen mit $\rho(\mathbf{r})$ aus einer Verfeinerung mit dem (E)HCM gegen statische Strukturfaktoren F_{sta} auf Basis dieser Rechnungen verglichen. Details dieser DFT-Rechnung auf Basis des experimentellen Strukturmodells sind in Kapitel 8.12 aufgeführt [63]. Für die Verfeinerung wurde ein EHCM gemäß Gleichung (2.36) auf Seite 25 verwendet, welches sich vom HCM zunächst nur durch einen zusätzlichen Parameter κ_c im ersten Term unterscheidet und im Gegensatz zum HCM werden auch die Parameter P_v und P_c verfeinert. Die Notwendigkeit den Parameter κ_c einzuführen zeigte bereits eine frühere Studie auf Basis hochauflösender Pulverdiffraktogramme ($\sin(\theta)/\lambda \leq 1.45$ Å^{-1}, $T = 300$ K), welche an der Beamline BL02B2 des japanischen Synchrotrons SPring-8 gemessen wurden [63].

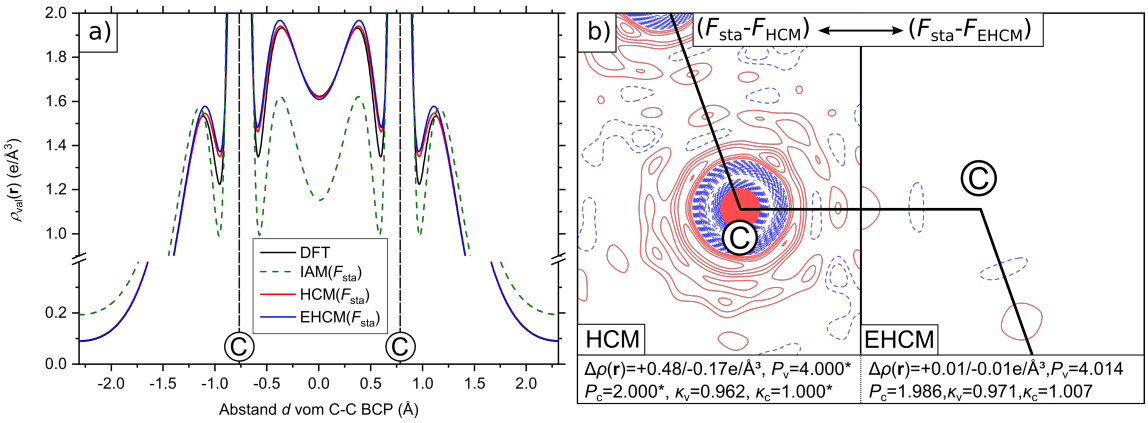


Abbildung 6.1: a) Vergleich der VED $\rho_{val}(\mathbf{r})$ entlang des C-C-Verbindungsvektors zwischen DFT-Rechnung, IAM, HCM und EHCM bis zu einer Auflösung von $\sin(\theta)/\lambda \leq 2.0$ Å^{-1}. b) RED-Karten in der (110)-Ebene mit positiven (rot) und negativen (blau) Konturen in 0.01 eÅ^{-3} Schritten. Nicht verfeinerte Parameter des HCM sind mit einem Asterisk gekennzeichnet.

Abgesehen vom IAM, welches Bindungseffekte komplett ignoriert, wird der Verlauf von $\rho_{val}(\mathbf{r})$ aus der DFT-Rechnung sehr gut durch die (E)HCM-Verfeinerungen beschrieben, siehe Abbildung 6.1a. Der Unterschied zwischen HCM und EHCM lässt sich qualitativ am besten mit Restelektronendichtekarten (RED-Karten) in Abbildung 6.1b zeigen. Während beim HCM insbesondere im *core*-Bereich noch deutliche RED-Beiträge von bis zu 0.48 eÅ^{-3} sichtbar sind, zeigt das EHCM eine äußerst flache RED-Karte mit Maximalwerten von nur ± 0.01 eÅ^{-3} und entsprechend kleinen Differenzen der Strukturfaktoren $|F_{sta} - F_{EHCM}|$. Ein Vergleich von Konturkarten von $\rho_{val}(\mathbf{r})$ aus dem EHCM der experimentellen Verfeinerungen aus Referenz [63] mit den Ergebnissen der DFT-Rechnung in Abbildung 6.2 zeigt zudem eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie.

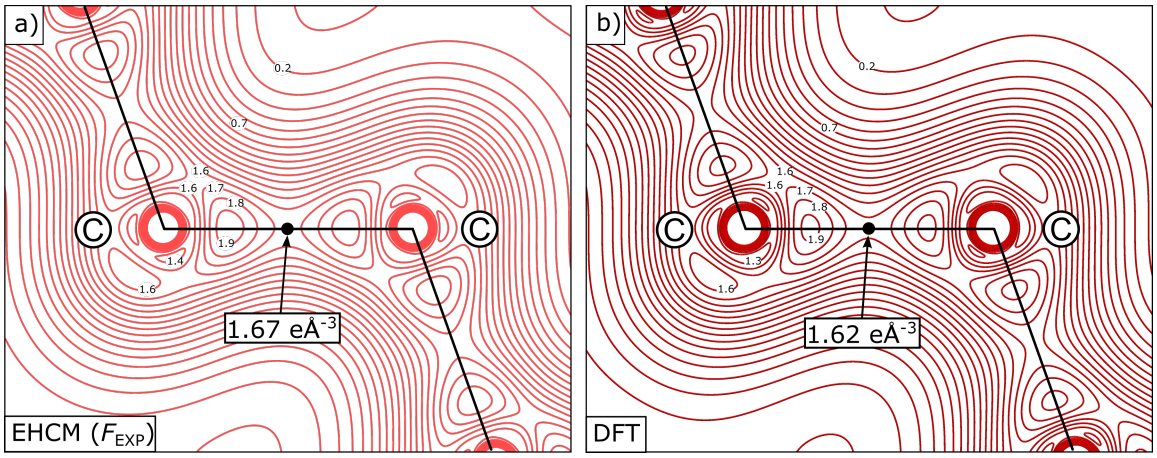


Abbildung 6.2: VED-Karten $\rho_{val}(\mathbf{r})$ auf Basis von a) Verfeinerungen experimenteller Strukturfaktoren (F_{EXP}) und b) DFT-Rechnungen. Konturen $0-2.5$ eÅ^{-3} in Schritten von 0.1 eÅ^{-3}. Lage des C-C-BCPs durch schwarzen Punkt markiert.

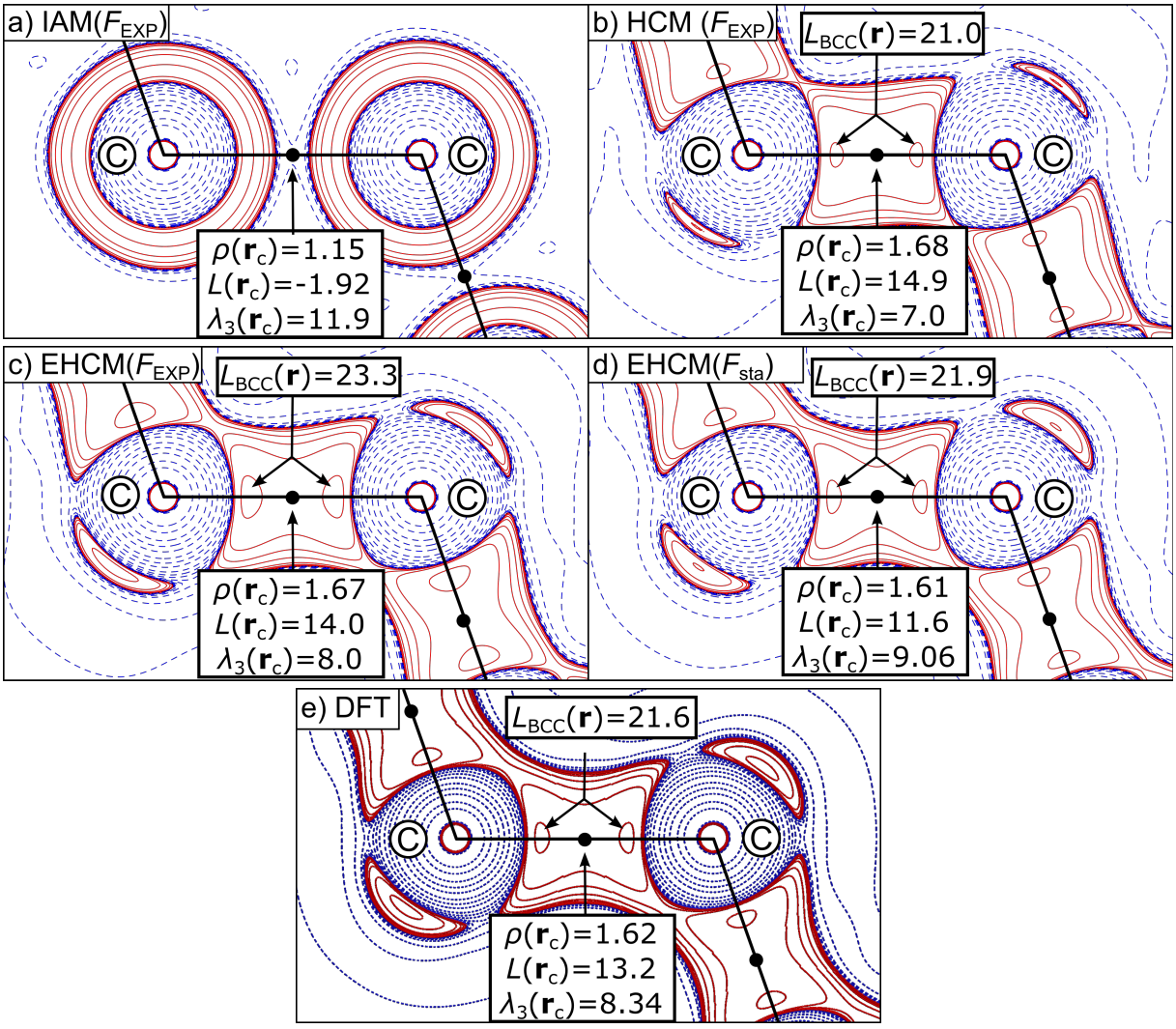


Abbildung 6.3: Experimentelle (a – c) und theoretische (d,e) $L(\mathbf{r})$ Karten in der (110)-Ebene von Diamant. Positive (rot) und negative (blau) Konturlinien bei $\pm2\cdot10^n$, $\pm4\cdot10^n$, $\pm8\cdot10^n$ mit n = ±3, ±2, ±1, 0. $\rho(\mathbf{r}_c)$-Werte in eÅ^{-3}, $L(\mathbf{r}_c)$- und $\lambda_3(\mathbf{r}_c)$-Werte in eÅ^{-5} angegeben. Abbildung b) und c) entsprechen den Ergebnissen von Referenz [63].

Einen quantitativen Vergleich der experimentellen und theoretischen Ergebnisse liefert die Analyse der Topologie von $\rho(\mathbf{r})$ im Rahmen der QTAIM in Abbildung 6.3. Im Vergleich zum HCM (Abbildung 6.3b) wird $\rho(\mathbf{r}_c)$ am BCP im IAM (Abbildung 6.3a) erwartungsgemäß stark unterschätzt ($\rho(\mathbf{r}_c)$ = 1.15 eÅ^{-3} vs. $\rho(\mathbf{r}_c)$ = 1.68 eÅ^{-3} im HCM). Statt einer Ladungskonzentration ist im IAM sogar eine Verarmung am BCP mit einem negativen $L(\mathbf{r})$ = −1.92 eÅ^{-5} vorzufinden. Eine bindende Ladungskonzentration $L_{BCC}(\mathbf{r})$ ist ebenfalls nicht zu finden. Erhöht man die Flexibilität, indem man das HCM durch das EHCM (Abbildung 6.3c) ersetzt, ändern sich die $\rho(\mathbf{r}_c)$-, $L(\mathbf{r}_c)$- und $\lambda_3(\mathbf{r}_c)$-Werte sowie $L_{BCC}(\mathbf{r})$ nur marginal, da der Unterschied der beiden Modelle hauptsächlich im *core*-Bereich der Atome zu finden ist, siehe auch Abbildung 6.1b. Abbildung 6.3d zeigt exemplarisch die hohe Flexibilität des EHCM durch eine sehr gute Übereinstimmung der Topologie von $\rho(\mathbf{r})$ und $L(\mathbf{r})$ durch einen Vergleich mit der DFT-Rechnung, wenn man eine EHCM-Verfeinerung gegen F_{sta} durchführt (Abbildung 6.3e).

Die zusätzliche Flexibilität wird im EHCM über die Verfeinerung des Populationsparameters P_c und des Expansions-/Kontraktionsparameters κ_c in der *core*-Schale der Kohlenstoffatome erreicht. Die Verfeinerungsergebnisse des EHCM (siehe auch Abbildung 6.1b) ergeben somit einerseits einen Ladungstransfer von der *core*- (P_c = 1.986) in die Valenzschale (P_v = 4.014)[59] und andererseits eine Kontraktion der *core*-Schale (κ_c = 1.007) [63]. Umgekehrt kommt es in der Valenzschale neben der Erhöhung des Besetzungsfaktors zu einer Expansion (κ_v = 0.971) [63]. Insgesamt führt dies punktuell an der Atomposition zu einer Verarmung von $\rho(\mathbf{r}_{at})$ = 857 eÅ^{-3} (EHCM) gegenüber $\rho(\mathbf{r}_{at})$ = 865 eÅ^{-3} für ein neutrales Kohlenstoffatom im ^3P-Grundzustand (siehe auch Abbildung 6.4). Der Ursprung dieser Verarmung liegt jedoch nicht primär an der Verfeinerung der *core*-Schale, sondern hängt unmittelbar mit der Wahl des Referenzatoms im Multipolmodell zusammen: für das EHCM wurden Radialfunktionen eines $2s^12p^3$-hybridisierten Kohlenstoffatoms im ^5S-Zustand nach Su, Coppens und Macchi (SCM[60]) in Verbindung mit einer entsprechenden $2s^12p^3$ Konfiguration im Multipolmodell verwendet [321,322]. Dies spielt insofern eine Rolle, da die Atomorbitale der 2*s*-Elektronen ebenfalls einen Beitrag an der Atomposition zeigen (nicht jedoch 2*p* Elektronen!), siehe Abbildung 6.4a, dieser Beitrag aber im angeregten Zustand halbiert ist. Gegenüber einem neutralen Kohlenstoffatom im angeregten ^5S-Zustand ist $\rho(\mathbf{r}_{at})$ für Kohlenstoff in der Diamant-Modifikation jedoch erhöht (Abbildung 6.4b), wie sich aus dem Produkt $\kappa_c^3 P_c > 2$ ableiten leiten lässt. Der Parameter $P_c < 2$ des *core*-Pseudoatoms, welcher einen integralen Wert angibt, zeigt jedoch die Verarmung der *core*-Schale an und die Erhöhung von $\rho(\mathbf{r}_{at})$ kann somit auch als Konsequenz dieser Verarmung verstanden werden.

Die Ausbildung der C-C-Bindungen in tetraedrischer Anordnung ist also unmittelbar mit einer Abnahme von $\rho(\mathbf{r})$ im *core*-Bereich gegenüber eines isolierten Kohlenstoffatoms im ^3P-Grundzustand verbunden und die Mischung der 2*s*- und 2*p*-Anteile der VED kontrolliert die

[59] Die Ladungserhaltung $P_v + P_c = 6$ wird bei der Verfeinerung über eine Zusatzbedingung eingehalten.

[60] Bei diesen Radialfunktionen aus der SCM-Datenbank wurden relativistische Multikonfigurationswellenfunktionen numerisch berechnet und mit einer Linearkombination von STOs gefittet [321,322]. Dies ist auch gleichzeitig die einzige Datenbank, die ein $2s^12p^3$-hybridisiertes Kohlenstoffatom im angeregten ^5S-Zustand enthält.

Änderungen der ED im *core*-Bereich von Diamant [63]. Für eine noch detailliertere Analyse sei auf Kapitel 6.3 verwiesen. Bei der Betrachtung von Abbildung 6.3b,c fällt im Übrigen eine leichte Reduktion von $\rho(\mathbf{r}_c)$ am BCP um 0.01 eÅ^{-3} im experimentellen EHCM auf und zusätzlich nähern sich die $L(\mathbf{r})$- und $\lambda_3(\mathbf{r})$-Werte im EHCM weiter den Ergebnissen der DFT-Rechnung an.[61]

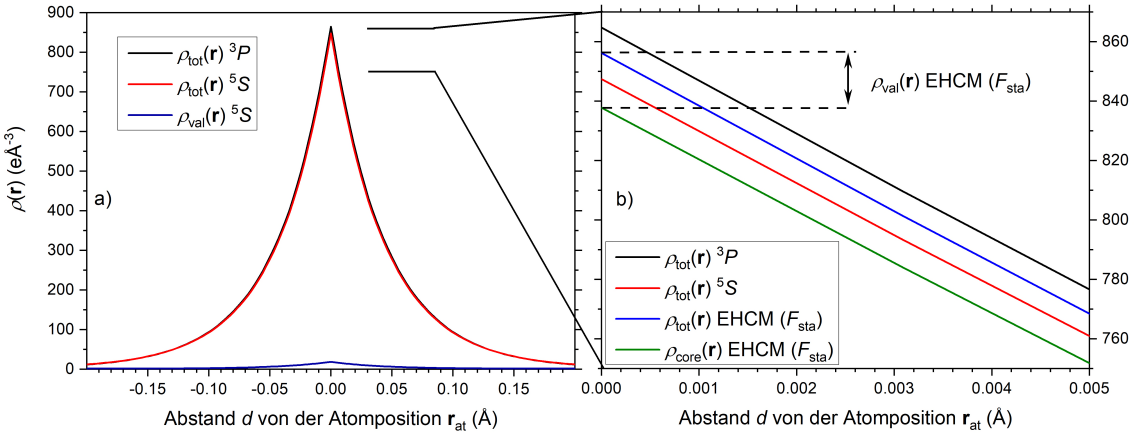


Abbildung 6.4: a) 1D-ED-Verteilung eines isolierten Kohlenstoffatoms im ^3P-Grundzustand sowie angeregtem ^5S-Zustand (SCM-Datenbank) [321,322]. b) Vergrößerte Darstellung im Bereich der Atomposition mit Aufteilung in Valenz- und *core*-Anteile von $\rho(\mathbf{r})$.

Aufgrund der hohen Kristallsymmetrie werden die ADPs in Diamant nur durch einen einzigen, isotropen Debye-Waller-Faktor B_{iso} (= $8\pi^2 U_{iso}$) beschrieben. Der Index „iso“ wird in der folgenden Diskussion weggelassen. Tatsächlich stellt Diamant ein ideales Modellsystem dar, um experimentelle und theoretische Methoden zur Bestimmung des Debye-Waller-Faktors zu vergleichen. Durch die hohe thermische Leitfähigkeit von ca. 2kW·K^{-1}·m^{-1} bei Raumtemperatur, bedingt durch die hohe Debye-Temperatur von 1946(20) °C, ist B über einen großen Temperaturbereich nur sehr schwach temperaturabhängig [323,324]. Bei Raumtemperatur ist der überwiegende Beitrag (86 %) somit die Nullpunktsschwingung [325]. Die erfolgreiche Entfaltung von Deformationselektronendichte und thermischen Schwingungen zeigt die Wilson-Auftragung in Abbildung 6.5a. Für das EHCM ergibt sich aus der Verfeinerung des SPring-8 Pulverdiffraktogramms ein ADP-Wert von B_{EHCM} = 0.139(4) Å^2 [63].

Aus den Phononendispersionskurven von Experimenten mit inelastischer Neutronenstreuung (INS) ergibt sich B_{INS} = 0.149 Å^2 [326–328]. Abbildung 6.5b vergleicht dieses Experiment mit einer weiteren theoretischen DFT-Studie, die einen Wert von B_{DFT} = 0.146 Å^2 liefert [64,S. 326]. Der leicht geringere Wert für B_{DFT} ergibt sich aus der Tendenz des Unterschätzens der Phononenfrequenzen in der DFT, und ist bei den optischen Phononen am stärksten ausgeprägt. Mit zusätzlicher Korrektur für thermisch diffuse Streuung (TDS) ergibt sich für die INS-Daten eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Ergebnis der EHCM-Verfeinerung ($B_{INS,TDS}$ = 0.139 Å^2 *vs.* $B_{EXP,EHCM}$ = 0.139(4) Å^2) [328]. Eine Verfeinerung mit dem HCM liefert

[61] Eine Abweichung in $\rho(\mathbf{r}_{BCP})$ zwischen Experiment und Theorie ist jedoch immer zu erwarten, da die DFT üblicherweise $\rho(\mathbf{r}_{BCP})$ unterschätzt [64,S. 321].

einen Debye-Waller-Faktor von $B_{EXP,HCM}$ = 0.127(4) Å^2, der gegenüber der EHCM- und INS-Werte um ca. 9 % zu klein ist [63]. Der entsprechende Wert aus einem IAM[62] ($B_{EXP,IAM}$ = 0.220(4) Å^2) ist dagegen über 50 % größer als im EHCM und resultiert hauptsächlich aus dem Bestreben des Modells den asphärischen ED-Beitrag der C-C-Bindungen durch zu große B-Werte teilweise zu kompensieren, da der Temperaturfaktor im IAM der einzige freie Parameter des Strukturmodells ist.

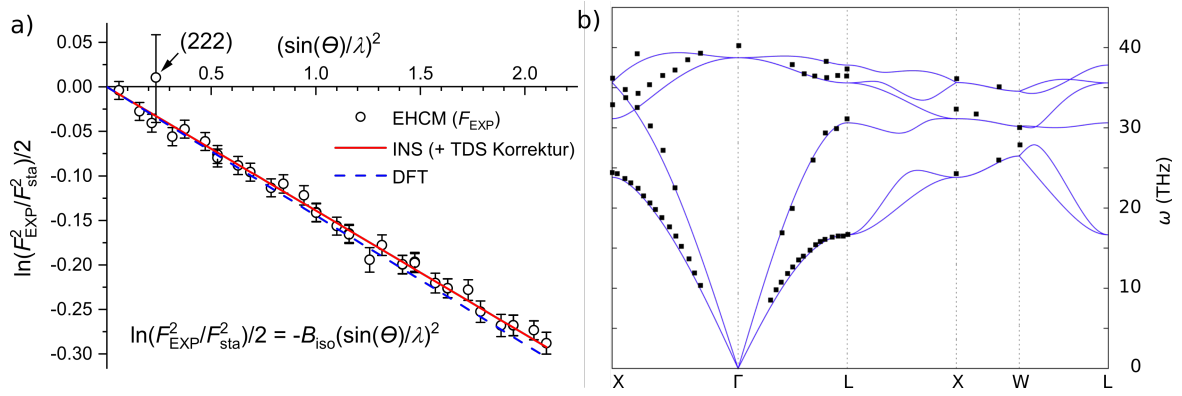


Abbildung 6.5: a) Wilson-Auftragung von ln(F^2_{EXP}/F^2_{sta})/2 über (sin(θ)/λ)^2 für die SPring-8 Pulverdiffraktionsdaten [72] von Diamant mit dem EHCM [63]. Die Fehlerbalken stammen direkt aus der Verfeinerung. Datenpunkte für systematische Auslöschungen (Ausnahme: (222)-Reflex) sind ausgeblendet. b) Experimentelle (Quadrate, aus Referenz [326]) und theoretische Phononendispersionskurven von Diamant [64,S. 326].

Mit dem EHCM können also systematische Fehler durch fehlerhafte Entfaltung der thermischen Schwingungen vermieden werden. Im nächsten Kapitel soll gezeigt werden, dass die Anwendung des EHCM auch der Schlüssel zum Erfolg sein kann, um im Fall von elementarem Beryllium auch komplexe Topologien präzise und verlässlich zu beschreiben.

[62] Dieser Wert wurde aus den Ergebnissen von Referenz [63] ermittelt, indem das EHCM gegen ein IAM ausgetauscht und neu verfeinert wurde. Dabei ist insbesondere auch ein signifikanter Anstieg in R_1 von 0.47 % auf 3.55 % zu erwähnen.

6.2 EHCM-Verfeinerung von Beryllium

Seit der theoretischen Vorhersage von nicht-nuklearen Attraktoren (NNA) durch Besnainou *et al.* führte der experimentelle Nachweis von NNAs zu vielen Kontroversen im Rahmen von ED-Studien. Iversen *et al.* führten einen experimentellen Nachweis von NNAs in metallischem Beryllium sowohl mit der Maximum-Entropy-Methode (MEM) als auch mit dem HCM durch. Die gefundenen NNAs unterscheiden sich jedoch in ihrer Anzahl und ihrer räumlichen Anordnung bezüglich der Wahl der Dichtebestimmungsmethode [75,76]. Eine Neuauswertung derselben Daten mit der MEM aber optimierten Gewichtungsschemata der Bragg-Intensitäten durch de Vries *et al.* findet jedoch keine NNAs und auch Jayatilaka's Verfeinerung einer Wellenfunktion gegen experimentelle Strukturfaktoren bleibt NNA-frei [77,78]. Dies zeigt, dass der experimentelle Nachweis von NNAs stark von der Methode abhängt, zumal alle Studien zu Beryllium denselben Einkristall-Datensatz (F_{EXP}) von Larsen und Hansen verwenden [73]. Im Folgenden soll daher gezeigt werden, dass es mit dem EHCM experimentell möglich ist, das Netzwerk der kritischen Punkte (CP) von $\rho(\mathbf{r})$ von Beryllium – in Übereinstimmung mit DFT-Studien – zu rekonstruieren. In keiner der oben genannten Studien ist die Liste der CPs jedoch in Übereinstimmung mit DFT-Rechnungen wie beispielsweise von Madsen *et al.* [329]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ebenfalls DFT-Rechnungen[63] an Beryllium durchgeführt, deren Topologie von $\rho(\mathbf{r})$ im Folgenden als Referenz dient. Zur Modellierung von $\rho(\mathbf{r})$ im EHCM wurden ebenfalls statische Strukturfaktoren F_{sta} berechnet. Details dieser Rechnung sind in Kapitel 8.12 aufgeführt.

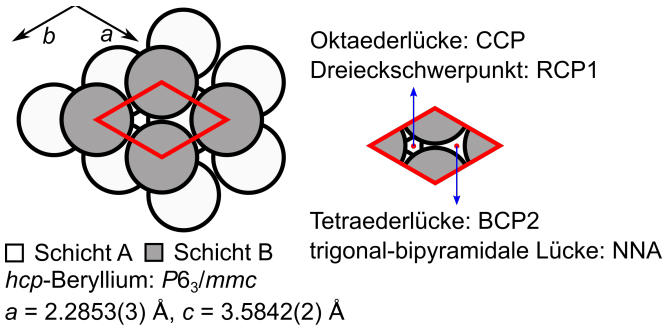


Abbildung 6.6: Hexagonale Packung von metallischem Beryllium (links) mit Lage der kritischen Punkte der ED (rechts). Zellkonstanten aus Referenz [73].

Tabelle 6.1 listet alle CPs von $\rho(\mathbf{r})$ in Beryllium aus der QTAIM-Analyse der DFT-Dichten bzw. der EHCM-Verfeinerung gegen F_{sta} (EHCM(F_{sta})) und gegen F_{EXP} (EHCM(F_{EXP})) auf. Abbildung 6.6 zeigt einen Ausschnitt der Kristallstruktur, um die Lage der CPs zu illustrieren. Der einzige innerhalb der *hcp*-Struktur von Beryllium auftretende NNA befindet sich in den trigonal-bipyramidalen Lücken. Dieser bildet fünf Bindungspfade (BPs) mit entsprechenden BCPs zu allen benachbarten Berylliumatomen aus, davon 3 × BCP1 mit den Berylliumatomen in der äquatorialen Ebene und 2 × BCP2 (in den Tetraederlücken) mit den axialen Berylliumatomen.

[63] Die Liste kritischer Punkte von Madsen *et al.* ist leider unvollständig und fehlerhaft. $\rho(\mathbf{r}_c)$ und $L(\mathbf{r}_c)$ stimmen aber zumindest am NNA, BCP1, RCP1 sowie CCP mit den Rechnungen dieser Arbeit sehr gut überein [329].

Da in Beryllium sonst keine weiteren BCPs auftreten, sind die Berylliumatome also niemals direkt über einen gemeinsamen BP verknüpft, sondern nur indirekt über den NNA [329]. Auf dem Mittelpunkt der Verbindungslinien zwischen Berylliumatomen unterschiedlicher Schichten ist stattdessen der RCP2 zu finden, der den Schwerpunkt eines Rechtecks NNA(A)-Be(A)-NNA(B)-Be(B) bildet. Die zwischen zwei Schichten A ($z = 0.25$) und B ($z = 0.75$) auftretenden Oktaederlücken beherbergen CCPs, oberhalb und unterhalb (in kristallographischer *c*-Richtung) davon ist RCP1 in den trigonalen Lücken jeweils in der Schichtebene zu finden.

Tabelle 6.1: Liste der $\rho(\mathbf{r}_c)$- [eÅ^{-3}] und $L(\mathbf{r}_c)$-Werte [eÅ^{-5}] sowie fraktionelle Koordinaten der CPs in Beryllium, bestimmt aus der DFT-Studie sowie mit Verfeinerungen eines EHCM gegen statische Strukturfaktoren (F_{sta}) und experimentelle Strukturfaktoren (F_{EXP}) von Larsen und Hansen. Die freien Parameter *x* und *z* der fraktionellen Be-Koordinaten sind in einer gesonderten Spalte rechts aufgeführt. [a] Die Werte von $\rho(\mathbf{r}_c)$ am NNA und BCP1 unterscheiden sich erst in der 4. (F_{sta}) bzw. 5. (F_{EXP}) Nachkommastelle.

CP	DFT		EHCM (F_{sta})		EHCM (F_{EXP})		fraktionelle Koordinaten
	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$L(\mathbf{r}_c)$	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$L(\mathbf{r}_c)$	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$L(\mathbf{r}_c)$	
Be	239.6	-	239.0	-	240.2	-	⅓, ⅔, ¼
NNA	0.284	0.16	0.283[a]	0.16	0.292[a]	0.17	⅔, ⅓, ¼
BCP1	0.283	0.28	0.283[a]	0.25	0.292[a]	0.17	½ + *x*, ½ − *x*, ¼
BCP2	0.277	0.12	0.277	0.14	0.282	0.21	⅔, ⅓, *z*
RCP1	0.212	−0.41	0.212	−0.42	0.209	−0.59	0, 0, ¼
RCP2	0.273	0.20	0.271	0.19	0.270	−0.02	½, ½, ½
CCP	0.200	−0.57	0.199	−0.59	0.200	−0.50	0,0,0

DFT	
x	0.05051
z	0.07391
EHCM (F_{sta})	
x	0.0464
z	0.0648
EHCM (F_{EXP})	
x	0.14978
z	0.0743

Die Absolutwerte für $\rho(\mathbf{r}_c)$ und $L(\mathbf{r}_c)$ an den CPs in Tabelle 6.1 zeigen zwischen der DFT-Rechnung und dem EHCM(F_{sta}) sowohl eine sehr gute Übereinstimmung als auch ein konsistentes Bild des dreidimensionalen Netzwerks der CPs – eine Grundvoraussetzung, um dieses Netzwerk auch mit dem EHCM und experimentellen Strukturfaktoren zu erhalten. In der Tat können auch im Experiment alle CPs gefunden werden, wobei $L(\mathbf{r}_c)$ von RCP2 die größten Abweichungen zeigt. Die Parameter der beiden EHCM-Verfeinerungen sind im Anhang Kapitel 9.4 gelistet.

Vergleicht man die ED $\rho_{tot}(\mathbf{r}_{at})$ zwischen einem freien Berylliumatom im ^1S-Zustand der VM-Datenbank (242.8 eÅ^{-3}) und einem Berylliumatom in der hexagonalen Metallpackung, so weist metallisches Beryllium niedrigere Dichten an der Atomposition auf. Dies gilt sowohl im Fall der DFT-Rechnung (239.6 eÅ^{-3}), als auch bei der Verfeinerung der theoretischen (239.0 eÅ^{-3}) und experimentellen (240.2 eÅ^{-3}) Strukturfaktoren. Da im EHCM(F_{sta}) der Ladungsübertrag von der 1*s*- zur 2*s*-Schale nur 0.006 e beträgt, waren die entsprechenden Populationsparameter P_v und P_c im Experiment auf ihren Ursprungswert von 2.0 fixiert und es wurden nur die radialen Expansions- und Kontraktionsparameter der Valenzschale ($\kappa_v = 1.004(18)$) und der *core*-Schale ($\kappa_c = 0.996(1)$) verfeinert. Beide Werte weichen nur geringfügig vom neutralen Wert 1.0 ab. Betrachtet man die *core*- ($\rho_{core}(\mathbf{r}_{at}) = 233.3$ eÅ^{-3}) und Valenzanteile ($\rho_{val}(\mathbf{r}_{at}) = 9.5$ eÅ^{-3}) des

isolierten Berylliumatoms, so führen diese κ-Parameter zu einer Expansion bzw. Reduktion von $\rho_{core}(\mathbf{r}_{at})$ um 2.7 eÅ^{-3} beim *core*-Anteil, was von der Kontraktion der Valenzschale bzgl. $\rho_{val}(\mathbf{r}_{at})$ nur zu 0.1 eÅ^{-3} gegenkompensiert wird.

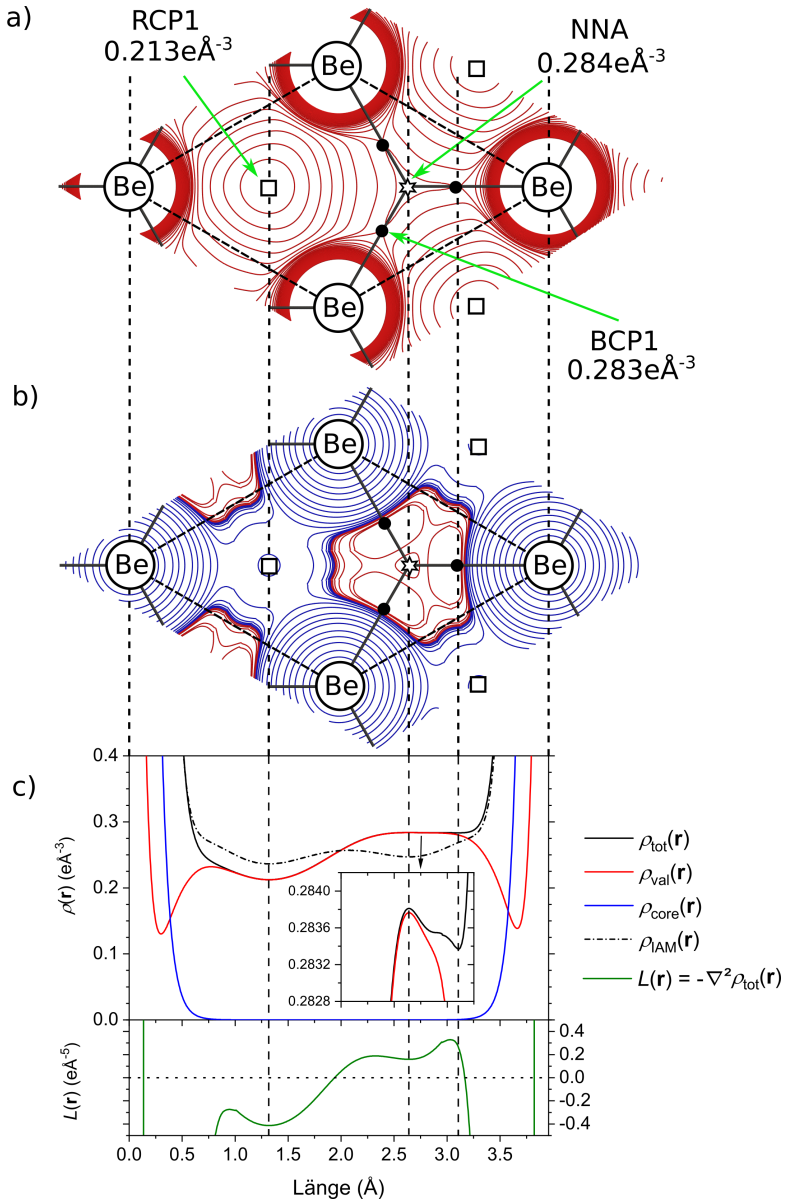


Abbildung 6.7: a) $\rho(\mathbf{r})$-Karte in der *ab*-Ebene von hcp-Beryllium für $z = 0.25$ aus der DFT-Rechnung. Konturwerte von 0.0 bis 0.6 eÅ^{-3} in 0.01 eÅ^{-3} Schritten mit einer zusätzlichen Linie für den Wert von BCP1 (0.283 eÅ^{-3}). b) $L(\mathbf{r})$-Karte mit negativen (blau) und positiven (rot) Konturen bei $\pm2.0\cdot10^{n}$, $\pm4.0\cdot10^{n}$ und $\pm8.0\cdot10^{n}$ eÅ^{-5} mit $n = \pm3, \pm2, \pm1, 0$ sowie einer Zusatzlinie bei +0.17 eÅ^{-5}. BPs sind als schwarze, durchgezogene Linien, NNAs als schwarze Sterne, BCPs als schwarze Punkte und RCPs als schwarze Quadrate dargestellt. Schwarze gestrichene Linien zwischen den Be-Atomen stellen atomare Verbindungslinien dar. c) 1D-Profile von $\rho(\mathbf{r})$ sowie dessen Aufteilung in Valenz- und *core*-Anteile in der Ebene von a) bzw. b) entlang der langen Diagonale der Be_4-Raute ([110]-Richtung). $\rho_{IAM}(\mathbf{r})$ entspricht dem Prokristall. Vertikal, gestrichene Linien markieren die Position der CPs über alle Teilbilder hinweg. Die *x*-Achse des Inserts stimmt mit der globalen *x*-Achse überein und zeigt nur einen stark vergrößerten Ausschnitt der *y*-Achse.

Die extreme Flachheit von $\rho(\mathbf{r})$ in der Valenzdichte von metallischem Beryllium zeigt sich in den geringen Unterschieden von 0.084 eÅ^{-3} (DFT) und 0.092 eÅ^{-3} (Experiment) zwischen dem globalen Minimum am CCP und dem lokalen Maximum am NNA. Auf Basis der DFT-Rechnung zeigt Abbildung 6.7a eine entsprechende Karte von $\rho(\mathbf{r})$ in der *ab*-Ebene entsprechend dem rot hervorgehobenen Ausschnitt aus Abbildung 6.6. In einem großen Bereich um den NNA ist $\rho(\mathbf{r})$ entsprechend seiner Konturlinien nahezu konstant.

Während sich $\rho(\mathbf{r}_c)$ zwischen NNA und BCP1 bei der DFT-Rechnung nur um ca. 0.4 % ($\rho(\mathbf{r}_{BCP1})$ = 0.283 eÅ^{-3} vs. $\rho(\mathbf{r}_{NNA})$ = 0.284 eÅ^{-3}) unterscheiden, ist der Unterschied bei beiden EHCM Verfeinerungen noch geringer, siehe Tabelle 6.1. Es erscheint daher fragwürdig, ob die Existenz des NNAs insbesondere beim Experiment hier zweifelsfrei belegt werden kann, da der Unterschied von $\rho(\mathbf{r}_c)$ zwischen NNA und BCP1 wohl deutlich kleiner als der experimentelle Fehler ist. Dennoch tritt der NNA bei den Verfeinerungen von F_{EXP} nur auf, wenn ein EHCM verwendet wird, siehe Abbildung 6.8.

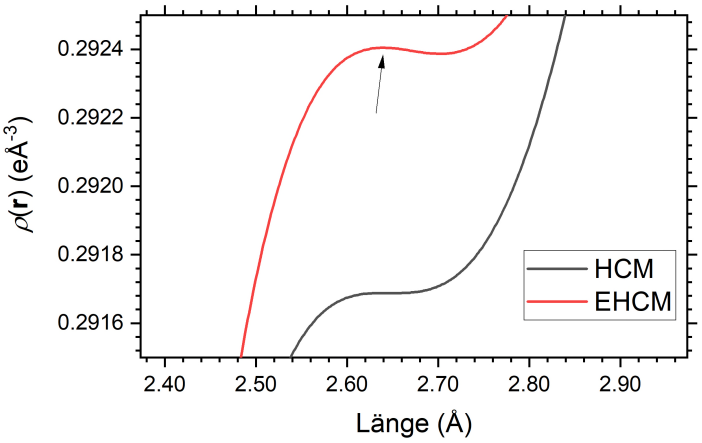


Abbildung 6.8: 1D-Profile von $\rho(\mathbf{r})$ aus den Verfeinerungen unter Verwendung von F_{EXP} mit dem HCM/EHCM und entlang desselben Pfads wie in Abbildung 6.7c. Das Maximum des NNAs ist mit einem Pfeil markiert.

Um zu verstehen, warum die NNAs ausgerechnet in den trigonal-bipyramidalen Lücken auftreten, sollen im Folgenden promolekulare Beryllium-Cluster analog zu den Analysen von Pendás *et al.*, die die besondere Eignung dieses Lückentyps zur Ausbildung von NNAs in bereits erkannt haben, betrachtet werden [106]. Laut Pendás *et al.* treten bei homoatomaren, promolekularen Dimeren NNAs in einem bestimmten Abstandsbereich auf, wenn die radiale ED-Verteilung $\rho(r)$ des neutralen Atoms einen konkav gekrümmten Bereich aufweist [106]. Dies ist im nicht-relativistischen[64] Szenario für einige Elemente (Z = 3 – 6, 16 – 32 und 45 – 92)

[64] Alle Rechnungen dieser Arbeit wurden unter Berücksichtigung relativistischer Effekte durchgeführt, um bestmögliche Vergleichbarkeit mit dem Experiment zu gewährleisten. Relativistische Effekte nehmen näherungsweise quadratisch mit zunehmender Kernladungszahl Z zu, d.h. für Leichtatome wie Beryllium sind die Unterschiede, insbesondere in $\rho(\mathbf{r})$, zwischen relativistischer und nicht-relativistischer Betrachtung erwartungsgemäß gering [330].

der Fall.[65] Verglichen mit dieser promolekularen Abschätzung ist das Abstandsintervall für das Auftreten von NNAs (im Folgenden auch als Stabilitätsbereiche bezeichnet) bei molekularen ED in der Regel etwas größer und gleichzeitig zu kleineren Atomabständen des jeweiligen Dimers verschoben. Dennoch sind NNAs in der Praxis nur selten anzutreffen. Zum einen bewegen sich die Gleichgewichtsabstände bei Normaldruck und Raumtemperatur oft außerhalb dieser Stabilitätsbereiche, zum anderen sind NNAs bei heteroatomaren Dimeren[66] tatsächlich noch seltener [106].

Abbildung 6.9a zeigt exemplarisch $\rho(\mathbf{r})$ um den Bindungsmittelpunkt des diatomaren Be_2-Promoleküls[67] bei Be-Be-Abständen D zwischen 1.3 und 2.3 Å. Die Variable d ist hier als der Abstand der Berylliumatome vom Bindungsmittelpunkt $\mathbf{r}_0$ bzw. der NNA-Position $\mathbf{r}_{NNA}$ definiert. Bei D = 2.1 Å liegt zwar noch ein lokales Minimum am Bindungsmittelpunkt vor, allerdings ist $\rho(\mathbf{r})$ schon sehr flach und die konkaven Bereiche in der VSCC sind gerade noch durch lokale Maxima in $L(\mathbf{r})$ im Abstand von 0.2 Å zu $\mathbf{r}_0$ zu erkennen, siehe Abbildung 6.9b. Diese lokalen Maxima verschmelzen zu einem einzigen Maximum, sobald sich der NNA ausbildet. Die Topologie von $\rho(\mathbf{r})$ entlang der Be-Be Verbindungslinie geht dabei von einem Szenario mit einem BCP in ein Szenario mit einem NNA und zwei BCPs über.[68] Wird der Bindungsabstand nun noch weiter verkleinert, so ändert sich die qualitative Form von $L(\mathbf{r})$ am Bindungsmittelpunkt nicht, obwohl der NNA z.B. bei einem Abstand von 1.4 Å schon längst verschwunden ist. Hier ist nun die Komponente $\partial^2/\partial z^2\rho(\mathbf{r})$ des Laplacian entlang der Bindungsrichtung (=z) hilfreich, welche im Fall eines BCPs bei $\mathbf{r}_0$ der λ_3 Komponente entspricht. $\partial^2/\partial z^2\rho(\mathbf{r}_0) < 0$ signalisiert den Stabilitätsbereich für NNAs, siehe Abbildung 6.9c. Das numerisch ermittelte Intervall für das Auftreten eines NNAs liegt demnach bei einem Be-Be-Abstand zwischen 1.543 Å und 2.003 Å, mit einem maximalen Unterschied $\rho(\mathbf{r}_{NNA})-\rho(\mathbf{r}_{BCP})$ von nur 0.004 eÅ^{-3} bei einem optimalen Abstand D_{opt} = 1.812 Å bzw. einem Be-NNA-Abstand von d_{opt} = 0.906 Å. Damit liegt bereits der kleinste experimentelle Be-Be-Abstand in Beryllium-Metall von 2.226 Å außerhalb dieses Stabilitätsbereichs. Der Verlauf von $\rho(\mathbf{r}_{NNA})-\rho(\mathbf{r}_{BCP})$ sowie $|\mathbf{r}_{NNA} - \mathbf{r}_{BCP}|$ in Abhängigkeit des Be-Be-Abstands D ist in Abbildung 6.9d gezeigt. In Abwesenheit des NNAs sind beide Größen eigentlich nicht definiert, aber aufgrund der numerischen Suche werden beide Größen sehr klein bzw. verschwinden, da die Punkte aufeinander fallen. Interessant ist hierbei die Beobachtung, dass bei der unteren Stabilitätsgrenze NNAs und BCPs in unmittelbarer Nähe zueinander entstehen und bei der oberen Stabilitätsgrenze bei großen räumlichen Abständen eher abrupt verschwinden.

[65] Im Fall zweiatomiger Moleküle treten NNAs allerdings auch in Stickstoff (N_2), Sauerstoff (O_2) und Fluor (F_2) für bestimmte Abstandsbereiche auf, auch wenn die isolierten Atome keine konkaven Bereiche in $\rho(r)$ aufweisen. Die promolekulare ED ist für geometrische Abschätzungen jedoch eine einfache und sehr effiziente Näherung [106].

[66] Laut Pendás *et al.* konnte in den heteroatomaren Dimeren der 1./ 2. Periode (Z = 1 – 10) kein NNA gefunden werden [106].

[67] Details zur atomaren Rechnung in Kapitel 8.12.

[68] Der genaue Mechanismus der NNA-Bildung kann zum Teil sehr kompliziert sein, da sich an den Grenzen der Stabilitätsbereiche auch mehrere NNAs symmetrisch um den Bindungsmittelpunkt bilden können [106].

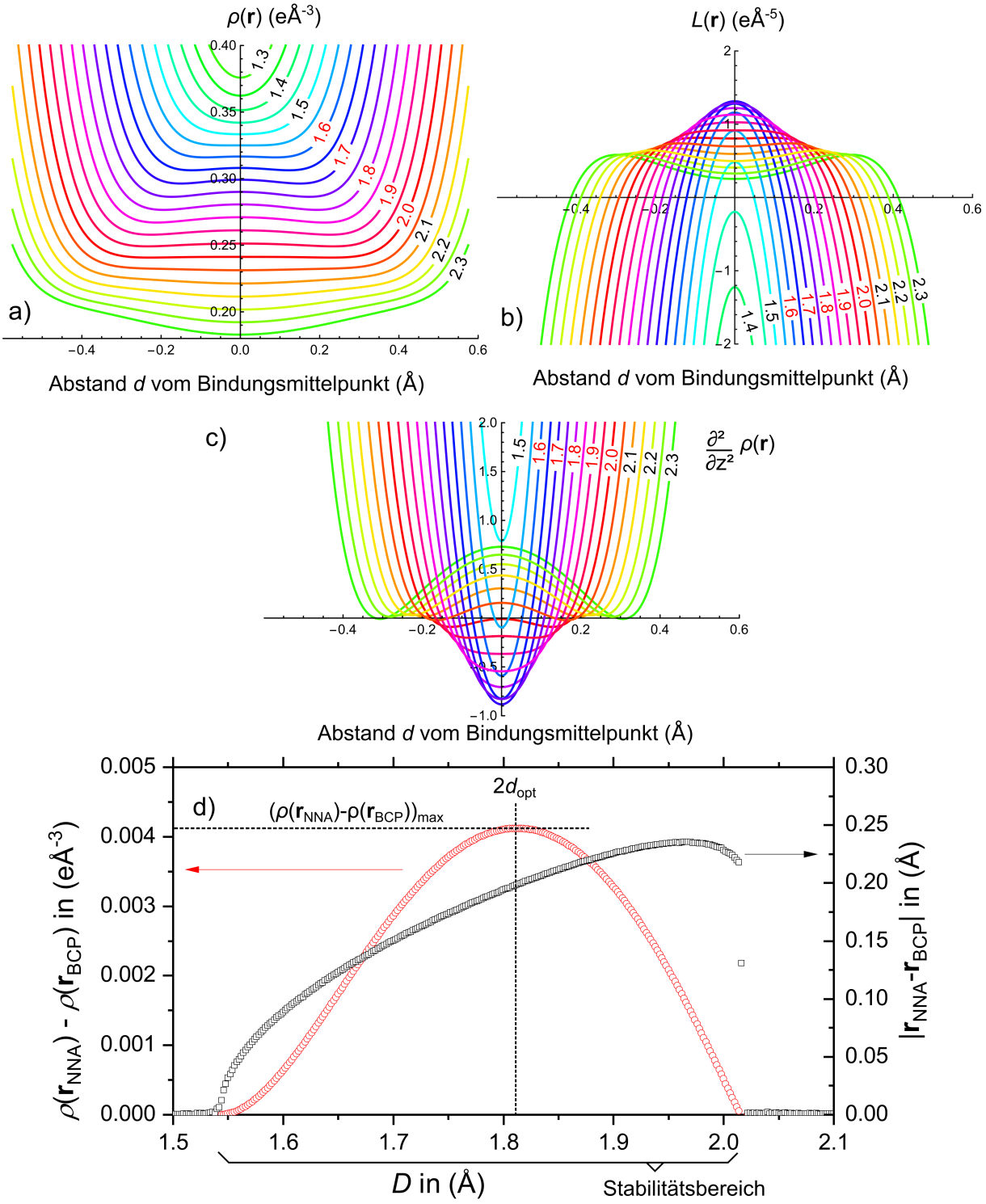


Abbildung 6.9: a) $\rho(\mathbf{r})$, b) $L(\mathbf{r})$ und c) $\partial^2/\partial z^2\rho(\mathbf{r})$ eines Be_2 Promoleküls im Bindungslängenintervall 1.3 Å ≤ D ≤ 2.3 Å in 0.05 Å Schritten. Stabilitätsbereich der NNAs mit D-Werten in roter Schrift. d) $\rho(\mathbf{r}_{NNA})-\rho(\mathbf{r}_{BCP})$ sowie $|\mathbf{r}_{NNA}-\mathbf{r}_{BCP}|$ als Funktion von D.

Neben NNAs auf interatomaren Verbindungslinien (A_2) gibt es für größere ($n > 2$) Cluster A_n (n: Anzahl der Atome, welche die entsprechende Lücke bilden) auch NNAs auf Zwischengitterplätzen. Dies sind trigonale Lücken (A_3), tetraedrische Lücken (A_4), trigonal bipyramidale Lücken (A_5) sowie oktaedrische Lücken (A_6). Die entsprechenden

Stabilitätsgrenzen für diese Zwischengitter-NNAs im Falle einfacher Be_n-Cluster wurden im Folgenden numerisch ermittelt und sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Dazu wurde lediglich die erste Koordinationsschale der Lücken mit $3-6$ Berylliumatomen für die Lücken A_3-A_6 herangezogen. Mit zunehmender Größe des Koordinationspolyeders vergrößert sich demnach hauptsächlich die obere Grenze des d_{min}–d_{max}-Intervalls bzw. die untere Grenze des D_{min}–D_{max}-Intervalls. $(\rho(\mathbf{r}_{NNA})-\rho(\mathbf{r}_{BCP}))_{max}$ und d_{opt} nehmen zu, d.h. bei größeren Clustern kann tendenziell ein deutlich stärker ausgeprägter NNA generiert werden.

Tabelle 6.2: Stabilitätsgrenzen für Zwischengitter-NNAs mit den Koordinationsumgebungen A_3-A_6. Das Be_2 Promolekül ist als Fall A_2 aufgeführt. Für den Fall A_5 stehen die Abstände der axialen (ax) und trigonalen (tr) Atome zum Clusterzentrum im Verhältnis d_{ax}:d_{tr} 1.359:1, welches dem experimentellen Verhältnis von Beryllium entspricht. D_{min} und D_{max} sind die daraus resultierenden minimalen und maximalen Be-Be Bindungslängen. $*(\rho(\mathbf{r}_{NNA})-\rho(\mathbf{r}_{BCP}))_{max}$ und der zugehörige Abstand wurden bei der Lücke A_5 nur bezüglich der trigonalen Atome bestimmt. Alle Längen in Å und $\rho(\mathbf{r})$-Werte in eÅ^{-3}.

Lücke	d_{min}	d_{max}	D_{min}	D_{max}	d_{opt}	$(\rho(\mathbf{r}_{NNA})-\rho(\mathbf{r}_{BCP}))_{max}$
A_2	0.7715	1.0015	1.543	2.003	0.906	0.004
A_3	0.756	1.133	1.309	1.962	0.980	0.015
A_4	0.740	1.254	1.208	2.048	1.029	0.029
A_5	0.736 (tr)	1.188(tr)	1.275 (tr-tr)	2.058 (tr-tr)	0.993(tr)	0.025 (tr)
	1.000 (ax)	1.614(ax)	1.242 (tr-ax)	2.058 (tr-ax)	-*	-*
A_6	0.734	1.290	1.038	1.824	1.052	0.045

Tabelle 6.3: Abstände d_{exp} zwischen Berylliumatomen und dem Lückenschwerpunkt für die experimentelle Berylliumstruktur. $\rho(\mathbf{r}_0)$ ist die promolekulare ED, die sich aus der Superposition der Atome am Lückenschwerpunkt $\mathbf{r}_0$ ergibt.

Lücke	d_{exp} in (Å)	$\rho(\mathbf{r}_0)$ in (eÅ^{-3})
A_2	1.113, 1.143	0.197, 0.185
A_3	1.319	0.191
A_4	1.381	0.220
A_5	1.319 (tr), 1.792 (ax)	0.230
A_6	1.595	0.196

Die experimentellen *d*-Werte sind in Tabelle 6.3 aufgeführt und zeigen, dass sich alle Abstände außerhalb der Stabilitätsintervalle für NNAs bewegen. Rein auf Basis promolekularer Abschätzungen kann also in metallischem Beryllium die Existenz eines NNAs nicht angenommen werden. Dass der NNA in der trigonal prismatischen A_5-Lücke auftritt deutet aber bereits der höchste Wert von $\rho(\mathbf{r}_0) = 0.230$ eÅ^{-3} an. Dieser Wert stellt weiterhin bereits 81 % von $\rho(\mathbf{r}_{NNA}) = 0.284$ eÅ^{-3} aus der DFT-Rechnung dar. Durch Bindungseffekte (hier: Metallbindung) können die Stabilitätsgrenzen von NNAs offenkundig erheblich erweitert werden [106].

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass der Nachweis von NNAs aus experimentellen Elektronendichteanalysen weiterhin eine Herausforderung darstellt, da NNAs typischerweise nicht durch eine signifikante Ladungskonzentration in der Valenzschale charakterisiert werden können. Am Beispiel von Beryllium kann die zusätzliche Flexibilität des EHCM jedoch einen wichtigen Beitrag dazu leisten, diese Herausforderung zu meistern.

6.3 Alternatives EHCM für Kohlenstoff in der Diamant-Modifikation

Wie in Kapitel 6.1 für Kohlenstoff in der Diamant-Modifikation gezeigt ist das EHCM bei Auflösungen von $\sin(\theta)/\lambda \leq 2.0$ Å^{-1} dem HCM sowohl bei Verwendung theoretischer (niedrigere RED) als auch experimenteller (ADPs näher an Vergleichswerten) Strukturfaktoren überlegen. Das EHCM verwendet dabei 2*s*- und 2*p*-Radialfunktionen eines Kohlenstoffatoms im ^{5}S-Zustand, welche im MM mit entsprechender $2s^12p^3$ Konfiguration gewichtet sind. In diesem Kapitel soll gezeigt werden, dass es auch einen alternativen Ansatz für das EHCM gibt, welcher einerseits in höheren Auflösungsbereichen ($\sin(\theta)/\lambda > 2.0$ Å^{-1}) besser geeignet ist und andererseits Absolutwerte der *core*- und Valenz-ED im *core*-Bereich liefert, die besser mit Referenzwerten übereinstimmen. Das Referenzsystem in diesem Kapitel ist das Molekül Neopentan $C(CH_3)_4$ welches die 1. Koordinationssphäre der Kohlenstoffatome in der Diamant-Modifikation annähert.

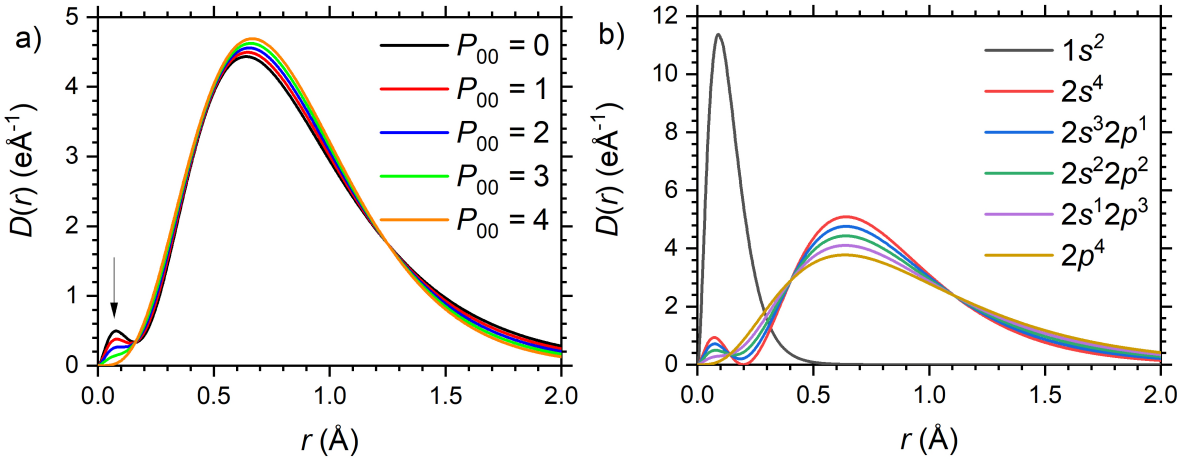


Abbildung 6.10: Radiale Dichteverteilungsfunktion $D(r) = 4\pi r^2\rho(r) = 4\pi r^2(P_v\rho_v(r) + P_{00}R_0(r)d_{00}$ der Valenzelektronen eines isolierten Kohlenstoffatoms. a) Modellierung mit verschiedenen Kombinationen aus Anteilen P_{00} des knotenfreien single-ζ Monopols und Anteilen $P_v = 4 - P_{00}$ der multiple-ζ Radialfunktionen der isolierten Atome der VM-Datenbank. Der Pfeil hebt den abnehmenden Beitrag des 2s AOs innerhalb seines radialen Knotens mit zunehmendem P_{00} hervor. b) Modellierung mit unterschiedlichen Konfigurationen der Radialfunktionen, wobei nur die Valenzelektronenkonfigurationen $2s^22p^2$ und $2s^12p^3$ physikalisch sinnvoll sind. Zusätzlich ist $D(r)$ für eine volle $1s^2$-Schale eingezeichnet.

Im Gegensatz zum EHCM aus Kapitel 6.1 verwendet das hier vorgestellte alternative Modell Radialfunktionen eines Kohlenstoffatoms im ^3P-Grundzustand und modelliert die ED-Verarmung im *core*-Bereich über den P_{00}-Parameter. Die Grundidee dieses P_{00}-Modells basiert auf einem Vorschlag von Zhurov und Pinkerton als Alternative zur Verfeinerung der κ_c- und P_c-Parameter [79]. Im MM skaliert der Besetzungsfaktor P_v die (auf ein Elektron normierte) sphärische VED-Verteilung $\rho_v(r)$, welche üblicherweise von multiple-ζ Qualität ist und eine definierte Mischung verschiedener atomarer Orbitalbeiträge darstellt (Konfiguration hier $2s^22p^2$). Der Monopolbesetzungsfaktor P_{00} skaliert den Beitrag des Monopols d_{00}, welcher multipliziert mit einer knotenfreien single-ζ Radialfunktion $R_0(r)$ zur

Deformationselektronendichte beiträgt, siehe Kapitel 2.2.1. Für ein isoliertes Kohlenstoffatom gilt $P_v + P_{00} = 4$ und Abbildung 6.10 zeigt die radiale Dichteverteilungsfunktion $D(r)$ der Valenzschale eines solchen Atoms mit P_{00}-Werten zwischen 0 und 4. Der ζ-Parameter[69] der Radialfunktion des Monopols ist dabei so gewählt, dass der radiale Verlauf von $\rho_v(r)$ im Gesamten möglichst gut wiedergegeben wird. Im Gegensatz zur 2*s*-Komponente von $\rho_v(r)$ hat $R_0(r)d_{00}$ entsprechend seiner Definition keine nicht-triviale Nullstelle[70] und auch keinen Beitrag an der Atomposition $\mathbf{r}_{at}$. So zeigen $\rho_v(r)$ (Kurve $P_{00} = 0$) und $R_0(r)d_{00}$ außerhalb des radialen Knotens der 2*s*-Orbitale sehr ähnliche $D(r)$-Werte, weshalb die beiden zugehörigen Parameter P_v und P_{00} in Studien mit dem HCM in der Regel aufgrund hoher Korrelationen nur selten gemeinsam verfeinert werden. Nur innerhalb der Knotenfläche der 2*s*-Orbitale ergeben sich deutliche Unterschiede (Pfeil in Abbildung 6.10a), weshalb mit einer Anpassung von P_{00} der Anteil der 2*s*-Orbitalbeiträge innerhalb der Knotenfläche nahezu unabhängig für Elemente der 2. Periode skaliert werden kann, indem ein Teil von $\rho_v(r)$ durch die Deformationsdichte beschrieben wird. Bei sehr hohen Auflösungen liegen weiterhin ausreichend Informationen über die ED-Verteilung im *core*-Bereich bzw. innerhalb der Knotenfläche der 2*s*-Orbitale vor und eine unabhängige Verfeinerung wird möglich.

Beim EHCM aus Kapitel 6.1 ist eine solche Flexibilität nicht gegeben. Die Änderung der Konfiguration erfolgt nur in ganzzahligen Schritten und der Übergang von s^2p^2 nach sp^3 bedingt eine Modifikation der Radialfunktion, sowohl innerhalb als auch außerhalb der Knotenfläche der 2*s*-Orbitale, siehe Abbildung 6.10b. Etwaige Fehler müssen durch die Flexibilität der 1*s*-Schale im SCM-Modell kompensiert werden. Im Gegensatz zu Zhurov und Pinkerton soll hier im P_{00}-Model der 1*s*-Schale die gleiche Flexibilität über die Parameter P_c und κ_c gegeben sein wie bisher.

Beim EHCM mit P_{00} sollen weiterhin zwei Radialfunktionen (RF) verglichen werden: die RF nach Volkov und Macchi (VM) aus dem Programmpaket XD2006 und auf dem Level QZ4P/PBE/ZORA sowie die RF aus JANA2006, welche von Radosław Kamiński auf dem Level QZ4P/BP86/ZORA berechnet wurden (JANA) [332,333]. Zur einfachen Unterscheidung der verschiedenen EHCM wird im Folgenden stets die zu Grunde liegende Datenbank in Klammern angegeben. Alle Verfeinerungen wurden weiterhin mit den berechneten Strukturfaktoren aus Kapitel 6.1 und Jana2006 durchgeführt.

Abbildung 6.11a,c,e und Tabelle 6.4 zeigen, dass bei einer Auflösung von $\sin(\theta)/\lambda \leq 2.0$ Å^{-1} trotz zusätzlicher Parameter keine nennenswerte Verbesserung in der (110)-Ebene von Diamant auftritt: R_1 ist unverändert und die Maxima der RED $\Delta\rho(\mathbf{r})$ sowie des RMS-Werts von $\Delta\rho(\mathbf{r})$ sind auf ähnlichem Niveau. In allen drei Fällen EHCM(SCM), EHCM(VM) und EHCM(JANA) wird bei dieser Auflösung die Gesamt-ED ähnlich gut beschrieben. Die Parameter P_{32-} sowie

[69] Hier wurde der Standard-Wert aus JANA2006 von $\zeta = 3.13$ bohr^{-1} verwendet, welcher nahe an dem Wert von Clementi und Raimondi ($\zeta = 3.176$ bohr^{-1}) ist [331,332].

[70] $D(r)$ hat in der s^2p^2 Konfiguration lediglich ein Minimum bei $r = 0.162$ Å, da sowohl 2*s*-Anteile (Knotenfläche) als auch 2*p*-Anteile (keine Knotenfläche) beigemischt sind. Der reine 2*s*-Anteil hat selbstverständlich eine Nullstelle mit $D(r) = 0$ für r != 0, siehe Abbildung 6.10 b), welche den exklusiven 2*p*-Dichtebeitrag im Falle der $2p^4$-Konfiguration und die Nullstelle des 2*s*-Beitrags im Falle der $2s^4$ Konfiguration bei $r = 0.200$ Å zeigt.

P_{40}, welche primär die tetraedrische Anordnung von C-C-Einfachbindungen um das Kohlenstoffatom modellieren, ändern sich nur leicht, was aber auf einen gegenläufigen Trend der κ_v'-Werte zurückzuführen ist. Die Deformationsdichte ist hier proportional zu $P_{lm}\,\kappa_v'^3$.

Tabelle 6.4: Gütewerte und Parameter von EHCM(SCM), EHCM(VM) und EHCM(JANA) bei Auflösungen von $\sin(\theta)/\lambda \leq 2.0$ Å^{-1} und $\sin(\theta)/\lambda \leq 6.0$ Å^{-1}. Parameter auf drei Nachkommastellen gerundet.

	EHCM (SCM)	EHCM (VM)	EHCM (JANA)	EHCM (SCM)	EHCM (VM)	EHCM (JANA)
R_1	0.0004	0.0004	0.0004	0.0013	0.0005	0.0004
$\sin(\theta_{max})/\lambda$ in Å^{-1}	2.0	2.0	2.0	6.0	6.0	6.0
P_v	4.014	2.445	2.285	4.016	2.288	2.172
κ_v	0.971	1.046	1.040	0.973	1.056	1.048
κ_v'	0.872	0.888	0.903	0.874	0.888	0.903
ζ in Bohr^{-1}	3.176	3.130	3.130	3.176	3.130	3.130
$P_v\kappa_v^3$	3.675	2.798	2.574	3.696	2.696	2.498
P_{00}	-	1.542	1.700	-	1.699	1.814
P_{32-}	0.338	0.334	0.319	0.336	0.334	0.319
P_{40}	−0.109	−0.108	−0.100	−0.106	−0.111	−0.102
P_c	1.986	2.013	2.015	1.984	2.013	2.015
κ_c	1.007	0.997	0.998	1.008	0.998	0.999
$P_c\kappa_c^3$	2.025	1.994	2.001	2.029	2.001	2.006
$\Delta\rho_{max,min}$ in eÅ^{-3}	+0.010 −0.008	+0.010 −0.009	+0.010 −0.010	+0.541 −0.128	+0.094 −0.029	+0.037 −0.020
RMS $\Delta\rho(\mathbf{r})$ in eÅ^{-3}	0.0025	0.0026	0.0026	0.0070	0.0035	0.0031

Ein Blick auf die übrigen Parameter der EHCM P_{00}-Parameter in Tabelle 6.4 führt jedoch zu Folgerungen, die sich wesentlich von den Ergebnissen aus Kapitel 6.1 mit dem EHCM(SCM) unterscheiden. (*i*) Der Ladungstransfer zwischen *core*- und Valenzschale über den Parameter P_c ist in den Modellen mit P_{00}-Parameter vom Betrag etwa gleich groß, hat aber ein unterschiedliches Vorzeichen. Es wird also zusätzliche ED von der Valenz- in die *core*-Schale gebracht ($P_c > 2$). (*ii*) Statt einer Kontraktion der 1*s*-Schale ($\kappa_c > 1$) liegt nun eine Expansion vor ($\kappa_c < 1$), aber die Abweichung vom Idealwert 1.0 ist deutlich kleiner. Offensichtlich werden die Abweichungen vom isolierten Atom bereits mit der zusätzlichen Flexibilität der Valenzschale im *core*-Bereich in den EHCM mit P_{00}-Parameter so gut beschrieben, dass in der 1*s*-Schale nur noch kleine Änderungen nötig sind und die ursprüngliche Bedeutung der Parameter P_c und κ_c verloren geht. Schaut man beispielsweise auf das Produkt $P_c\kappa_c^3$ (= 2.000 im isolierten Kohlenstoffatom), mit dem der ED-Beitrag der *core*-Schale skaliert, so reduziert sich der Wert von 2.025 im EHCM(SCM) deutlich auf 1.994 im EHCM(VM) bzw. 2.001 im EHCM(JANA). Die Verarmung der ED im *core*-Bereich durch die Flexibilität der Valenzschale zeigt sich am entsprechenden Produkt $P_v\kappa_v^3$ mit der Reduktion im EHCM(SCM) von 3.675 auf 2.798 im EHCM(VM) bzw. 2.574 im EHCM(JANA). Diese große Änderung erklärt sich dadurch, dass der Beitrag der (Modell-)Atome im Grundzustand zu $\rho_{val}(\mathbf{r})$ erheblich reduziert werden muss, um

$\rho_{val}(\mathbf{r})$ von Diamant zu beschreiben. In den EHCM(SCM) erfolgt ein Großteil dieser Reduktion durch die $2s^1 2p^3$ Konfiguration.

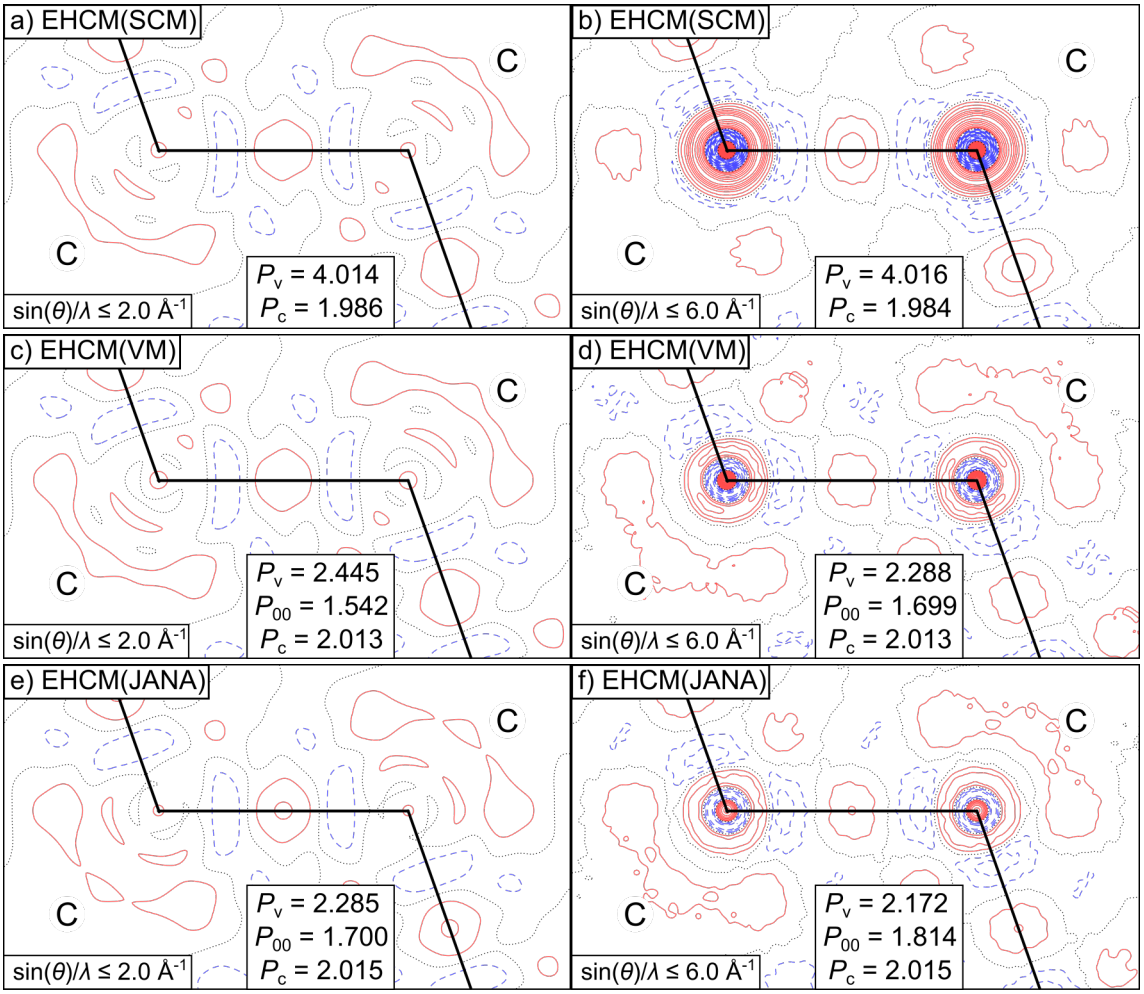


Abbildung 6.11: RED-Karten[71] in der (110)-Ebene vom EHCM(SCM), EHCM(VM) und EHCM(JANA) bei Auflösungen von (a,c,e) $\sin(\theta)/\lambda \leq 2.0$ Å^{-1} und (b,d,f) $\sin(\theta)/\lambda \leq 6.0$ Å^{-1}. Positive (rot) und negative (blau) Dichtekonturen sind in 0.005 eÅ^{-3} Schritten gezeigt.

Erhöht man die Auflösung der Strukturfaktoren auf $\sin(\theta)/\lambda \leq 6.0$ Å^{-1}, so ergeben sich erstmals signifikante Unterschiede in den RED-Karten, siehe Abbildung 6.11b,d,f. Während die RED-Maxima laut Tabelle 6.4 im EHCM(SCM) auf +0.541/−0.128 eÅ^{-3} ansteigen, so erhöhen sich diese weniger stark auf +0.094/−0.029 eÅ^{-3} im EHCM(VM) bzw. auf nur +0.037/−0.020 eÅ^{-3} im EHCM(JANA). Auch die RMS-Werte von $\Delta\rho(\mathbf{r})$ reduzieren sich um 50 % im EHCM(VM) bzw. 56 % im EHCM(JANA). Die Gleichwertigkeit der Modelle mit und ohne P_{00}-Parameter ist also bei höheren Auflösungen nicht mehr gegeben. Bei der Betrachtung der einzelnen Parameter ergeben sich trotz der enormen Auflösungssteigerung kaum Änderungen in κ_v, κ_v', P_{32-}, P_{40}, κ_c, und P_c, siehe Tabelle 6.4. Die größte Änderung ist die Verschiebung von 0.157 Elektronen im EHCM(VM) bzw. 0.114 im EHCM(JANA) von P_v nach P_{00}. Damit geht auch die Reduktion des

[71] Diese Plots wurden mit der Version vom 25.10.2015 von Jana2006 erstellt, was im Vergleich zu Kapitel 6.1 zu leicht besseren RED-Karten, aber auch numerisch leicht unterschiedlichen Parametern führt (Änderungen meist in der 4. Nachkommastelle).

Valenzbeitrags zur ED an der Atomposition einher, da $P_v\kappa_v^3$ um 3.6 % im EHCM(VM) bzw. 3.0 % im EHCM(JANA) abnimmt. Diese Reduktion wird jedoch vom minimalen Anstieg von $P_c\kappa_c^3$ sogar überkompensiert, sodass die Gesamt-ED an der Atomposition nach der Auflösungserhöhung sogar leicht zunimmt, siehe Tabelle 6.5.

Tabelle 6.5: Gesamt-ED $\rho_{tot}(\mathbf{r}_{at})$, aufgeteilt in $\rho_{val}(\mathbf{r}_{at})$ und $\rho_{core}(\mathbf{r}_{at})$. Die Konfiguration entspricht der Zusammensetzung aus *s*- und *p*- Anteilen von $\rho_{val}(\mathbf{r}_{at})$ im Multipolmodell. [a] Atom „C“ in der SCM-Datenbank, [b] Atom „Cv“ in der SCM-Datenbank, [c] Summenformel: $C(CH_3)_4$, Werte für das Zentralatom angegeben.

Modell	Datenbank	Konf.	Zustand Ref.-Atom	$\rho_{core}(\mathbf{r}_{at})$ (eÅ^{-3})	$\rho_{val}(\mathbf{r}_{at})$ (eÅ^{-3})	$\rho_{val}(\mathbf{r}_{at})/\rho_{core}(\mathbf{r}_{at})$ (%)	$\rho_{tot}(\mathbf{r}_{at})$ (eÅ^{-3})
isolierte Kohlenstoffatome	SCM[a]	s^2p^2	^3P	822.8	42.1	4.87	864.9
	SCM[a]	sp^3	^3P	822.8	21.1	2.50	843.9
	SCM[b]	sp^3	^5S	827.6	19.9	2.35	847.5
	VM	s^2p^2	^3P	830.9	42.1	4.82	873.0
	VM	sp^3	^3P	830.9	21.1	2.48	852.0
	JANA	s^2p^2	^3P	830.5	43.3	4.96	873.8
	JANA	sp^3	^3P	830.5	21.7	2.55	852.1
Diamant EHCM ($\sin(\theta)/\lambda \leq 2.0$ Å^{-1})	SCM[b]	sp^3	^5S	837.9	18.5	2.16	856.4
Diamant EHCM mit P_{00} ($\sin(\theta)/\lambda \leq 2.0$ Å^{-1})	VM	s^2p^2	^3P	828.5	29.7	3.46	858.2
	JANA	s^2p^2	^3P	830.9	28.1	3.27	859.0
Diamant EHCM ($\sin(\theta)/\lambda \leq 6.0$ Å^{-1})	SCM[b]	sp^3	^5S	839.6	18.6	2.17	858.2
Diamant EHCM mit P_{00} ($\sin(\theta)/\lambda \leq 6.0$ Å^{-1})	VM	s^2p^2	^3P	831.5	28.7	3.34	860.2
	JANA	s^2p^2	^3P	833.1	27.3	3.17	860.4
Neopentan[c] (PBE)	-	-	-	831.2	28.9	3.36	860.2
Neopentan[c] (BP86)	-	-	-	832.5	29.1	3.38	861.6

Tabelle 6.5 vergleicht $\rho_{val}(\mathbf{r})$, $\rho_{core}(\mathbf{r})$ und $\rho_{tot}(\mathbf{r}) = \rho_{val}(\mathbf{r}) + \rho_{core}(\mathbf{r})$ an der Atomposition $\mathbf{r}_{at}$ und deren Aufteilung in Valenz- und *core*-Anteile von isolierten Kohlenstoffatomen aus den verschiedenen Datenbanken, Kohlenstoffatomen im Diamant-MM bei verschiedenen Auflösungen und Datenbanken, sowie als Vergleich das molekulare System Neopentan mit Basissätzen und Funktionalen, die auch zur Erzeugung der Atome der Datenbanken VM (PBE) und JANA (BP86) verwendet wurden. Die Unterscheidung zwischen *core*- und Valenzdichtebeiträgen erfolgt bei den molekularen Rechnungen von Neopentan auf Basis der MO-Einteilung, ebenso bei den Modellatomen der Datenbanken, deren AOs in *core*- und Valenzorbitale gruppiert werden. Vergleicht man $\rho_{tot}(\mathbf{r}_{at})$ der isolierten Atome im Grundzustand, so sind die Werte der neutralen Atome der VM- und JANA-Datenbank (873.0 eÅ^{-3} bzw. 873.8 eÅ^{-3}) in etwa identisch und der Wert des Atoms der SCM-Datenbank (864.9 eÅ^{-3}) liegt etwa 8 eÅ^{-3} darunter, was fast ausschließlich durch den niedrigeren *core*-Anteil $\rho_{core}(\mathbf{r}_{at})$ begründet ist. Beim Übergang von einer $2s^22p^2$-Konfiguration zu einer $2s^12p^3$-Konfiguration halbieren sich die Valenzanteile $\rho_{val}(\mathbf{r}_{at})$ und die Anteile von $\rho_{val}(\mathbf{r}_{at})$ an $\rho_{tot}(\mathbf{r}_{at})$

gehen von durchschnittlich 4.9 % auf etwa 2.5 % zurück (Tabelle 6.5). Im EHCM(SCM) für Diamant aus Kapitel 6.1 wurde jedoch ein Kohlenstoffatom basierend auf der Wellenfunktion im ^5S-Zustand verwendet, welches in anderen Datenbanken nicht vorliegt. $\rho_{core}(\mathbf{r}_{at})$ ist mit 827.6 eÅ^{-3} im ^5S-Zustand gegenüber dem ^3P-Zustand mit $\rho_{core}(\mathbf{r}_{at})$ = 822.8 eÅ^{-3} etwas angehoben, erreicht aber noch nicht ganz die $\rho_{core}(\mathbf{r}_{at})$-Werte der Atome aus den VM- bzw. JANA-Datenbanken.

Nach Tabelle 6.5 liegt $\rho_{tot}(\mathbf{r}_{at})$ in Neopentan bzw. Diamant in etwa zwischen den Werten isolierter Atome mit $2s^12p^3$ und $2s^22p^2$ Konfiguration. Im EHCM(SCM) von Diamant findet das nötige Anheben der ED aufgrund mangelnder Flexibilität von $\rho_{val}(\mathbf{r}_{at})$ fast ausschließlich durch $\rho_{core}(\mathbf{r}_{at})$ über den Parameter κ_c statt. In den Modellen EHCM(VM) und EHCM(JANA), die Atome im Grundzustand und entsprechender $2s^22p^2$ Konfiguration verwenden, findet die Absenkung dahingegen über $\rho_{val}(\mathbf{r}_{at})$ statt und $\rho_{core}(\mathbf{r}_{at})$ ändert sich wie oben diskutiert kaum. Wie R. J. van der Wal und R. F. Stewart bereits anmerkten, hängt die Bedeutung des κ-Parameters sowie der Schalenpopulationsparameter P_x davon ab, wie die ED der Schalen der isolierten Referenzatome partitioniert ist [334].

Vergleicht man die $\rho_{val}(\mathbf{r}_{at})$- und $\rho_{core}(\mathbf{r}_{at})$-Werte aus den Multipolverfeinerungen von Diamant mit den Werten des molekularen Modellsystems Neopentan, so zeigen EHCM(VM) und EHCM(JANA) im Gegensatz zu EHCM(SCM) insbesondere bei einer Auflösung von $\sin(\theta)/\lambda \leq 6.0$ Å^{-1} eine sehr gute Übereinstimmung. Letztendlich sind die Modellatome der VM- und JANA-Datenbank der SCM-Datenbank bei $\sin(\theta)/\lambda \leq 6.0$ Å^{-1} aufgrund einer besseren Beschreibung der 1s-Anteile überlegen, denn ein EHCM(SCM) mit P_{00}-Parameter und $2s^22p^2$-Konfiguration der Kohlenstoffatome im ^3P Grundzustand ergibt nur minimal bessere RED-Karten (+0.498/−0.128 eÅ^{-3}) als das ursprüngliche EHCM(SCM) ohne P_{00}-Parameter und mit angeregten Atomen im ^5S-Zustand und $2s^12p^3$-Konfiguration. Auch die Einführung des P_{00}-Parameters in diesem EHCM(SCM) führt bei $\sin(\theta)/\lambda \leq 6.0$ Å^{-1} lediglich zu einer Verringerung der RED auf +0.304/−0.077 eÅ^{-3}. Diese beiden Varianten des EHCM(SCM) wurden deshalb nicht weiterverfolgt und sind entsprechend auch nicht in Tabelle 6.4/Tabelle 6.5 aufgeführt.

Aufgrund der größeren Flexibilität und der universellen Anwendbarkeit durch Verwendung eines Referenzatoms im Grundzustand ist das EHCM mit P_{00}-Parameter somit für Elemente mit den Ordnungszahlen 3 – 10 (2. Periode) zu bevorzugen. Bei schwereren Atomen führen zusätzliche Knotenflächen der höheren ($n \geq 3$) s- und p-Orbitale in der Valenzschale zu weiteren Komplikationen. Hier wären schalenlokalisierte Referenzatome (*density localized orbitals*) nach van der Wal und Stewart eine Alternative, bei denen über eine unitäre Transformation der Überlapp von 1s- und 2s-ED-Beiträgen minimiert wird [334]. Allerdings geht dabei auch die Bedeutung der Elektronenschalen teilweise verloren. Dieser Ansatz wurde daher in dieser Arbeit nicht weiterverfolgt. Für die nun folgende Studie von α-Bor soll ebenfalls ein EHCM mit P_{00}-Parameter zur Anwendung kommen. Es sei auf Basis der in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse aber abschließend nochmals explizit darauf hingewiesen, dass die chemische bzw. bindungstheoretische Interpretation der aus den Modellen erhaltenen Parameter in hohem Maße von den gewählten Referenzatomen abhängt.

6.4 Experimentelle Verfeinerung der Strukturfaktoren von α-Bor

α-rhomboedrisches Bor (B_{12}) repräsentiert den einfachsten Vertreter der Vielzahl von Elementstrukturen von Bor, dessen Struktur erstmals durch Decker und Kasper im Jahre 1959 durch Pulverdiffraktion aufgeklärt wurde, nachdem transparente, rot-orangene Kristallite dieser Phase nur ein Jahr zuvor erstmals durch pyrolytische Zersetzung von BI_3 auf 800 – 1000 °C heißen Substraten aus Tantal, Wolfram oder Bornitrid erhalten wurden [335,336]. Mit der Stöchiometrieformel B_{12} ist hier die Anzahl der Boratome der primitiven Einheitszelle gemeint.

Zu dieser Zeit war neben dem dunkelgrauen β-rhomboedrischen Bor (B_{105}) nur noch das schwarze α-tetragonale (B_{52}) und das rote β-tetragonale Bor (B_{190}/B_{192}) bekannt [146,S. 1044ff]. Obwohl α-tetragonales Bor (B_{50}/B_{52}) offensichtlich die erste bekannte Bor-Modifikation war, wird seine Struktur bis heute noch kontrovers diskutiert und man geht davon aus, dass es sich in Wirklichkeit um $B_{50}C_{2-\delta}$, $B_{50}N_{2-\delta}$ oder andere borreiche Modifikationen ähnlicher Struktur handelt, da nur so das Valenzband ganz gefüllt und die Struktur stabilisiert werden kann [337–339]. Heute existiert ein ganzer Zoo von stabilen und metastabilen Elementstrukturen im Phasendiagramm von elementarem Bor, wobei dessen Aufklärung vor allem in der letzten Dekade seit der Entdeckung der orthorhombischen und ionischen Struktur von γ-Bor (B_{28}, 2009) immense Fortschritte verzeichnen konnte [140,340]. Bis vor zehn Jahren war für elementares Bor noch kein experimentelles Phasendiagramm bekannt [338]. Dabei ist Bor eines der wenigen Beispiele, bei dem das Phasendiagramm zunächst theoretisch postuliert wurde, bevor es experimentelle Bestätigungen gab [338]. Ein weiterer Streitpunkt ist die Frage nach der thermodynamisch stabilsten Phase bei Normalbedingungen bzw. bei $T = 0$ K. Über einen langen Zeitraum war β-Bor als Grundzustand angenommen worden und erst im Jahr 2006 konnte die thermodynamische Stabilität mit der DFT überprüft werden [338]. Während β-Bor (B_{105} + Fehlordnungsmodelle) mit der LDA-Näherung um maximal 30 meV pro Atom und bis $T = 970$ K weniger stabil als α-Bor ist, dreht sich das Blatt unter Verwendung des GGA-Funktionals und einem 106-atomigen Modell und β-Bor ist aufgrund seiner niedrigeren Nullpunktsenergie um 4 meV pro Atom stabiler als α-Bor [341,342]. Dabei basiert das 106-atomige Modell auf dem experimentellen (Einkristall-) Strukturmodell von β-Bor Kristallen aus der Schmelze (320.1(5) Atome in der konventionellen Einheitszelle) [343].

Erst später erschienen experimentelle Phasendiagramme von elementarem Bor von Parakhonskiy *et al.* sowie Solozhenko und Kurakevych, die jedoch auch darum konkurrieren, ob α-Bor nun die stabilere Modifikation ist oder nicht [344,345]. Dabei muss die Phasengrenze aufgrund der langsamen Kinetik für $T < 1400$ K aus den Datenpunkten bei $T > 1400$ K extrapoliert werden, was eine erhebliche Fehlerquelle darstellt [338]. Weiterhin macht es einen Unterschied, ob ein Metall (Platin oder Gold) als Flussmittel verwendet wird oder nicht, da im Fluss möglicherweise kein thermodynamisches Gleichgewicht vorherrscht [345]. Eine Untersuchung der experimentellen spezifischen Wärmekapazität von α-Bor und β-Bor von

White *et al.* kommt wiederum zum Schluss, dass β-Bor über alle Temperaturbereiche stabiler als α-Bor ist: bei tiefen Temperaturen aufgrund der entropischen Beiträge der Fehlstellen und Zwischengitteratome und bei hohen Temperaturen aus enthalpischen Gründen. Bereits die Anwendung von Druck als weiterer Parameter führt schon zur Stabilisierung von α-Bor [346].

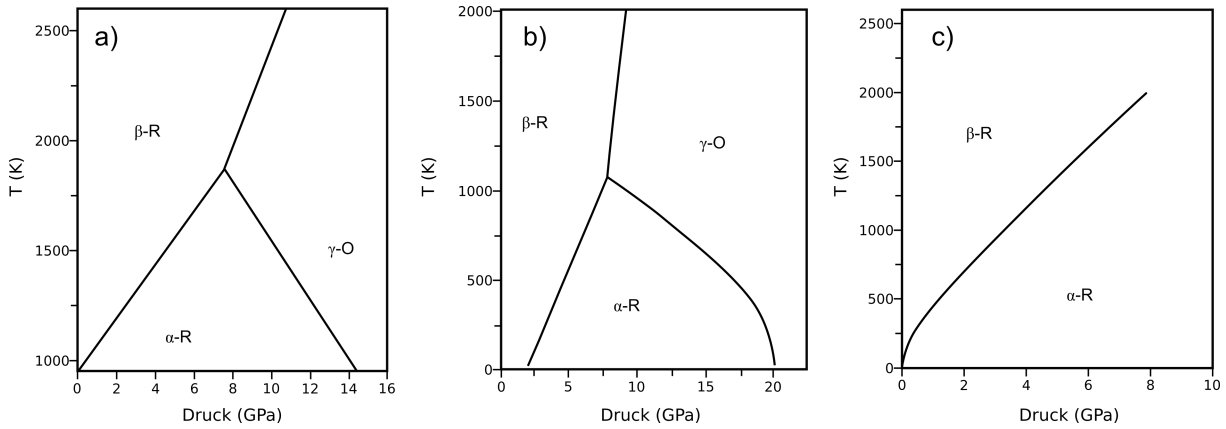


Abbildung 6.12: Phasendiagramme von elementarem Bor reproduziert aus a) Referenz [344] , b) Referenz [345] und c) Referenz [346].

Nicht nur die Untersuchung des Phasendiagramms von elementarem Bor ist noch Gegenstand aktueller Forschung. Auf dem Gebiet der Physik war die experimentelle Entdeckung von Supraleitung in β-Bor bei etwa 160 GPa und T_c = 4 K (T_c = 11.2 K bei 250 GPa) ein Meilenstein [347]. Auch α-Bor wird bei T_c = 6 K und p = 160 GPa supraleitend [348]. Mit etwas Lithium ($Li_{2.5}B_{12}$) sogar schon bei T_c = 7 K und Normaldruck [349]. Der Supraleitung geht weiterhin ein Schließen der Bandlücke bei etwa 130 GPa voraus [338]. Dieser Vorgang wird ab etwa 50 GPa durch einen Knick in der elektrischen Leitfähigkeit, Änderung der Frequenz einer Librationsmode sowie Trends der strukturellen Parameter eingeleitet [350,351]. Dabei wurde experimentell nachgewiesen, dass die Struktur von α-Bor bis 200 GPa erhalten bleibt [352]. Die postulierte und theoretisch sehr gut untersuchte α-Ga Struktur von Bor konnte bis heute jedoch nicht beobachtet werden [338,352–354].

Das Wissen zur Herstellung von großen Einkristallen von α-Bor war lange Zeit verloren und vor 2009 war es in den 50er und 60er Jahren weltweit nur drei Laboren gelungen Einkristalle zu züchten [337]. Erst im Jahr 2011 hat sich die Hochdrucksynthese mit Anwesenheit von Platin oder sogar im Platinfluss als reproduzierbares Mittel der Wahl herausgestellt [239]. Für die nachfolgende experimentelle ED-Analyse wurde ein geeigneter Kristall aus einem Ansatz mit 1300 °C Reaktionstemperatur (AF2356/G143) und einem Druck von 5.5 GPa ausgewählt. Für experimentelle Details der Hochdruckexperimente zur Züchtung von Einkristallen sei auf den experimentellen Teil 8.7 verwiesen.

α-Bor kristallisiert in der Raumgruppe *R–3m* als verzerrt[72] kubisch dichteste Packung von B_{12}-Ikosaedern mit zwei unabhängigen Atomen in der asymmetrischen Einheit. In der Struktur von

[72] Verzerrt deshalb, weil der Winkel des primitiven rhomboedrischen Gitters leicht unter dem idealen Maß von 60° liegt. Zellkonstanten nach Decker und Kasper: a = 5.057(3) Å und α = 58.06(5)° (rhomboedrische Zellmetrik) bzw. a = 4.908(3) Å und c = 12.567(7) Å (hexagonale Zellmetrik) [336].

α-Bor bestehen im Gegensatz zur Diamant-Modifikation von Kohlenstoff deutlich mehr Freiheitsgrade, da beide Atome der asymmetrischen Einheit lediglich auf einer Spiegelebene liegen (Punktlage *m*, Wyckoff-Position 18h).

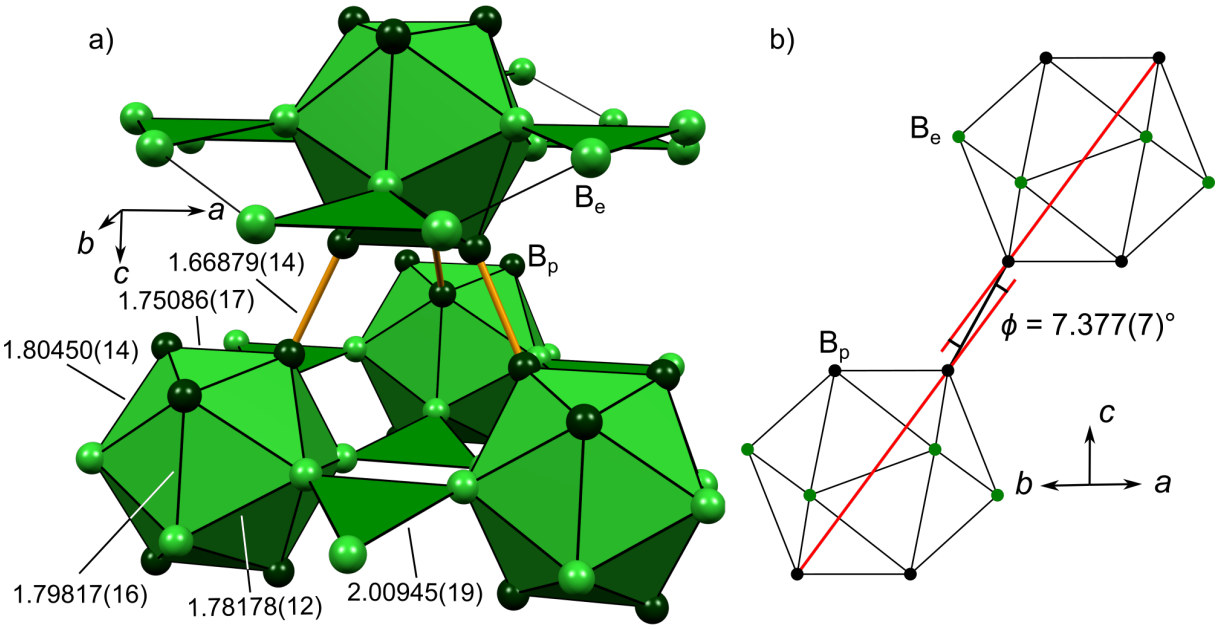


Abbildung 6.13: a) Strukturfragment von α-Bor. B_e und B_p sind die zwei unabhängigen Atome in der asymmetrischen Einheit. (2Z,2e)-B_p-B_p-Bindungen als orange Stäbe und (3Z,2e)-B_e-B_e-B_e-Bindungen als grüne Dreiecke außerhalb der B_{12}-Ikosaeder symbolisiert. Bindungslängen entsprechen bereits den Ergebnissen der HCM-Verfeinerung in Å. b) Projektion in die (110)-Ebene.

Abbildung 6.13a zeigt einen Ausschnitt der Struktur von α-Bor, mit den polaren[73] B_p-Atomen, die die Ikosaeder entlang der kristallographischen *c*-Richtung miteinander über kurze (2Z,2e)-B_p-B_p-Bindungen von 1.66879(14) Å verknüpfen, und den äquatorialen (*equatorial*) B_e-Atomen, die über eine (3Z,2e)-B_e-B_e-B_e-Bindung drei Ikosaeder in der *ab*-Ebene verbinden. Diese Notation soll über das gesamte Kapitel hinweg beibehalten werden. Wie die eingetragenen Bindungslängen in Abbildung 6.13a bereits andeuten weicht die lokale D_{3d} Symmetrie der B_{12}-Ikosaeder von einer idealen I_h-Symmetrie ab. Die kurzen (2Z,2e)-B_p-B_p-Bindungen liegen in einer Spiegelebene. Die dreizählige Symmetrie der Dreizentrenbindung bleibt jedoch erhalten und die B_e-B_e-Bindungslänge stellt mit 2.00945(19) Å den längsten Wert dar. Zusätzlich sind die Ikosaeder in *c*-Richtung minimal gestaucht und die intraikosahedralen B_p-B_p-Bindungen sind leicht kürzer (1.75086(17) Å) sind als die intraikosahedralen B_e-B_e-Bindungen (1.78178(12) Å). Zieht man außerdem eine Gerade zwischen zwei gegenüberliegenden B_p-Atom durch das Ikosaederzentrum, so ergibt sich ein kleiner Winkel ϕ zwischen dieser Geraden und der interikosahedralen B_p-B_p-Bindung, der wie der Winkel von 58.050(4)° für die rhomboedrische Zelle die Verzerrung der Struktur beschreibt, siehe

[73] Bei der Diskussion des rhomboedrischen Bors und der Verbindungen, die sich daraus ableiten, hat sich die Beschreibung mit polaren und äquatorialen Boratomen entsprechend der geographischen Nähe zu den Polen bzw. des Äquators beim Vergleich des Ikosaeders mit der Erdkugel durchgesetzt, siehe z.B. in Referenz [237]. Ein Bezug zur atomaren Polarität oder Polarisierung besteht ausdrücklich nicht.

Abbildung 6.13b. Ein idealer Ikosaeder würde jedoch einen Winkel von etwa 63.4° zwischen zwei Eckpunkten und dem Ikosaederzentrum einschließen, die Abweichung für α-Bor ist nach Albert und Hillebrecht aber hauptsächlich durch den Einfluss der interikosahedralen Mehrzentrenbindung begründet [337]. Shirai *et al.* begründen diese Verzerrung auch mit einem Ungleichgewicht zwischen den interikosahedralen und intraikosahedralen Bindungskräften, sowohl von den Kraftkonstanten, als auch von der Anzahl der Bindungen [352].

ED-Analysen an α-Bor sind bereits in der Literatur bekannt. Aufgrund der Schwierigkeit neue α-Bor Kristalle herzustellen untersuchten Will & Kiefer den Datensatz von Morosin *et al.* von 1986 auf Basis von Kristallen von F. H. Horn von 1959 [242,355–357]. Der Datensatz wurde bei Raumtemperatur mit einem Nicolet R3 Diffraktometer und Mo-K_α-Strahlung bis zu einer Auflösung von $\sin(\theta)/\lambda \leq 1.0374$ Å^{-1} aufgenommen und mit der HO-LO Technik[74] und anschließend mit einem HCM verfeinert [242]. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt, dafür aber eine Extinktionskorrektur. Insgesamt konnte so der kristallographische R_1-Wert von 6.2 % (IAM, keine Gewichtung) auf bis zu $R_1 = 1.19$ % (HCM, $1/\sigma^2(F)$ Gewichtung und Extinktionskorrektur nach Zachariasen [358]) aufgrund des hohen Anteils der kovalenten Bindungs-ED zur Gesamt-ED reduziert werden [355,356]. Die niedrigen Werte der Extrema der RED war für die Autoren ein Beleg für korrekte Beschreibung der Daten, aber eine Analyse der Topologie der ED im Rahmen der QTAIM wurde nicht durchgeführt.

Mondal *et al.* führten eine ED-Analyse mit Synchrotronstrahlung (Beamline F1, Hasylab, DESY, Hamburg, $\lambda = 0.56$ Å) an α-Bor Kristallen durch [172]. Die Kristalle waren sehr klein ($70 \times 40 \times 30$ µm^3) und wurden auf $T = 100$ K abgekühlt. Dennoch konnte eine sehr hohe angulare Auflösung des Datensatzes von $\sin(\theta)/\lambda \leq 1.221$ Å^{-1} erreicht werden. Aus der anschließenden Verfeinerung konnte einerseits der sehr geringe Ladungstransfer von nur 0.07 Elektronen ($B_p \longrightarrow B_e$) aus vorhergehender theoretischer Rechnung experimentell bestätigt werden, andererseits das Konzept der Orbitalanordnung in B_{12}-Fragmenten validiert werden. Dieses Konzept sieht vor, dass die bindenden Orbitale entsprechend den B-H-Bindungen im idealen $B_{12}H_{12}^{2-}$ Molekül radial nach außen gerichtet sind. Mondal *et al.* bestätigen diesen Sachverhalt mit der Analyse der Bindungspfade (BP) sowohl in α-Bor, als auch in γ-Bor und liefern eine plausible Interpretation der stark gebogenen BPs wie sie z.B. in der (3Z,2e)-B_e-B_e-B_e-Bindung auftreten [172,359]. Eine QTAIM-Analyse schließt hier neben der Bestimmung der Ladungen auch BCPs und einige ausgewählt RCPs mit ein, wobei kein Vergleich mit komplementären Werten aus DFT-Rechnungen durchgeführt wurde.

[74] Bei der HO-LO-Technik (oder auch X-X^{HO} genannt) werden zunächst nur die Hochwinkeldaten (HO) mit einem IAM verfeinert. Die HO-Daten enthalten kaum Bindungsinformationen und man geht davon aus, dass systematische Fehler durch nicht berücksichtigte Bindungs-ED vernachlässigbar klein sind. In einem Zweiten Schritt werden die so erhaltenen Daten mit fixierten ADPs und Skalierungsfaktor gegen den gesamten Datensatz verfeinert, um so dynamische Deformationsdichtekarten der chemischen Bindungen zu erhalten.

Fijimori *et al.* bestimmten über Synchrotron-Pulverdiffraktion eine ED-Verteilung von α-Bor nach der Maximalen-Entropie-Methode (MEM), die im Gegensatz zum IAM/HCM/EHCM modellfrei ist, dafür eine anfängliche Referenz (*prior*) benötigt [360,361]. Zentrales und zugleich überraschendes Ergebnis dieser Studie waren stark S-förmig gebogene Isoflächen der ED der *exo*-B_p-B_p-Bindungen. Wenig später konnten Hosoi *et al.* dieses Ergebnis sogar in einer unabhängigen Studie basierend auf der gleichen Methode bestätigen [362]. Die experimentelle Auflösung dieser beiden MEM-Studien bei Raumtemperatur beträgt $\sin(\theta)/\lambda \leq 0.75$ Å^{-1}. Bei einer maximalen Auflösung von $\sin(\theta)/\lambda \leq 1.529$ Å^{-1} und $T = 100$ K konnten Nishibori *et al.* 2015 die bis dato hochwertigste MEM-Studie von α-Bor aus Pulverdiffraktogrammen an der Beamline BL44B2 (SPring-8, Japan) präsentieren. Sie zeigten, dass diese gebogenen Bindungen ein Artefakt der Methode sind und bei Auflösungen über $\sin(\theta)/\lambda \leq 1.25$ Å^{-1} verschwinden [156] .

Für die nun folgende Studie wurden neue hochauflösende SCXRD-Experimente durchgeführt, um einerseits den nicht zu vernachlässigenden Peak-Überlapp im Pulverdiagramm zu vermeiden und andererseits mit der Auflösung in neue Regionen vorzustoßen, die bisher den Synchrotron-Pulver Studien vorbehalten waren. Die so erhalte maximale Auflösung liegt mit $d_{min} = 0.317$ Å bzw. $\sin(\theta)/\lambda \leq 1.579$ Å^{-1} sogar nochmals höher als bei Nishibori *et al.* [156]. Auch wenn der Absorptionskoeffizient sehr klein ist und manche frühere Studien darauf verzichteten, so wurde für diese Studie eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt. Nähere experimentelle Details sind in Kapitel 8.9 aufbereitet.

Tabelle 6.6 vergleicht die experimentellen Zellkonstanten von α-Bor dieser Studie mit verschiedenen Literaturwerten. Die Zellkonstanten dieser Studie stimmen dabei sehr gut mit der Studie von Nishibori *et al.* überein, welche als Referenz für Zellkonstanten und Bindungslängen angesehen werden kann [156]. Gleiches gilt auch für die initiale Strukturbestimmung durch Decker und Kaspar und die Parameter von Parakhonskiy *et al*. [239,336]. Die linearen Ausdehnungskoeffizienten von α-Bor betragen $\alpha_a = 6.4(3)\cdot10^{-6}$ K^{-1} und $\alpha_c = 5.4(2)\cdot10^{-6}$ K^{-1} [363]. Daraus ergibt sich über ein Temperaturintervall von $\Delta T = 200$ K eine Längenausdehnung von $\Delta a = 0.0062$ Å bzw. $\Delta c = 0.0136$ Å oder etwa 0.11 % bzw. 0.13 %. Die deutlichen Abweichungen der Zellkonstanten von Mondal *et al.* sowie Will & Kiefer von den restlichen Studien können daher nur über systematische Fehler erklärt werden.

Tabelle 6.6: Zellkonstanten im hexagonalen Kristallsystem im Vergleich mit Literaturangaben. Angaben mit Index R für das rhomboedrische Kristallsystem.

Studie	T (K)	a (Å)	c (Å)	a_R (Å)	α_R (°)
Diese Studie	90	4.9085(2)	12.5697(5)	5.0583(2)	58.050(4)
Mondal *et al.* [172]	100	4.9216(6)	12.6019(6)	5.0714(4)	58.055(7)
Nishibori *et al.* [156]	100	4.90311(3)	12.55662(9)	5.05294(3)	58.0477(6)
Parakhonskiy *et al.* [239]	300	4.9065(4)	12.5658(5)	5.0566(3)	58.046(5)
Decker & Kasper [336]	300	4.908(3)	12.567(7)	5.057(3)	58.06(5)
Will & Kiefer [242]	300	4.927(3)	12.564(3)	5.063(2)	58.23(4)

Die Standardabweichungen der Zellkonstanten des Einkristall-Datensatzes in dieser Arbeit sind methodisch jedoch nicht auflösungsbedingt ungefähr eine Größenordnung größer als die Synchrotron-Pulver Daten von Nishibori *et al.* Dennoch leidet die Präzision der Bindungslängenbestimmung bei Nishibori *et al.* durch die Peak-Überlappung der Bragg-Intensitäten, vor allem im Hochwinkelbereich. Bereits im Rahmen eines IAM ergeben sich bei den Einkristall-Daten gegenüber den Synchrotron-Pulver Daten um den Faktor 2 kleinere Standardabweichungen. Eine kurze Gegenüberstellung der Bindungslängen im IAM ist in Tabelle 6.7 gegeben.

Tabelle 6.7: Vergleich der Bindungslängen zwischen der Einkristall- (IAM) und Rietveld-Methode (MEM). Hochgestellte Buchstaben a – f beziehen sich auf die in Tabelle 6.8 angegebenen Symmetrieoperationen.

Bindung	Rietveld [156]	Einkristall (diese Studie)
B_p^a-B_p^b (*exo*)	1.6676(4)	1.6688(2)
B_p^a-B_p^c (*endo*)	1.7473(4)	1.7506(2)
B_p^a-B_e^e (*endo*)	1.7979(4)	1.79820(17)
B_p^a-B_e^a (*endo*)	1.8002(3)	1.80442(13)
B_e^a-B_e^d (*endo*)	1.7794(4)	1.78154(15)
B_e^a-B_e^f (*exo*)	2.0105(4)	2.0098(2)

6.4.1 HCM-Verfeinerung

In diesem Kapitel wird die Verfeinerung des experimentellen α-Bor Datensatzes mit dem HCM durchgeführt und die Ergebnisse der QTAIM-Analyse mit theoretischen Ergebnissen sowie den experimentellen Ergebnissen von Mondal *et al.* verglichen [172]. Experimentelle Details dieser Studie sind in Kapitel 8.9 beschrieben.

Theoretische Studien zur ED-Verteilung von α-Bor und Analyse mittels QTAIM-Methoden sind rar. Die Dissertation von V. Sagawe (2013) diskutiert zwar eine solche Analyse auf Basis moderner FP-LAPW-Rechnungen, allerdings ist die Topologie unvollständig analysiert worden und es fehlt insbesondere die Bestimmung des BCPs der stärksten Bindung (*exo*-B_p-B_p-Bindung) [364]. Weiterhin werden dabei Atomkoordinaten von Decker und Kasper auf Basis von Pulverdiffraktogrammen verwendet, obwohl es bereits wesentlich genauere Strukturverfeinerungen auf Basis von Einkristallen gibt. Demnach ist der von Decker/Kasper übernommene *exo*-B_p-B_p-Abstand von 1.71 Å erheblich länger als bei der ED-Analyse von Will und Kiefer (1.671 Å). Möglicherweise bedingt dieser Umstand das Fehlen des *exo*-B_p-B_p-BCPs.

Lee *et al.* liefern 1990 erstmals Konturliniendarstellungen der (Pseudo)-ED in α-Bor mit DFT-Rechnungen (Pseudopotentiale) mit starken interikosahedralen B_p-B_p-Bindungen und schwachen B_e-B_e-B_e-Bindungen [365]. Ebenfalls auf Basis von Rechnungen mit Pseudopotentialen und ebenen Wellen untersuchten He *et al.* die Ionizität der Bindungen in α-Bor, und postulierten eine hohe Ionizität einiger B-B-Bindungen in α-Bor, die sogar die Ionizität von kubischem Bornitrid übersteigt [366]. Mit zunehmendem Druck beobachten Shirai *et al.* (DFT-Rechnungen mit Pseudopotentialen) eine deutliche Zunahme der ED vor allem in den B_e-B_e-B_e-Mehrzentrenbindungen [352]. Eine QTAIM-Analyse wurde leider bei keiner dieser drei Studien durchgeführt.

Aus diesem Grund wurde als theoretische Referenz eine eigene DFT-Rechnung (FP-LAPW Methode, PBE-Funktional) durchgeführt und die Topologie von $\rho(\mathbf{r})$ von α-Bor im Rahmen der QTAIM analysiert. Dabei wurde das Strukturmodell der HCM-Studie dieses Kapitels bei T = 90 K verwendet. Details dieser Rechnung sind in Kapitel 8.13 zu finden.

Der molekulare Graph bzw. das Ensemble aus kritischen Punkten aus Theorie und Experiment ist in sehr guter Übereinstimmung zwischen HCM, DFT-Rechnung, und den Ergebnissen von Mondal *et al*. [172]. Eine detaillierte Auflistung aller CPs ist in Tabelle 6.8 gegeben. Die Suche nach kritischen Punkten von $\rho(\mathbf{r})$ ergab insgesamt 17 unabhängige CPs davon 2 NAs, 6 BCPs, 6 RCPs und 3 CCPs. Unter Berücksichtigungen der Multiplizitätswerte m ist die Morse-Regel für Festkörper erfüllt [105].

Tabelle 6.8: Gesamtliste der kritischen Punkte der Topologie der ED von α-Bor. Vergleich der experimentellen Werte (HCM) dieser Studie mit der DFT-Rechnung (eckige Klammern) bzw. der experimentellen Studie von Mondal *et al.* (geschweifte Klammern) [172]. CP 14 – 17 wurden von Mondal *et al.* nicht publiziert. [a] *x,y,z* [b] *−x+⅔,−x+y+⅓,−z+⅓* [c] *−x+y,−x,z* [d] *−x,−x+y,−z* [e] *y,x,−z* [f] *−x+y,−x+1,z* [g] *−y+1,x−y+1,z* [h] *−y,x−y,z* [i] *x−y,−y+1,−z*

CP	Studie	Rang	*m*	$\rho(\mathbf{r}_c)$ (eÅ^{-3})	$L(\mathbf{r}_c)$ (eÅ^{-5})	ε	Beschreibung
1	-	(3,−3)	6	-	-	-	B_p[a]
2	-	(3,−3)	6	-	-	-	B_e[a]
3	HCM Mondal DFT	(3,−1)	3	1.079 {1.104} [1.080]	9.403 {9.572} [9.211]	0.05 {-} [0.00]	B_p[a]-B_p[b] (*exo*)
4	HCM Mondal DFT	(3,−1)	6	0.866 {0.820} [0.823]	3.122 {2.258} [3.008]	6.96 {-} [4.03]	B_p[a]-B_p[c] (*endo*)
5	HCM Mondal DFT	(3,−1)	6	0.817 {0.804} [0.796]	3.023 {2.470} [2.873]	2.31 {-} [2.70]	B_e[a]-B_e[d] (*endo*)
6	HCM Mondal DFT	(3,−1)	6	0.756 {0.764} [0.768]	2.581 {1.950} [2.604]	4.41 {-} [3.45]	B_p[a]-B_e[e] (*endo*)
7	HCM Mondal DFT	(3,−1)	12	0.756 {0.745} [0.764]	1.926 {1.388} [2.390]	3.93 {-} [3.93]	B_p[a]-B_e[a] (*endo*)
8	HCM Mondal DFT	(3,−1)	6	0.545 {0.561} [0.541]	1.651 {1.239} [1.429]	5.11 {-} [3.58]	B_e[a]-B_e[f] (*exo*)
9	HCM Mondal DFT	(3,1)	2	0.863 {0.795} [0.807]	2.764 {1.155} [2.146]	-	B_p[a]-B_p[c]-B_p[h]
10	HCM Mondal DFT	(3,1)	6	0.731 {0.704} [0.732]	0.670 {1.955} [1.143]	-	B_p[a]-B_p[h]-B_e[a]
11	HCM Mondal DFT	(3,1)	12	0.727 {0.716} [0.728]	0.984 {4.321} [1.186]	-	B_p[a]-B_e[a]-B_e[e]
12	HCM Mondal DFT	(3,1)	2	0.543 {0.557} [0.536]	1.534 {1.063} [1.172]	-	B_e[a]-B_e[f]-B_e[g]
13	HCM Mondal DFT	(3,1)	3	0.277 {0.239} [0.259]	−2.021 {−2.104} [−1.879]	-	B_e[a]-B_e[d]-B_e[f]-B_e[i]
14	HCM DFT	(3,1)	6	0.102 [0.088]	−1.095 [−1.051]	-	Seitenflächen der B_{12}-Tetraederlücke
15	HCM DFT	(3,3)	1	0.079 [0.116]	−2.711 [−2.048]	-	B_{12}-Ikosaederzentrum
16	HCM DFT	(3,3)	2	0.059 [0.059]	−0.9742 [−0.829]	-	B_{12}-Tetraederlücke
17	HCM DFT	(3,3)	1	0.028 [0.021]	−0.310 [−0.260]	-	B_{12}-Oktaederlücke

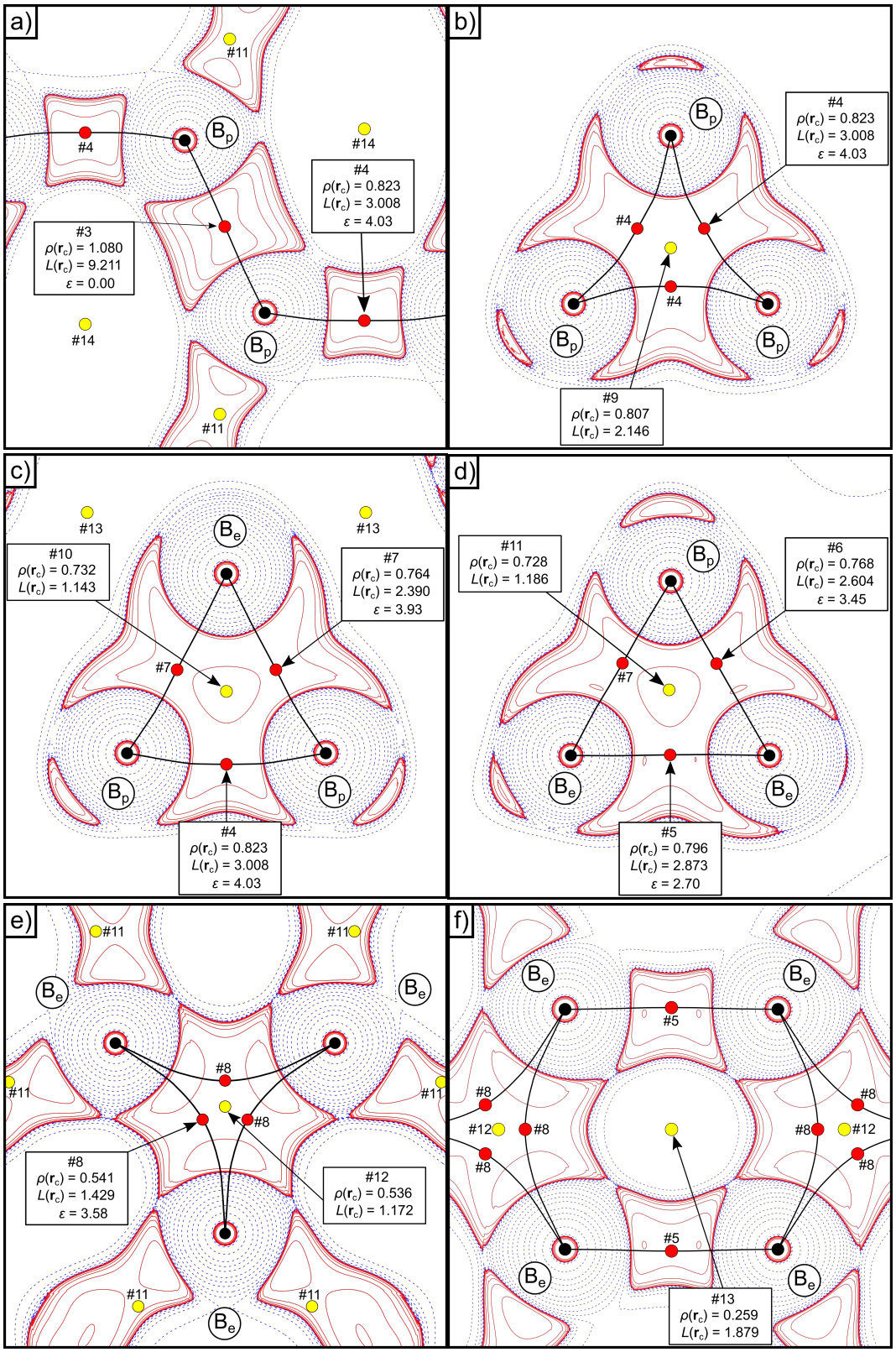


Abbildung 6.14: $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ Karten in ausgewählten Ebenen (a – f) von α-Bor aus der DFT-Studie. Positive (rot) und negative (blau) Konturlinien bei $\pm2\cdot10^n$, $\pm4\cdot10^n$, $\pm8\cdot10^n$ eÅ^{-5} mit n = ±3, ±2, ±1, 0. $\rho(\mathbf{r}_c)$-Werte in eÅ^{-3}, $L(\mathbf{r}_c)$-Werte in eÅ^{-5} angegeben. Kritische Punkte (CP) sind mit den Indizes aus Tabelle 6.8 nummeriert.

Abbildung 6.14 zeigt in sechs verschiedenen Ebenen die $L(\mathbf{r})$-Karten aller *endo*- und *exo*-Bindungen von α-Bor aus der DFT-Rechnung. Leichte Unstetigkeiten bei einem Abstand von 1.3 bohr (0.688 Å) von der Atomposition sind darauf zurückzuführen, dass beim Übergang von den Muffin-Tin-Kugeln (Beschreibung durch atomzentrierte Einelektronenwellenfunktionen) in den Zwischengitterbereich (Beschreibung durch ebene Wellen) zwar die ED und deren erste Ableitung im Rahmen der Flexibilität der Basis stetig ist, nicht jedoch die 2. Ableitung.

Die maximalen Abweichungen des HCM in $\rho(\mathbf{r}_c)$ bezüglich der DFT-Rechnung und dem Experiment von Mondal *et al.* sind bei CP #4 (+0.06 eÅ^{-3}) und CP #9 (+0.05 eÅ^{-3}) zu finden (im Dreieck B_p-B_p-B_p). Nach der Analyse der QTAIM-Ladungen werden ausgewählte Bindungen im Detail betrachtet. Aufgrund der sehr guten Vergleichbarkeit der experimentellen Ergebnisse mit Mondal *et al.* liegt der Fokus auf dem Vergleich zwischen dem Experiment dieser Arbeit und der DFT-Rechnung.

Tabelle 6.9: QTAIM-Ladungen der DFT-Rechnung.

Atom	Q in e	$L(\Omega_{at})$ in a.u.
B_p	+0.082	$-1{,}06\cdot10^{-3}$
B_e	−0.082	$+7{,}14\cdot10^{-4}$

Tabelle 6.10: Abstände zwischen BCPs und Atom 1 (r_1) bzw. Atom 2 (r_2). λ_3 ist die Krümmung von $\rho(\mathbf{r})$ entlang des BPs bei $\mathbf{r}_c$.

CP	Atom 1	Atom 2	Studie	d in Å	r_1 in Å	r_2 in Å	λ_3 in eÅ^{-5}
			HCM	1.66879(14)	0.834	0.834	0.69
3	B_p	B_p	Mondal	1.6734(5)	{0.837}	{0.837}	-
			DFT	1.66879	[0.834]	[0.834]	[1.69]
			HCM	1.75086(17)	0.933	0.933	1.09
4	B_p	B_p	Mondal	1.7555(4)	{0.890}	{0.890}	-
			DFT	1.75086	[0.890]	[0.890]	[1.33]
			HCM	1.78178(12)	0.891	0.891	1.32
5	B_e	B_e	Mondal	1.7868(3)	{0.894}	{0.894}	-
			DFT	1.78178	[0.891]	[0.891]	[1.57]
			HCM	1.79817(16)	0.999	0.800	1.01
6	B_e	B_p	Mondal	1.8028(4)	{0.945}	{0.858}	-
			DFT	1.79817	[0.952]	[0.847]	[1.45]
			HCM	1.80450(14)	0.966	0.856	1.44
7	B_e	B_p	Mondal	1.8093(3)	{0.946}	{0.865}	-
			DFT	1.80450	[0.950]	[0.843]	[1.50]
			HCM	2.00945(19)	1.082	1.082	1.07
8	B_e	B_e	Mondal	2.0144(4)	{1.080}	{1.080}	-
			DFT	2.00945	[1.062]	[1.062]	[1.18]

Der Ladungsübertrag erfolgt von B_p- auf B_e-Atome und ist sehr gering (Tabelle 6.9). Trotz kleiner Unstetigkeiten in den $L(\mathbf{r})$-Karten zeigen die kleinen Werte für das Integral über die atomaren Bassins Ω_{at} eine hohe Qualität bzw. Zuverlässigkeit der $\rho(\mathbf{r})$-Integrationen der DFT-

Rechnung. Dieser Befund widerlegt somit die früher von He *et al.* postulierte hohe Ionizität der B_e-B_p-Bindungen [366]. Die experimentellen Abstände r_1 und r_2 sind für die meisten Bindungen in sehr guter Übereinstimmung mit der DFT-Rechnung und der Studie von Mondal *et al.* [172]. Eine Ausnahme bildet hier der B_e-B_p-BCP (CP #6), dessen BCP um ca. 0.05 Å in Richtung der B_p-Atome verschoben ist, vergleiche Tabelle 6.10. Beim anderen B_e-B_p-BCP (CP #7) ist r_1 nur um ca. 0.01−0.02 Å länger. Insgesamt führen diese Verschiebungen der B_e-B_p-BCPs zu einem etwas höheren $B_p \longrightarrow B_e$ Ladungsübertrag von 0.17 e im HCM gegenüber [0.08] e der DFT-Rechnung und {0.07} e von Mondal *et al.* [172].

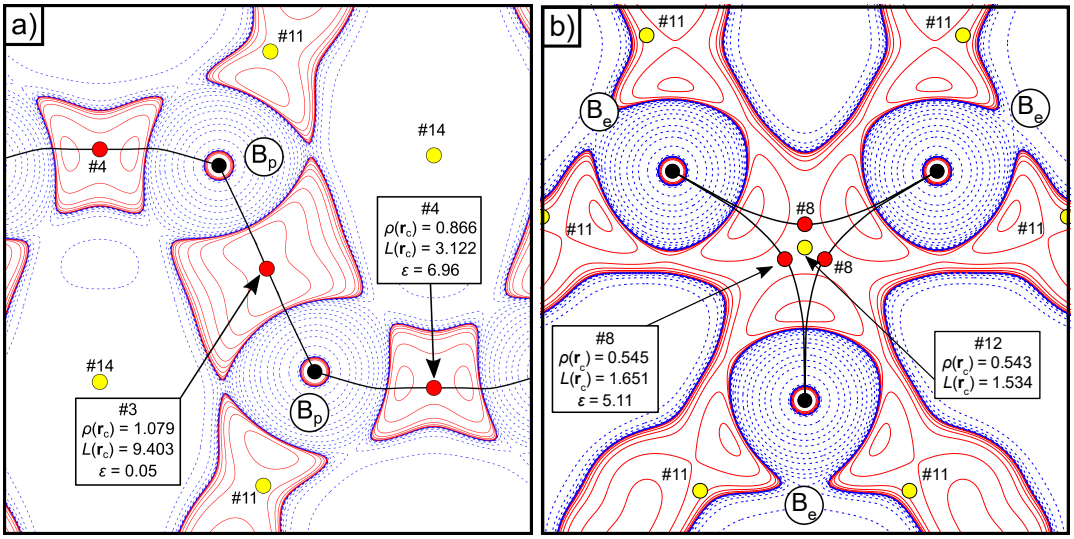


Abbildung 6.15: $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ Karten in den Ebenen der (2Z,2e)-B_p-B_p-Bindung (a) und (3Z,2e)-B_e-B_e-B_e-Bindung (b) von α-Bor im Rahmen des experimentellen HCM. Positive (rot) und negative (blau) Konturlinien bei $\pm2\cdot10^n$, $\pm4\cdot10^n$, $\pm8\cdot10^n$ eÅ^{-5} mit n = ±3, ±2, ±1, 0. $\rho(\mathbf{r}_c)$-Werte in eÅ^{-3}, $L(\mathbf{r}_c)$-Werte in eÅ^{-5} angegeben. Kritische Punkte (CP) sind mit den Indizes aus Tabelle 6.8 nummeriert.

Die (2Z,2e)-B_p-B_p-Bindung (CP #3) ist die stärkste Bindung in α-Bor auf Basis der kürzesten Bindungslänge und hebt sich mit den höchsten Werten von $\rho(\mathbf{r}_c)$ = 1.079 [1.080] eÅ^{-3} und $L(\mathbf{r}_c)$ = 9.403 [9.211] eÅ^{-5} deutlich von allen anderen inter- und intraikosahedralen Bindungen ab, auch in Übereinstimmung mit Mondal *et al.* [172]. Abbildung 6.14a (DFT) bzw. Abbildung 6.15a (HCM) zeigen die jeweiligen $L(\mathbf{r})$-Karten dieser Bindung welche in höchstem Maße ähnlich sind. Diese Bindung ist im Vergleich zu Diamant (d = 1.546 Å) etwa 8 % länger, allerdings ist $\rho(\mathbf{r}_c)$ um 35 % geringer. Entlang des BPs und in der Nähe von $\mathbf{r}_c$ ist $\rho(\mathbf{r})$ allerdings außergewöhnlich flach, was sich durch einen sehr niedrigen λ_3-Wert von nur 0.69 [1.69] eÅ^{-5} belegen lässt (Vergleich zu Diamant (DFT): λ_3 = 8.34 eÅ^{-5}). Diese Bindung hat einen starken Zylindercharakter in Übereinstimmung mit bisherigen experimentellen und theoretischen Studien, da die $\rho(\mathbf{r})$-Konturlinien hier nahezu parallel zur Bindungsachse verlaufen [156,172]. Abbildung 6.16a zeigt die flachen $\rho(\mathbf{r})$-Profile entlang dieser Bindung für Theorie und Experiment. Vergleicht man dieses Profil mit den Be-Be Profilen aus Kapitel 6.2 (Abbildung 6.9a), so kann man davon ausgehen, dass sich bei noch kleineren B-B-Bindungslängen sehr wahrscheinlich ein NNA am Bindungsmittelpunkt ausbilden würde. In einer starken Vergrößerung in Teilabbildung b) fällt weiterhin das eher ungewöhnliche $\rho(\mathbf{r})$-Profil des HCM

dieser Studie auf. Die Profile zeigen eine absolute Differenz zwischen DFT und HCM von bis zu 0.15 eÅ^{-3} im Abstand von 0.2 – 0.55 Å zum BCP. Diese Unterschiede werden noch größer, wenn die Extinktion des Kristalls vernachlässigt wird, was hier sogar zu einem komplexen Muster aus NNAs und BCPs führen kann. Leider zeigten Mondal *et al.* weder $\rho(\mathbf{r})$-Profile noch Multipolpopulationen oder λ_3-Werte und ein entsprechender Vergleich muss an dieser Stelle ausbleiben [172].

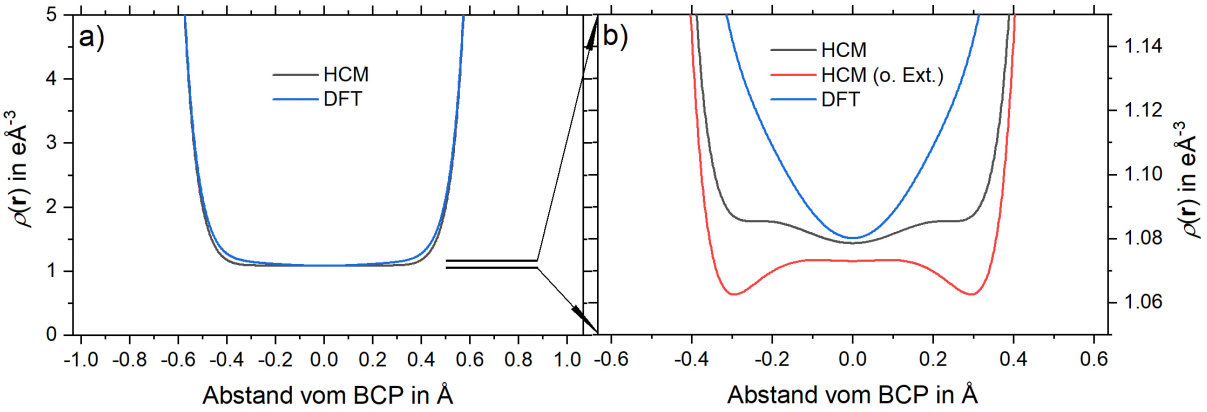


Abbildung 6.16: a) $\rho(\mathbf{r})$-Profile entlang der interikosahedralen B_p-B_p-Bindung. b) Vergrößerung des in Teilabbildung a) angedeuteten Ausschnitts.

Die B_p-B_p-Bindung (CP #4) Abbildung 6.14b stellt mit $\rho(\mathbf{r}_c)$ = 0.866 [0.823] eÅ^{-3} die stärkste intraikosahedrale Bindung dar. Die nach innen gebogenen BPs der B_p-B_p-B_p-Dreiecke mit einem BP-Winkel (Definition siehe Kapitel 3.4.1) von 1.3 [25.4°] sowie ein gegenüber der interatomaren Verbindungslinie (Δd) um 0.160 [0.043] Å verlängerter BP signalisieren eine lokale Akkumulation der ED in diesen Dreiecken, die im Experiment etwas stärker ausgeprägt ist. Auch der entsprechende RCP im Schwerpunkt dieses Dreiecks hat relativ zu den anderen Ikosaeder-Flächen die mit Abstand höchsten $\rho(\mathbf{r}_c)$- und $L(\mathbf{r}_c)$-Werte von 0.863 [0.807] eÅ^{-3} bzw. 2.764 [2.146] eÅ^{-5}. Auch die Längen r_1 und r_2 in Tabelle 6.10 zeigen, dass der auf dem HCM basierende intraikosahedrale B_p-B_p-BP (CP #4) etwas länger ist als in der DFT-Rechnung.

Die übrigen intraikosahedralen Bindungen (CP #5, #6 und #7) liegen im Bereich $\rho(\mathbf{r}_b)$ = 0.756 – 0.817 [0.764 – 0.796] eÅ^{-3} und $L(\mathbf{r}_c)$ = 1.926 – 3.023 [2.390 – 2.879] eÅ^{-5}, wobei *endo*-B_p-B_e-Kontakte tendenziell schwächer als *endo*-B_e-B_e-Kontakte ausgeprägt sind. Die BPs sind auch eher gerade, siehe Abbildung 6.14c,d. Auf der Oberfläche der B_{12}-Ikosaeder ist $\rho(\mathbf{r})$ ähnlich wie im idealen $B_{12}H_{12}^{2-}$ Molekül stark delokalisiert. Dies zeigen vor allem die hohen Bindungselliptizitäten aller intraikosahedralen Bindungen im Bereich 2.31 – 6.96 [2.70 – 4.03] und niedrigen λ_3-Werte von 1.01 – 1.44 [1.33 – 1.57] eÅ^{-5} an.

Die lokalisierte interikosahedrale (3Z,2e)-B_e-B_e-B_e-Mehrzentrenbindung ist in Abbildung 6.14e (DFT) und Abbildung 6.15b (HCM) gezeigt und die BPs zeichnen sich durch eine sehr starke Krümmung aus – der BP-Winkel beträgt 1.7 [7.4]° und Δd ist 0.180 [0.138] Å. $\rho(\mathbf{r}_b)$ von CP #8 ist mit 0.545 [0.541] eÅ^{-3} der geringste BCP-Wert in α-Bor, und auch der entsprechende RCP (CP #12) liegt mit 0.543 [0.536] eÅ^{-3} nur minimal darunter. Entlang des BPs ist $\rho(\mathbf{r})$ sehr flach (λ_3 = 1.07 [1.18] eÅ^{-5}) und die Elliptizität ist sehr hoch (ε = 5.11 [3.58]), was typisch für

Mehrzentrenbindungen ist, da der BP nicht wie bei klassischen (2Z,2e)-Bindungen durch das Zentrum der Bindung verläuft. Am RCP zwischen zwei (3Z,2e)-Bindungen ist die ED-Verteilung noch geringer, siehe Abbildung 6.14f.

Im nächsten Schritt soll ein EHCM für α-Bor auf Basis theoretischer Strukturfaktoren entwickelt werden, um die Beschreibung der experimentellen Strukturfaktoren weiter zu verbessern. Dieses Vorgehen hat sich bei der Studie von Diamant bewährt [63]. Zum einen lassen sich so Modelle in Abwesenheit etwaiger systematischer, experimenteller Fehler vergleichen. Zum anderen kann auf diese Art ein Set an Multipol-Parametern erarbeitet werden, dass sich teilweise im experimentellen Modell übernehmen lässt, falls nicht alle Parameter frei relaxiert werden können.

6.4.2 Verfeinerungen von theoretischen Strukturfaktoren

Beginnend mit dem HCM, wie es im vorherigen Kapitel verwendet wurde, werden nun mehrere Modelle auf Basis statischer Strukturfaktoren aus einer DFT-Rechnung entwickelt, die die Beschreibung der ED-Verteilung von α-Bor sukzessive verbessern und mit Modell 1 − 5 bezeichnet werden. Eine Übersicht der verfeinerten Parameter dieser Modelle, die nun vorgestellt werden, gibt Tabelle 6.11. Entsprechend der maximalen experimentellen Auflösung wurden die theoretischen Strukturfaktoren zunächst bei $\sin(\theta)/\lambda = 1.6$ Å^{-1} abgeschnitten. Modelle mit isotropen bzw. anisotropen Temperaturfaktoren erhalten das Suffix „a“ bzw. „b“. Das HCM aus dem vorherigen Kapitel entspricht demnach Modell 1b.

Tabelle 6.11: Übersicht der Parameter der verschiedenen Multipolmodelle. Bei den Multipol-Populationen P_{lm} gilt: $|m| \leq l$.

Modell	Allgemeine Parameter	Pseudo-atom	Atom B_p	Atom B_e
Modell 1: HCM	Skalierung	Valenz core	κ_v, κ_v', P_v, P_{lm} ($1 \leq l \leq 4$) -	κ_v, κ_v', P_v, P_{lm} ($1 \leq l \leq 4$) -
Modell 1a: HCM-U_{iso}	Skalierung	Valenz *core*	U_{iso}, κ_v, κ_v', P_v, P_{lm} ($1 \leq l \leq 4$) -	U_{iso}, κ_v, κ_v', P_v, P_{lm} ($1 \leq l \leq 4$) -
Modell 1b: HCM-U_{ij}	Skalierung	Valenz *core*	U_{ij}, κ_v, κ_v', P_v, P_{lm} ($1 \leq l \leq 4$) -	U_{ij}, κ_v, κ_v', P_v, P_{lm} ($1 \leq l \leq 4$) -
Modell 2: HCM-P_{00}	-	Valenz *core*	κ_v, κ_v', P_v, P_{00}, P_{lm} ($1 \leq l \leq 4$) -	κ_v, κ_v', P_v, P_{00}, P_{lm} ($1 \leq l \leq 4$) -
Modell 3: EHCM(sph)-P_{00}	-	Valenz *core*	κ_v, κ_v', P_v, P_{00}, P_{lm} ($1 \leq l \leq 4$) κ_c, P_c	κ_v, κ_v', P_v, P_{00}, P_{lm} ($1 \leq l \leq 4$) κ_c, P_c
Modell 4: EHCM(asph)-P_{00}-nodipole	-	Valenz Valenz2 *core*	κ_v, κ_v', P_v, P_{00}, P_{lm} ($1 \leq l \leq 4$) - κ_c, P_c	κ_v, κ_v', P_v, P_{00}, P_{lm} ($1 \leq l \leq 4$) κ_{v2}', P_{lm} ($1 \leq l \leq 3$) κ_c, P_c
Modell 5: EHCM(asph)-P_{00}	-	Valenz Valenz2 *core*	κ_v, κ_v', P_v, P_{00}, P_{lm} ($0 \leq l \leq 4$) - κ_c, κ_c', P_c, P_{lm} ($l=1$)	κ_v, κ_v', P_v, P_{00}, P_{lm} ($1 \leq l \leq 4$) κ_{v2}', P_{lm} ($1 \leq l \leq 3$) κ_c, κ_c', P_c, P_{lm} ($l=1$)

Wie bei den Studien von Diamant (Kapitel 6.1 und 6.3) ersichtlich, kann die Wahl des Mischungsverhältnisses von 2*s*- und 2*p*-Anteilen entscheidend sein. Der Grundzustand von Bor hat die Valenzschalenkonfiguration $2s^2 2p^1$. Die bisherigen experimentellen Studien in der Literatur geben keinen Hinweis, dass eine andere Konfiguration verwendet wurde. Aus einer NBO-Analyse von $B_{12}H_{12}^{2-}$ ergibt sich eine natürliche Elektronenkonfiguration von $2s^{0.62} 2p^{2.51}$ und damit ein deutlich höherer 2*p*-Anteil. Deshalb wurden isolierte Boratome im $2s^2 2p^1$- und $2s^1 2p^2$-Zustand berechnet, deren $D(r)$-Verteilung in Abbildung 6.17 gezeigt ist. Durch den niedrigeren *s*-Anteil sind vor allem im *core*-Bereich ($r < 0.25$ Å) deutliche Unterschiede sichtbar. Details dieser beide Rechnungen sind auch in Kapitel 8.13 beschrieben.

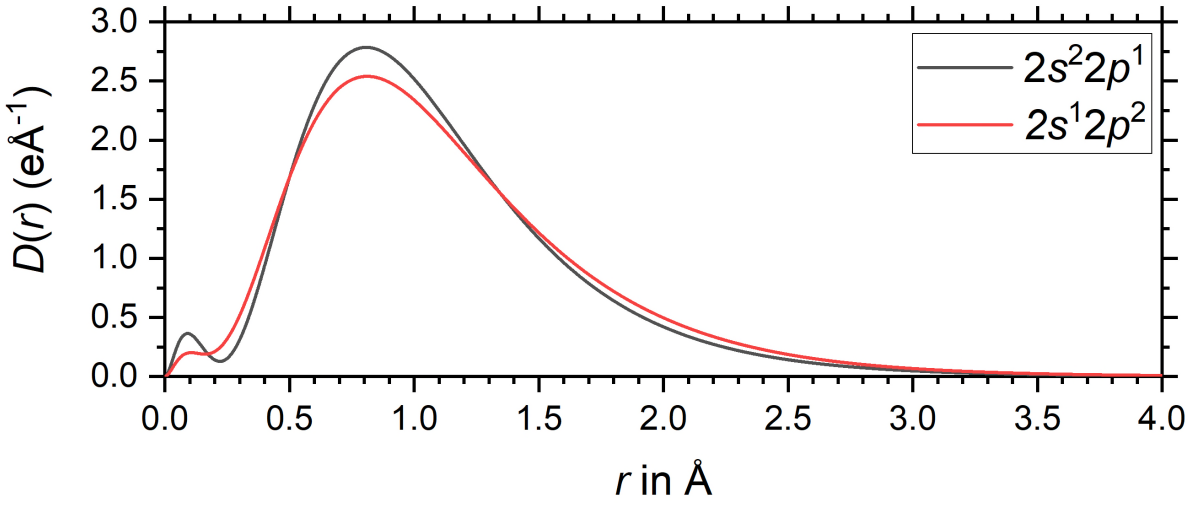


Abbildung 6.17: Radiale Dichteverteilungsfunktion $D(r) = 4\pi r^2\rho(r)$ der Valenzelektronen eines isolierten Boratoms mit verschiedenen Valenzschalenkonfigurationen.

Tabelle 6.12: Gesamt-ED an der Atomposition der Boratome, aufgeteilt in Valenz- und *core*-Anteile.

Modell	$\rho_{core}(\mathbf{r}_{at})$ (eÅ^{-3})	$\rho_{val}(\mathbf{r}_{at})$ (eÅ^{-3})	$\rho_{val}(\mathbf{r}_{at})$ / $\rho_{core}(\mathbf{r}_{at})$ (%)	$\rho_{tot}(\mathbf{r}_{at})$ (eÅ^{-3})
isoliertes Boratom $2s^22p^1$	470.5	22.1	4.49	492.5
isoliertes Boratom $2s^12p^2$	471.5	11.2	2.32	482.7
$B_{24}H_{22}^{4-}$	470.6	13.8	2.85	484.3
α-Bor Modell 5 EHCM(asph)-P_{00} ($2s^22p^1$)	469.8	13.7	2.83	483.5
α-Bor Modell 5 EHCM(asph)-ohne P_{00} ($2s^12p^2$)	478.2	10.1	2.07	488.3

Als molekulares Modellsystem für eine interikosahedrale (2Z,2e)-B_p-B_p-Bindung dient das hypothetische Molekül[75] $B_{24}H_{22}^{4-}$ [367]. Die ED-Beiträge an der Atomposition $\mathbf{r}_{at}$ sind für dieses Molekül sowie für die isolierten Boratome in Tabelle 6.12 gelistet. Im Vorgriff sind ebenfalls die Ergebnisse der jeweils besten Modelle (Modell 5) mit $2s^12p^2$ bzw. $2s^22p^1$-Konfiguration der Boratome gezeigt. Ändert man die Valenzschalenkonfiguration der isolierten Atome von $2s^22p^1$ zu $2s^12p^2$, dann nimmt $\rho_{core}(\mathbf{r}_{at})$ minimal zu, die Hauptänderung ist jedoch eine Halbierung des Valenzschalenbeitrags $\rho_{val}(\mathbf{r}_{at})$. Bezüglich $\rho_{val}(\mathbf{r}_{at})$ wäre die $2s^12p^2$-Variante für das $B_{24}H_{22}^{4-}$ Molekül in der Tat die bessere Wahl. Im MM (Modell 5, $2s^22p^1$) für α-Bor können die Werte für $\rho_{core}(\mathbf{r}_{at})$ und $\rho_{val}(\mathbf{r}_{at})$ jedoch bereits sehr gut wiedergegeben werden, während in Modell 5 mit $2s^12p^2$-Konfiguration $\rho_{core}(\mathbf{r}_{at})$ überschätzt wird. Außerdem hat sich gezeigt, dass die $2s^12p^2$-Konfiguration im experimentellen HCM von α-Bor zu einem NNA auf dem Mittelpunkt der interikosahedralen B_p-B_p-Bindung führt. Vergleicht man zudem die kristallographischen *R*-Werte der beiden theoretischen Modelle (Modell 5), so kann mit der

[75] Dimer von $B_{12}H_{12}^{2-}$ Ikosaedern.

$2s^2 2p^1$-Konfiguration ein deutlich niedrigerer R-Wert (0.09 %) als im Modell[76] mit $2s^1 2p^2$-Konfiguration (0.13 %) erhalten werden, mit gleichzeitig niedrigeren Extrema der RED $\Delta\rho$ (+0.027/−0.038 eÅ^{-3} vs. +0.038/−0.045 eÅ^{-3}).

Aus all diesen Gründen werden im Folgenden nur die Modelle mit Boratomen im Grundzustand und mit $2s^2 2p^1$ Konfiguration diskutiert. Zur besseren Vergleichbarkeit mit anderen Studien kommen für diese Verfeinerungen jedoch nicht die selbst berechneten atomaren Radialfunktionen, sondern die VM-Datenbank zum Einsatz [333]. Tabelle 6.13 gibt einen Überblick über die sukzessiven Verbesserungen in R_1 und $\Delta\rho$ von Modell zu Modell.

Tabelle 6.13: Kristallographischer R_1-Wert und RED-Maxima für die verschiedenen Multipolmodelle für α-Bor auf Basis statischer Strukturfaktoren.

Modell	R_1 in %	$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ in eÅ^{-3}
Modell 1	0.70	+0.246/−0.399
Modell 1a	0.43	+0.138/−0.180
Modell 1b	0.42	+0.129/−0.162
Modell 2	0.29	+0.175/−0.127
Modell 3	0.27	+0.149/−0.155
Modell 4	0.22	+0.162/−0.141
Modell 5	0.09	+0.027/−0.038

Abbildung 6.18a − c dokumentiert die Diskrepanzen zwischen den statischen Strukturfaktoren und Modell 1 anhand von RED-Karten. An den Atompositionen sind tiefe Senken von bis zu −0.40 eÅ^{-3} zu beobachten, an die sich positive, sphärische Bereiche von bis zu 0.25 eÅ^{-3} anschließen. Dies zeigt unter anderem das Limit der Flexibilität des HCM-Ansatzes zur Modellierung von $\rho(\mathbf{r})$. Dennoch werden an dieser Stelle die Eigenschaften $\rho(\mathbf{r}_c)$, $L(\mathbf{r}_c)$ und ε an den kritischen Punkten bereits recht gut beschrieben, was man an den niedrigen Werten der RED im Valenzbereich erkennen kann. Die Eigenschaften aller kritischen Punkte und für alle Modelle sind im Anhang in Kapitel 9.6 aufgelistet. Ein ähnliches Szenario (mit umgedrehtem Vorzeichen) der RED konnte bereits für Diamant beobachtet werden, siehe Kapitel 6.1.

Eine Verfeinerung von ADPs ($U_{iso}(B_p)$ = 0.000114 Å^2; $U_{iso}(B_e)$ = 0.000138 Å^2) bringt in Modell 1a zwar deutliche Verbesserungen in R_1 und $\Delta\rho$, siehe Abbildung 6.18d − f, es sei aber ausdrücklich darauf hingewiesen, dass dies kein physikalisch sinnvolles Modell darstellt und lediglich zur Fehlerabschätzung dient. Unter Einbeziehung der experimentellen Werte von $U_{eq}(B_p)$ = 0.002860(14) Å^2 und $U_{eq}(B_e)$ = 0.003094(14) Å^2 im HCM ergibt sich eine signifikante Überschätzung der ADPs um 4.0 % bzw. 4.5 %. Der relative Fehler ist hier also in der gleichen Größenordnung (9 %) wie bei Diamant, siehe Kapitel 6.1. Beim Übergang zu anisotropen ADPs (Modell 1b) ergeben sich nur geringfüge Verbesserungen bzgl. R_1 und $\Delta\rho$ (Tabelle 6.13) und die RED-Karten zeigen nur minimale Veränderungen gegenüber Modell 1a, siehe Abbildung

[76] Zusätzlich wurden auch Streufaktoren des oben mit ADF berechneten Boratoms mit $2s^1 2p^2$-Konfiguration in diesem Modell getestet, da solche Streufaktoren angeregter Atome bei Diamant (Kapitel 6.1) zum besten Resultat führten, allerdings gab es nur geringfügige Änderungen gegenüber den Streufraktoren aus der VM-Datenbank (R_1 = 0.13 %, $\Delta\rho$ = +0.038/−0.044 eÅ^{-3}). Dieser Ansatz wurde deshalb nicht weiterverfolgt.

6.18g – i. In der Tat weichen die individuellen ADP-Komponenten U_{ii} bei den B_p-Atomen nur geringfügig ($\leq 2 \cdot 10^{-6}$ Å^2) vom U_{iso}-Wert von Modell 1a ab, bei den B_e-Atomen aber etwas mehr ($\leq 2 \cdot 10^{-5}$ Å^2). Insgesamt ist aber von einer geringen Beeinflussung der anisotropen ADPs durch die noch nicht optimal beschriebene ED-Verteilung auszugehen.

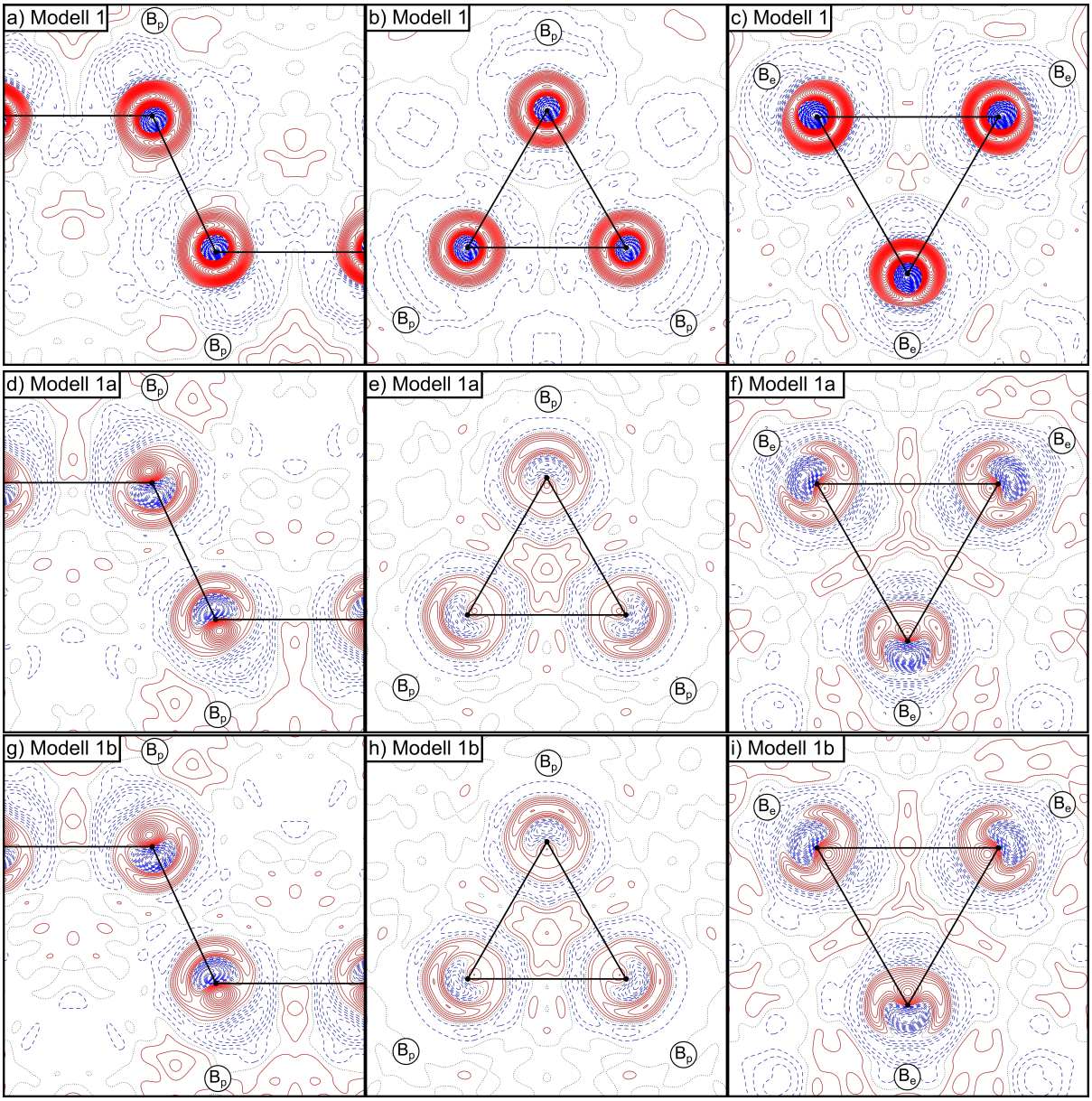


Abbildung 6.18: RED-Karten von Modell 1, 1a und 1b in der Ebene der interikosahedralen (2Z,2e)-B_p-B_p-Bindung (a,d,g), der B_p-B_p-B_p-Ebene (b,e,h) und der Ebene der (3Z,2e)-B_e-B_e-B_e-Bindung (c,f,i) von α-Bor bei $\sin(\theta)/\lambda \leq 1.6$ Å^{-1}. Positive (rot) und negative (blau) Dichtekonturen sind in 0.01 eÅ^{-3} Schritten gezeigt, der Nulldurchgang ist mit schwarz gepunkteten Linien dargestellt.

Abbildung 6.19a – c zeigt die Verbesserungen von Modell 2, bei dem der Monopolparameter P_{00} erstmals verfeinert wird und der R_1-Wert deutlich von 0.70 % in Modell 1 auf 0.29 % in Modell 2 reduziert werden kann. Hierbei können auch erstmals die vorhergesagten dipolartigen Maxima der RED beobachtet werden. Offenbar kann durch die Verfeinerung des P_{00}-Parameters (1.26 für B_p- und 1.21 für B_e-Atome) der Beitrag der 2*s*-Elektronen zum *core*-

Bereich und damit auch die radiale ED-Verteilung sehr gut angepasst werden. Der Korrelationskoeffizient von 98.8 % zwischen P_v und P_{00} ist zwar sehr hoch, die Verfeinerung konvergiert aber trotzdem.

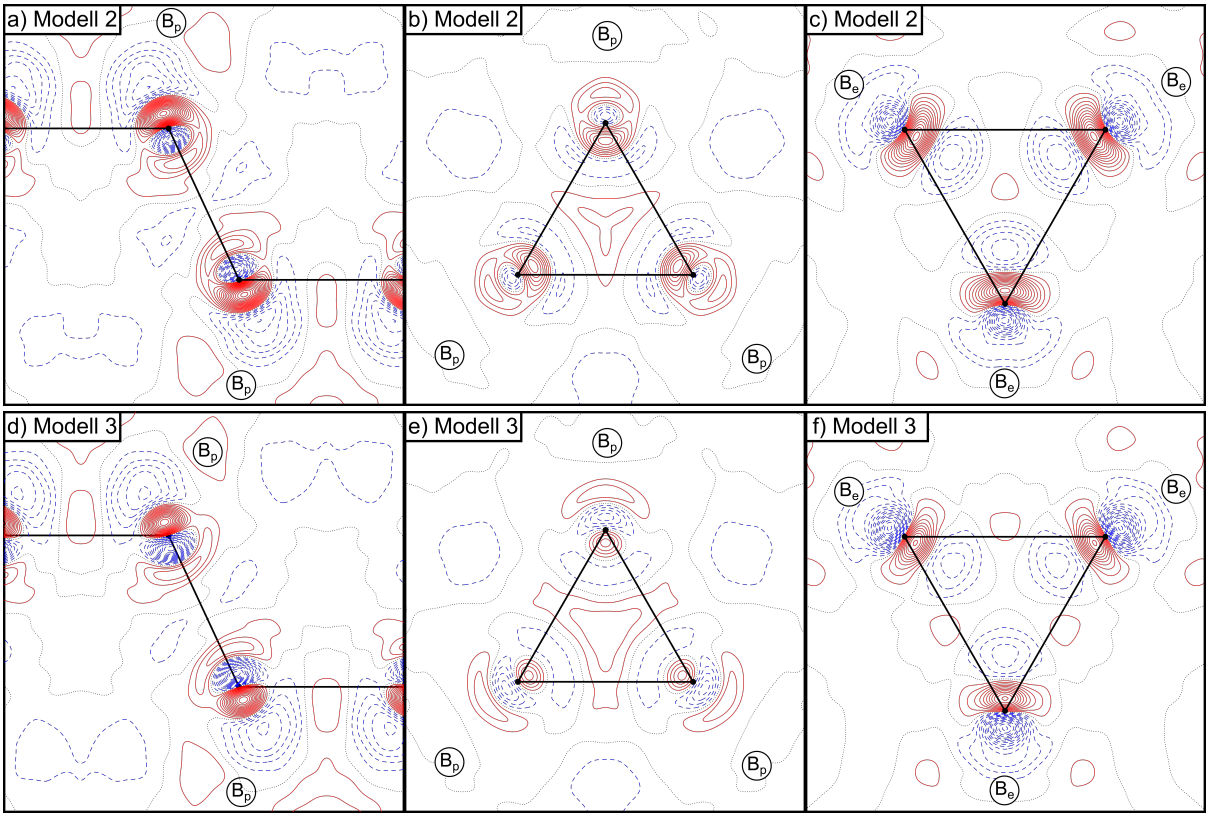


Abbildung 6.19: RED-Karten von Modell 2 und Modell 3 in der Ebene der interikosahedralen (2Z,2e)-B_p-B_p-Bindung (a,d), der B_p-B_p-B_p-Ebene (b,e) und der Ebene der (3Z,2e)-B_e-B_e-B_e-Bindung (c,f) von α-Bor bei $\sin(\theta)/\lambda \leq 1.6$ Å^{-1}. Positive (rot) und negative (blau) Dichtekonturen sind in 0.01 eÅ^{-3} Schritten gezeigt, der Nulldurchgang ist mit schwarz gepunkteten Linien dargestellt.

Geht man nun zu Modell 3 über, indem man die P_c und κ_c-Parameter der 1*s*-Schalen verfeinert, so ist nur eine moderate Verbesserung der RED-Karten ersichtlich, siehe Abbildung 6.19d – f. Der R_1-Wert reduziert sich außerdem nur von 0.29 % auf 0.27 %, allerdings sind die Extremwerte der RED laut Tabelle 6.13 nun betragsmäßig ausgeglichener. Die P_c-Werte weichen nur wenig (B_p: 2.006, B_e: 2.008) von ihrem Idealwert 2.0 ab, gleiches gilt auch für die κ_c-Werte mit Idealwert 1.0 (B_p: 0.997 B_e: 0.998). Für B_p-Atome ist mehr ED der starken B_p-B_p-Bindung abgewandt und B_e-Atome sind dagegen hin zum Zentrum der (3Z,2e)-Bindung (hin-)polarisiert. Die Extremwerte der RED betragen +0.15/−0.14 eÅ^{-3} für B_p-Atome und +0.11/−0.15 eÅ^{-3} für B_e-Atome. Der Korrelationskoeffizient zwischen P_v und P_{00} reduziert sich geringfügig zu 96.8 %.

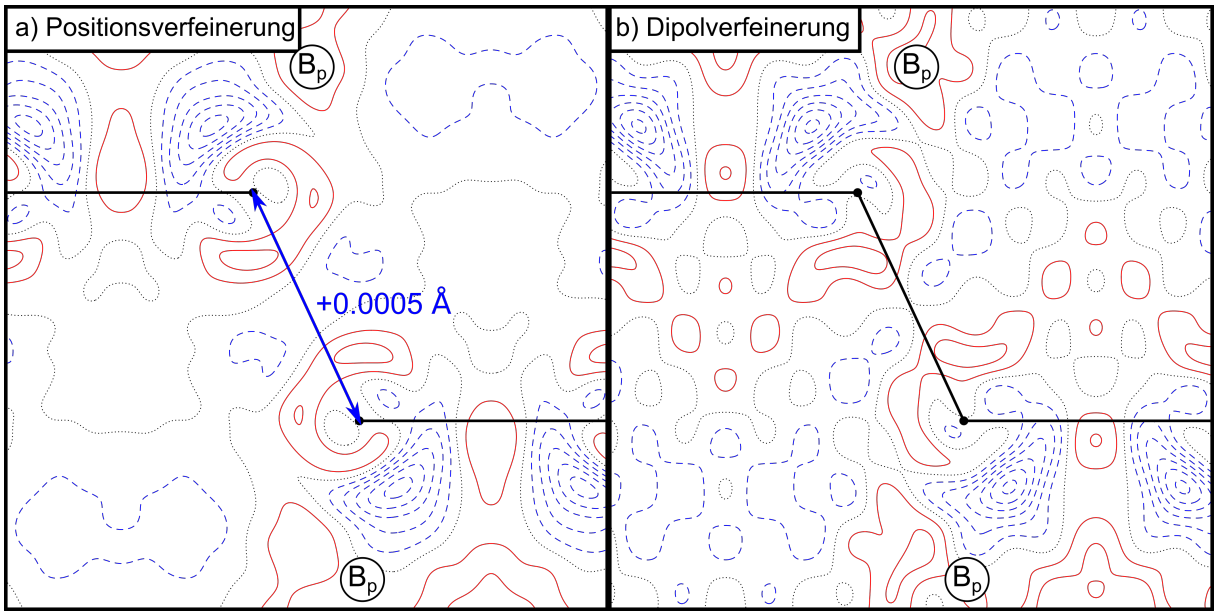


Abbildung 6.20: Vergleich der RED-Karten von a) Modell 3 mit Verfeinerung der Atompositionen von B_p-Atomen und b) Modell 3 mit Verfeinerung des *core*-Dipols von B_p-Atomen. Positive (rot) und negative (blau) Dichtekonturen sind in 0.01 eÅ^{-3} Schritten gezeigt, der Nulldurchgang mit schwarz gepunkteten Linien dargestellt.

An dieser Stelle wird nun erstmals versucht die noch nicht berücksichtigte Polarisation im *core*-Bereich der Boratome über die $l = 1$ Multipolfunktionen der Pseudoatome der *core*-Schale zu verfeinern. Beide Boratome liegen auf einer kristallographischen Spiegelebene und über Linearkombinationen der Multipolpopulationsparameter P_{11+} und P_{11-} kann sich dieser Dipol frei in dieser Ebene drehen. Nach Hirshfeld *et al.* sind die Parameter dieser scharf um die Atomposition positionierten Dipolbeiträge mit den fraktionellen Koordinaten hochkorreliert [97]. In der Tat zeigen sich ähnliche RED-Karten, wenn entweder die Atompositionen (Abbildung 6.20a) oder die Dipolparameter (Abbildung 6.20b) von B_p-Atomen verfeinert werden. Offensichtlich genügt es bereits den B_p-B_p-Abstand um 0.0005 Å zu verlängern, um den Dipolbeitrag verschwinden zu lassen. Da aber die Atomposition in diesem theoretischen Modell exakt bekannt ist, erlaubt eine Verfeinerung der Atomposition eine Abschätzung des Fehlers in den Bindungslängen, der entsteht, wenn die *core*-Dipolbeiträge im MM nicht berücksichtigt werden. Im Experiment würde dieser systematische Fehler zu *core asphericity shifts* führen, die jedoch im Rahmen der üblichen Ungenauigkeiten liegen. Selbst gegenüber der 3-fachen Standardabweichung der interikosahedralen B_p-B_p-Bindung von 1.6688(2) Å im IAM bzw. 1.66879(14) Å im HCM liegen diese *core asphericity shifts* an der Signifikanzgrenze des Experiments. Es ist aber davon auszugehen, dass sich die Standardabweichungen im Experiment beim Übergang HCM⟶EHCM noch geringfügig reduzieren, genau wie es oben beim Übergang IAM⟶HCM der Fall ist. Darauf wird in Kapitel 6.4.3 nochmals genauer eingegangen.

Eine gemeinsame Verfeinerung von Atomposition und *core*-Dipolbeiträgen führt selbst bei theoretischen Strukturfaktoren zu einem Korrelationskoeffizienten von 99.9 % und es kann somit in Übereinstimmung mit den Aussagen von Hirshfeld *et al.* davon ausgegangen werden,

dass eine gemeinsame Verfeinerung im Experiment nicht möglich sein wird [97]. Höhere Auflösungen reduzieren die Korrelation etwas (94.5 % bei $\sin(\theta)/\lambda \leq 3.2$ Å^{-1}), solche Auflösungen sind jedoch nur an Synchrotronanlagen erreichbar, denn die maximale Auflösung von typischen kurzwelligen Laborstrahlungsquellen wie beispielsweise Ag-K_α Strahlung (1.783 Å^{-1}) ist deutlich kleiner.

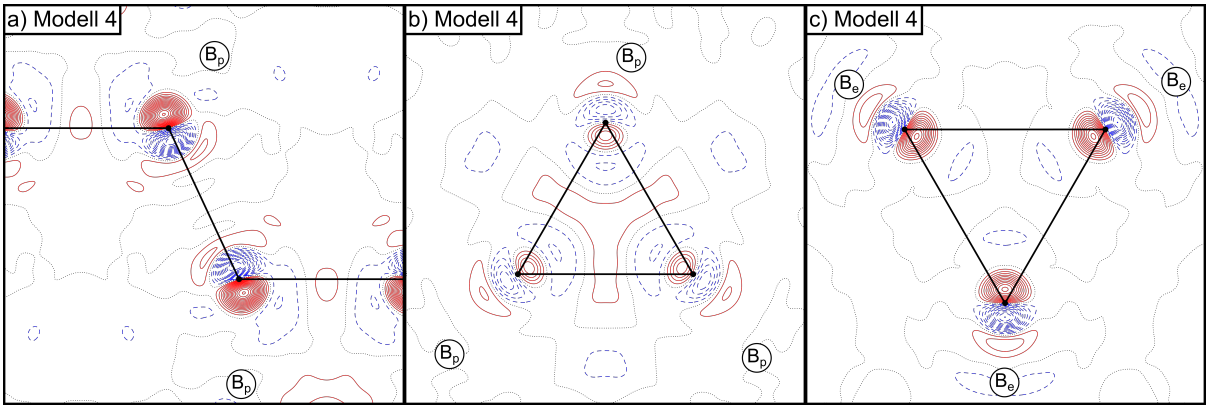


Abbildung 6.21: RED-Karten von Modell 4 in der Ebene a) der interikosahedralen (2Z,2e)-B_p-B_p-Bindung, b) der B_p-B_p-B_p-Ebene und c) der Ebene der (3Z,2e)-B_e-B_e-B_e-Bindung von α-Bor bei $\sin(\theta)/\lambda \leq 1.6$ Å^{-1}. Positive (rot) und negative (blau) Dichtekonturen sind in 0.01 eÅ^{-3} Schritten gezeigt, der Nulldurchgang mit schwarz gepunkteten Linien dargestellt.

Während die Verfeinerung des *core*-Dipols bei den B_p-Atomen unkompliziert ist, so gibt es im Falle der MM-Verfeinerungen des B_e-Atoms Probleme. Gibt man nach der initialen Verfeinerung des *core*-Dipols κ_c' frei (vorher auf Wert 1.0 festgehalten), so konvergiert das Modell mit κ_c' = 0.57, d.h. die radialen Maxima dieser Deformationsdichtebeiträge sind in den Bereich nahe der Valenzschale expandiert und die charakteristischen, dipolartigen RED-Beiträge kommen wieder zum Vorschein. Es bietet sich daher für das B_e-Atom an auf einen double-ζ-Ansatz der Valenzdeformationsdichte überzugehen. Ein solcher Ansatz wurde bereits von Volkov und Coppens vorgeschlagen [368]. Im Rahmen dieser Arbeit wird dies dann erstmals mit der Verfeinerung von Parametern der *core*-Schale verknüpft.

Deshalb wird in Modell 4 die Verfeinerung des *core*-Dipols zunächst nur vorbereitet, indem für die B_e-Atome ein weiteres Pseudoatom eingeführt wird, welches genau die Deformationen in diesem Bereich (Valenz2 in Tabelle 6.11) beschreiben soll. Konkret werden Multipolfunktionen mit $1 \leq l \leq 3$ verwendet und um die Korrelationen mit den Multipolfunktionen der Valenzschale aufzuheben, wurden die n_l-Koeffizienten von (2,2,3) auf (3,3,4) erhöht. Der *single*-ζ Wert entspricht dabei dem Standardwert der 1*s*-Schale. Der R_1-Wert reduziert sich daraufhin von 0.27 % auf 0.22 % und in den RED-Karten in Abbildung 6.21 sind nun auch für B_e-Atome lediglich dipolartige Residuen sichtbar. κ_{v2}' konvergiert nun zu 0.47. Der asphärische Deformationsanteil dieses Pseudoatoms ist in Abbildung 6.22a gezeigt.

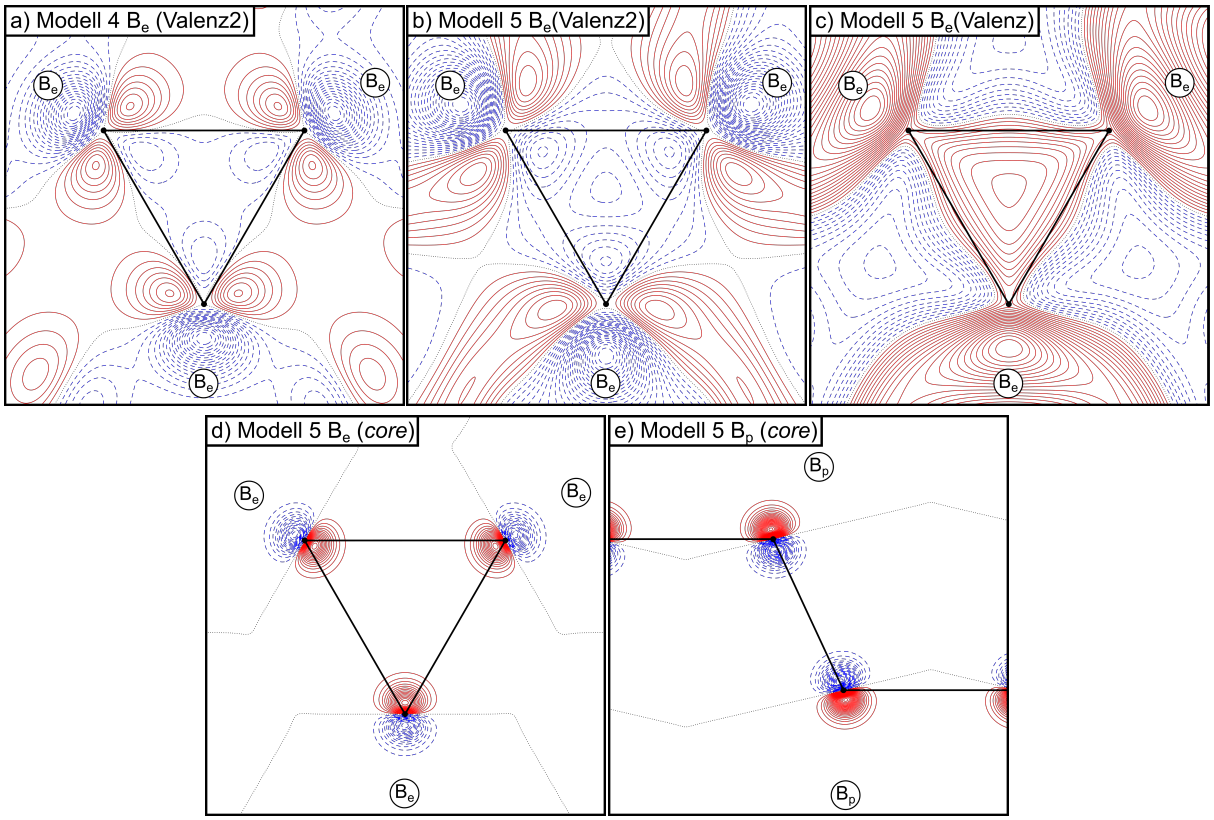


Abbildung 6.22: Statische Deformations-ED-Karten individueller d_{lm}-Beiträge zum MM. Deformation des Valenz2 Pseudoatoms von B_e-Atom in Modell 4 (a) und Modell 5 (b), des Valenz-Pseudoatoms von B_e-Atomen in Modell 5 (c) und die dipolaren Deformationen im *core*-Bereich von B_e- (d) und B_p-Atomen (e) in Modell 5. Positive (rot) und negative (blau) Dichtekonturen sind in 0.01 eÅ^{-3} Schritten gezeigt, der Nulldurchgang mit schwarz gepunkteten Linien dargestellt.

$$\begin{aligned}\rho_{\mathrm{at}}(\mathbf{r}) = {} & P_{\mathrm{c}}\kappa_{\mathrm{c}}^3\rho_{\mathrm{c}}(\kappa_{\mathrm{c}},r) + (\kappa_{\mathrm{c}}')^3 R_1(\kappa_{\mathrm{c}}',r)\sum_{m=-1}^{1} P_{\mathrm{c},1m}d_{1m}(\theta,\phi) \\ & + P_{\mathrm{v}}\kappa_{\mathrm{v}}^3\rho_{\mathrm{v}}(\kappa_{\mathrm{v}},r) + \sum_{l=0}^{l_{\max}}(\kappa_{\mathrm{v},l}')^3 R_l(\kappa_{\mathrm{v},l}',r)\sum_{m=-l}^{l} P_{\mathrm{v},lm}d_{lm}(\theta,\phi) \\ & + \left(\sum_{l=0}^{l_{\max}}(\kappa_{\mathrm{v2},l}')^3 R_l(\kappa_{\mathrm{v2},l}',r)\sum_{m=-l}^{l} P_{\mathrm{v2},lm}d_{lm}(\theta,\phi)\right)\end{aligned} \tag{6.1}$$

In Modell 5 werden schließlich für beide Boratome neben der Valenzdeformationsdichte (ein bzw. zwei Pseudoatome für B_p- respektive B_e-Atome) auch *core*-Dipolfunktionen eingeführt, die sowohl den R_1-Wert nochmal signifikant auf 0.09 %, als auch die RED von +0.162/−0.141 eÅ^{-3} in Modell 4 auf +0.027/−0.038 eÅ^{-3} in Modell 5 senken, siehe Abbildung 6.23. Gleichung (6.1) zeigt die explizite Form des EHCM (Modell 5), wobei der letzte Term nur für B_e-Atome gilt. κ_{v2}' konvergiert nun zu 0.348 und expandiert damit noch etwas mehr, da der Einfluss durch den nicht-verfeinerten *core*-Dipol nun verschwunden ist. Der Korrelationskoeffizient

zwischen P_v und P_{00} reduziert sich in Modell 5 weiter zu 92.5 %, was die Chancen auf die experimentelle Anwendung des Modells erhöht. Durch das Valenz2-Pseudoatom werden allerdings weitere Korrelationen zwischen dieser Schale und der Valenzschale erzeugt. Korrelationen über 90 % ergeben sich für die Parameter P_{11-} (98.5 %), P_{20} (95.3 %), P_{22-} (92.1 %) und P_{31-} (90.0 %). Bei genauerer Betrachtung der Werte dieser Parameter stellt man fest, dass sich diese im Vorzeichen unterscheiden. Dies ist auch an den Deformationsbeiträgen in Abbildung 6.22b,c gut sichtbar. Trotzdem ergibt sich im Zentrum des B_e-B_e-B_e-Dreiecks ein positiver Deformationsbeitrag von 0.113 eÅ^{-3} für das Pseudoatom der Valenzschale, während das Valenz2-Pseudoatom davon nur 0.017 eÅ^{-3} wieder abzieht, d.h. der Hauptteil der chemischen Bindungen wird nach wie vor durch das Valenz-Pseudoatom beschrieben. Die QTAIM-Ladung des B_p-Atoms ergibt sich in sehr guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus der DFT-Rechnung (+0.082 e) zu +0.07 e. Die Deformationsbeiträge der *core*-Dipole von B_p- und B_e-Atomen sind in Abbildung 6.22d,e dargestellt, wobei B_p-Atome einen leicht stärkeren Beitrag (±0.22 eÅ^{-3}) zeigen als B_e-Atome (±0.16 eÅ^{-3}). Ersterer (B_p) zeigt zudem noch eine leichte Verkippung bezüglich der B_p-B_p-Verbindungslinie.

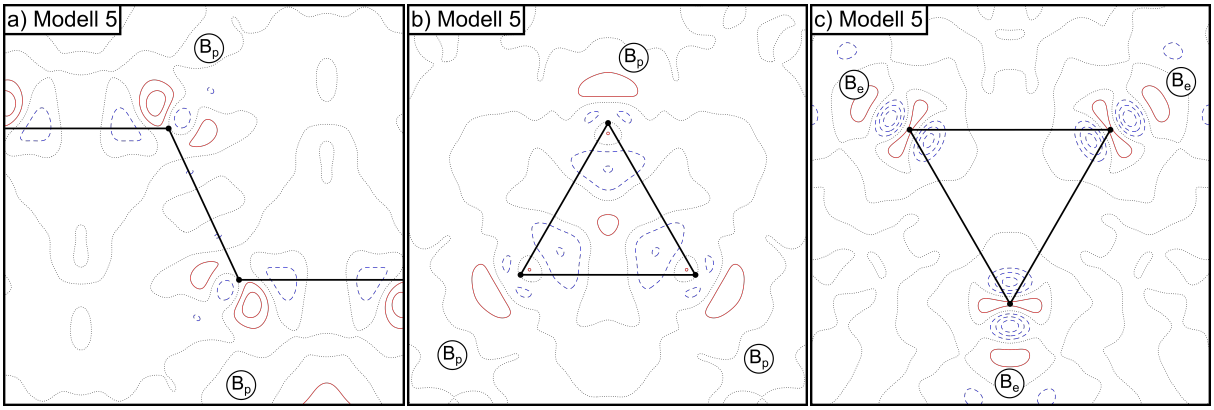


Abbildung 6.23: RED-Karten von Modell 5 in der Ebene a) der interikosahedralen (2Z,2e)-B_p-B_p-Bindung, b) der B_p-B_p-B_p-Ebene und c) der Ebene der (3Z,2e)-B_e-B_e-B_e-Bindung von α-Bor bei $\sin(\theta)/\lambda \leq 1.6$ Å^{-1}. Positive (rot) und negative (blau) Dichtekonturen sind in 0.01 eÅ^{-3} Schritten gezeigt, der Nulldurchgang ist mit schwarz gepunkteten Linien dargestellt.

Bei genauerer Betrachtung der Radialfunktionen der B_e-Atome in Abbildung 6.24 zeigt sich, dass das Maximum des Valenz2-Pseudoatoms nur unmittelbar unterhalb des Pseudoatoms der Valenzschale liegt, aber durch den höheren n_l-Wert von 3 stärker lokalisiert ist und im Abstand von 0.6 – 2.0 Å deutliche Unterschiede erkennbar sind. Die $\zeta{\cdot}\kappa'$-Werte sind 9.35 a.u.$^{-1}$ (*core*), 3.28 a.u.$^{-1}$ (Valenz2) und 2.02 a.u.$^{-1}$ (Valenz) für B_e-Atome, und 10.10 a.u.$^{-1}$ (*core*) und 2.46 a.u.$^{-1}$ (Valenz) für B_p-Atome. Die entsprechenden radialen Maxima liegen bei 0.113 Å (*core*), 0.484 Å (Valenz2) und 0.523 Å (Valenz) für B_e-Atome, und bei 0.100 Å (*core*) und 0.430 Å (Valenz) für B_p-Atome.

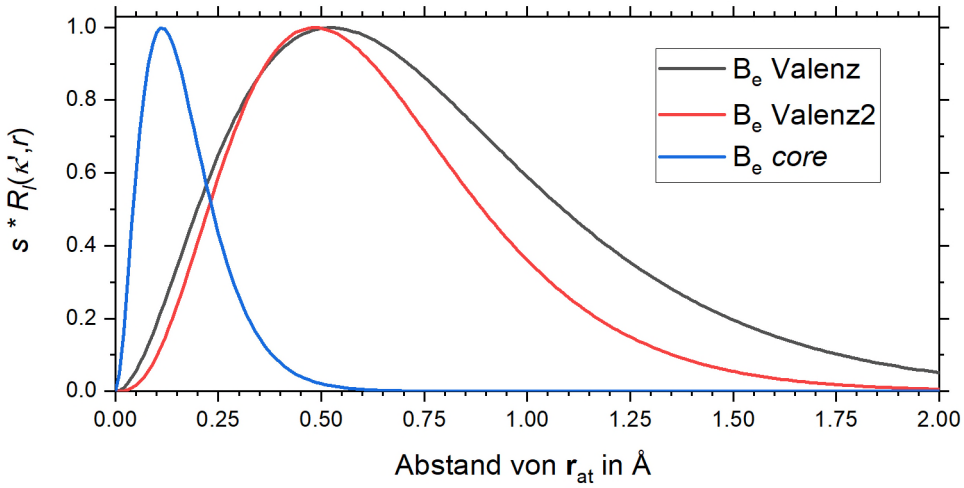


Abbildung 6.24: Single-ζ Radialfunktionen der B_e-Pseudoatome. Das Maximum ist auf den Wert 1.0 a.u. skaliert. Parameter: Valenz-Pseudoatom (ζ = 2.464 a.u.$^{-1}$, n_l = 2, κ_v' = 0.821, s = 5.352), Valenz2-Pseudoatom (ζ = 9.414 a.u.$^{-1}$, n_l = 3, κ_{v2}' = 0.348, s = 2.531) und *core*-Pseudoatom (ζ = 9.414 a.u.$^{-1}$, n_l = 2, κ_c' = 0.993, s = 0.0543).

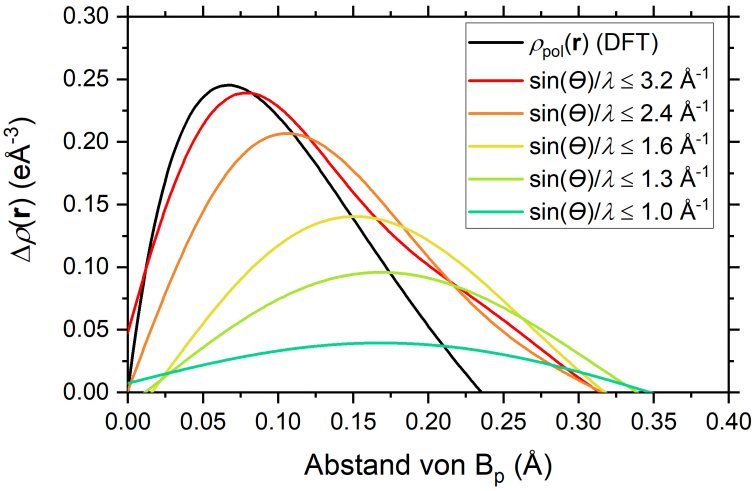


Abbildung 6.25: Auflösungsabhängigkeit der RED um B_p-Atome von Modell 3 entlang der Verlängerung des Verbindungsvektors einer interikosahedralen B_p-B_p-Bindung. Als Referenz dient hier der entsprechende Dipolbeitrag $\rho_{pol}(\mathbf{r})$, der aus $\rho_{tot}(\mathbf{r})$ der DFT-Rechnung extrahiert wurde.

Um Ungenauigkeiten oder Rundungsfehler der fraktionellen Koordinaten als Ursache für das Auftreten der Dipolbeiträge im *core*-Bereich der Boratome auszuschließen wurde $\rho_{pol}(\mathbf{r})$ für B_p-Atome exemplarisch aus den Ergebnissen der DFT-Rechnung mit Gleichung (2.38) auf Seite 27 berechnet. Weiterhin wurden Profile der RED der B_p-Atome von Modell 3 in Abhängigkeit der Auflösung berechnet, siehe Abbildung 6.25. Ausgehend von der Auflösung $\sin(\theta)/\lambda \leq 1.0$ Å^{-1} nimmt die Intensität des Maximums mit zunehmender Auflösung zu und schiebt sich immer näher an die Atomposition heran. Insgesamt nähert sich die Signatur des Dipolsbeitrags in den Differenzfourierkarten immer weiter an $\rho_{pol}(\mathbf{r})$ an und bei $\sin(\theta)/\lambda \leq 3.2$ Å^{-1} hat $\Delta\rho(\mathbf{r})$ fast das Niveau von $\rho_{pol}(\mathbf{r})$ erreicht. Mit einer Auflösung von

$\sin(\theta)/\lambda \leq 1.6$ Å^{-1} sind zudem bereits über 50 % der erwarteten maximalen Differenzelektronendichtebeiträge von $\rho_{pol}(\mathbf{r})$ experimentell beobachtbar.

Wie oben gezeigt kommt es zu *core asphericity shifts*, wenn die scharfen Dipolbeiträge im MM nicht berücksichtigt und stattdessen die Atompositionen verfeinert werden. Da die Signaturen dieser Dipolbeiträge in der RED von der Auflösung abhängen ist auch von einer starken Auflösungsabhängigkeit der *core asphericity shifts* auszugehen. Daher wurden die statischen Strukturfaktoren im Beriech 0.7 Å$^{-1} \leq \sin(\theta)/\lambda \leq 6$ Å^{-1} mit Modell 1a verfeinert und die intraikosahedralen (*exo*-) Bindungslängen der (2Z,2e)-B_p-B_p-und (3Z,2e)-B_e-B_e-B_e-Bindungen bzw. extrahiert. Unterhalb von $\sin(\theta)/\lambda \leq 0.7$ Å^{-1} wird die Anzahl der verfeinerten Parameter größer als die Anzahl der unabhängigen Reflexe, weshalb noch kleinere Auflösungen nicht untersucht wurden.

Definiert man die Richtung des Dipols so, dass er von Bereichen mit kleinerem $\rho(\mathbf{r})$ zu Bereichen mit größerem $\rho(\mathbf{r})$ zeigt (bei gleichem Abstand zum Atom), dann zeigt dieser Dipol für B_p-Atome von der *exo*-B_p-B_p-Bindung weg und für B_e-Atome zur Bindung bzw. zum Zentrum der (3Z,2e)-Bindung hin. Dies erklärt, warum es für die Bindungslängenfehler durch die *core asphericity shifts* bei hohen Auflösungen unterschiedliche Vorzeichen für die Fehler der B_p-B_p- bzw. B_e-B_e-Abstände gibt, siehe Abbildung 6.26. Ein positives Vorzeichen deutet hier an, dass die Bindungslänge zu lang ist und bei einem negativen Vorzeichen des Bindungsfehlers ist die Bindungslänge zu kurz. Gemäß den Untersuchungen von Hirshfeld und Rzotkiewicz für diatomare Moleküle kann man daher auch von einer *forward polarization* für B_e-Atome und einer *backward polarization* für B_p-Atome sprechen und es bauen sich elektromagnetische Felder auf, die eine Kraft auf den Atomkern erzeugen [93]. Entsprechend der Hellman-Feynman-Bedingung verschwindet das elektromagnetische Feld an den Atompositionen im stationären Zustand [97]. Das E-Feld, das durch $\rho(\mathbf{r})$ außerhalb des *core*-Bereichs erzeugt wird muss demnach das Feld durch die *core*-Polarisation an $\mathbf{r}_{at}$ genau kompensieren.

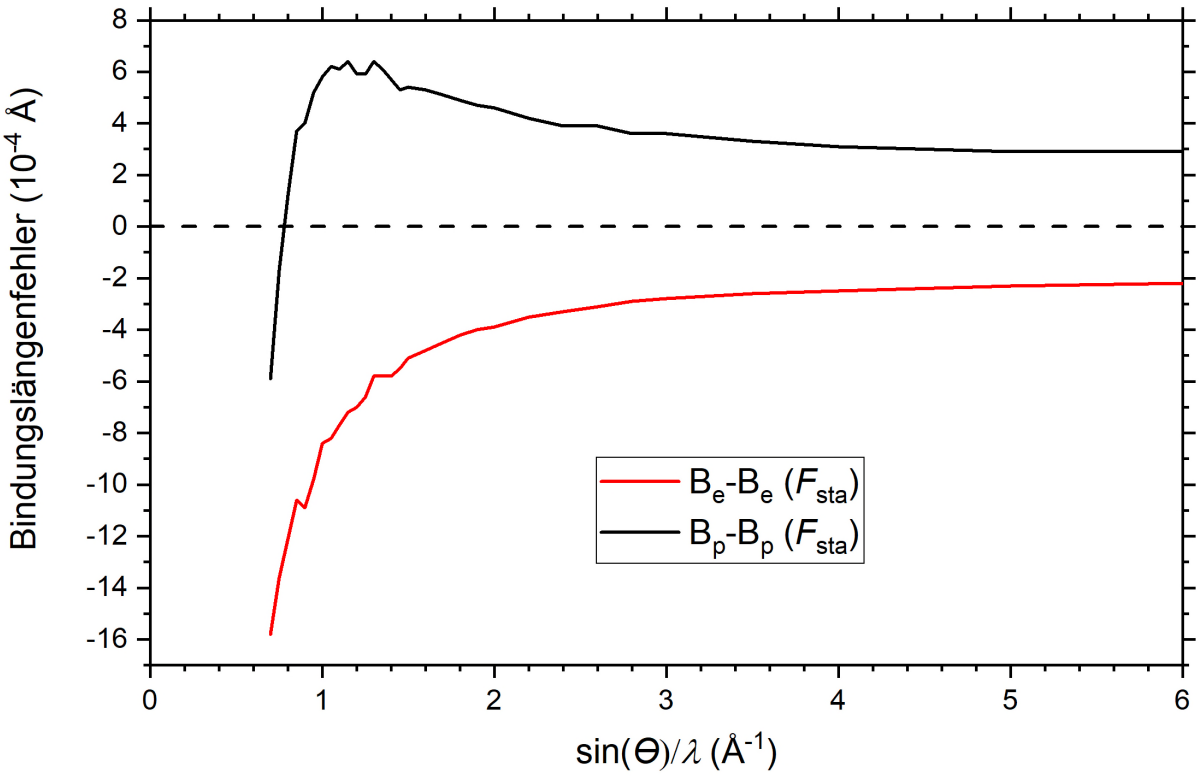


Abbildung 6.26: Bindungslängenfehler der *exo*-B_p-B_p- bzw. *exo*-B_e-B_e-Bindung bei einer Verfeinerung eines HCM (Modell 1a) gegen statische Strukturfaktoren in Abhängigkeit der Auflösung. Die Nulllinie des Bindungslängenfehlers ist zur Orientierung als horizontal gestrichene Linie eingezeichnet.

Bei der maximalen Auflösung von $\sin(\theta)/\lambda = 6$ Å^{-1} liegt der Bindungslängenfehler bei etwa bei −0.0002 Å für B_e-Atome bzw. +0.0003 Å für B_p-Atome und kann als nahezu auskonvergiert betrachtet werden. Mit der Reduktion der Auflösung nehmen die Bindungslängenfehler für beide unabhängigen Atome vom Betrag zu. Der Bindungslängenfehler für den B_p-B_p-Abstand hat bei etwa $\sin(\theta)/\lambda = 1.1 - 1.2$ Å^{-1} ein Maximum von +0.0006 Å und wird bei noch kleineren Auflösungen schließlich negativ. Offensichtlich gibt es hier eine optimale Auflösung von ca. $\sin(\theta)/\lambda = 0.78$ Å^{-1}, bei der der Bindungslängenfehler der B_p-Atome verschwindet. Der Bindungslängenfehler für den B_e-B_e-Abstand ist jedoch stets negativ. Unstetigkeiten der Kurven sind durch Abschnitteffekte der Fourier-Entwicklung von $\rho(\mathbf{r})$ bei den Verfeinerungen zu begründen. Als Grund für die großen Änderungen des Bindungslängenfehlers zu niedrigen Auflösungen wird angenommen, dass andere Defizite in der Beschreibung der VED bei niedrigen Auflösungen überwiegen.

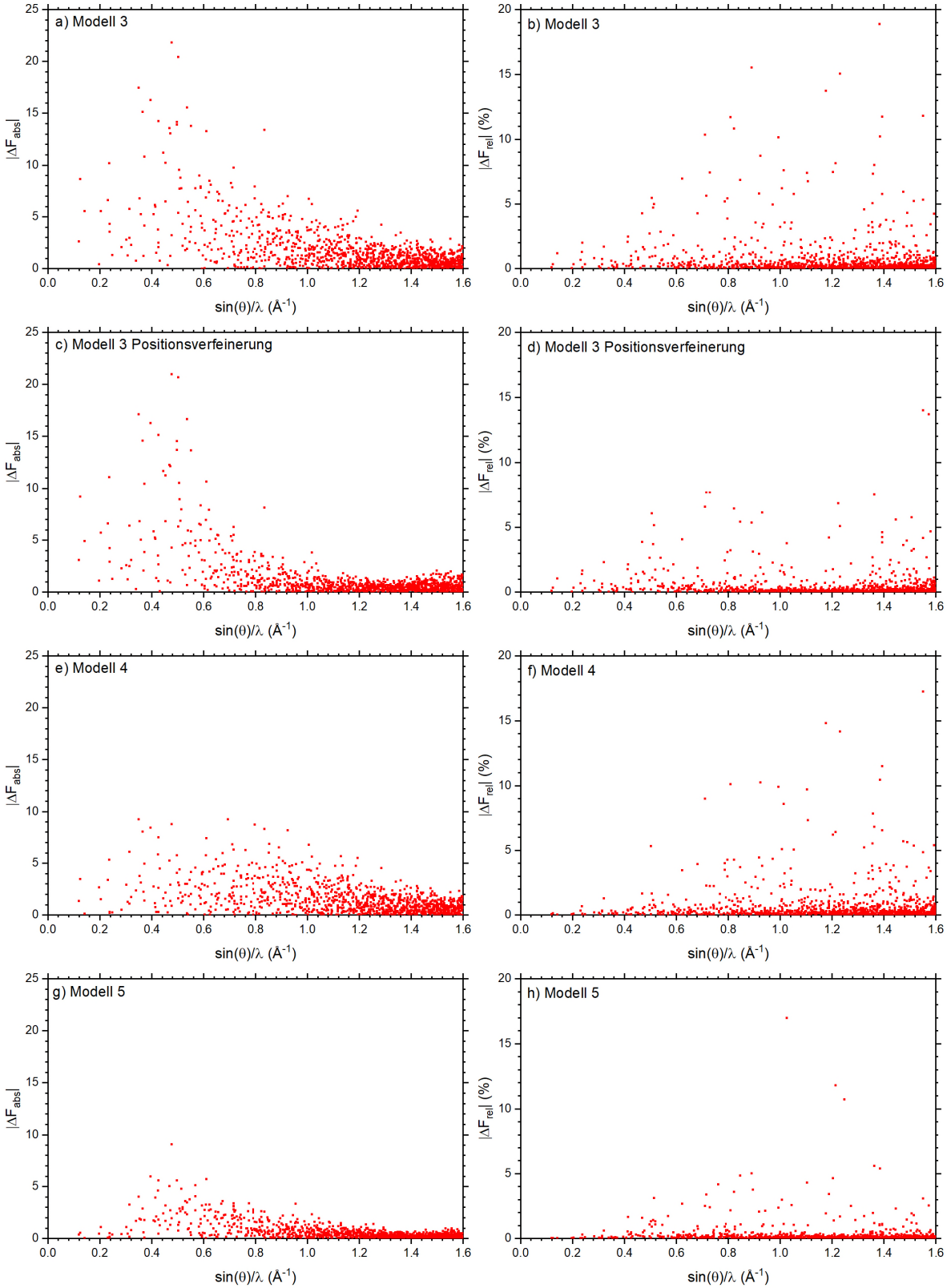


Abbildung 6.27: Auftragungen von $\Delta F_{abs} = |F_{sta} - F_c|$ (a, c, e, g) sowie $\Delta F_{rel} = |F_{sta} - F_c|/F_{sta}$ (b, d, f, h) für Modell 3, Modell 3 mit Positionsverfeinerung, Modell 4 und Modell 5. Abbildungen von ΔF_{abs} zeigen alle Daten, Abbildungen von ΔF_{rel} sind bei 20 % abgeschnitten. Die maximalen Abweichungen sind 159 % in b), 36 % in d), 162 % in f) und 85 % in h). Die absoluten Strukturfaktorwerte beziehen sich auf eine Einheitszelle, $F_{sta,max}$ = 4325.44 (Reflex −3, 3, 12).

Die Abweichungen zwischen den statischen Strukturfaktoren F_{sta} und den Strukturfaktoren der Multipolmodelle (F_c) sind in Abbildung 6.27 sowohl auf absoluter also auch relativer Skala (ΔF_{abs} bzw. ΔF_{rel}) gezeigt. Generell ist in diesen Abbildungen zu beobachten, dass hohe Abweichungen bei ΔF_{abs} mit zunehmender Auflösung abnehmen, während hohe Abweichungen in ΔF_{rel} mit zunehmender Auflösung zunehmen. Der Trend von ΔF_{abs} ergibt sich aus der Tatsache, dass auch F_{sta} mit zunehmender Auflösung abnimmt, wohingegen der Trend von ΔF_{rel} zumindest in Modell 3 auf die noch nicht verfeinerte dipolare *core*-Polarisation zurückzuführen ist, siehe Abbildung 6.27a,b. Die Mittelwerte von ΔF_{rel} in Tabelle 6.14 sind für $\sin(\theta)/\lambda \geq 1.0$ Å^{-1} trotzdem kleiner als für $\sin(\theta)/\lambda < 1.0$ Å^{-1}, da die überwiegende Mehrheit der Reflexe von Modell 3 bereits 1 % oder besser mit F_{sta} übereinstimmt.

Tabelle 6.14: Mittelwerte von $\Delta F = |F_o - F_c|$ für Modell 3, Modell 3 mit Positionsverfeinerung, Modell 4 und Modell 5. Die Mittelwerte sind zusätzlich in drei Auflösungsbereiche unterteilt: von 1157 Reflexen liegen 75 bei $\sin(\theta)/\lambda \leq 0.6$ Å^{-1}, 855 bei $\sin(\theta)/\lambda \geq 1.0$ Å^{-1} und 227 dazwischen.

Modell	Typ	Mittelwerte			
		Alle Daten	$\sin(\theta)/\lambda \leq 0.6$ Å^{-1}	0.6 Å$^{-1} < \sin(\theta)/\lambda < 1.0$ Å^{-1}	$\sin(\theta)/\lambda \geq 1.0$ Å^{-1}
Modell 3	ΔF_{abs}	1.736	6.332	2.724	1.071
	ΔF_{rel} (%)	1.234	1.370	1.737	1.088
Modell 3 +Pos	ΔF_{abs}	1.122	6.244	1.587	0.549
	ΔF_{rel} (%)	0.582	1.347	0.817	0.452
Modell 4	ΔF_{abs}	1.436	2.754	2.377	1.070
	ΔF_{rel} (%)	1.164	0.400	1.523	1.136
Modell 5	ΔF_{abs}	0.591	2.007	1.117	0.328
	ΔF_{rel} (%)	0.394	0.348	0.604	0.369

Bei der Verfeinerung der Atompositionen in Modell 3 reduzieren sich die Mittelwerte von ΔF_{abs} bzw. ΔF_{rel} deutlich, vor allem aber im Bereich $\sin(\theta)/\lambda \geq 0.6$ Å^{-1}, vergleiche auch Abbildung 6.27c,d. An ΔF_{abs} für $\sin(\theta)/\lambda < 0.6$ Å^{-1} sind dagegen kaum Unterschiede zu erkennen – eine minimale Verschiebung der Atompositionen bedingt keine signifikanten Änderungen der VED und kompensiert hauptsächlich die Beiträge des *core*-Dipols im Hochwinkelbereich. In Modell 4 wird vor allem die Beschreibung der Valenzbereiche durch das zusätzliche Valenz2-Pseudoatom verbessert. In Bezug auf Modell 3 ergeben sich hier hauptsächlich Verbesserungen für $\sin(\theta)/\lambda < 0.6$ Å^{-1} und keine Änderungen für $\sin(\theta)/\lambda \geq 1.0$ Å^{-1}, siehe Tabelle 6.14. Im mittleren Auflösungsbereich sind dagegen nur kleine Fortschritte zu

beobachten. Mit Modell 5 ist schließlich ein Modell gefunden, dass in allen Auflösungsbereichen weitere Verbesserungen bringt. Im Hochauflösungsbereich $\sin(\theta)/\lambda \geq 1.0$ Å^{-1} können ΔF_{abs} bzw. ΔF_{rel} durch die Beschreibung der dipolaren *core*-Polarisation etwa um den Faktor 3 reduziert werden – die reine Positionsverfeinerung in Modell 3 schafft hier nur einen Faktor 2. Im mittleren Auflösungsbereich zeigen sich ebenfalls die mit Abstand niedrigsten relativen bzw. absoluten Mittelwerte. Im unteren Auflösungsbereich ergeben sich vermutlich durch die weitere Relaxation des Valenz2-Pseudoatoms für B_e-Atome ebenfalls noch leichte Verbesserungen gegenüber Modell 4.

Insgesamt konnte im Rahmen der Verfeinerungen von F_{sta} also mit Modell 5 ein EHCM gefunden werden, welches *core asphericity shifts* und systematische Fehler der Temperaturfaktoren vermeidet und somit $\rho(\mathbf{r})$ von α-Bor präziser beschreibt als ein HCM. Im nächsten Kapitel soll dieses Modell deshalb auf experimentelle Strukturfaktoren angewandt werden.

6.4.3 EHCM-Verfeinerung und Bestimmung des *core asphericity shifts*

Nun werden die Modelle 2 − 5 auf den experimentellen Datensatz von α-Bor angewandt. Im Gegensatz zu den Modellen mit theoretischen Strukturfaktoren werden bei experimentellen Strukturfaktoren immer anisotrope Temperaturfaktoren verfeinert. Deshalb sind alle Modelle in Tabelle 6.15 mit dem Suffix „b“ versehen. Eine detaillierte Auflistung aller Modellparameter der nun folgenden Modelle ist im Anhang Kapitel 9.5 gegeben.

Tabelle 6.15: Kristallographischer *R*-Werte, RED-Maxima, Skalierungsfaktor *s* und Extinktionsparameter ρ_{iso} für die verschiedenen experimentellen Multipolmodelle.

Modell	R_1	wR_1 (%)	$\Delta\rho_{max,min}$ in eÅ^{-3}	*s*	ρ_{iso}
Modell 1b	1.09	1.34	+0.18/−0.14	2.392(4)	1.3(2)
Modell 2b	0.97	1.27	+0.18/−0.13	2.431(5)	1.9(3)
Modell 3b	0.97	1.27	+0.18/−0.13	2.423(5)	1.9(2)
Modell 4b	0.90	1.21	+0.19/−0.12	2.429(5)	2.2(2)
Modell 5b	0.90	1.21	+0.19/−0.12	2.430(4)	2.3(2)

Zunächst muss man sich bewusst machen, dass bereits in Modell 1b die Atomkoordinaten verfeinert sind und die Bindungslängen durch den *core asphericity shift* aufgrund der dipolaren *core*-Polarisation bereits mit Fehler behaftet sind. Entsprechend wird sich auch bei korrekter Beschreibung der dipolaren *core*-Polarisation in den Folgemodellen keine signifikante Änderung der Minima/Maxima in $\Delta\rho(\mathbf{r})$ ergeben, da sich diese Extrema nicht in der Nähe des *core*-Bereichs befinden. Abbildung 8.12 in Kapitel 8.9 zeigt exemplarisch die RED-Karte von Modell 5b, wobei sich kaum Unterschiede zu den RED-Karten der übrigen Modelle ergeben.

Mit Einführung des P_{00}-Parameters in Modell 2b sinkt R_1 deutlich von 1.09 % auf 0.97 %. Die verfeinerten P_{00}-Werte betragen 1.7(3) [1.26] für B_p- und 2.3(3) [1.21] für B_e-Atome und liegen damit deutlich über den in eckigen Klammers spezifizierten Werte der Verfeinerung der statischen Strukturfaktoren mit Modell 2. Der Korrelationskoeffizient von 98.8 % zwischen P_{00} und P_v liefert jedoch eine mögliche Erklärung sowohl für die Abweichung als auch die hohen Unsicherheiten. Gleichzeitig steigt der isotrope Parameter der Extinktion ρ_{iso} von 1.3(2) auf 1.9(3) deutlich aber innerhalb der 3-fachen Standardabweichung noch insignifikant an, siehe Tabelle 6.15. Die maximale Reduzierung des Strukturfaktors durch Extinktion beträgt damit 5.3 % für die stärksten Reflexe (z.B. 0 2 1). Die Korrelation zwischen den Parametern P_{00} und ρ_{iso} ist jedoch kleiner als 30 %. Die höchste Korrelation von ρ_{iso} besteht mit dem Skalierungsfaktor *s* (67 %), der von 2.392(4) auf 2.431(5) ansteigt.

Tabelle 6.16: CP-Liste der Topologie der ED von α-Bor. Die Symmetrieoperationen a−f sind Tabelle 6.8 zu entnehmen.

CP	Modell	Rang	*m*	$\rho(\mathbf{r}_c)$ (eÅ^{-3})	$L(\mathbf{r}_c)$ (eÅ^{-3})	ε	Beschreibung
	Model 2b			1.040	8.816	0.02	
3	Model 5b	(3,−1)	3	{1.075}	{9.063}	{0.03}	B_p^a-B_p^b (*exo*)
	DFT			[1.080]	[9.211]	[0.00]	
	Model 2b			0.829	2.891	6.13	
4	Model 5b	(3,−1)	6	{0.809}	{2.843}	{5.86}	B_p^a-B_p^c (*endo*)
	DFT			[0.823]	[3.008]	[4.03]	
	Model 2b			0.790	2.894	3.15	
5	Model 5b	(3,−1)	6	{0.803}	{3.061}	{4.52}	B_e^a-B_e^d (*endo*)
	DFT			[0.796]	[2.873]	[2.70]	
	Model 2b			0.749	2.540	5.77	
6	Model 5b	(3,−1)	6	{0.774}	{2.810}	{7.16}	B_p^a-B_e^e (*endo*)
	DFT			[0.768]	[2.604]	[3.45]	
	Model 2b			0.741	1.903	5.57	
7	Model 5b	(3,−1)	12	{0.774}	{2.604}	{8.78}	B_p^a-B_e^a (*endo*)
	DFT			[0.764]	[2.390]	[3.93]	
	Model 2b			0.534	1.361	3.53	
8	Model 5b	(3,−1)	6	{0.554}	{1.618}	{9.72}	B_e^a-B_e^f (*exo*)
	DFT			[0.541]	[1.429]	[3.58]	
	Model 2b			0.824	2.430		
9	Model 5b	(3,1)	2	{0.800}	2.197}	-	B_p^a-B_p^c-B_p^h
	DFT			[0.807]	[2.146]		
	Model 2b			0.720	0.914		
10	Model 5b	(3,1)	6	{0.759}	{1.757}	-	B_p^a-B_p^h-B_e^a
	DFT			[0.732]	[1.143]		
	Model 2b			0.722	1.312		
11	Model 5b	(3,1)	12	{0.754}	{1.880}	-	B_p^a-B_e^a-B_e^e
	DFT			[0.728]	[1.186]		
	Model 2b			0.530	1.101		
12	Model 5b	(3,1)	2	{0.554}	{1.562}	-	B_e^a-B_e^f-B_e^g
	DFT			[0.536]	[1.172]		
	Model 2b			0.297	−1.762		
13	Model 5b	(3,1)	3	{0.276}	{−1.727}	-	B_e^a-B_e^d-B_e^f-B_e^i
	DFT			[0.259]	[−1.879]		
	Model 2b			0.113	−1.070		
14	Model 5b	(3,1)	6	{0.097}	{−1.139}	-	B_{12}-Tetraeder Seitenflächen
	DFT			[0.088]	[−1.051]		
	Model 2b			0.095	−2.580		
15	Model 5b	(3,3)	1	{0.085}	{−2.970}	-	B_{12}-Ikosaederzentrum
	DFT			[0.116]	[−2.048]		
	Model 2b			0.067	−0.925		
16	Model 5b	(3,3)	2	{0.061}	{−0.970}	-	B_{12}-Tetraederlücke
	DFT			[0.059]	[−0.829]		
	Model 2b			0.034	−0.342		
17	Model 5b	(3,3)	1	{0.031}	{−0.290}	-	B_{12}-Oktaederlücke
	DFT			[0.021]	[−0.260]		

Die topologischen Eigenschaften der BCPs von Modell 2b stimmen weiterhin sehr gut mit den Werten der DFT-Rechnung überein, siehe Tabelle 6.16. Die größten Diskrepanzen der $\rho(\mathbf{r}_c)$-Werte zwischen Experiment und Theorie lag in Modell 1b bei CP #4 (0.866 eÅ^{-3} vs. [0.823] eÅ^{-3}) und CP #9 (0.863 eÅ^{-3} *vs.* [0.807] eÅ^{-3}). In Modell 2b liegen diese Werte nun bei 0.829 eÅ^{-3} bzw. 0.824 eÅ^{-3} und damit deutlich näher an den $\rho(\mathbf{r}_c)$-Werten der DFT-Rechnung. Die Krümmung des $\rho(\mathbf{r})$-Profils entlang der B_p-B_p-Bindung (CP #3, Abbildung 6.28) ist nun in Modell 2b deutlich ähnlicher zu den DFT-Ergebnissen als noch in Modell 1b, auch wenn $\rho(\mathbf{r}_c)$ nun etwas niedriger liegt. Auf die Analyse der Topologie von $\rho(\mathbf{r})$ von Modelle 3b und 4b wird nun im Folgenden für verzichtet und erst im finalen Modell 5b wieder detailliert betrachtet.

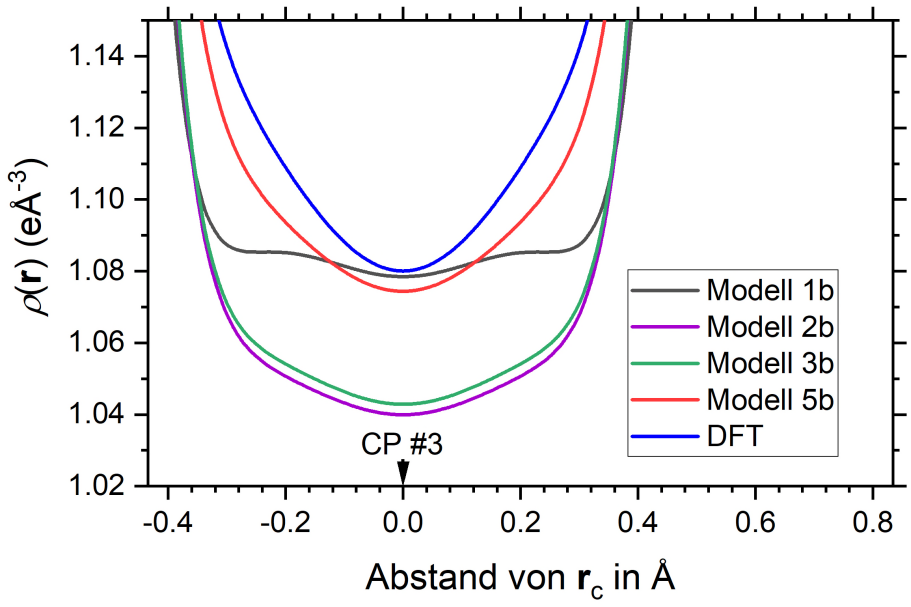


Abbildung 6.28: Experimentelle $\rho(\mathbf{r})$-Profile entlang der interikosahedralen *exo*-B_p-B_p-Bindung (CP #3).

Beim Übergang von Modell 2b (HCM) zu Modell 3b (EHCM) ändern sich R_1 sowie die Maximalwerte der RED nicht signifikant (Tabelle 6.15). Dies ist in Übereinstimmung mit der geringen Deformation der *core*-Schale in den Modellen mit P_{00}-Parameter. Beim experimentellen Modell 3b wurden die zusätzlichen Parameter P_c und κ_c deshalb nicht verfeinert, sondern direkt aus dem theoretischen Modell 3 übernommen. In Modell 4b wird die Deformation der VED der B_e-Atome nun erstmals mit einer double-ζ Basis (2 Pseudoatome) beschrieben und bereits die Übernahme der Modellparameter für das Valenz2-Pseudoatom aus der Theorie (Modell 4) resultiert in einer Reduktion des R_1-Wertes von 0.97 % auf 0.90 % in Modell 4b. Das finale Modell 5b bringt schließlich keine Verbesserungen bzgl. R_1 oder der RED, aber die Übernahme der Parameter zur Beschreibung der dipolaren *core*-Polarisation aus dem theoretischen Modell 5 führt zu einer signifikanten Änderung der Bindungslängen (siehe unten).

Die QTAIM-Ladungen von Modell 2b (+0.21 e für B_p-Atome) von Modell 5b (+0.20 e für B_p-Atome) sind weiterhin etwas größer als auf Basis der DFT-Rechnung erwartet. Wie sich in Tabelle 6.17 anhand der r_1- und r_2-Abstände für Modell 5b erkennen lässt, ist nun der B_e-B_p-

BCP (CP #7) um etwa 0.06 Å hin zu den B_p-Atomen verschoben. Ursprünglich waren die größten Abweichungen der r_1- bzw. r_2-Werte noch beim B_e-B_p-BCP (CP #6), was sich in Modell 2b noch zeigt. Für den intraikosahedralen B_p-B_p-BCP (CP #4) bringt Modell 5b eine deutliche Verbesserung gegenüber Modell 1b (r_1 = 0.933 Å) und Modell 2b (r_1 = 0.916 Å): die Abstände des BCPs zu den Atomen (r_1 = 0.896 Å) ist nun fast in Übereinstimmung mit den Werten aus der DFT-Rechnung (r_1 = 0.890 Å).

Tabelle 6.17: Abstände zwischen BCP und Atom 1 (r_1) bzw. Atom 2 (r_2). λ_3 ist die Krümmung von $\rho(\mathbf{r})$ entlang des BPs bei $\mathbf{r}_c$.

CP	Atom 1	Atom 2	Modell	r_1 in Å	r_2 in Å	$\lambda_3(\mathbf{r}_c)$ in eÅ^{-5}
			Modell 2b	0.834	0.834	0.72
3	B_p	B_p	Modell 5b	0.834	0.834	1.18
			DFT	0.834	0.834	1.69
			Modell 2b	0.916	0.916	1.03
4	B_p	B_p	Modell 5b	0.896	0.896	1.00
			DFT	0.890	0.890	1.33
			Modell 2b	0.891	0.891	1.14
5	B_e	B_e	Modell 5b	0.891	0.891	0.98
			DFT	0.891	0.891	1.57
			Modell 2b	0.996	0.803	1.07
6	B_e	B_p	Modell 5b	0.964	0.835	0.85
			DFT	0.952	0.847	1.45
			Modell 2b	0.964	0.843	1.30
7	B_e	B_p	Modell 5b	1.011	0.798	0.77
			DFT	0.950	0.856	1.50
			Modell 2b	1.062	1.062	1.17
8	B_e	B_e	Modell 5b	1.109	1.109	0.47
			DFT	1.062	1.062	1.18

Insgesamt stimmen die topologischen Eigenschaften der BCPs in Modell 5b gegenüber Modell 2b etwas besser mit der DFT-Rechnung überein, siehe Tabelle 6.16. Dies gilt insbesondere für den stärksten BCP (CP #3) und dessen Profil in Abbildung 6.28, welches nun sehr dem Profil der DFT-Rechnung gleicht. Dies zeigt auch die Krümmung λ_3 dieser Bindung, die von λ_3 = 0.69 eÅ^{-5} in Modell 1b und λ_3 = 0.72 eÅ^{-5} in Modell 2b auf λ_3 = 1.18 eÅ^{-5} in Modell 5b angestiegen ist (Tabelle 6.17). Mit Ausnahme von CP #4 nehmen jedoch die Elliptizitätswerte aller BCPs zu (Tabelle 6.16). Die λ_3-Werte nehmen hingegen mit Ausnahme von CP #3 eher ab, siehe Tabelle 6.17, d.h. innerhalb der Ikosaeder und in der (3Z,2e)-Bindung erscheint $\rho(\mathbf{r})$ also in Modell 5b gegenüber $\rho_{DFT}(\mathbf{r})$ stärker delokalisiert. Die genaue Ursache für diesen Umstand konnte im Rahmen dieser Arbeit aber nicht ermittelt werden. Bei den Verfeinerungen gegen statische Strukturfaktoren konnte mit Ausnahme von CP #4 in der Tat derselbe Trend für die λ_3-Werte der BCPs beobachtet werden, allerdings nähern sich hier die Werte eher den Ergebnissen der DFT-Rechnung an, siehe Anhang Kapitel 9.6 Tabelle 9.28. Nichtsdestotrotz stehen die Ergebnisse der experimentellen QTAIM-Analyse insgesamt in vollem Einklang mit der DFT-Rechnung. Ein Vergleich der experimentellen $L(\mathbf{r})$-Karten der charakteristischen *exo*-

B_p-B_p-Bindung und *exo*-B_e-B_e-B_e-Mehrzentrenbindung zwischen Modell 2b, Modell 5b und der DFT-Rechnung ist in Abbildung 6.29 gezeigt. Die Unterschiede konzentrieren sich hier überwiegend auf die Bereiche zwischen Atompositionen und BCPs, wo $L(\mathbf{r})$ das Vorzeichen wechselt, sind jedoch im Allgemeinen recht schwach ausgeprägt.

Eine freie Verfeinerung der Parameter des Valenz2-Pseudoatoms der B_e-Atome war zwar möglich und reduziert auch den R_1-Wert auf 0.89 % und die RED auf +0.17/−0.12 eÅ^{-3}, aber die Eigenschaften der kritischen Punkte von $\rho(\mathbf{r})$ entfernt sich noch weiter von den Referenzwerten der DFT-Rechnung. Deshalb wurden diese und weitere Relaxationen nicht weiterverfolgt.

Tabelle 6.18: Bindungslängen der *exo*-(2Z,2e)-B_p-B_p- und *exo*-B_e-B_e-B_e-(3Z,2e)-Bindung. Alle Werte in Ångström.

Modell	*exo*-B_p-B_p	Differenz zu Modell 5b ($\Delta_{p,EXP}$)	*exo*-B_e-B_e	Differenz zu Modell 5b ($\Delta_{e,EXP}$)
Modell 1b	1.66879(14)	0.00061	2.00945(19)	−0.00053
Modell 2b	1.66877(14)	0.00059	2.00936(19)	−0.00062
Modell 3b	1.66877(14)	0.00059	2.00936(19)	−0.00062
Modell 4b	1.66881(13)	0.00063	2.00958(19)	−0.00040
Modell 5b	1.66818(13)	-	2.00998(19)	-

Die Deformationsdichte der Valenzschale kann bei den Atomen der 2. Periode oft 50 % oder mehr von $\rho(\mathbf{r})$ ausmachen und die bessere Beschreibung von $\rho(\mathbf{r})$ im HCM führt gegenüber einem IAM in der Regel zu deutlichen Reduktionen der Standardabweichungen der Bindungslängen, was hier zum Beispiel für die *exo*-B_p-B_p-Bindungslänge beim Übergang vom IAM (1.6688(2) Å) zum HCM (Modell 1b; 1.66879(14)) der Fall ist. Eine deutliche Reduktion der Standardabweichungen zwischen Modell 1b und Modell 5b war allerdings nicht zu erkennen, siehe Tabelle 6.18. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass die dipolare *core*-Polarisation gegenüber der Gesamt-ED $\rho(\mathbf{r})$, welche exponentiell mit kleiner werdendem Abstand zur Atomposition ansteigt, etwa um den Faktor 10^3 kleiner ist. Lediglich bei der *exo*-B_p-B_p-Bindungslänge ist eine minimale Reduktion der Standardabweichung von $1.4 \cdot 10^{-4}$ Å auf $1.3 \cdot 10^{-4}$ Å zu verzeichnen.

Deutlich ausgeprägter sind hingegen die Änderungen der Bindungslängen unter Berücksichtigung der dipolaren Polarisation im *core*-Bereich, siehe vor allem Differenzspalten in Tabelle 6.18 zum Referenzmodell 5b. Obwohl die absoluten Korrekturen sehr klein sind, ist die Signifikanz der Bindungslängenänderung in Modell 1b bezüglich der dreifachen Standardabweichung für die *exo*-B_p-B_p-Bindungslänge erreicht und wird für die Bindungslänge B_e-B_e nur knapp verfehlt.

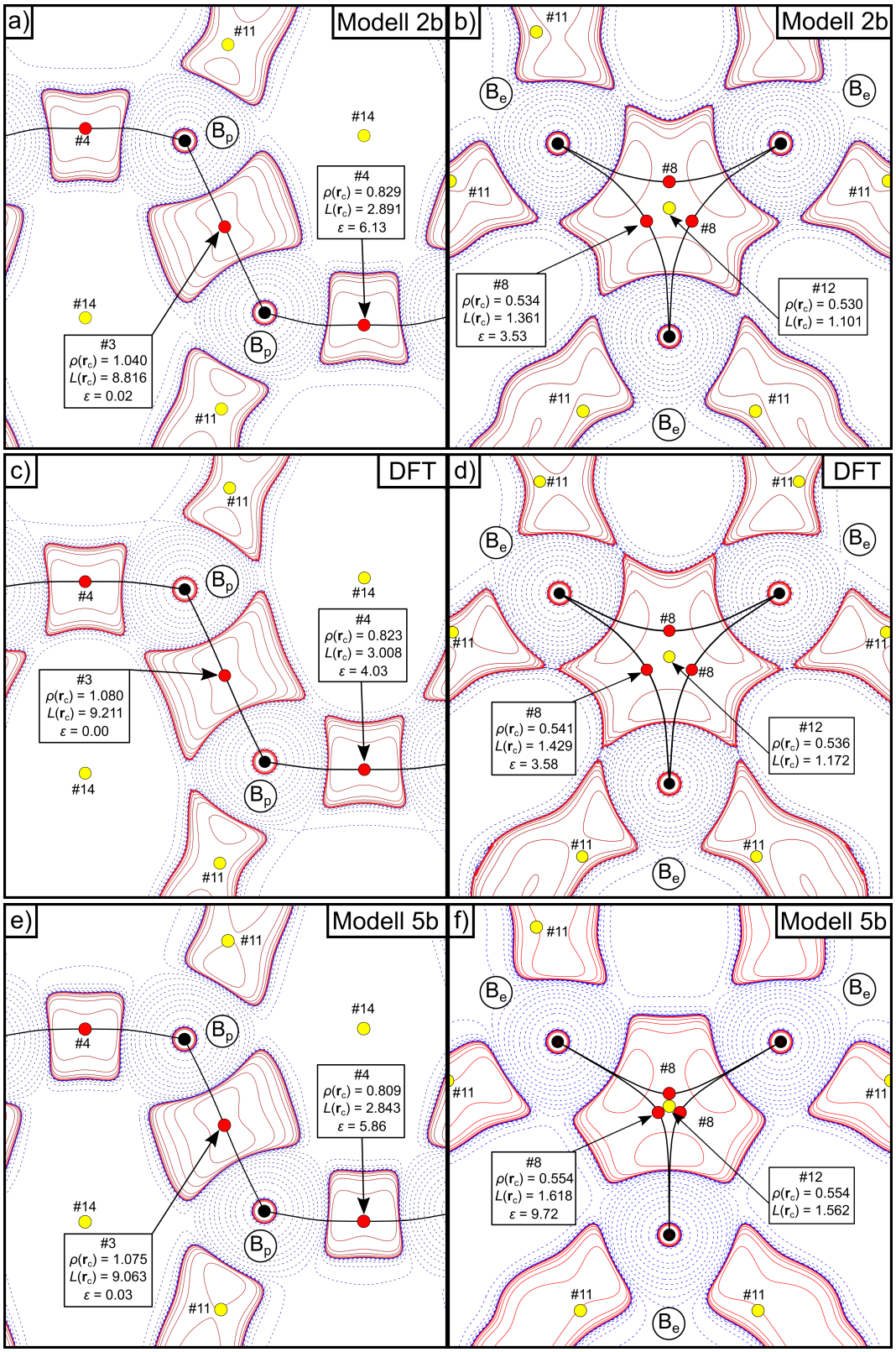


Abbildung 6.29: Experimentelle $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ Karten von α-Bor mit Modell 2b (a, b) und Modell 5b (e,f) in ausgewählten Ebenen im Vergleich zur DFT-Studie (c,d). Positive (rot) und negative Konturlinien bei $\pm2\cdot10^n$, $\pm4\cdot10^n$, $\pm8\cdot10^n$ eÅ^{-5} mit n = ±3, ±2, ±1, 0. $\rho(\mathbf{r}_c)$-Werte in eÅ^{-3}, $L(\mathbf{r}_c)$-Werte in eÅ^{-5} angegeben. Kritische Punkte (CP) sind mit den Indizes aus Tabelle 6.16 nummeriert.

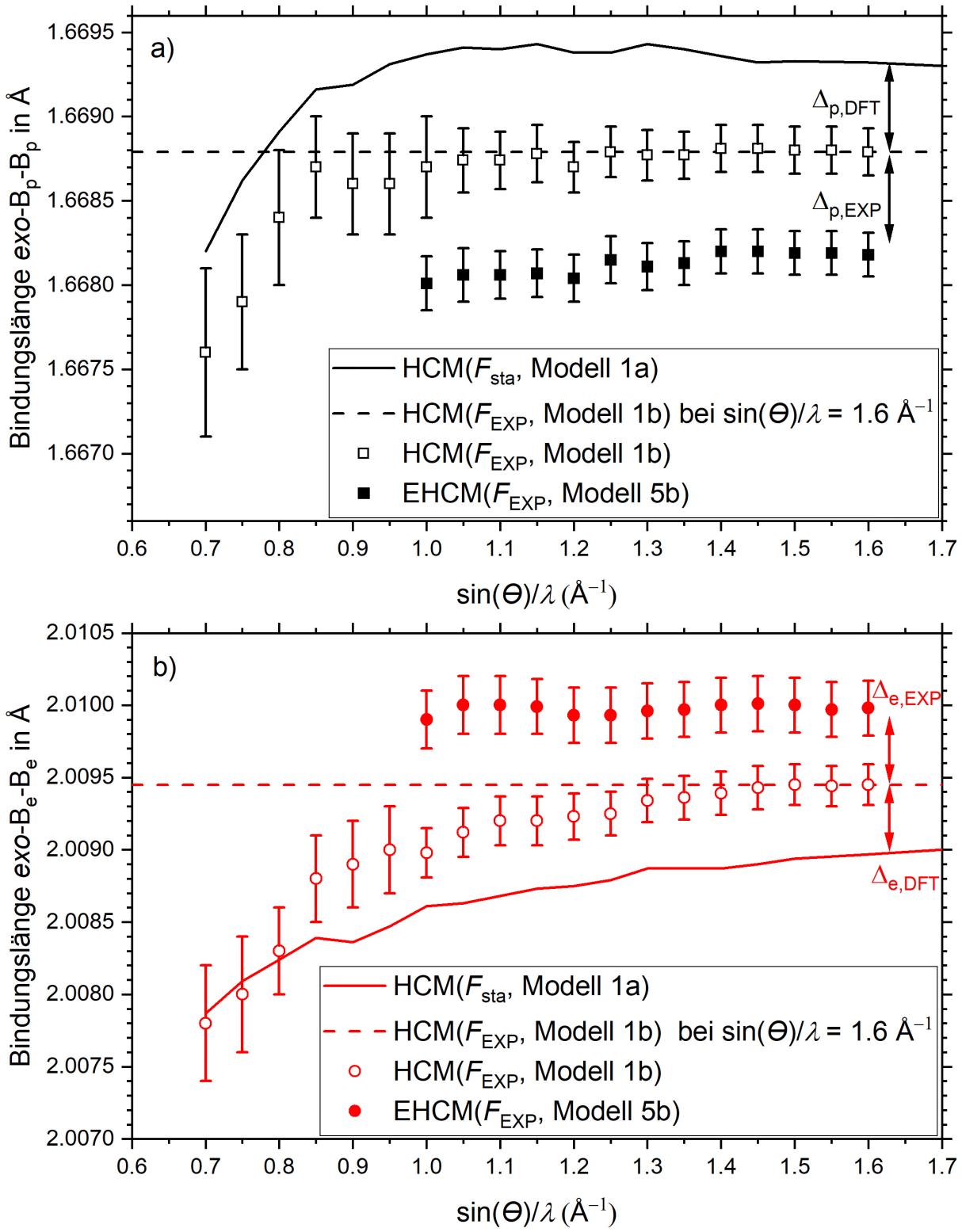


Abbildung 6.30: Absolute Bindungslängen in Abhängigkeit der Auflösung. a) *exo*-B_p-B_p-Bindung und b) *exo*-B_e-B_e-Bindung. Durchgezogene Linien auf Basis von Verfeinerungen gegen F_{sta} aus Kapitel 6.4.2 übernommen. Leere Symbole beziehen sich auf Modell 1b und volle Symbole auf Modell 5b. Der Bindungsabstand von Modell 1b bei der höchsten Auflösung ist als horizontal gestrichene Linie eingezeichnet.

Aufbauend auf den Studien der Auflösungsabhängigkeit der Bindungslängenfehler bei der Verfeinerung eines HCM (Modell 1a) gegen statische Strukturfaktoren F_{sta} wird nun zunächst die Auflösungsabhängigkeit der absoluten Bindungslängen in Abbildung 6.30 betrachtet. Die durchgezogenen Linien sind entsprechend den Ergebnissen der Verfeinerungen von Modell 1a gegen F_{sta} des vorherigen Kapitels übernommen. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass die DFT-Rechnungen mit dem experimentellen Strukturmodell aus dem HCM (Modell 1b, leere Symbole) bei maximaler experimenteller Auflösung ($\sin(\theta)/\lambda$ = 1.6 Å^{-1}) durchgeführt wurden. Die Bindungslängen aus diesem Strukturmodell sind in Abbildung 6.30 als gestrichene horizontale Linien eingezeichnet. Es wird angenommen, dass in Modell 1b (F_{EXP}) die dipolare *core*-Polarisation jedoch durch systematische Fehler der Bindungslängen (*core asphericity shifts*) kompensiert wird. Da die DFT-Rechnungen mit diesem vermeintlich „falschen" Strukturmodell durchgeführt wurden und die statischen Strukturfaktoren F_{sta} die Beiträge der dipolaren *core*-Polarisation selbstverständlich wieder enthalten, führt ein erneutes Ignorieren der dipolaren *core*-Polarisation bei Verfeinerungen mit Modell 1a gegen F_{sta} also erneut zu einem Bindungslängenfehler, der sich zum bisherigen Bindungslängenfehler addiert.

Das experimentelle EHCM (Modell 5b, volle Symbole) führt bei $\sin(\theta)/\lambda$ = 1.6 Å^{-1} zu einer Verschiebung der Bindungslängen in die entgegengesetzte Richtung, d.h. die Berücksichtigung der dipolaren *core*-Polarisation im EHCM führt zu einer Reduktion des Bindungslängenfehlers. In der Tat kommt es im EHCM zu einer Verkürzung der *exo*-B_p-B_p-Bindungslänge um $\Delta_{p,EXP}$ = 0.00061 Å bzw. zur Verlängerung der *exo*-B_e-B_e-Bindungslänge um $\Delta_{e,EXP}$ = 0.00053 Å. Aus den Verfeinerungen von Modell 1a gegen F_{sta} ergibt sich bei dieser Auflösung $\Delta_{p,DFT}$ = 0.00053 Å und $\Delta_{e,DFT}$ = 0.00048 Å, d.h. sowohl bei experimentellen (F_{EXP}) als auch bei statischen Strukturfaktoren (F_{sta}) führt die dipolare *core*-Polarisation zu *core asphericity shifts* bzw. Bindungslängenfehler, die vom Betrag nahezu übereinstimmen. Bei diesen experimentellen Auflösungen sind *core asphericity shifts* also die dominante Fehlerquelle der Bindungsabstände in α-Bor. Bei den (auflösungsabhängigen) Verfeinerungen des experimentellen Datensatzes mit Modell 5b reduzieren sich die B_p-B_p-Bindungslängen und die B_e-B_e-Bindungslängen werden länger (volle Symbole). Die Parameter zur Beschreibung der dipolaren *core*-Polarisation wurden dabei aus den Verfeinerungen gegen F_{sta} übernommen und das Modell konnte bis hin zu Auflösungen von $\sin(\theta)/\lambda$ = 1 Å^{-1} auskonvergiert werden. Bei noch kleinerer Auflösung ist aufgrund der Korrelation zwischen den P_v- und P_{00}-Parametern keine stabile Verfeinerung mehr möglich.

Unter der Annahme $\Delta_{p,EXP} = \Delta_{p,DFT}$ bzw. $\Delta_{e,EXP} = \Delta_{e,DFT}$ können die Daten aus Abbildung 6.30a,b nun in eine gemeinsame Darstellung des Bindungslängenfehlers übernommen werden. In Abbildung 6.31 können die Bindungslängenfehler der HCM-Verfeinerungen gegen statische Strukturfaktoren (F_{sta}, Modell 1a) und gegen experimentelle Strukturfaktoren (F_{EXP}, Modell 1b) bei $\sin(\theta)/\lambda$ = 1.6 Å^{-1} gleichgesetzt werden.

Innerhalb der einfachen Standardabweichung können die experimentellen Datenpunkte den Bindungslängenfehler aus F_{sta} für B_p-B_p-Abstände über den ganzen Auflösungsbereich

0.7 Å^{-1} ≤ sin(θ)/λ ≤ 1.6 Å^{-1} reproduzieren, für B_e-B_e-Abstände zumindest für sin(θ)/λ ≥ 0.85 Å^{-1}. Dieses Ergebnis belegt einmal mehr die hervorragende Qualität des experimentellen Datensatzes. Die Bindungslängenfehler durch *core asphericity shifts* können im EHCM (Modell 5b) effektiv kompensiert bzw. korrigiert werden. Während der Bindungslängenfehler der *exo*-B_e-B_e-Bindung stets um Null oszilliert, so treten bei der *exo*-B_p-B_p-Bindung mit abnehmender Auflösung wieder kleine Abweichungen auf. Dennoch zeigt sich insgesamt, dass die Bindungslängenfehler ab einer experimentellen Auflösung von sin(θ)/λ = 1.4 Å^{-1} und unter Berücksichtigung der dipolaren *core*-Polarisation im EHCM für α-Bor auf unter 0.0001 Å reduziert werden konnten.

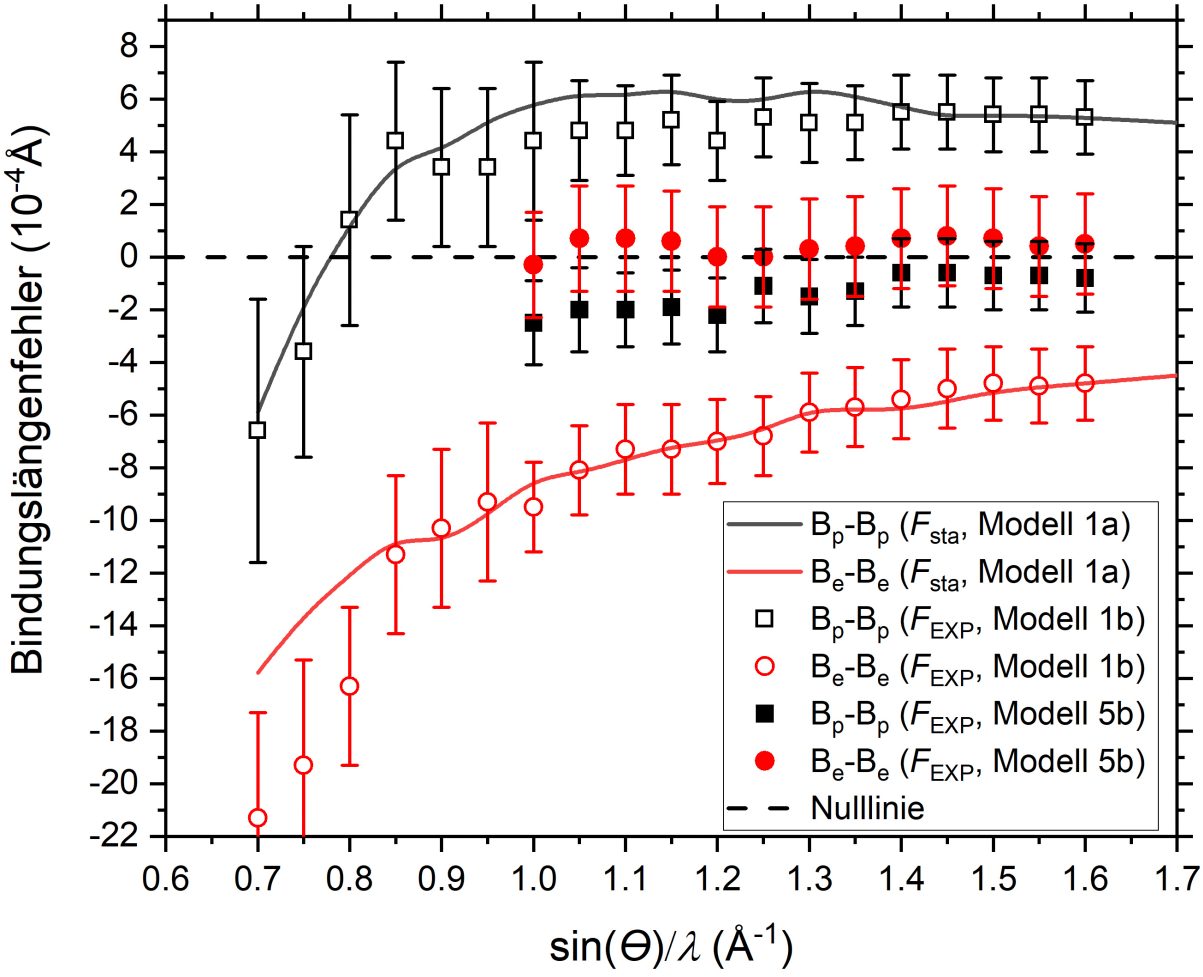


Abbildung 6.31: Bindungslängenfehler in Abhängigkeit der Auflösung. Daten der *exo*-B_p-B_p- bzw. *exo*-B_e-B_e-Bindung in schwarz bzw. rot dargestellt. Durchgezogene Linien auf Basis von Verfeinerungen gegen F_{sta} sind aus Kapitel 6.4.2 übernommen. Leere Symbole beziehen sich auf Modell 1b und volle Symbole auf Modell 5b. Die Nulllinie des Bindungslängenfehlers ist zur Orientierung als horizontal gestrichene Linie eingezeichnet.

Abschießend sei noch erwähnt, dass man nun DFT-Rechnung mit dem experimentellen Strukturmodell aus den EHCM-Verfeinerungen durchführen könnte. Aufgrund der relativ kleinen Änderungen der Bindungslängen wird es jedoch nur geringe Änderungen der ED im Valenzbereich geben. Da aber genau die asphärische ED-Verteilung im Valenzbereich nach der Hellman-Feynman-Bedingung die Ursache für das Auftreten der Polarisation im *core*-Bereich

ist, kann man davon ausgehen, dass sich die Beiträge der dipolaren *core*-Polarisation ebenfalls kaum ändern. Deshalb würden die Bindungslängenfehler von HCM-Verfeinerungen gegen statische Strukturfaktoren einer solchen DFT-Rechnung qualitativ und quantitativ nahezu identisch sein. Auf eine solche Rechnung wurde deshalb im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

6.4.4 Analyse der Temperaturfaktoren

In diesem Kapitel werden nun abschließend die ADP-Parameter U_{eq} der Modelle 1b – 5b verglichen. U_{eq} ist der Mittelwert der Spur des orthogonalisierten ADP-Tensors. Ausgehend vom IAM reduziert sich U_{eq} zunächst im Mittel um etwa 1.4 % in Modell 1b durch die Beschreibung der Deformationsdichte in der Valenzschale, siehe Tabelle 6.19. Die Einführung des P_{00}-Monopols in Modell 2b führt zu einer weiteren Reduktion der U_{eq}-Werte um 3.4 %. Für die Modelle 3b − 5b ergaben sich allerdings nur noch geringfügige Änderungen. Deutlich größer sind hingegen die Änderungen der Standardabweichungen der U_{eq}-Werte, welche beim Übergang vom IAM zu den Multipolmodellen deutlich um bis zu 50 % abnehmen.

Tabelle 6.19: Übersicht der experimentellen und theoretischen ADP(U_{eq})-Werte für α-Bor aus dieser Arbeit sowie Literaturwerte.

Modell/Rechnung	$U_{eq}(B_p)$ (10^{-3}Å^2)	$U_{eq}(B_e)$ (10^{-3}Å^2)	$U_{eq}(B_e)/U_{eq}(B_p)$	T (K)	Methode
IAM	2.91(2)	3.13(2)	1.076	90	Einkristall
Modell 1b	2.860(14)	3.094(14)	1.082	90	Einkristall
Modell 2b	2.800(10)	2.948(17)	1.053	90	Einkristall
Modell 3b	2.777(18)	2.944(18)	1.060	90	Einkristall
Modell 4b	2.777(18)	2.970(15)	1.069	90	Einkristall
Modell 5b	2.781(18)	2.986(15)	1.074	90	Einkristall
DFT	3.11	3.40	1.093	300	DFT-Rechnung
DFT	2.47	2.69	1.089	90	DFT-Rechnung
DFT	2.49	2.70	1.084	90	DFT-Rechnung Ref. [369–373]
HCM (Mondal)	2.3(1)	2.5(1)	1.087	100	Einkristall (Syn.), Ref. [172]
IAM (Will/Kiefer)	1.7(3)	2.2(3)	1.294	300	Einkristall, Ref. [242]
HCM (Will/Kiefer)	3.1(1)	3.8(1)	1.225	300	Einkristall, Ref. [355]
IAM (Nishibori)	4.7(1)	5.1(1)	1.085	100	Pulver (Syn.), Ref. [156]

Nach den Abschätzungen von Kapitel 6.4.2 sollte sich durch die genauere Beschreibung von $\rho(\mathbf{r})$ im *core*-Bereich eine Absenkung der Werte von 4.0 % bzw. 4.5 % für B_p- und B_e-Atome ergeben. Wählt man die Werte von Modell 5b als Referenz, so resultiert zwischen Modell 1b und Modell 5b eine Differenz von 2.8 % bzw. 3.6 %. Der systematische Fehler durch Vernachlässigung der Deformation der ED im *core*-Bereich kann damit im EHCM (Modell 3b − 5b) ebenfalls wirkungsvoll kompensiert werden.

B_e-Atome haben gegenüber B_p-Atomen bei allen Modellen einen etwa 7 % höheren U_{eq}-Wert der daraus resultiert, dass die Kraftkonstanten der intraikosahedralen WWn von B_e- und B_p-Atomen zwar grundsätzlich sehr ähnlich sind (ähnliche Abstände), aber die interikosahedrale (2Z,2e)-Bindung deutlich steifer als die interikosahedrale (3Z,2e)-Bindung ist [352]. Dies zeigt sich beispielsweise auch am Eigenwert des ADP-Tensors, dessen Eigenvektor aus dem Ikosaeder herauszeigt. In Modell 5b beträgt dieser Eigenwert[77] 0.002763 Å^2 für B_e-Atome und nur 0.002332 Å^2 für B_p-Atome. Man kann also auch sagen, dass die unterschiedlich starken

[77] Standardabweichungen werden mit JANA2006 für diese Größen nicht mitberechnet.

interikosahedralen WWn zu anisotropen ADPs der B_p-Atome führt, während die B_e-Atome einen deutlich isotroperen Charakter haben. Die U_{eq}-Werte aus der Literatur schwanken über einen großen Bereich: $U_{eq}(B_p) = 1.7–4.7 \cdot 10^{-3}$ Å^2 und $U_{eq}(B_e) = 2.2–5.1 \cdot 10^{-3}$ Å^2 je nach verwendetem Modell und Methode. Dabei ist bei den mit Abstand höchsten ADPs von Nishibori *et al*. von systematischen Fehlern auszugehen. Ähnliches gilt für die Studien von Will und Kiefer, die ein Verhältnis der U_{eq}-Werte liefert, das sich von allen anderen Studien unterscheidet.

Zur weiteren Validierung sind in Tabelle 6.19 Datenpunkte aus DFT-Rechnungen aufgeführt. Die Rechnungen für diese Arbeit wurden von Dr. Georg Eickerling mit VASP (DFPT-Ansatz) durchgeführt. Ausgangspunkt der Strukturrelaxation war das experimentelle Modell 5b. Die absoluten Werte liegen – übereinstimmend mit den Studien von Togo [369–373] – für eine simulierte Temperatur von 90 K etwa 10 % unterhalb vom Experiment (Modell 5b). Dies liegt möglicherweise an den um etwa 1 % kleineren Zellparametern der DFT-Rechnung, die zu 0.6 % kürzeren B_p-B_p-Bindungen und 1.9 % kürzeren B_e-B_e-Bindungen führen. Außerdem werden bei dieser DFT-Rechnung anharmonische Effekte nicht berücksichtigt. Zuletzt sei noch darauf hingewiesen, dass der Grad der Übereinstimmung zwischen experimentell bestimmten und theoretisch berechneten Materialparametern wie der Zellkonstanten oder dynamischen Eigenschaften wie der ADPs von der Wahl des Funktionals der DFT-Studie abhängen [374]. Das Verhältnis der U_{eq}-Werte im Experiment konnte aber durch die DFT-Rechnung sehr gut bestätigt werden.

7 Zusammenfassung

Zur kombinierten experimentellen und theoretischen Analyse der Elektronendichte (ED) von β-SiB_3 in Kapitel 3 wurden zunächst Einkristalle bei einem Druck von 8 GPa und einer Temperatur von 1100 °C hergestellt. Aufgrund der reduzierten kinetischen Barrieren konnte die Synthesedauer bei diesen Hochdrucksynthesen gegenüber der Synthese bei Normaldruck von einigen Wochen auf einen Tag reduziert werden [39]. Die überschüssige Siliziummatrix des Produkts konnte erfolgreich mit Natronlauge entfernt werden. Außerdem konnte das sehr schmale Temperaturfenster für die Bildung von β-SiB_3 unter Hochdruckbedingungen bestimmt und optimiert werden: bei Synthesetemperaturen von 1000 °C oder weniger bildet sich ausschließlich α-SiB_{3-x} und ab 1300 °C stellt orthorhombisches SiB_6 die dominante Phase des Produkts dar.

Das zentrale Bindungsmotiv in β-SiB_3 stellen $[Si_4]^{2+}$-Rauten dar, für die gemäß der Wade'schen Regeln für B_{12}-Cluster und unter Annahme von klassischen (2Z,2e)-Elektronenpaarbindungen für alle *exo*-Bindungen einer Siliziumraute jeweils nur vier Elektronen für die Valenzelektronendichte (VED) der Si_4-Einheiten zur Verfügung stehen. Als Konsequenz dieses formalen Elektronenmangels bilden sich Mehrzentrenbindung(en) aus, auf welche sich die ED-Analyse auf Basis der QTAIM zunächst fokussierte. Die Delokalisierung der ED durch die Ausbildung von Mehrzentrenbindungen in den $[Si_4]^{2+}$-Rauten zeigte sich anhand der stark gebogenen annularen Bindungspfade (BP), welche an entsprechende Borverbindungen mit Mehrzentrenbindungen erinnern. Weiterhin grenzten sich die Mehrzentrenbindungen durch niedrige $\rho(\mathbf{r}_c)$-Werte und hohe Werte der Elliptizität ε innerhalb der Rauten sehr deutlich von den klassischen *exo*-(2Z,2e)-Bindungen ab. Positive Bereiche in $L(\mathbf{r})$, welche lokal konzentrierte $\rho(\mathbf{r})$-Bereiche anzeigen, erstreckten sich über den gesamten Valenzbereich der Siliziumatome innerhalb der Raute. Im Gegensatz zu den gebogenen Si-Si-Bindungen zeigte der *trans*-annulare BP einen linearen Verlauf. Zudem war dieser durch einen vergleichsweise höheren $\rho(\mathbf{r}_c)$-Wert auszeichnet. Die Mehrzentrenbindung in $[Si_4]^{2+}$, welche von Häussermann *et al.* als (4Z,4e)-Bindung interpretiert wurde, lässt sich auch über zwei (3Z,2e)-Bindungen beschreiben, die über zwei Atome kantenverknüpft sind. Die gegenüber der annularen Bindung dominante *trans*-annulare Wechselwirkung (WW) ist im Einklang mit der Vorstellung, dass beide (3Z,2e)-Bindungen eine attraktive WW für den *trans*-annularen Kontakt vermitteln. Für die annularen Siliziumkontakte ist dies jedoch nur jeweils bezüglich einer (3Z,2e)-Bindung der Fall. Dabei zeichneten sich diese (3Z,2e)-Bindungen durch Maxima der Deformations-ED im Zentrum der jeweiligen Si_3-Einheiten aus. Die Annahme, dass alle *exo*-Bindungen als klassische (2Z,2e)-Bindungen vorliegen, konnte durch die Analyse der Topologie von $\rho(\mathbf{r})$ bestätigt werden. Bei der Analyse des Musters der Ladungskonzentrationen von $L(\mathbf{r})$ in der Si_4-Raute zeigten sich bei der experimentellen und theoretischen Studie unterschiedliche Grenzszenarien, welche auf leichte Unterschiede der $\rho(\mathbf{r}_c)$-Werte zwischen Experiment und Theorie zurückgeführt werden konnten. Die topologische Ähnlichkeit dieser Szenarien ist ein weiteres Indiz für die starke

Delokalisation der ED in der Si_4-Raute, wobei durch die Variation der Bindungslängen im hypothetischen Modellsystem $[Si_4H_{10}]^{2+}$ sogar noch ein drittes Szenario gefunden werden konnte, welches ein Hybrid aus den beiden anderen Szenarien darstellt. Die Analyse der B_{12}-Ikosaeder in β-SiB_3 zeigte, dass diese eine leichte kuboktaedrische Verzerrung aufweisen, welche sich in der lokalen Konzentration von $\rho(\mathbf{r})$ in acht der zwanzig Dreiecksflächen des Ikosaeders niederschlägt.

Die Analyse der Bindungsordnungen (BO) auf Basis der via DFT berechneten Delokalisierungsindizes (DI) $\delta(A,B)$ ergab BO-Werte von ¾ bzw. ½ für die *trans*-annulare bzw. annulare Si-Si-WW. Die ebenfalls auf Basis der DFT durchgeführte Analyse der ELI-D ergab zwei bindende, trisynaptische Bassins deren Integration über $\rho(\mathbf{r})$ etwa zwei Elektronen je Bassin ergibt und somit das Vorliegen von (3Z,2e)-Bindungen unterstützt. Schnitte mit den QTAIM-Bassins zeigten ferner, dass sich diese zwei Elektronen einer (3Z,2e)-Bindung zu *gleichen* Teilen auf alle drei beteiligten Siliziumatome aufteilen – analog zur Aufteilung der ED einer homoatomaren Einfachbindung auf zwei Atome. Detaillierte Vergleiche der Topologie von $\rho(\mathbf{r})$ zwischen β-SiB_3 und den isoelektronischen Modellsystemen mit B_4-Rauten $B_4H_{10}^{2-}$ und $[B_4H_2(hpp)_4]^{2+}$ (hpp = 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido-[1,2-a]pyrimidinat) attestierten eine sehr große Ähnlichkeit der jeweiligen Topologien der ED. Weitergehende Analysen der Mehrzentrenbindung dieser Modellsysteme mittels NBO- AdNDP- und MCI-Methoden sowie der Berechnung geeigneter DIs über QTAIM- oder ELI-D-Bassins zeigten abschließend, dass eine signifikante WW über alle vier Zentren, wie es die Beschreibung als (4Z,4e)-Bindung nach Häussermann *et al.* suggeriert, nicht nachgewiesen werden konnte und eine einfachere Beschreibung über zwei (3Z,2e)-Bindungen bei Si_4-Rautenfragmenten mit zwei Elektronenpaaren bereits ausreichend ist und bevorzugt werden sollte. Weiterhin übersteigt die QTAIM-Ladung der Si_4-Raute von +4.272 e [+4.044 e] die formale Ladung von +2 um etwa das Doppelte. Als Ursache konnten vor allem die polaren (2Z,2e)-Si-B-Bindungen verantwortlich gemacht werden, welche entsprechend der Schnitte der ELI-D-Bassins mit QTAIM-Bassins eine Bindungspolarität von ca. 35 − 38 % aufweisen, was pro Si-B-Bindung einer Verschiebung von 0.35 − 0.40 e von einem Silizium- zu einem Boratom entspricht.

Zur Untersuchung der Druckabhängigkeit wurde das Strukturmodell von β-SiB_3 mittels DFT-Rechnungen optimiert. Die Analysen der Bindungslängen zeigten zum einen, dass die Kompressibilität der verschiedenen Si-Si-Bindungen invers proportional zu den $\rho(\mathbf{r}_c)$-Werten oder der BO ist. Zwischen 0 und 8 GPa steht die Kompressibilität der klassischen, der *trans*-annularen und der annularen Si-Si-Bindung im Verhältnis 1:2:3. Zum anderen haben die zweidimensionalen Schichten aus B_{12}-Ikosaedern aber auch eine stützende Wirkung auf die Silizium-Unterstruktur in der *ac*-Ebene wie ein Vergleich mit der Bindungskompressibilität von α-Silizium zeigt. Die kuboktaedrische Verzerrung der B_{12}-Oktaeder reduzierte sich außerdem mit zunehmendem Druck etwas.

Weiterhin konnte im Rahmen der Hochdruckexperimente ein Teil der Siliziumatome in β-SiB_3 mit Germaniumatomen ersetzt werden. Für das isostrukturelle β-$Si_{1-x}Ge_xB_3$, $x = 0.194(2)$, konnten dabei ebenfalls Einkristalle isoliert werden und der Germaniumgehalt mittels SCXRD

bestimmt werden. Es wurden 23.40(17) % der Si2-Plätze, die nur an einer (3Z,2e)-Bindung beteiligt sind, und 15.44(15) % der Si1-Plätze durch Germaniumatome substituiert.

Im Rahmen der Studien mittels Ramanspektroskopie konnten für β-SiB_3 26 der 48 möglichen Raman-aktiven Banden experimentell beobachtet werden. Einzelne Banden oder Gruppen von Banden konnten mit Hilfe von DFT-Rechnungen und mit dem Vergleich eines Raman-Spektrums von α-Bor zugeordnet werden. Obwohl viele der scharfen Banden von β-SiB_3 bei β-$Si_{1-x}Ge_xB_3$ verloren gehen oder deutlich verbreitert sind, konnten die meisten Banden hoher Wellenzahlen ($\tilde{\nu}$ > 500 cm^{-1}) auch für β-$Si_{1-x}Ge_xB_3$ zugeordnet werden.

Weiterhin wurden zwei hypothetische polymorphe Strukturen von β-SiB_3, welche sich durch unterschiedliche Anordnungen der Si_4-Ketten auszeichnen, identifiziert und deren Struktur mittels DFT-Rechnungen optimiert. Unter Normaldruck sind beide Strukturmodelle jedoch weniger stabil als die experimentell beobachtete Struktur von β-SiB_3. Zukünftige experimentelle und theoretische Studien müssen zeigen, ob eine dieser polymorphen Phasen eventuell unter Hochdruckbedingungen beobachtet werden kann.

Der letzte Teil dieses Kapitels beschäftigte sich mit dem Strukturmodell von α-SiB_{3-x}. Das Modell von Magnusson und Brosset, welches eine Mischbesetzung der polaren Ikosaederplätze mit Bor- und Siliziumatomen vorsieht, konnte mittels hochauflösender SCXRD signifikant verbessert werden. Im finalen Modell wurde dieser polare Platz mit drei Atomen unterschiedlicher fraktioneller Koordinaten modelliert. In diesem Modell haben erstmals alle Bindungslängen realistische Werte und die Zusammensetzung des Kristalls ergab $SiB_{2.64(2)}$, was die bisherigen Grenzen der Zusammensetzung ($SiB_{2.8}$ – $SiB_{4.0}$), welche von den jeweiligen Synthesebedingungen abhängen, nach unten hin erweitert und sehr nahe an der elektronenpräzisen Zusammensetzung $SiB_{2.5}$ liegt.

Das Ziel von Kapitel 4 war es die physikalischen und schwingungsspektroskopischen Eigenschaften von ZnSb näher zu untersuchen, um die Ursache der niedrigen thermischen Leitfähigkeit besser zu verstehen. Aus temperaturabhängigen Pulverdiffraktogrammen zwischen T = 300 K und T = 723 K wurden zunächst die linearen Ausdehnungskoeffizienten bestimmt und eine hohe Anisotropie (α_a:α_b:α_c = 6:3:1) festgestellt. Mittels temperaturabhängiger SCXRD zwischen T = 9 K und T = 400 K konnte eine mit steigender Temperatur zunehmende und gegenüber den anderen Abständen übermäßige Verlängerung des Zn-Zn-Abstands sowie der längsten Kante (r_2) innerhalb der Zn_2Sb_2-Raute nachgewiesen werden. Außerdem konnte im Rahmen dieser Messungen gezeigt werden, dass die Temperaturfaktoren der Zinkatome mit steigender Temperatur ein zunehmend anharmonisches Verhalten zeigen, wobei sich die Potentiale der Antimonatome jedoch stets als harmonisch herausstellten. Bei der Charakterisierung von ZnSb mittels Ramanspektroskopie konnten durch die Anwendung verschiedener Wellenlängen des Raman-Lasers 10 der insgesamt 24 Raman-aktiven Banden experimentell nachgewiesen werden. Dabei wiesen insbesondere die drei Banden mit den niedrigsten Raman-Verschiebungen 49 – 66 cm^{-1} auf optische Phononen im entsprechenden Energiebereich der Phononendispersion hin.

Bei der Analyse der spezifischen Wärmekapazität im Bereich T = 2 − 400 K wurde im Rahmen dieser Arbeit ein detailliertes Debye-Einstein-Modell aufgestellt. Dieses Modell berücksichtigt sowohl sogenannte *non-Debye*-Zusatzbeiträge ($C \sim T^5$) im Tieftemperaturbereich, als auch die lineare Ausdehnung des Gitters durch einen linearen Entwicklungskoeffizienten A_1 im Hochtemperaturbereich. Eine Anpassung der Wärmekapazität aus DFT-Rechnungen mit diesem Modell stand dabei abgesehen von dem in den Rechnungen mit GGA-Funktional überschätzen Zellvolumen in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Phononenzustandsdichte (PDOS), die sich aus dem Debye-Einstein-Modell ergibt, repräsentierte die PDOS aus der DFT-Rechnung zwar nur qualitativ, aber dennoch adäquat. Der Koeffizient $A_1 = A_1^{\mathrm{QH}} + A_1^{\mathrm{Anh}}$ des Modells bestand dabei aus einem quasiharmonischen Anteil $A_1^{\mathrm{QH}} = 49.9 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{K}^{-1}$, welcher unter anderem über den Volumenausdehnungskoeffizienten $\alpha_v = 4.15 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{K}^{-1}$ abgeschätzt werden konnte. Für ZnSb-Kristalle beschreibt der Zusatzbeitrag $A_1^{\mathrm{Anh}} = 43.7 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{K}^{-1}$ die anharmonischen Schwingungen der Zinkatome. Für ZnSb-Proben, die über Spark-Plasma-Sintern hergestellt wurden, ist dieser Wert etwa dreimal so hoch, wobei in diesem Fall die zusätzlichen Beiträge mittels Defekten, Verunreinigungen sowie internen Spannungen bzw. Dehnungen der Körner interpretiert wurden. Ferner konnten aus den temperaturabhängigen Auslenkungsparametern der Experimente mittels SCXRD Werte für die Debye-Temperatur ermittelt werden, die in sehr guter Übereinstimmung zu den Ergebnissen der Debye-Einstein-Modelle der spezifischen Wärmekapazität standen.

Für die Analyse der spezifischen Wärmekapazität von Zn_4Sb_3 verwendeten Schweika *et al.* ein sehr einfaches Debye-Einstein-Modell mit 85 % Debye- und 15 % Einsteinanteilen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte für Zn_4Sb_3 ein verbessertes Debye-Einstein-Modell mit drei Einstein-Anteilen unterschiedlicher Temperaturen aufgestellt werden, welches die experimentelle Wärmekapazität von Zn_4Sb_3 besser beschreibt. Hierbei zeigte sich insbesondere auch die Ähnlichkeit der spezifischen Wärmekapazität zwischen ZnSb und Zn_4Sb_3, wobei der *non-Debye* Anteil in ZnSb in Zn_4Sb_3 durch einen der drei Einsteinbeiträge modelliert wurde.

Im Rahmen der DFT-Rechnung wurde die Natur der chemischen Bindungen in ZnSb mit den Methoden aus Kapitel 3.3 näher charakterisiert. Trotz der geringen QTAIM-Ladung von nur +/− 0.272 e für die Zink- bzw. Antimonatome ist die Topologie der ED von ZnSb hauptsächlich von der unterschiedlichen Natur der WW und Anzahl der Valenzelektronen (VE) von Zink- und Antimonatomen geprägt. In der Zn_2Sb_2-Raute stellt die *trans*-annulare Zn-Zn-WW die schwächste Bindung dar und steht kurz vor einer Bindungskatastrophe, wohingegen die annularen Zn-Sb-Bindungen – im Gegensatz zu entsprechenden Borverbindungen oder β-SiB_3 – deutlich stärker sind. Diese Einschätzung bestätigte sich auch durch die Analyse der DIs. Aus der topologischen Analyse der ELI-D ergaben sich ebenfalls zwei trisynaptische Bassins mit etwas mehr als 2 e pro Bassin. Die Schnitte mit den QTAIM-Bassins offenbarten allerdings eine sehr ungleichmäßige VED, da der überwiegende Teil der ED den elektronegativeren Antimonatomen zugeordnet ist. Innerhalb der Zn_2Sb_2-Rauten konnten keine signifikanten, attraktiven WWn zwischen den Antimonatomen festgestellt werden. Die Mehrzentrenbindung in den Zn_2Sb_2-Rauten ist also im Rahmen dieser Studie als Paar von

verzerrten (3Z,2e)-Bindungen zu interpretieren, deren Schwerpunkt einerseits zum kurzen annularen Zn-Sb-Kontakt und andererseits zu den Antimonatomen verschoben ist.

Die niedrige thermische Leitfähigkeit von ZnSb ist ähnlich gering wie bei etablierten und hocheffizienten Thermoelektrika wie PbTe. Die in diesem Kapitel untersuchten elektronischen und phononischen Eigenschaften von ZnSb können als ursächliche Kontrollparameter für die niedrige thermische Leitfähigkeit angesehen werden. Dazu zählen insbesondere die Vielzahl an optischen Moden mit niedriger Energie und Dispersion, welche mit den akustischen, wärmeleitenden Phononen Streuprozesse ausführen. Diese Streuprozesse werden vor allem durch das anharmonische Verhalten der Zinkatome zusätzlich begünstigt. Beide Aspekte werden als Folge der Ausbildung von Mehrzentrenbindungen in den Zn_2Sb_2-Strukturfragmenten angesehen. Diese Mechanismen, welche zu einer niedrigen thermischen Leitfähigkeit führen und direkt mit den Eigenschaften der chemischen Bindungen korrelieren, können wahrscheinlich auch auf andere EPFS wie Zn_4Sb_3, CdSb, Cd_4Sb_3, $Cd_{13-x}In_yZn_{10}$ und $Zn_5Sb_4In_{2-\delta}$ mit ähnlichen Strukturfragmenten mit Mehrzentrenbindungen übertragen werden.

Für den II-V-Halbleiter ZnAs konnte in Kapitel 5 eine reproduzierbare und zuverlässige Synthesevorschrift bei einem Druck von 6 GPa und einer Temperatur von 1000 °C unter Verwendung einer Mehrstempel-Hochdruckpresse erarbeitet werden. Relativ zu den Elementstrukturen von Zink und Arsen kommt es zu einer Zunahme des mittleren Atomvolumens – im Einklang mit der Ausbildung von Mehrzentrenbindungen, welche größere Atomabstände bedingen. Die Bildung von ZnAs unter Druck konnte erst durch eine Reduktion des mittleren Atomvolumens bezüglich der Phasen $ZnAs_2$ und Zn_3As_2 plausibel verstanden werden. Genaue Positionsparameter der Atome der zu ZnSb isostrukturellen Verbindung konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmals über Diffraktionsexperimente an Einkristallen bestimmt werden. Die Bandlücke von ZnAs wurde experimentell über Messungen des diffusen Reflexionsvermögens zu E_g = 0.95 eV bestimmt, und liegt somit deutlich über der theoretisch berechneten Lücke mittels DFT (E_g = 0.3 eV). Im Rahmen der Charakterisierung von ZnAs mittels Ramanspektroskopie konnten weiterhin 7 der 24 möglichen Banden experimentell nachgewiesen werden, wobei die Identifikation der As-As-Streckschwingung über einen Vergleich der Raman-Banden von elementarem Arsen erfolgte.

Die Transporteigenschaften von ZnAs unterschieden sich deutlich von ZnSb (E_g = 0.5 eV), was vor allem auf die größere Bandlücke in ZnAs zurückzuführen ist. Der elektrische Widerstand von ZnAs fiel nahezu linear mit zunehmender Temperatur und war mit Werten im Bereich 1 − 2 Ωcm etwa zwei Größenordnungen höher als bei ZnSb. Bei Raumtemperatur war der Seebeck-Koeffizient von ZnAs (S = 27 μVK^{-1}) ebenfalls um einen Faktor 10 geringer als für ZnSb. Bereits nach der Evaluierung dieser beiden Größen war klar, dass sich ZnAs für thermoelektrische Anwendungen nicht ohne weitere Materialoptimierung eignet. Die thermische Leitfähigkeit (2 − 3 $WK^{-1}m^{-1}$ für T > 150 K) von ZnAs stellte sich jedoch trotz der erheblichen Massenunterschiede zwischen Arsen- und Antimonatomen als sehr ähnlich zu ZnSb heraus. Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die ZnAs-Proben zwar sehr

dicht gepresst, aber mit Mikrorissen durchzogen waren, sodass die thermische Leitfähigkeit defektfreier Proben sehr wahrscheinlich etwas höher wäre. Die Analyse der spezifischen Wärmekapazität zwischen 2 und 300 K konnte über ein Debye-Einstein-Modell analog zu ZnSb beschrieben werden, dessen charakteristische Temperaturen (Θ_D = 234 K, Θ_{E1} = 95 K, Θ_{E2} = 281 K) etwa 20 – 27 % höher als bei ZnSb lagen. Aus der Ähnlichkeit der spezifischen Wärmekapazität ergibt sich ferner eine ähnliche Phononendispersion. Dabei ist das Auftreten von lokalisierten optischen Moden auf die Strukturfragmente mit Mehrzentrenbindungen zurückzuführen. Die WWn dieser Moden mit den akustischen Phononen können deshalb, wie von Jund *et al.* und *Bjerg et al.* für ZnSb beschrieben, die niedrige thermische Leitfähigkeit auch in ZnAs begründen. Neben der Analyse der ED $\rho(\mathbf{r})$ im Rahmen der QTAIM wurden für ZnAs – analog zu ZnSb und β-SiB_3 – auch die Topologie der ELI-D sowie die DIs betrachtet. Die Ergebnisse waren qualitativ identisch zu ZnSb, allerdings führten die höheren Elektronegativitätsunterschiede in ZnAs vs. ZnSb quantitativ zu einem ionischeren Charakter, der unter anderem nicht nur zu höheren QTAIM-Ladungen führte, sondern sich auch beispielsweise in höheren Anteilen der Valenzelektronendichte der Arsenatome an den Mehrzentrenbindungen und einer noch schwächeren *trans*-annularen Zn-Zn-WW widerspiegelte.

In Kapitel 6 war das Ziel, hochauflösende ED-Studien an Elementstrukturen der 2. Periode in Experiment und Theorie durchzuführen und dabei das klassische Multipolmodell zur Bestimmung der Deformations-ED sukzessive zu verbessern. Die Vernachlässigung der sphärischen Deformation der ED im *core*-Bereich der Atome führte im Fall von Kohlenstoff in seiner Diamant-Modifikation zu systematischen Fehlern der Temperaturfaktoren von bis zu 9 %. Diese Deformationen resultierten aus dem ED-Beitrag der *s*-artigen VED und konnten über eine Erweiterung des klassischen Multipolmodells nach Hansen und Coppens (HCM) beschrieben werden. Dabei wird der *frozen-core*-Ansatz aufgehoben, indem der Beschreibung der ED der 1*s*-Schale von Kohlenstoff über den Besetzungsfaktor P_c und den radialen Expansions-/Kontraktionsparameter κ_c zusätzliche Flexibilität gewährt wird. Zusätzlich erlaubte die Verwendung von Radialfunktionen eines Kohlenstoffatoms im angeregten ^5S-Zustand (sp^3-Hybridisierung) in diesem Modell eine deutliche Reduktion der Restelektronendichte (RED). Dieses erweiterte Hansen-Coppens-Modell (EHCM) konnte nach Modellierung theoretischer Strukturfaktoren auf Basis von DFT-Rechnungen erfolgreich bei der Analyse experimenteller Strukturfaktoren aus Synchrotron-Pulverdiffraktogrammen übernommen werden. Die Berücksichtigung der ED-Verarmung (*core*-Populationsparameter $P_c < 2$) im *core*-Bereich in Kombination mit einer leichten Kontraktion der inneren 1*s*-Schale ($\kappa_c > 1$) durch ein EHCM liefert Temperaturfaktoren, welche in sehr guter Übereinstimmung mit entsprechenden Werten aus Experimenten mittels inelastischer Neutronenstreuung stehen. In späteren Studien am Synchrotron Petra-III in Hamburg von Bindzus *et al.* mit experimentellen Auflösungen bis $\sin(\theta)/\lambda \leq 1.7$ Å^{-1} konnten sogar die Parameter P_c und κ_c experimentell frei verfeinert und die theoretischen Vorhersagen bestätiget werden [375].

In einer weiterführenden Studie konnte außerdem gezeigt werden, dass eine alternative Parametrisierung über eine simultane Verfeinerung der Parameter P_v und P_{00} möglich ist, die im Auflösungsbereich $\sin(\theta)/\lambda \leq 2.0$ Å^{-1} sehr ähnliche Ergebnisse erzielt und dabei Modellatome im Grundzustand verwendet. Gleichzeitig wurde dabei eine Aufteilung der ED in *core*- und Valenzanteil erreicht, die besser mit quantenchemischen Rechnungen molekularer Modellsysteme übereinstimmt. Die Gleichwertigkeit dieser beiden Modelle war in höheren Auflösungsbereichen bis $\sin(\theta)/\lambda \leq 6.0$ Å^{-1} nicht mehr gegeben und das EHCM mit zusätzlich verfeinertem P_{00}-Parameter lieferte im Vergleich zum ursprünglichen EHCM eine bessere Übereinstimmung mit den statischen Strukturfaktoren aus DFT-Rechnungen.

Die experimentelle ED-Verteilung von metallischem Beryllium war in der Vergangenheit aufgrund des Auftretens nicht-nuklearer Maxima (NNA) stets kontrovers diskutiert worden. Die Anwendung des EHCM auf Literaturstrukturfaktoren zeigt in diesem Abschnitt eindrucksvoll, dass auch die sehr niedrige und diffuse, metallische Deformations-ED damit zuverlässig beschrieben werden konnte. Aus diesem EHCM konnte die dreidimensionale Anordnung kritischer Punkte der ED-Verteilung mit NNA erstmals und in Übereinstimmung mit DFT-Rechnungen extrahiert werden. Der NNA ist bei den EHCM-Verfeinerungen jedoch extrem schwach ausgeprägt, so dass es immer noch fraglich bleibt, ob der experimentelle Nachweis in dieser Studie zweifelsfrei erbracht werden konnte. Weiterhin konnte mit einfachen Überlegungen unter Verwendung der promolekularen ED eines Berylliumatoms analog zu Pendás *et al.* gezeigt werden, dass sich NNAs in Beryllium bevorzugt in den trigonal bipyramidalen Lücken ausbilden [106].

Dipolare Deformationen der ED im *core*-Bereich werden in Lithium ($1s^2 2s^1$-Konfiguration) und Beryllium ($1s^2 2s^2 2p^1$-Konfiguration) aufgrund des Vorliegens dichtest-gepackter Kugelpackungen mit hoher lokaler Symmetrie nicht beobachtet und treten bei den Hauptgruppenelementen erst bei rhomboedrischem α-Bor auf. Analog zu den klassischen *asphericity shifts* durch chemische Bindungen erzeugen diese dipolaren Deformationen im *core*-Bereich sogenannte *core asphericity shifts*, die bei Elementen der 2. Perioden um etwa zwei Größenordnungen kleiner als die klassischen *asphericity shifts* sind. Um diese Deformationen auch experimentell zu untersuchen war es zunächst nötig, eigene Kristalle von α-Bor zu synthetisieren. Große Einkristalle mit bis zu 200 µm Kantenlänge wurden bei einem Druck von 5.5 GPa und Temperaturen von 1000 – 1300 °C in einer Mehrstempelpresse im Platinfluss gezogen. Bei diesem relativ niedrigen Druck und Temperaturen von 1400 – 1500 °C konnten ebenfalls Kristalle von γ-Bor erhalten werden. Die Identität und Reinheit der α-Bor Kristalle wurde einerseits mittels Ramanspektroskopie und andererseits im Rahmen der Elektrondichteanalysen verifiziert. Es wurden anschließend SCXRD-Experimente mit Ag-K_α-Strahlung durchgeführt, die in Auflösungsregionen von $\sin(\theta)/\lambda \leq 1.6$ Å^{-1} vordringen, die meist nur Studien an Synchrotronanlagen vorbehalten sind.

Auf Basis der Kristallstruktur im HCM (Modell 1b) wurde aus dem experimentellen Datensatz zunächst eine Analyse der Topologie der Gesamt-ED durchgeführt. Theoretische Strukturfaktoren auf Basis von DFT-Rechnung wurden anschließend zur schrittweisen

Erweiterung des HCM verwendet, um die Gesamt-ED auch bei diesen hohen experimentellen Auflösungen präzise zu beschreiben. Der *frozen-core*-Ansatz im Rahmen des HCM und die Vernachlässigung von *core asphericity shifts* rufen sowohl systematische Fehler bei den Temperaturfaktoren als auch bei den Bindungslängen hervor. Diese Fehler wurden durch die Anwendung des EHCM (Modell 5b) effektiv kompensiert. Es traten jedoch hohe Korrelationen zwischen den Populationsparametern der Multipolfunktionen zur Beschreibung der *core*-Dipol Beiträge und den Atomkoordinaten auf, die eine simultane Verfeinerung der *core*-Dipol Beiträge und der Atomkoordinaten selbst bei Verwendung theoretischer Strukturfaktoren verhinderte. Auch wenn die Fehler der B-B-Bindungslängen in α-Bor mit 0.0003 – 0.0006 Å relativ klein sind, so können diese bei modernen, hochaufgelösten ED-Studien zur experimentellen Bestimmung der Deformationselektronendichte durchaus relevant bzw. signifikant sein. Aufgrund der unvermeidbaren Korrelation mit den Atomkoordinaten wird daher für zukünftige Studien empfohlen, entsprechende Multipolparameter, die solche Dipoldeformationen im *core*-Bereich der Atome beschreiben, aus Verfeinerungen gegen theoretische Strukturfaktoren zu ermitteln und in die experimentellen Modelle zu übernehmen. Alternativ kann aus der Deformation der VED über die Hellman-Feynman-Bedingung ein entsprechender Dipolbeitrag berechnet werden. Diese Vorgehensweise wurde in der Vergangenheit von Stewart schon erfolgreich demonstriert, allerdings ist diese Korrektur in keinem modernen Programmpaket zur Verfeinerung der Deformations-ED implementiert. Das Resultat dieses Kapitels soll vor allem als Motivation dienen, entsprechende Korrekturverfahren in den Programmpaketen zur Multipolverfeinerung zu implementieren und damit die Genauigkeit von hochpräzisen Studien – insbesondere solcher mit $\sin(\theta)/\lambda >> 1.0$ Å^{-1} – zu erhöhen.

8 Experimenteller Teil

8.1 Hochdrucksynthesen

Im Folgenden wird die Vorbereitung einer Hochdruckzelle für die in dieser Arbeit durchgeführten Hochdruckexperimente beschrieben. Anschließend wird auf die Extraktion der Probe nach einem solchen Experiment eingegangen.

Zu Beginn des Experiments muss der Oktaeder vorbereitet werden, indem der Temperaturfühler auf dem Oktaeder installiert wird, siehe Abbildung 8.1. Dabei wird der Oktaeder auf einen Dummy-Halter gelegt, auf dem bereits der Graphitofen sowie ZrO_2-Zylinder geschoben sind. Anschließend werden die MgO-Scheibe sowie der schwarze Graphitofendeckel aufgelegt, wobei der Halter auch den Platz der Al_2O_3-Scheibe unter der MgO-Scheibe berücksichtigt, welche erst später eingelegt wird. Nun wird der ZrO_2-Deckel mit Molybdänzylinder angebracht und orientiert. Das Thermoelement wird jetzt eingeführt, wobei je zwei Mullit[78]-Hülsen die Drähte schützen. Die erste Hülse wird innerhalb des Oktaeders in die vorgefertigten Rillen gelegt und überstehende Teile abgebrochen, die zweite Hülse dient zur Durchführung zwischen den Pyrophillit-Gaskets. Zum Schluss wird das Thermoelement mit ZrO_2-Zement fixiert und für eine Stunde im Ofen bei 100 °C getrocknet. Hierbei werden nur minimale Mengen an Zement verwendet, sodass ein Aushärten an Luft ausreichend ist. Erst dann können der Oktaeder vom Dummy-Halter entfernt, die Kapsel geladen und der ZrO_2-Boden fixiert werden.

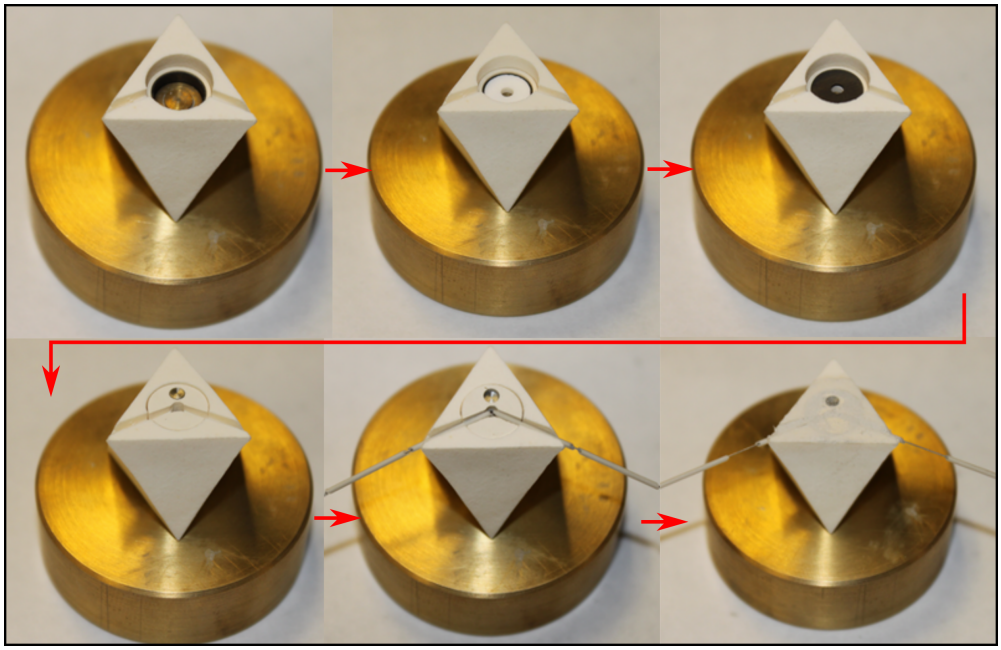


Abbildung 8.1: Vorbereitung des Oktaeders mit Installation des Temperatursensors.

[78] Mullit ist ein feuerfestes Aluminosilikat mit hoher Kriechfestigkeit und einem Schmelzpunkt von 1890 °C [376].

Als nächstes werden die Wolframcarbidwürfel vorbereitet, siehe Abbildung 8.2. Mit Hilfe des Würfelhalters werden Papierschablonen mit Bastelkleber auf vier der acht Würfel angebracht, sodass sich im Anschluss die genaue Positionierung der Pyrophillit-Gaskets vereinfacht. Die kurzen (K) und langen (L) Gaskets werden nach dem Muster 3L, 2L1K, 1L2K und 3K ebenfalls mit Bastelkleber an je eine abgeschliffene Ecke der Wolframcarbidwürfel angebracht. Nun werden je zwei präparierte und unpräparierte Wolframcarbidwürfel so auf eine Schablone gelegt, dass ausschließlich kurze Gaskets nach oben zeigen und sich in der Mitte der Würfel eine Vertiefung für den Oktaeder ergibt. Bevor der Oktaeder eingesetzt werden kann, müssen Furchen für die Drähte des Thermoelements in die Gaskets gefeilt werden. Nun können vier weitere Schablonen angebracht und mit einem Gummiband fixiert werden, sodass die übrigen Wolframcarbidwürfel eingesetzt werden können. Dabei ist darauf zu achten, dass die GFK-Platten mit Sekundenkleber so angebracht werden, dass die Kupferbrücke an der korrekten Stelle platziert ist. Nach und nach können weitere Schablonen entfernt und durch GFK-Platten ersetzt werden, bis der Würfel fertig fürs Experiment ist.

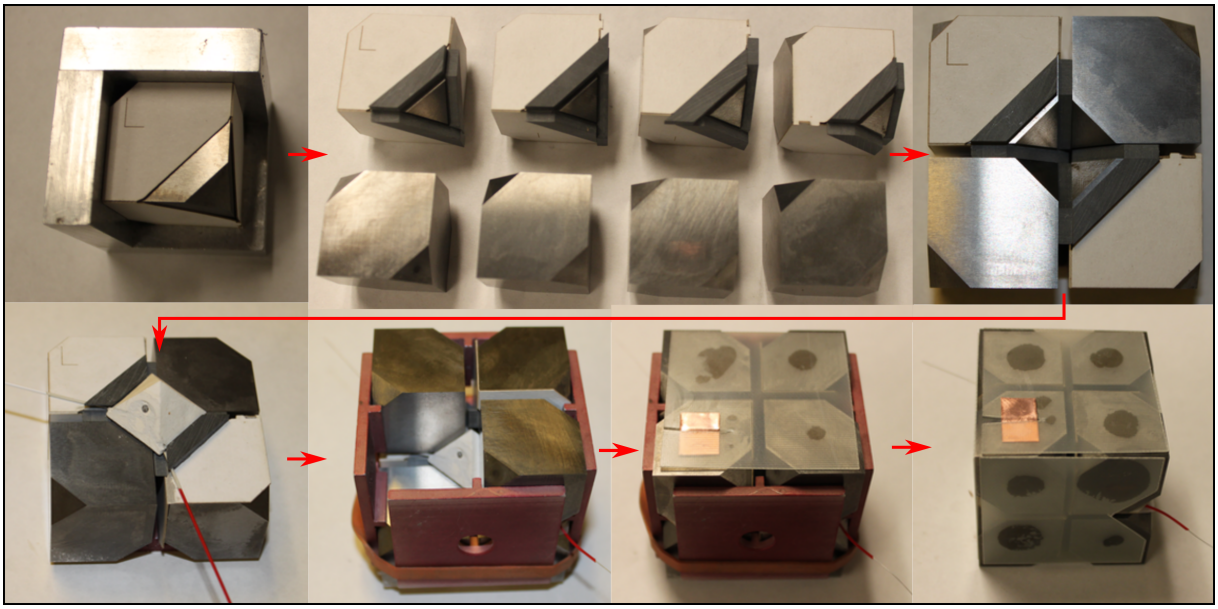


Abbildung 8.2: Bestückung der Wolframcarbidwürfel mit Pyrophillit-Gaskets und Zusammenbau der Hochdruckzelle.

Nach einem erfolgreichen Experiment muss die Probe extrahiert werden, siehe Abbildung 8.3. Durch das Drücken und Heizen des Würfels im Walker-Modul sind Kunststoff- und Papierteile teilweise verfärbt (①) und der Sekundenkleber lässt sich mit minimalem Kraftaufwand ablösen. Nach und nach werden die Wolframcarbidwürfel entfernt, sodass der Oktaeder mit den extrudierten Gaskets zum Vorschein kommen, welche sich während des Experiments verbunden haben (②+③). Die Gaskets sowie die Thermometerdrähte können mit Zangen entfernt werden (④), bevor der Oktaeder mit leichten Hammerschlägen oder einer Zange aufgebrochen wird (⑤), um so die Kapsel zu isolieren (⑥). Je nach Druck und Temperatur des Experiments wandelt sich das weiche, hexagonale Bornitrid ganz oder teilweise in seine kubische, harte Form um. Zum Öffnen der Kapsel muss daher auch hier teilweise mit

entsprechenden Werkzeugen gearbeitet werden, um die Probe (⑦) vom Kapselmaterial (⑧) zu trennen.

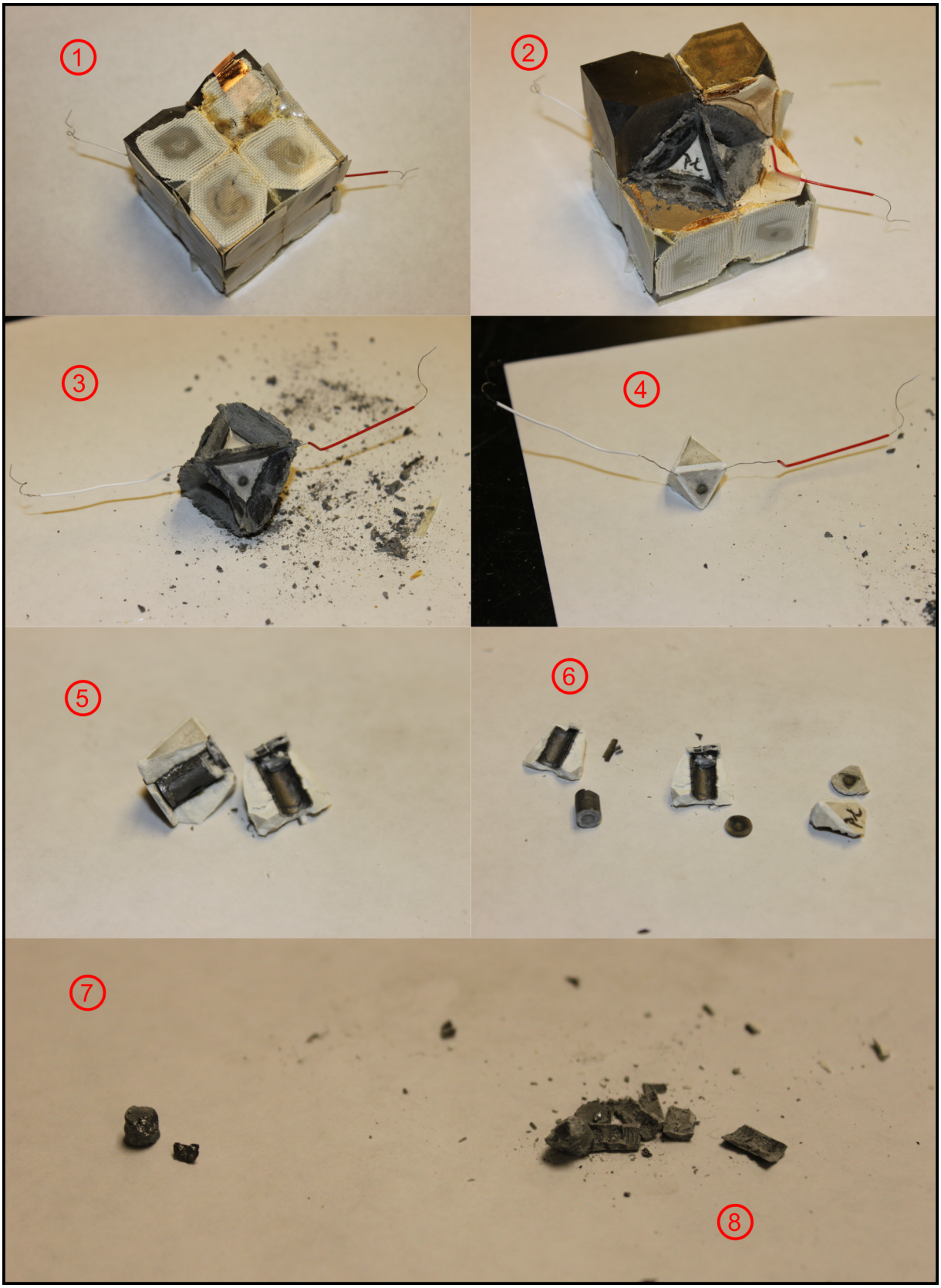


Abbildung 8.3: Zerlegen eines Würfels nach einem erfolgreichen Experiment. Beschreibung der Schritte ①-⑧ siehe Text.

8.2 Synthese von β-SiB_3 und β-$Si_xGe_{1-x}B_3$

Die Hochdruck- und Hochtemperaturbedingungen für die Synthese und Züchtung von Einkristallen von β-SiB_3 und β-$Si_xGe_{1-x}B_3$ wurden mit einer Mehrstempelpresse erzeugt. Details zur Presse sind in Kapitel 2.4 gegeben und eine Übersicht der Synthesen zeigt Tabelle 3.1 in Kapitel 3.2. Um die Diffusionswege kurz zu halten wurden feine Pulver von kristallinem Bor (99.95 %; Chempur) und Silizium (99.999 %; Sigma-Aldrich) verwendet. Diese wurden im Mörser vorsichtig und ohne Druck vermischt, damit kein parasitärer Achat-Abrieb durch die harten Bor-Kristallite entsteht. Bei den verwendeten Kapseln aus hexagonalem Bornitrid (h-BN) standen zwei Größen zur Verfügung. Die dünnwandigen Kapseln mit ca. 115 mm^3 Probenvolumen und typischerweise ca. 120 mg Probeneinwaage wurden ausschließlich für die Proben BB1215, BB1216 und BB1221 verwendet. Die dickwandigen Kapseln mit ca. 75 mm^3 Probenvolumen mit und typischerweise 65 mg Probeneinwaage wurden für alle restlichen Experimente der 18/12-Geometrie verwendet. Die Kapseln wurden in einer Handschuhbox präpariert und die Deckel mit einem dünnen Film Vakuumfett versiegelt. Zwar sind die Elemente nicht direkt luftempfindlich, allerdings hat das mäßig kompaktierte Pulvergemisch noch viele Lufteinschlüsse. Der Luftsauerstoff würde bei hohen Temperaturen zur Bildung von Oxiden und damit zur Kontamination der Proben führen. Für alle Experimente wurden Hochdruckzellen in der 18/12-Geometrie nach Stoyanov *et al.* gebaut [137]. Nach Erreichen des Zieldrucks von 5.5 – 8 GPa wurden alle Proben mittels eines Temperaturcontrollers innerhalb einer Stunde und mit einer linearen Temperaturrampe auf die angegeben Zieltemperatur zwischen 900 °C und 1500 °C gebracht. Nach der gewünschten Haltedauer wurden die Proben abgeschreckt, indem der Heizstrom ausgeschalten wurde. Die Temperatur nimmt so anfangs um ca. 50 °C pro Sekunde ab. Nach dem Zerlegen der Hochdruckzelle konnte die Bornitrid-Kapsel extrahiert werden, wobei sich bei den Experimenten mit 8 GPa Druck das Kapselmaterial teilweise in seine harte, kubische Phase umgewandelt hat. Die Kapsel wurde nun vorsichtig zerdrückt und das Produkt sorgfältig mechanisch vom Kapselmaterial getrennt. Unter dem Lichtmikroskop hat sich an den Bruchstücken der Proben mit T = 1100 °C gezeigt, dass sich bernsteinfarbene β-SiB_3-Kristalle in einer metallisch glänzenden Siliziummatrix ausbilden. Das Produkt wurde anschließend nur grob gemörsert, um möglichst viele Einkristalle ausreichender Qualität zu erhalten. Überschüssiges Silizium konnte mit zweimaligem Waschen mit heißer 1M NaOH-Lauge bei 80 °C für jeweils sechs Stunden und unter Rühren größtenteils entfernt werden. Anschließend wurde das Pulver noch mit HCl und Königswasser gewaschen. Die β-SiB_3-Kristalle waren gegenüber diesen Säuren und Laugen inert. Die so erhaltenen Einkristalle genügten im Fall von β-SiB_3 den Qualitätsanforderungen für Elektronendichteanalysen.

Zur Synthese von β-$Si_{1-x}Ge_xB_3$ wurden ca. 90 mg eines homogenisierten Pulvers aus Germanium (99.999 %, Sigma Aldrich), Silizium und Bor im molaren Verhältnis von 1Ge:1Si:4B verwendet. Auch hier bildeten sich Einkristalle, welche sich zur Einkristallstrukturbestimmung eigneten.

8.3 Rietveld-Verfeinerungen der SiB_3-Proben

Die überwiegende Mehrheit der Pulverdiffraktogramme wurde auf einem Bruker D8 Advanced Pulverdiffraktometer an der ASU, Arizona, aufgenommen. Dieses arbeitete mit Cu-K_α Strahlung, welche über Göbbel-Spiegel fokussiert war. Die Intensität der gebeugten Strahlen wurde mit einem PSD-Detektor aufgezeichnet. Die Proben wurden nach dem Mörsern in Kapillaren präpariert und in Transmission gemessen. Die Probe G191 wurde mit einem PANalytical X'Pert PRO Diffraktometer mit Cu-$K_{\alpha1}$ Strahlung an der Universität Stockholm vermessen. Dabei wurde die Probe auf einem untergrundfreiem Probenhalter aus einkristallinem Silizium aufgebracht. Die Proben BB1092, BB1097 und BB1099 wurden in Augsburg auf einem Huber Pulverdiffraktometer mit G670 Guinier-Kamera, Cu-$K_{\alpha1}$ Strahlung (Ge-111 Monochromator) und in Transmission gemessen. Dabei sind die Proben zwischen zwei Mylar-Folien mit etwas Vakuumfett eingeschlossen.

Alle Rietveld-Verfeinerungen zur Phasenanalyse wurden mit Jana2006 durchgeführt [332]. Es wurden dabei primär die Profilparameter, Zellkonstanten und Phasenanteile verfeinert. Die fraktionellen Koordinaten und Temperaturfaktoren wurden nicht verfeinert. Stattdessen wurden die Strukturmodelle für α-SiB_3, β-SiB_3, SiB_6 aus der Literatur übernommen [21,39,143]. Typischerweise wurde der Untergrund mit einem Chebyshev-Polynom der Ordnung 16 − 18 subtrahiert. Die Ergebnisse der Phasenanalyse sind im Hauptteil Kapitel 3.2 aufgelistet. In Tabelle 8.1 ist eine Übersicht der Gütewerte der Rietveld-Verfeinerungen gegeben und Tabelle 8.2 listet die extrahierten Zellkonstanten. Für die Verfeinerungen von BB1099, BB1200 und G191 sind exemplarisch die entsprechenden Diffraktogramme in Abbildung 8.4, Abbildung 8.5 und Abbildung 8.6 abgebildet. Abbildung 8.7 zeigt die Ergebnisse des Waschens der Produkte BB1209 und BB1216 mit heißer 1M NaOH-Lösung.

Tabelle 8.1: Gütewerte (in %) der Rietveld-Verfeinerungen.

Probe	R_p	wR_p	R_F (Si)	R_F (α-SiB_{3-x})	R_F (β-SiB_3)	R_F (SiB_6)
BB1092	2.54	3.79	2.71	5.84	-	-
BB1097	4.30	7.24	5.37	11.62	-	-
BB1099	2.92	4.34	2.23	6.72	-	-
BB1107	4.36	5.68	1.89	8.42	5.16	-
BB1198	5.27	7.20	1.00	-	6.71	-
BB1200	4.48	5.86	10.33	-	5.88	-
BB1209	5.44	7.06	1.29	-	4.69	-
BB1215	5.31	7.32	1.76	-	5.86	-
BB1216	4.55	5.98	3.13	-	8.01	-
BB1221	4.13	5.39	3.28	-	4.85	-
G186	5.59	8.66	1.56	-	9.29	-
G188	3.55	5.14	0.82	-	7.75	10.76
G191	9.98	13.70	1.39	-	-	8.33

Tabelle 8.2: Aus den Rietveld-Verfeinerungen extrahierte Zellkonstanten. Nicht verfeinerte Werte mit Asterisk gekennzeichnet.

Probe ↓	Si	α-SiB_{3-x}		β-SiB_3		
Zellkonstanten→	*a*	*a*	*c*	*a*	*b*	*c*
BB1092	5.41702(6)	6.3439(1)	12.7584(3)	-	-	-
BB1097	5.4231(1)	6.3426(2)	12.7684(7)	-	-	-
BB1099	5.42411(6)	6.3471(1)	12.7640(3)	-	-	-
BB1107	5.4288(1)	6.3282*	12.7283*	8.3850(1)	12.5571(2)	6.2105(1)
BB1198	5.4168(2)	-	-	8.3841(3)	12.5575(4)	6.2101(3)
BB1200	5.4087(5)	-	-	8.3843(3)	12.5570(4)	6.2101(2)
BB1209	5.4173(1)	-	-	8.3848(2)	12.5574(3)	6.2104(2)
BB1215	5.4189(1)	-	-	8.3850(2)	12.5575(3)	6.2104(2)
BB1216	5.4163(2)	-	-	8.3853(3)	12.5571(4)	6.2102(2)
BB1221	5.4167(3)	-	-	8.3854(2)	12.5583(3)	6.2104(1)
G186	5.4257(2)	-	-	8.3853(5)	12.5590(8)	6.2113(4)
G188	5.4070(1)	-	-	8.3859(3)	12.5570(4)	6.2099(2)
G191	5.4043(1)	-	-	-	-	-

Probe ↓	SiB_6		
Zellkonstanten→	*a*	*b*	*c*
G188	14.451(1)	18.310(2)	9.9178(7)
G191	14.4404(6)	18.3034(7)	9.9116(4)

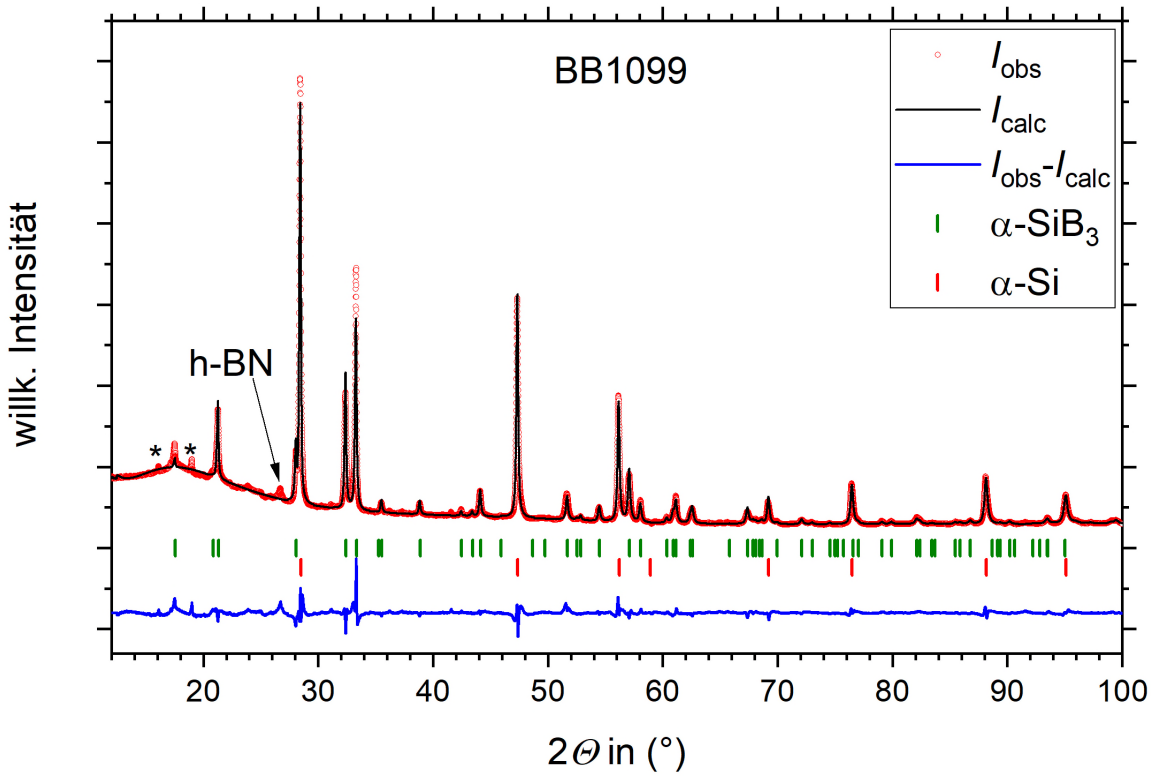


Abbildung 8.4: Pulverdiffraktogramm des Experiments BB1099. Die stärksten Peaks von β-Bor (Edukt) sind mit einem Asterisk gekennzeichnet.

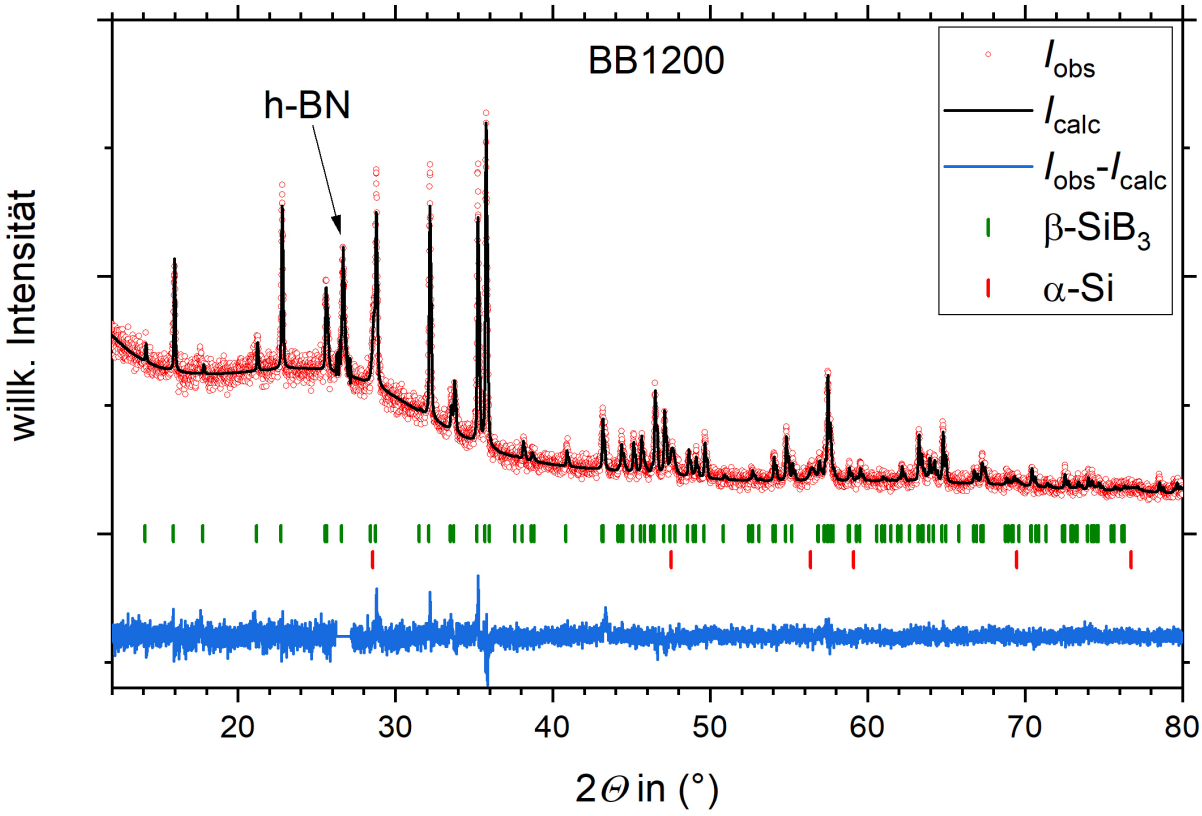


Abbildung 8.5: Pulverdiffraktogramm des Experiments BB1200.

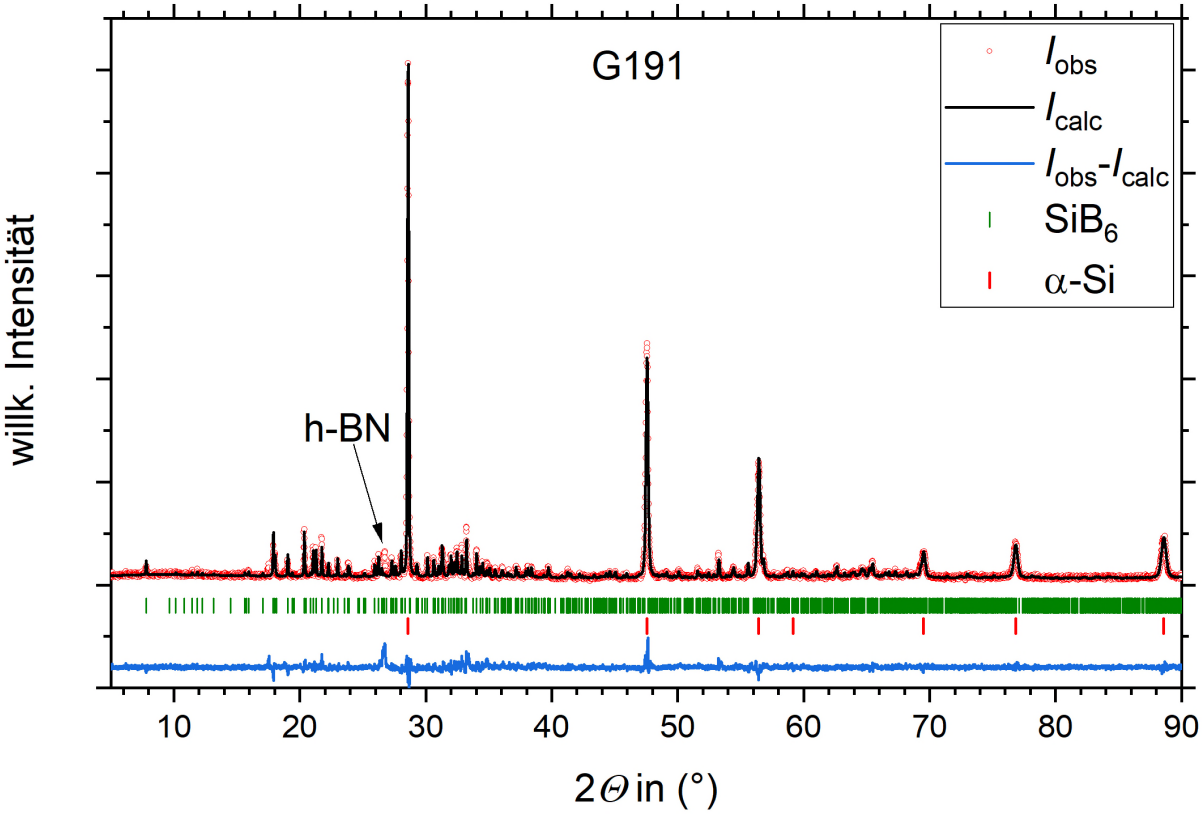


Abbildung 8.6: Pulverdiffraktogramm des Experiments G191.

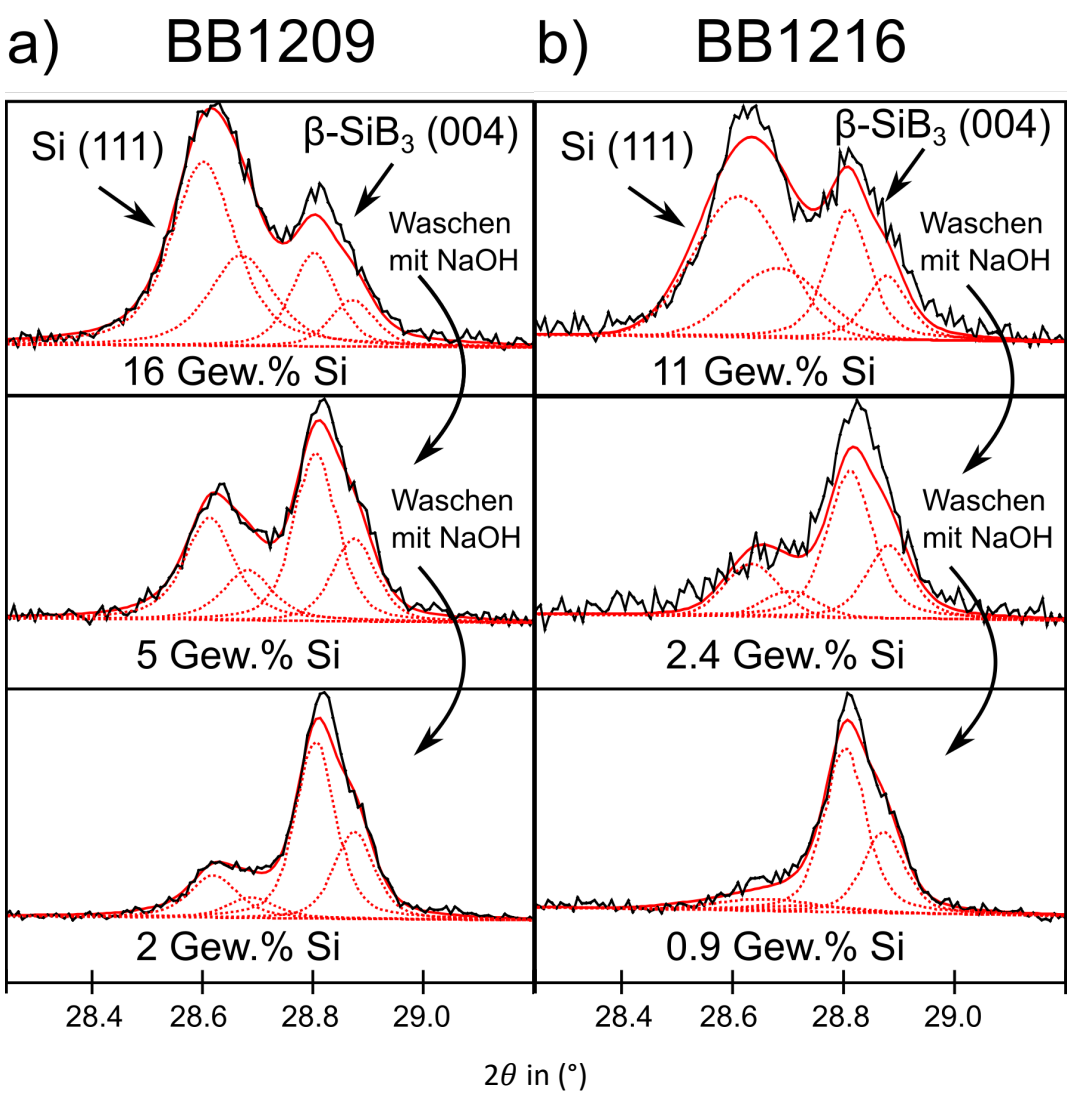


Abbildung 8.7: Reduktion des Restsiliziumanteils durch mehrmaliges Waschen mit heißer (80 °C) 1M NaOH-Lösung. a) Probe BB1209, b) Probe BB1216.

8.4 Elektronendichteanalyse von β-SiB_3

Datensammlung: Ein bernsteinfarbener Einkristall (Probe BB1200) mit den Dimensionen 0.082 × 0.083 × 0.102 µm^3 wurde unter dem Lichtmikroskop ausgewählt und mit ein wenig perfluoriertem Polyether auf einem MiTeGen MicroLoop befestigt. Ein Datensatz wurde auf einem Bruker SMART-APEX Diffraktometer mit D8 Goniometer, einer Incoatec IµS-Ag Mikrofokusröhre mit Quazar-Optik (λ = 0.56087 Å) und einem APEXII CCD-Detektor aufgenommen. Dabei wurde der Kristall mit einer *open-flow* N_2-Kühlung (Oxford Cryostream 700) auf einer Temperatur von T = 100(2) K gehalten, wobei der Kristall erst nach Erreichen der Zieltemperatur auf dem Goniometer befestigt wurde. Es wurden insgesamt neun ω-Scans mit je 360 Bildern, einem Winkelinkrement von $\Delta\omega$ = 0.5°, einem Detektorabstand von 4 cm, den Detektorpositionen 2θ = 0° (1x), 2θ = 34° (4x) and 2θ = 50° (4x) und Belichtungszeiten zwischen 10 und 120 Sekunden aufgenommen.

Tabelle 8.3: Kristallparameter von β-SiB_3.

Empirische Formel	SiB_3
Formelgewicht	60.52
Temperatur (K)	100(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	*Imma* (#74)
a (Å)	8.3874(2)
b (Å)	12.5627(3)
c (Å)	6.2144(1)
V (Å^3)	654.80(2)
Z	16
ρ_{calc} (g/cm^3)	2.456
μ (mm^{-1})	0.42
F_{000}	464.0

Datenreduktion: Die Kristallparameter sind in Tabelle 8.3 aufgeführt. Die Bilder wurden mit SAINT und dem *narrow-frame* Algorithmus auf Basis der orthorhombischen Zellmetrik integriert [377]. Daraus konnten 39864 Reflexe mit einem maximalen Winkel 2θ = 86.164° (d_{min} = 0.41 Å, $|h| \leq 20$, $|k| \leq 30$, $|l| \leq 15$) erhalten werden. Für die Bestimmung der Einheitszelle wurden 9965 Reflexe verwendet. Mit SADABS wurde eine numerische Absorptionskorrektur (T_{min} = 0.98, T_{max} = 0.99, fixe Phosphoreffizienz von 0.67) sowie die Interframe-Skalierung mit Fehlermodell durchgeführt [378]. Nach Ausschluss symmetrieverbotener Reflexe ergaben sich 38672 Reflexe (2625 unabhängige Reflexe) mit den Mittelungswerten R_{int} = 0.0415 and R_{sigma} = 0.0178. Der komplette Datensatz 5.118° < 2θ < 86.164° weist ferner eine Vollständigkeit von 99.7 % und eine Redundanz von 14.7 auf, und die maximale Auflösung liegt bei $\sin(\theta_{max})/\lambda \leq 1.22$ Å^{-1}.

Multipolverfeinerung und Bestimmung der Deformationsdichte: Zunächst wurde eine IAM-Verfeinerung mit SHELXL durchgeführt [379]. Mit anisotropen Temperaturfaktoren konvergierte die Verfeinerung von 43 Parametern mit $R_1 = 1.75$ %, w$R_2 = 4.49$ % und GooF = 1.123 für alle 2322 unabhängigen Reflexe ($I > 2\sigma(I)$). Die maximale und minimale RED lag bei +0.52/−0.47 eÅ^{-3}.

Im nächsten Schritt wurde die asphärische VED mit dem Multipolmodell nach Hansen und Coppens verfeinert [65]. Dazu wurde das Softwarepaket XD2006 verwendet [333]. Im finalen Modell wurden alle symmetrieerlaubten Multipolpopulationen P_{lm} bis zum Hexadekapol-Niveau ($l_{max} = 4$) frei verfeinert. Die Radialfunktionen der sphärisch gemittelten *core*- und Valenzschalen wurden aus der in XD2006 implementierten Datenbank von atomaren Wellenfunktionen (entwickelt in einer Basis aus quadruple-ζ Slater-Type Basisfunktionen) nach Volkov und Macchi konstruiert [333]. Für die Radialfunktionen der Deformations-ED wurden wie üblich single-*ζ*-Slaterfunktionen verwendet [331]. Für alle Atome wurde ein unabhängiger Expansions-/Kontraktionsparameter κ für die sphärische VED verfeinert. Aufgrund der ähnlichen chemischen Umgebung wurde ein gemeinsamer κ-Parameter für die Atome B1, B2 und B3 verwendet. Beim entsprechenden Parameter der Deformations-ED κ' wurde nur zwei unabhängige Parameter verfeinert: einer für die Gruppe B1, B2 und B3 sowie einer für B4-Atome. Für die Siliziumatome wurde κ' nicht verfeinert und auf seinem Standardwert von 1.0 belassen. Als n_l-Koeffizienten der Deformationselektronendichte-funktionen ($l = 1,2,3,4$) wurde für Siliziumatome das optimierte Tupel (4,4,6,8) und für Boratome das Standard-Tupel (2,2,3,4) verwendet [88].

Die Verfeinerung konnte erfolgreich mit einer maximalen Änderung pro Standardabweichung kleiner 10^{-11} auskonvergiert werden. Diese finale Verfeinerung mit 2302 unabhängigen Reflexen $F>3\sigma(F)$ zeichnet sich durch die Gütewerte $R_1 = 1.38$ %, w$R_2 = 1.95$ %, GooF = 1.12 sowie einer glatten RED-Karte mit maximalen und minimalen Werten von +0.18/−0.21 eÅ^{-3} ($\sin(\theta)/\lambda < 1.0$ Å^{-1}) aus. Insgesamt wurden 158 Parameter verfeinert und das Daten zu Parameterverhältnis war $N_{ref}/N_{par} = 14.6$.

Aufgrund der Unstetigkeiten des Laplacian der ED an den Rändern der MT-Kugeln bei den DFT-Rechnungen mit der FP-LAPW-Methode wurden mit ELK statische Strukturfaktoren F_{sta} berechnet, welche anschließend in XD2006 verfeinert wurden, um so eine geglättete, theoretische ED-Verteilung zu erhalten. Diese Prozedur wurde bereits für andere Systeme erfolgreich angewandt [380]. Die maximale Auflösung war identisch zum Experiment. Zusätzlich musste noch für jedes Atom ein P_c und ein κ_c-Parameter verfeinert werden. Entsprechende ED-Karten, welche auf diesem theoretischen Multipolmodell beruhen, sind mit dem Label „F_{sta}“ gekennzeichnet.

Tabellen zu Koordinaten, Temperaturfaktoren, Koordinatensystem und Multipolparameter sind im Anhang Kapitel 9.1 aufgeführt.

8.5 Einkristallstruktur von β-$Si_xGe_{1-x}B_3$

Datensammlung: Ein bernsteinfarbener Einkristall von β-$Si_xGe_{1-x}B_3$ (Probennummer BB1202/AF2419) mit den Maßen 0.086 × 0.092 × 0.109 mm³ wurde aus dem gewaschenen Pulver selektiert. Es wurde ein Datensatz auf einem Bruker SMART-APEX Diffraktometer mit D8 Goniometer, einer Incoatec IμS-Ag Mikrofokusröhre mit Quazar-Optik (λ = 0.56087 Å) und einem APEXII CCD-Detektor aufgenommen. Nachdem die *open-flow* N_2-Kühlung (Oxford Cryostream 700) die Zieltemperatur von T = 100(2) K erreicht hat, wurde der Kristall auf dem Goniometer befestigt. Insgesamt wurden 16 ω-Scans mit je 360 Bildern, einem Winkelinkrement von $\Delta\omega$ = 0.5°, einem Detektorabstand von 4 cm, den Detektorpositionen 2θ = 0° (8x), 2θ = 34° (4x) and 2θ = 68° (4x) und Belichtungszeiten zwischen 10 und 120 Sekunden aufgenommen.

Datenreduktion: Die Kristallparameter sind in Tabelle 8.4 aufgelistet. Auf Basis der orthorhombischen Zellmetrik wurde der Datensatz mit SAINT (*narrow-frame* Algorithmus) integriert [377]. Der Datensatz bestand aus 46951 Reflexen mit einem maximalen Winkel 2θ = 70.518° (d_{min} = 0.49 Å, $|h|$ = 17, $|k|$ = 25, $|l|$ = 12). Zur Bestimmung der Einheitszelle wurden 9993 Reflexe herangezogen. Mit SADABS wurde eine numerische Absorptionskorrektur (T_{min} = 0.84, T_{max} = 0.89, verfeinerte Phosphoreffizienz von 0.66) sowie die Interframe-Skalierung mit Fehlermodell durchgeführt [378]. Nach Ausschluss symmetrieverbotener Reflexe ergaben sich 45210 Reflexe (1621 unabhängige Reflexe) mit den Mittelungswerten R_{int} = 0.0477 and R_{sigma} = 0.0119. Der komplette Datensatz 5.098° < 2θ < 70.518° weist ferner eine Vollständigkeit von 100.0 % und eine Redundanz von 27.9 auf und die maximale Auflösung liegt bei $\sin(\theta_{max})/\lambda$ < 1.029 Å^{-1}.

Tabelle 8.4: Kristallparameter von β-$Si_xGe_{1-x}B_3$.

Empirische Formel	$Si_{0.806}Ge_{0.194}B_3$
Formelgewicht	69.17
Temperatur (K)	100(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	*Imma* (#74)
a (Å)	8.4011(2)
b (Å)	12.6089(4)
c (Å)	6.2198(2)
V (Å^3)	658.85(3)
Z	16
ρ_{calc} (g/cm^3)	2.789
μ (mm^{-1})	2.167
F_{000}	520.0

IAM-Verfeinerung: Die Verfeinerung mit dem IAM-Modell wurde mit SHELXL durchgeführt [379]. Mit anisotropen Temperaturfaktoren konvergierte die Verfeinerung von 45 Parametern mit R_1 = 1.29 %, wR_2 = 3.46 % und GooF = 1.113 für 1523 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma(I)$). Die maximale und minimale RED lag bei +0.42/−0.26 eÅ^{-3}. Bei den mischbesetzten Plätzen wurden

die Atompositionen sowie Temperaturfaktoren der Silizium- bzw. Germaniumatome gleich gehalten und die Summe der Besetzungsfaktoren war auf 1.0 beschränkt.

Tabelle 8.5: Experimentelle fraktionelle Koordinaten von β-$Si_xGe_{1-x}B_3$, äquivalenter Temperaturfaktor und Besetzungsfaktor.

Atom	*x*	*y*	*z*	U_{eq} (Å^2)	Besetzungsfaktor
Si1/Ge1	0	0.15411(2)	−0.00293(2)	0.00284(3)	0.8456(15) / 0.1544(15)
Si2/Ge2	0.27017(2)	0.25	0.06203(2)	0.00259(3)	0.7660(17) / 0.2340(17)
B1	0	0.43092(4)	0.27128(9)	0.00384(8)	1.0
B2	0.38935(5)	0.11238(3)	0.00254(6)	0.00388(6)	1.0
B3	0.5	0.07420(4)	−0.22366(9)	0.00388(8)	1.0
B4	0.17525(5)	−0.00155(3)	0.34443(6)	0.00374(6)	1.0

Tabelle 8.6: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} mit den Einheiten Å^2.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Si1/Ge1	0.00380(5)	0.00252(5)	0.00219(4)	−0.00002(3)	0	0
Si2/Ge2	0.00265(4)	0.00210(4)	0.00301(4)	0	0.00024(3)	0
B1	0.00397(17)	0.00395(16)	0.00359(17)	−0.00019(13)	0	0
B2	0.00402(12)	0.00391(12)	0.00370(12)	−0.00015(9)	0.00016(10)	0.00018(10)
B3	0.00390(17)	0.00400(16)	0.00373(17)	0.00014(13)	0	0
B4	0.00343(12)	0.00397(12)	0.00384(13)	0.00012(8)	0.00037(9)	0.00004(9)

8.6 Einkristallstruktur von α-SiB_{3-x}

Kristallauswahl: Die α-SiB_{3-x} Kristalle, welche aus siliziumreichen Si-B Schmelzen gezogen wurden, erschienen rundlich, wobei etwa 75 % der Oberfläche gräulich glänzende Kristallflächen und etwa 25 % eher körnig und matt waren. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Kristalle an der Wand des Bornitrid-Tiegels gewachsen sind. Die Kristalle hatten oft Aufwachsungen, welche zu parasitären Zusatzreflexen im Beugungsbild führen und in der Tat mit derselben Einheitszelle wie der Hauptkristall indiziert werden konnten. Diese Zusatzreflexe wurden bei der Integration komplett ignoriert, da die Anzahl der Zusatzdomänen typischerweise mehr als fünf war, aber die durchschnittliche Intensität der größten Aufwachsungen kleiner als 5 % des entsprechenden Wertes der Hauptdomäne war.

Datensammlung: Ein Einkristall (Probennummer AF3053) mit den Dimensionen 0.125×0.137×0.155 mm^3 wurde auf einem auf einem MiTeGen MicroLoop mit perfluoriertem Polyether befestigt. Es wurde ein Datensatz auf einem Bruker SMART-APEX Diffraktometer mit D8 Goniometer, einer Incoatec IμS-Ag Mikrofokusröhre mit Quazar-Optik (λ = 0.56087 Å) und einem APEXII CCD-Detektor aufgenommen. Um die Fehlordnung bestmöglich modellieren zu können war es das Ziel einerseits eine möglichst hohe Auflösung und andererseits eine möglichst hohe Redundanz zu erreichen, damit möglicherweise kontaminierte Reflexe (Aufwachsungen) zuverlässig als Ausreißer entfernt werden können. Es wurden insgesamt 14 ω-Scans mit 360/600 Bilder pro Scan und einem Winkelinkrement von 0.5/0.3° aufgenommen, wobei das kleinere Inkrement nur bei den Bildern mit maximalem 2θ-Offset des Detektors verwendet wurde. Der Detektorabstand war 4 cm groß und die Detektoroffsets waren 2θ = 0° (6×), 2θ = 34° (3×) und 2θ = 68° (5×). Die Belichtungszeiten variierten zwischen 3 und 135 Sekunden, da die Beugungsintensität aufgrund der Fehlordnung im Kristall sehr schnell mit steigendem Beugungswinkel θ abnahm. Überstrukturreflexe konnten durch die Rekonstruktion des reziproken Raums nicht festgestellt werden.

Tabelle 8.7: Kristalldaten von α-$SiB_{2.64(2)}$.

Empirische Formel	$Si_{0.962}B_{2.538}$
Formelgewicht	54.45
Temperatur (K)	300(2)
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	*R*−3*m* (#166)
a (Å)	6.3282(1)
c (Å)	12.7283(3)
V (Å^3)	441.43(2)
Z	12
ρ_{calc} (g/cm^3)	2.458
μ (mm^{-1})	0.441
F_{000}	314.0

Datenreduktion: Die Kristallparameter sind in Tabelle 8.7 aufgelistet. Der Datensatz wurde unter Berücksichtigung der trigonalen Zellmetrik mit SAINT und dem *narrow-frame* Algorithmus integriert [377]. Die Einheitszelle wurde aus 9923 Reflexen verfeinert und es ergaben sich zunächst 27384 abhängige bzw. 1311 unabhängige Reflexe. Eine Absorptionskorrektur mit der *multi-scan*-Methode (T_{min} = 0.91 and T_{max} = 0.95), die Interframe-Skalierung (fixe Phosphoreffizienz von 0.67) und das Fehlermodell wurde mit SADABS durchgeführt [378]. Dabei wurden 7 Reflexe als Ausreißer identifiziert und verworfen. Mit den Mittelungswerten R_{int} = 0.0363 und R_{sigma} = 0.0093 über alle 27377 (1311 unabhängige) Reflexe weist der Datensatz 6.38° < 2θ < 105.16° (d_{min} = 0.353 Å, sin(θ_{max})/λ < 1.416 Å^{-1}, |h| ≤ 17, |k| ≤ 17, |l| ≤ 35) eine Vollständigkeit von 99.54 % auf.

IAM-Verfeinerung mit anharmonischen ADPs:

Wyckoff-Positionen, fraktionelle Koordinaten *x*, *y* und *z*, äquivalente Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren sind im Hauptteil in Tabelle 3.20 angegeben. Die Verfeinerungen verschiedener IAM-Modelle wurden mit Jana2006 durchgeführt [332]. Das finale Modell (Modell 4) mit anharmonischen ADPs nach Gram-Charlier [247] konvergierte unter der Verfeinerung von 39 Parametern mit R_1 = 1.98 %, wR_1 = 3.08 % und GooF 1.93 für 1181 unabhängige Reflexe mit I > 3σ(I). Die minimale und maximale RED lag bei −0.35 eÅ^{-3} und + 0.55 eÅ^{-3}. Die Summe des Besetzungsfaktors für $B_{p,B}$-, $B_{p,Si}$- und Si_p-Atome war auf 1.0 fixiert und die anisotropen ADPs der $B_{p,B}$- und $B_{p,Si}$-Atome wurden gleichgesetzt. Weitere Details der Verfeinerungen sind dem Hauptteil Kapitel 3.11 zu entnehmen.

Tabelle 8.8: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} mit den Einheiten Å^2.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
B_e	0.00902(7)	0.00622(7)	0.01808(13)	0.00311(4)	−0.00065(4)	−0.00130(7)
$B_{p,B}$	0.00847(16)	0.00847(16)	0.0113(5)	0.00482(17)	0.00140(13)	−0.00140(13)
$B_{p,Si}$	0.00847(16)	0.00847(16)	0.0113(5)	0.00482(17)	0.00140(13)	−0.00140(13)
Si_p	0.01073(10)	0.01073(10)	0.0130(2)	0.00543(9)	0.00358(7)	−0.00358(7)
Si_d	0.00547(7)	0.00547(7)	0.00940(13)	0.00273(4)	0	0

Tabelle 8.9: Anharmonische ADPs nach Gram-Charlier bis zur 3. (B_e) bzw. 4. Ordnung (Si_d). Alle Werte sind mit einem Faktor von 10^4 multipliziert.

C_{ijk}	Si_d
C_{111}	−0.1(4)
C_{113}	0.29(15)
C_{333}	−0.35(10)
D_{1111}	3.4(4)
D_{1113}	0.08(6)
D_{1133}	0.25(4)
D_{3333}	0.33(4)

C_{ijk}	B_e
C_{111}	2.1(12)
C_{112}	1.0(4)
C_{113}	2.6(5)
C_{123}	3.2(4)
C_{133}	0.23(14)
C_{333}	0.4(3)

Tabelle 8.10: Individuelle Koordinationssphären aller Atome in α-$SiB_{2.64(2)}$

Atom 1	Atom 2	Anzahl	Abstand [Å]	Kommentar
B_e	$B_{p,Si}$	1×	1.742(2)	*endo*, e-p
	$B_{p,Si}$	2×	1.760(1)	*endo*, e-p
	B_e	2×	1.844(1)	*endo*, e-e
	$B_{p,B}$	1×	1.865(4)	*endo*, e-p
	$B_{p,B}$	2×	1.905(3)	*endo*, e-p
	Si_p	2×	1.990(1)	*endo*, e-p
	Si_p	1×	1.989(1)	*endo*, e-p
	Si_d	1×	2.0206(7)	*exo*, Si_2-Hantel
Si_p	Si_p	1×	1.561(1)	*exo*, kommt nicht vor
	$B_{p,B}$	1×	1.664(3)	*exo*, kommt nicht vor
	$B_{p,Si}$	1×	1.958(2)	*exo*
	B_e	2×	1.990(1)	*endo*, e-p
	B_e	1×	1.989(1)	*endo*, e-p
	$B_{p,Si}$	2×	1.997(2)	*endo*, p-p
	$B_{p,B}$	2×	2.152(3)	*endo*, p-p
	Si_p	2×	2.161(1)	*endo*, p-p
$B_{p,B}$	Si_p	1×	1.664(3)	*exo*, kommt nicht vor
	$B_{p,B}$	1×	1.771(4)	*exo*
	B_e	1×	1.865(4)	*endo*, e-p
	B_e	2×	1.905(3)	*endo*, e-p
	$B_{p,Si}$	2×	1.965(3)	*endo*, p-p
	$B_{p,Si}$	1×	2.064(4)	*exo*, kommt nicht vor
	$B_{p,B}$	2×	2.134(4)	*endo*, p-p, kommt nicht vor
	Si_p	2×	2.152(3)	*endo*, p-p
$B_{p,Si}$	B_e	1×	1.742(2)	*endo*, e-p
	B_e	2×	1.760(1)	*endo*, e-p
	$B_{p,Si}$	2×	1.769(2)	*endo*, p-p
	Si_p	1×	1.958(2)	*exo*
	$B_{p,B}$	2×	1.965(3)	*endo*, p-p
	Si_p	2×	1.997(2)	*endo*, p-p
	$B_{p,B}$	1×	2.064(4)	*exo*, kommt nicht vor
	$B_{p,Si}$	1×	2.357(2)	*exo*, kommt nicht vor
Si_d	B_e	3×	2.0206(7)	
	Si_d	1×	2.4138(5)	
Ikosaederzentrum I_k	B_e	6×	1.7502(7)	
	$B_{p,Si}$	6×	1.623(2)	
	$B_{p,B}$	6×	1.914(3)	
	Si_p	6×	2.0273(9)	

8.7 Fitprogramm zur Analyse der spezifischen Wärmekapazität

Im Rahmen dieser Dissertation wurde ein Fitprogramm in Mathematica zur Auswertung der spezifischen Wärmekapazität komplett überarbeitet, welches ursprünglich von Dr. Ernst-Wilhelm Scheidt und Dr. Franz Mayr stammt. Dabei wurde insbesondere die Kompatibilität zu Mathematica Version 11.3 hergestellt und die Ausführungsgeschwindigkeit signifikant erhöht [381]. Die Funktion zur Beschreibung der spezifischen Wärmekapazität besteht im Wesentlichen aus einer benutzerdefinierten Linearkombination aus Debye-Funktionen $\widetilde{D}(x,n)$ und Einsteinfunktionen $\tilde{E}(x)$ der Form

$$\widetilde{D}(x,n) = \frac{n}{x^n}\int_0^x \frac{t^{n+1}e^{-t}}{(1-e^{-t})^2}\,\mathrm{d}t \quad (8.1)$$

$$\tilde{E}(x) = \frac{x^2 e^x}{(e^x-1)^2} \quad (8.2)$$

wobei n die Dimensionalität der Debye-Funktion ist [382,383]. Insbesondere die Evaluierung von $\widetilde{D}(x,n)$ ist sehr rechenintensiv, da das Integral numerisch mit dem Befehl „NIntegrate“ in Mathematica ausgewertet werden muss. Ein analytischer Ausdruck für dieses Integral ist seit 2008 bekannt, der die Ausführungsgeschwindigkeit abhängig von *n* um den Faktor 6 – 41 beschleunigt und Polylogarithmen enthält [384]. Noch größere Beschleunigungen von bis zu 490× konnten jedoch mit Hilfe einer Interpolationsfunktion 15. Ordnung erzielt werden, bei der der Befehl „Interpolation“ auf 1301 geeignet gewählte, numerisch berechnete Wertepaare für $10^{-3} \le x \le 10^5$ angewandt wird, siehe Tabelle 8.11. Diese Interpolation muss einmal zu Beginn automatisch im Rahmen der Initialisierung des Skripts durchgeführt werden. Die maximalen, relativen Abweichungen sind über den Interpolationsbereich stets besser als 10^{-9}.

Tabelle 8.11: Zeit in Sekunden, die für die Berechnung von 8001 Werten im Intervall $[10^{-3},10^5]$ der Debye-Funktion $D_n(x,n)$ auf einem Rechner mit Mathematica 11.3 und Intel Core-i5 4670 Prozessor benötigt wird.

	n = 1	*n* = 3	*n* = 5
NIntegrate	16.3	17.9	19.3
(PolyLog)	0.394	1.39	3.37
Interpolation	0.0375	0.0383	0.0394
SpeedUp	435×	467×	490×

Unabhängig von der Dimensionalität sind alle Debye-artigen und Einstein-artigen Terme im Programm auf 3*R* normiert und haben die Form

$$D(T,\Theta_D,n) = 3R\widetilde{D}\left(\frac{\Theta_D}{T},n\right) \quad (8.3)$$

$$E(T, \Theta_E) = 3R\tilde{E}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \qquad (8.4)$$

und der finale Ausdruck für den phononischen Anteil der spezifischen Wärmekapazität $C_\mathrm{v}(T)$ bei konstantem Volumen lautet

$$C_\mathrm{v}(T) = \sum_i c_{\mathrm{D},i} D_i(T, \Theta_{D,i}) + \sum_k c_{\mathrm{E},k} E_k(T, \Theta_{E,k}) \qquad (8.5)$$

wobei die genaue Anzahl *i*, *k* vom Benutzer konfiguriert werden muss. Experimentell wird jedoch meist die spezifische Wärmekapazität $C_\mathrm{p}(T)$ bei konstantem Druck gemessen. Der Unterschied zwischen $C_\mathrm{v}(T)$ und $C_\mathrm{p}(T)$ kommt durch die Gitterausdehnung sowie anharmonische Effekte zustande und kann empirisch über eine entsprechende Taylor-Entwicklung

$$C_\mathrm{p}(T) = C_\mathrm{v}(T)\left(1 + \frac{C_\mathrm{v}(T)}{C_\mathrm{v}(T=\infty)} \sum_{i=1}^{i=3} A_i T^i\right) + \gamma T \qquad (8.6)$$

mit den Koeffizienten A_i beschrieben werden [269,385]. Im letzten Term in dieser Gleichung wird der lineare elektronische Beitrag der Elektronen über die Sommerfeldkonstante γ berücksichtigt.

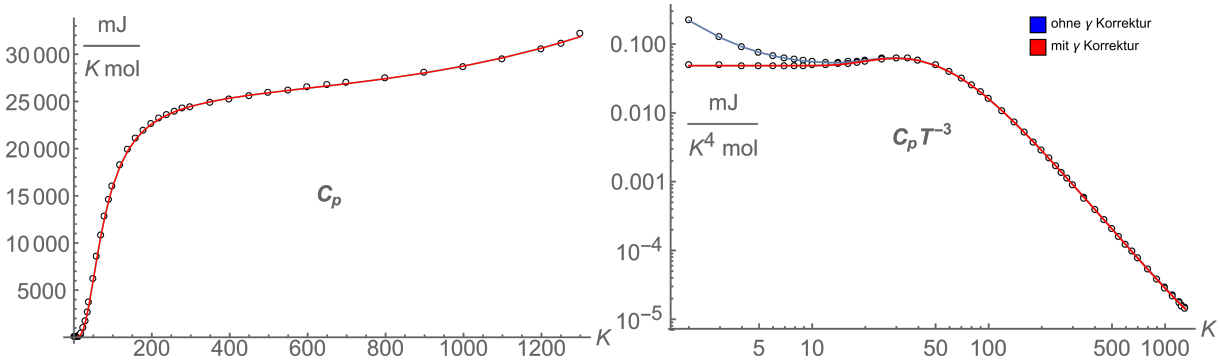


Abbildung 8.8: Spezifische Wärmekapazität von Kupfer [386]. Datenpunkte als Kreise, Fit als rot bzw. blau durchgezogene Linien. Fitparameter: c_D = 0.895(2), Θ_D = 329.8(3) K, Θ_E = 156.8(9) K, γ = 0.685(3) mJmol^{-1}K^{-2}, A_1 = 1.3(1)·10^{-4} K^{-1}, A_2 = −1.5(3)·10^{-7} K^{-2}, A_3 = 1.5(2)·10^{-10} K^{-3} bei $w = C_\mathrm{p}(T)^{-2}$.

In der aktuellen Version (v1.3) sind bis zu drei Debye-Terme (n = 3), ein Debye-Term (n = 5), sechs Einstein-Terme − mit jeweils ihrer charakteristischen Temperaturen $\Theta_{D,i}$, $\Theta_{E,k}$ und Gewichtungsfaktoren $c_{\mathrm{D},i}$, $c_{\mathrm{E},k}$ – sowie die anharmonischen Entwicklungskoeffizienten A_1, A_2, und A_3, ein Skalierungsfaktor und die Sommerfeldkonstante γ im Ausdruck für $C_\mathrm{p}(T)$ implementiert. Die Anpassung des Modells an die Daten erfolgt über die Mathematica-Routine „NonlinearModelFit“, welche die optimalen Parameter inklusive statistischer Analyse ausgibt. Mit diesem Ansatz war es beispielsweise problemlos möglich, die spezifische

Wärmekapazität von Kupfer vom Tieftemperaturbereich (T = 1 K) bis zum Schmelzpunkt mit einem maximalen Fehler in $C_\mathrm{p}(T)$ von 1.5 % zu beschreiben, siehe Abbildung 8.8.

Weitere Funktionen des Programms sind abschließend stichpunktweise beschrieben:

- Bestimmte Temperaturbereiche können vom Fit ausgeschlossen werden. Dies ist insbesondere dann relevant, wenn Phasenübergänge auftreten, die vom Modell nicht beschrieben werden können.
- Im Tieftemperaturbereich kann die Debye-Temperatur sowie die Sommerfeldkonstante in Abhängigkeit der Anzahl der Atome pro Formeleinheit und des Temperaturintervalls interaktiv ausgewertet werden. Simultan wird dazu ein Plot von $C_\mathrm{p}(T)T^{-1}$ über T^2 dynamisch erstellt.
- Bei der Konfiguration des Modells können Parameter festgehalten oder zur Optimierung freigegeben werden. Dabei ist es insbesondere auch möglich Parameter über Gleichungen zu verknüpfen oder einen Parameter mehrfach in verschiedenen Funktionen zu verwenden.
- Bei der Wahl des Wichtungsschemas w gibt es derzeit drei Optionen: a) keine Wichtung b) relative Wichtung mit $w = C_\mathrm{p}(T)^{-1}$ und c) besondere Gewichtung kleiner $C_\mathrm{p}(T)$-Werte (Tieftemperaturbereich) über $w = C_\mathrm{p}(T)^{-2}$.
- Aufgrund der beschleunigten Berechnung der Debye-Anteile war es möglich eine interaktive Fitroutine zu implementieren. Der Benutzer kann hierbei alle Parameter über Schieberegler manuell anpassen und die Ergebnisse werden in Echtzeit in verschiedenen Graphen angezeigt. Diese Routine hat sich vor allem bei relativ breiten Übergängen als nützlich erwiesen, vor allem um in diesen Fällen physikalisch sinnvolle Entropiebeiträge zu modellieren und ermitteln.
- Eine detaillierte Ergebnisanalyse gibt Graphen zu $C_\mathrm{p}(T)$, $C_\mathrm{p}(T)T^{-1}$ und $C_\mathrm{p}(T)T^{-3}$ aus, letzterer mit und ohne elektronischen Beitrag, der in $C_\mathrm{p}(T)T^{-3}$-Auftragung im Tieftemperaturbereich für Abweichungen von konstanten $C_\mathrm{p}(T)T^{-3}$-Werten sorgt, siehe Abbildung 8.8. Weiterhin sind Graphen der absoluten und relativen Differenz zwischen Fit und Datenpunkte $\Delta C_\mathrm{p}(T)$, $\Delta C_\mathrm{p}(T)T^{-1}$ und $\Delta C_\mathrm{p}(T)T^{-3}$ sowie deren Integrale $\int \Delta C_\mathrm{p}(T)\mathrm{d}T$ (Enthalpie), $\int \Delta C_\mathrm{p}(T)T^{-1}\mathrm{d}T$ (Entropie) und $\int \Delta C_\mathrm{p}(T)T^{-3}\mathrm{d}T$ dargestellt.
- Zur besseren Vergleichbarkeit verschiedener Modelle werden für die Größen $C_\mathrm{p}(T)$, $C_\mathrm{p}(T)T^{-1}$ und $C_\mathrm{p}(T)T^{-3}$ Kennwerte der Güte der Anpassung ähnlich dem kristallographischen R_1-Wert angegeben, wahlweise mit oder ohne die ausgeschlossenen Bereiche.
- Fitkurven und deren Komponenten werden beim Speichern der Daten in maschinenlesbares Format exportiert. Dabei wird der Satz an Fitparametern auch zur Dokumentation in eine Logdatei geschrieben und mit einem Zeitstempel versehen.

8.8 Synthese von α-Bor Kristallen

Für die ED-Analyse von α-Bor in dieser Arbeit wurden große Einkristalle unter hohem Druck und Temperator nach der Vorschrift von Parakhonskiy *et al.* hergestellt [239]. Als Edukt wurde hierbei aufgrund mangelnder Reinheit von amorphem Bor (meist nur ca. 95 %) kristallines β-Bor (99.95 %, ChemPur) verwendet, das von Dr. Michael Zeilinger (TU München) aufwändig und ohne Verunreinigungen zu Pulver zerkleinert wurde. Als Kapselmaterial wurde inertes Bornitrid eingesetzt, der Kapselaufbau ist in Abbildung 8.9 skizziert. Alle Arbeiten fanden in einer Glovebox mit Argon-Atmosphäre statt.

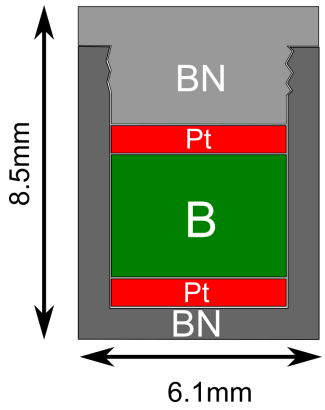


Abbildung 8.9: BN-Kapsel (0.8mm Wandstärke) mit Schraubdeckel für die HPHT-Synthese von α-Bor aus β-Bor und elementarem Platin als Flussmittel.

Auf das sonst übliche Kompaktieren des Borpulvers wurde hier aufgrund der hohen Härte von Bor und möglicher Eisenverunreinigungen durch das Presswerkzeug verzichtet. Stattdessen wurde das kristalline Pulver durch mehrmaliges Klopfen der Kapsel gegen den Gloveboxboden verdichtet. Ober- und unterhalb der Bor-Probe befinden sich Scheiben aus Platin, die mit einem Presswerkzeug geformt wurden. Für alle Proben wurde ein Stöchiometrie-Verhältnis von B:Pt = 85:15 gemäß Literaturangaben gewählt [239]. Typische Einwaagen waren 220 mg Platin und 70 mg Bor. Mehrere Synthesen wurden bei einem Druck von 5.5(5) GPa und einem Temperaturbereich von 900 – 1500 °C durchgeführt und die Produkte sind Tabelle 8.12 aufgelistet.

Tabelle 8.12: Experimente zur Synthese von α-Bor Einkristallen

Probennummer	Synthesetemperatur	Produkt
G152	900 °C	β-Bor
G143	1000 °C	α-Bor + β-Bor
G140	1300 °C	α-Bor + β-Bor (Spuren)
G154	1400 °C	γ-Bor + α-Bor + β-Bor (Spuren)
G149	1500 °C	γ-Bor + β-Bor (Spuren)

Nach Erreichen der jeweiligen Zieltemperatur nach ca. einer Stunde (lineare Rampe) und Halten der Zieltemperatur für 15 Minuten wurde das System abgeschreckt, indem der

Stromkreis des Heizers unterbrochen wurde. Initiale Kühlraten wurden zu ca. −50 °C/Sekunde abgeschätzt. Nach dem Abbau des Drucks wurden die Proben durch vorsichtiges Zerdrücken des Oktaeders und der BN-Kapsel extrahiert. Das Herauslösen der rötlichen Kristalle aus der PtB Matrix (Abbildung 8.10a) erfolgte unter Rühren der grob gemörserten Probenpellets mit heißem (ca. 80 °C) Königswasser (konz. HCl und konz. Salpetersäure im Verhältnis 3:1). Die Identifikation erfolgte dabei mittels optischer Mikroskopie aufgrund der Farbe und Form der Kristalle sowie Raman-Spektroskopie. β-Bor Kristalle sind schwarz-grau, allerdings ist bei den Temperaturen unter 1300 °C davon auszugehen, dass es sich hierbei um das Edukt handelt und das kristalline Bor-Edukt nicht von der Platinschmelze gelöst wurde [344]. Eine Bestätigung liefern die sehr ähnlichen Raman-Verschiebungen von Edukt-Kristallen und β-Bor-Kristallen nach der Synthese, wobei bei einer Rekristallisation eigentlich Unterschiede erwartet werden [344].

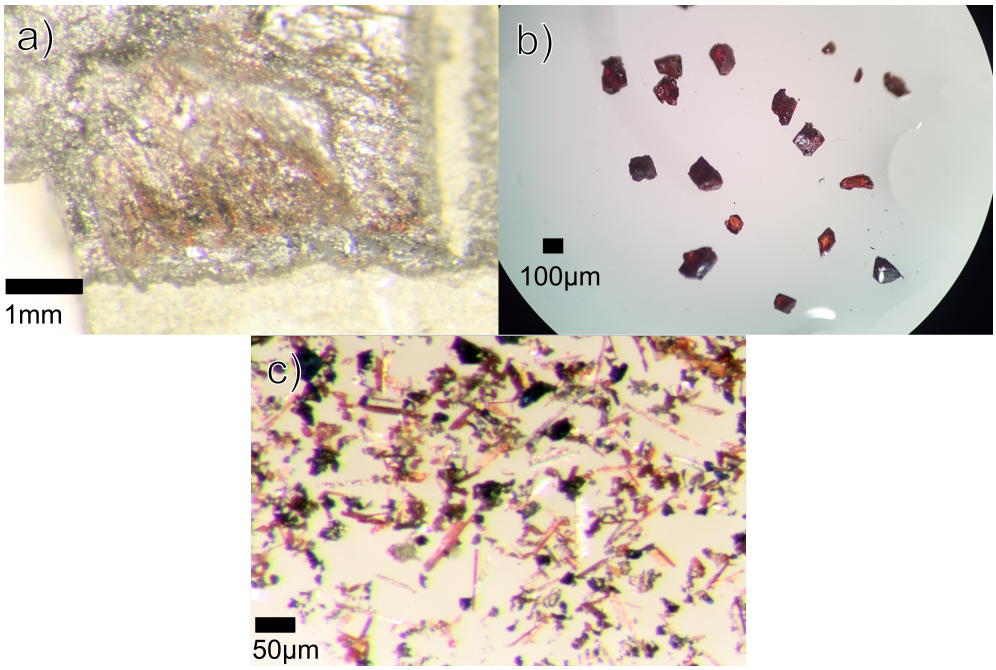


Abbildung 8.10: a) α-Bor Kristalle in (borreicher) Platinmatrix (Probe G143) mit Resten der BN-Kapsel (weiß). b) Ausgewählte große Einkristalle (Probe G143). c) Nadelförmige Kristalle von γ-Bor (Probe G149).

α-Bor Kristalle sind je nach Größe orange bis tiefrot und haben teilweise glatte Kristallflächen siehe auch Abbildung 8.10b. Teilweise sind die Kristalle auch noch von einer dünnen, metallisch glänzenden Schicht überzogen (in Abbildung 8.10b rechts unten), die allerdings bei der SCXRD keinerlei Zusatzpeaks erzeugt. Überraschenderweise bildeten sich bereits ab T = 1400 °C nadelförmige rötliche Kristalle, deren Form charakteristisch für γ-Bor ist. Nach den Phasendiagrammen in Abbildung 6.12 (Seite 179) sollte γ-Bor erst bei Drücken ab 7 GPa entstehen. Vereinzelt wurde es aber auch schon bei 6 GPa und 1400 °C erhalten [239]. Ein Druck von über 6 GPa kann jedoch hier ausgeschlossen werden, da 5.5(5) GPa der Maximaldruck der hier verwendeten Kombination aus Hochdruckzelle und Hochdruckpresse

darstellt. Einen eindeutigen Beleg für das Vorliegen von γ-Bor liefert zusätzlich ein Raman-Spektrum, dessen Banden qualitativ mit den Literaturwerten übereinstimmen, siehe Abbildung 8.11 [344]. In dieser Referenz sind die Wellenzahlen der Raman-Banden nicht angegeben, weshalb ein quantitativer Vergleich an dieser Stelle ausbleiben muss.

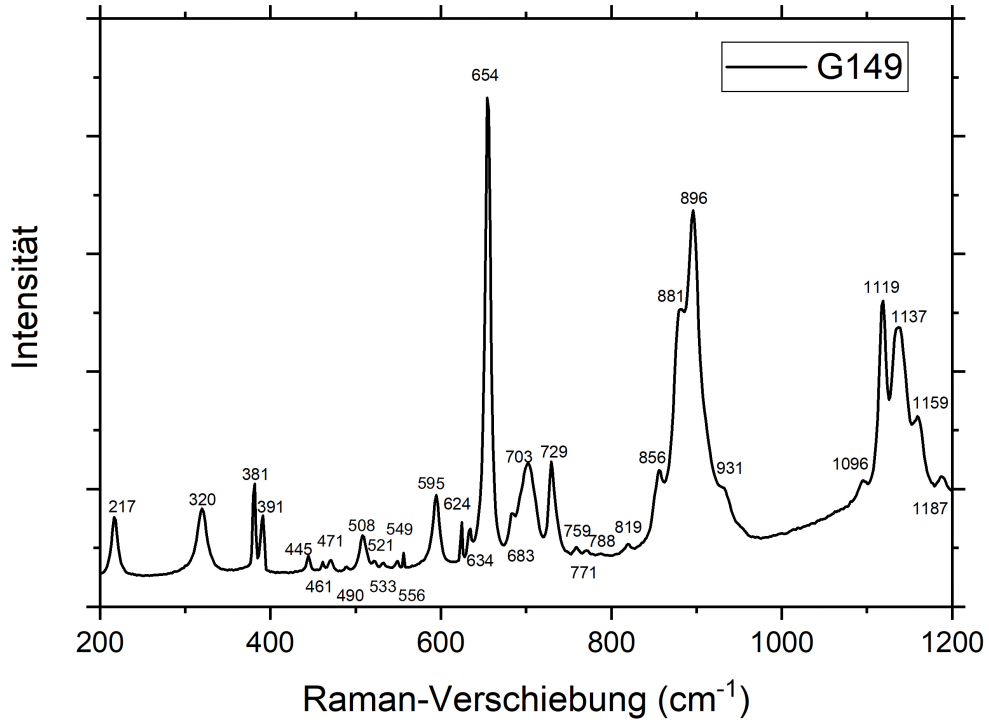


Abbildung 8.11: Raman-Spektrum von γ-Bor (G149). Zahlenwerte der Banden in cm^{-1}.

8.9 Elektronendichteanalyse von α-Bor

Datensammlung: Ein bernsteinfarbener Einkristall mit den Maßen 75 × 139 × 140 µm (Probennummer AF2356/G143) wurde mit perfluoriertem Polyether auf einem MiTeGen MicroMount angebracht und ein Datensatz mit einem Bruker SMART-APEX Diffraktometer mit fixed-χ D8 Goniometer, einer Incoatec IµS-Ag Mikrofokusröhre mit Quazar-Optik (λ = 0.56087 Å) und einem APEXII CCD-Detektor aufgenommen, wobei der Kristall mit einer *open-flow* N_2-Kühlung (Oxford Cryostream 700) auf eine Temperatur von T = 90(2) K gebracht wurde. Ein ca. 100 µm dicker Aluminiumfilter vor dem Kollimator diente hierbei zur Minimierung der parasitären Strahlung mit der Wellenlänge von etwa 3 λ, welche ansonsten systematische Fehler in den Reflexen 3*h*, 3*k*, 3*l* erzeugt (zu hohe Intensität), wenn der Reflex *h*, *k*, *l* besonders intensiv ist [387]. Es wurden ausschließlich 180° breite ω-Scans mit einem Winkelinkrement von 0.5° bei einem Detektorabstand von 4 cm durchgeführt. Eine Übersicht der Messparameter ist in Tabelle 8.13 aufgelistet. Eine in Auflösungsschalen aufgeteilte Intensitäts- und Qualitätsstatistik des Datensatzes ist in Tabelle 8.14 aufgeführt.

Tabelle 8.13: Messparameter des α-Bor Datensatzes.

Anzahl	2θ -Offset (°)	Belichtungszeit (*s*)	ϕ-Positionen (°)
8	0	15, 20	0, 35, 90, 125, 135, 180, 205, 270, 295
5	−34	50	22, 45, 135, 225, 315
4	−68	100	22, 112, 202, 292
4	−90	150	0, 90, 180, 270

Tabelle 8.14: Intensitätsstatistiken des α-Bor Datensatzes aus XPREP.

Auflösung	#Data	#Theory	%Complete	Redundanz	Mean I	Mean I/s	R_{merge}	R_{sigma}
∞ − 1.47	17	17	100	59.88	230.55	167.78	0.0291	0.006
1.47 − 0.94	38	38	100	81.82	170.68	168.68	0.0267	0.0047
0.94 − 0.72	55	55	100	57.91	144.82	143.37	0.0262	0.0058
0.72 − 0.62	57	57	100	27.26	59.13	83.81	0.0294	0.0085
0.62 − 0.56	55	55	100	31.78	67.15	93.55	0.0302	0.0079
0.56 − 0.52	53	53	100	32.75	47.73	90.31	0.0334	0.0089
0.52 − 0.48	67	67	100	29.75	33.9	72.95	0.0384	0.0097
0.48 − 0.46	45	45	100	20.33	21.55	62.93	0.0439	0.0121
0.46 − 0.44	52	52	100	19.42	19.21	56.44	0.0504	0.0134
0.44 − 0.42	58	58	100	18.22	22.15	56.01	0.0484	0.0134
0.42 − 0.40	76	76	100	17.46	13.14	43.9	0.0546	0.0161
0.40 − 0.39	37	37	100	17.14	13.97	47.78	0.0576	0.0169
0.39 − 0.38	51	51	100	15.96	10.36	37.76	0.063	0.0205
0.38 − 0.37	46	46	100	15.78	8.54	32.68	0.0704	0.0216
0.37 − 0.36	63	63	100	14.51	6.32	25.41	0.0657	0.0259
0.36 − 0.35	65	65	100	8.09	6.81	24.12	0.0657	0.0304
0.35 − 0.34	69	69	100	7.41	7.76	24.75	0.0629	0.0321
0.34 − 0.33	80	80	100	6.45	5.3	19.14	0.069	0.0377
0.33 − 0.32	109	118	92.4	5.04	3.95	16.1	0.0714	0.0487
∞ − 0.32	1093	1102	99.2	21.68	34.91	57.14	0.0303	0.0261

Tabelle 8.15: Kristalldaten von α-Bor.

Empirische Formel	B
Formelgewicht	10.81
Temperatur (K)	90(2)
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	*R*−3m (#166)
a (Å)	4.9085(2)
c (Å)	12.5697(5)
V (Å^3)	262.27(2)
Z	36
ρ_{calc} (g/cm^3)	2.464
μ (mm^{-1})	0.066
F_{000}	180.0

Datenreduktion: Die Kristalldaten sind in Tabelle 8.15 angegeben. Die Bilder wurden mit SAINT und dem *narrow-frame* Algorithmus auf Basis der trigonalen Zellmetrik integriert [377]. Es ergaben sich 23888 Reflexe in einem Winkelbereich $7.676 \leq 2\theta \leq 124.7$ (d_{min} = 0.317 Å, $-15 \leq h \leq 13$, $-15 \leq k \leq 15$, $-38 \leq l \leq 39$). Die maximale Auflösung beträgt $\sin(\theta)/\lambda \leq 1.579$ Å^{-1}. Es wurde eine numerische Absorptionskorrektur mit Interframe-Skalierung und Fehlermodell mit SADABS (Version 2014/2) durchgeführt (T_{min} = 0.9685, T_{max} = 1.0000) [378]. Dabei wurde auch die Phosphoreffizienz des Detektors zu 0.753 verfeinert (Standard-Wert von Bruker AXS: 0.68). Die gewichteten minimalen und maximalen Strahllängen („t-bar“) durch den Kristall betragen 55.2 und 101.9 µm. Es wurde kein Ausreißer identifiziert. Die Mittelungswerte der 1093 unabhängigen Reflexe waren R_{int} = 0.0304 und R_{sigma} = 0.0098. Der Datensatz ist bis *d* = 0.33 Å vollständig und enthält bis d_{min} 99.2 % aller beobachtbaren Reflexe. Der Gesamtdatensatz hat eine Redundanz von 21.68, wobei die inneren Reflexe, welche die meiste Information der chemischen Bindungen enthalten, teilweise durchschnittlich bis zu 82-mal gemessen wurden.

Multipolverfeinerung und Bestimmung der Deformationsdichte:

Die IAM-Verfeinerung mit SHELXL und anisotropen Temperaturfaktoren mit 13 freien Parametern konvergierte mit R_1 = 1.78 %, wR_2 = 5.46 % und GooF = 1.166 für 986 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma(I)$) und mit R_1 = 2.06 %, wR_2 = 5.59 % für alle unabhängigen Reflexe [379]. Die maximale und minimale RED lag bei +0.46/−0.41 eÅ^{-3}. Bei dieser Verfeinerung ergab ein Extinktionsmodell (SHELX) keine Verbesserungen.

Alle Verfeinerungen, die über das IAM-Modell hinausgehen, wurden mit JANA2006 (Version vom 25.10.2015) und der Datenbank atomarer Wellenfunktionen nach Volkov und Macchi (VM) durchgeführt [332,333]. Es wurde die ungemittelte hkl-Datei aus SADBAS eingelesen und für alle Reflexe eine mittlere Strahllänge der gestreuten Röntgenstrahlen innerhalb des Kristalls von 100 µm angenommen. Nach Übernahme des Modells von SHELX nach JANA2006 und der Definition des lokalen Koordinatensystems (Tabelle 8.16) wurden die Multipolpopulationen ($1 \leq l \leq 4$) Ordnung für Ordnung freigegeben und verfeinert.

Tabelle 8.16: Koordinatensystem der Atome im Multipolmodell. „Tr.“ steht für eine Translation des jeweiligen Atoms um den jeweiligen nachfolgenden Vektor (fraktionelle Koordinaten).

Atom	*z*-Achse	*y*-Achse
B_p (Lagesymmetrie *m*)	B_p Tr. 0,1,0	B_p Tr. 0,0,1
B_e (Lagesymmetrie *m*)	B_e Tr. 1,0,0	B_e Tr. 0,0,1

Anschließend konnten die Expansions-/Kontraktionsparameter κ/κ' angepasst werden und das Modell konvergierte zunächst bei R_1 = 1.13 %, wR_1 = 1.37 % mit einer RED von +0.15/−0.24 eÅ^{-3}. Eine F_o–F_c-Darstellung zeigte an dieser Stelle, dass viele der besonders starken Reflexe eine zu niedrige Intensität aufweisen – ein erstes Anzeichen für Extinktionseffekte. Eine Verfeinerung des Extinktionskoeffizienten ρ_{iso} mit einem Modell nach Becker und Coppens konnte das beste Ergebnis erzielen [295,314]. Bei dieser Art der Extinktion vom Typ-II dominieren Extinktionseffekte durch die Partikel- bzw. Kristallitgröße. Das finale HCM (Modell 1b) konvergierte zu R_1 = 1.09 %, wR_1 = 1.34 % mit einer RED von +0.18/−0.14 eÅ^{-3} für 969 Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$. Dabei erhöhte sich der Skalierungsfaktor leicht von 2.376(3) auf 2.392(4) und der Extinktionskoeffizient beträgt ρ_{iso} = 1.3(2). Die maximale Reduzierung des Strukturfaktors durch Extinktion beträgt 3.0 % für den (021)-Reflex, der zugleich der stärkste Reflex im Datensatz ist.

Beim finalen EHCM (Modell 5b) konvergierte die Verfeinerung zu R_1 = 0.90 %, wR_1 = 1.21 % mit einer RED von +0.19/−0.12 eÅ^{-3} für 969 Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$. Die maximale Korrelation der Parameter waren 91.5 % zwischen P_v und P_{00} der B_p-Atome. Der Skalierungsfaktor erhöhte sich weiter auf 2.430(4) ebenso wie der Extinktionskoeffizient ρ_{iso} = 2.3(2). Die maximale Reduzierung des Strukturfaktors durch Extinktion beträgt nun 5.3 % für den (021)-Reflex. Abbildung 8.12 zeigt die 3D-Isoflächen der RED von Modell 5b wobei die größten Minima und Maxima außerhalb der Ikosaeder und in den Tetraeder- und Oktaeder-Lücken auftreten, wobei hier anzumerken ist, dass sich diese Karte beim schrittweisen Übergang von Modell 1b nach Modell 5b kaum ändert.

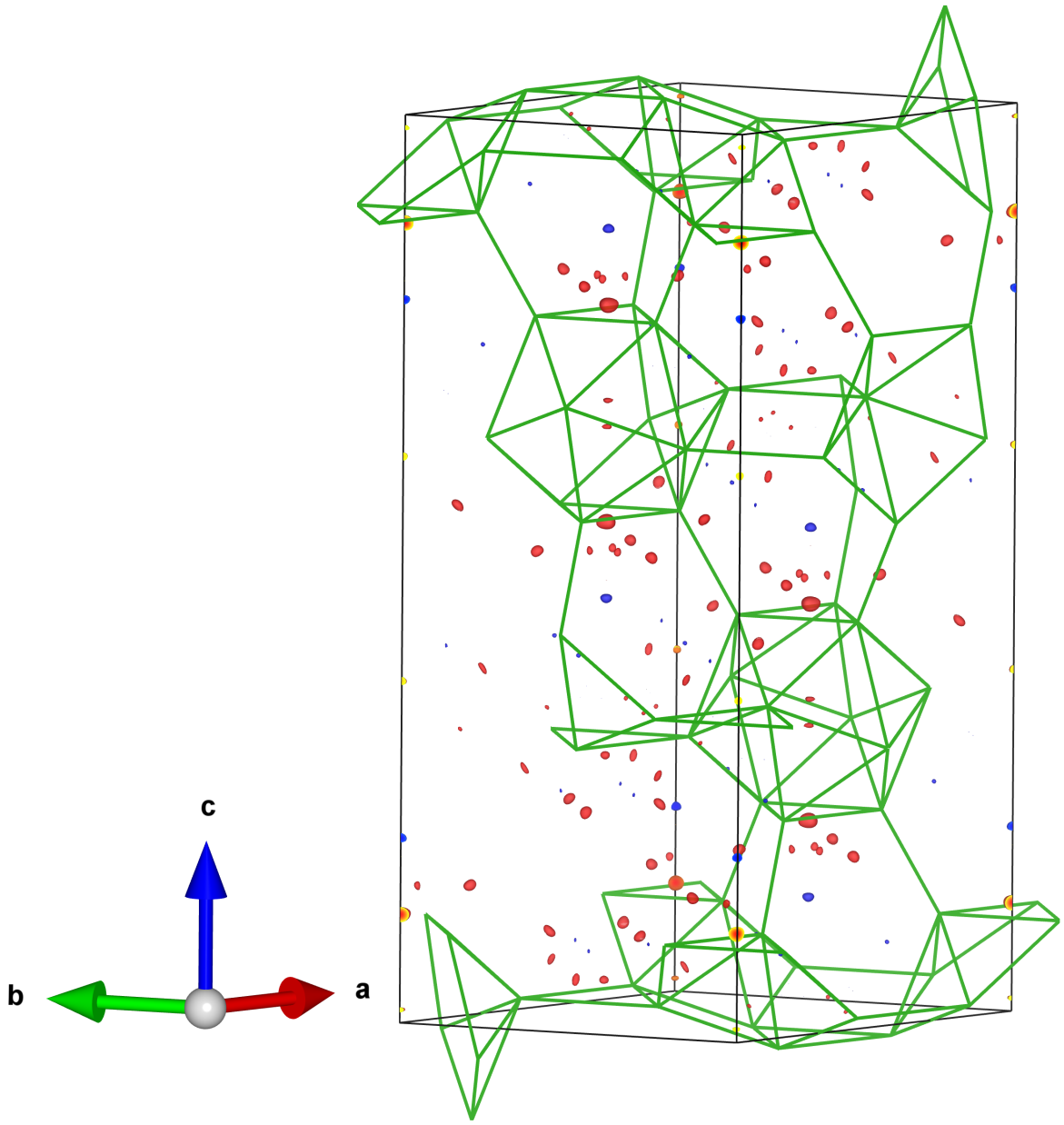


Abbildung 8.12: Isoflächen der RED in der Einheitszelle von α-Bor in Modell 5b. Positive (rot) und negative Oberflächen (blau) bei 0.1 eÅ^{-3}.

8.10 DFT-Rechnungen zu β-SiB_3 und molekularen Modellsystemen

Periodische DFT-Rechnungen wurden mit der FP-LAPW-Methode unter Verwendung des quelloffenen ELK Codes (Version 3.1.12) durchgeführt, um die theoretische ED-Verteilung zu erhalten [388]. Dabei wurden die Gitterparameter sowie die fraktionellen Koordinaten aus dem Strukturmodell der experimentellen ED-Analyse übernommen. Für die Rechnung wurde ein *k*-Punkt Gitter von 3 × 3 × 3 (8 irreduziblen) Punkten in der ersten Brillouin-Zone bezogen auf die primitive Einheitszelle (32 Atome) verwendet. Diese Wahl beruht auf einer Limitierung für die spätere Analyse (DI) bezüglich des Arbeitsspeichers der Clusters-Nodes zum Zeitpunkt der Durchführung der Rechnungen. Ein feineres *k*-Punkt Gitter von 8 × 6 × 6 Punkten ändert – analog zu anderen Studien [123] – die ED-Verteilung nicht signifikant und konvergiert nur um 0.28 meV/Atom besser. Der Basissatz wurde bis $R_G k_{max}$ = 8.0 erweitert und für die ED sowie für das Potential wurden Basisfunktionen bis l_{max} = 12 (innerhalb der MT-Kugeln: l_{max} = 6) verwendet. Die maximale Länge des *G*-Vektors lag bei G_{max} = 16. Kleine Radien der MT-Kugeln von 1.8 und 1.4 $bohr^{-1}$ für Silizium- bzw. Boratome erweitern den Basissatz zusätzlich und reduzieren die Wahrscheinlichkeit, dass die Lage der kritischen Punkte der ED nicht mit den Rändern der MT-Kugeln zusammenfallen, bei denen es technisch bedingt zu Unstetigkeiten der ED kommen kann. Für beide Atomsorten wurde eine LAPW+lo+LO Basis für die *n*- und *n*−1-Schale gewählt, um die Unstetigkeiten weiter zu reduzieren [389]. Die Austausch-Korrelations-Energie wurde mit dem PBE GGA-Funktional beschrieben [390]. Für die Integrationen innerhalb der MT-Kugeln wurde ein feines radiales Gitter (lradstp=1) verwendet und die Anzahl der radialen Punkte um den Faktor 3 erhöht (nrmtscf=3). Die QTAIM- und ELI-D-Analyse sowie die Berechnung der DIs (nach Ángyán) erfolgte mit DGrid v4.6, in dem das ELK-Modul einkompilliert war [28,123,389,391,392].

DFT-Rechnungen der molekularen Systeme wurden mit ADF2017 [393–399], dem QZ4P-Basissatz (relativistische Näherung: ZORA), dem PBE-Funktional [390] und der DFT-D3(BJ) Dispersionskorrektur nach S. Grimme durchgeführt [400,401]. Das Energieminimum der optimierten Strukturen (ausgenommen Strukturen mit nicht-optimierten Abständen) wurde durch die Berechnung der Molekülfrequenzen überprüft. Die Berechnung der DIs erfolgte direkt mit ADF2017, die topologische Analyse wiederum mit DGrid v4.6. Karten von $\Delta\rho(\mathbf{r})$ wurden mit CRITIC2 (git commit 165a80f) und seiner internen Datenbank isolierter, neutraler Atome (PBE-Funktional) durchgeführt [402].

Zusätzlich wurden noch mit Gaussian09 (Rev. C.01) DFT-Rechnungen basierend auf den ADF-Strukturmodellen, dem Basissatz 6-311G(2d,2p) und dem PBE-Funktional durchgeführt [390,403]. Dies war bei den molekularen Systemen nötig, da die DIs zwischen ELI-D-Bassins mit DGrid nur für GTOs und nicht für STOs implementiert sind. Aus demselben Grund wurden die NBO- bzw. AdNDP-Analysen mit MultiWFN auch auf Basis der Gaussian09-Rechnungen durchgeführt [36,404,405].

Druckabhängige Optimierungen von β-SiB_3 sowie die Relaxationen der Polymorph-Strukturen von β-SiB_3 wurden von Dr. Georg Eickerling mit der Projector Augmented Wave (PAW) Methode in VASP mit dem PBE GGA-Funktional sowie der DFT-D2 Dispersionskorrektur durchgeführt [390,406–410]. Ein 2 × 2 × 3 Monkhorst-Pack *k*-Punkt Gitter wurde für die Strukturoptimierungen in den konventionellen Zellen verwendet, wobei alle Symmetrieoptimierungen deaktiviert waren [411]. Die maximale Energie der ebenen Wellen war 550 eV und die atomaren Kräfte wurden besser als 10^{-4} eV/Å konvergiert. Bei diesen Rechnungen wurde zunächst vom experimentellen Strukturmodell ausgegangen. Die Rechnungen zu den Polymorph-Strukturen (P1,P2) von β-SiB_3 wurden mit den gleichen Parametern dieser Rechnung durchgeführt. Die Raumgruppen und Zellparameter der Polymorphe wurden mit PLATON und der ADDSYM-Routine ermittelt [412].

8.11 DFT-Rechnungen zu ZnSb und ZnAs

Zur Untersuchung der ED-Verteilung von ZnSb/ZnAs wurden DFT-Rechnungen mit der FP-LAPW-Methode mit ELK Version 3.1.12 durchgeführt [388]. Dabei lagen die bereits publizierten Strukturmodelle auf Basis der experimentellen SCXRD-Studie zugrunde [145,285]. Das *k*-Punkt Gitter war $3 \times 2 \times 2$ Punkte groß und der Basissatz wurde bis $R_G k_{max} = 13.0$ erweitert und für die ED sowie für das Potential wurden Basisfunktionen bis $l_{max} = 10$ (innerhalb der MT-Kugeln: $l_{max} = 6$) verwendet. Die maximale Länge des *G*-Vektors lag bei $G_{max} = 22$. Für alle Atomsorten wurde eine APW+lo+LO Basis verwendet, wobei die MT-Radien für ZnSb bei 2.1 bohr (Zn) und 2.1 bohr (Sb) und für ZnAs bei 2.0 bohr (Zn) und 1.8 bohr (As) lagen. Die Austausch-Korrelations-Energie wurde mit dem PBE GGA-Funktional beschrieben [390]. Für die Integrationen innerhalb der MT-Kugeln wurde ein feines radiales Gitter (lradstp=1) verwendet und die Anzahl der radialen Punkte erhöht (nrmtscf=1.5). Die Auswertung der Topologie der ED, der ELI-D sowie der DIs erfolgte mit DGRID v4.6 und dem ELK-Modul [123,389,391]. Die Deformationsdichtekarten wurden mit CRITIC2 erzeugt [402]. Karten von $L(\mathbf{r})$ sind in Abbildung 8.13 und Abbildung 8.14 für ZnSb bzw. ZnAs abgebildet.

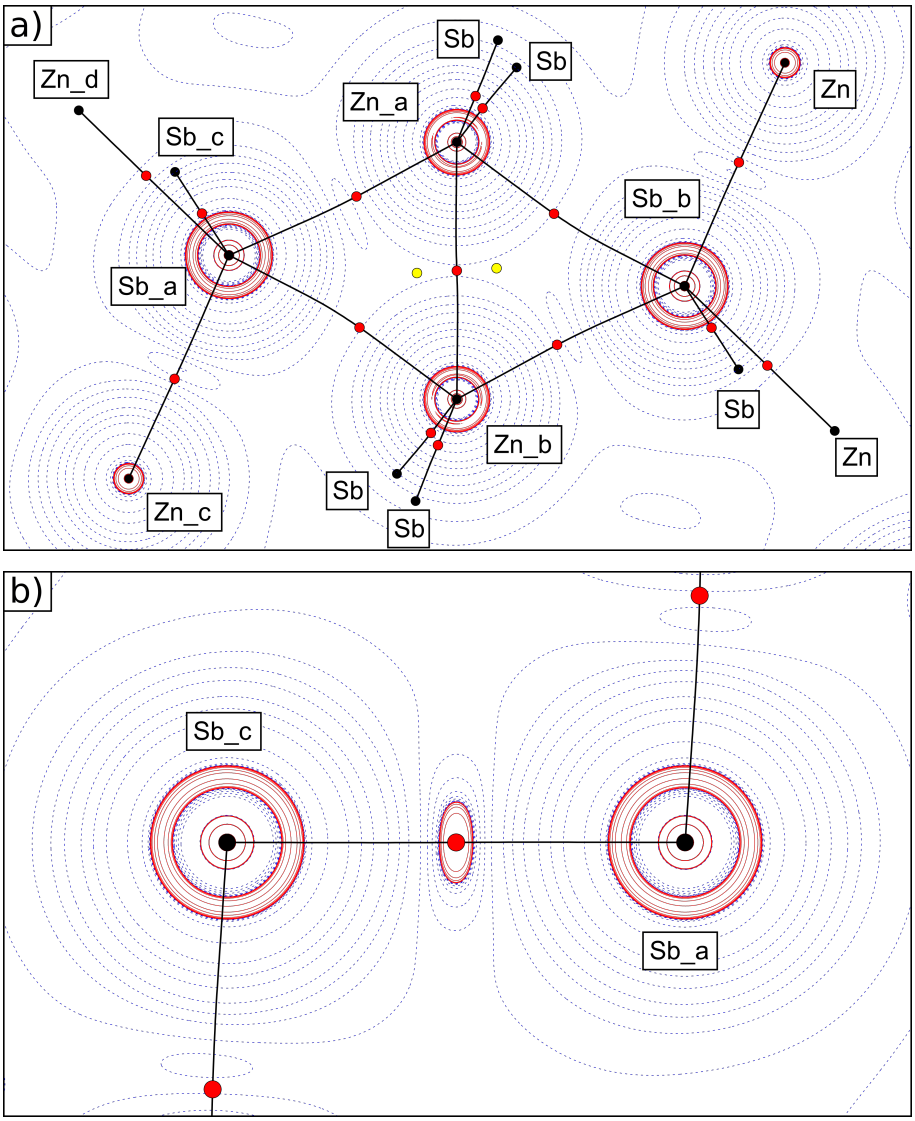


Abbildung 8.13: $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ Karte (a,b) in der Zn_2Sb_2-Ebene (a) sowie in der Ebene der Sb-Sb-Bindung (b). Negative (blau gestrichen) und positive (rot durchgezogen) Linien sind mit den Werten 0, $\pm2\cdot10^n$, $\pm4\cdot10^n$, $\pm8\cdot10^n$ eÅ^{-5}, n = ±3, ±2, ±1, 0 eingezeichnet.

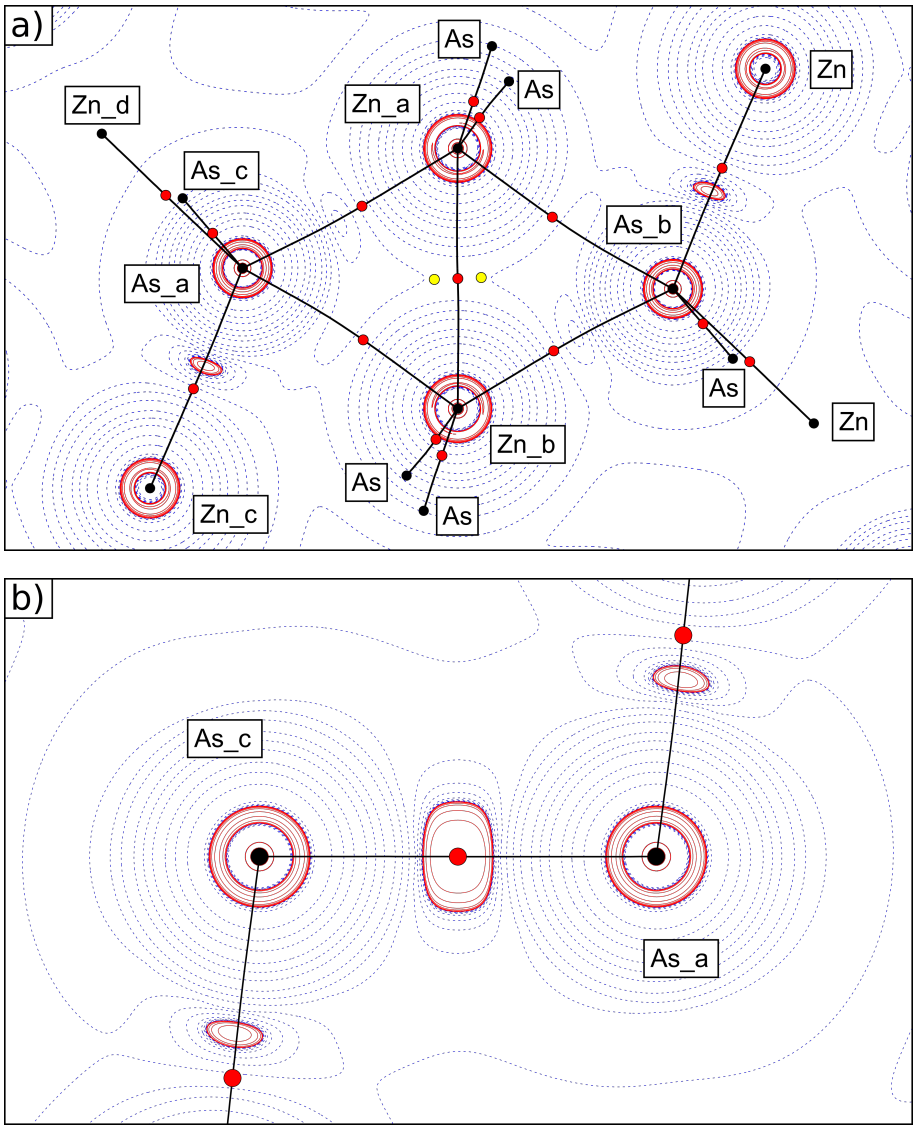


Abbildung 8.14: $L(\mathbf{r})$ Karte (a,b) in der Zn_2As_2-Ebene (a) sowie in der Ebene der As-As-Bindung (b). Negative (blau gestrichen) und positive (rot durchgezogen) Linien sind mit den Werten 0, $\pm 2 \cdot 10^n$, $\pm 4 \cdot 10^n$, $\pm 8 \cdot 10^n$ eÅ^{-5}, n = ±3, ±2, ±1, 0 eingezeichnet.

8.12 DFT-Rechnungen zu Kohlenstoff in der Diamant-Modifikation und zu Beryllium

Zur Erzeugung der statischen Strukturfaktoren und Analyse der ED-Verteilung von Diamant und Beryllium wurden DFT-Rechnungen mit der FP-LAPW-Methode mit ELK Version 1.4.18 durchgeführt [388]. Auch hier wurden Strukturmodelle aus der Literatur verwendet [63,73]. Das *k*-Punkt Gitter der primitiven Einheitszellen war 10 × 10 × 10 (Diamant) bzw. 20 × 20 × 12 (Beryllium) Punkte groß und der Basissatz wurde bis $R_G k_{max} = 10.0$ erweitert. Für die ED sowie für das Potential wurden Basisfunktionen bis $l_{max} = 14$ innerhalb und außerhalb der MT-Kugeln verwendet. Die maximale Länge des *G*-Vektors lag bei $G_{max} = 25$. Für beide Atomsorten wurde eine LAPW+lo+LO Basis für die *n*- und *n*−1-Schale gewählt, um die Unstetigkeiten weiter zu reduzieren. Die MT-Radien wurden auf 1.3 bohr (C) und 1.9 bohr (Be) festgelegt. Die Austausch-Korrelations-Energie wurde mit dem PBE GGA-Funktional beschrieben [390]. Für die Integrationen innerhalb der MT-Kugeln wurde ein feines radiales Gitter (lradstp=1) verwendet. Durch entsprechende Transformationsmatrizen wurden die Indizes der statischen Strukturfaktoren der primitiven Einheitszellen in die jeweiligen Indizes der konventionellen Einheitszellen überführt. Die Strukturfaktoren wurden mit einem Faktor 100 multipliziert und in JANA2006 im E-Format eingelesen. Koeffizienten der anormalen Dispersion (f‘ und f‘‘) wurden bei den Multipolverfeinerungen auf null gesetzt.

Die VED von Diamant wurde mit DGridv4.6 und dem ELK-Modul berechnet [123,389,391]. Entsprechend der Bandstruktur sind die Energien vom jeweiligen *k*-Punkt abhängig. Dennoch sind die Bänder der *core*-Elektronen i.d.R. recht scharf bzgl. einer bestimmten mittleren Energie lokalisiert und deutlich von den Bändern der Valenzelektronen getrennt. Das DGRID-Interface erlaubt es mit einem geeigneten Energiefenster die VED zu berechnen [391]. Die *core*-Zustände lagen bei ca. −9.31 a.u. und das entsprechende Energiefenster berücksichtigt nur Zustände oberhalb von −9 a.u.

Atomare Rechnungen eines isolierten Berylliumatoms wurden mit ADF2014, dem QZ4P Basissatz (relativistische Näherung: ZORA) und dem PBE0-Funktional durchgeführt [393–399,413].

Molekulare Rechnungen von Neopentan (C_5H_{12}) wurden mit ADF2017, dem QZ4P Basissatz (relativistische Näherung: ZORA), den GGA-Funktionalen PBE sowie BP86 und der DFT-D3(BJ) Grimme-Dispersionskorrektur durchgeführt [390,393–401,414]. Die optimierten Atomkoordinaten sind in Kapitel 9.3 tabuliert.

8.13 DFT-Rechnungen zu α-Bor

Zur Berechnung und Analyse der ED-Verteilung sowie statischer Strukturfaktoren von α-Bor wurden DFT-Rechnungen mit der FP-LAPW-Methode mit ELK Version 6.3.2 durchgeführt [388]. Als Strukturmodell dienten die Ergebnisse der HCM-Verfeinerung dieser Arbeit. Das *k*-Punkt Gitter der primitiven Einheitszellen war 9 × 9 × 9 Punkte groß und der Basissatz wurde bis $R_G k_{max} = 10.0$ erweitert und für die ED sowie für das Potential wurden Basisfunktionen bis $l_{max} = 14$ verwendet. Die maximale Länge des *G*-Vektors lag bei $G_{max} = 25$. Für beide Atomsorten wurde eine LAPW+lo+LO Basis für die *n*- und *n*−1-Schale gewählt, um die Unstetigkeiten weiter zu reduzieren. Die MT-Radien der Boratome wurden auf 1.3 bohr reduziert. Die Austausch-Korrelations-Energie wurde mit dem PBE GGA-Funktional beschrieben [390]. Für die Integrationen innerhalb der MT-Kugeln wurde ein feines radiales Gitter (lradstp = 1) verwendet und die Anzahl der radialen Punkte erhöht (nrmtscf = 4). Durch entsprechende Transformationsmatrizen wurden die Indizes der Strukturfaktoren der primitiven Einheitszelle in die jeweiligen Indizes der konventionellen Einheitszelle überführt. Die Analyse der Topologie der ED und die Erstellung der *L*(**r**)-Konturkarten fand mit critic2 statt [402].

Alle Verfeinerungen der statischen Strukturfaktoren wurden mit JANA2006 (Version vom 25.10.2015) und der Datenbank atomarer Wellenfunktionen nach Volkov und Macchi (VM) durchgeführt [332,333]. Die Strukturfaktoren wurden mit einem Faktor 100 multipliziert und in JANA2006 im E-Format eingelesen. Koeffizienten der anormalen Dispersion (*f*′ und *f*′′) wurden in den Multipolverfeinerungen auf null gesetzt.

Zusätzlich wurden von $B_{24}H_{22}^{4-}$ (Symmetrie D_{5d}) DFT-Rechnungen mit Geometrieoptimierung mit ADF2017 [393–399], dem QZ4P-Basissatz (relativistische Näherung: ZORA), dem PBE-Funktional sowie der DFT-D3(BJ) Dispersionskorrektur durchgeführt [390,400,401]. Das Energieminimum der optimierten Strukturen wurde durch die Berechnung der Molekülfrequenzen überprüft. Auf dem gleichen Level wurden auch isolierte Boratome mit $2s^2 2p^1$ und $2s^1 2p^2$ Valenzschalenkonfigurationen berechnet.

Die NPA-Analyse von $B_{12}H_{12}^{2-}$ (Symmetrie I_h) wurde mit Gaussian09, dem Basissatz 6−311G(2p,2d) und dem B3LYP Funktional durchgeführt [403,414,415].

9 Tabellarischer Anhang

9.1 Parameter der Multipolverfeinerung von β-SiB_3

Tabelle 9.1: Experimentelle fraktionelle Koordinaten von β-SiB_3 und äquivalenter Temperaturfaktor.

Atom	*x*	*y*	*z*	U_{eq} (Å^2)
Si1	0	0.154672(5)	−0.002461(10)	0.00303
Si2	0.269809(8)	0.25	0.064356(10)	0.00286
B1	0	0.06943(2)	0.27073(4)	0.00351
B2	0.38875(2)	0.11309(1)	0.00262(3)	0.00356
B3	0.5	0.07477(2)	−0.22413(4)	0.00346
B4	0.17533(2)	−0.00161(1)	0.34453(3)	0.00345

Tabelle 9.2: Lokales Koordinatensystem der Atome in der asymmetrischen Einheit. Die Koordinaten der benötigten Dummy-Atome sind in der Folgetabelle angegeben.

Atom0	Atom1	Achse	Atom2	Achse
Si1	DUM1	Z	B1	Y
Si2	DUM2	Z	DUM3	Y
B1	DUM4	Z	Si1	Y
B2	Si2	Z	B3	Y
B3	DUM5	Z	B2	Y
B4	DUM6	Z	B1	Y

Tabelle 9.3: Fraktionelle Koordinaten der Dummy-Atome.

Atom	*x*	*y*	*z*
DUM1	1	0.154672	−0.002461
DUM2	0.269809	1.25	0.064356
DUM3	0.269809	0.25	1.064356
DUM4	1	0.06943	0.270729
DUM5	1.5	0.074774	−0.224132
DUM6	0.175332	1.001612	0.344526

Tabelle 9.4: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} mit den Einheiten Å^2.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Si1	0.00413(2)	0.00262(2)	0.00234(2)	0	0	−0.00005(2)
Si2	0.00297(2)	0.00243(2)	0.00317(2)	0	0.00017(2)	0
B1	0.00370(8)	0.00356(7)	0.00325(8)	0	0	0.00037(6)
B2	0.00377(5)	0.00337(5)	0.00354(6)	0.00011(4)	0.00010(4)	−0.00012(4)
B3	0.00368(8)	0.00350(7)	0.00321(8)	0	0	0.00032(6)
B4	0.00318(5)	0.00357(5)	0.00361(6)	0.00002(4)	0.00041(4)	0.00001(4)

Tabelle 9.5: Parameter des finalen Multipolmodells gegen experimentelle Strukturfaktoren.

	Si1	Si2	B1	B2	B3	B4
P_v	4.135(90)	3.854(80)	3.107(91)	3.045(65)	3.084(95)	2.864(63)
κ	0.952(9)	0.975(8)	0.969(5)	0.969(5)	0.969(5)	0.982(8)
κ′	1	1	0.896(26)	0.896(26)	0.896(26)	0.961(44)
P_{11+}	−0.057(30)	−0.092(33)	−0.007(31)	−0.004(25)	−0.117(31)	0.103(20)
P_{11-}	0.034(25)	−0.044(31)	−0.110(31)	−0.046(19)	0.042(31)	−0.052(21)
P_{10}	0	0	0	−0.034(24)	0	0.021(12)
P_{20}	−0.172(30)	0.018(28)	−0.033(22)	0.074(17)	0.003(22)	−0.080(16)
P_{21+}	0	0	0	0.050(16)	0	−0.002(11)
P_{21-}	0	0	0	−0.020(13)	0	0.012(10)
P_{22+}	−0.056(20)	−0.093(25)	−0.089(21)	−0.009(14)	0.017(21)	0.056(14)
P_{22-}	0.188(25)	0.073(19)	−0.011(21)	0.006(14)	−0.088(22)	−0.109(15)
P_{30}	0	0	0	0.331(33)	0	0.003(14)
P_{31+}	0.327(34)	−0.417(45)	−0.019(28)	−0.031(18)	−0.194(31)	−0.129(22)
P_{31-}	−0.125(32)	−0.227(31)	−0.205(33)	0.068(19)	0.181(34)	0.103(21)
P_{32+}	0	0	0	−0.007(18)	0	−0.020(15)
P_{32-}	0	0	0	−0.007(19)	0	−0.007(14)
P_{33+}	−0.026(29)	0.065(37)	−0.015(25)	0.009(17)	−0.136(29)	−0.011(17)
P_{33-}	−0.504(52)	−0.219(32)	−0.272(35)	0.001(19)	−0.227(32)	−0.161(24)
P_{40}	0.431(80)	−0.008(60)	−0.036(40)	0.003(25)	−0.023(40)	−0.020(22)
P_{41+}	0	0	0	−0.008(20)	0	−0.010(19)
P_{41-}	0	0	0	0.001(22)	0	0.018(18)
P_{42+}	0.115(44)	−0.007(57)	0.028(35)	0.001(23)	0.027(37)	−0.028(24)
P_{42-}	−0.119(65)	0.280(58)	0.021(36)	0.043(24)	−0.049(35)	0.044(22)
P_{43+}	0	0	0	0.010(22)	0	0.005(27)
P_{43-}	0	0	0	−0.007(24)	0	−0.009(17)
P_{44+}	0.059(51)	0.107(51)	0.053(35)	0.005(17)	−0.062(33)	−0.018(21)
P_{44-}	0.095(51)	−0.008(49)	0.010(33)	−0.017(24)	−0.046(34)	−0.018(18)

Tabelle 9.6: Parameter des finalen Multipolmodells gegen statische Strukturfaktoren.

	Si1	Si2	B1	B2	B3	B4
P_c	7.984	7.974	2.013	2.015	2.013	2.014
κ_c	1.001	1.002	0.984	0.982	0.983	0.984
P_v	3.958	4.020	2.995	3.054	3.030	2.922
κ	0.961	0.950	0.983	0.985	0.984	0.992
κ'	1.064	1.110	0.987	0.942	0.918	0.947
P_{11+}	−0.025	−0.055	0.001	−0.005	−0.026	0.040
P_{11-}	0.033	0.041	−0.028	−0.026	0.018	−0.015
P_{10}	0	0	0	−0.056	0	0.004
P_{20}	−0.140	0.064	−0.012	0.066	−0.034	−0.066
P_{21+}	0	0	0	0.025	0	−0.002
P_{21-}	0	0	0	0.005	0	0.004
P_{22+}	−0.022	−0.032	−0.052	−0.013	−0.006	0.039
P_{22-}	0.054	0.052	0.004	−0.007	−0.076	−0.133
P_{30}	0	0	0	0.224	0	0.004
P_{31+}	0.180	−0.239	−0.004	−0.045	−0.137	−0.112
P_{31-}	−0.076	−0.186	−0.136	0.045	0.111	0.076
P_{32+}	0	0	0	0.003	0	−0.005
P_{32-}	0	0	0	−0.003	0	0.002
P_{33+}	−0.014	0.026	0.018	−0.004	−0.071	−0.041
P_{33-}	−0.366	−0.177	−0.159	−0.004	−0.178	−0.161
P_{40}	0.095	0.011	0.012	0.016	0.015	0.002
P_{41+}	0	0	0	−0.006	0	0.001
P_{41-}	0	0	0	−0.014	0	−0.007
P_{42+}	0.056	0.067	0.021	−0.003	−0.007	−0.010
P_{42-}	0.011	0.087	0.012	0.003	0.023	0.000
P_{43+}	0	0	0	−0.007	0	0.010
P_{43-}	0	0	0	−0.005	0	−0.002
P_{44+}	0.017	0.065	0.004	0.003	−0.007	−0.009
P_{44-}	0.036	−0.043	−0.006	−0.004	0.002	0.003

9.2 Input–Dateien der Festkörper DFT-Rechnungen mit ELK

β-SiB_3 elk.in:

```
tasks
0                   lmaxmat             gmaxvr              epspot
195                 8                   16.0                1.d-6

highq               lmaxinr             lradstp             xctype
.true.              6                   1                    20

autokpt             msmooth             nxlo                vhmat
.false.             2                   5                   -1 1 1
                                                            0 1 -1
ngridk              mixtype             lmaxapw             -1 0 0
3 3 3               3                   12
                                                            hmaxvr
rgkmax              epsengy             lmaxvr              12.5
8.0                 1.d-6               12

avec
   0.000000000       0.000000000       11.74351408
   7.924944484       11.87003124       5.871757040
   7.924944484      -11.87003124       5.871757040

atoms
   2
'Si.in'
   8
    0.99753900    0.15467200    0.84532800    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.00246100    0.84532800    0.15467200    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.99753900    0.34532800    0.65467200    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.00246100    0.65467200    0.34532800    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.79454700    0.51980900    0.01980900    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.20545300    0.48019100    0.98019100    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.33416500    0.98019100    0.48019100    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.66583500    0.01980900    0.51980900    0.00000000  0.00000000  0.00000000
'B.in'
  24
    0.27072900    0.06943000    0.93057000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.72927100    0.93057000    0.06943000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.27072900    0.43057000    0.56943000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.72927100    0.56943000    0.43057000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.61387200    0.50182900    0.27567500    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.38612800    0.49817100    0.72432500    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.39137600    0.99817100    0.22432500    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.60862400    0.00182900    0.77567500    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.60862400    0.27567500    0.50182900    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.39137600    0.72432500    0.49817100    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.38612800    0.22432500    0.99817100    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.61387200    0.77567500    0.00182900    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.27586800    0.57477400    0.42522600    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.72413200    0.42522600    0.57477400    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.27586800    0.92522600    0.07477400    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.72413200    0.07477400    0.92522600    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.16919400    0.17372000    0.17694400    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.83080600    0.82628000    0.82305600    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.51985800    0.32628000    0.32305600    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.48014200    0.67372000    0.67694400    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.48014200    0.17694400    0.17372000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.51985800    0.82305600    0.82628000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.83080600    0.32305600    0.32628000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.16919400    0.67694400    0.67372000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
```

β-SiB_3 Si.in:

```
'Si'
'silicon'
 -14.0000
  51196.73452
 0.534522E-06 1.8 46.0261 400
  7
  1   0   1   2.00000    T
  2   0   1   2.00000    F
  2   1   1   2.00000    F
  2   1   2   4.00000    F
  3   0   1   2.00000    F
  3   1   1   1.00000    F
  3   1   2   1.00000    F
  2
 0.1500   0  F
 0.1500   1  F
  0
  2
  0   3
 0.1500   0  F
 0.1500   1  F
 -4.590   0  T
  1   3
 0.1500   0  F
 0.1500   1  F
 -2.990   0  T
```

B.in:

```
'B'
'boron'
 -5.00000
  19707.24740
 0.894427E-06 1.4000 43.3288 300
  3
  1   0   1   2.00000    F
  2   0   1   2.00000    F
  2   1   1   1.00000    F
  2
 0.1500   0  F
 0.1500   1  F
  0
  1
  0   3
 0.1500   0  F
 0.1500   1  F
-6.1000   0  T
```

ZnSb elk.in:

```
tasks
0

highq                         nxlo
.true.                        6

nrmtscf                       lmaxapw
1.5                           10

mixtype                       lmaxvr
3                             9

autokpt                       lmaxmat
.false.                       8

ngridk                        lmaxinr
3 2 2                         6

gmaxvr                        xctype
22.0                          20

rgkmax                        lradstp
13.0                          1

scale
1.0

avec
   11.72404990       0.000000000       0.000000000
   0.000000000       14.63082664       0.000000000
   0.000000000       0.000000000       15.31093907

atoms
2
'Zn.in'
8
    0.04454000    0.11092000    0.13034000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
   -0.04454000   -0.11092000   -0.13034000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.45546000   -0.11092000   -0.36966000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
   -0.45546000    0.11092000    0.36966000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
   -0.45546000    0.38908000   -0.13034000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.45546000   -0.38908000    0.13034000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
   -0.04454000   -0.38908000    0.36966000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.04454000    0.38908000   -0.36966000    0.00000000  0.00000000  0.00000000

'Sb.in'
8
   -0.35690000   -0.41782000   -0.39168000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.35690000    0.41782000    0.39168000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
   -0.14310000    0.41782000    0.10832000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.14310000   -0.41782000   -0.10832000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.14310000   -0.08218000    0.39168000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
   -0.14310000    0.08218000   -0.39168000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.35690000    0.08218000   -0.10832000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
   -0.35690000   -0.08218000    0.10832000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
```

ZnSb Zn.in:

```
'Zn'
'zinc'
 -30.0000
  119233.3129
 0.365148E-06 2.1000 39.2020 500
 10
  1   0   1   2.00000    T
  2   0   1   2.00000    T
  2   1   1   2.00000    T
  2   1   2   4.00000    T
  3   0   1   2.00000    F
  3   1   1   2.00000    F
  3   1   2   4.00000    F
  3   2   2   4.00000    F
  3   2   3   6.00000    F
  4   0   1   2.00000    F
  1
   0.1500   0  F
  0
  3
  1   3
   0.1500   0  F
   0.1500   1  F
  -3.0221   0  T
  2   3
   0.1500   0  F
   0.1500   1  F
  -0.3778   0  T
  0   3
   0.1500   0  F
   0.1500   1  F
  -4.5000   0  T
```

Sb.in:

```
'Sb'
'antimony'
 -51.0000
  221954.9019
 0.280056E-06 2.1000 44.3358 600
 17
  1   0   1   2.00000    T
  2   0   1   2.00000    T
  2   1   1   2.00000    T
  2   1   2   4.00000    T
  3   0   1   2.00000    T
  3   1   1   2.00000    T
  3   1   2   4.00000    T
  3   2   2   4.00000    T
  3   2   3   6.00000    T
  4   0   1   2.00000    F
  4   1   1   2.00000    F
  4   1   2   4.00000    F
  4   2   2   4.00000    F
  4   2   3   6.00000    F
  5   0   1   2.00000    F
  5   1   1   1.00000    F
  5   1   2   2.00000    F
  1
   0.1500   0  F
  0
  3
  2   3
   0.1500   0  F
   0.1500   1  F
  -1.2137   0  T
  0   3
   0.1500   0  F
   0.1500   1  F
  -5.0000   0  T
  1   3
   0.1500   0  F
   0.1500   1  F
  -3.5000   0  T
```

ZnAs elk.in:

```
tasks
0

highq                         nxlo
.true.                        6

nrmtscf                       lmaxapw
1.5                           10

mixtype                       lmaxvr
3                             9

autokpt                       lmaxmat
.false.                       8

ngridk                        lmaxinr
3 2 2                         6

gmaxvr                        xctype
22.0                          20

rgkmax                        lradstp
13.0                          1

scale
 1.0

avec
   10.69717272       0.000000000       0.000000000
   0.000000000       13.75229296       0.000000000
   0.000000000       0.000000000       14.28614059

atoms
   2
'Zn.in'
   8
    0.04016000    0.11934000    0.13509000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
   -0.04016000   -0.11934000   -0.13509000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.45984000   -0.11934000   -0.36491000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
   -0.45984000    0.11934000    0.36491000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
   -0.45984000    0.38066000   -0.13509000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.45984000   -0.38066000    0.13509000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
   -0.04016000   -0.38066000    0.36491000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.04016000    0.38066000   -0.36491000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
'As.in'
   8
   -0.36173000   -0.42727000   -0.39914000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.36173000    0.42727000    0.39914000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
   -0.13827000    0.42727000    0.10086000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.13827000   -0.42727000   -0.10086000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.13827000   -0.07273000    0.39914000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
   -0.13827000    0.07273000   -0.39914000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.36173000    0.07273000   -0.10086000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
   -0.36173000   -0.07273000    0.10086000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
```

ZnAs Zn.in:

```
'Zn'
 'zinc'
  -30.0000
   119233.3129
  0.365148E-06 2.0000 39.2020 500
  10
   1   0   1   2.00000    T
   2   0   1   2.00000    T
   2   1   1   2.00000    T
   2   1   2   4.00000    T
   3   0   1   2.00000    F
   3   1   1   2.00000    F
   3   1   2   4.00000    F
   3   2   2   4.00000    F
   3   2   3   6.00000    F
   4   0   1   2.00000    F
   1
    0.1500   0  F
   0
   3
   1   3
    0.1500   0  F
    0.1500   1  F
   -3.0221   0  T
   2   3
    0.1500   0  F
    0.1500   1  F
   -0.3778   0  T
   0   3
    0.1500   0  F
    0.1500   1  F
   -4.5000   0  T
```

As.in:

```
'As'
'arsenic'
 -33.0000
  136573.7219
 0.348155E-06 1.8000 42.0399 500
 12
  1   0   1   2.00000    T
  2   0   1   2.00000    T
  2   1   1   2.00000    T
  2   1   2   4.00000    T
  3   0   1   2.00000    F
  3   1   1   2.00000    F
  3   1   2   4.00000    F
  3   2   2   4.00000    F
  3   2   3   6.00000    F
  4   0   1   2.00000    F
  4   1   1   1.00000    F
  4   1   2   2.00000    F
  1
   0.1500   0  F
  0
  3
  2   3
   0.1500   0  F
   0.1500   1  F
  -1.4917   0  T
  0   3
   0.1500   0  F
   0.1500   1  F
  -6.6000   0  T
  1   3
   0.1500   0  F
   0.1500   1  F
  -4.7000   0  T
```

Diamant elk.in:

```
tasks                          lmaxvr
0                              14
195

xctype                         lmaxmat
20                             14

ngridk                         lmaxinr
10 10 10                       14

rgkmax                         epsengy
10.0                           1.0E-7

gmaxvr                         lradstp
25.0                           1

lmaxapw                        scale
14                             1.000

avec
   3.370421000       3.370421000       0.000000000
   3.370421000      -3.370421000       0.000000000
   3.370421000       0.000000000       3.370421000

atoms
   1
'C.in'
   2
    0.12500000    0.87500000    0.25000000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.87500000    0.12500000    0.75000000    0.00000000  0.00000000  0.00000000

hmax
40.0

vhmat
 1.0  1.0  0.0
 1.0 -1.0  0.0
-1.0 -1.0  2.0
```

Diamant C.in:

```
'C'
 'carbon'
  -6.00000
   21894.16672
  0.816497E-06    1.3   32.2046   300
   4
   1   0   1   2.00000    F
   2   0   1   2.00000    F
   2   1   1   1.00000    F
   2   1   2   1.00000    F
   2
  0.1500   0  F
  0.1500   1  F
   0
   1
   0   3
  0.1500   0  F
  0.1500   1  F
  -9.400   0  T
```

Beryllium: elk.in:

```
tasks                   lmaxvr
0                       14
195

ngridk                  lmaxmat
20 20 12                14

lradstp                 lmaxinr
1                       14

rgkmax                  epsengy
10.0                    1.d-8

gmaxvr                  xctype
25.0                     20

lmaxapw                 scale
14                      1.000

avec
   2.159295566       3.740009628       0.000000000
   4.318591131       0.000000000       0.000000000
   0.000000000       0.000000000       6.773156405

atoms
   1
 'Be.in'
   2
    0.16666667    0.16666667    0.25000000    0.00000000  0.00000000  0.00000000
   -0.16666667   -0.16666667   -0.25000000    0.00000000  0.00000000  0.00000000

hmax
40

vhmat
 0.0 1.0 0.0
 1.0 -1.0 0.0
 0.0 0.0 1.0
```

Beryllium Be.in:

```
'Be'
 'beryllium'
  -4.00000
   16428.20279
  0.100000E-05    1.9   32.5113   300
   2
   1   0   1   2.00000    F
   2   0   1   2.00000    F
   2
  0.1500   0  F
  0.1500   1  F
   0
   3
   0   3
  0.1500   0  F
  0.1500   1  F
  0.1500   2  F
   1   3
  0.1500   0  F
  0.1500   1  F
  0.1500   2  F
   0   3
  0.1500   0  F
  0.1500   1  F
 -3.5000   0  T
```

α-Bor elk.in:

```
tasks                lmaxapw
0                    14
195
                     lmaxo
vhighq               14
.true.
                     lmaxi
nxlo                 2
7
                     mixtype
nrmtscf              3
4.0
                     epsengy
gmaxvr               1.d-6
25.0
                     xctype
rgkmax                20
10.0
                     hmaxvr
lorbcnd               50.0
.false.
                     reduceh
ngridk                .true.
9 9 9
                     vhmat
lradstp               0.0 1.0 0.0
1                     1.0 -1.0 0.0
                      2.0 -1.0 -3.0

avec
   4.637860362       8.033009785       0.000000000
   9.275720723       0.000000000       0.000000000
  0.8881784197E-15   5.355339857      -7.917763524

atoms
   1
'B.in'
  12
    0.33625600    0.01022200    0.67396600    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.66374400    0.98977800    0.32603400    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.33625600    0.65352200    0.67396600    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.66374400    0.34647800    0.32603400    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.97955600    0.01022200    0.67396600    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.02044400    0.98977800    0.32603400    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.44235000    0.77882500    0.92709400    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.55765000    0.22117500    0.07290600    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.85173100    0.77882500    0.92709400    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.14826900    0.22117500    0.07290600    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.85173100    0.36944400    0.92709400    0.00000000  0.00000000  0.00000000
    0.14826900    0.63055600    0.07290600    0.00000000  0.00000000  0.00000000
```

α-Bor B.in:

```
'B'
 'boron'
  -5.00000
   19707.24740
  0.894427E-06    1.3000   43.3288   300
   3
   1   0   1   2.00000    F
   2   0   1   2.00000    F
   2   1   1   1.00000    F
   2
  0.1500   0  F
  0.1500   1  F
   0
   1
   0   3
  0.1500   0  F
  0.1500   1  F
 -6.1000   0  T
```

9.3 Koordinaten molekularer Systeme

Alle Werte in Ångström angegeben.

Tabelle 9.7: Koordinaten von $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (Ikosaeder)

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
1.B	-1.437890	-0.395356	0.806485	13.H	-1.020517	-2.678192	-0.409815
2.B	-0.208633	0.662291	1.546460	14.H	0.228410	-1.828359	2.233223
3.B	0.133827	-1.070682	1.307635	15.H	1.966109	-2.110508	-0.250386
4.B	1.151396	-1.235739	-0.146670	16.H	2.376745	0.243933	1.635256
5.B	0.208633	-0.662291	-1.546460	17.H	-0.356070	1.131255	2.641035
6.B	-0.133827	1.070682	-1.307635	18.H	1.020517	2.678192	0.409815
7.B	-1.151396	1.235739	0.146670	19.H	-1.966109	2.110508	0.250386
8.B	0.597509	1.568238	0.240074	20.H	-2.455599	-0.674898	1.377332
9.B	1.391749	0.142818	0.957547	21.H	-2.376745	-0.243933	-1.635256
10.B	1.437890	0.395356	-0.806485	22.H	0.356070	-1.131255	-2.641035
11.B	-1.391749	-0.142818	-0.957547	23.H	2.455599	0.674898	-1.377332
12.B	-0.597509	-1.568238	-0.240074	24.H	-0.228410	1.828359	-2.233223

Tabelle 9.8: Koordinaten von $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (Kuboktaeder)

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
1.B	0.000000	1.240384	1.240384	13.H	0.000000	2.089222	2.089222
2.B	-1.240384	0.000000	1.240384	14.H	-2.089222	0.000000	2.089222
3.B	0.000000	-1.240384	1.240384	15.H	0.000000	-2.089222	2.089222
4.B	1.240384	0.000000	1.240384	16.H	2.089222	0.000000	2.089222
5.B	0.000000	-1.240384	-1.240384	17.H	0.000000	-2.089222	-2.089222
6.B	0.000000	1.240384	-1.240384	18.H	0.000000	2.089222	-2.089222
7.B	1.240384	1.240384	0.000000	19.H	2.089222	2.089222	0.000000
8.B	-1.240384	1.240384	0.000000	20.H	-2.089222	2.089222	0.000000
9.B	-1.240384	-1.240384	0.000000	21.H	-2.089222	-2.089222	0.000000
10.B	1.240384	0.000000	-1.240384	22.H	2.089222	0.000000	-2.089222
11.B	-1.240384	0.000000	-1.240384	23.H	-2.089222	0.000000	-2.089222
12.B	1.240384	-1.240384	0.000000	24.H	2.089222	-2.089222	0.000000

Tabelle 9.9: Koordinaten von Si_2H_6

Atom	X	Y	Z
1.Si	0.000000	0.000000	1.172289
2.Si	0.000000	0.000000	-1.172289
3.H	0.000000	1.401232	-1.692206
4.H	1.213503	-0.700616	-1.692206
5.H	-1.213503	-0.700616	-1.692206
6.H	0.000000	-1.401232	1.692206
7.H	1.213503	0.700616	1.692206
8.H	-1.213503	0.700616	1.692206

Tabelle 9.10: Koordinaten von Si_2H_4:

Atom	X	Y	Z
1.Si	0.000439	1.087089	0.000000
2.Si	-0.000439	-1.087089	0.000000
3.H	-0.440373	-1.795366	1.237339
4.H	-0.440373	-1.795366	-1.237339
5.H	0.440373	1.795366	1.237339
6.H	0.440373	1.795366	-1.237339

Tabelle 9.11: Koordinaten von Si_2H_2:

Atom	X	Y	Z
1.Si	0.000320	-1.053231	0.000000
2.Si	-0.000320	1.053231	0.000000
3.H	1.239642	1.905457	0.000000
4.H	-1.239642	-1.905457	0.000000

Tabelle 9.12: Koordinaten von $[B_4H_{10}]^{2-}$ (C_{2v}):

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
1.B	0.000000	0.840504	-0.205533	8.H	0.000000	-1.372539	-1.311607
2.B	0.000000	-0.840504	-0.205533	9.H	0.000000	1.635482	0.717356
3.B	1.730291	0.000000	0.143797	10.H	0.000000	-1.635482	0.717356
4.B	-1.730291	0.000000	0.143797	11.H	2.250857	0.989480	-0.390997
5.H	1.983856	0.000000	1.356679	12.H	2.250857	-0.989480	-0.390997
6.H	-1.983856	0.000000	1.356679	13.H	-2.250857	0.989480	-0.390997
7.H	0.000000	1.372539	-1.311607	14.H	-2.250857	-0.989480	-0.390997

Tabelle 9.13: Koordinaten von $[B_4H_{10}]^{2-}$ (C_s):

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
1.B	-0.000002	-0.046691	0.843264	8.H	0.078101	-1.065857	-1.513261
2.B	-0.000002	-0.046691	-0.843264	9.H	-0.078104	0.972465	1.513277
3.B	1.777344	-0.113650	0.000000	10.H	-0.078104	0.972465	-1.513277
4.B	-1.777341	0.020294	0.000000	11.H	2.221199	0.486555	0.987814
5.H	2.198200	-1.278034	0.000000	12.H	2.221199	0.486555	-0.987814
6.H	-2.198185	1.184681	0.000000	13.H	-2.221201	-0.579908	0.987813
7.H	0.078101	-1.065857	1.513261	14.H	-2.221201	-0.579908	-0.987813

Tabelle 9.14: Koordinaten von $[Si_4H_{10}]^{2+}$ (C_{2v}):

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
1.Si	0.000000	1.155056	-0.190971	8.H	0.000000	-1.741676	-1.550891
2.Si	0.000000	-1.155056	-0.190971	9.H	0.000000	1.937720	1.071022
3.Si	2.352887	0.000000	0.188534	10.H	0.000000	-1.937720	1.071022
4.Si	-2.352887	0.000000	0.188534	11.H	2.638336	-1.254093	-0.574142
5.H	2.494116	0.000000	1.661317	12.H	2.638336	1.254093	-0.574142
6.H	-2.494116	0.000000	1.661317	13.H	-2.638336	-1.254093	-0.574142
7.H	0.000000	1.741676	-1.550891	14.H	-2.638336	1.254093	-0.574142

Tabelle 9.15: Koordinaten von $[Si_4H_{10}]^{2+}$ (C_s):

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
1.Si	0.000002	-0.043735	-1.156870	8.H	0.130219	-1.349388	1.847562
2.Si	0.000002	-0.043735	1.156870	9.H	-0.130217	1.261907	-1.847582
3.Si	2.393349	-0.069348	0.000000	10.H	-0.130217	1.261907	1.847582
4.Si	-2.393353	-0.018107	0.000000	11.H	-2.581227	-0.805553	-1.255966
5.H	2.706529	-1.515581	0.000000	12.H	-2.581227	-0.805553	1.255966
6.H	-2.706519	1.428129	0.000000	13.H	2.581221	0.718100	-1.255965
7.H	0.130219	-1.349388	-1.847562	14.H	2.581221	0.718100	1.255965

Tabelle 9.16: Koordinaten von $[Si_6B_8H_{22}]^{2+}$:

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
1.Si	0.000000	1.197985	3.115471	19.H	-1.031339	2.817141	1.161893
2.Si	0.000000	-1.197985	3.115471	20.H	1.031339	2.817141	1.161893
3.Si	2.263464	0.000000	2.700109	21.H	-1.077130	-1.195030	0.067566
4.Si	-2.263464	0.000000	2.700109	22.H	1.043079	2.510858	5.304254
5.B	0.000000	2.201935	4.814885	23.H	-1.043079	2.510858	5.304254
6.B	0.000000	-2.201935	4.814885	24.H	-3.168066	0.000000	-0.436226
7.B	-3.261424	1.721024	3.083819	25.H	-1.077130	1.195030	0.067566
8.B	-3.261424	-1.721024	3.083819	26.H	1.077130	1.195030	0.067566
9.B	3.261424	1.721024	3.083819	27.H	3.168066	0.000000	-0.436226
10.B	3.261424	-1.721024	3.083819	28.H	1.077130	-1.195030	0.067566
11.B	0.000000	2.269293	1.417354	29.H	-2.789990	2.716364	3.534143
12.B	0.000000	-2.269293	1.417354	30.H	-4.400102	1.623057	2.726669
13.Si	1.931077	0.000000	0.392535	31.H	-4.400102	-1.623057	2.726669
14.Si	-1.931077	0.000000	0.392535	32.H	-2.789990	-2.716364	3.534143
15.H	1.031339	-2.817141	1.161893	33.H	2.789990	-2.716364	3.534143
16.H	-1.031339	-2.817141	1.161893	34.H	4.400102	-1.623057	2.726669
17.H	-1.043079	-2.510858	5.304254	35.H	2.789990	2.716364	3.534143
18.H	1.043079	-2.510858	5.304254	36.H	4.400102	1.623057	2.726669

Tabelle 9.17: Koordinaten von $[B_4H_2(hpp)_4]^{2+}$

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
1.B	0.373184	-0.769436	0.000000	48.H	0.009384	3.270555	1.096517
2.B	-0.373184	0.769436	0.000000	49.H	0.473725	2.423585	-2.575345
3.B	1.513317	0.780673	0.000000	50.H	-0.009384	-3.270555	1.096517
4.B	-1.513317	-0.780673	0.000000	51.H	0.473725	2.423585	2.575345
5.C	0.373474	-2.631779	-1.899440	52.H	1.103401	-4.239696	-3.146333
6.C	0.373474	-2.631779	1.899440	53.H	1.369060	-2.239607	-4.524706
7.C	1.488763	-3.338721	-2.653760	54.H	1.295463	1.978170	0.000000
8.C	1.852164	-0.693356	-1.927820	55.H	1.103401	-4.239696	3.146333
9.C	1.488763	-3.338721	2.653760	56.H	1.369060	-2.239607	4.524706
10.C	2.073445	-2.397023	-3.690912	57.H	2.272080	-3.652105	-1.948619
11.C	1.852164	-0.693356	1.927820	58.H	2.449001	1.607079	-3.793096
12.C	2.073445	-2.397023	3.690912	59.H	2.272080	-3.652105	1.948619
13.C	3.354677	1.152721	-3.364665	60.H	2.996952	-2.811351	-4.118420
14.C	3.437077	-0.309426	-3.767690	61.H	2.449001	1.607079	3.793096
15.C	3.313861	1.259280	-1.846870	62.H	3.276444	-0.424955	-4.848448
16.C	3.313861	1.259280	1.846870	63.H	3.138386	2.294844	-1.526761
17.C	3.354677	1.152721	3.364665	64.H	3.138386	2.294844	1.526761
18.C	3.437077	-0.309426	3.767690	65.H	2.996952	-2.811351	4.118420
19.C	-0.373474	2.631779	1.899440	66.H	3.276444	-0.424955	4.848448
20.C	-0.373474	2.631779	-1.899440	67.H	4.219112	1.695371	-3.765802
21.C	-1.488763	3.338721	2.653760	68.H	4.281646	0.946600	-1.418626
22.C	-1.852164	0.693356	1.927820	69.H	4.431560	-0.726659	-3.538223
23.C	-1.488763	3.338721	-2.653760	70.H	4.281646	0.946600	1.418626
24.C	-2.073445	2.397023	3.690912	71.H	4.219112	1.695371	3.765802
25.C	-1.852164	0.693356	-1.927820	72.H	4.431560	-0.726659	3.538223
26.C	-2.073445	2.397023	-3.690912	73.H	-0.473725	-2.423585	-2.575345
27.C	-3.354677	-1.152721	3.364665	74.H	-1.103401	4.239696	3.146333
28.C	-3.437077	0.309426	3.767690	75.H	-1.369060	2.239607	4.524706
29.C	-3.313861	-1.259280	1.846870	76.H	-1.295463	-1.978170	0.000000
30.C	-3.313861	-1.259280	-1.846870	77.H	-1.103401	4.239696	-3.146333
31.C	-3.354677	-1.152721	-3.364665	78.H	-1.369060	2.239607	-4.524706
32.C	-3.437077	0.309426	-3.767690	79.H	-2.272080	3.652105	1.948619
33.N	0.864144	-1.384280	-1.308583	80.H	-2.449001	-1.607079	3.793096
34.N	0.864144	-1.384280	1.308583	81.H	-2.272080	3.652105	-1.948619
35.N	2.229352	0.440292	-1.308202	82.H	-2.996952	2.811351	4.118420
36.N	2.409128	-1.104767	-3.084176	83.H	-2.449001	-1.607079	-3.793096
37.N	2.229352	0.440292	1.308202	84.H	-3.276444	0.424955	4.848448
38.N	2.409128	-1.104767	3.084176	85.H	-3.138386	-2.294844	1.526761
39.N	-0.864144	1.384280	1.308583	86.H	-3.138386	-2.294844	-1.526761
40.N	-0.864144	1.384280	-1.308583	87.H	-2.996952	2.811351	-4.118420
41.N	-2.229352	-0.440292	1.308202	88.H	-3.276444	0.424955	-4.848448
42.N	-2.409128	1.104767	3.084176	89.H	-4.219112	-1.695371	3.765802
43.N	-2.229352	-0.440292	-1.308202	90.H	-4.281646	-0.946600	1.418626
44.N	-2.409128	1.104767	-3.084176	91.H	-4.431560	0.726659	3.538223
45.H	0.009384	3.270555	-1.096517	92.H	-4.281646	-0.946600	-1.418626
46.H	-0.473725	-2.423585	2.575345	93.H	-4.219112	-1.695371	-3.765802
47.H	-0.009384	-3.270555	-1.096517	94.H	-4.431560	0.726659	-3.538223

Tabelle 9.18: Koordinaten von B_4H_4:

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
1.B	0.000000	0.796499	0.000000	5.H	0.000000	1.985485	0.000000
2.B	0.000000	-0.796499	0.000000	6.H	0.000000	-1.985485	0.000000
3.B	0.000000	0.000000	1.403646	7.H	0.000000	0.000000	2.585296
4.B	0.000000	0.000000	-1.403646	8.H	0.000000	0.000000	-2.585296

Tabelle 9.19: Koordinaten von B_4H_6:

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
1.B	0.000000	0.000000	0.768247	6.H	0.000000	0.000000	-1.948893
2.B	0.000000	0.000000	-0.768247	7.H	0.000000	2.182700	1.005073
3.B	0.000000	1.539469	0.000000	8.H	0.000000	2.182700	-1.005073
4.B	0.000000	-1.539469	0.000000	9.H	0.000000	-2.182700	1.005073
5.H	0.000000	0.000000	1.948893	10.H	0.000000	-2.182700	-1.005073

Tabelle 9.20: Koordinaten von B_4H_6 (nicht-planar):

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
1.B	0.000000	0.000000	0.815484	6.H	0.000000	0.000000	-2.000791
2.B	0.000000	0.000000	-0.815484	7.H	1.019540	2.116709	0.000000
3.B	0.000000	1.463201	0.000000	8.H	-1.019540	2.116709	0.000000
4.B	0.000000	-1.463201	0.000000	9.H	1.019540	-2.116709	0.000000
5.H	0.000000	0.000000	2.000791	10.H	-1.019540	-2.116709	0.000000

Tabelle 9.21: Koordinaten von B_4H_8:

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
1.B	0.000000	0.827622	0.000000	7.H	0.000000	-1.445738	1.037053
2.B	0.000000	-0.827622	0.000000	8.H	0.000000	-1.445738	-1.037053
3.B	1.712672	0.000000	0.000000	9.H	2.300975	0.000000	1.037893
4.B	-1.712672	0.000000	0.000000	10.H	2.300975	0.000000	-1.037893
5.H	0.000000	1.445738	1.037053	11.H	-2.300975	0.000000	1.037893
6.H	0.000000	1.445738	-1.037053	12.H	-2.300975	0.000000	-1.037893

Tabelle 9.22: Koordinaten von Diboran B_2H_6:

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
1.B	0.000000	0.000000	-0.877117	5.H	1.043964	0.000000	1.458814
2.B	0.000000	0.000000	0.877117	6.H	-1.043964	0.000000	1.458814
3.H	0.000000	-0.985571	0.000000	7.H	-1.043964	0.000000	-1.458814
4.H	0.000000	0.985571	0.000000	8.H	1.043964	0.000000	-1.458814

Tabelle 9.23: Koordinaten von Al_2Me_6 (C_{2h}):

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
1.Al	0.000000	0.000000	1.302484	14.H	-0.449398	2.171557	0.851766
2.Al	0.000000	0.000000	-1.302484	15.H	2.578986	-0.026018	1.534609
3.C	-0.077849	-1.704349	0.000000	16.H	1.830464	-0.783797	2.950763
4.C	0.077849	1.704349	0.000000	17.H	1.860592	0.975756	2.804946
5.C	1.730969	0.044574	2.232453	18.H	-2.578986	0.026018	1.534609
6.C	-1.730969	-0.044574	2.232453	19.H	-1.830464	0.783797	2.950763
7.C	1.730969	0.044574	-2.232453	20.H	-1.860592	-0.975756	2.804946
8.C	-1.730969	-0.044574	-2.232453	21.H	2.578986	-0.026018	-1.534609
9.H	-1.104631	-2.091028	0.000000	22.H	1.860592	0.975756	-2.804946
10.H	0.449398	-2.171557	-0.851766	23.H	1.830464	-0.783797	-2.950763
11.H	0.449398	-2.171557	0.851766	24.H	-2.578986	0.026018	-1.534609
12.H	1.104631	2.091028	0.000000	25.H	-1.860592	-0.975756	-2.804946
13.H	-0.449398	2.171557	-0.851766	26.H	-1.830464	0.783797	-2.950763

Tabelle 9.24: Koordinaten von Neopentan C_5H_{12}

(PBE)

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
1.C	0.000000	0.000000	0.000000	10.H	1.533585	0.276507	-1.533585
2.C	0.886723	-0.886723	0.886723	11.H	0.276507	1.533585	-1.533585
3.C	-0.886723	-0.886723	-0.886723	12.H	1.533585	-0.276507	1.533585
4.C	0.886723	0.886723	-0.886723	13.H	0.276507	-1.533585	1.533585
5.C	-0.886723	0.886723	0.886723	14.H	1.533585	-1.533585	0.276507
6.H	-1.533585	-0.276507	-1.533585	15.H	-0.276507	1.533585	1.533585
7.H	-0.276507	-1.533585	-1.533585	16.H	-1.533585	1.533585	0.276507
8.H	-1.533585	-1.533585	-0.276507	17.H	-1.533585	0.276507	1.533585
9.H	1.533585	1.533585	-0.276507				

(BP86)

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
1.C	0.000000	0.000000	0.000000	10.H	1.534368	0.277962	-1.534368
2.C	0.887697	-0.887697	0.887697	11.H	0.277962	1.534368	-1.534368
3.C	-0.887697	-0.887697	-0.887697	12.H	1.534368	-0.277962	1.534368
4.C	0.887697	0.887697	-0.887697	13.H	0.277962	-1.534368	1.534368
5.C	-0.887697	0.887697	0.887697	14.H	1.534368	-1.534368	0.277962
6.H	-1.534368	-0.277962	-1.534368	15.H	-0.277962	1.534368	1.534368
7.H	-0.277962	-1.534368	-1.534368	16.H	-1.534368	1.534368	0.277962
8.H	-1.534368	-1.534368	-0.277962	17.H	-1.534368	0.277962	1.534368
9.H	1.534368	1.534368	-0.277962				

Tabelle 9.25: Koordinaten von $B_{24}H_{22}^{4-}$

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
1.B	0.000000	-1.510744	1.881001	24.B	0.000000	-1.514296	-3.406506
2.B	-1.436803	-0.466846	1.881001	25.B	-1.440181	-0.467943	-3.406506
3.B	-0.890081	-1.225091	3.406506	26.B	-0.887993	-1.222217	-1.881001
4.B	0.000000	0.000000	4.351177	27.B	0.000000	0.000000	-0.875469
5.B	1.440181	0.467943	3.406506	28.B	1.436803	0.466846	-1.881001
6.B	0.887993	1.222217	1.881001	29.B	0.890081	1.225091	-3.406506
7.B	0.000000	0.000000	0.875469	30.B	0.000000	0.000000	-4.351177
8.B	-0.887993	1.222217	1.881001	31.B	-0.890081	1.225091	-3.406506
9.B	-1.440181	0.467943	3.406506	32.B	-1.436803	0.466846	-1.881001
10.B	0.000000	1.514296	3.406506	33.B	0.000000	1.510744	-1.881001
11.B	1.436803	-0.466846	1.881001	34.B	1.440181	-0.467943	-3.406506
12.B	0.890081	-1.225091	3.406506	35.B	0.887993	-1.222217	-1.881001
13.H	1.529801	-2.105591	3.955798	36.H	1.530671	-2.106788	-1.367068
14.H	-1.529801	-2.105591	3.955798	37.H	-1.530671	-2.106788	-1.367068
15.H	0.000000	0.000000	5.572144	38.H	-2.476678	0.804722	-1.367068
16.H	-2.475270	0.804264	3.955798	39.H	-2.475270	-0.804264	-3.955798
17.H	-2.476678	-0.804722	1.367068	40.H	-1.529801	2.105591	-3.955798
18.H	-1.530671	2.106788	1.367068	41.H	0.000000	0.000000	-5.572144
19.H	0.000000	-2.604134	1.367068	42.H	0.000000	-2.602653	-3.955798
20.H	2.476678	-0.804722	1.367068	43.H	2.475270	-0.804264	-3.955798
21.H	2.475270	0.804264	3.955798	44.H	2.476678	0.804722	-1.367068
22.H	0.000000	2.602653	3.955798	45.H	0.000000	2.604134	-1.367068
23.H	1.530671	2.106788	1.367068	46.H	1.529801	2.105591	-3.955798

9.4 Multipolparameter der theoretischen und experimentellen EHCM-Verfeinerung von Beryllium

	Experiment (HCM)	Experiment (EHCM)	DFT (EHCM)
Datenbank	VM [333]	VM [333]	VM [333]
ζ_{2s} (Bohr^{-1})	0.956	0.956	0.956
n_l ($0 \leq l \leq 6$)	2,2,2,3,4,5,6	2,2,2,3,4,5,6	2,2,2,3,4,5,6
Gewichtung	$1/\sigma^2(F_o)$	$1/\sigma^2(F_o)$	1
Extinktion ρ_{iso} Typ II [295]	0.09(7)	0.12(7)	-
Koordinatensystem		z || [0,0,1], y || [1,2,0]	
$\sin(\theta_{max})/\lambda$ (Å^{-1})	1.21	1.21	2.0
Skalierung	1.015(2)	1.019(2)	1
U_{11} (Å^2)	0.00632(2)	0.00629(3)	0
U_{33} (Å^2)	0.00557(3)	0.00553(3)	0
κ_v	0.999(18)	1.004(18)	0.936
κ'_v	1.05(18)	1.04(18)	0.910
κ_c	1.0*	0.996(1)	1.004
P_v	2.0*	2.0*	0.845
P_c	2.0*	2.0*	1.994
P_{00}	0.0*	0.0*	1.161
P_{20}	−0.001(23)	−0.003(24)	0.010
P_{33-}	−0.049(21)	−0.048(22)	−0.073
P_{40}	0.032(25)	0.031(25)	0.019
P_{53-}	0.013(25)	0.008(25)	−0.015
P_{60}	0.050(37)	0.054(38)	0.010
P_{66+}	−0.005(33)	−0.018(36)	0.001
R_1 (%)	0.25	0.25	0.01
wR_1 (%)	0.46	0.46	0.01
$\Delta\rho$ bei $\sin(\theta_{max})/\lambda$ (eÅ^{-3})	+0.03/−0.02	+0.03/−0.02	< +0.01/−0.01

9.5 Multipolparameter der Verfeinerungen von α-Bor

Tabelle 9.26: Allgemeine Modellparameter, fraktionelle Koordinaten, Temperaturfaktoren U_{ij} in Å^2 sowie Multipol-Parameter der Multipolverfeinerungen gegen experimentelle Strukturfaktoren von α-Bor. * die „v2“ und „*core*“ Pseudoatome teilen sich die gleichen P_{v2}/P_c bzw. κ_c/κ_{v2} Parameter. † Wert den Verfeinerungen gegen F_{sta} entnommen.

F_{exp}	Modell 1b	Modell 2b	Modell 3b	Modell 4b	Modell 5b
			Allgemeine Parameter		
scale	2.392(4)	2.431(6)	2.423(6)	2.429(5)	2.430(4)
ρ_{iso}	1.25(2)	1.9(3)	1.9(3)	2.2(2)	2.3(2)
			B_p Valenz-Pseudoatom		
occ	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
x	0.237800(15)	0.237799(15)	0.237799(15)	0.237805(14)	0.237825(14)
y	0.118900	0.118900	0.118900	0.118902	0.118912
z	0.108678(5)	0.108679(5)	0.108679(5)	0.108676(4)	0.108701(4)
U_{11}	0.00273(2)	0.00267(3)	0.00264(3)	0.00263(3)	0.00264(3)
U_{22}	0.00310(2)	0.00304(3)	0.00302(3)	0.00302(3)	0.00302(3)
U_{33}	0.00263(2)	0.00257(3)	0.00254(3)	0.00255(3)	0.00255(3)
U_{12}	0.001362	0.001333	0.001321	0.001316	0.001320
U_{13}	−0.00027(1)	−0.000265(10)	−0.000265(10)	−0.000263(10)	−0.000262(10)
U_{23}	−0.000133	−0.000133	−0.000133	−0.000131	−0.000131
U_{eq}	0.002860(14)	0.002800(18)	0.002777(18)	0.002777(18)	0.002781(18)
P_v	2.92(4)	1.2(3)	1.4(3)	1.1(3)	1.1(2)
κ_v	0.935(10)	0.96(3)	0.954(19)	0.95(3)	0.95(3)
κ_v'	0.91(3)	0.91(4)	0.94(4)	0.97(3)	0.98(3)
P_{00}	0.000000	1.7(3)	1.5(3)	1.7(3)	1.4(2)
P_{11+}	0.018(16)	0.019(15)	0.020(15)	−0.034(13)	−0.058(16)
P_{11-}	0.078(16)	0.067(14)	0.076(15)	0.097(13)	0.144(19)
P_{20}	−0.095(13)	−0.087(12)	−0.089(12)	−0.083(10)	−0.078(10)
P_{22+}	−0.027(14)	−0.041(13)	−0.037(13)	−0.018(11)	−0.024(11)
P_{22-}	−0.136(12)	−0.126(13)	−0.127(13)	−0.106(10)	−0.093(9)
P_{31+}	0.046(13)	0.052(12)	0.053(12)	0.059(11)	0.059(11)
P_{31-}	−0.141(16)	−0.132(18)	−0.133(17)	−0.124(13)	−0.119(13)
P_{33+}	0.20(2)	0.21(3)	0.20(3)	0.205(18)	0.201(17)
P_{33-}	0.001(12)	0.020(10)	0.017(10)	0.014(9)	0.024(9)
P_{40}	0.043(15)	0.007(14)	0.009(14)	0.009(12)	0.009(12)
P_{42+}	0.009(17)	0.009(17)	0.009(17)	0.002(14)	0.003(14)
P_{42-}	−0.02(3)	0.00(3)	−0.00(3)	0.019(18)	0.005(16)
P_{44+}	0.031(18)	0.021(17)	0.023(17)	−0.004(14)	0.014(14)
P_{44-}	0.001(13)	−0.009(12)	−0.007(12)	−0.002(10)	−0.012(10)
			B_p *core*-Pseudoatom		
occ	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
P_c	2.000000	2.000000	2.005752†	2.005803†	2.001875†
κ_c	1.000000	1.000000	0.996701†	0.998229†	0.999194†
κ_c'	-	-	-	-	1.126216†
P_{11+}	-	-	-	-	0.001021†
P_{11-}	-	-	-	-	−0.003796†

F_{exp}	Modell 1b	Modell 2b	Modell 3b	Modell 4b	Modell 5b
			B_e (Valenz)		
occ	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
x	0.196873	0.196879	0.196879	0.196864	0.196837
y	0.393746(16)	0.393758(15)	0.393758(15)	0.393728(14)	0.393673(14)
z	0.024302(5)	0.024301(5)	0.024302(5)	0.024301(5)	0.024299(5)
U_{11}	0.003159(19)	0.00302(3)	0.00301(3)	0.00304(2)	0.00305(2)
U_{22}	0.00287(2)	0.00273(3)	0.00272(3)	0.00277(3)	0.00277(3)
U_{33}	0.00316(2)	0.00300(3)	0.00300(3)	0.00301(3)	0.00304(3)
U_{12}	0.001435	0.001363	0.001361	0.001385	0.001384
U_{13}	−0.000020(5)	−0.000019(5)	−0.000019(5)	−0.000018(5)	−0.000018(5)
U_{23}	−0.000040	−0.000039	−0.000039	−0.000035	−0.000036
U_{eq}	0.003095(14)	0.002948(17)	0.002944(18)	0.002970(15)	0.002986(15)
P_v	3.08(4)	0.8(5)	0.9(5)	0.5(4)	0.9(4)
κ_v	0.926(9)	0.89(4)	0.92(4)	0.81(7)	1.09(4)
κ_v'	0.85(3)	0.942(18)	0.94(3)	0.959(14)	0.81(3)
P_{00}	0.000000	2.3(3)	2.2(3)	2.7(3)	2.56(17)
P_{11+}	−0.18(3)	−0.109(14)	−0.125(16)	−0.242(16)	−0.34(4)
P_{11-}	−0.035(14)	−0.016(10)	−0.018(11)	−0.043(9)	−0.059(17)
P_{20}	0.034(13)	0.013(9)	0.013(10)	−0.038(10)	−0.132(18)
P_{22+}	−0.022(13)	−0.031(10)	−0.032(11)	0.048(10)	0.21(2)
P_{22-}	−0.032(12)	−0.022(9)	−0.023(9)	−0.036(9)	−0.13(3)
P_{31+}	−0.135(19)	−0.100(13)	−0.107(15)	−0.108(12)	−0.075(19)
P_{31-}	−0.053(15)	−0.038(11)	−0.041(12)	−0.045(11)	−0.09(2)
P_{33+}	0.20(3)	0.163(14)	0.174(16)	0.232(15)	0.22(3)
P_{33-}	0.094(15)	0.071(10)	0.075(11)	0.114(10)	0.22(3)
P_{40}	−0.02(3)	−0.025(16)	−0.025(17)	−0.017(16)	−0.06(3)
P_{42+}	0.02(3)	0.022(16)	0.022(17)	0.033(16)	0.07(3)
P_{42-}	0.02(3)	0.02(2)	0.02(3)	0.028(19)	0.06(3)
P_{44+}	0.07(3)	0.031(15)	0.037(16)	−0.020(14)	−0.01(3)
P_{44-}	−0.050(17)	−0.044(12)	−0.044(12)	−0.040(11)	−0.080(19)
			B_e *core*-Pseudoatom		
occ	1.0	1.0	1.0	0.5*	0.5*
P_c	2.000000	2.000000	2.007725†	2.006536†	2.011135†
κ_c	1.000000	1.000000	0.998263†	1.003447†	0.996957†
κ_c'	-	-	-	-	0.992718†
P_{11+}	-	-	-	-	0.007922†
P_{11-}	-	-	-	-	0.001127†
			B_e Valenz2-Pseudoatom		
occ	-	-	-	0.5*	0.5*
κ_{v2}'	-	-	-	0.470949†	0.348354†
P_{11+}	-	-	-	0.099915†	0.111062†
P_{11-}	-	-	-	0.026058†	0.042466†
P_{20}	-	-	-	0.040461†	0.143420†
P_{22+}	-	-	-	−0.067864†	−0.247276†
P_{22-}	-	-	-	0.002155†	0.057953†
P_{31+}	-	-	-	0.001605†	−0.097147†
P_{31-}	-	-	-	0.007755†	0.013475†
P_{33+}	-	-	-	−0.039884†	0.057291†
P_{33-}	-	-	-	−0.015419†	−0.029583†

Tabelle 9.27: Allgemeine Modellparameter sowie Multipol-Parameter der Multipolverfeinerungen gegen theoretische Strukturfaktoren F_{sta} (DFT) von α-Bor.

F_{sta}	Modell 1	Modell 1a	Modell 1b	Modell 2	Modell 3	Modell 4	Modell 5
Allgemeine Parameter							
scale	98.80968	99.71146	99.71117	100.00000	100.00000	100.00000	100.00000
B_p Valenz-Pseudoatom							
occ	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
P_v	2.970676	2.918555	2.918438	1.765925	1.906949	1.752154	1.798231
U_{iso}	0.000000	0.000114	-	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
U_{11}	-	-	0.000114	-	-	-	-
U_{22}	-	-	0.000112	-	-	-	-
U_{33}	-	-	0.000115	-	-	-	-
U_{12}	-	-	0.000057	-	-	-	-
U_{13}	-	-	0.000003	-	-	-	-
U_{23}	-	-	0.000001	-	-	-	-
U_{eq}	-	-	0.000113	-	-	-	-
κ_v	0.987113	1.005182	1.005090	1.039296	1.024930	1.023962	1.008928
κ_v'	0.867116	0.947237	0.948017	0.872855	0.902841	0.947491	0.999876
P_{00}	0.000000	0.000000	0.000000	1.255435	1.022481	1.132429	0.879467
P_{11+}	−0.014751	0.001758	0.001245	−0.003038	0.004075	−0.022042	−0.037922
P_{11-}	0.033440	0.051583	0.052103	0.034941	0.054917	0.087734	0.129619
P_{20}	−0.107229	−0.087480	−0.086948	−0.103460	−0.097928	−0.081307	−0.070309
P_{22+}	−0.021802	−0.022536	−0.022406	−0.029192	−0.025685	−0.014923	−0.015897
P_{22-}	−0.145884	−0.117543	−0.116506	−0.149397	−0.139408	−0.098571	−0.080796
P_{31+}	0.075809	0.067491	0.067241	0.097024	0.084118	0.063819	0.050749
P_{31-}	−0.157719	−0.119941	−0.119642	−0.160862	−0.146018	−0.125361	−0.107901
P_{33+}	0.226153	0.181629	0.181960	0.230559	0.206517	0.200072	0.175569
P_{33-}	0.047387	0.029089	0.028426	0.044407	0.034883	0.01189	0.013719
P_{40}	0.004292	0.008838	0.009470	0.004598	0.006547	0.015806	0.008700
P_{42+}	0.029197	0.009786	0.010297	0.009781	0.002021	0.002781	0.000324
P_{42-}	0.030556	0.014371	0.014166	0.017255	0.014826	0.016378	0.005373
P_{44+}	0.012848	−0.004339	−0.004615	0.004838	−0.000608	0.000303	0.01757
P_{44-}	0.032987	0.018977	0.018316	0.037933	0.031303	0.013374	0.006025
B_p *core*-Pseudoatom							
occ	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
P_c	2.000000	2.000000	2.000000	2.000000	2.005752	2.005803	2.001875
κ_c	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	0.996701	0.998229	0.999194
κ_c'	-	-	-	-	-	-	1.126216
P_{11+}	-	-	-	-	-	-	0.001021
P_{11-}	-	-	-	-	-	-	−0.003796

F_{sta}	Modell 1	Modell 1a	Modell 1b	Modell 2	Modell 3	Modell 4	Modell 5
			B_e Valenz-Pseudoatom				
occ	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
P_v	3.029322	3.081444	3.081561	1.763669	1.629217	1.183381	1.589855
U_{iso}	0.000000	0.000138	-	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
U_{11}	-	-	0.000134	-	-	-	-
U_{22}	-	-	0.000120	-	-	-	-
U_{33}	-	-	0.000151	-	-	-	-
U_{12}	-	-	0.000060	-	-	-	-
U_{13}	-	-	−0.000001	-	-	-	-
U_{23}	-	-	−0.000002	-	-	-	-
U_{eq}	-	-	0.000137	-	-	-	-
κ_v	0.994612	0.995772	0.995611	0.997414	1.019481	0.979896	1.054493
κ_v'	0.912220	0.939378	0.937447	0.992997	0.936793	0.987302	0.821156
P_{00}	0.000000	0.000000	0.000000	1.214970	1.427873	1.919696	1.719434
P_{11+}	−0.126289	−0.130491	−0.131732	−0.093930	−0.121895	−0.20607	−0.288148
P_{11-}	−0.010054	−0.024479	−0.023947	−0.025027	−0.028842	−0.044591	−0.062408
P_{20}	0.011378	0.009774	0.010075	0.007692	0.005510	−0.034394	−0.121370
P_{22+}	0.003626	−0.008449	−0.006458	−0.011058	−0.014999	0.045682	0.185338
P_{22-}	−0.021418	−0.020703	−0.020757	−0.014428	−0.016922	−0.023886	−0.105249
P_{31+}	−0.12756	−0.111479	−0.111720	−0.112584	−0.121687	−0.096929	−0.055604
P_{31-}	−0.019615	−0.012595	−0.012458	−0.014541	−0.018638	−0.034165	−0.068528
P_{33+}	0.171735	0.176966	0.177228	0.155201	0.179353	0.203536	0.194364
P_{33-}	0.070011	0.077271	0.077644	0.069579	0.079635	0.096545	0.180315
P_{40}	0.023885	0.007071	0.007264	−0.008398	−0.008621	−0.013733	−0.047154
P_{42+}	0.05538	0.018662	0.018835	0.029317	0.028484	0.022296	0.058562
P_{42-}	0.016002	0.001135	0.001057	−0.000521	0.003843	0.013422	0.041137
P_{44+}	0.023583	0.010068	0.009656	0.017907	0.019310	−0.008256	−0.004083
P_{44-}	−0.013882	−0.008173	−0.008647	−0.013813	−0.014066	−0.026665	−0.057457
			B_e *core*-Pseudoatom				
occ	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5*	0.5*
P_c	2.000000	2.000000	2.000000	2.000000	2.007725	2.006536	2.011135
κ_c	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	0.998263	1.003447	0.996957
κ_c'	-	-	-	-	-	-	0.992718
P_{11+}	-	-	-	-	-	-	0.007922
P_{11-}	-	-	-	-	-	-	0.001127
			B_e Valenz2-Pseudoatom				
occ	-	-	-	-	-	0.5*	0.5*
K_{v2}'	-	-	-	-	-	0.470949	0.348354
P_{11+}	-	-	-	-	-	0.099915	0.111062
P_{11-}	-	-	-	-	-	0.026058	0.042466
P_{20}	-	-	-	-	-	0.040461	0.143420
P_{22+}	-	-	-	-	-	−0.067864	−0.247276
P_{22-}	-	-	-	-	-	0.002155	0.057953
P_{31+}	-	-	-	-	-	0.001605	−0.097147
P_{31-}	-	-	-	-	-	0.007755	0.013475
P_{33+}	-	-	-	-	-	−0.039884	0.057291
P_{33-}	-	-	-	-	-	−0.015419	−0.029583

9.6 Topologische Parameter von α-Bor aus den Verfeinerungen gegen statische Strukturfaktoren

Tabelle 9.28: Gesamtliste der CPs ohne triviale NAs (CP 1 + 2).

CP	Modell	Rang	*m*	$\rho(\mathbf{r}_c)$ (eÅ^{-3})	$L(\mathbf{r}_c)$ (eÅ^{-5})	ε	λ_3 (eÅ^{-3})	Beschreibung
3	Modell 1	(3,−1)	3	1.095	9.177	0.02	1.319	B_p^a-B_p^b (*exo*)
	Modell 1a			1.084	8.793	0.01	2.003	
	Modell 1b			1.084	8.794	0.01	2.003	
	Modell 2			1.083	9.171	0.00	1.241	
	Modell 3			1.082	9.106	0.00	1.418	
	Modell 4			1.081	9.002	0.01	1.637	
	Modell 5			1.073	8.404	0.01	2.150	
	DFT			1.080	9.211	0.00	1.69	
4	Modell 1	(3,−1)	6	0.827	2.308	2.70	2.154	B_p^a-B_p^c (*endo*)
	Modell 1a			0.806	1.864	2.34	2.538	
	Modell 1b			0.807	1.866	2.34	2.536	
	Modell 2			0.809	2.192	3.29	1.939	
	Modell 3			0.805	2.085	3.15	2.035	
	Modell 4			0.810	2.209	3.41	1.982	
	Modell 5			0.815	2.400	3.64	1.905	
	DFT			0.823	3.008	4.03	1.33	
5	Modell 1	(3,−1)	6	0.798	2.064	1.87	2.468	B_e^a-B_e^d (*endo*)
	Modell 1a			0.781	1.674	2.13	2.653	
	Modell 1b			0.781	1.670	2.13	2.651	
	Modell 2			0.786	2.066	2.69	2.223	
	Modell 3			0.783	2.112	2.69	2.075	
	Modell 4			0.794	2.578	2.83	1.643	
	Modell 5			0.792	2.463	2.92	1.812	
	DFT			0.796	2.873	2.70	1.57	
6	Modell 1	(3,−1)	6	0.760	1.597	2.53	2.351	B_p^a-B_e^e (*endo*)
	Modell 1a			0.755	1.549	2.32	2.528	
	Modell 1b			0.756	1.561	2.32	2.521	
	Modell 2			0.751	1.621	3.11	2.151	
	Modell 3			0.749	1.628	3.38	2.063	
	Modell 4			0.759	2.052	3.63	1.782	
	Modell 5			0.759	2.000	4.17	1.776	
	DFT			0.768	2.604	3.45	1.45	
7	Modell 1	(3,−1)	12	0.750	1.157	3.34	2.556	B_p^a-B_e^a (*endo*)
	Modell 1a			0.748	1.217	2.78	2.668	
	Modell 1b			0.748	1.213	2.80	2.666	
	Modell 2			0.749	1.498	3.43	2.224	
	Modell 3			0.749	1.565	3.83	2.148	
	Modell 4			0.758	1.868	3.83	1.841	
	Modell 5			0.758	1.933	4.22	1.721	
	DFT			0.764	2.390	3.93	1.50	

Fortsetzung der vorherigen Seite:

CP	Modell	Rang	*m*	$\rho(\mathbf{r}_c)$(eÅ^{-3})	$L(\mathbf{r}_c)$(eÅ^{-5})	ε	λ_3 (eÅ^{-3})	Beschreibung
8	Modell 1	(3,−1)	6	0.529	0.730	2.09	2.115	B_e^a-B_e^f (*exo*)
	Modell 1a			0.527	0.738	2.12	2.068	
	Modell 1b			0.528	0.734	2.12	2.067	
	Modell 2			0.532	0.883	2.11	1.951	
	Modell 3			0.538	1.094	2.79	1.607	
	Modell 4			0.537	1.123	2.68	1.493	
	Modell 5			0.537	1.217	3.53	1.200	
	DFT			0.541	1.429	3.58	1.18	
9	Modell 1	(3,1)	2	0.801	1.146	-	-	B_p^a-B_p^c-B_p^h
	Modell 1a			0.773	0.601			
	Modell 1b			0.774	0.600			
	Modell 2			0.788	1.364			
	Modell 3			0.783	1.220			
	Modell 4			0.792	1.426			
	Modell 5			0.798	1.595			
	DFT			0.807	2.146			
10	Modell 1	(3,1)	6	0.711	0.028	-	-	B_p^a-B_p^h-B_e^a
	Modell 1a			0.704	−0.080			
	Modell 1b			0.705	−0.076			
	Modell 2			0.712	0.361			
	Modell 3			0.712	0.371			
	Modell 4			0.725	0.682			
	Modell 5			0.728	0.876			
	DFT			0.732	1.143			
11	Modell 1	(3,1)	12	0.712	0.163	-	-	B_p^a-B_e^a-B_e^e
	Modell 1a			0.701	−0.025			
	Modell 1b			0.702	−0.024			
	Modell 2			0.712	0.486			
	Modell 3			0.712	0.556			
	Modell 4			0.722	0.802			
	Modell 5			0.725	0.990			
	DFT			0.728	1.186			
12	Modell 1	(3,1)	2	0.520	0.503	-	-	B_e^a-B_e^f-B_e^g
	Modell 1a			0.519	0.554			
	Modell 1b			0.520	0.531			
	Modell 2			0.523	0.558			
	Modell 3			0.533	0.890			
	Modell 4			0.531	0.848			
	Modell 5			0.533	1.051			
	DFT			0.536	1.172			

Fortsetzung der vorherigen Seite:

CP	Modell	Rang	*m*	$\rho(\mathbf{r}_c)$ (eÅ^{-3})	$L(\mathbf{r}_c)$ (eÅ^{-5})	ε	λ_3 (eÅ^{-3})	Beschreibung
13	Modell 1	(3,1)	3	0.253	−2.016	-	-	B_e^a-B_e^d-B_e^f-B_e^i
	Modell 1a			0.252	−2.029			
	Modell 1b			0.252	−2.032			
	Modell 2			0.262	−1.897			
	Modell 3			0.262	−1.910			
	Modell 4			0.259	−1.911			
	Modell 5			0.258	−1.909			
	DFT			0.259	−1.879			
14	Modell 1	(3,1)	6	0.076	−1.134	-	-	B_{12}-Tetraeder Seitenflächen
	Modell 1a			0.087	−1.043			
	Modell 1b			0.087	−1.045			
	Modell 2			0.086	−1.140			
	Modell 3			0.086	−1.131			
	Modell 4			0.088	−1.084			
	Modell 5			0.088	−1.087			
	DFT			0.088	−1.051			
15	Modell 1	(3,3)	1	0.065	−2.622	-	-	B_{12}-Ikosaeder-zentrum
	Modell 1a			0.093	−2.255			
	Modell 1b			0.094	−2.263			
	Modell 2			0.090	−2.414			
	Modell 3			0.086	−2.467			
	Modell 4			0.091	−2.480			
	Modell 5			0.095	−2.631			
	DFT			0.116	−2.048			
16	Modell 1	(3,3)	2	0.041	−0.923	-	-	B_{12}-Tetraeder-lücke
	Modell 1a			0.058	−0.796			
	Modell 1b			0.058	−0.798			
	Modell 2			0.053	−0.922			
	Modell 3			0.054	−0.899			
	Modell 4			0.058	−0.836			
	Modell 5			0.055	−0.897			
	DFT			0.059	−0.829			
17	Modell 1	(3,3)	1	0.019	−0.220	-	-	B_{12}-Oktaeder-lücke
	Modell 1a			0.026	−0.226			
	Modell 1b			0.026	−0.227			
	Modell 2			0.023	−0.263			
	Modell 3			0.022	−0.269			
	Modell 4			0.025	−0.250			
	Modell 5			0.021	−0.267			
	DFT			0.021	−0.260			

9.7 Probenübersicht

Tabelle 9.29: Übersicht aller in dieser Arbeit diskutierten Proben mit internen Probenbezeichnungen des Lehrstuhls Chemische Physik und Materialwissenschaften an der Universität Augsburg (CPM) und des Hochdrucklabors von Dr. Kurt Leinenweber an der Arizona State Universität (ASU).

Probenname CPM	Probenname ASU	Beschreibung	Verwendung
AF2479	BB1107	β-SiB_3 Kristalle aus SiB_2-Ansatz	Ladungsdichte
AF2419	BB1202	β-$Si_{1-x}Ge_xB_3$ Kristalle aus $SiGeB_4$-Ansatz	Einkristallstruktur
AF3053	-	α-SiB_{3-x}-Kristalle von D. Eklöf (Stockholm)	Einkristallstruktur
AF2022	-	ZnSb-Kristalle von Y. Wu (ASU)	Einkristallstruktur
AF2020	-	große ZnSb-Kristalle von Y. Wu (ASU)	spez. Wärme
AF2397	-	ZnSb SPS-Pressling von D. Eklöf (Stockholm)	spez. Wärme
AF2026	-	ZnAs-Zylinder	Einkristallstruktur, spez. Wärme, phys. Eigenschaften
AF2356	G143	α-Bor Kristalle aus Platinfluss ($Pt_{15}B_{85}$)	Ladungsdichte

Daneben listen Tabelle 3.1 auf Seite 35 weitere Siliziumborid-Proben und Tabelle 8.12 auf Seite 245 weitere Bor-Proben die ausschließlich an der ASU charakterisiert wurden.

10 Literaturverzeichnis

[1] A clean planet for all: A European long-term strategic vision for a prosperous, modern, competitive and climate neutral economy COM/2018/773 **2018**. European Commission.

[2] Reitz RD, Ogawa H, Payri R, Fansler T, Kokjohn S, Moriyoshi Y, Agarwal A, Arcoumanis D, Assanis D, Bae C, Boulouchos K, Canakci M, Curran S, Denbratt I, Gavaises M, Guenthner M, Hasse C, Huang Z, Ishiyama T, Johansson B, Johnson T, et al. **2020** IJER editorial: The future of the internal combustion engine. *Int J Engine Res* 21:3–10.

[3] Zellner R **2019** Zu viel CO_2 aus dem Verkehr: Ist Elektromobilität die Lösung? *Nachr Chem* 67:26–31.

[4] Han J, Mintz M, Wang M **2011** Waste-to-wheel analysis of anaerobic-digestion-based renewable natural gas pathways with the GREET model. (No. ANL/ESD/11-6). Argonne National Lab. (ANL), Argonne, IL (United States).

[5] Dimaratos A, Toumasatos Z, Doulgeris S, Triantafyllopoulos G, Kontses A, Samaras Z **2019** Assessment of CO_2 and NO_x Emissions of One Diesel and One Bi-Fuel Gasoline/CNG Euro 6 Vehicles During Real-World Driving and Laboratory Testing. *Front Mech Eng* 5:62.

[6] Willner T **2020** Climate Protection in the Transport Sector – The Key Role of Alternative Fuels. *In*: Werner J, Biethahn N, Kolke R, Sucky E, Honekamp W (Hrsg) Mobility in a Globalised World 2019. University of Bamberg Press: Bamberg, 261–289.

[7] Rowe DM, CRC Press. **2006** Thermoelectrics Handbook Macro to Nano. Taylor & Francis: Boca Raton, FL.

[8] Snyder GJ, Toberer ES **2008** Complex thermoelectric materials. *Nat Mater* 7:105–114.

[9] Wei J, Yang L, Ma Z, Song P, Zhang M, Ma J, Yang F, Wang X **2020** Review of current high-ZT thermoelectric materials. *J Mater Sci* 55:12642–12704.

[10] Biswas K, He J, Blum ID, Wu C-I, Hogan TP, Seidman DN, Dravid VP, Kanatzidis MG **2012** High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature* 489:414–418.

[11] Zhao L-D, Lo S-H, Zhang Y, Sun H, Tan G, Uher C, Wolverton C, Dravid VP, Kanatzidis MG **2014** Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature* 508:373–377.

[12] Caillat T, Fleurial J-P, Borshchevsky A **1997** Preparation and thermoelectric properties of semiconducting Zn_4Sb_3. *J Phys Chem Solids* 58:1119–1125.

[13] Mikhaylushkin AS, Nylen J, Häussermann U **2005** Structure and Bonding of Zinc Antimonides: Complex Frameworks and Narrow Band Gaps. *Chem Eur J* 11:4912–4920.

[14] Häussermann U, Mikhaylushkin AS **2010** Electron-poor antimonides: complex framework structures with narrow band gaps and low thermal conductivity. *Dalton Trans* 39:1036–1045.

[15] Allred AL, Rochow EG **1958** A scale of electronegativity based on electrostatic force. *J Inorg Nucl Chem* 5:264–268.

[16] Priyakumari CP, Jemmis ED **2014** Electron-Counting Rules in Cluster Bonding - Polyhedral Boranes, Elemental Boron, and Boron-Rich Solids. *In*: Frenking G, Shaik S (Hrsg) The Chemical Bond. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 113–148.

[17] Grimes RN **2016** Carboranes. Elsevier/AP, Academic Press is an imprint of Elsevier: Amersterdam; Boston, Third edition.

[18] Wade K **1971** Introduction. *In*: Wade K (Hrsg) Electron Deficient Compounds. Springer US: Boston, MA, 1–5.
[19] Eberhardt WH, Crawford B, Lipscomb WN **1954** The Valence Structure of the Boron Hydrides. *J Chem Phys* 22:989–1001.
[20] Benson D, Sankey OF, Häussermann U **2011** Electronic structure and chemical bonding of the electron-poor II-V semiconductors ZnSb and ZnAs. *Phys Rev B* 84:125211.
[21] Salvador JR, Bilc D, Mahanti SD, Kanatzidis MG **2003** Stabilization of β-SiB_3 from Liquid Ga: A Boron-Rich Binary Semiconductor Resistant to High-Temperature Air Oxidation. *Angew Chem Int Ed* 42:1929–1932.
[22] Kanatzidis MG, Pöttgen R, Jeitschko W **2005** The Metal Flux: A Preparative Tool for the Exploration of Intermetallic Compounds. *Angew Chem Int Ed* 44:6996–7023.
[23] Aselage TL **1998** The coexistence of silicon borides with boron-saturated silicon: Metastability of SiB_3. *J Mater Res* 13:1786–1794.
[24] Magnusson B, Brosset C **1962** The Crystal Structure of $B_{2.89}Si$. *Acta Chem Scand* 16:449–455.
[25] Brosset C, Magnusson B **1960** The Silicon-Boron System. *Nature* 187:54–55.
[26] Balakrishnarajan MM, Hoffmann R **2004** Electron-Deficient Bonding in ⧫ Rhomboid Rings. *J Am Chem Soc* 126:13119–13131.
[27] Bader RFW **1994** Atoms in Molecules: A Quantum Theory (International Series of Monographs on Chemistry). Oxford University Press, USA.
[28] Fradera X, Austen MA, Bader RFW **1999** The Lewis Model and Beyond. *J Phys Chem A* 103:304–314.
[29] Kohout M **2004** A measure of electron localizability. *Int J Quantum Chem* 97:651–658.
[30] Litters S, Kaifer E, Enders M, Himmel H-J **2013** A boron–boron coupling reaction between two ethyl cation analogues. *Nat Chem* 5:1029–1034.
[31] Bultinck P, Ponec R, Van Damme S **2005** Multicenter bond indices as a new measure of aromaticity in polycyclic aromatic hydrocarbons. *J Phys Org Chem* 18:706–718.
[32] Foster JP, Weinhold F **1980** Natural hybrid orbitals. *J Am Chem Soc* 102:7211–7218.
[33] Reed AE, Weinhold F **1985** Natural localized molecular orbitals. *J Chem Phys* 83:1736–1740.
[34] Reed AE, Weinstock RB, Weinhold F **1985** Natural population analysis. *J Chem Phys* 83:735–746.
[35] Weinhold F, Landis CR **2001** Natural bond orbitals and extensions of localized bonding concepts. *Chem Educ Res Pract* 2:91–104.
[36] Zubarev DYu, Boldyrev AI **2008** Developing paradigms of chemical bonding: adaptive natural density partitioning. *Phys Chem Chem Phys* 10:5207–5217.
[37] Zubarev DYu, Boldyrev AI **2008** Revealing Intuitively Assessable Chemical Bonding Patterns in Organic Aromatic Molecules via Adaptive Natural Density Partitioning. *J Org Chem* 73:9251–9258.
[38] Osorio E, Olson JK, Tiznado W, Boldyrev AI **2012** Analysis of Why Boron Avoids sp^2 Hybridization and Classical Structures in the B_nH_{n+2} Series. *Chem - Eur J* 18:9677–9681.
[39] Eklöf D, Fischer A, Ektarawong A, Jaworski A, Pell AJ, Grins J, Simak SI, Alling B, Wu Y, Widom M, Scherer W, Häussermann U **2019** Mysterious SiB_3: Identifying the Relation between α- and β-SiB_3. *ACS Omega* 4:18741–18759.
[40] Li J-B, Record M-C, Tedenac J-C **2007** A thermodynamic assessment of the Sb–Zn system. *J Alloys Compd* 438:171–177.
[41] Massalski TB, Okamoto H (Hrsg) **1990** Binary alloy phase diagrams. ASM International: Materials Park, Ohio, 2nd ed.

[42] Nasledov DN, Shevchenko VYa **1973** Semiconducting $A^{II}B^{V}$ compounds. *Phys Status Solidi A* 15:9–38.
[43] Arushanov EK **1986** Crystal growth, characterization and application of II-V compounds. *Prog Cryst Growth Charact* 13:1–38.
[44] Turner WJ, Fischler AS, Reese WE **1961** Physical Properties of Several II-V Semiconductors. *Phys Rev* 121:759–767.
[45] Turner WJ, Fischler AS, Reese WE **1961** Electrical and Optical Properties of the II-V Compounds. *J Appl Phys* 32:2241–2245.
[46] Iversen BB **2010** Fulfilling thermoelectric promises: β-Zn_4Sb_3 from materials research to power generation. *J Mater Chem* 20:10778–10787.
[47] Toberer ES, Rauwel P, Gariel S, Taftø J, Jeffrey Snyder G **2010** Composition and the thermoelectric performance of β-Zn_4Sb_3. *J Mater Chem* 20:9877.
[48] Slack GA **1995** New materials and performance limits for thermoelectric cooling. *In*: Rowe DM (Hrsg) CRC Handbook of Thermoelectrics. CRC Press: Boca Raton, FL., 407–440.
[49] Eklöf D, Fischer A, Wu Y, Scheidt E-W, Scherer W, Häussermann U **2013** Transport properties of the II–V semiconductor ZnSb. *J Mater Chem A* 1:1407–1414.
[50] Valset K, Böttger PHM, Taftø J, Finstad TG **2012** Thermoelectric properties of Cu doped ZnSb containing Zn_3P_2 particles. *J Appl Phys* 111:023703.
[51] Xiong D-B, Okamoto NL, Inui H **2013** Enhanced thermoelectric figure of merit in p-type Ag-doped ZnSb nanostructured with Ag_3Sb. *Scr Mater* 69:397–400.
[52] Snyder GJ, Christensen M, Nishibori E, Caillat T, Iversen BB **2004** Disordered zinc in Zn_4Sb_3 with phonon-glass and electron-crystal thermoelectric properties. *Nat Mater* 3:458–463.
[53] Tengå A, Lidin S, Belieres J-P, Newman N, Wu Y, Häussermann U **2009** $Cd_{13-x}In_ySb_{10}$ (x≈2.7, y≈1.5): An Interstitial-Free Variant of Thermoelectric β-Zn_4Sb_3. *Chem - Eur J* 15:6704–6710.
[54] Schweika W, Hermann RP, Prager M, Perßon J, Keppens V **2007** Dumbbell Rattling in Thermoelectric Zinc Antimony. *Phys Rev Lett* 99:125501.
[55] Chalfin E, Lu H, Dieckmann R **2007** Cation tracer diffusion in the thermoelectric materials $Cu_3Mo_6Se_8$ and "β-Zn_4Sb_3". *Solid State Ionics* 178:447–456.
[56] Lin J, Li X, Qiao G, Wang Z, Carrete J, Ren Y, Ma L, Fei Y, Yang B, Lei L, Li J **2014** Unexpected High-Temperature Stability of β-Zn_4Sb_3 Opens the Door to Enhanced Thermoelectric Performance. *J Am Chem Soc* 136:1497–1504.
[57] Wu Y, Lidin S, Groy TL, Newman N, Häussermann U **2009** $Zn_5Sb_4In_{2-\delta}$ - a Ternary Derivative of Thermoelectric Zinc Antimonides. *Inorg Chem* 48:5996–6003.
[58] Wu Y, Tengå A, Lidin S, Häussermann U **2010** Phase relations and structural properties of the ternary narrow gap semiconductors $Zn_5Sb_4In_{2-\delta}$ (δ=0.15) and $Zn_9Sb_6In_2$. *J Solid State Chem* 183:1574–1581.
[59] Jund P, Viennois R, Tao X, Niedziolka K, Tédenac J-C **2012** Physical properties of thermoelectric zinc antimonide using first-principles calculations. *Phys Rev B* 85:224105.
[60] Bjerg L, Madsen GKH, Iversen BB **2012** Ab initio Calculations of Intrinsic Point Defects in ZnSb. *Chem Mater* 24:2111–2116.
[61] Clark J, Range K **1976** Crystal Structures of the High Pressure Phases ZnAs and CdAs. *Z Naturforsch B* 31:158–162.
[62] Clark J, Range K **1976** High Pressure Reactions in the Systems Zn_3As_2-As and Cd_3As_2-As. *Z Naturforsch B* 30:688–695.

[63] Fischer A, Tiana D, Scherer W, Batke K, Eickerling G, Svendsen H, Bindzus N, Iversen BB **2011** Experimental and Theoretical Charge Density Studies at Subatomic Resolution. *J Phys Chem A* 115:13061–13071.

[64] Scherer W, Fischer A, Eickerling G **2014** The Experimental Density Perspective of Chemical Bonding. *In*: Frenking G, Shaik S (Hrsg) The Chemical Bond. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 309–344.

[65] Hansen NK, Coppens P **1978** Testing aspherical atom refinements on small-molecule data sets. *Acta Cryst A* 34:909–921.

[66] Bentley J, Stewart RF **1974** Core deformation studies by coherent X-ray scattering. *Acta Cryst A* 30:60–67.

[67] Coppens P **1977** XI. Overcoming the Free-Atom Bias with Modified Least-Squares Formalisms. *Isr J Chem* 16:159–162.

[68] Chandler GS, Spackman MA **1982** Pseudoatom expansions of the first-row diatomic hydride electron densities. *Acta Cryst A* 38:225–239.

[69] Bentley J, Stewart RF **1975** Diatomic generalized x-ray scattering factors: Results from Hartree–Fock electron density functions. *J Chem Phys* 63:3794–3803.

[70] Bentley J, Stewart RF **1976** Pseudoatoms in diatomic molecules: restricted radial functions. *Acta Cryst A* 32:910–914.

[71] Svendsen H, Overgaard J, Busselez R, Arnaud B, Rabiller P, Kurita A, Nishibori E, Sakata M, Takata M, Iversen BB **2010** Multipole electron-density modelling of synchrotron powder diffraction data: the case of diamond. *Acta Cryst A* 66:458–469.

[72] Nishibori E, Sunaoshi E, Yoshida A, Aoyagi S, Kato K, Takata M, Sakata M **2006** Accurate structure factors and experimental charge densities from synchrotron X-ray powder diffraction data at SPring-8. *Acta Cryst A* 63:43–52.

[73] Larsen FK, Hansen NK **1984** Diffraction study of the electron density distribution in beryllium metal. *Acta Cryst B* 40:169–179.

[74] Besnainou S, Roux M, Daudel R **1955** Retour sur l'effet de la liaison chimique sur la densite electronique. *CR Acad Sci Paris* 241:311–313.

[75] Iversen BB, Larsen FK, Souhassou M, Takata M **1995** Experimental evidence for the existence of non-nuclear maxima in the electron-density distribution of metallic beryllium. A comparative study of the maximum entropy method and the multipole refinement method. *Acta Cryst B* 51:580–591.

[76] Iversen BB, Jensen JL, Danielsen J **1997** Errors in Maximum-Entropy Charge-Density Distributions Obtained from Diffraction Data. *Acta Cryst A* 53:376–387.

[77] de Vries RY, Briels WJ, Feil D **1996** Critical Analysis of Non-Nuclear Electron-Density Maxima and the Maximum Entropy Method. *Phys Rev Lett* 77:1719–1722.

[78] Jayatilaka D **1998** Wave Function for Beryllium from X-Ray Diffraction Data. *Phys Rev Lett* 80:798–801.

[79] Zhurov VV, Pinkerton AA **2013** Charge Density Analysis of an Organic Ferroelectric. Croconic Acid: an Experimental and Theoretical Study. *Z Anorg Allg Chem* 639:1969–1978.

[80] Batke K, Eickerling G **2013** Topology of the Electron Density of d_0 Transition Metal Compounds at Subatomic Resolution. *J Phys Chem A* 117:11566–11579.

[81] Batke K **2017** Die Topologie der Elektronendichte von Übergangsmetallverbindungen bei Subatomarer Auflösung (Dissertation). Universität Augsburg, Augsburg.

[82] Gianopoulos CG, Zhurov VV, Pinkerton AA **2019** Charge densities in actinide compounds: strategies for data reduction and model building. *IUCrJ* 6:895–908.

[83] Zhurov VV, Zhurova EA, Stash AI, Pinkerton AA **2011** Characterization of Bonding in Cesium Uranyl Chloride: Topological Analysis of the Experimental Charge Density. *J Phys Chem A* 115:13016–13023.
[84] Cossard A, Desmarais JK, Casassa S, Gatti C, Erba A **2021** Charge Density Analysis of Actinide Compounds from the Quantum Theory of Atoms in Molecules and Crystals. *J Phys Chem Lett* 12:1862–1868.
[85] Cochran W **1956** A comparison of calculated and measured electron distributions in the benzene ring. *Acta Cryst* 9:924–928.
[86] Tomiie Y **1958** The Electron Distribution and the Location of the Bonded Hydrogen Atom in Crystals. *J Phys Soc Jpn* 13:1030–1037.
[87] Chieux P, Dachs H **1978** Neutron diffraction. Springer-Verlag: Berlin; New York.
[88] Coppens P **1997** X-ray Charge Densities and Chemical Bonding. Oxford: International Union of Crystallography/Oxford University Press.
[89] Allen FH **1986** A systematic pairwise comparison of geometric parameters obtained by X-ray and neutron diffraction. *Acta Cryst B* 42:515–522.
[90] Coppens P **1968** Evidence for systematic errors in X-ray temperature parameters resulting from bonding effects. *Acta Cryst B* 24:1272–1274.
[91] Reisinger A, Trapp N, Krossing I, Altmannshofer S, Herz V, Presnitz M, Scherer W **2007** Homoleptic Silver(I) Acetylene Complexes. *Angew Chem Int Ed* 46:8295–8298.
[92] Himmel D, Trapp N, Krossing I, Altmannshofer S, Herz V, Eickerling G, Scherer W **2008** Reply. *Angew Chem Int Ed* 47:7798–7801.
[93] Hirshfeld FL, Rzotkiewicz (Miss) S. **1974** Electrostatic binding in the first-row AH and A_2 diatomic molecules. *Molec Phys* 27:1319–1343.
[94] Spackman MA, Maslen EN **1985** Electron density and the chemical bond. A reappraisal of Berlin's theorem. *Acta Cryst A* 41:347–353.
[95] Hirshfeld FL **1991** Electron Density Distributions in Molecules. *Crystallogr Rev* 2:169–200.
[96] Autschbach J, Schwarz WHE **2000** Where Do the Forces in Molecules Come from? A Density Functional Study of N_2 and HCl. *J Phys Chem A* 104:6039–6046.
[97] Hirshfeld FL **1984** Hellmann–Feynman constraint on charge densities, an experimental test. *Acta Cryst B* 40:613–615.
[98] Jauch W, Schultz AJ, Stewart RF **1999** Anharmonicity in thermal motion and electrostatic forces on nuclei: Pulsed neutron diffraction from MnF_2. *Phys Rev B* 59:373–380.
[99] Silvi B, Gatti C **2000** Direct Space Representation of the Metallic Bond. *J Phys Chem A* 104:947–953.
[100] Tsagareishvili DS, Tsagareishvili GV, Omiadze IS, Jobava JS, Naumov VN, Nogteva VV, Paukov IE **1986** Thermodynamic properties of α-rhombohedral boron from 16.05 to 714.5 K. *J Less-Common Met* 117:143–151.
[101] Popelier P **2000** Atoms in molecules: an introduction. Prentice Hall: Harlow.
[102] Cremer D, Kraka E **1984** Chemical Bonds without Bonding Electron Density — Does the Difference Electron-Density Analysis Suffice for a Description of the Chemical Bond? *Angew Chem Int Ed Engl* 23:627–628.
[103] Schwarz WHE, Valtazanos P, Ruedenberg K **1985** Electron difference densities and chemical bonding. *Theoret Chim Acta* 68:471–506.
[104] Macchi P **2011** On the nature of chemical bonding in γ-boron. *J Superhard Mater* 33:380–387.
[105] Martín Pendás A, Costales A, Luaña V **1997** Ions in crystals: The topology of the electron density in ionic materials. I. Fundamentals. *Phys Rev B* 55:4275–4284.

[106] Pendás AM, Blanco MA, Costales A, Sánchez PM, Luaña V **1999** Non-nuclear Maxima of the Electron Density. *Phys Rev Lett* 83:1930–1933.
[107] Bader RFW, MacDougall PJ, Lau CDH **1984** Bonded and nonbonded charge concentrations and their relation to molecular geometry and reactivity. *J Am Chem Soc* 106:1594–1605.
[108] Bader RFW, Essén H **1984** The characterization of atomic interactions. *J Chem Phys* 80:1943–1960.
[109] Shi Z, Boyd RJ **1988** The shell structure of atoms and the Laplacian of the charge density. *J Chem Phys* 88:4375–4377.
[110] Kohout M, Savin A, Preuss H **1991** Contribution to the electron distribution analysis. I. Shell structure of atoms. *J Chem Phys* 95:1928–1942.
[111] Eickerling G, Reiher M **2008** The Shell Structure of Atoms. *J Chem Theory Comput* 4:286–296.
[112] Cremer D, Kraka E **1984** A description of the chemical bond in terms of local properties of electron density and energy. *Croat Chem Acta* 57:1259–1281.
[113] Abramov YuA **1997** On the Possibility of Kinetic Energy Density Evaluation from the Experimental Electron-Density Distribution. *Acta Cryst A* 53:264–272.
[114] Gatti C, Macchi P **2012** Modern charge-density analysis. Springer: Dordrecht; New York.
[115] Bader RFW, Gillespie RJ, MacDougall PJ **1988** A physical basis for the VSEPR model of molecular geometry. *J Am Chem Soc* 110:7329–7336.
[116] Bader RFW, Stephens ME **1975** Spatial localization of the electronic pair and number distributions in molecules. *J Am Chem Soc* 97:7391–7399.
[117] Poater J, Solà M, Duran M, Fradera X **2002** The calculation of electron localization and delocalization indices at the Hartree–Fock, density functional and post-Hartree–Fock levels of theory. *Theor Chem Acc* 107:362–371.
[118] Outeiral C, Vincent MA, Pendás ÁM, Popelier PLA **2018** Revitalizing the concept of bond order through delocalization measures in real space. *Chem Sci* 9:5517–5529.
[119] Matta CF, Hernández-Trujillo J **2003** Bonding in Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Terms of the Electron Density and of Electron Delocalization. *J Phys Chem A* 107:7496–7504.
[120] Matta CF, Hernández-Trujillo J **2005** Bonding in Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Terms of the Electron Density and of Electron Delocalization. *J Phys Chem A* 109:10798–10798.
[121] Becke AD, Edgecombe KE **1990** A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. *J Chem Phys* 92:5397–5403.
[122] Kohout M **2007** Bonding indicators from electron pair density functionals. *Faraday Discuss* 135:43–54.
[123] Baranov AI, Kohout M **2011** Electron localization and delocalization indices for solids. *J Comput Chem* 32:2064–2076.
[124] Massa W **2011** Kristallstrukturbestimmung. Vieweg + Teubner: Wiesbaden, 7. aktual. Aufl.
[125] Stewart RF **1977** V. One-Electron Density Functions and Many-Centered Finite Multipole Expansions. *Isr J Chem* 16:124–131.
[126] Griffin JF, Coppens P **1975** Valence electron distribution in perdeuterio-α-glycylglycine. A High-resolution study of the peptide bond. *J Am Chem Soc* 97:3496–3505.
[127] Coppens P, Guru Row TN, Leung P, Stevens ED, Becker PJ, Yang YW **1979** Net atomic charges and molecular dipole moments from spherical-atom X-ray refinements, and the relation between atomic charge and shape. *Acta Cryst A* 35:63–72.

[128] Hohenberg P, Kohn W **1964** Inhomogeneous Electron Gas. *Phys Rev* 136:B864–B871.
[129] Kohn W, Sham LJ **1965** Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys Rev* 140:A1133–A1138.
[130] Lejaeghere K, Bihlmayer G, Björkman T, Blaha P, Blügel S, Blum V, Caliste D, Castelli IE, Clark SJ, Corso AD, Gironcoli S de, Deutsch T, Dewhurst JK, Marco ID, Draxl C, Dułak M, Eriksson O, Flores-Livas JA, Garrity KF, Genovese L, Giannozzi P, et al. **2016** Reproducibility in density functional theory calculations of solids. *Science* 351:aad3000.
[131] Cottenier S **2013** Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction, 2. Aufl., 2002–2013, ISBN 978-90-807215-1-7 (freely available at http://www.wien2k.at/reg user/textbooks).
[132] Huppertz H **2004** Multianvil high-pressure / high-temperature synthesis in solid state chemistry. *Z Kristallogr - Cryst Mater* 219:330–338.
[133] Bassett WA **2009** Diamond anvil cell, 50th birthday. *High Pressure Res* 29:163–186.
[134] Spain IL, Dunstan DJ **1989** The technology of diamond anvil high-pressure cells: II. Operation and use. *J Phys E: Sci Instrum* 22:923–933.
[135] Akahama Y, Kawamura H **2010** Pressure calibration of diamond anvil Raman gauge to 410 GPa. *J Phys: Conf Ser* 215:012195.
[136] Walker D, Carpenter MA, Hitch CM **1990** Some simplifications to multianvil devices for high pressure experiments. *Am Mineral* 75:1020–1028.
[137] Stoyanov E, Häussermann U, Leinenweber K **2010** Large-volume multianvil cells designed for chemical synthesis at high pressures. *High Pressure Res* 30:175–189.
[138] Leinenweber KD, Tyburczy JA, Sharp TG, Soignard E, Diedrich T, Petuskey WB, Wang Y, Mosenfelder JL **2012** Cell assemblies for reproducible multi-anvil experiments (the COMPRES assemblies). *Am Mineral* 97:353–368.
[139] Kubo A, Wang Y, Runge CE, Uchida T, Kiefer B, Nishiyama N, Duffy TS **2008** Melting curve of silicon to 15 GPa determined by two-dimensional angle-dispersive diffraction using a Kawai-type apparatus with X-ray transparent sintered diamond anvils. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69:2255–2260.
[140] Oganov AR, Chen J, Gatti C, Ma Y, Ma Y, Glass CW, Liu Z, Yu T, Kurakevych OO, Solozhenko VL **2009** Ionic high-pressure form of elemental boron. *Nature* 457:863–867.
[141] Ovsyannikov SV, Gou H, Karkin AE, Shchennikov VV, Wirth R, Dmitriev V, Nakajima Y, Dubrovinskaia N, Dubrovinsky LS **2014** Bulk Silicon Crystals with the High Boron Content, $Si_{1-x}B_x$: Two Semiconductors Form an Unusual Metal. *Chem Mater* 26:5274–5281.
[142] Becker P, Scyfried P, Siegert H **1982** The lattice parameter of highly pure silicon single crystals. *Z Phys B: Condens Matter* 48:17–21.
[143] Vlasse M, Slack GA, Garbauskas M, Kasper JS, Viala JC **1986** The crystal structure of SiB_6. *J Solid State Chem* 63:31–45.
[144] Hoffmann R **1982** Building Bridges Between Inorganic and Organic Chemistry (Nobel Lecture). *Angew Chem Int Ed Engl* 21:711–724.
[145] Fischer A, Scheidt E-W, Scherer W, Benson DE, Wu Y, Eklöf D, Häussermann U **2015** Thermal and vibrational properties of thermoelectric ZnSb: Exploring the origin of low thermal conductivity. *Phys Rev B* 91:224309.
[146] Wiberg E, Wiberg N **2007** Lehrbuch der anorganischen Chemie. (A. F. Holleman, G. Fischer, Hrsg.). Walter de Gruyter: Berlin New York, 102. stark umgearb. und verb. Aufl.
[147] Velický B, Frei V **1963** The chemical bond in CdSb. *Czech J Phys* 13:594–598.
[148] Shaik S, Hoffmann R, Fisel CR, Summerville RH **1980** Bridged and unbridged M_2L_{10} complexes. *J Am Chem Soc* 102:4555–4572.

[149] Lipscomb WN **1975** Advances in Theoretical Studies of Boron Hydrides and Carboranes. *In*: Muetterties EL Boron Hydride Chemistry. Academic Press: New York, 39–78.
[150] Lipscomb WN **1977** The Boranes and Their Relatives. *Science* 196:1047–1055.
[151] Gil VMS **2000** Orbitals in Chemistry: A Modern Guide for Students. Cambridge University Press: Cambridge.
[152] Wade K **1971** Structure and bonding of diborane. *In*: Wade K (Hrsg) Electron Deficient Compounds. Springer US: Boston, MA, 6–31.
[153] Oliver JP **1977** Structures of Main Group Organometallic Compounds Containing Electron-Deficient Bridge Bonds. *In*: Stone FGA, West R (Hrsg) Advances in Organometallic Chemistry. Academic Press: New York, Bd. 15 235–271.
[154] Elschenbroich C **2008** Organometallchemie. Teubner: Wiesbaden, 6. überarb. Aufl.
[155] Stammler H-G, Blomeyer S, Berger RJF, Mitzel NW **2015** Trimethylaluminium: Bindungsverhältnisse nach Ladungs- und Stromtopologie. *Angew Chem* 127:14021–14026.
[156] Nishibori E, Hyodo H, Kimura K, Takata M **2015** Revisit: High resolution charge density study of α-rhombohedral boron using third-generation SR data at SPring-8. *Solid State Sci* 47:27–31.
[157] Janiak C, Silvestre J, Theopold KH **1993** Metal-Metal Bonding in Paramagnetic Chromium(III) Complexes – An MO-Theoretical Case Study. *Chem Ber* 126:631–643.
[158] Davey WP **1925** Precision Measurements of the Lattice Constants of Twelve Common Metals. *Phys Rev* 25:753–761.
[159] Uhl W **1993** Organoelement Compounds with Al-Al, Ga-Ga, and In-In Bonds. *Angew Chem Int Ed Engl* 32:1386–1397.
[160] Betsy Ancker **1953** Präzisionsuntersuchungen am Zinkgitter. I. Präzisionsmessung der Gitterkonstanten und Untersuchungen von Gitterstörungen. *Ann Phys* 447:121–144.
[161] Van der Maelen JF, Gutiérrez-Puebla E, Monge Á, García-Granda S, Resa I, Carmona E, Fernández-Díaz MT, McIntyre GJ, Pattison P, Weber H-P **2007** Experimental and theoretical characterization of the Zn—Zn bond in $[Zn_2(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2]$. *Acta Cryst B* 63:862–868.
[162] Bartell LS, Carroll BL **1965** Electron-Diffraction Study of Diborane and Deuterodiborane. *J Chem Phys* 42:1135–1139.
[163] McGrady GS, Turner JFC, Ibberson RM, Prager M **2000** Structure of the Trimethylaluminum Dimer As Determined by Powder Neutron Diffraction at Low Temperature. *Organometallics* 19:4398–4401.
[164] Cremer D, Kraka E **1985** Theoretical determination of molecular structure and conformation. 15. Three-membered rings: bent bonds, ring strain, and surface delocalization. *J Am Chem Soc* 107:3800–3810.
[165] Wahlberg N, Bindzus N, Bjerg L, Becker J, Dippel A-C, Iversen BB **2016** Synchrotron powder diffraction of silicon: high-quality structure factors and electron density. *Acta Cryst A* 72:28–35.
[166] Bader RFW, Legare DA **1992** Properties of atoms in molecules: structures and reactivities of boranes and carboranes. *Can J Chem* 70:657–676.
[167] Rohrmoser B, Eickerling G, Presnitz M, Scherer W, Eyert V, Hoffmann R-D, Rodewald UCh, Vogt C, Pöttgen R **2007** Experimental Electron Density of the Complex Carbides $Sc_3[Fe(C_2)_2]$ and $Sc_3[Co(C_2)_2]$. *J Am Chem Soc* 129:9356–9365.
[168] Koch W, Frenking G, Gauss J, Cremer D, Sawaryn A, Schleyer P v. R **1986** Structures, stabilities, and bonding in CBe_2, C_2Be, and C_2Be_2. *J Am Chem Soc* 108:5732–5737.

[169] Hall JH, Dixon DA, Kleier DA, Halgren TA, Brown LD, Lipscomb WN **1975** Localized molecular orbitals for polyatomic molecules. II. Structural relations and charge distributions for open boron hydrides and ions. *J Am Chem Soc* 97:4202–4213.
[170] Dietrich H, Scheringer C **1978** Refinement of the molecular charge distribution in decaborane(14). *Acta Cryst B* 34:54–63.
[171] Bader RFW **2009** Bond Paths Are Not Chemical Bonds. *J Phys Chem A* 113:10391–10396.
[172] Mondal S, van Smaalen S, Parakhonskiy G, Prathapa SJ, Noohinejad L, Bykova E, Dubrovinskaia N, Chernyshov D, Dubrovinsky L **2013** Experimental evidence of orbital order in α-B_{12} and γ-B_{28} polymorphs of elemental boron. *Phys Rev B* 88:024118.
[173] Kennard CHL, Davis L **1983** Zirconium dodecarborides ZrB_{12}. Confirmation of the B_{12} cubooctahedral unit. *J Solid State Chem* 47:103–106.
[174] Leithe-Jasper A, Sato A, Tanaka T **2002** Refinement of the crystal structure of zirconium dodecaboride, ZrB_{12}, at 140 K and 293 K. *Z Kristallogr - New Cryst Struct* 217:319–320.
[175] Börrnert C, Grin Y, Wagner FR **2013** Position-Space Bonding Indicators for Hexaborides of Alkali, Alkaline-Earth, and Rare-Earth Metals in Comparison to the Molecular Crystal $K_2[B_6H_6]$. *Z anorg allg Chem* 639:2013–2024.
[176] Bader RFW, Zou PF **1992** An atomic population as the expectation value of a quantum observable. *Chem Phys Lett* 191:54–58.
[177] Bader RFW, Matta CF **2004** Atomic Charges Are Measurable Quantum Expectation Values: A Rebuttal of Criticisms of QTAIM Charges. *J Phys Chem A* 108:8385–8394.
[178] Haaland A, Helgaker T, Ruud K, Shorokhov DJ **2000** Should Gaseous BF_3 and SiF_4 Be Described as Ionic Compounds? *J Chem Educ* 77:1076.
[179] Martin F, Zipse H **2005** Charge distribution in the water molecule—A comparison of methods. *J Comput Chem* 26:97–105.
[180] Bader RFW, Slee TS, Cremer D, Kraka E **1983** Description of conjugation and hyperconjugation in terms of electron distributions. *J Am Chem Soc* 105:5061–5068.
[181] Chesnut DB **2002** Bonding in the Si_2H_2 isomers: A topographical study. *Heteroatom Chem* 13:53–62.
[182] Grev RS, Schaefer HF **1992** The remarkable monobridged structure of Si_2H_2. *J Chem Phys* 97:7990–7998.
[183] Sari L, McCarthy MC, Schaefer HF, Thaddeus P **2003** Mono- and Dibridged Isomers of Si_2H_3 and Si_2H_4: the True Ground State Global Minima. Theory and Experiment in Concert. *J Am Chem Soc* 125:11409–11417.
[184] Malcolm NOJ, Gillespie RJ, Popelier PLA **2002** A topological study of homonuclear multiple bonds between the elements of group 14. *J Chem Soc, Dalton Trans* 3333–3341.
[185] Firme CL, Antunes OAC, Esteves PM **2009** Relation between bond order and delocalization index of QTAIM. *Chem Phys Lett* 468:129–133.
[186] Matito E, Poater J, Solà M, Duran M, Salvador P **2005** Comparison of the AIM Delocalization Index and the Mayer and Fuzzy Atom Bond Orders. *J Phys Chem A* 109:9904–9910.
[187] Savin A, Becke AD, Flad J, Nesper R, Preuss H, von Schnering HG **1991** A New Look at Electron Localization. *Angew Chem Int Ed Engl* 30:409–412.
[188] Wagner FR, Bezugly V, Kohout M, Grin Y **2007** Charge Decomposition Analysis of the Electron Localizability Indicator: A Bridge between the Orbital and Direct Space Representation of the Chemical Bond. *Chem - Eur J* 13:5724–5741.
[189] Silvi B **2002** The synaptic order: a key concept to understand multicenter bonding. *J Mol Struct* 614:3–10.

[190] Burkhardt A, Wedig U, Schnering HG von, Savin A **1993** Die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion in *closo*-Bor-Clustern. *Z Anorg Allg Chem* 619:437–441.
[191] Raub S, Jansen G **2001** A quantitative measure of bond polarity from the electron localization function and the theory of atoms in molecules. *Theor Chem Acc* 106:223–232.
[192] R. Wagner F, Bende D, Grin Y **2016** Heteropolar bonding and a position-space representation of the 8 − *N* rule. *Dalton Trans* 45:3236–3243.
[193] Pöttgen R, Hlukhyy V, Baranov A, Grin Y **2008** Crystal Structure and Chemical Bonding of Mg_3Ru_2. *Inorg Chem* 47:6051–6055.
[194] Kohout M **2016** Electron Pairs in Position Space. *In*: Mingos DMP (Hrsg) The Chemical Bond II: 100 Years Old and Getting Stronger. Springer International Publishing: Cham, 119–168.
[195] Kratky C, Schuster HG, Hengge E **1983** Die Kristallstruktur von Octamethylcyclotetrasilan bei 87 K. *J Organomet Chem* 247:253–257.
[196] Kira M, Iwamoto T, Kabuto C **1996** The First Stable Cyclic Disilene: Hexakis(trialkylsilyl)tetrasilacyclobutene. *J Am Chem Soc* 118:10303–10304.
[197] Takanashi K, Lee VY, Ichinohe M, Sekiguchi A **2007** (η^5-Cyclopentadienyl)(η^4-tetrasila- and η^4-trisilagermacyclobutadiene)cobalt: Sandwich Complexes Featuring Heavy Cyclobutadiene Ligands. *Eur J Inorg Chem* 2007:5471–5474.
[198] Suzuki K, Matsuo T, Hashizume D, Fueno H, Tanaka K, Tamao K **2011** A Planar Rhombic Charge-Separated Tetrasilacyclobutadiene. *Science* 331:1306–1309.
[199] Ueba-Ohshima K, Iwamoto T, Kira M **2008** Synthesis, Structure, and Facile Ring Flipping of a Bicyclo[1.1.0]tetrasilane. *Organometallics* 27:320–323.
[200] Himmel H-J **2019** Electron-Deficient Triborane and Tetraborane Ring Compounds: Synthesis, Structure, and Bonding. *Angew Chem Int Ed* 58:11600–11617.
[201] Martin JML, François JP, Gijbels R **1992** Potential energy surface of B_4 and total atomization energies of B_2, B_3, and B_4. *Chem Phys Lett* 189:529–536.
[202] Dewar MJS **1984** Chemical implications of σ conjugation. *J Am Chem Soc* 106:669–682.
[203] Boldyrev AI, Wang L-S **2005** All-Metal Aromaticity and Antiaromaticity. *Chem Rev* 105:3716–3757.
[204] Cremer D **1988** Pros and cons of σ-aromaticity. *Tetrahedron* 44:7427–7454.
[205] Alexandrova AN, Boldyrev AI **2003** σ-Aromaticity and σ-Antiaromaticity in Alkali Metal and Alkaline Earth Metal Small Clusters. *J Phys Chem A* 107:554–560.
[206] Hofmann M, Berndt A **2006** (π+σ)-double aromatic and π,σ-mixed aromatic boron compounds with two electrons delocalized over three centers. *Heteroatom Chem* 17:224–237.
[207] Alexandrova AN, Boldyrev AI, Zhai H-J, Wang L-S **2006** All-boron aromatic clusters as potential new inorganic ligands and building blocks in chemistry. *Coord Chem Rev* 250:2811–2866.
[208] Präsang C, Hofmann M, Geiseler G, Massa W, Berndt A **2002** Aromatic Boranes with Planar-Tetracoordinate Boron Atoms and Very Short B−B Distances. *Angew Chem Int Ed* 41:1526–1529.
[209] Maier A, Hofmann M, Pritzkow H, Siebert W **2002** A Planar, Aromatic bicyclo-Tetraborane(4). *Angew Chem Int Ed* 41:1529–1532.
[210] Präsang C, Hofmann M, Geiseler G, Massa W, Berndt A **2003** Topomerization of a Distorted Diamond-Shaped Tetraborane(4) and Its Hydroboration to a *closo*-Pentaborane(7) with a *nido* Structure. *Angew Chem Int Ed* 42:1049–1052.

[211] Mesbah W, Präsang C, Hofmann M, Geiseler G, Massa W, Berndt A **2003** Dianions of Tetraboranes(4): Puckered Aromatic Four-Membered Rings and Their Reactions with Conservation of Aromaticity. *Angew Chem Int Ed* 42:1717–1719.
[212] Präsang C, Mlodzianowska A, Sahin Y, Hofmann M, Geiseler G, Massa W, Berndt A **2002** Triboracyclopropanates: Two-Electron Double Aromatic Compounds with Very Short B-B Distances. *Angew Chem Int Ed* 41:3380–3382.
[213] Präsang C, Mlodzianowska A, Geiseler G, Massa W, Hofmann M, Berndt A **2003** Two-electron aromatics containing three and four adjacent boron atoms. *Pure Appl Chem* 75:1175–1182.
[214] Litters S, Kaifer E, Himmel H-J **2016** A Radical Tricationic Rhomboid Tetraborane(4) with Four-Center, Five-Electron Bonding. *Angew Chem Int Ed* 55:4345–4347.
[215] Lee D, Furche F, Burke K **2010** Accuracy of Electron Affinities of Atoms in Approximate Density Functional Theory. *J Phys Chem Lett* 1:2124–2129.
[216] Lee D, Burke K **2010** Finding electron affinities with approximate density functionals. *Molec Phys* 108:2687–2701.
[217] Kim M-C, Sim E, Burke K **2011** Communication: Avoiding unbound anions in density functional calculations. *J Chem Phys* 134:171103.
[218] Feixas F, Matito E, Poater J, Solà M **2015** Quantifying aromaticity with electron delocalisation measures. *Chem Soc Rev* 44:6434–6451.
[219] Cioslowski J, Matito E, Solà M **2007** Properties of Aromaticity Indices Based on the One-Electron Density Matrix. *J Phys Chem A* 111:6521–6525.
[220] Matito E **2016** An electronic aromaticity index for large rings. *Phys Chem Chem Phys* 18:11839–11846.
[221] Feixas F, Jiménez-Halla JOC, Matito E, Poater J, Solà M **2010** A Test to Evaluate the Performance of Aromaticity Descriptors in All-Metal and Semimetal Clusters. An Appraisal of Electronic and Magnetic Indicators of Aromaticity. *J Chem Theory Comput* 6:1118–1130.
[222] Gatti C, Fantucci P, Pacchioni G **1987** Charge density topological study of bonding in lithium clusters. *Theoret Chim Acta* 72:433–458.
[223] Foster JM, Boys SF **1960** Canonical Configurational Interaction Procedure. *Rev Mod Phys* 32:300–302.
[224] Pipek J, Mezey PG **1989** A fast intrinsic localization procedure applicable for *ab initio* and semiempirical linear combination of atomic orbital wave functions. *J Chem Phys* 90:4916–4926.
[225] Edmiston C, Ruedenberg K **1963** Localized Atomic and Molecular Orbitals. *Rev Mod Phys* 35:457–464.
[226] Williams AF **2014** Theoretical approach to inorganic chemistry. Springer: Berlin, Heidelberg.
[227] Pendás AM, Francisco E **2018** From quantum fragments to Lewis structures: electron counting in position space. *Phys Chem Chem Phys* 20:21368–21380.
[228] Galeev TR, Dunnington BD, Schmidt JR, Boldyrev AI **2013** Solid state adaptive natural density partitioning: a tool for deciphering multi-center bonding in periodic systems. *Phys Chem Chem Phys* 15:5022–5029.
[229] Machat MR, Fischer A, Schmitz D, Vöst M, Drees M, Jandl C, Pöthig A, Casati NPM, Scherer W, Rieger B **2018** Behind the Scenes of Group 4 Metallocene Catalysis: Examination of the Metal–Carbon Bond. *Organometallics* 37:2690–2705.
[230] Greenwood NN, Earnshaw A (Hrsg) **1997** Boron. Chemistry of the Elements (Second Edition). Butterworth-Heinemann: Oxford, 139–215.

[231] Mondal S, Bykova E, Dey S, Ali SI, Dubrovinskaia N, Dubrovinsky L, Parakhonskiy G, van Smaalen S **2016** Disorder and defects are not intrinsic to boron carbide. *Sci Rep* 6:19330.
[232] Chuvashova I, Bykova E, Bykov M, Svitlyk V, Gasharova B, Mathis Y-L, Caracas R, Dubrovinsky L, Dubrovinskaia N **2017** High-pressure behavior of α-boron studied on single crystals by X-ray diffraction, Raman and IR spectroscopy. *J Solid State Chem* 245:50–60.
[233] Hu JZ, Spain IL **1984** Phases of silicon at high pressure. *Solid State Commun* 51:263–266.
[234] Dismukes JP, Ekstrom L, Paff RJ **1964** Lattice Parameter and Density in Germanium-Silicon Alloys. *J Phys Chem* 68:3021–3027.
[235] Beckel CL, Yousaf M, Fuka MZ, Raja SY, Lu N **1991** Lattice vibrations of the icosahedral solid α-boron. *Phys Rev B* 44:2535–2553.
[236] Richter W, Ploog K **1975** Raman-active phonons in α-boron. *Phys Status Solidi B* 68:201–205.
[237] Vast N, Baroni S, Zerah G, Besson JM, Polian A, Grimsditch M, Chervin JC **1997** Lattice Dynamics of Icosahedral α-Boron under Pressure. *Phys Rev Lett* 78:693–696.
[238] Werheit H, Filipov V, Kuhlmann U, Schwarz U, Armbrüster M, Leithe-Jasper A, Tanaka T, Higashi I, Lundström T, Gurin VN, Korsukova MM **2010** Raman effect in icosahedral boron-rich solids. *Sci Technol Adv Mater* 11:023001.
[239] Parakhonskiy G, Dubrovinskaia N, Dubrovinsky L, Mondal S, van Smaalen S **2011** High pressure synthesis of single crystals of α-boron. *J Cryst Growth* 321:162–166.
[240] Aselage TL, Tallant DR **1998** Association of broad icosahedral Raman bands with substitutional disorder in SiB_3 and boron carbide. *Phys Rev B* 57:2675–2678.
[241] Parker JH, Feldman DW, Ashkin M **1967** Raman Scattering by Silicon and Germanium. *Phys Rev* 155:712–714.
[242] Morosin B, Mullendore AW, Emin D, Slack GA **1986** Rhombohedral crystal structure of compounds containing boron-rich icosahedra. *AIP Conf Proc* 140:70–86.
[243] Matkovich VI **1961** Interstitial Compounds of Boron. *J Am Chem Soc* 83:1804–1806.
[244] Amberger E, Rauh PA **1976** Borreiches borarsenid. *Acta Crystallogr, Sect B: Struct Crystallogr Cryst Chem* 32:972–973.
[245] Slack GA, Morgan KE **2014** Some crystallography, chemistry, physics, and thermodynamics of $B_{12}O_2$, $B_{12}P_2$, $B_{12}As_2$, and related alpha-boron type crystals. *J Phys Chem Solids* 75:1054–1074.
[246] Vojteer, Natascha **2008** Synthese und Charakterisierung borreicher Lithiumboride (Dissertation). Universitaet Freiburg, Breisgau.
[247] Johnson CK, Levy HA **1974** Thermal-motion analysis using Bragg diffraction data. *In*: Ibers JA, Hamilton WC (Hrsg) International tables for X-ray crystallography. Volume IV. The Kynoch Press: Birmingham, 311–336.
[248] Boström M, Hovmöller S **2000** Preparation and Crystal Structure of the Pseudo-Decagonal Approximant Mn_3Ga_5. *J Solid State Chem* 153:398–403.
[249] Almin KE, Hofman-Bang N, Gjertsen P **1948** The Crystal Structure of CdSb and ZnSb. *Acta Chem Scand* 2:400–407.
[250] Lide DR **1990** CRC handbook of chemistry and physics. CRC Press: Boca Raton, FL., 71. Aufl., 1990–1991.
[251] Mozharivskyj Y, Pecharsky AO, Bud'ko S, Miller GJ **2004** A Promising Thermoelectric Material: Zn_4Sb_3 or $Zn_{6-\delta}Sb_5$. Its Composition, Structure, Stability, and Polymorphs. Structure and Stability of $Zn_{1-\delta}Sb$. *Chem Mater* 16:1580–1589.

[252] Haaland A, Rypdal K, Verne HP, Scherer W, Thiel WR **1995** The Crystal Structures of Base-Free, Monomeric Arylcopper(I) and Arylsilver(I) Compounds; Two Cases of Mistaken Identity? *Angew Chem Int Ed Engl* 33:2443–2445.
[253] Sales BC, Chakoumakos BC, Mandrus D, Sharp JW **1999** Atomic Displacement Parameters and the Lattice Thermal Conductivity of Clathrate-like Thermoelectric Compounds. *J Solid State Chem* 146:528–532.
[254] Sales BC, Mandrus DG, Chakoumakos BC **2001** Chapter 1 Use of atomic displacement parameters in thermoelectric materials research. *In*: Terry M. Tritt (Hrsg) Semiconductors and Semimetals. Elsevier, Bd. 70 1–36.
[255] Blichfeld AB, Iversen BB **2015** Fast direct synthesis and compaction of phase pure thermoelectric ZnSb. *J Mater Chem C* 3:10543–10553.
[256] Meindl K, Herbst-Irmer R, Henn J **2010** On the effect of neglecting anharmonic nuclear motion in charge density studies. *Acta Cryst A* 66:362–371.
[257] Bachmann R, Schulz H **1984** Anharmonic potentials and pseudo potentials in ordered and disordered crystals. *Acta Crystallogr, Sect A: Found Crystallogr* 40:668–675.
[258] Safarik DJ, Llobet A, Lashley JC **2012** Harmonic Debye-Waller analysis of anharmonic vibrations. *Phys Rev B* 85:174105.
[259] Kuhs W **1988** The anharmonic temperature factor in crystallographic structure analysis. *Aust J Phys* 41:369–382.
[260] Kuhs WF **1992** Generalized atomic displacements in crystallographic structure analysis. *Acta Cryst A* 48:80–98.
[261] Herbst-Irmer R, Henn J, Holstein JJ, Hübschle CB, Dittrich B, Stern D, Kratzert D, Stalke D **2013** Anharmonic Motion in Experimental Charge Density Investigations. *J Phys Chem A* 117:633–641.
[262] Krause L, Niepötter B, Schürmann CJ, Stalke D, Herbst-Irmer R **2017** Validation of experimental charge-density refinement strategies: when do we overfit? *IUCrJ* 4:420–430.
[263] Smirnov DV, Mashovets DV, Pasquier S, Leotin J, Puech P, Landa G, Roznovan YV **1994** Long-wavelength optical phonons of $Cd_xZn_{1-x}Sb$ mixed crystals. *Semicond Sci Technol* 9:333–337.
[264] Houde D, Lefaivre J, Jandl S, Arushanov E **1982** Infrared spectra of CdSb. *Solid State Commun* 41:325–327.
[265] Trichês DM, Souza SM, de Lima JC, Grandi TA, Campos CEM, Polian A, Itié JP, Baudelet F, Chervin JC **2009** High-pressure phase transformation of nanometric ZnSb prepared by mechanical alloying. *J Appl Phys* 106:013509-013509–6.
[266] Mamedova KM, Dzhangirov AYu, Dzhafarov OI, Kostryukov VN **1975** True heat capacity of zinc antimonide-cadmium antimonide solid solutions in the 12-300 K range. *Russ J Phys Chem* 2772–2774.
[267] Danilenko GN, Shevchenko VYa, Marenkin SF, Karapet'yants MK **1978** Study of the thermodynamic properties of cadmium antimonide (CdSb) and zinc antimonide (ZnSb). *Inorg Mater* 14:627–630.
[268] Kelley KK, King EG **1961** Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy: XIV Entropies of the Elements and Inorganic Compounds (Report No. Bulletin 592). U.S. Government Printing Office.
[269] Pässler R **2007** Dispersion-related theory for heat capacities of semiconductors. *Phys Status Solidi B* 244:4605–4623.
[270] Hunklinger S **2009** Festkörperphysik. Oldenbourg: München, 2. verb. Aufl.

[271] Pässler R **2011** Non-Debye behaviours of heat capacities of cubic II–VI materials. *J Phys Chem Solids* 72:1296–1311.
[272] Pässler R **2013** Non-Debye heat capacity formula refined and applied to GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb. *AIP Adv* 3:082108.
[273] Balazyuk VN, Eremenko AI, Raransky ND **2008** Temperature and composition effects on elastic properties of CdZnSb solid solution single crystals. *Funct Mater* 343.
[274] Bjerg L, Iversen BB, Madsen GKH **2014** Modeling the thermal conductivities of the zinc antimonides ZnSb and Zn_4Sb_3. *Phys Rev B* 89:024304.
[275] Anderson OL **1959** The Debye temperature of vitreous silica. *J Phys Chem Solids* 12:41–52.
[276] Morelli DT, Slack GA **2006** High Lattice Thermal Conductivity Solids. *In*: Shindé SL, Goela JS (Hrsg) High Thermal Conductivity Materials. Springer New York, 37–68.
[277] Wang S, Yang J, Wu L, Wei P, Yang J, Zhang W, Grin Y **2015** Anisotropic Multicenter Bonding and High Thermoelectric Performance in Electron-Poor CdSb. *Chem Mater* 27:1071–1081.
[278] Freccero R, Solokha P, De Negri S, Saccone A, Grin Y, Wagner FR **2019** Polar-Covalent Bonding Beyond the Zintl Picture in Intermetallic Rare-Earth Germanides. *Chem - Eur J* 25:6600–6612.
[279] Böttger PHM, Pomrehn GS, Snyder GJ, Finstad TG **2011** Doping of p-type ZnSb: Single parabolic band model and impurity band conduction. *Phys Status Solidi A* 208:2753–2759.
[280] Delaire O, Ma J, Marty K, May AF, McGuire MA, Du M-H, Singh DJ, Podlesnyak A, Ehlers G, Lumsden MD, Sales BC **2011** Giant anharmonic phonon scattering in PbTe. *Nat Mater* 10:614–619.
[281] Bate RT, Carter DL, Wrobel JS **1970** Paraelectric Behavior of PbTe. *Phys Rev Lett* 25:159–162.
[282] Božin ES, Malliakas CD, Souvatzis P, Proffen T, Spaldin NA, Kanatzidis MG, Billinge SJL **2010** Entropically Stabilized Local Dipole Formation in Lead Chalcogenides. *Science* 330:1660–1663.
[283] Kastbjerg S, Bindzus N, Søndergaard M, Johnsen S, Lock N, Christensen M, Takata M, Spackman MA, Iversen BB **2013** Direct Evidence of Cation Disorder in Thermoelectric Lead Chalcogenides PbTe and PbS. *Adv Funct Mater* 23:5477–5483.
[284] Waghmare UV, Spaldin NA, Kandpal HC, Seshadri R **2003** First-principles indicators of metallicity and cation off-centricity in the IV-VI rocksalt chalcogenides of divalent Ge, Sn, and Pb. *Phys Rev B* 67:125111.
[285] Fischer A, Eklöf D, Benson DE, Wu Y, Scheidt E-W, Scherer W, Häussermann U **2014** Synthesis, Structure, and Properties of the Electron-Poor II-V Semiconductor ZnAs. *Inorg Chem* 53:8691–8699.
[286] Zhang Y, Evans JRG, Yang S **2011** Corrected Values for Boiling Points and Enthalpies of Vaporization of Elements in Handbooks. *J Chem Eng Data* 56:328–337.
[287] Klement W, Jayaraman A, Kennedy GC **1963** Phase Diagrams of Arsenic, Antimony, and Bismuth at Pressures up to 70 kbars. *Phys Rev* 131:632–637.
[288] Pedersen BL, Birkedal H, Nishibori E, Bentien A, Sakata M, Nygren M, Frederiksen PT, Iversen BB **2007** $Hg_{0.04}Zn_{3.96}Sb_3$: Synthesis, Crystal Structure, Phase Transition, and Thermoelectric Properties. *Chem Mater* 19:6304–6311.
[289] De Vries GC, Frikkee E, Helmholdt RB, Kopinga K, De Jonge WJM **1989** The crystal structure of the diluted magnetic semiconductor $(Zn_{1-x}Mn_x)_3As_2$. *Phys B (Amsterdam, Neth)* 156–157:321–323.

[290] Fleet ME **1974** The crystal structure of $ZnAs_2$. *Acta Cryst B* 30:122–126.
[291] Morosin B, Schirber JE **1972** Linear compressibilities and the pressure dependence of the atomic positional parameter of As. *Solid State Commun* 10:249–251.
[292] Degtyareva VF, Bdikin IK, Khasanov SS **1997** Crystalline and amorphous states in Zn-Sb and Cd-Sb alloys at high pressure. *Phys Solid State* 39:1341–1344.
[293] Degtyareva VF, Degtyareva O, Mao H, Hemley RJ **2006** High-pressure behavior of CdSb: Compound decomposition, phase formation, and amorphization. *Phys Rev B* 73:214108.
[294] Zintl E **1939** Intermetallische Verbindungen. *Angew Chem* 52:1–6.
[295] Becker PJ, Coppens P **1974** Extinction within the limit of validity of the Darwin transfer equations. II. Refinement of extinction in spherical crystals of SrF_2 and LiF. *Acta Cryst A* 30:148–153.
[296] Haas CD, Fischer A, Hauf C, Wieser C, Schmidt AP, Eickerling G, Scheidt E-W, Schiffmann JG, Reckeweg O, DiSalvo FJ, Rodewald UC, Pöttgen R, van Wüllen L, Scherer W **2019** The color of the elements: A combined experimental and theoretical electron density study of ScB_2C_2. *Angew Chem Int Ed* 58:2360–2364.
[297] Kubelka P, Munk F **1931** A contribution to the optics of pigments. *Z Tech Phys* 12:593–599.
[298] Kubelka P **1948** New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I. *J Opt Soc Am* 38:448–457.
[299] Nowak M, Kauch B, Szperlich P **2009** Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy. *Rev Sci Instrum* 80:046107.
[300] Závêtová M **1964** Absorption Edge of ZnSb. *Phys Status Solidi B* 5:K19–K21.
[301] Komiya H, Masumoto K, Fan HY **1964** Optical and Electrical Properties and Energy Band Structure of ZnSb. *Phys Rev* 133:A1679–A1684.
[302] Slack GA **1979** The Thermal Conductivity of Nonmetallic Crystals. *In*: Ehrenreich H, Seitz F, Turnbull D (Hrsg) Solid State Physics. Academic Press, Bd. 34 1–71.
[303] Goldsmid HJ, Sharp JW **1999** Estimation of the thermal band gap of a semiconductor from seebeck measurements. *Journal of Elec Materi* 28:869–872.
[304] Gibbs ZM, Kim H-S, Wang H, Snyder GJ **2015** Band gap estimation from temperature dependent Seebeck measurement—Deviations from the $2e|S|_{max}T_{max}$ relation. *Appl Phys Lett* 106:022112.
[305] Koritsanszky T, Volkov A **2004** Atomic density radial functions from molecular densities. *Chem Phys Lett* 385:431–434.
[306] Koritsanszky T, Volkov A, Chodkiewicz M **2011** New Directions in Pseudoatom-Based X-Ray Charge Density Analysis. *In*: Stalke D (Hrsg) Electron Density and Chemical Bonding II: Theoretical Charge Density Studies. Springer: Berlin, Heidelberg, 1–25.
[307] Michael JR, Koritsanszky T **2017** On the error in the nucleus-centered multipolar expansion of molecular electron density and its topology: A direct-space computational study. *J Chem Phys* 146:204105.
[308] Capelli SC, Bürgi H-B, Dittrich B, Grabowsky S, Jayatilaka D **2014** Hirshfeld atom refinement. *IUCrJ* 1:361–379.
[309] Woińska M, Jayatilaka D, Spackman MA, Edwards AJ, Dominiak PM, Woźniak K, Nishibori E, Sugimoto K, Grabowsky S **2014** Hirshfeld atom refinement for modelling strong hydrogen bonds. *Acta Crystallogr, Sect A: Found Adv* 70:483–498.
[310] Fugel M, Jayatilaka D, Hupf E, Overgaard J, Hathwar VR, Macchi P, Turner MJ, Howard J a. K, Dolomanov OV, Puschmann H, Iversen BB, Bürgi H-B, Grabowsky S **2018** Probing

the accuracy and precision of Hirshfeld atom refinement with HARt interfaced with Olex2. *IUCrJ* 5:32–44.

[311] Stewart RF **1976** Electron population analysis with rigid pseudoatoms. *Acta Crystallogr, Sect A: Cryst Phys, Diffr, Theor Gen Crystallogr* 32:565–574.

[312] Hirshfeld FL **1977** XVII. Spatial Partitioning of Charge Density. *Isr J Chem* 16:198–201.

[313] Kleemiss F, Dolomanov OV, Bodensteiner M, Peyerimhoff N, Midgley L, Bourhis LJ, Genoni A, Malaspina LA, Jayatilaka D, Spencer JL, White F, Grundkötter-Stock B, Steinhauer S, Lentz D, Puschmann H, Grabowsky S **2021** Accurate crystal structures and chemical properties from NoSpherA2. *Chem Sci* 12:1675–1692.

[314] Becker PJ, Coppens P **1974** Extinction within the limit of validity of the Darwin transfer equations. I. General formalism for primary and secondary extinction and their applications to spherical crystals. *Acta Cryst A* 30:129–147.

[315] Becker PJ, Coppens P **1975** Extinction within the limit of validity of the Darwin transfer equations. III. Non-spherical crystals and anisotropy of extinction. *Acta Cryst A* 31:417–425.

[316] Chęcińska L, Morgenroth W, Paulmann C, Jayatilaka D, Dittrich B **2013** A comparison of electron density from Hirshfeld-atom refinement, X-ray wavefunction refinement and multipole refinement on three urea derivatives. *CrystEngComm* 15:2084–2090.

[317] Jayatilaka D, Grimwood DJ **2001** Wavefunctions derived from experiment. I. Motivation and theory. *Acta Cryst A* 57:76–86.

[318] Grimwood DJ, Jayatilaka D **2001** Wavefunctions derived from experiment. II. A wavefunction for oxalic acid dihydrate. *Acta Cryst A* 57:87–100.

[319] Woińska M, Jayatilaka D, Dittrich B, Flaig R, Luger P, Woźniak K, Dominiak PM, Grabowsky S **2017** Validation of X-ray Wavefunction Refinement. *ChemPhysChem* 18:3334–3351.

[320] Fischer A, Eickerling G, Scherer W **2021** The Effects of Chemical Bonding at Subatomic Resolution: A Case Study on α-Boron. *Molecules* 26:4270.

[321] Su Z, Coppens P **1998** Nonlinear Least-Squares Fitting of Numerical Relativistic Atomic Wave Functions by a Linear Combination of Slater-Type Functions for Atoms with Z = 1–36. *Acta Cryst A* 54:646–652.

[322] Macchi P, Coppens P **2001** Relativistic analytical wave functions and scattering factors for neutral atoms beyond Kr and for all chemically important ions up to I^-. *Acta Cryst A* A57:656–662.

[323] Slack GA **1973** Nonmetallic crystals with high thermal conductivity. *J Phys Chem Solids* 34:321–335.

[324] Desnoyehs JE, Morrison JA **1958** The heat capacity of diamond between 12.8 and 277 K. *Philos Mag* 3:42–48.

[325] Spackman MA **1991** The electron distribution in diamond: a comparison between experiment and theory. *Acta Cryst A* 47:420–427.

[326] Warren JL, Yarnell JL, Dolling G, Cowley RA **1967** Lattice Dynamics of Diamond. *Phys Rev* 158:805–808.

[327] Blackman M, Fowler RH **1937** The effect of temperature on the reflexion of X-rays. *Math Proc Cambridge Philos Soc* 33:380–384.

[328] Stewart RF **1973** On the dependence of X-ray Debye–Waller parameters on atomic form factors. *Acta Cryst A* 29:602–605.

[329] Madsen GKH, Blaha P, Schwarz K **2002** On the existence of non-nuclear maxima in simple metals. *J Chem Phys* 117:8030–8035.

[330] Pyykkö P **1988** Relativistic effects in structural chemistry. *Chem Rev* 88:563–594.

[331] Clementi E, Raimondi DL **1963** Atomic Screening Constants from SCF Functions. *J Chem Phys* 38:2686–2689.
[332] Petříček V, Dušek M, Palatinus L **2014** Crystallographic Computing System JANA2006: General features. *Z Kristallogr - Cryst Mater* 229:345–352.
[333] Volkov A, Macchi P, Farrugia LJ, Gatti C, Mallinson PR, Richter R, Koritsanszky T **2006** XD2006 (version 5.42) A computer program for multipole refinement, topological analysis of charge densities, and evaluation of intermolecular energies from experimental or theoretical structure factors.
[334] van der Wal RJ, Stewart RF **1984** Shell population and κ refinements with canonical and density-localized scattering factors in analytical form. *Acta Cryst A* 40:587–593.
[335] McCarty LV, Kasper JS, Horn FH, Decker BF, Newkirk AE **1958** A New Crystalline Modification of Boron. *J Am Chem Soc* 80:2592–2592.
[336] Decker BF, Kasper JS **1959** The crystal structure of a simple rhombohedral form of boron. *Acta Cryst* 12:503–506.
[337] Albert B, Hillebrecht H **2009** Boron: Elementary Challenge for Experimenters and Theoreticians. *Angew Chem Int Ed* 48:8640–8668.
[338] Shirai K **2017** Phase diagram of boron crystals. *Jpn J Appl Phys* 56:05FA06.
[339] Ploog K, Schmidt H, Amberger E, Will G, Kossobutzki KH **1972** $B_{48}B_2C_2$ und $B_{48}B_2N_2$, zwei Nichtmetallboride mit der Struktur des sog. I tetragonalen Bors. *J Less-Common Met* 29:161–169.
[340] Häussermann U, Mikhaylushkin AS **2010** Structure and Bonding of γ-B28: Is the High Pressure Form of Elemental Boron Ionic? *Inorg Chem* 49:11270–11275.
[341] Masago A, Shirai K, Katayama-Yoshida H **2006** Crystal stability of α- and β-boron. *Phys Rev B* 73:104102.
[342] van Setten MJ, Uijttewaal MA, de Wijs GA, de Groot RA **2007** Thermodynamic Stability of Boron: The Role of Defects and Zero Point Motion. *J Am Chem Soc* 129:2458–2465.
[343] Slack GA, Hejna CI, Garbauskas MF, Kasper JS **1988** The crystal structure and density of β-rhombohedral boron. *J Solid State Chem* 76:52–63.
[344] Parakhonskiy G, Dubrovinskaia N, Bykova E, Wirth R, Dubrovinsky L **2011** Experimental pressure-temperature phase diagram of boron: resolving the long-standing enigma. *Sci Rep* 1:96.
[345] Solozhenko VL, Kurakevych OO **2013** Equilibrium p-T Phase Diagram of Boron: Experimental Study and Thermodynamic Analysis. *Sci Rep* 3:2351.
[346] White MA, Cerqueira AB, Whitman CA, Johnson MB, Ogitsu T **2015** Determination of Phase Stability of Elemental Boron. *Angew Chem Int Ed* 54:3626–3629.
[347] Eremets MI, Struzhkin VV, Mao H, Hemley RJ **2001** Superconductivity in Boron. *Science* 293:272–274.
[348] Shimizu K, Kaneshige M, Hashimoto Y, Nagatochi T, Hyodo H, Kimura K **2010** Superconductivity in α-boron at Mbar pressure. *Phys C (Amsterdam, Neth)* 470:S631–S632.
[349] Nagatochi T, Hyodo H, Sumiyoshi A, Soga K, Sato Y, Terauchi M, Esaka F, Kimura K **2011** Superconductivity in Li-doped α-rhombohedral boron. *Phys Rev B* 83:184507.
[350] Shirai K, Dekura H, Yanase A **2009** Electronic Structure and Electrical Resistivity of α-Boron under High Pressure. *J Phys Soc Jpn* 78:084714.
[351] Kaneshige M, Hirayama S, Yabuuchi T, Matsuoka T, Shimizu K, Mita Y, Hyoudo H, Kimura K **2007** Measurement of Electrical Resistance and Raman Spectrum of α-Boron under High Pressure. *J Phys Soc Jpn* 76:19–20.

[352] Shirai K, Dekura H, Mori Y, Fujii Y, Hyodo H, Kimura K **2011** Structural Study of α-Rhombohedral Boron at High Pressures. *J Phys Soc Jpn* 80:084601.
[353] Segall DE, Arias TA **2003** Ab initio approach for high-pressure systems with application to high-pressure phases of boron: Perturbative momentum-space potentials. *Phys Rev B* 67:064105.
[354] Häussermann U, Simak SI, Ahuja R, Johansson B **2003** Metal-Nonmetal Transition in the Boron Group Elements. *Phys Rev Lett* 90:065701.
[355] Will G, Kiefer B, Morosin B, Slack GA **1987** Electron Deformation Density Distribution in α-Boron. *MRS Online Proc Libr* 97:151–156.
[356] Will G, Kiefer B **2001** Electron Deformation Density in Rhombohedral α-Boron. *Z Anorg Allg Chem* 627:2100–2104.
[357] Horn FH **1959** On the Crystallization of Simple Rhombohedral Boron from Platinum. *J Electrochem Soc* 106:905–906.
[358] Zachariasen WH **1963** The secondary extinction correction. *Acta Cryst* 16:1139–1144.
[359] Mondal S, van Smaalen S, Schönleber A, Filinchuk Y, Chernyshov D, Simak SI, Mikhaylushkin AS, Abrikosov IA, Zarechnaya E, Dubrovinsky L, Dubrovinskaia N **2011** Electron-Deficient and Polycenter Bonds in the High-Pressure γ-B_{28} Phase of Boron. *Phys Rev Lett* 106:215502.
[360] Fujimori M, Nakata T, Nakayama T, Nishibori E, Kimura K, Takata M, Sakata M **1999** Peculiar Covalent Bonds in α-Rhombohedral Boron. *Phys Rev Lett* 82:4452–4455.
[361] Collins DM **1982** Electron density images from imperfect data by iterative entropy maximization. *Nature* 298:49–51.
[362] Hosoi S, Kim H, Nagata T, Kirihara K, Soga K, Kimura K, Kato K, Takata M **2007** Electron Density Distributions in Derivative Crystals of α-Rhombohedral Boron. *J Phys Soc Jpn* 76:044602.
[363] Cherednichenko KA, Solozhenko VL **2019** Thermal expansion of α-boron and some boron-rich pnictides. *Solid State Commun* 303–304:113735.
[364] Sagawe V **2013** Chemische Bindungen in Boriden - Theoretische und Experimentelle Untersuchung (Dissertation). Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, Freiburg.
[365] Lee S, Bylander DM, Kleinman L **1990** Bands and bonds of B_{12}. *Phys Rev B* 42:1316–1320.
[366] He J, Wu E, Wang H, Liu R, Tian Y **2005** Ionicities of Boron-Boron Bonds in B_{12} Icosahedra. *Phys Rev Lett* 94:015504.
[367] Jemmis ED, Balakrishnarajan MM, Pancharatna PD **2002** Electronic Requirements for Macropolyhedral Boranes. *Chem Rev* 102:93–144.
[368] Volkov A, Coppens P **2001** Critical examination of the radial functions in the Hansen–Coppens multipole model through topological analysis of primary and refined theoretical densities. *Acta Cryst A* 57:395–405.
[369] Jain A, Ong SP, Hautier G, Chen W, Richards WD, Dacek S, Cholia S, Gunter D, Skinner D, Ceder G, Persson KA **2013** Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Mater* 1:011002.
[370] Ong SP, Richards WD, Jain A, Hautier G, Kocher M, Cholia S, Gunter D, Chevrier VL, Persson KA, Ceder G **2013** Python Materials Genomics (pymatgen): A robust, open-source python library for materials analysis. *Comput Mater Sci* 68:314–319.
[371] Ong SP, Cholia S, Jain A, Brafman M, Gunter D, Ceder G, Persson KA **2015** The Materials Application Programming Interface (API): A simple, flexible and efficient API for materials data based on REpresentational State Transfer (REST) principles. *Comput Mater Sci* 97:209–215.

[372] Hinuma Y, Pizzi G, Kumagai Y, Oba F, Tanaka I **2017** Band structure diagram paths based on crystallography. *Comput Mater Sci* 128:140–184.
[373] Togo, Atsushi (o. J.) phonondb@kyoto-u (Zugriff vom 30.01.2020). http://phonondb.mtl.kyoto-u.ac.jp.
[374] Lejaeghere K, Speybroeck VV, Oost GV, Cottenier S **2014** Error Estimates for Solid-State Density-Functional Theory Predictions: An Overview by Means of the Ground-State Elemental Crystals. *Crit Rev Solid State Mater Sci* 39:1–24.
[375] Bindzus N, Straasø T, Wahlberg N, Becker J, Bjerg L, Lock N, Dippel A-C, Iversen BB **2014** Experimental determination of core electron deformation in diamond. *Acta Crystallogr A Found Adv* 70:39–48.
[376] Klug FJ, Prochazka S, Doremus RH **1987** Alumina-Silica Phase Diagram in the Mollite Region. *J Am Ceram Soc* 70:750–759.
[377] SAINT v7.68A **2008**. Bruker AXS Inc.: Madison (WI), USA.
[378] SADABS v2008/2 **2008**. G. M. Sheldrick: Göttingen.
[379] Sheldrick GM **2015** Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst C* 71:3–8.
[380] Kurylyshyn IM, Fässler TF, Fischer A, Hauf C, Eickerling G, Presnitz M, Scherer W **2014** Probing the Zintl–Klemm Concept: A Combined Experimental and Theoretical Charge Density Study of the Zintl Phase CaSi. *Angew Chem Int Ed* 53:3029–3032.
[381] Mathematica Version 11.3 **2018**. Wolfram Research, Inc.: Champaign, IL.
[382] Debye P **1912** Zur Theorie der spezifischen Wärmen. *Ann Phys* 344:789–839.
[383] Einstein A **1907** Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme. *Ann Phys* 327:180–190.
[384] Dubinov AE, Dubinova AA **2008** Exact integral-free expressions for the integral Debye functions. *Tech Phys Lett* 34:999–1001.
[385] Pässler R **2011** Characteristic non-Debye heat capacity formula applied to GaN and ZnO. *J Appl Phys* 110:043530.
[386] White GK, Collocott SJ **1984** Heat Capacity of Reference Materials: Cu and W. *J Phys Chem Ref Data* 13:1251–1257.
[387] Macchi P, Bürgi H-B, Chimpri AS, Hauser J, Gál Z **2011** Low-energy contamination of Mo microsource X-ray radiation: analysis and solution of the problem. *J Appl Crystallogr* 44:763–771.
[388] The Elk Code (o. J.) http://elk.sourceforge.net/.
[389] Baranov AI, Kohout M **2010** Topological analysis of real space properties for the solid-state full-potential APW DFT method. *J Phys Chem Solids* 71:1350–1356.
[390] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M **1996** Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett* 77:3865–3868.
[391] Kohout M **2011** Dgrid v4.6e. Radebeul.
[392] Angyan JG, Loos M, Mayer I **1994** Covalent Bond Orders and Atomic Valence Indices in the Topological Theory of Atoms in Molecules. *J Phys Chem* 98:5244–5248.
[393] te Velde G, Bickelhaupt FM, Baerends EJ, Fonseca Guerra C, van Gisbergen SJA, Snijders JG, Ziegler T **2001** Chemistry with ADF. *J Comput Chem* 22:931–967.
[394] Guerra CF, Snijders JG, te Velde G, Baerends EJ **1998** Towards an order-N DFT method. *Theor Chem Acc* 99:391–403.
[395] ADF2017 (o. J.). Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands http://www.scm.com.
[396] van Lenthe E, Baerends EJ **2003** Optimized Slater-type basis sets for the elements 1–118. *J Comput Chem* 24:1142–1156.

[397] van Lenthe E, Baerends EJ, Snijders JG **1993** Relativistic regular two-component Hamiltonians. *J Chem Phys* 99:4597–4610.
[398] van Lenthe E, Baerends EJ, Snijders JG **1994** Relativistic total energy using regular approximations. *J Chem Phys* 101:9783–9792.
[399] van Lenthe E, Ehlers A, Baerends E-J **1999** Geometry optimizations in the zero order regular approximation for relativistic effects. *J Chem Phys* 110:8943–8953.
[400] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H **2010** A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J Chem Phys* 132:154104.
[401] Grimme S, Ehrlich S, Goerigk L **2011** Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J Comput Chem* 32:1456–1465.
[402] Otero-de-la-Roza A, Johnson ER, Luaña V **2014** Critic2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids. *Comput Phys Commun* 185:1007–1018.
[403] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, et al. **2009** Gaussian09 Revision C.01. Gaussian, Inc.: Wallingford CT.
[404] Lu T, Chen F **2012** Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J Comput Chem* 33:580–592.
[405] Weinhold F, Landis CR, Glendening ED **2016** What is NBO analysis and how is it useful? *Int Rev Phys Chem* 35:399–440.
[406] Kresse G, Hafner J **1993** *Ab initio* molecular dynamics for open-shell transition metals. *Phys Rev B* 48:13115–13118.
[407] Kresse G, Hafner J **1994** *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys Rev B* 49:14251–14269.
[408] Kresse G, Furthmüller J **1996** Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B* 54:11169–11186.
[409] Kresse G, Furthmüller J **1996** Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput Mater Sci* 6:15–50.
[410] Grimme S **2006** Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J Comput Chem* 27:1787–1799.
[411] Monkhorst HJ, Pack JD **1976** Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B* 13:5188–5192.
[412] Spek AL **2003** Single-crystal structure validation with the program PLATON. *J Appl Crystallogr* 36:7–13.
[413] Adamo C, Barone V **1999** Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J Chem Phys* 110:6158–6170.
[414] Becke AD **1988** Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev A* 38:3098–3100.
[415] Lee C, Yang W, Parr RG **1988** Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B* 37:785–789.

Publikationsliste und Konferenzbeiträge

Folgende Publikationen sind im Rahmen dieser Promotion entstanden:

[1] Wu Y, Litvinchuk AP, Toberer ES, Snyder GJ, Newman N, Fischer A, Scheidt E-W, Scherer W, Häussermann U **2012** Thermoelectric properties of $Zn_5Sb_4In_{2-\delta}$ (δ = 0.15). *J Appl Phys* 111:123712-123712–7.

[2] Eklöf D, Fischer A, Wu Y, Scheidt E-W, Scherer W, Häussermann U **2013** Transport properties of the II–V semiconductor ZnSb. *J Mater Chem A* 1:1407–1414.

[3] Baran V, Fischer A, Scherer W, Fässler TF **2013** Synthesis of Large Single Crystals and Thermoelectrical Properties of the Type-I Clathrate $K_8Zn_4Sn_{42}$. *Z anorg allg Chem* 639:2125–2128.

[4] Kurylyshyn IM, Fässler TF, Fischer A, Hauf C, Eickerling G, Presnitz M, Scherer W **2014** Probing the Zintl–Klemm Concept: A Combined Experimental and Theoretical Charge Density Study of the Zintl Phase CaSi. *Angew Chem Int Ed* 53:3029–3032.

[5] Scherer W, Fischer A, Eickerling G **2014** The Experimental Density Perspective of Chemical Bonding. *In*: Frenking G, Shaik S (Hrsg) The Chemical Bond. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 309–344.

[6] Fischer A, Eklöf D, Benson DE, Wu Y, Scheidt E-W, Scherer W, Häussermann U **2014** Synthesis, Structure, and Properties of the Electron-Poor II-V Semiconductor ZnAs. *Inorg Chem* 53:8691–8699.

[7] Baran V, Senyshyn A, Karttunen AJ, Fischer A, Scherer W, Raudaschl-Sieber G, Fässler TF **2014** A Combined Metal–Halide/Metal Flux Synthetic Route towards Type-I Clathrates: Crystal Structures and Thermoelectric Properties of $A_8Al_8Si_{38}$ (*A*=K, Rb, and Cs). *Chem Eur J* 20:15077–15088.

[8] Scheidt E-W, Herzinger M, Fischer A, Schmitz D, Reiners J, Mayr F, Loder F, Baenitz M, Scherer W **2015** On the nature of superconductivity in the anisotropic dichalcogenide $NbSe_2\{CoCp_2\}_x$. *J Phys: Condens Matter* 27:155701.

[9] Fischer A, Scheidt E-W, Scherer W, Benson DE, Wu Y, Eklöf D, Häussermann U **2015** Thermal and vibrational properties of thermoelectric ZnSb: Exploring the origin of low thermal conductivity. *Phys Rev B* 91:224309.

[10] Jantz SG, van Wüllen L, Fischer A, Libowitzky E, Baran EJ, Weil M, Höppe HA **2016** Syntheses, Crystal Structures, NMR Spectroscopy, and Vibrational Spectroscopy of $Sr(PO_3F)\cdot H_2O$ and $Sr(PO_3F)$. *Eur J Inorg Chem* 2016:1121–1128.

[11] Spektor K, Fischer A, Häussermann U **2016** Crystallization of $LiAlSiO_4$ Glass in Hydrothermal Environments at Gigapascal Pressures–Dense Hydrous Aluminosilicates. *Inorg Chem* 55:8048–8058.

[12] Scherer W, Meixner P, Batke K, Barquera-Lozada JE, Ruhland K, Fischer A, Eickerling G, Eichele K **2016** J(Si,H) Coupling Constants in Nonclassical Transition-Metal Silane Complexes. *Angew Chem Int Ed* 55:11673–11677.

[13] Nedumkandathil R, Jaworski A, Fischer A, Österberg C, Lin Y-C, Karlsson M, Grins J, Pell AJ, Edén M, Häussermann U **2017** Investigation of the Order–Disorder Rotator Phase Transition in $KSiH_3$ and $RbSiH_3$. *J Phys Chem C* 121:5241–5252.

[14] Ruhland K, Haase N, Fischer A **2017** Detailed examination of nitrile stretching vibrations relevant for understanding the behavior of thermally treated polyacrylonitrile. *J Appl Polym Sci* 134:44936.

[15] Scheidt E-W, Fischer A, Wybranski O, Eickerling G, Scherer W, Baenitz M, Mayr F, Heying B, Pöttgen R **2017** Complex magnetic order from multiple Ce-sites in $Ce_3Pd_4Sn_6$. *J Phys: Condens Matter* 29:315801.

[16] Meixner P, Batke K, Fischer A, Schmitz D, Eickerling G, Kalter M, Ruhland K, Eichele K, Barquera-Lozada JE, Casati NPM, Montisci F, Macchi P, Scherer W **2017** J(Si,H) Coupling Constants of Activated Si–H Bonds. *J Phys Chem A* 121:7219–7235.

[17] Machat MR, Fischer A, Schmitz D, Vöst M, Drees M, Jandl C, Pöthig A, Casati NPM, Scherer W, Rieger B **2018** Behind the Scenes of Group 4 Metallocene Catalysis: Examination of the Metal–Carbon Bond. *Organometallics* 37:2690–2705.

[18] Haas CD, Fischer A, Hauf C, Wieser C, Schmidt AP, Eickerling G, Scheidt E-W, Schiffmann JG, Reckeweg O, DiSalvo FJ, Rodewald UC, Pöttgen R, van Wüllen L, Scherer W **2019** The color of the elements: A combined experimental and theoretical electron density study of ScB_2C_2. *Angew Chem Int Ed* 58:2360–2364.

[19] Eklöf D, Fischer A, Ektarawong A, Jaworski A, Pell AJ, Grins J, Simak SI, Alling B, Wu Y, Widom M, Scherer W, Häussermann U **2019** Mysterious SiB_3: Identifying the Relation between α- and β-SiB_3. *ACS Omega* 4:18741–18759.

[20] Schmitz D, Kalter M, Dunbar AC, Vöst M, Fischer A, Batke K, Eickerling G, Ruhland K, Ebad-Allah J, Kuntscher C, Scherer W **2020** Pressure-Enhanced C–H Bond Activation in Chloromethane Platinum(II) Complexes *Eur J Inorg Chem* 2020:79–83.

[21] Spektor K, Crichton WA, Filippov S, Klarbring J, Simak SI, Fischer A, Häussermann U **2020** Na–Ni–H Phase Formation at High Pressures and High Temperatures: Hydrido Complexes $[NiH_5]^{3-}$ Versus the Perovskite $NaNiH_3$. *ACS Omega* 5:8730–8743.

[22] Eklöf D, Fischer A, Grins J, Scherer W, Häussermann U **2020** Transport Properties of Ag-doped ZnSb. *Z Anorg Allg Chem* zaac.202000314.

[23] Spektor K, Crichton WA, Filippov S, Simak SI, Fischer A, Häussermann U **2020** Na_3FeH_7 and Na_3CoH_6: Hydrogen-Rich First-Row Transition Metal Hydrides from High Pressure Synthesis. *Inorg Chem* 59:16467–16473.

[24] Fischer A, Eickerling G, Scherer W **2021** The Effects of Chemical Bonding at Subatomic Resolution: A Case Study on α-Boron. *Molecules* 26:4270.

[25] Joshi DC, Gebresenbut GH, Fischer A, Rydh A, Häussermann U, Nordblad P, Mathieu R **2021** 2D crystal structure and magnetism of $GdAu_{6.75-x}Al_{0.5+x}$ ($x \approx 0.54$). (eingereicht).

[26] Fischer A, Vöst M, Häussermann U, Eickerling G, Scherer W **2021** Electronic requirements of rhomboid Si_4 rings - an experimental and theoretical charge density study of β-SiB_3 (in Vorbereitung).

Konferenzbeiträge:

[1] European Charge Density Meeting ECDM-6, Štrbské pleso, Slowakei, 15. – 20. September 2012: **A. Fischer**, C. Hauf, G. Eickerling, W. Scherer, D. Benson, I. Kurylyshyn und T. F. Fässler: „Multipolar Refinements and Temperature Dependent ADP Analysis of the Zintl-Compound CaSi“ (Vortrag, 20 Minuten)

[2] Electron Distribution & Chemical Bonding – Gordon Research Conference, Les Diablerets, Schweiz, 2. – 7. Juni 2013: **A. Fischer**, W. Scherer und U. Häussermann „Charge density study of β-SiB_3” (Posterpräsentation)

[3] European Charge Density Meeting ECDM-7, Warschau, Polen, 26. Juni – 1. Juli 2016: **A. Fischer** und W. Scherer: „The resolution dependence of aspherical *core* refinements: the case of light atoms“ (Vortrag, 20 Minuten)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

- Prof. Dr. Wolfgang Scherer für die Vergabe des interessanten und hochkomplexen Themas, welches es mir ermöglichte, sowohl experimentelle als auch theoretische Methoden kennenzulernen. Sein reges Interesse an der Thematik dieser Arbeit sowie zahlreiche humorvolle, aber auch kritische Diskussionen im Rahmen seiner exzellenten fachlichen Betreuung waren stets motivierend und haben maßgeblich für das Gelingen dieser Arbeit am Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften an der Universität Augsburg (UA) beigetragen. Vielen Dank auch für die zahlreichen Auslandsaufenthalte und Konferenzteilnahmen.
- Prof. Dr. Richard Weihrich (UA) für die Übernahme des Zweitgutachtens der Dissertation.
- Prof. Dr. Ulrich Häussermann von der Universität Stockholm (SU) für die Betreuung bei den Hochdrucksynthesen und Raman-Messungen während der Auslandsaufenthalte an der Arizona State University (ASU) und SU, sowie die gute und anhaltende Zusammenarbeit bei zahlreichen Veröffentlichungen.
- PD Dr. Georg Eickerling (UA) für viel konstruktive und stets sachliche Kritik und Anregungen insbesondere bei den gemeinsamen Arbeiten zum EHCM, die Durchführung der druckabhängigen VASP-Rechnungen an β-SiB_3 und die vielen angenehmen Diskussionen sowie die Aufmunterungen, wenn die Dinge mal nicht so klappten wie sie sollten.
- Dr. Ernst-Wilhelm Scheidt (UA) für sein stets offenes Ohr bei Problemen aller Art, seine pragmatischen Vorschläge sowie die zahlreichen freundschaftlichen Diskussionen.
- Dr. Petra Meixner (UA) für die gute Zusammenarbeit, die angenehme Büroatmosphäre und all die netten, privaten und fachlichen Gespräche sowie die gemeinsame Organisation des Verpflegungsplans während der Sion-Fahrten.
- Dr. Kilian Batke (UA) für die zahlreichen Diskussionen zu XD2006, Multipolmodellen und technischen Problemstellungen.
- Dr. Christoph Hauf (UA) für die Einarbeitung in die Einkristall-Röntgendiffraktometrie und die gute Zusammenarbeit bei der Aufarbeitung alter Projekte.
- Dr. Michael Zeilinger von der Technischen Universität München (TUM) für die Bereitstellung des hochreinen β-Bor Pulvers sowie die produktive Zeit im Hochdrucklabor, das angenehme und unkomplizierte Zusammenwohnen und die zahlreichen Ausflüge während der mehrmonatigen Aufenthalte an der ASU.
- Dr. Daryn Benson (ASU) für die DFT-Rechnungen inkl. Bestimmung der theoretischen Phononendispersionskurven, spezifische Wärme und Ramanfrequenzen zu ZnSb und ZnAs und die zahlreichen lustigen Diskussionen in Tempe (AZ) sowie in Augsburg.

- Dr. Daniel Eklöf (SU) für die Synthese der α-SiB_{3-x} Kristalle, einiger ZnSb-Proben sowie verschiedener PXRD- und Ramanstudien, die Dichte- und Bandlückenbestimmung der ZnAs-Proben und vor allem die gute, produktive und freundschaftliche Zusammenarbeit bei all unseren gemeinsamen Veröffentlichungen.
- Dr. Kurt Leinenweber (ASU) für die Bereitstellung des Hochdrucklabors an der ASU und die stetige Hilfsbereitschaft bei problematischen Experimenten während meiner Zeit an der ASU.
- Dr. Yang Wu (ASU) für die gemeinsame Synthese von ZnAs- und ZnSb-Proben sowie für die Einarbeitung zu den Hochdrucksynthesen an der ASU.
- Dr. Sumit Konar (ASU/SU) für die Einarbeitung zu den Hochdrucksynthesen an der ASU und die vielen netten Gespräche an der ASU und SU.
- Den übrigen Kooperationsparntern von der TUM (Dr. Volodymyr Baran, Dr. Iryna M. Kurylyshyn, Prof. Dr. Thomas F. Fässler, Dr. Martin Machat und Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger), von der SU (Dr. Reji Nedumkandathil) und der UA (Dr. Stephan G. Jantz, Prof. Dr. Leo van Wüllen, Prof. Dr. Henning A. Höppe, PD Dr. Klaus Ruhland).
- Willi Tratz (UA) für die Unterstützung bei den Experimenten am PPMS und seine stets helfende Hand für praktische Probleme aller Art.
- Den Technikern Martina Falb, Honyang Zhao, Andrea Mohs und Michaela Rackl an der AU für ihre Unterstützung kleinerer und größerer Natur in den Laboren des Lehrstuhls.
- Ursula Fischer (UA) für die vorbildliche Organisation des Sekretariats des Lehrstuhls sowie die netten Diskussionen.
- Allen weiteren hier nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern des Lehrstuhls CPM an der UA.
- Meiner Familie, meinen Freunden und insbesondere meiner Frau Kristina für die stetige Aufmunterung und Motivation über all die Jahre, ohne die die Fertigstellung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.