

Über die Struktur 55-atomiger Übergangsmetallcluster und deren Beziehung zur Festkörperstruktur**

Thomas Rapps, Reinhart Ahlrichs, Eugen Waldt, Manfred M. Kappes und Detlef Schooss*

Auf Oberflächen abgeschiedene Übergangsmetallcluster (TMC) mit Durchmessern unter 2 nm gelten als aktive Spezies in zahlreichen katalytischen Prozessen.^[1] Da Clustereigenschaften in diesem Größenbereich stark von der Clustergröße abhängen, müssen Experimente zur Aufklärung der Rolle dieser Cluster in solchen Prozessen unter streng größenspezifischen Bedingungen durchgeführt werden. Neben dem Studium monodisperser TMC auf Oberflächen,^[2] werden größenselektierte Cluster auch in der Gasphase untersucht.^[3] Dies ermöglicht es, Substrat- und Ligandeneffekte entkoppelt von den größenabhängigen Eigenschaften der Nanopartikel zu betrachten – eine wichtige Vereinfachung im Hinblick auf das mechanistische Verständnis der Reaktivität von Clustern. Als hinderlich erwies sich dabei die fehlende Strukturinformation.

Strukturen freier TMC wurden in diesem Größenbereich bisher überwiegend indirekt mithilfe von Adsorptionstitration^[4] oder spektroskopischen Methoden^[5] in Kombination mit quantenchemischen Ab-initio-Rechnungen bestimmt. Die Elektronenbeugung an gespeicherten Clusterionen (trapped ion electron diffraction, TIED)^[6] bietet einen direkteren Zugang zur Clusterstruktur; die Methode ist auch für größere Cluster geeignet.

Während die Gasphasenelektronenbeugung an neutralen Molekülen seit langem etabliert ist, wird TIED erst seit kurzem angewendet; diese Technik ermöglicht Messungen an $< 10^5$ massenselektierten Partikeln und ist besonders empfindlich auf das Strukturmotiv. Hier haben wir TIED verwendet, um Strukturen homonuklearer TMC bestehend aus 55 Atomen zu bestimmen und zu vergleichen. Diese Größe wurde gewählt, da hier mehrere kompakte, geschlossenschalige geometrische Strukturen existieren. Außerdem ist bei dieser Clustergröße neben den Oberflächenatomen bereits

ein signifikanter Anteil der Atome im Clustervolumen enthalten. Andererseits sind diese Cluster noch klein genug, um im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) behandelt werden zu können. Neben den hochsymmetrischen Strukturen wie Mackay-Ikosaeder,^[7] gekapptes Dekaaeder^[8] oder Kuboktaeder wurden bisher nur wenige weitere Strukturmodelle untersucht. Oft wurden diese TMC als ikosaedrisch angenommen, da dann die Oberflächenenergie gering ist, bei gleichzeitig hoher Packungsdichte. Hier wird jedoch gezeigt, dass diese Annahme nicht immer gerechtfertigt ist.

Die TIED-Methode wurde an anderer Stelle detailliert beschrieben^[6b] (siehe auch die Hintergrundinformationen). Clusteranionen wurden durch Magnetron-Sputtern erzeugt, größenselektiert und in einer auf etwa 95 K temperierten Quadrupol-Ionenfalle gespeichert. Die Cluster wurden durch Stöße mit Heliumatomen ins thermische Gleichgewicht gebracht. Elektronen eines hochenergetischen Elektronenstrahls (40 keV) wurden an den Clusterionen gestreut und auf einem Phosphorschirm detektiert. Integration und Mittelung führten zur Gesamtstreuintensität als Funktion des Streuwinkels, ausgedrückt durch den Impulsübertrag s . Nach Subtraktion eines (atomaren) Hintergrunds erfolgte die Zuordnung von Modellstrukturen durch Vergleich von experimenteller und simulierter molekularer Streufunktion. Verschiedene Strukturtypen ergeben so eindeutige, experimentell gut unterscheidbare Signaturen. In allen hier untersuchten Fällen war es möglich, den Strukturtyp zu bestimmen. In günstigen Fällen, d. h. bei signifikantem Unterschied zwischen bester und nächstbesten Anpassung, war eine vorläufige Zuordnung der molekularen Clusterstruktur möglich.

Wir haben M_{55}^- -Strukturen der 3d- und 4d-Elemente $M = \text{Sc-Cu}$ und Zr-Ag (Y und Tc waren experimentell nicht zugänglich) untersucht. Experimentelle molekulare Streufunktionen (sM) aus TIED-Messungen sind in Abbildung 1 gezeigt. Man beachte die Ähnlichkeiten innerhalb einer Gruppe. Vier unterschiedliche Strukturfamilien sind identifizierbar: **A**) Sc, Co, Ni, Cu, Pd, Ag (hellgrün), **B**) V, Cr, Mn, Fe, Nb, Mo (hellblau), **C**) Ti, Zr (hellrot) und **D**) Ru, Rh (dunkelgrün). Innerhalb einer Strukturfamilie sind periodische Trends der mittleren Bindungslänge sichtbar, leicht erkennbar an unterschiedlichen Positionen sich entsprechender Beugungsmaxima (siehe Markierungen). Kleine Variationen innerhalb einer Strukturfamilie werden durch unterschiedliche elementspezifische Isomere des gleichen Strukturtyps verursacht.

Die Modellstrukturen wurden durch eine Kombination von semiempirischen und quantenmechanischen Rechnungen erhalten. Die Suche von Modellstrukturen wurde in einem automatisierten mehrstufigen Prozess durchgeführt. Globale Optimierungsmethoden basierend auf Ab-initio-Methoden

[*] Dr. T. Rapps, Prof. Dr. R. Ahlrichs, E. Waldt, Prof. Dr. M. M. Kappes, Dr. D. Schooss
Institut für Nanotechnologie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Karlsruhe (Deutschland)
E-Mail: detlef.schooss@kit.edu

Prof. Dr. R. Ahlrichs, Prof. Dr. M. M. Kappes, Dr. D. Schooss
Institute für Physikalische Chemie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Karlsruhe (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt durch das BMBF über das Helmholtz-Forschungsprogramm POF NanoMikro und durch die DFG über das Center for Functional Nanostructures (TP4.6). R.A. und M.M.K. danken für die Unterstützung durch den Fonds der Chemischen Industrie.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201302165> zu finden.

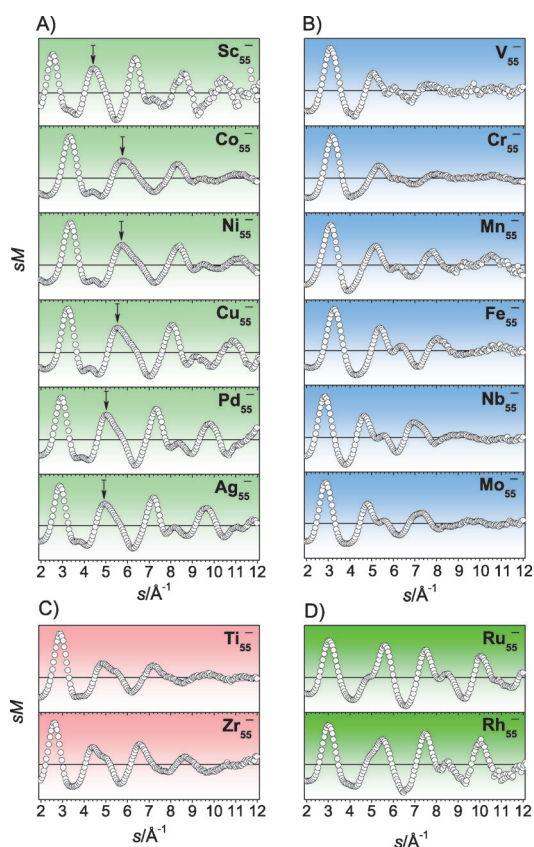


Abbildung 1. Experimentelle molekulare Streufunktion sM von M_{55}^- -Clusterionen der 3d- und 4d-Elemente $M = \text{Sc-Cu}$ und Zr-Ag (ohne Tc) entsprechen nur vier unterschiedlichen Strukturfamilien (A–D). Elementspezifische Unterschiede der mittleren Bindungslängen führen zu einer Skalierung der Impulsübertragsachse s . (Pfeile markieren charakteristische, einander entsprechende Positionen.)

(d.h. genetischer Algorithmus (GA) + DFT) sind bei dieser Clustergröße sehr aufwendig und deshalb in der Regel nicht durchführbar. Stattdessen verwendeten wir zur ersten Struktursuche einen GA basierend auf empirischen Potentialen, parametrisiert für unterschiedliche Übergangsmetalle. Zusätzlich wurde ein modifizierter GA verwendet, der auch die experimentellen TIED-Daten bei der Strukturoptimierung berücksichtigt.^[9] Isomere niedriger Energie sowie Strukturen, deren Streufunktion gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen, wurden im Folgenden mithilfe von DFT unter Verwendung eines GGA-Funktional^[10] (generalized gradient approximation) mit dem Programmpaket TURBOMOLE^[11] mit einem „Split-valence-polarization“-Basissatz^[12] optimiert. (Weitere Details zu den verwendeten empirischen Potentialen sowie der DFT-Methode sind im Methodenabschnitt der Hintergrundinformationen enthalten.)

Abbildung 2 zeigt für jede der vier Strukturfamilien – A) Cu_{55}^- , B) Fe_{55}^- , C) Ti_{55}^- und D) Ru_{55}^- – an je einem Beispiel die optimale Modellstruktur. Die Qualität der Anpassung ist aus dem Vergleich simulierter und experimenteller Streufunktionen ersichtlich. Die Anpassung der theoretischen molekularen Streufunktion erfolgte durch einen χ^2 -Fit, der parametrisiert sowohl thermische Auslenkungen als auch experimentelle Verbreiterungen berücksichtigt. Ein Über-

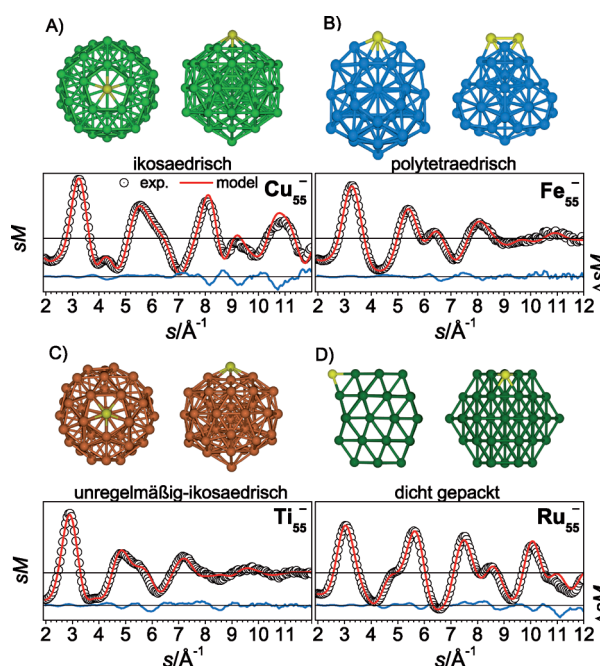


Abbildung 2. Vergleich experimenteller (offene Kreise) und simulierter (rote Linien) molekularer Streufunktionen sM für optimale Modellstrukturen von Cu_{55}^- , Fe_{55}^- , Ti_{55}^- und Ru_{55}^- . Im unteren Teil der Abbildung sind die Residuen ΔsM (blaue Linien) auf der gleichen Skala dargestellt. Über jedem Graphen sind zwei Ansichten des entsprechenden Clusters gezeigt, die relative Orientierung ist durch gelbe Atome angedeutet. Diese Cluster sind Prototypen für jede der vier Strukturfamilien (A–D).

blick für alle TMCs sowie Ergebnisse für unterschiedliche Isomere je eines TMCs sind in den Abbildungen S1 und S3–S6 gezeigt.

Das Isomer niedrigster berechneter Energie ist stets unter denen, die die Messung am besten beschreiben. Das bedeutet, 1) dass die verwendeten DFT-Rechnungen in der Lage sind, die relative Energien der Isomere innerhalb einiger Zehntel Elektronvolt richtig wiederzugeben, und 2) dass im Experiment eine Verteilung entsprechend der niedrigsten (freien) Energie vorliegt. In Übereinstimmung mit vorangegangenen Untersuchungen an anderen Clustersystemen genügt in der Regel ein Isomer, um die experimentellen Daten zu beschreiben.^[13] Lediglich für Rh_{55}^- ist es notwendig, die Daten durch eine Überlagerung von zwei Strukturtypen zu modellieren (D + A, siehe Abbildung S2).

Im Folgenden diskutieren wir die strukturellen Eigenschaften jeder Familie. Cu_{55}^- gehört zur Gruppe A, zusammen mit Sc_{55}^- , Co_{55}^- , Ni_{55}^- , Pd_{55}^- und Ag_{55}^- . Diese TMCs haben hoch symmetrische ikosaedrische Strukturen – den 55-atomigen, geschlossenschalen Mackay-Ikosaeder^[7] bestehend aus Schalen von 12 und 42 Atomen um ein zentrales Atom. Die Strukturen der Gruppe A können auch als vielfach verzwilligte Strukturen (multiply-twinned particles, MTP) bestehend aus 20 Tetraedern in einer kubisch-flächenzentrierten (fcc) Atomanordnung betrachtet werden. Diese Konfiguration ist nicht raumfüllend und führt zu Lücken von ca. 7.4° , wenn fünf reguläre Tetraeder um eine gemeinsame Kante gepackt werden. Im Cluster relaxiert diese Struktur,

verbunden mit einer Variation der Bindungslängen: Die Abstände zwischen Atomen ein und derselben Schale werden größer in Richtung Oberfläche, während die Abstände zwischen Atomen benachbarter Schalen abnehmen. Durch die Ikosaedersymmetrie ist die lokale Struktur jedoch sehr regelmäßig, Ecken- und Kantenatome weisen Koordinationszahlen (KZ) von 6 und 8 auf, während Volumenatome 12-fach koordiniert sind. Die meisten Cluster der Gruppe **A** haben entweder I_h -Symmetrie oder sind geringfügig Jahn-Teller-verzerrt. Pd_{55}^- ist eine Ausnahme, es liegt signifikant verzerrt in einer Struktur mit C_i -Symmetrie vor mit einer maximalen Abweichung der mittleren Bindungslänge von ca. 0.5% bezüglich der I_h -Struktur. Ein M_{55} -Cluster hat selbst in voller I_h -Symmetrie drei unabhängige Strukturparameter. Geringe Variationen der Streufunktionen ergeben sich für die im Festkörper fcc bzw. hexagonal dicht gepackten (hcp) Elemente (Abbildung 1): Ni_{55}^- , Cu_{55}^- und Ag_{55}^- bevorzugen die typische MTP-Struktur mit nahezu sphärischer Geometrie, gekennzeichnet durch abgerundete Kanten und Ecken. Co_{55}^- hingegen bildet fast ebene Facetten, wie im regulären platonischen Ikosaeder. In Sc_{55}^- , das zweite hcp-Element dieser Gruppe, sind die Bindungen bemerkenswert lang, insbesondere zwischen dem Zentralatom und den Atomen der ersten Schale.

Die Familie **B** (V_{55}^- , Cr_{55}^- , Mn_{55}^- , Fe_{55}^- , Nb_{55}^- und Mo_{55}^-) ist vom polytetraedrischen^[14] Strukturtyp mit Volumenatomen, die lokal aber nicht global ikosaedrisch koordiniert sind. Ähnlich wie der Mackay-Ikosaeder resultiert bei steigender Zahl an Atomen eine frustrierte Packung mit großer Oberflächenspannung. Die Fe_{55}^- -Struktur (Abbildung 2) kann durch vier sich durchdringende 19-atomige Doppelikosaeder beschrieben werden. Diese Anordnung hat im Vergleich zum Ikosaeder eine geringere Sphärizität sowie eine größere Zahl an Oberflächenatomen. Ähnlich zu Frank-Kasper-Phasen^[15] (Quasikristalle oder metallische Gläser) wird die Spannung in polytetraedrischen Packungen durch die Bildung von Polyedern mit lokal höherer Koordinationszahl (KZ bis zu 16) reduziert. Das führt zu einer mittleren Koordinationszahl von 8.91, die deutlich höher ist als die der Strukturfamilie **A** (KZ 8.51). Die erhöhte mittlere KZ überkompensiert sogar den Beitrag der vergleichsweise gering koordinierten Oberflächenatome. Der Einbau von Polyedern hoher Koordinationszahl führt jedoch zu noch größeren Bindungslängenvariationen als beim Ikosaeder (relative Standardabweichung: 5.3% für Fe_{55}^- und 2.4% für Cu_{55}^- ; siehe Tabellen S1 und S2) und folglich zu einer stärkeren Dämpfung der molekularen Streufunktion. Unterschiedliche Elemente der Gruppe **B** zeigen innerhalb des gleichen Strukturtyps unterschiedliche optimale Strukturen, sowohl bezüglich der Energie, als auch bezüglich der Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Für das polytetraedrische Strukturmotiv existiert eine Vielzahl von Isomeren innerhalb eines kleinen Energieintervalls (ca. 1 eV). Zusätzlich sind die molekularen Streufunktionen dieser Isomere sehr ähnlich. Es ist deshalb unklar, ob für jedes Element dieser Gruppe das globale Energieminimum gefunden wurde. Aus demselben Grund können Mischungen verschiedener polytetraedrischer Isomere ebenfalls nicht ausgeschlossen werden.

Die hcp-Elemente Titan und Zirkonium bilden die Strukturfamilie **C**. Ti_{55}^- und Zr_{55}^- nehmen unregelmäßig-ikosaedrische Strukturen ein. Sie sind den Mackay-Ikosaedern ähnlich und haben ebenfalls eine hohe Sphärizität, ihre Gesamtsymmetrie ist jedoch gering (Ti_{55}^- , C_i). Diese Strukturen können als Hybride der Typen **A** und **B** verstanden werden: Im Vergleich zu Typ **A** sind sowohl interne als auch Oberflächenatome von den Ikosaederpositionen so verschoben, dass eine höhere mittlere Koordinationszahl (8.73) resultiert. Im Vergleich zu Typ **B** ist jedoch die erhöhte KZ nicht allein der strukturbestimmende Faktor; hier ist die Minimierung der Oberflächenenergie, die sich in einer geringen Zahl an Oberflächenatomen sowie einer sphärischen Form äußert, ebenso wichtig.

Strukturtyp **D**, der für die Cluster Ru_{55}^- und Rh_{55}^- gefunden wird, ist eine dicht gepackte Struktur und ähnelt Segmenten der fcc- oder hcp-Festkörperstruktur. Mit dem Experiment gut übereinstimmende Clusterstrukturen weisen Stapelfehler der hexagonalen Schichten auf (ABCBA statt ABCAB für fcc bzw. ABABA für hcp). Im Vergleich zu einer regelmäßigen fcc-Anordnung, z. B. dem geschlossenschaligen Kuboktaeder (O_h), reduziert dieser Stapelfehler die Teilchenoberfläche und führt zu einem kleinerem Verhältnis von offenen, relativ instabilen (100)- zu kompakten (111)-Facetten. Im Fall von Ru_{55}^- resultiert so eine Stabilisierung von 4.2 eV. Die relative Bindungslängenvariation im Cluster ist mit 1.8% gering und deutlich kleiner als die der anderen Strukturfamilien **A–C**. Die mittlere Koordinationszahl ist nur 8.0 bei einer maximalen KZ von 12. Abweichungen von der optimalen Bindungslänge in diesen Strukturen sind offensichtlich energetisch sehr ungünstig und die „Härte“ (große Kraftkonstante) des zugrundeliegenden Potentials kompensiert die geringere Koordinationszahl. Für Rh_{55}^- finden wir im Experiment eine Mischung aus zwei unterschiedlichen Strukturtypen (**A** + **D**). Der Strukturübergang Ikosaeder \rightarrow fcc liegt hier offenbar im Bereich von 55 Atomen. Bemerkenswert ist, dass unter den untersuchten TMCs festkörperähnliche Strukturen für solch kleine Clustergrößen bisher unbekannt waren.

In einer Gruppe des Periodensystems alternieren die Festkörperstrukturen der Übergangsmetalle regelmäßig in der Folge hcp \rightarrow bcc \rightarrow hcp \rightarrow fcc (Abbildung 3; bcc = kubisch innen-zentriert). Interessanterweise korrelieren die Strukturtypen der freien Cluster mit den Festkörperstrukturen: Alle fcc-Elemente bilden ikosaedrische Cluster oder im Fall von Rh_{55}^- eine **A** + **D**-Mischung; alle Elemente mit kubisch in-

	hcp	hcp	bcc	bcc	bcc	bcc	hcp	fcc	fcc
Festkörper	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
M_{55}^-	ico	irico	ptet	ptet	ptet	ptet	ico	ico	ico
	hcp	hcp	bcc	bcc	hcp	hcp	fcc	fcc	fcc
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
		irico	ptet	ptet		cp	ico/cp	ico	ico

Abbildung 3. Vergleich der Festkörperstrukturen der 3d- und 4d-Übergangsmetalle unter Standardbedingungen (jeweils oben links) mit entsprechenden Gasphasenstrukturtypen von M_{55}^- bei 95 K (jeweils unten rechts). Die Korrelation ist gekennzeichnet durch helle und dunkle Farbkodierung: hcp/unregelmäßig ikosaedrisch (irico, rot), bcc/polytetraedrisch (ptet, blau), fcc/ikosaedrisch (ico, hellgrün) und fcc/dicht gepackt (cp, dunkelgrün).

nenzentrierter Struktur bilden polytetraedrische Cluster. Lediglich die hcp-Elemente zeigen ein differenzierteres Verhalten: Die frühen hcp-Elemente Ti und Zr gehören zur unregelmäßig-ikosaedrischen Gruppe, die späten hcp-Elemente hingegen zeigen davon abweichende Struktur motive. Ru_{55}^- zeigt schon eine festkörperähnliche Struktur. Die ikosaedrische Struktur von Co_{55}^- kann verstanden werden, wenn man berücksichtigt, dass im Festkörper eine fcc-Hochtemperaturmodifikation ($> 427^\circ\text{C}$, $\beta\text{-Co}$) existiert – ein Zeichen, dass sich hcp- und fcc-Strukturen energetisch nur geringfügig unterscheiden. Die einzige Ausnahme der obigen Strukturkorrelation ist das frühe Übergangsmetall Scandium.

Für die M_{55}^- -Cluster, in denen die Festkörperstruktur noch nicht realisiert wird, nimmt die maximale Koordinationszahl in der Reihe ikosaedrisch \rightarrow unregelmäßig-ikosaedrisch \rightarrow polytetraedrisch zu. Im Mackay-Ikosaeder beträgt die maximale KZ 12 bei relativ geringen Variationen der Bindungslängen. Polytetraedrische Cluster enthalten sehr hoch koordinierte Atome mit einer KZ bis zu 16, zusammen mit großen Variationen der Bindungslängen (5.3–7.6%). Auch diese Eigenschaft korreliert mit den entsprechenden Festkörperstrukturen: Die Koordinationszahl für fcc/hcp-Festkörper ist 12. Im bcc-Gitter ist die Koordinationszahl $8+6$: 8 bzw. 14 nächste Nachbarn, wenn die um ca. 15% vergrößerte Bindungslänge übernächster Nachbaratome ebenfalls berücksichtigt wird.

Die von der jeweiligen elektronischen Konfiguration geprägten effektiven interatomaren Potentiale der Übergangsmetalle unterscheiden sich qualitativ im Verhalten bei Abweichungen von der optimalen Bindungslänge, wie in der Ausbildung unterschiedlicher Strukturen (z. B. bcc gegenüber fcc) angezeigt wird. Auch bei Clustern führt das zu unterschiedlichen Typen von Nanostrukturen – verursacht durch das Zusammenspiel von Maximierung der mittleren Koordinationszahl und Minimierung der Oberflächenenergie. Sehr harte Potentiale wie in Ru und Rh führen zu spannungsfreien festkörperähnlichen Strukturen, die die ungünstige Oberflächenkonfiguration überkompensieren.

Zusammenfassend wurde hier ein allgemeiner Zusammenhang von Clusterstrukturtyp und Festkörpergittertyp (unter Standardbedingungen) der Übergangsmetalle aufgezeigt. Die daraus abgeleitete, bemerkenswert einfache Regel ist gültig für die meisten 3d- und 4d-Übergangsmetalle. Darüber hinaus haben diese Resultate Relevanz für das weitgehend ungelöste Problem der theoretischen Vorhersage kristalliner Strukturen von Übergangsmetallen.^[16] Hier könnte

die Kenntnis periodischer Trends der elementabhängigen geometrischen Struktur auf der Nanoskala hilfreich sein.

Eingegangen am 14. März 2013

Online veröffentlicht am 9. Mai 2013

Stichwörter: Clusterstrukturen · Elektronenbeugung · Strukturaufklärung · TIED · Übergangsmetalle

- [1] A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8064–8105; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896–7936.
- [2] a) Z. Y. Li, N. P. Young, M. Di Vece, S. Palomba, R. E. Palmer, A. L. Bleloch, B. C. Curley, R. L. Johnston, J. Jiang, J. Yuan, *Nature* **2008**, *451*, 46–48; b) B. Yoon, H. Häkkinen, U. Landman, A. S. Worz, J. M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai, U. Heiz, *Science* **2005**, *307*, 403–407; c) W. E. Kaden, T. Wu, W. A. Kunkel, S. L. Anderson, *Science* **2009**, *326*, 826–829; d) H.-J. Freund, G. Pacchioni, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2224–2242.
- [3] a) M. D. Morse, M. E. Geusic, J. R. Heath, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 2293–2304; b) D. J. Trevor, R. L. Whetten, D. M. Cox, A. Kaldor, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 518–519.
- [4] E. K. Parks, B. J. Winter, T. D. Klots, S. J. Riley, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 1882–1902.
- [5] a) J. Li, X. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *Science* **2003**, *299*, 864–867; b) P. Gruene, D. M. Rayner, B. Redlich, A. F. G. van der Meer, J. T. Lyon, G. Meijer, A. Fielicke, *Science* **2008**, *321*, 674–676.
- [6] a) M. Maier-Borst, D. B. Cameron, M. Rokni, J. H. Parks, *Phys. Rev. A* **1999**, *59*, R3162–R3165; b) D. Schooss, M. N. Blom, J. H. Parks, B. von Issendorff, H. Haberland, M. M. Kappes, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1972–1977.
- [7] A. L. Mackay, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 916–918.
- [8] S. Ino, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1969**, *27*, 941–953.
- [9] C. Neiss, D. Schooss, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *532*, 119–123.
- [10] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822; c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406–7406.
- [11] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- [12] TURBOMOLE basis set library II, <http://www.cosmologic.de/basis-sets/basissets.php>, **2012**.
- [13] a) M. N. Blom, D. Schooss, J. Stairs, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 244308; b) A. Lechtken, D. Schooss, J. R. Stairs, M. N. Blom, F. Furche, N. Morgner, O. Kostko, B. von Issendorff, M. M. Kappes, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3002–3006; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2944–2948; c) D. Schooss, P. Weis, O. Hampe, M. M. Kappes, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2010**, *368*, 1211–1243.
- [14] a) J. P. K. Doye, D. J. Wales, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 5719–5722; b) J. A. Elliott, Y. Shibuta, D. J. Wales, *Philos. Mag.* **2009**, *89*, 3311–3332.
- [15] F. C. Frank, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.* **1958**, *11*, 184–190.
- [16] J. Maddox, *Nature* **1988**, *335*, 201.