

Borcluster-Kationen: Übergang von planaren zu zylindrischen Strukturen**

Esther Oger, Nathan R. M. Crawford, Rebecca Kelting, Patrick Weis,* Manfred M. Kappes* und Reinhart Ahlrichs*

Experimente an massenselektierten Borclustern werden seit mehr als 20 Jahren durchgeführt;^[1] erst kürzlich wurde es aber dank der Weiterentwicklung der experimentellen und theoretischen Methoden möglich, Strukturen von Clustern eines weiten Größenbereichs zu bestimmen. Die meisten Eigenschaften von Bor-Anionen wurden von Wang et al.^[2,3] erforscht, die mithilfe einer Kombination aus Photoelektronenspektroskopie und Quantenchemie die Strukturen für Cluster bis zu einer Größe von 20 Atomen bestimmten. Die zweidimensionalen Strukturen in diesem Bereich bestehen aus Dreiecken und Vierecken, sind häufig gekrümmt und teilweise gewellt. Dieser Effekt kann durch die kürzeren Bindungen im Randbereich erklärt werden, da die Atome hier, bedingt durch die geringere Zahl an Bindungspartnern, stärkere Bindungen bilden. Kürzlich wurde experimentell nachgewiesen, dass B_{20}^- als planares Isomer vorliegt und nicht als das energetisch sehr ähnliche, regelmäßig zylindrische Isomer, das aus zwei gestaffelten Zehnringen besteht.^[4] In einer anderen Veröffentlichung wurden die Herstellung einwandiger Bornanoröhren^[5] mit einem Durchmesser von ca. 3 nm sowie deren elektronenmikroskopische Charakterisierung beschrieben. Aus den genannten Befunden kann geschlossen werden, dass Borcluster ab einer gewissen Größe zylindrische Strukturen haben. Um dieser Frage auf den Grund zu gehen, untersuchten wir die Struktur von Borcluster-Kationen mithilfe einer Kombination aus experimenteller Bestimmung von Stoßquerschnitten und Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen.

Bekanntlich^[2] birgt die Ermittlung der energetisch günstigsten Strukturen der Borcluster-Kationen viele Probleme (z.B. $B_{13}^{+ [6-9]}$ und $B_{20}^{+ [4,10]}$). Die elektronischen Strukturen zeigen häufig Multireferenzcharakter, was verlässliche Rechnungen für Systeme größer als B_{20} sehr aufwändig macht. Ebenfalls problematisch sind die außergewöhnlichen Geometrieigenschaften, die die Zahl der möglichen Struk-

turen erhöhen. Man benötigt eine Methode, die effektiv und gegenüber Multireferenzfällen tolerant ist. Um den erwähnten Anforderungen zu genügen, wählten wir folgende Strategie: Ein erster Satz von Strukturen wird mithilfe eines genetischen Algorithmus für neutrale Cluster berechnet.^[11,23] Es wurden ca. 100 Generationen erzeugt, d.h. 1000–2000 Geometrieoptimierungen pro Clustergröße. Dies erfordert eine effiziente Methode – wir entschieden uns für die DFT-Methode mit dem BP86-Funktional, das bekanntermaßen zuverlässige Strukturdaten liefert.^[12] Die relativ kleinen def2-SVP^[13]-Orbital- und Auxiliärbasen werden für diesen Zweck als ausreichend erachtet.

Für kleine Testfälle wie B_6 oder B_{12} konvergiert der genetische Algorithmus sehr schnell (nach 20 bis 40 Generationen), allerdings wurden für größere Cluster (B_{16} , B_{20} , B_{24}) auch nach 80 Generationen keine der energetisch günstigen Strukturen gefunden. Um die Konvergenz zu beschleunigen, wurden der Startpopulation bereits optimierte Strukturen aus Doppel- oder Dreifachbändern, quasi-planare (QP-)Strukturen sowie Zylinder (CL) mit zwei bis vier Ringen hinzugefügt. Die voroptimierten Strukturen wurden durch Berechnung der Kraftkonstanten auf den Minimumcharakter geprüft und gegebenenfalls verzerrt. Dies liefert dem genetischen Algorithmus die typischen Struktur motive, die sowohl aus früheren Veröffentlichungen wie auch aus den ersten Testrechnungen resultieren. Wie bei jeder realistischen Suchmethode garantiert dies nicht, dass man wirklich die Struktur des globalen Minimums (GM) gefunden hat, allerdings fanden wir alle bisher veröffentlichten ebenso wie zusätzliche Strukturen.

Für die endgültige Behandlung wurde die letzte Population des genetischen Algorithmus erneut geometrieoptimiert, allerdings mit der größeren def2-TZVPP^[13]-Basis, dem besseren TPSS-Funktional^[14] und der gewünschten Ladung. Alle Rechnungen erfolgten mit dem TURBOMOLE-Programmpaket, und die Nicht-Hybrid-Dichtefunktionalrechnung wurde mit dem RI-DFT-Modul durchgeführt.^[15,24]

Rechnungen liefern im Allgemeinen Strukturparameter zuverlässiger als Energien, für die wir einen Fehler von einigen Zehnteln eV erwarten. Um die vorgeschlagenen Kandidatenstrukturen zu bestätigen oder auszuschließen, vergleichen wir ihre Stoßquerschnitte mit den auf Ionenbeweglichkeitsmessungen basierenden experimentellen Werten.^[16,17] Der experimentelle Aufbau zur Bestimmung des Stoßquerschnitts wird in Lit. [18] detailliert beschrieben. Die Borcluster-Kationen werden mit einer Laserverdampfungsquelle erzeugt, anschließend massenselektiert, in eine mit 7 mbar Helium gefüllte Driftzelle injiziert und mithilfe eines elektrischen Feldes durch die Zelle geleitet. Ionen, die die Zelle

[*] E. Oger, Dr. N. R. M. Crawford, R. Kelting, Dr. P. Weis, Prof. M. M. Kappes, Prof. R. Ahlrichs
Institut für Physikalische Chemie
Universität Karlsruhe
76131 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-7225
E-Mail: patrick.weis@chemie.uni-karlsruhe.de
manfred.kappes@chemie.uni-karlsruhe.de
reinhart.ahlrichs@chemie.uni-karlsruhe.de
Homepage: <http://www.ipc.uni-karlsruhe.de>

[**] Diese Forschung wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken L.-S. Wang für die Einführung in dieses Thema und die hilfreichen Kommentare zu einer B_x^- -Ionenquelle.

verlassen, gelangen in ein Quadrupol-Massenspektrometer, um mögliche Fragmente zu entfernen. Die Driftzeit der Ionen wird abhängig vom Heliumdruck und dem an der Driftzelle angelegten elektrischen Feld aufgenommen. Diese Zeit korreliert mit dem Stoßquerschnitt Ω_{exp} der Ionen und kann typischerweise mit einem Fehler von 1–2 % (siehe Fehler in Tabelle 2 und Abbildung 2) bestimmt werden. Um den Querschnitt der berechneten Modellstrukturen Ω_{ber} zu erhalten und sie mit Ω_{exp} vergleichen zu können, wurde das „exact hard spheres scattering“-Modell^[19] verwendet. Der einzige Parameter, den man dazu anpassen muss, ist der Kollisionsradius von Bor. Wir kalibrierten ihn an B_{13}^+ , dessen Struktur bekannt^[2,6,9,20] und nach unseren Rechnungen um 0.83 eV stabiler als die des nächsten Isomers (13-II, siehe Tabellen 1 und 2) ist.

In Tabelle 1 sind Energien der vier energetisch günstigsten Isomere von B_{13}^+ aufgeführt. Die Geometrien wurden mit

Tabelle 1: Vergleich der berechneten Energien für die energetisch günstigsten Isomere von B_{13}^+ (Abbildung 1).^[a]

Methode	13-I	13-II	13-III	13-IV
Lit. [9] ^[b]	–322.55930		2.16	1.20
BP86	–322.26582	0.57	0.86	0.99
ZPVE ^[c]	0.05028	0.10	0.08	0.00
TPSS	–322.41080	0.48	0.52	0.98
TPSSh	–322.36874	0.52	0.46	1.01
B3-LYP	–322.05950	1.54	1.64	1.17
B3-LYP ^[d]	–322.06021	1.52	1.63	1.14
BP86	–322.59469	0.96	1.28	1.04
TPSS ^[e]	–322.72970	0.83	0.93	1.06
TPSSh	–322.68864	0.89	0.88	1.10
B3-LYP	–322.39078	1.94	2.08	1.21
MP2-SCS	–321.56638	0.26	1.00	1.17

[a] Energien für 13-I sind in atomaren Einheiten angegeben, die anderen Energien relativ dazu in eV. Die Ergebnisse sind Single-Point-Energien für die BP86/def2-SVP-Geometrie in der in Tabelle 2 gegebenen Symmetrie. Im oberen Teil der Tabelle wurde die def2-SVP- und im unteren Teil die größere def2-TZVPP-Basis verwendet. [b] B3-LYP/6-311G(2d1f)//D95(d), ZPVE-korrigiert. [c] Nullpunktsschwingungsenergien mit BP86. [d] Geometrieoptimiert mit B3-LYP. [e] Weitere Optimierung von 13-I in C_{2v} mit TPSS ergibt einen Energiegewinn von nur 300 μeV gegenüber der Energie der C_1 -optimierten Struktur des genetischen Algorithmus.

dem Funktional BP86 und dem Basissatz def2-SVP optimiert. Es werden Literaturergebnisse sowie Energien für die kleine def2-SVP- und die große def2-TZVPP-Basis angegeben. Wir verwendeten sowohl DFT-Funktionale als auch MP2-SCS, eine Modifikation von MP2, die für Multireferenzfälle geeignet ist.^[21] Die Isomere 13-I,^[6] 13-III^[7] und 13-IV^[8] sind schon bekannt, während 13-II eine neue Struktur ist, die aber durch Relaxation des Isomers A in Lit. [8] mit TPSS/def2-TZVPP erhalten werden kann.

Folgende Schlussfolgerungen können gezogen werden:

- Die mit B3-LYP/def2-TZVPP erhaltenen relativen Energien stimmen innerhalb 0.01 eV mit denen anderer Arbeiten überein, in denen vergleichbare Basissätze^[9] verwendet wurden. 13-I ist immer das energetisch günstigste Isomer.

- Die erneute Optimierung der Strukturen aus den BP86-Geometrien mithilfe von B3-LYP in def2-SVP ändert die relativen Energien der Isomere nur um 0.03 eV.
- Die Energien relativ zu der von 13-I (ΔE), die mit def2-SVP erhalten wurden, sind – wie man aus dem größeren Wertebereich von ΔE erschen kann – offenbar weniger verlässlich als die mit def2-TZVPP erhaltenen.
- Bei den Tests mit einer großen Basis unterscheiden sich die Werte von ΔE , die für das „planare“ 13-IV berechnet wurden, um 0.17 eV.
- B3-LYP sagt die dreidimensionalen Strukturen (13-II und 13-III) ungefähr 1 eV höher voraus als die anderen Methoden, die ihrerseits für die große Basis innerhalb Abweichungen von 0.3 eV übereinstimmen (außer für MP2-SCS).
- TPSS und seine Hybrid-Version TPSSh weichen um höchstens 0.06 eV voneinander ab, unabhängig von der Wahl des Basissatzes. Sie stimmen ebenso mit den MP2-SCS/def2-TZVPP-Werten überein (mit der Ausnahme von 13-II).

Da bei Tests mit dem Hybridfunktional TPSSh mindestens so gute Ergebnisse wie mit B3-LYP^[12a] erzielt wurden und TPSS sowohl mit TPSSh als auch mit MP2-SCS übereinstimmt, wählten wir wegen der deutlich höheren Effizienz TPSS. Die Streuung der relativen Energien, sogar für die größere def2-TZVPP-Basis, zeigt deutlich den approximativen Charakter von Rechenmethoden, die auf Systeme wie B_{13}^+ und größer anwendbar sind.

Diese Vorgehensweise wendeten wir an, um jeweils das vorhergesagte globale Minimum (GM) und andere plausible Strukturen mit dem experimentellen Querschnitt für jede Clustergröße zu vergleichen:

B_{12}^+ : Das GM (Tabelle 2, Abbildung 1: 12-I) entspricht der QP-Struktur, die von Ricca und Bauschlicher^[6] vorhergesagt wurde. $\Omega_{\text{ber}} = 62.8 \text{ \AA}^2$ stimmt mit dem experimentellen Wert von 63.6 \AA^2 überein. Die energetisch zweitniedrigste Struktur (12-II in Tabelle 1, Abbildung 1) liegt 0.48 eV höher und ist mit $\Omega_{\text{ber}} = 58.6 \text{ \AA}^2$ viel kompakter. Dieser Querschnitt ist deutlich kleiner als der experimentelle Wert, weshalb die Struktur ausgeschlossen werden kann.

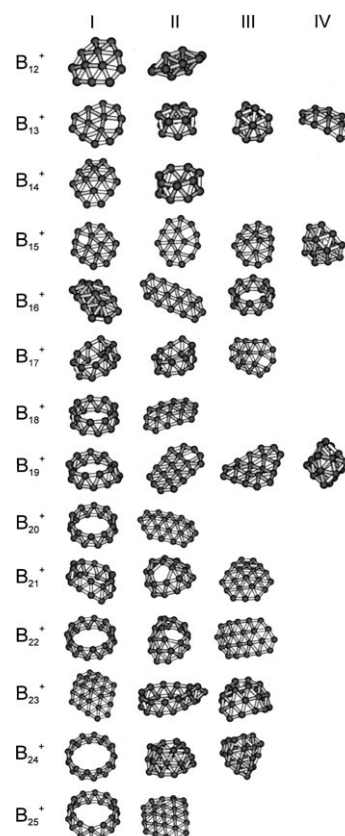
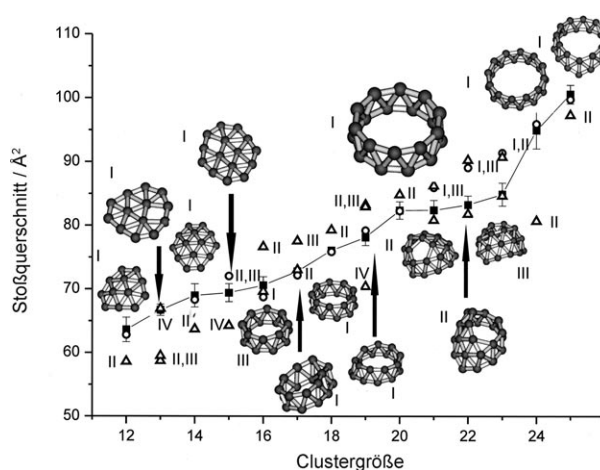
B_{14}^+ : B_{14}^+ ist ebenfalls QP (14-I, $\Omega_{\text{ber}}: 68.3 \text{ \AA}^2$, $\Omega_{\text{exp}}: 69.0 \text{ \AA}^2$). In den Rechnungen finden wir eine weitere Struktur (14-II) mit nur 0.08 eV höherer Energie, die aus zwei übereinander liegenden Siebenringen aufgebaut ist. Wegen des Stoßquerschnitts Ω_{ber} von 63.7 \AA^2 kann diese Struktur jedoch ebenfalls ausgeschlossen werden (Abbildung 2).

B_{15}^+ : Es gibt drei unterschiedliche QP-Strukturen innerhalb von 0.07 eV (15-I,II,III). Ihre Ω_{ber} -Werte sind ebenfalls mit $72.0\text{--}72.1 \text{ \AA}^2$ fast identisch und stimmen recht gut mit $\Omega_{\text{exp}} = 69.4 \text{ \AA}^2$ überein, weshalb wir nicht zwischen diesen Strukturen unterscheiden können; eine kompakte dreidimensionale Struktur (15-IV) kann wegen des kleineren $\Omega_{\text{ber}} = 64.3 \text{ \AA}^2$ hingegen ausgeschlossen werden. Die energetisch günstigste CL-Struktur liegt 0.54 eV ($\Omega_{\text{ber}} = 66.4 \text{ \AA}^2$) über dem GM. Eine Begründung kann in der π -Antiaromatizität gesehen werden: Die acht π -Elektronen der planaren B_{15}^+ -Isomere I und II sollten eine längliche Form erzwingen. Die C_s -Struktur von B_{15} in Abbildung 3 g,h von Lit. [3] genügt

Tabelle 2: Vergleich der experimentellen und berechneten Querschnitte.^[a]

Clustergröße	Nr.	Symmetrie/ Zustand	ΔE [eV]	$\Omega_{\text{ber.}}$ [Å ²]	$\Omega_{\text{exp.}}$ [Å ²]
12	I	$C_{2v}/^2A''$	0	62.8*	63.6 ± 1.9
	II	$D_{2h}/^2A_u$	0.48	58.6	
13	I	C_{2v}	0	66.7*	66.7 ± 0.9
	II	C_{3v}	0.84	58.7	
	III	C_{3v}	0.89	59.5	
	IV	C_s	1.04	66.9	
14	I	$C_{2v}/^2A_1$	0	68.3*	69.0 ± 1.8
	II	$C_{1v}/^2A_g$	0.08	63.7	
15	I	C_s	0	72.1*	69.4 ± 2.6
	II	C_s	0.03	72.1*	
	III	C_s	0.07	72.0*	
	IV	D_{3h}	0.12	64.3	
16	I	$C_{2v}/^2B_2$	0	68.7*	70.6 ± 0.8
	II	$C_{2h}/^2A_u$	0.07	76.6	
	III	$D_{4h}/^2B_1$	0.09	69.6*	
17	I	C_2	0	72.2*	72.8 ± 0.6
	II	C_s	0.26	73.0*	
	III	C_1	0.36	77.5	
18	I	$C_{2h}/^2B_g$	0	75.9*	76.1 ± 0.3
	II	$C_2/^2B$	0.26	79.3	
19	I	C_s	0	79.2*	78.1 ± 1.3
	II	C_s	0.09	83.2	
	III	C_s	0.13	82.9	
	IV	C_{2v}	0.16	70.4	
20	I	$S_4/^2B$	0	82.3*	82.4 ± 1.4
	II	$C_3/^2A'$	1.09	84.8	
21	I	C_s	0	85.9	82.4 ± 1.6
	II	C_s	0.29	80.8*	
	III	C_1	0.52	86.2	
22	I	$C_{2h}/^2B_u$	0	89.1	83.2 ± 1.4
	II	$C_1/^2A$	1.08	81.7*	
	III	$C_2/^2A$	1.13	90.2	
23	I	C_{2v}	0	91.4	84.9 ± 1.8
	II	C_2	0.48	90.7	
	III	C_1	0.89	84.6*	
24	I	$C_6/^2B$	0	95.9*	94.9 ± 2.9
	II	$D_{2d}/^2A$	1.03	80.0	
	III	$C_3/^2A'$	1.31	80.7	
25	I	C_s	0	99.7*	100.6 ± 1.5
	II	C_1	0.76	97.3	

[a] Für jede Größe sind die GM-Struktur (I) sowie energetisch höher liegende, lokale Minimumstrukturen (II–IV) angegeben. Die Symbole für Zustände, die nicht Singulettzuständen entsprechen, sind nach der Punktgruppensymmetrie angegeben. ΔE ist die Differenz der mit TPSS/def2-TZVPP berechneten Energie zum Wert für die GM-Struktur (I). Der Stern (*) kennzeichnet Strukturen, die mit dem experimentellen Querschnitt übereinstimmen.

**Abbildung 1.** Relevante Strukturen. Die Strukturen in Spalte I entsprechen den GM; die Spalten II–IV zeigen Isomere (lokale Minima), deren Energien höher sind (relative Energien, Tabelle 2).**Abbildung 2.** Vergleich der berechneten und experimentellen Querschnitte. ■, Fehlerbalken: experimentelle Werte (die Länge der Fehlerbalken ist der statistische Fehler zwischen verschiedenen Messungen; die Linie dient der Augenführung). ○: GM (außerdem mit I beschriftet, Abbildung 1 und Tabelle 1). △: Strukturen, die höhere Energien haben; die Nummern II–IV geben den Zusammenhang zu Abbildung 1 und Tabelle 1. Mit Ausnahme von B_{21}^+ , B_{22}^+ und B_{23}^+ stimmt der experimentell ermittelte Querschnitt mit den Strukturen der GM aus den Rechnungen überein.

diesen Bedingungen, liegt allerdings 0.24 eV über dem GM und hat einen viel zu großen Stoßquerschnitt (74.3 \AA^2).

B₁₆⁺: Auch hier gibt es verschiedene Minima innerhalb von 0.1 eV über dem GM: 16-I, die eine dreidimensional elliptische Struktur ($\Omega_{\text{ber.}} = 68.7 \text{ \AA}^2$) hat, die mit $\Omega_{\text{exp.}} = 70.6 \text{ \AA}^2$ fast übereinstimmt. Die zweitgünstigste Struktur (16-II) ist fast planar (Abbildung 1) mit einem deutlich zu großen $\Omega_{\text{ber.}}$ -Wert von 76.6 \AA^2 . Wie für B₁₄⁺ gibt es auch für B₁₆⁺ eine CL-Struktur (16-III), die nur 0.09 eV über dem GM liegt. Ihr $\Omega_{\text{ber.}} = 69.6 \text{ \AA}^2$ stimmt mit $\Omega_{\text{exp.}} = 70.6 \text{ \AA}^2$ am besten überein. Wir können nicht mithilfe des Stoßquerschnitts zwischen 16-I und 16-III unterscheiden, aber immerhin die QP-Struktur 16-II ausschließen.

B₁₇⁺, B₁₈⁺ und B₁₉⁺: In diesem Größenbereich finden wir CL-Strukturen als GM, und ihre $\Omega_{\text{ber.}}$ -Werte stimmen mit den experimentellen Werten überein. QP-Strukturen (17-III, 18-II, 19-II, 19-III) liegen energetisch recht nahe dem GM, können aber wegen ihrer Querschnitte ausgeschlossen werden (Tabelle 2).

B₂₀⁺: Gemäß unseren Rechnungen entspricht das GM einem CL und besteht aus zwei gestaffelten Zehnringen (20-I). Dies entspricht topologisch der Struktur des GM für B₂₀^[4,10] und dessen Anionen. Der Jahn-Teller-Effekt führt zu einer leichten Verzerrung des Kations von D_{10d} nach S_4 . Im Unterschied zu den kleineren Clustern finden wir hier kein anderes lokales Minimum innerhalb eines eV. $\Omega_{\text{ber.}} = 82.3 \text{ \AA}^2$ passt nahezu perfekt zu $\Omega_{\text{exp.}} = 82.4 \text{ \AA}^2$. Das nächste Isomer (20-II) kann klar wegen des Stoßquerschnitts ausgeschlossen werden. Das B₂₀-Kation hat ohne Zweifel CL-Struktur!

B₂₁⁺, B₂₂⁺ und B₂₃⁺: In diesem Clusterbereich stimmen die vorhergesagten GM-Strukturen (21-I, 22-I, 23-I) nicht mit dem Experiment überein. Stattdessen werden die Strukturen 21-II, 22-II und 23-III zugeordnet, die etwas höhere Energien und gleiche Struktur motive aufweisen: Sie können als verzerrte CL-Strukturen basierend auf der GM-Struktur von B₁₉⁺ (CL) mit zwei, drei bzw. vier zusätzlichen Boratomen betrachtet werden, die einen unvollständigen dreifachen Ring bilden.

B₂₄⁺ und B₂₅⁺: Die Rechnung favorisiert deutlich das CL-Isomer (das schon von Boustani et al.^[22] vorgeschlagene 24-I sowie 25-I). Diese GM-Strukturen können anhand ihrer Querschnitte bestätigt werden (Tabelle 2).

Der Übergang von QP- zu CL-Strukturen findet für Borcluster-Kationen also bei B₁₆⁺ statt. Meist stimmen die experimentell bestimmten Querschnitte sehr gut mit berechneten GM-Strukturen überein. Die energetisch günstigsten Strukturen der Kationen ab B₁₇⁺ werden von zylindrischen Motiven dominiert (im neutralen Fall tritt der Übergang von zweidimensionalen zu Doppel-Ring-Strukturen erst bei B₂₀ auf); Cluster des Typs B_{2n} nehmen die Form von Doppelringen an, und bei B_{2n+1} wird das zusätzliche Atom an einen der Ringe addiert. Jahn-Teller-Effekte führen zu einer leichten Verzerrung der B_{2n}-Strukturen weg von der idealen D_{nd} -Symmetrie. Rechnungen zufolge bevorzugt unter den größeren Clustern nur B₂₃⁺ eine gewölbte, planare Geometrie; allerdings findet man im Experiment weder eine planare noch eine einfache doppelringartige Struktur – be-

vorzugt scheint stattdessen eine Struktur zu sein, die aus Doppel- und Dreifachringen aufgebaut ist.

Eingegangen am 2. Mai 2007,
veränderte Fassung am 13. Juni 2007
Online veröffentlicht am 1. Oktober 2007

Stichwörter: Bor · Clusterverbindungen ·
Dichtefunktionalrechnungen · Genetische Algorithmen ·
Ionenbeweglichkeit

- [1] L. Hanley, S. L. Anderson, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5161–5163.
- [2] A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2811–2866.
- [3] H.-J. Zhai, B. Kiran, J. Li, L.-S. Wang, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 827–833.
- [4] B. Kiran, S. Bulusu, H.-J. Zhai, S. Yoo, X. C. Zheng, L. S. Wang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 961–964.
- [5] D. Ciuparu, R. F. Klie, Y. Zhu, L. Pfefferle, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3967–3969.
- [6] A. Ricca, C. W. Bauschlicher, Jr., *Chem. Phys.* **1996**, *208*, 233–242.
- [7] I. Boustani, *Int. J. Quantum Chem.* **1994**, *52*, 1081–1111.
- [8] R. Kawai, J. H. Weare, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 311–314.
- [9] J. E. Fowler, J. M. Ugalde, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 97–403.
- [10] M. A. L. Marques, S. Botti, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 014310.
- [11] a) D. M. Deaven, K. M. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 288; b) M. Sierka, J. Döbler, J. Sauer, G. Santambrogio, M. Brümmer, L. Wöste, E. Janssens, G. Meijer, K. R. Asmis, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3437; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3372.
- [12] a) V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12129–12137; b) M. Bühl, H. Kabrede, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 1282–1290; c) F. Furche, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 044103.
- [13] a) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305; b) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [14] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [15] a) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283–290; b) M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136–9148.
- [16] G. von Helden, M.-T. Hsu, P. R. Kemper, M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3835–3837.
- [17] M. Jarrold, E. Bower, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 9180–9190.
- [18] P. Weis, S. Gilb, P. Gerhardt, M. M. Kappes, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *216*, 59–73.
- [19] A. A. Shvartsburg, M. F. Jarrold, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *261*, 86–91.
- [20] F. L. Gu, X. Yang, A. C. Tang, H. J. Jiao, P. von R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 203–214.
- [21] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9095–9102.
- [22] S. Chacko, D. G. Kanhere, I. Boustani, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 035414.
- [23] Wir arbeiten mit einer Population von 28–32 Strukturen, wobei die Zahl der Nachkommen die Hälfte der Populationsgröße beträgt. Das Verfahren wird als konvergiert betrachtet, wenn die energetisch niedrigste Struktur zehn sowie die Strukturen höherer Energien fünf Generationen lang nicht mehr wechseln.
- [24] Fermi smearing (gebrochene Orbitalbesetzung) wurde mit einer anfänglichen Besetzung verwendet, die nicht einem Singulett entsprach, um die künstliche α - β -Spinsymmetrie aufzuheben und zudem Relaxation in höhere Spinzustände während der Suche des GMs zu ermöglichen.