

Quantenchemische Bestimmung von
g-Tensoren in naheentarteten Zuständen
von zweiatomigen Verbindungen
am Beispiel des AlO-Moleküls

Diplomarbeit

von
Natalie Gilka
aus
Bydgoszcz (Polen)

Düsseldorf, im August 2003

Quantenchemische Bestimmung von
g-Tensoren in naheentarteten Zuständen
von zweiatomigen Verbindungen
am Beispiel des AlO-Moleküls

von

Natalie Gilka

Diplomarbeit in Chemie

angefertigt am

Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

August 2003

Ich versichere, daß ich diese Arbeit eigenständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

Düsseldorf, den 25.08.2003

Referentin: Frau Prof. Dr. Christel M. Marian
Korreferent: Herr Prof. Dr. Karl Kleinermanns

Ich habe den ganzen Tag ohne Essen verbracht, die ganze Nacht ohne Schlaf, um nachzudenken. Es hatte keinen Sinn. Es ist besser, zu lernen.

Konfuzius

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
I Theoretische Grundlagen	3
1 Nichtrelativistische Quantenchemie	5
1.1 Die Schrödinger-Gleichung	5
1.1.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung	6
1.1.2 Die elektronische Wellenfunktion	8
1.2 Näherungsverfahren	10
1.2.1 Variationsverfahren	11
1.2.1.1 Hartree-Fock	11
1.2.1.2 Weiterentwicklungen: CI, MRCI, MCSCF, CASSCF	12
1.2.2 Störungstheorie: Ausführungen zur Entartung	14
2 Relativistische Quantenchemie	17
2.1 Ausgangspunkt: Die Dirac-Gleichung	17
2.1.1 Der Breit-Pauli-Operator	21
2.2 Der Spin-Bahn-Operator	24
2.2.1 Bemerkungen zur Gauge-Invarianz	25
3 Zweiatomige Moleküle	27
3.1 Grundlagen	27
3.1.1 Drehimpuls	27
3.1.2 Punktgruppen	29
3.2 Atomare und molekulare Zustände	30
3.2.1 Folgen der Verwendung von Untergruppen	31
3.3 Spin-Bahn-Kopplung, äußere Magnetfelder	33
3.4 Auswertung von Matrixelementen	34
3.4.1 Auswahlregeln	34
3.4.2 Wigner-Eckart-Theorem	35
3.5 Molekülschwingungen	36
4 Der g-Tensor	39
4.1 Betrachtung von ESR-Experimenten	39
4.2 Störungstheoretische Behandlung	41

4.2.1	Nahezu entartete Zustände	46
4.2.1.1	Notwendigkeit von QDPT	46
4.2.1.2	Notwendigkeit von vibronischen Zuständen	49
4.2.2	Weitere Korrekturterme	53
II	Anwendungen	55
5	Charakteristika des Systems	57
5.1	Elektronische Zustände	57
5.2	Effekt der Spin-Bahn-Kopplung	60
5.2.1	Folgen für den g -Tensor	63
6	Die elektronische Basis	65
6.1	Methodik	65
6.2	Wahl der Parameter	68
6.2.1	Molekülorbitale	69
6.2.2	Potentialfunktionen	72
6.2.2.1	Anzahl an Zuständen	72
6.2.2.2	Referenzraum	80
6.2.2.3	Selektionsschwellenwert	83
6.3	Diskussion der Berechnung	87
6.3.1	Asymmetrie der Zustände	88
6.3.2	Ionizität der Zustände	89
6.4	Vergleich mit dem Experiment	91
7	Der g-Tensor	97
7.1	Methodik	97
7.1.1	Diskussion der PT-Matrixelemente	98
7.2	Matrixelemente über \hat{H}_{SO} , $\hat{\mathbf{L}}$	99
7.3	Analyse	106
7.3.1	Elektronische Basis	106
7.3.2	Vibronische Zustände	113
7.3.3	Gesamtvergleich	117
7.4	Qualität der Berechnung	118
7.4.1	Vibronische Funktionen	118
7.4.2	Einfluß der Beschreibung der elektronischen Funktionen	120
7.4.3	Beiträge unterschiedlichen Vorzeichens	123
7.4.4	Beiträge höherer Zustände	124
	Zusammenfassung und Ausblick	129
	A Notation	131
	B Ausarbeitung der PT-Matrixelemente	133

Tabellenverzeichnis	140
Abbildungsverzeichnis	141
Literaturverzeichnis	146
Danksagung	147

Einleitung

Elektronen-Spin-Resonanz-Experimente (*ESR*) messen die als Zeeman-Effekt bezeichnete Aufspaltung von Spinzuständen radikalischer Systeme in einem externen Magnetfeld. Ein einzelnes freies Elektron erfährt im Feld eine Aufspaltung, die direkt proportional zum sog. g -Faktor g_e des freien Elektrons ist, während in gebundenen Systemen Abweichungen von dieser Größe auftreten. Hauptsächliche Ursache besagter Abweichungen sind in der Spin-Bahn-Kopplung zu suchen, also der Kopplung von Spin- und Bahndrehimpuls von Elektronen. Die Auswirkung der Spin-Bahn-Kopplung auf die Zeeman-Aufspaltung wird durch die Größe des sogenannten g -Tensors g ausgedrückt. Die Bestimmung des g -Tensors erlaubt prinzipiell eine Aussage über die Symmetrie des betrachteten elektronischen Zustandes, die Wechselwirkung mit anderen elektronischen Zuständen oder auch die nähere Umgebung des Radikals. So wurde z. B. der Ansatz verfolgt, zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus' von Photosystemen eine Messung des g -Tensors des paramagnetischen Mg-Atoms, welches Teil des Reaktionszentrums ist, durchzuführen [1].

In den letzten Jahren wurden bezüglich der Berechnung des g -Tensors zwei- und dreiatomiger Systeme erhebliche Fortschritte erzielt [2, 3, 4]. Dennoch waren in Einzelfällen deutliche Abweichungen des theoretischen vom experimentellen Wert feststellbar, die auf prinzipielle Schwierigkeiten der Behandlung einzelner Moleküle hindeuten. Als Ansatz wurde zumeist die Verwendung nicht-entarteter Störungstheorie gewählt, wobei eine geringe Abhängigkeit des g -Tensors vom interatomaren Abstand angenommen wurde. Dies legitimierte die Näherung des g -Tensors des niedrigsten vibronischen Niveaus durch eine Berechnung dieser Größe am Potentialminimum des elektronischen Grundzustandes selbst.

Zu den erwähnten problematischen Systemen läßt sich das AlO-Molekül zählen. Die Vorhersagen verschiedener theoretischer Betrachtungen zeigen große Streuungen untereinander, des weiteren ist ein Vergleich mit dem Experiment nur bedingt möglich, da zum einen lediglich Werte aus Matrixmessungen vorliegen, zum anderen eine Bestimmung des g -Tensors hohe Anforderungen an das Experiment stellt.

AlO zeigt einen ${}^2\Sigma^+$ -Grundzustand ($X^2\Sigma^+$), der in nächster Nähe zum Potentialminimum von einem ${}^2\Pi$ -Zustand ($A^2\Pi$) durchkreuzt wird. Unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Effekten tritt eine Kopplung dieser beiden Zustände auf. Damit verbunden zeigt der g -Tensor als Ausdruck für die Größe der Spin-Bahn-Kopplung vermutlich eine starke Abhängigkeit von der Nähe zum Kreuzungspunkt, d. h. vom interatomaren Abstand Al-O. Des weiteren ist die Legitimation nicht-entarteter Störungstheorie im Falle nahe-entarteter Zustände fragwürdig.

Zumindest im Falle des AlO-Moleküls läßt sich somit die Schwierigkeit in der Berechnung des g -Tensors vermutlich auf die starke Kopplung von $X^2\Sigma^+$ - und $A^2\Pi$ -Zustand zurückführen.

In der vorliegenden Arbeit sollen die Grenzen der bisherigen Vorgehensweise untersucht und alternative Behandlungsmöglichkeiten dargestellt werden. Hierbei ist zum einen die Verwendung quasi-entarteter Störungstheorie (QDPT) anstelle von nicht-entarteter Störungstheorie denkbar, zum anderen eine Durchführung der Berechnung des g -Tensors bezogen auf Schwingungszustände anstelle einer Berechnung am Potentialminimum des elektronischen Grundzustandes.

Teil I

Theoretische Grundlagen

Kapitel 1

Nichtrelativistische Quantenchemie

1.1 Die Schrödingergleichung

¹ Der Beginn des 20. Jahrhunderts war, wissenschaftlich gesehen, mit großen Änderungen verbunden: Das bisherige Weltbild, basierend auf der klassischen Mechanik, begann, im Widerspruch zu experimentellen Beobachtungen zu stehen. Einstein zeigte einen Weg aus dieser Problematik durch die Erklärung des Photoelektrischen Effektes basierend auf der Quantisierung des Lichtes in Form von Photonen. Dies stellte den Beginn der Quantenmechanik dar. Es zeigte sich, daß das Prinzip der Quantisierung auch auf energetische Zustände angewandt werden mußte. So postulierte Bohr 1913 die Existenz diskreter Zustände in Atomen, um das Linienspektrum des Wasserstoffs zu erklären, und leitete ausgehend davon sein Atommodell ab. Mit der Formulierung der Schrödingergleichung im Jahre 1926 durch ihren Namensgeber Erwin Schrödinger gelang es, Elektronen und Atomkerne quantenmechanisch geschlossen zu beschreiben und beobachtbare Effekte wie die erwähnten diskreten Übergänge auf eine theoretische Basis zu stellen.

In zeitabhängiger Form wird die Schrödingergleichung geschrieben als²:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle, \quad (1.1)$$

mit $\hbar \equiv \frac{h}{2\pi}$ mit dem Planckschen Wirkungsquantum h

Der sog. Hamiltonoperator \hat{H} wirkt auf die Wellenfunktion $|\Psi\rangle$, die als Zustandsfunktion des Systems Aussagen über Position und Bewegung der beteiligten Teilchen erlaubt. Eine physikalische Interpretation der Wellenfunktion ist lediglich über ihr Betragsquadrat möglich, welches als Wahrscheinlichkeitsdichte des Elektrons verstanden werden kann, so daß sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Intervall $d\mathbf{x}$ berechnet über:

$$\Psi \Psi^* d\mathbf{x} = |\Psi(x)|^2 d\mathbf{x}. \quad (1.2)$$

¹Zur Verfassung des Kapitels der Nichtrelativistischen Quantenchemie wurde die Literatur [5, 6, 7] herangezogen.

²Es wurde die in Anhang A gegebene Notation für mathematische Größen verwendet.

Die Wellenfunktion wird üblicherweise normiert, d. h. die Wahrscheinlichkeit, das Elektron an einer beliebigen Stelle im Raum anzutreffen, auf eins gesetzt:

$$\int d\mathbf{x} \Psi^* \Psi = \langle \Psi | \Psi \rangle = 1. \quad (1.3)$$

Im Falle eines zeitunabhängigen Hamiltonoperators \hat{H} ist eine Separation von zeit- und ortsabhängigem Anteil der Wellenfunktion möglich, so daß die zeitunabhängige Schrödingergleichung erhalten wird:

$$\hat{H} |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle. \quad (1.4)$$

Mathematisch ist dies ein Eigenwertproblem, dessen Lösung auf die quantisierten stationären Zustände $|\Psi_n\rangle$ mit den Energien E_n führt. Die Energie E_n stellt demzufolge den Eigenwert der Gleichung dar und kann durch Bildung des Erwartungswertes über \hat{H} berechnet werden:

$$E_n = \langle \Psi_n | \hat{H} | \Psi_n \rangle. \quad (1.5)$$

Im Falle eines molekularen Systems von N Kernen und n Elektronen unter Beschränkung auf die Betrachtung rein elektrostatischer Wechselwirkungen beinhaltet der Hamiltonoperator \hat{H} Terme, die zum einen die kinetische Energie \hat{T}_K bzw. \hat{T}_e der beteiligten Atomkerne bzw. Elektronen beschreiben, zum anderen die potentielle Energie \hat{V} , die durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den geladenen Teilchen bestimmt wird:

$$\hat{H} = \hat{T}_K + \hat{T}_e + \hat{V}_{KK} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ke} \quad (1.6)$$

$$= - \sum_I^N \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_I^N \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{r_{IJ}} - \sum_I^N \sum_j^n \frac{Z_I}{r_{Ij}} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}, \quad (1.7)$$

mit der Summation über die Atomkerne I, J und Elektronen i, j , dem Laplace-Operator $\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2}$ eines Teilchens k sowie der Kernmasse M_I von Kern I . Obiger Hamiltonoperator ist in atomaren Einheiten formuliert, die sich von SI-Einheiten unterscheiden durch: $e = 1$, $m = 1$, $\hbar = 1$, $4\pi\epsilon_0 = 1$ mit der Ladung des Elektrons $-e$, seiner Masse m und der Dielektrizitätskonstante des Vakuums ϵ_0 .

Durch die Kopplung der Bewegungen der Ladungsträger ist eine prinzipielle Lösung der Schrödingergleichung bei Betrachtung von mehr als zwei wechselwirkenden Teilchen nicht möglich.

Aufgabe der Quantenchemie ist somit, zuverlässige Näherungslösungen zur exakten Schrödingergleichung zu entwickeln. Die grundlegende Näherung, auf der die überwiegende Mehrheit der Lösungsansätze basiert, ist die sogenannte Born-Oppenheimer-Näherung.

1.1.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Die Wellenfunktion wird im allgemeinen angesetzt als Produkt eines kern- und eines elektronenabhängigen Anteils, wobei über die Eigenzustände summiert wird. Man sagt

auch: Die Wellenfunktion wird in der Basis von elektronischer und Kernwellenfunktion expandiert:

$$\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = \sum_{m,n}^{\infty} \chi_{m(n)}(\{\mathbf{R}\}) \phi_n(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}), \quad (1.8)$$

mit der elektronischen Wellenfunktion $\phi_n(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})$ des elektronischen Zustandes n und der Kernwellenfunktion $\chi_{m(n)}(\{\mathbf{R}\})$ des Kernzustandes m im elektronischen Zustand n , die von dem Satz der Kernkoordinaten $\{\mathbf{R}\}$ abhängig sind.

Bei Einsetzen dieses Lösungsansatzes in die Schrödingergleichung tauchen Terme der Ableitung der elektronischen Wellenfunktion nach den Kernkoordinaten auf. Innerhalb der BO-Näherung werden diese Terme nun vernachlässigt unter der Annahme, daß sich die Elektronenbewegung instantan an die Kernbewegung anpaßt, so daß eine Betrachtung der Elektronenbewegung als in einem festen Kernsystem stattfindend zulässig ist. Diesem Ansatz liegt das Prinzip zugrunde, daß die Bewegung der Elektronen, bedingt durch ihre geringere Masse, im allgemeinen deutlich schneller erfolgt als die Kernbewegung selbst.

Man erhält die sogenannte elektronische Schrödingergleichung, die lediglich von den Elektronenkoordinaten abhängige Terme enthält:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ke}. \quad (1.9)$$

Die BO-Näherung ermöglicht somit eine Separation von Elektronen- und Kernbewegung. Die Wellenfunktion formuliert sich nun als einfaches Produkt einer Kern- und einer elektronischen Funktion:

$$\Psi_{mn}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = \chi_{m(n)}(\{\mathbf{R}\}) \phi_n(\{\mathbf{r}\}, \{\bar{\mathbf{R}}\}). \quad (1.10)$$

Die elektronische Wellenfunktion zeigt neben der Abhängigkeit von dem Satz der Elektronenkoordinaten $\{\mathbf{r}\}$ zudem eine parametrische Abhängigkeit von den Kernkoordinaten $\{\mathbf{R}\}$, indiziert durch den Querbalken. Die Problemstellung wird auf die Berechnung der elektronischen Wellenfunktion bei fester Kerngeometrie reduziert. Der Beitrag der Kerne kann nach Lösung der elektronischen Schrödingergleichung unter Verwendung des Kern-Hamilton-Operators mit geringem Aufwand bestimmt werden: Der Energiebeitrag des Kern-Hamilton-Operators setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie der Kerne, der potentiellen Energie resultierend aus Kern-Kern-Wechselwirkungen unter Annahme fester Kerngeometrie, sowie der Wechselwirkung der fixierten Kerne mit dem durch die Elektronen erzeugten Potential.

Die Born-Oppenheimer-Näherung versagt, wenn die elektronische Wellenfunktion eine starke Änderung mit dem Kernabstand erfährt. Dies kann z. B. der Fall sein, wenn elektronische Zustände gleicher Symmetrie eine vermiedene Kreuzung eingehen: Solche Bereiche zeichnen sich durch einen Wechsel des Charakters der Funktion im Kreuzungsbereich aus.

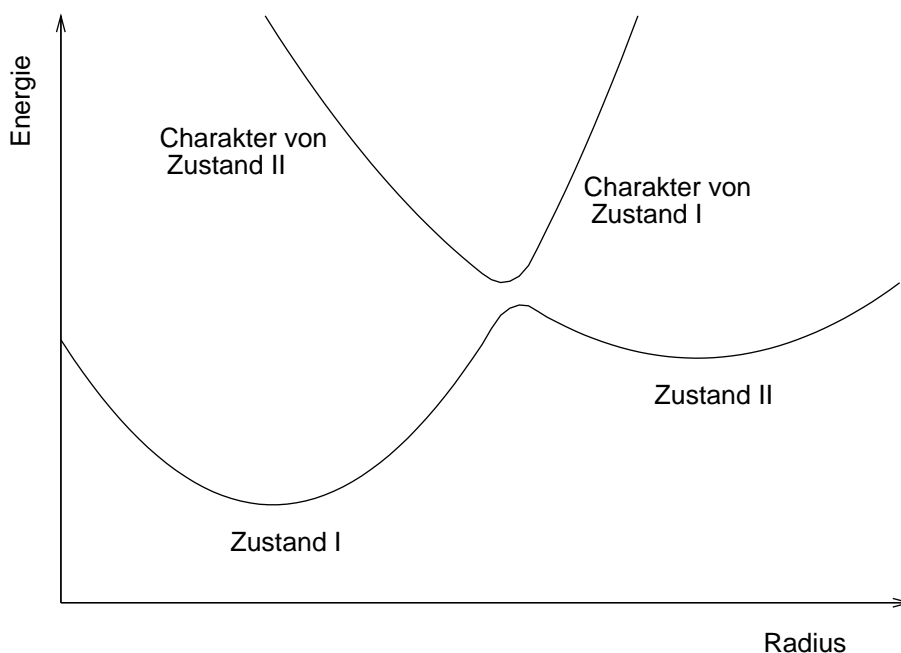


Abbildung 1.1: Versagen der BO-Näherung

In Abbildung 1.1.1 ist ein solcher Fall skizziert, wobei die Darstellung sich aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die Betrachtung der Wechselwirkung zweier Atome beschränkt. Das erhaltene Bild der Potentialkurven spiegelt natürlich nicht die physikalische Realität wider, da die zugrundeliegenden Berechnungen auf der in diesem Falle nicht mehr gültigen BO-Näherung basieren. Vielmehr müssen nun die sog. nicht-adiabatischen Matrixelemente $\langle \phi_m | \frac{\partial}{\partial R_i} | \phi_n \rangle$ der elektronischen Zustände ϕ_n, ϕ_m Berücksichtigung finden, die im Rahmen der BO-Näherung als verschwindend angenommen wurden.

1.1.2 Die elektronische Wellenfunktion

In der genäherten Lösung der Schrödingergleichung gestaltet sich die Vorgehensweise prinzipiell derart, daß zuerst ein plausibel erscheinender Ansatz für die Wellenfunktion gewählt wird. Ausgehend von diesem Ansatz wird, zum Teil durch iterative Verfahren, die Energie des Systems berechnet. Der Ansatz der Wellenfunktion ist jedoch zwei Beschränkungen unterworfen, die auf fundamentalen Prinzipien der Quantenmechanik beruhen:

Bei dem ersten Prinzip handelt es sich um die Heisenbergsche Unschärferelation. Sie ist eine direkte Folge der zentralen Aussage der Quantenmechanik, daß Observablen, also meßbare Größen wie der Impuls oder der Ort, in der Quantenmechanik nicht mehr notwendigerweise miteinander kommutieren:

$$\hat{x} \cdot \hat{p}_x \neq \hat{p}_x \cdot \hat{x}. \quad (1.11)$$

Diese Observablen können somit nicht mehr einfache Funktionen der Zeit darstellen, sondern sind als Operatoren zu interpretieren, gekennzeichnet durch eine Überdachung.

Der Kommutator von zwei Operatoren \hat{A} , \hat{B} erlaubt eine Aussage darüber, ob diese Größen gekoppelt sind und wird eingeführt als:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A} \cdot \hat{B} - \hat{B} \cdot \hat{A}. \quad (1.12)$$

Die Heisenbergsche Unschärferelation formuliert eine Beziehung zwischen dem Kommutator zweier Operatoren \hat{A} , \hat{B} und der Unschärfe ΔA , ΔB , mit der diese Observablen gemessen werden können:

$$\langle (\Delta A)^2 \rangle \langle (\Delta B)^2 \rangle \geq \frac{1}{4} |[\hat{A}, \hat{B}]|^2. \quad (1.13)$$

Die Möglichkeit, zwei Observablen exakt zu bestimmen, ist somit davon abhängig, ob diese beiden Observablen miteinander kommutieren. Dies ist für den gleichgerichteten Ort und Impuls eines Teilchens nicht der Fall, denn der Kommutator für diese Größen lautet:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar. \quad (1.14)$$

Die Messung von Ort und Impuls eines Elektrons ist also stets mit einer in der Quantenmechanik begründeten Ungenauigkeit verbunden. Für ein System miteinander wechselwirkender Elektronen, wie es z. B. in einem Molekül vorliegt, bedeutet dies, daß es nicht möglich ist, den Weg der einzelnen Elektronen zu messen, sie sind also nicht voneinander zu unterscheiden. Die Wellenfunktion muß demzufolge bezüglich jedes Elektrons identisch sein.

Das zweite fundamentale Prinzip betrifft das Verhalten eines Systems von identischen Teilchen unter Permutation: Funktionen von Elementarteilchen halbzahligen Spins, zu denen Elektronen mit einem Spin von einhalb zählen, sind bezüglich Vertauschung von zwei beliebigen Teilchen ungerade, während Funktionen von Elementarteilchen ganzzahligen Spins gerade, also symmetrisch, sind. Dies erlegt der elektronischen Wellenfunktion die Bedingung auf, daß sich das Vorzeichen bei Vertauschung der Koordinaten zweier beliebiger Elektronen ändert. Des weiteren läßt sich aus der Forderung der Antisymmetrie fermionischer Systeme bezüglich Teilchenvertauschung die historische Formulierung des Pauli-Prinzips verstehen, welche besagt, daß keine zwei Elektronen eines Atoms oder Moleküls denselben Zustand einnehmen dürfen: Ein Funktion, in der zwei identische Zustände auftauchen, ist notwendigerweise symmetrisch bezüglich der beiden Elektronen, die diese Zustände besetzen.

Der einfachste Ansatz, der die obigen beiden Bedingungen erfüllt, ist der Ansatz der elektronischen Wellenfunktion Ψ als sogenannte Slater-Determinante, die für ein System von n Elektronen die allgemeine Form hat:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_n) = (n!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \chi_k(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_l(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \chi_k(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_l(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & & & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_n) & \chi_j(\mathbf{x}_n) & \chi_k(\mathbf{x}_n) & \dots & \chi_l(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix}, \quad (1.15)$$

mit der Koordinate \mathbf{x}_i von Elektron i und den n besetzten Spinorbitalen χ_m . Verwendet wird als kompaktere Darstellung desselben Ausdrucks auch:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_n) = |\chi_i \chi_j \chi_k \dots \chi_n\rangle. \quad (1.16)$$

1.2 Näherungsverfahren

Die unterschiedlichen Ansätze zur approximativen Lösung der Schrödingergleichung lassen sich zumeist auf zwei Prinzipien zurückführen: Den Variationsansatz und die Störungstheorie. Der Variationsansatz geht vom Ritzschen Variationsprinzip aus, welches besagt, daß für eine beliebige Wellenfunktion $|\Psi_{trial}\rangle$ der Eigenwert $E_{trial} = \langle \Psi_{trial} | \hat{H} | \Psi_{trial} \rangle / \langle \Psi_{trial} | \Psi_{trial} \rangle$ nicht geringer sein kann als die exakte Grundzustandsenergie $E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$ der exakten Wellenfunktion $|\Psi_0\rangle$:

$$\frac{\langle \Psi_{trial} | \hat{H} | \Psi_{trial} \rangle}{\langle \Psi_{trial} | \Psi_{trial} \rangle} \geq E_0. \quad (1.17)$$

Der im Nenner auftretende Term $\langle \Psi_{trial} | \Psi_{trial} \rangle$ dient der Normierung der Wellenfunktion.

Das Ritzsche Variationsprinzip ermöglicht einen Ansatz der Wellenfunktion in Form einer parametrischen Abhängigkeit von Faktoren c_i . Durch Variation dieser Parameter im Hinblick auf eine Minimierung der Energie E_{trial} wird die unter der Limitierung bedingt durch den gewählten Ansatz bestmögliche Grundzustandsenergie erhalten. Der Eigenwert E_{trial} stellt somit eine obere Schranke für die Größe der exakten Grundzustandsenergie dar. Üblicherweise wird das lineare Variationsverfahren verwendet, welches die Wellenfunktion $|\Psi_{trial}\rangle$ allgemein als Summe eines Produktes von Variationsparametern c_i und parameterlosen Funktionen $|\psi_i\rangle$ ansetzt:

$$|\Psi_{trial}\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle. \quad (1.18)$$

Das zweite Prinzip, welches weite Anwendung findet, ist die Störungstheorie. Hierbei wird der exakte Hamiltonoperator \hat{H} des betrachteten Systems, dessen Lösungen unbekannt sind, aufgesplittet in einen sogenannten ungestörten Operator \hat{H}^0 mit bekannten Eigenwerten $E_i^{(0)}$ und Eigenkets $|\Psi_i^{(0)}\rangle$ des elektronischen Zustandes i sowie einen Störoperator \hat{V} , dessen Stärke mit dem Störparameter λ skaliert wird:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{V}. \quad (1.19)$$

Die Störgröße λ und somit die Wirkung von \hat{V} auf die Eigenzustände von \hat{H}^0 wird als relativ gering angenommen. Die Eigenfunktion $|\Psi_i\rangle$ des Hamilton-Operators \hat{H} wird, ebenso wie seine Eigenwerte E_i , angesetzt als Reihenentwicklung in λ :

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \lambda^3 E_i^{(3)} + \dots, \quad (1.20)$$

$$|\Psi_i\rangle = |\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\Psi_i^{(3)}\rangle + \dots \quad (1.21)$$

Der Subindex i bezieht sich auf den elektronischen Zustand, während der Superindex (j) den Grad, auch bezeichnet als Ordnung, der Störentwicklung angibt. Setzt man diese Ansätze in Gleichung (1.19) ein, so erhält man nach einigen Umformungen die Störfunktion $|\Psi_i^{(j)}\rangle$ der Ordnung j ausgedrückt als Linearkombination ungestörter Wellenfunktionen $|\Psi_l\rangle, |\Psi_m\rangle, |\Psi_n\rangle, \dots$

Eine nähere Betrachtung erfolgt in Kapitel 1.2.2.

1.2.1 Variationsverfahren

1.2.1.1 Hartree-Fock

Das elementarste Verfahren der Quantenchemie zur näherungsweise Lösung der Schrödinger-Gleichung, welches zudem meist einen Ausgangspunkt für weitergehende Lösungsansätze darstellt, ist das Hartree-Fock Self-Consistent-Field-Verfahren (*HF-SCF*). In diesem Verfahren wird die elektronische Wellenfunktion in der einfachst möglichen Form des in Kapitel 1.1.2 beschriebenen Ein-Determinanten-Ansatzes (Gl. 1.15) gewählt. Die Spin-Molekülorbitale (MOs) χ_j werden im Sinne des linearen Variationsverfahrens angesetzt (Gl. 1.18), wobei es sich bei den verwendeten Funktionen nun um Atomorbitale (AOs) handelt. Diese Verfahrensweise wird als Entwicklung der Spin-MOs in einer Basis von AOs bezeichnet.

Im Rahmen dieses Ansatzes erfolgt eine Variation der Spinorbitale hinsichtlich einer Minimierung der Energie mit der Nebenbedingung der Orthonormierung dieser Orbitale.

Formal wird hierbei eine Ein-Elektronen-Eigenwertgleichung erhalten, die als Fock-Gleichung bezeichnet wird und sich für Elektron 1 an Ort \mathbf{x}_1 in Orbital χ_a schreibt als:

$$\hat{f}(1) \chi_a(\mathbf{x}_1) = \epsilon_a \chi_a(\mathbf{x}_1). \quad (1.22)$$

Der Fock-Operator $\hat{f}(1)$ ist definiert als Summe aus dem Ein-Elektronen-Operator \hat{h} , der die Terme der kinetischen Energie der Elektronen und der Coulomb-Wechselwirkung Elektron-Kern beinhaltet, sowie dem sogenannten Hartree-Fock-Potential \hat{v}^{HF} :

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \hat{v}^{HF}(1) \quad (1.23)$$

$$= -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{A1}} + \hat{v}^{HF}(1), \quad (1.24)$$

mit

$$\hat{v}^{HF}(1) \chi_a(\mathbf{x}_1) = \sum_{b \neq a} \left[\hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1) \right] \chi_a(\mathbf{x}_1) \quad (1.25)$$

$$= \sum_{b \neq a} \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(\mathbf{x}_2) \right] \chi_a(\mathbf{x}_1) \\ - \sum_{b \neq a} \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(\mathbf{x}_2) \right] \chi_b(\mathbf{x}_1). \quad (1.26)$$

In diesem Ausdruck wird zum einen deutlich, daß die Fock-Eigenwertgleichung für das Spinorbital χ_a Abhängigkeiten von den anderen Spinorbitalen χ_b durch die Ausdrücke des Coulomboperators \hat{J}_b und des Austauschoperators \hat{K}_b zeigt. Es liegt also ein gekoppeltes Gleichungssystem der Spinorbitale χ_i vor, welches nur iterativ lösbar ist. Zum anderen stellt das Hartree-Fock-Potential \hat{v}^{HF} eine Näherung an die elektronische Schrödinger-Gleichung dar: Der Coulomboperator \hat{J}_b beschreibt die gemittelte Coulomb-Wechselwirkung eines Elektrons in χ_b mit einer Ladung an der Position \mathbf{x}_1 .

Das Problem von n miteinander in Wechselwirkung stehenden Elektronen wird effektiv durch die Wechselwirkung eines Elektrons mit einem gemittelten Potential genähert. Es ist offensichtlich, daß diese Näherung eine grobe Beschreibung der Realität darstellt, in der die Bewegung eines Elektrons nicht unabhängig ist von der instantanen Position der anderen Elektronen des Systems. Dies wird als Fehler in der Korrelation der Bewegung aller Elektronen miteinander bezeichnet. Allgemein unterscheidet man hier zwischen fehlenden Beiträgen von dynamischer und statischer Korrelation. Als dynamische Korrelation wird die ungenügende Beschreibung von kurzreichweitigen Elektron-Elektron-Wechselwirkungen angesehen, während sich die statische Korrelation auf die Berücksichtigung langreichweitiger Wechselwirkungen bezieht. Statische Korrelation ist zum einen zur korrekten Beschreibung des Dissoziationsverhaltens molekularer Systeme notwendig, aber auch in der Betrachtung von elektronischen Zuständen, die eine starke Wechselwirkung miteinander zeigen, so daß man von einer "Mischung" dieser Zustände spricht. Fehlende dynamische Korrelation zeigt sich u. a. in verlängerten Bindungsabständen, während Mängel in der statischen Korrelation verkürzte Bindungen zur Folge haben. Somit kann bei Verwendung von SCF eine partielle Fehlerkompensation auftreten.

Durch Weiterentwicklungen ausgehend vom HF-Verfahren wird versucht, den Fehler in der Elektronenkorrelation zu kompensieren.

1.2.1.2 Weiterentwicklungen: CI, MRCI, MCSCF, CASSCF

Einen Ansatz zur Behandlung der im HF-Verfahren vernachlässigten Elektronenkorrelation stellt das CI-Verfahren (*configuration interaction*) dar. Durch Lösung der Fock-Gleichungen wird ein Satz von besetzten und virtuellen Spinorbitalen erhalten. Die CI-Wellenfunktion wird nun als Linearkombination von Slater-Determinanten³ unterschiedlicher Besetzungen dieser Spinorbitale angesetzt, gewichtet durch die Variationsparameter c_i :

$$|\Psi_{CI}\rangle = \sum_i |\Psi_i\rangle \quad (1.27)$$

$$= c_0 |\Psi_0\rangle + \left(\frac{1}{1!}\right)^2 \sum_a \sum_r c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \left(\frac{1}{2!}\right)^2 \sum_{a,b} \sum_{r,s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots \quad (1.28)$$

$|\Psi_0\rangle$ ist hier die HF-Grundzustands-Wellenfunktion, in der in einem n -Elektronen-System die n energetisch tiefsten Spinorbitale besetzt sind, $|\Psi_a^r\rangle$ stellt eine Wellenfunktion dar, in der ein Elektron aus dem im Grundzustand besetzten Spinorbital χ_a entfernt und in das zuvor unbesetzte Spinorbital χ_r transferiert wurde (sog. Einfachanregung), $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$ leitet sich analog durch Besetzung der Orbitale χ_r, χ_s anstelle der Orbitale χ_a, χ_b ab (sog. Doppelanregung), usw. Mit der CI-Wellenfunktion erfolgt eine variationelle Lösung der Schrödingergleichung. In der Praxis ist man natürlich auf eine

³Um genau zu sein, werden hier nicht einzelne Slater-Determinanten verwendet, sondern bestimmte Linearkombinationen von Slater-Determinanten, die als CSFs (*configuration state functions*) bezeichnet werden. Eine kurze Erklärung der CSFs ist erst nach Einführung des Spins möglich und erfolgt in Kapitel 6.1.

endliche Expansion der Wellenfunktion in $|\Psi_i\rangle$ und einen endlichen Satz von Spinorbitalen $\{\chi_j\}$ beschränkt.

Häufige Verwendung findet das sogenannte Singles-Doubles-CI (*SDCI*): Nach Wahl des Satzes der Spinorbitale werden für die nachfolgende CI-Rechnung diejenigen Konfigurationen verwendet, die sich durch Einfach- und Doppelanregungen aus dem Grundzustand, der auch als Referenzzustand bezeichnet wird, heraus ergeben. Der Beitrag höherer Anregungen zur Wellenfunktion wird somit vernachlässigt. Diese Limitierung auf Einfach- und Doppelanregungen ist besonders dann problematisch, wenn die Berechnung höher angeregter Zustände intendiert wird.

Das sogenannte MRCI-Verfahren (*multireference-CI*) bietet eine Alternative: Im Sinne des CI-Verfahrens wird die Wellenfunktion als Linearkombination unterschiedlicher Anregungen angesetzt und die Energie für diese Linearkombination variationell berechnet. Als Spezialfall des CI-Verfahrens bildet jetzt allerdings, im Gegensatz z. B. zum SDCI, welches auch als *singlereference*-Verfahren bezeichnet wird, ein Satz von Wellenfunktionen verschiedener Anregung den Ausgangspunkt für die Erzeugung weiterer Konfigurationen durch Anregung der Elektronen. Man arbeitet im MRCI also mit mehreren Referenzfunktionen, deren Gesamtheit als Referenzraum bezeichnet wird. Hierdurch ist die Berechnung der Energien angeregter Zustände in zum Grundzustand annähernd vergleichbarer Qualität möglich.

Eine Beschränkung der Größe der Rechnung ist zum einen durch Beschränkung des Grads der Anregung, zum anderen durch die sog. Konfigurationsselektion möglich: Ausgehend von den Konfigurationen des Referenzraums wird zuerst durch n -fache Anregung aus den Referenzzuständen die Menge der möglichen Funktionen für die nachfolgende CI-Rechnung, der sog. CI-Raum, generiert. Eine Einschränkung der Größe des CI-Raums erfolgt durch störungstheoretische Abschätzung des Beitrags der einzelnen Konfigurationen zur jeweiligen Wurzel, d. h. zum jeweiligen elektronischen Zustand. Abhängig von dem für die Größe dieses Beitrags gewählten Selektionsschwellenwert wird die betrachtete Konfiguration aus dem Raum entfernt oder in der CI-Rechnung berücksichtigt. Im Anschluß an die Rechnung kann der Beitrag der vernachlässigten Konfigurationen störungstheoretisch ermittelt und zur berechneten MRCI-Energie addiert werden. Somit läßt sich die Größe des Beitrags dieser Korrektur als Indiz der Güte der Berechnungen ansehen, da sie näherungsweise die Differenz der berechneten CI-Energie zu einer Full-CI-Rechnung (*FCI*), die sich durch Berücksichtigung aller Anregung innerhalb des gewählten Raums der Molekülorbitale auszeichnet, angibt.

Der Ansatz der Wellenfunktion basierend auf den HF-Spinorbitalen ist unter anderem kritisch, wenn der Grundzustand nur unzureichend durch eine einzige Konfiguration beschrieben wird. Dies kann z. B. der Fall sein, wenn elektronische Zustände gleicher Symmetrie nahe beieinander liegen, so daß eine Methode benötigt wird, die der statischen Korrelation Rechnung trägt. In diesem Falle kann das MCSCF-Verfahren (*multiconfiguration-SCF*) Anwendung finden: Die Grundzustands-Wellenfunktion wird im Sinne einer CI-Wellenfunktion als Linearkombination von zumeist einigen wenigen Slater-Determinanten angesetzt. Im Unterschied zur CI-Wellenfunktion erfolgt nun eine Variation sowohl der Expansionskoeffizienten c_i als auch der in den Wellenfunktionen auftretenden Spinorbitale selbst hinsichtlich einer Minimierung der Energie. Dadurch enthält bereits die Grundzustands-Wellenfunktion $|\Psi_0\rangle$ Beiträge höherer Anregungen.

Einen Spezialfall des MCSCF-Verfahrens stellt das CASSCF (*complete active space-SCF*) dar, in dem, zumeist basierend auf einer vorangehenden HF-Rechnung und den hierbei erhaltenen Spinorbitalen, ein Satz von aktiven Orbitalen definiert wird, der sich im Regelfall aus hohen besetzten und tiefliegenden unbesetzten Spinorbitalen zusammensetzt. Die für die CASSCF-Rechnung verwendeten Konfigurationen leiten sich durch die möglichen Verteilungen der Elektronen des aktiven Raumes auf die aktiven Orbitale selbst ab.

1.2.2 Störungstheorie: Ausführungen zur Entartung

In der Störungstheorie wird, wie bereits in Kapitel 1.2 ausgeführt, der Hamilton-Operators \hat{H} als Summe eines ungestörten Operators \hat{H}^0 und eines Störterms \hat{V} formuliert und sowohl die Energie E_i des elektronischen Zustandes i als auch die Wellenfunktion $|\Psi_i\rangle$ als Expansion in einem Störparameter λ angesetzt. Im Falle nicht-entarteter Zustände i werden durch Einsetzen in die Schrödingergleichung $\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda\hat{V}$ nach Umformung Energie und Wellenfunktion erhalten als:

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \quad (1.29)$$

$$= E_i^{(0)} + \lambda \hat{V}_{ii} - \lambda^2 \sum_{k \neq i} \frac{|\hat{V}_{ki}|^2}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}} + \dots, \quad (1.30)$$

$$|\Psi_i\rangle = |\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots \quad (1.31)$$

$$= |\Psi_i^{(0)}\rangle - \lambda \sum_{k \neq i} |\Psi_k^{(0)}\rangle \frac{\hat{V}_{ki}}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}} + \lambda^2 \left(\sum_{k \neq i} \sum_{l \neq i} \frac{|\Psi_k^{(0)}\rangle \hat{V}_{kl} \hat{V}_{li}}{(E_k^{(0)} - E_i^{(0)})(E_l^{(0)} - E_i^{(0)})} - \sum_{k \neq i} \frac{|\Psi_k^{(0)}\rangle \hat{V}_{ki} \hat{V}_{ii}}{(E_k^{(0)} - E_i^{(0)})^2} \right) + \dots, \quad (1.32)$$

$$\begin{aligned} \text{mit den Matrixelementen } \hat{V}_{st} &= \langle \Psi_s^{(0)} | \hat{V} | \Psi_t^{(0)} \rangle \\ &= \int d\mathbf{x} \Psi_s^{*(0)}(\mathbf{x}) \hat{V} \Psi_t^{(0)}(\mathbf{x}). \end{aligned}$$

Für den Fall entarteter Zustände erkennt man, daß obige Gleichungen keine Lösung darstellen können, da sie eine Summation über Zustände gleicher Energie beinhalten würden, so daß, bedingt durch den Energieausdruck im Nenner, Singularitäten auftreten.

In der entarteten Störungstheorie wird ebenfalls ein Ansatz von Energie und Wellenfunktion als Entwicklung in λ gewählt, allerdings wird hier eine Trennung des entarteten vom nicht-entarteten Raum durch Einführung von entsprechenden Projektionsoperatoren durchgeführt. Für nähere Ausführungen sei auf [5] verwiesen.

Als Ergebnis soll festgehalten werden, daß bei Vorliegen entarteter Zustände die Störenergie erster Ordnung $E_l^{(1)}$ des gestörten Zustandes $|\Psi_l\rangle$ durch Diagonalisierung des Störoperators \hat{V} im Raum der entarteten Zustände erhalten wird. Es erfolgt also die Aufstellung einer Matrix, deren Einträge Matrixelemente des Störoperators \hat{V} in der Basis der

entarteten Funktionen $|\Phi_m^{(0)}\rangle$ sind:

$$\begin{pmatrix} \langle \Phi_1^{(0)} | \hat{V} | \Phi_1^{(0)} \rangle & \langle \Phi_1^{(0)} | \hat{V} | \Phi_2^{(0)} \rangle & \dots \\ \langle \Phi_2^{(0)} | \hat{V} | \Phi_1^{(0)} \rangle & \langle \Phi_2^{(0)} | \hat{V} | \Phi_2^{(0)} \rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = E_i^{(1)} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (1.33)$$

Durch Lösung des Matrix-Eigenwertproblems werden die Störenergien erster Ordnung als Eigenwerte, die korrekten Störzustände nullter Ordnung $|\Psi_i^{(0)}\rangle$ als Eigenkets in Form einer Linearkombination der entarteten Zustände $|\Phi_m^{(0)}\rangle$ erhalten:

$$|\Psi_i^{(0)}\rangle = c_1 |\Phi_1^{(0)}\rangle + c_2 |\Phi_2^{(0)}\rangle + \dots \quad (1.34)$$

Sind die Eigenkets $|\Psi_i^{(0)}\rangle$ bereits bekannt, so kann die Störenergie $E_i^{(1)}$ des Zustandes $|\Psi_i^{(0)}\rangle$ direkt als Erwartungswert über den Störoperator berechnet werden:

$$E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle. \quad (1.35)$$

Auch im Falle nahezu entarteter Zustände tritt die Problematik der Annäherung an Singularitäten auf, so daß bezüglich der quasi entarteten Zustände eine Vorgehensweise analog entarteter Störungstheorie angebracht ist. Die Durchführung einer Diagonalisierung des Störoperators in der Basis von energetisch nahe liegenden Zuständen wird als quasi-entartete Störungstheorie (*QDPT*) bezeichnet.

Kapitel 2

Relativistische Quantenchemie

2.1 Ausgangspunkt: Die Dirac-Gleichung

¹ Wenngleich mit der Einführung der Schrödingergleichung vielen experimentellen Beobachtungen, die bis dato keine Beschreibung fanden, Rechnung getragen wurde, so waren dennoch die Grenzen dieser Gleichung offensichtlich: Zum einen stand sie im Widerspruch zu einer weiteren Errungenschaft Einsteins, der Relativitätstheorie. Nach der Speziellen Relativitätstheorie bilden Ort und Zeit die Basis des vierdimensionalen Raumes. Physikalische Gesetze sollten unabhängig vom gewählten Inertialsystem sein, was sich darin ausdrückt, daß Transformationen dieser Basis, also Transformationen von Raum und Zeit untereinander, keine Auswirkung auf die Gültigkeit dieser Gesetze haben. Man bezeichnet diese Transformationen auch als Lorentz-Transformationen und fordert die Lorentz-Invarianz physikalischer Gleichungen. In der Schrödingergleichung taucht der Raum in der zweiten, die Zeit jedoch in der ersten Ableitung auf, die Schrödingergleichung ist also nicht symmetrisch bezüglich Raum und Zeit und kann deshalb nicht Lorentz-invariant sein. Zum anderen fand sich kein Ursprung für die von W. Pauli postulierte vierte Quantenzahl des Elektrons, nämlich den Spin.

Es galt somit, eine relativistische Beschreibung des Elektrons, die in der Lage ist, den Spin als intrinsische Eigenschaft zu beschreiben, zu finden.

Ein erster Ansatz für eine Gleichung, die Relativistik und Quantenmechanik verband, ging vom relativistischen, nicht-quantenmechanischen Ausdruck der Energie eines Teilchens der Masse m und der Ladung q unter Wirkung der elektromagnetischen Potentiale \mathbf{A} und ϕ aus²:

$$E = c(m^2 c^2 + \pi^2)^{\frac{1}{2}} + q\phi, \quad (2.1)$$

mit dem mechanischen Moment $\boldsymbol{\pi} = \mathbf{p} - q\mathbf{A}$ mit dem Impuls \mathbf{p} .

Der Ansatz bestand darin, nach Umformung der Gleichung die Quantenmechanik einzuführen durch Substitution der Energie E und des Impulses \mathbf{p} , die in der klassischen Mechanik multiplikative Größen darstellen, durch ihr quantenmechanisches Pendant

¹Die Ausführungen des Kapitels der Relativistischen Quantenchemie sind eng an [8] angelehnt.

²In diesem Kapitel finden SI-Einheiten Verwendung, da ein Teil der Gleichungen nicht quantenmechanischer Natur ist und üblicherweise in SI-Einheiten formuliert wird.

als Operatoren:

$$\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad (2.2)$$

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \hat{\nabla}. \quad (2.3)$$

Dies führte auf die Klein-Gordon-Gleichung:

$$(\hat{E} + e\phi)^2 = c^2(m^2c^2 + \hat{\pi}^2), \quad (2.4)$$

mit der Ladung $-e$ und der Masse m des Elektrons.

Es zeigte sich, daß dieser Ansatz ebenfalls keine gültige Beschreibung des Elektrons darstellt, da auch die Klein-Gordon-Gleichung nicht in der Lage ist, dem Spin des Elektrons Rechnung zu tragen.

Ausgehend von der Überlegung, daß notwendige Bedingung für die Lorentz-Invarianz einer relativistischen Gleichung eine symmetrische Berücksichtigung von Raum und Zeit ist, zum anderen Lösungen dieser Gleichung ebenfalls Lösungen der Klein-Gordon-Gleichung, die schließlich eng mit dem klassischen Ausdruck verknüpft ist, sein sollten, postulierte P. A. M. Dirac 1928 eine relativistische quantenmechanische Gleichung des Elektrons. Die sogenannte Dirac-Gleichung ist gültig für ein einzelnes Elektron im elektromagnetischen Potential ϕ , \mathbf{A} :

$$\left[\hat{p}_0 + \frac{e}{c}\phi - \hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}} - \hat{\beta} mc \right] \Psi = 0, \quad (2.5)$$

mit $\hat{p}_0 = \frac{\hat{E}}{c}$.

Die Dirac-Operatoren $\hat{\boldsymbol{\alpha}}$ und $\hat{\beta} = \hat{\alpha}_0$ erfüllen die Antikommutatorbeziehungen $\{\hat{\alpha}_i, \hat{\alpha}_j\} = \hat{\alpha}_i\hat{\alpha}_j + \hat{\alpha}_j\hat{\alpha}_i = 2\delta_{ij}$ mit $i, j = 0, x, y, z$ und dem Kronecker-Delta δ_{ij} , welches definiert ist über:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{für } i = j \\ 0 & \text{für } i \neq j \end{cases}. \quad (2.6)$$

Die Dirac-Operatoren schreiben sich in der Standard-Darstellung als:

$$\hat{\beta} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (2.7)$$

$$\hat{\boldsymbol{\alpha}} = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\boldsymbol{\sigma}} \\ \hat{\boldsymbol{\sigma}} & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.8)$$

mit den Pauli-Matrizen $\hat{\sigma}_i$ ($i = x, y, z$) als Komponenten des Vektors $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$:

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.9)$$

Bei Reduktion der Dirac-Gleichung auf den nichtrelativistischen Fall erhält man die bereits bekannte Schrödingergleichung eines Elektrons im elektromagnetischen Potential, jedoch erweitert um einen Term, der als zusätzliche potentielle Energie aufgrund

der Wechselwirkung eines intrinsischen Drehmomentes mit dem äußeren Magnetfeld interpretiert werden kann:

$$\hat{H}_{\text{nichtrel. Limit}} = -e\phi + \frac{\hat{\pi}^2}{2m} + \frac{e\hbar}{2m}\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{B} = \hat{H}_{SG} + \frac{e\hbar}{2m}\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{B}. \quad (2.10)$$

Das damit assoziierte magnetische Moment des Elektrons $\boldsymbol{\mu}_s$ ist:

$$\boldsymbol{\mu}_s = -\frac{e\hbar}{2m}\boldsymbol{\sigma} = -2\mu_B\mathbf{s}, \quad (2.11)$$

mit dem Bohrschen Magneton $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ und dem intrinsischen Drehimpuls des Elektrons $\hbar\mathbf{s} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}$. Die Dirac-Gleichung ist also tatsächlich in der Lage, in Übereinstimmung mit Experimenten eine gültige Beschreibung des Elektrons zu liefern.

Durch den konkreten Ausdruck der Dirac-Operatoren in Form von 4×4 -Matrizen läßt sich bereits erkennen, daß die Dirac-Gleichung in Matrixform ebenfalls als 4×4 -Matrix dargestellt werden muß, die notwendigerweise auf eine vierkomponentige Wellenfunktion wirkt:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix}. \quad (2.12)$$

Nach dem Paulischen Elektronenbild wäre eine zweikomponentige Funktion zu erwarten gewesen, entsprechend den beiden möglichen elektronischen Zuständen mit α - und β -Spin. Die zwei zusätzlichen Komponenten lassen sich Lösungen negativer Energie zuordnen, die einem Teilchen der Masse des Elektrons, jedoch der Ladung $+e$, also einem Positron, entsprechen. Die Lösungen positiver Energie Ψ_1, Ψ_2 sind mit den Lösungen negativer Energie Ψ_3, Ψ_4 durch den Dirac-Operator gekoppelt.

Üblicherweise ist man lediglich an den Lösungen positiver Energie interessiert, so daß es von Vorteil wäre, den Rechenaufwand in der Lösung der Dirac-Gleichung durch Reduktion auf eine zweikomponentige Form zu minimieren.

Ein mögliches Prinzip der Entkopplung von Lösungen positiver und negativer Energie beruht auf einer Einteilung der Terme der Dirac-Gleichung in sogenannte gerade und ungerade Operatoren \mathcal{E} bzw. \mathcal{O} . Gerade Operatoren \mathcal{E} zeichnen sich dadurch aus, daß sie Lösungen positiver und negativer Energie nicht miteinander koppeln, während ungerade Operatoren \mathcal{O} Ursache von Kopplungstermen zwischen Ψ_1, Ψ_2 auf der einen und Ψ_3, Ψ_4 auf der anderen Seite sind. Der Dirac-Hamilton-Operator kann nun in einer Reihenentwicklung expandiert werden; der Beitrag der einzelnen Terme zur Energie wird über ihre Ordnung in der Expansionsgröße abgeschätzt. Praktisch wird die Reihenentwicklung durch eine sukzessive Transformation des Hamilton-Operators erhalten, wobei durch jede Transformation ungerade Terme niedrigerer Ordnung durch gerade Terme niedrigerer Ordnung sowie ungeraden Terme höherer Ordnung ersetzt werden. Bezeichnet man allgemein die Expansionsgröße als k und die Ordnung der Terme in k als n bzw. m , so erhält man also durch Transformation:

$$\mathcal{O}(k^n) \rightarrow \mathcal{E}(k^n) + \mathcal{O}(k^{m>n}). \quad (2.13)$$

Durch Vernachlässigung der ungeraden Terme niedrigerer Ordnung erhält man einen genäherten Hamilton-Operator, dessen Genauigkeit sich aus der höchsten Ordnung n , in der die geraden Terme noch Berücksichtigung finden, bestimmt. Mit steigender Anzahl an durchgeführten Transformationen wächst die Genauigkeit des Hamilton-Operators, jedoch nimmt auch die Komplexität der Umformungen zu.

Die hier skizzierte Transformation der Dirac-Gleichung zu einer zweikomponentigen Gleichung, die ein einzelnes Elektron im elektromagnetischen Potential beschreibt, wird als Foldy-Wouthuysen-Transformation bezeichnet. Als Expansionsparameter der Foldy-Wouthuysen-Transformation hat sich die Wahl der Feinstrukturkonstante α als sinnvoll erwiesen:

$$\alpha = \frac{e^2 \mu_0 c}{2\hbar}, \quad (2.14)$$

mit der Permeabilitätskonstante des Vakuums μ_0 .

Die Feinstrukturkonstante α bietet den Vorteil der Dimensionslosigkeit und somit der Unabhängigkeit vom gewählten Maßsystem; die einzelnen Terme sowohl des Dirac- als auch des transformierten Hamilton-Operators lassen sich durch $mc^2 \alpha^n$ über die Ordnung n in α klassifizieren ($O(mc^2 \alpha^n)$). Nach sukzessiver Durchführung von drei Foldy-Wouthuysen-Transformationen wird der genäherte relativistische Hamilton-Operator eines Elektrons im elektromagnetischen Potential für Zustände positiver Energie erhalten, der zur Ordnung von $mc^2 \alpha^5$ Gültigkeit hat:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= mc^2 - e\phi + \frac{\hat{\pi}^2}{2m} & (a) \\ &+ \frac{e\hbar}{m} (\hat{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{B}) & (b) \\ &- \frac{e\hbar}{4m^2 c^2} \hat{\mathbf{s}} \cdot (\hat{\boldsymbol{\pi}} \times \mathbf{E} - \mathbf{E} \times \hat{\boldsymbol{\pi}}) & (c) \\ &- \frac{\hat{\pi}^4}{8m^3 c^2} - \frac{e\hbar}{2m^3 c^2} (\hat{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{B}) \hat{\pi}^2 & (d) \\ &+ \frac{e\hbar^2}{8m^2 c^2} (\hat{\boldsymbol{\nabla}} \cdot \mathbf{E}) & (e) \\ &+ O(mc^2 \alpha^6). \end{aligned} \quad (2.15)$$

Die einzelnen Terme lassen sich interpretieren als:

- (a) Erster Term ist Ausdruck der Ruheenergie eines Elektrons, der zweite beschreibt die Energie eines Elektrons in einem elektrischen Potential ϕ , der dritte seine kinetische Energie,
- (b) Zeeman-Term, der die Energie eines Elektrons resultierend aus der Wechselwirkung des mit dem Spin assoziierten magnetischen Momentes $\boldsymbol{\mu}_s$ mit einem äußeren Magnetfeld beschreibt,
- (c) Wechselwirkung eines bewegten Elektrons mit einem äußeren elektrischen Feld: Nach der Speziellen Relativitätstheorie wirkt auf eine bezüglich eines äußeren

elektrischen Feldes bewegte Ladung in seinem eigenen Ruhesystem ein Magnetfeld, welches in diesem Fall mit dem intrinsischen magnetischen Moment $\boldsymbol{\mu}_s$ des Elektrons in Wechselwirkung treten kann³,

- (d) Relativistische Korrekturen zur kinetischen Energie und zum Zeeman-Term,
- (e) Darwin-Term (entbehrt eines klassischen Analogons).

Eine vollständige Entkopplung der Lösungen positiver und negativer Energie ist, bis auf Spezialfälle wie den des freien Elektrons, nicht möglich, so daß der transformierte Hamilton-Operator stets nur näherungsweise korrekt ist.

In der Praxis hat sich zur Beschreibung von Mehrelektronen-Systemen, die approximativ relativistische Effekte berücksichtigen, die Verwendung von zwei verschiedenen Operatoren durchgesetzt. Bei dem ersten Operator handelt es sich um den sogenannten Breit-Pauli-Operator \hat{H}_{BP} , auf den im folgenden Kapitel eingegangen wird, da dies derjenige Operator ist, der in der vorliegenden Arbeit Verwendung findet. Der zweite Operator ist der no-pair-Hamilton-Operator \hat{H}_{np} . Für eine ausführliche Beschreibung dieses Operators sei auf [9] verwiesen.

2.1.1 Der Breit-Pauli-Operator

Im Folgenden soll die Ableitung des Breit-Pauli-Operators angedeutet sowie eine Interpretation der einzelnen Terme gegeben werden. Der hier dargestellte Weg ist jedoch nur eine von mehreren Möglichkeiten, den Ausdruck des Breit-Pauli-Hamilton-Operators zu erhalten. So wurde der Breit-Pauli-Operator z. B. bereits vor der Postulierung der Dirac-Gleichung 1927 durch Pauli eingeführt [12]; eine weitere Möglichkeit der Herleitung sowohl von Breit-Pauli-, als auch von no-pair-Hamilton-Operator geht direkt von der Quantenelektrodynamik (QED) aus [13]. Die Quantenelektrodynamik formuliert eine genauere Beschreibung der Wechselwirkungen in Systemen geladener Teilchen, da sie zusätzlich die Quantisierung elektromagnetischer Potentiale berücksichtigt.

Ausgehend vom zweikomponentigen, näherungsweise relativistischen Hamilton-Operator eines Elektrons (Gl. 2.15) läßt sich prinzipiell ein zweites Elektron einführen, indem als Ursache der aufgeführten elektromagnetischen Potentiale ein Elektron 2 der Ladung $-e_2$ mit dem Impuls \mathbf{p}_2 angenommen wird. Die durch die Gegenwart dieses Elektrons bedingten Potentiale ϕ_1 , \mathbf{A}_1 am Ort von Elektron 1 müssen nun durch ihre relativistischen Ausdrücke substituiert werden, die sich aus der Betrachtung der Wechselwirkungen zweier bewegter Ladungen ergeben. Hierdurch werden Terme eingeführt, die eine Abhängigkeit vom Abstand \mathbf{r}_{12} der beiden Ladungen voneinander zeigen. Weiterhin muß berücksichtigt werden, daß elektromagnetische Potentiale nicht nur durch die Ladung des Elektrons verursacht werden, sondern ebenfalls durch das mit seinem Spin assoziierte magnetische Moment. Hieraus resultieren weitere Terme, die nun eine Abhängigkeit vom Spindrehimpuls zeigen.

Neben der Tatsache, daß die relativistischen Ausdrücke der elektromagnetischen Potentiale eines Systems von zwei miteinander wechselwirkenden bewegten Ladungen

³Dieser Term ist alleinige Ursache der sog. Spin-Bahn-Kopplung, auf die explizit in Kapitel 2.2 eingegangen wird.

nur näherungsweise ermittelt werden können, ist die Herleitung eines Zwei-Elektronen-Hamilton-Operators mittels dieses Vorgehens mit Inkonsistenzen verbunden. Die endgültige Form des Operators läßt sich nur durch Vergleich mit Ausdrücken, die auf anderem Wege abgeleitet wurden, verifizieren. Der geschilderte Ansatz bietet jedoch den Vorteil, daß sich die auftretenden Terme der Interpretation bezüglich ihrer physikalischen Ursache erschließen.

Der zweikomponentige Hamilton-Operator eines Systems von zwei bewegten Elektronen in den externen elektromagnetischen Potentialen ϕ_i , \mathbf{A}_i bzw. den externen Feldern \mathbf{E}_i , \mathbf{B}_i an der Position von Elektron i ergibt sich nach Durchführung der Ableitung zu:

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \sum_{i=1,2} \left[m_i c^2 - e_i \phi_i + \frac{\hat{\pi}_i^2}{2m_i} + \frac{e_i \hbar}{m_i} (\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \mathbf{B}_i) \right. \\
&\quad - \frac{e_i \hbar}{4m_i^2 c^2} \hat{\mathbf{s}}_i \cdot (\hat{\boldsymbol{\pi}}_i \times \mathbf{E}_i - \mathbf{E}_i \times \hat{\boldsymbol{\pi}}_i) - \frac{\hat{\pi}_i^4}{8m_i^3 c^2} \\
&\quad \left. - \frac{e_i \hbar}{2m_i^3 c^2} (\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \mathbf{B}_i) \hat{\pi}_i^2 + \frac{e_i \hbar^2}{8m_i^2 c^2} (\hat{\nabla} \cdot \mathbf{E}_i) \right] \quad (a) \\
&\quad + \frac{e_1 e_2}{4\pi \epsilon_0 r_{12}} \quad (b) \\
&\quad - \frac{e_1 e_2 \hbar}{8\pi \epsilon_0 m_1 m_2 c^2} \left[\frac{\hat{\boldsymbol{\pi}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}}_2}{r_{12}} + (\hat{\boldsymbol{\pi}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12}) \frac{1}{r_{12}^3} (\hat{\mathbf{r}}_{12} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}}_2) \right] \quad (c) \\
&\quad - \frac{e_1 e_2 \hbar}{8\pi \epsilon_0 c^2 r_{12}^3} \left[\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \frac{(\hat{\mathbf{r}}_{12} \times \hat{\boldsymbol{\pi}}_1)}{m_1^2} - \hat{\mathbf{s}}_2 \cdot \frac{(\hat{\mathbf{r}}_{12} \times \hat{\boldsymbol{\pi}}_2)}{m_2^2} \right] \quad (d) \\
&\quad + \frac{e_1 e_2 \hbar}{4\pi \epsilon_0 m_1 m_2 c^2 r_{12}^3} [\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot (\hat{\mathbf{r}}_{12} \times \hat{\boldsymbol{\pi}}_2) - \hat{\mathbf{s}}_2 \cdot (\hat{\mathbf{r}}_{12} \times \hat{\boldsymbol{\pi}}_1)] \quad (e) \\
&\quad + \frac{e_1 e_2 \hbar^2}{4\pi \epsilon_0 m_1 m_2 c^2} \left[\frac{\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2}{r_{12}^3} - 3(\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12}) \frac{1}{r_{12}^5} (\hat{\mathbf{r}}_{12} \cdot \hat{\mathbf{s}}_2) - \frac{8\pi}{3} \delta(\mathbf{r}_{12}) (\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2) \right] \quad (f) \\
&\quad - \frac{e_1 e_2 \hbar^2}{8\epsilon_0 c^2} \delta(\mathbf{r}_{12}) \left(\frac{1}{m_1^2} + \frac{1}{m_2^2} \right) \quad (g) \\
&\quad + O(m c^2 \alpha^5).
\end{aligned} \tag{2.16}$$

Elektromagnetische Potentiale und Felder, deren Ursache die Elektronen selbst sind, wurden bereits durch die konkreten, für die Wechselwirkung von zwei bewegten Elektronen gültigen, Ausdrücke ersetzt.

Die Summe (a) beinhaltet Beiträge, die lediglich eine Abhängigkeit von einer Elektronenkoordinate zeigen und entspricht dem genäherten relativistischen Hamilton-Operator eines einzelnen Elektrons (Gl. 2.15), summiert über Elektron 1 und 2, während die Terme (b) - (f) aus Elektron-Elektron-Wechselwirkungen resultieren. Ihre Ursachen lassen sich interpretieren als:

- (b) Klassischer Ausdruck der Coulomb-Wechselwirkung,

- (c) Bahn-Bahn-Wechselwirkung: Die Bahnbewegung eines Elektrons ist Ursache eines Magnetfeldes, welches auf eine bewegte Ladung, namentlich das zweite Elektron, wirkt, und umgekehrt,
- (d) Spin-Same-Orbit-Term: Mit dem Spin eines Elektrons assoziiert ist ein magnetisches Moment μ_s . Wie bereits erwähnt, wirkt auf eine bewegte Ladung in einem elektrischen Feld in ihrem eigenen Referenzsystem ein Magnetfeld. Im vorliegenden Term ist das zweite Elektron Ursache eines elektrischen Feldes, so daß das, bedingt durch seine eigene Bahnbewegung, vom ersten Elektron gespürte Magnetfeld mit seinem eigenen magnetischen Moment μ_s wechselwirkt. Diese Art der Wechselwirkung wird auch als Kopplung von Spin- und Bahndrehimpuls eines Elektrons bezeichnet,
- (e) Spin-Other-Orbit-Term: Dieser Term läßt sich zusammengesetzt denken aus einem Beitrag, der den Spin eines Elektrons als Ursache eines Magnetfeldes ansieht und die Wirkung dieses Feldes auf eine bewegte Ladung (Elektron 2) beschreibt, sowie einem Beitrag, der die Bahnbewegung eines Elektrons als Ursache eines Magnetfeldes ansieht und die Wirkung auf den Spin des zweiten Elektrons beschreibt. Insgesamt resultiert eine Kopplung von Bahndrehimpuls des einen mit Spindrehimpuls des anderen Elektrons,
- (f) Spin-Spin-Wechselwirkung: Die ersten beiden Terme beschreiben die klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die analog zur Bahn-Bahn-Wechselwirkung als Wirkung des durch den Spindrehimpuls des ersten Elektrons verursachten Magnetfeldes auf das magnetische Spinmoment des zweiten Elektrons angesehen werden kann. Der letzte Term wird als Fermi-Kontakt-Wechselwirkung bezeichnet und berücksichtigt als Folge des Antisymmetrieprinzips die Tatsache, daß keine zwei Elektronen identischen Spins dasselbe Raumelement einnehmen dürfen. In der Gesamtheit bewirkt dieser Ausdruck eine Kopplung der Spins zweier Elektronen,
- (g) Darwin-Term.

Es sollte erwähnt werden, daß durch eine alternative Herleitung dieses näherungsweise relativistischen Zwei-Elektronen-Hamilton-Operators über einen vierkomponentigen Zwei-Elektronen-Operator (Breit-Operator) deutlich wird, daß die Einführung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung unter Verwendung von Störungstheorie durchgeführt werden muß. Dies hat zur Folge, daß der Breit-Pauli-Operator selbst nur zur hier gegebenen Ordnung entwickelt werden darf und seine Gültigkeit auf langsame Elektronen beschränkt ist.

Auf dem Weg zum molekularen Analogon obigen Zwei-Elektronen-Hamilton-Operators muß zum einen eine Ausdehnung auf Mehrelektronensysteme, zum anderen die Einführung von Atomkernen in Form von entsprechenden Elektron-Atomkern-Wechselwirkungen durchgeführt werden.

Der Übergang zum Mehrelektronensystem wird durch Summation der Terme (b) bis (f) über alle Elektronen bewerkstelligt, so daß effektiv eine Addition der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen zwischen allen möglichen Paaren von Elektronen erfolgt.

Diese Vorgehensweise vernachlässigt Terme, die die Bewegung dreier (oder mehr) Elektronen koppeln; es läßt sich jedoch aus der QED zeigen, daß bis zu einer Ordnung von $O(mc^2\alpha^4)$ keine solchen Terme auftauchen [10].

Die Einführung von Atomkernen kann durch die Interpretation ihrer Ladung als Ursache des externen Feldes vollzogen werden.

Am Ende dieser Schritte steht der Breit-Pauli-Operator, ein zweikomponentiger Operator, der Gültigkeit für die Beschreibung molekularer Systeme hat. Für eine Betrachtung der einzelnen Terme dieses Operators sei auf [15] verwiesen.

2.2 Der Spin-Bahn-Operator

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf Effekte, die durch Spin-Bahn-Kopplung der Elektronen verursacht werden. Dies beinhaltet sowohl Spin-Same-, als auch Spin-Other-Orbit-Wechselwirkungen, entsprechend den Termen (d) und (e) der Gl. 2.16, wobei erstere in Form von Elektron-Elektron- und Elektron-Kern-Wechselwirkungen auftreten können.

Der zur Beschreibung dieser Wechselwirkungen notwendige Breit-Pauli-Spin-Bahn-Hamilton-Operator in Abwesenheit externer Felder ist somit:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{BP}^{SO} &= \frac{e^2 \hbar^2}{8\pi\epsilon_0 m^2 c^2} \sum_{i,I} \frac{Z_I}{r_{iI}^3} \hat{\mathbf{s}}_i \cdot (\hat{\mathbf{r}}_{iI} \times \hat{\mathbf{p}}_i) \quad (a) \\ &- \frac{e^2 \hbar^2}{8\pi\epsilon_0 m^2 c^2} \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{r_{ij}^3} \hat{\mathbf{s}}_i \cdot (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \times \hat{\mathbf{p}}_i) \quad (b) \\ &+ \frac{e^2 \hbar^2}{4\pi\epsilon_0 m^2 c^2} \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{r_{ij}^3} \hat{\mathbf{s}}_i \cdot (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \times \hat{\mathbf{p}}_j) \quad (c). \end{aligned} \quad (2.17)$$

Die Summation erfolgt über Elektronen i, j und Kerne I .

Term (a) berücksichtigt Spin-Same-Orbit-Wechselwirkungen, die ein Elektron aufgrund seiner Bewegung im elektrischen Feld der Kerne erfährt, Term (b) stellt die Spin-Same-Orbit-Wechselwirkungen aufgrund der Ladung anderer Elektronen dar, Term (c) beschreibt die Spin-Other-Orbit-Wechselwirkungen der Elektronen untereinander.

In der Betrachtung der Spin-Bahn-Kopplung werden Terme, die die Wechselwirkung des Kernspins \mathbf{I} mit den Elektronen berücksichtigen, üblicherweise vernachlässigt, ebenso wie die Spin-Spin-Kopplung, da allgemein angenommen wird, daß die Beiträge dieser Terme von deutlich kleinerer Größenordnung sind als die Spin-Bahn-Kopplung selbst. So wird z. B. für die Vernachlässigung der sog. Hyperfein-Kopplung, die das Analogon zur Spin-Spin-Kopplung für den Fall Kernspin-Elektronenspin darstellt, von Launila und Jonsson [22] von einem mittleren Fehler RMS von 0.022 cm^{-1} im Fit ihrer Rotationszustände für das System AlO berichtet. Dieser Fehler reduziert sich unter Berücksichtigung der Hyperfein-Wechselwirkung auf 0.002 cm^{-1} . In der vorliegenden Arbeit werden Schwingungszustände betrachtet, die Energiedifferenzen von etwa 600 cm^{-1} zeigen, so daß eine Vernachlässigung dieser zusätzlichen Terme im Bereich der Genauigkeit liegt.

In den im Rahmen dieser Studie durchgeführten Berechnungen wurde der Breit-Pauli-Spin-Bahn-Operator unter Berücksichtigung zweier wesentlicher Näherungen verwendet, die eine deutliche Verkürzung der Rechenzeit bewirken: Zum einen wurden die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen durch gemittelte Spin-Bahn-Wechselwirkungen eines Elektrons mit allen anderen Elektronen ersetzt, so daß effektiv ein Ein-Elektronen-Operator resultiert, der als SOMF (*spin-orbit mean-field*) [14] Hamiltonian bezeichnet wird. Zum anderen wurden Integrale zwischen Elektronen, die an verschiedenen Atomkernen zentriert sind, vernachlässigt. Die Rechtfertigung für diese Vorgehensweise liegt in der Abhängigkeit des Spin-Bahn-Operators \hat{H}_{SO} vom Abstand \mathbf{r} zur Potenz von minus drei, so daß ein rapider Abfall der SO-Wechselwirkungen mit wachsendem Abstand vorliegt. Die Verwendung dieser sog. Einzentrennäherung hat eine deutliche Reduktion der Anzahl an zu berechnenden Integralen zur Folge. Für eine nähere Betrachtung der verwendeten Approximationen sei auf [13], S.25-35, verwiesen.

2.2.1 Bemerkungen zur Gauge-Invarianz

Allgemein bezeichnet eine Gauge-Transformation eine Verschiebung des Bezugspunktes einer Größe. Im Beispiel eines Ortsvektors entspricht die Gauge-Transformation einer Verschiebung des Ursprungs des Koordinatensystems, in der Behandlung von elektromagnetischen Potentialen wird als Gauge-Transformation eine Transformation der Art:

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} - \nabla f, \quad (2.18)$$

$$\phi' = \phi + \frac{\partial f}{\partial t} \quad (2.19)$$

bezeichnet, wobei f eine beliebige skalare Funktion von Ort und Zeit sein kann. Elektrisches und magnetisches Feld \mathbf{E} bzw. \mathbf{B} sind unabhängig von der Wahl von f . Es ist offensichtlich, daß eine Verschiebung des Bezugspunktes keinen Effekt auf die Aussage einer physikalischen Gleichung haben darf, und tatsächlich sind sowohl Schrödinger- als auch Dirac- und Breit-Pauli-Gleichung Gauge-invariant bezüglich einer Transformation der elektromagnetischen Potentiale. Werden jedoch atomare oder molekulare Eigenschaften unter Beschränkung auf die Verwendung bestimmter Terme dieser Gleichungen berechnet, ist es möglich, daß daraus eine Gauge-Abhängigkeit resultiert: Wenn bei Durchführung einer Gauge-Transformation eine Auslöschung von Beiträgen, die aus Transformation verschiedener Terme resultieren, erfolgt, und nur ein Teil dieser Terme in der Berechnung Berücksichtigung findet, ist offensichtlich, daß keine Invarianz bezüglich der Transformation mehr vorliegen kann. Dieser Punkt wird bei der Behandlung der Berechnung von g -Tensoren aufgegriffen.

Kapitel 3

Zweiatomige Moleküle

3.1 Grundlagen

3.1.1 Drehimpuls

In der Quantenmechanik wird allgemein der Operator $\hat{\mathbf{J}}$ des Drehimpulses \mathbf{J} über die Kommutatorbeziehungen seiner Komponenten definiert:

$$\left[\hat{J}_i, \hat{J}_j \right] = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{J}_k, \quad (3.1)$$

für Rotationen um die Achsen i, j, k mit dem Levi-Civita-Symbol ϵ_{ijk} mit:

$$\begin{aligned} \epsilon_{123} = \epsilon_{231} = \epsilon_{312} &= 1, \\ \epsilon_{132} = \epsilon_{213} = \epsilon_{321} &= -1, \\ \text{alle weiteren } \epsilon_{ijk} &= 0. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Der Operator des Betragsquadrats des Drehimpulses $\hat{J}^2 = \hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{J}}$ ist gegeben durch:

$$\hat{J}^2 \equiv \hat{J}_x \hat{J}_x + \hat{J}_y \hat{J}_y + \hat{J}_z \hat{J}_z, \quad (3.3)$$

so daß:

$$\left[\hat{J}^2, \hat{J}_k \right] = 0, \quad k = 1, 2, 3. \quad (3.4)$$

Es kann gezeigt werden, daß für miteinander kommutierende Operatoren gemeinsame Eigenzustände gewählt werden können [5]. Nun kommutiert zwar \hat{J}^2 mit jeder der Komponenten \hat{J}_k , jedoch kommutieren diese Komponenten nicht untereinander. Somit ist es lediglich möglich, Zustände zu wählen, die Eigenfunktionen von \hat{J}^2 sowie einer seiner Komponenten sind; üblicherweise wird hierbei \hat{J}_z gewählt. Die Eigenfunktionen $|j, m\rangle$ dieser Operatoren werden nun durch ihre Eigenwerte j, m , die auch als Quantenzahlen bezeichnet werden, charakterisiert mit:

$$\hat{J}^2 |j, m\rangle = j(j+1) \hbar^2 |j, m\rangle, \quad (3.5)$$

$$\hat{J}_z |j, m\rangle = m \hbar |j, m\rangle. \quad (3.6)$$

Die Quantenzahl m kann hierbei die Werte $m = -j, -j + 1, \dots, +j - 1, +j$ annehmen. Die Anzahl der Zustände gleicher j -Quantenzahl ist somit gegeben durch $N_j = 2j + 1$, entsprechend der Anzahl möglicher m -Quantenzahlen.

Weiterhin werden die Leiteroperatoren \hat{J}_+ und \hat{J}_- eingeführt mit:

$$\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i \hat{J}_y. \quad (3.7)$$

Die Wirkung der Operatoren \hat{J}_\pm auf Eigenzustände $|j, m\rangle$ von \hat{J}^2 und \hat{J}_z ist nun folgendermaßen gegeben:

$$\hat{J}_\pm |j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \hbar |j, (m \pm 1)\rangle. \quad (3.8)$$

Ein Eigenzustand des Operators \hat{J}_z wird also in einen benachbarten Eigenzustand dieses Operators überführt, der jedoch der gleiche Eigenzustand von \hat{J}^2 ist. Aus dieser Wirkung, zusammen mit der Beschränkung der m -Quantenzahl auf die Werte $-j \leq m \leq +j$, ergibt sich, daß gelten muß:

$$\hat{J}_+ |j, m = +j\rangle = 0, \quad \hat{J}_- |j, m = -j\rangle = 0. \quad (3.9)$$

Wird ein System durch mehr als einen Drehimpuls charakterisiert, so müssen die wirkenden Drehimpulse miteinander gekoppelt werden. Als Beispiele für solche Systeme seien zwei freie Elektronen genannt, von denen jedes einen Spinrehimpuls von $s = 1/2$ aufweist oder der Fall eines atomaren Elektrons, welches sowohl Bahndrehimpuls ℓ als auch Spindrehimpuls \mathbf{s} besitzt. Die Kopplung der Operatoren $\hat{\mathbf{J}}_1, \hat{\mathbf{J}}_2$ zweier Drehimpulse $\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2$ soll im Folgenden skizziert werden: Eine Kopplung von $\hat{\mathbf{J}}_1$ und $\hat{\mathbf{J}}_2$ zum Gesamtdrehimpuls $\hat{\mathbf{J}}$ erfolgt durch vektorielle Addition:

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2. \quad (3.10)$$

Das gekoppelte System läßt sich nun durch die Quantenzahlen m und j beschreiben mit:

$$m = m_1 + m_2, \quad (3.11)$$

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2. \quad (3.12)$$

Aus der Kopplung von j_1 und j_2 resultieren N Zustände mit $N = (2j_1 + 1) \cdot (2j_2 + 1)$, wobei mit jeder j -Quantenzahl wiederum $(2j + 1)$ Zustände unterschiedlicher m -Werte assoziiert sind. Die eindeutige Charakterisierung jedes Zustandes läßt sich durch die Angabe der Quantenzahlen eines Satzes von Operatoren, die miteinander kommutieren, durchführen. Hierfür bieten sich zwei Möglichkeiten:

- Die Zustände des gekoppelten Systems lassen sich als Eigenzustände der Operatoren $\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{1z}$ und \hat{J}_{2z} wählen und können somit durch die Bezeichnung $|j_1 j_2; m_1 m_2\rangle$ eindeutig beschrieben werden.
- Die Zustände des gekoppelten Systems lassen sich als Eigenzustände der Operatoren $\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2$ und \hat{J}_z wählen und werden demzufolge als $|j_1 j_2; jm\rangle$ charakterisiert.

Die Transformation von einer Basis in die andere läßt sich durchführen mittels:

$$|j_1 j_2; j m\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m\rangle, \quad (3.13)$$

wobei die Transformationskoeffizienten $\langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m\rangle$ als Clebsch-Gordan-Koeffizienten bezeichnet werden.

3.1.2 Punktgruppen

Allgemein lassen sich auf ein molekulares System Symmetrieoperationen, z. B. eine Spiegelung σ_{xy} an der xy -Ebene oder eine Drehung C_2 um den Winkel $\pi/2$ entlang einer gewählten Achse, anwenden, die bei entsprechender Symmetrie des Systems eine Überführung äquivalenter Atomkerne ineinander bewirken, das Molekül also durch die Symmetrieoperation auf sich selbst abgebildet wird. Es ist offensichtlich, daß sich bei Durchführung einer solchen Symmetrieoperation SO die physikalische Aussage der Wellenfunktion Ψ des Systems, die durch die Interpretation des Betragsquadrates $|\Psi|^2$ als Wahrscheinlichkeitsdichte gegeben ist, nicht ändern darf. Die prinzipiell komplexe Wellenfunktion Ψ kann somit einen beliebigen Phasenfaktor $e^{\pm i\phi}$ der Phase ϕ aufweisen. Da lediglich die Invarianz von $|\Psi|^2$ gefordert wird, ist durch eine SO die Überführung von $e^{\pm i\phi}\Psi$ in eine Funktion $\Psi' = e^{\pm i\vartheta}\Psi$ beliebiger anderer Phase ϑ möglich.

Ein Molekül kann nun durch die Anzahl und Art der möglichen SO s, die eine Abbildung des Systems auf sich selbst bewirken, als einer sogenannten Punktgruppe zugehörig klassifiziert werden. Die Mitglieder einer bestimmten Punktgruppe besitzen also die gleiche Symmetrie. Die Eigenfunktionen des molekularen Systems (z. B. vibronische und elektronische Zustände) lassen sich aufgrund ihres Verhaltens bezüglich der Anwendung der einzelnen Symmetrieoperationen einer sog. irreduziblen Darstellung (Irrep) Γ dieser Punktgruppe zuordnen. Diese Informationen werden in entsprechenden Charaktertafeln zusammengefaßt, die ebenfalls angeben, nach welchen Darstellungen sich die Komponenten von Polarvektoren, also z. B. Ortsvektoren \mathbf{r} des kartesischen Koordinatensystem, sowie die Komponenten von Axialvektoren, zu denen allgemein die Drehimpulse \mathbf{R} , und somit auch der Drehimpulsoperator $\hat{\mathbf{J}}$, gehören, transformieren. Für eine nähere Betrachtung sei auf [16] verwiesen.

Der Vorteil der Einteilung von Molekülen über ihre Zugehörigkeit zu bestimmten Punktgruppen liegt in der Reduzierung des Rechenaufwandes, da bereits im Vorfeld eine Aussage über verschwindende Integrale möglich ist (s. Kapitel 3.4.1).

Zweiatomige Moleküle gehören im Falle von homoatomaren Systemen der Punktgruppe $D_{\infty h}$, im Falle heteronuklearer Systeme $C_{\infty v}$ an. Mit der Tatsache, daß das Kerngerüst bei einer Rotation des Moleküls entlang seiner Kernverbindungsachse bezüglich jeden beliebigen Winkels invariant ist, ergibt sich, daß eine unendliche Anzahl möglicher Symmetrieoperationen (korrespondierend zur unendlichen Anzahl möglicher Winkel) resultiert. In der Praxis wird die Problematik der unendlichen Anzahl an Symmetrieoperationen durch Verwendung von Punktgruppen niedrigerer Symmetrie vermieden, für homonukleare Moleküle erfolgt eine Betrachtung in der Gruppe D_{2h} , für heteronukleare Moleküle in C_{2v} .

3.2 Atomare und molekulare Zustände

Im Falle atomarer Systeme zeigt die Lösung des verwendeten elektronischen Hamilton-Operators \hat{H} sphärische Symmetrie, so daß der Gesamtdrehimpuls des elektronischen Systems isotrop ist und der diesen Drehimpuls charakterisierende Operator mit dem Hamilton-Operator kommutiert. Eigenzustände des Hamilton-Operators können demzufolge als Eigenzustände dieses Drehimpulsoperators gewählt werden. Für Einelektronen-Atome läßt sich allgemein der Bahndrehimpuls ℓ und der Spindrehimpuls s des Elektrons angeben, die zum Gesamtdrehimpuls $j = \ell + s$ koppeln. Im Falle eines spinunabhängigen Hamilton-Operators kommutiert \hat{s}^2 notwendigerweise mit \hat{H} , so daß dies auch für den Bahndrehimpulsoperator gelten muß und Eigenzustände von \hat{H} auch Eigenzustände von $\hat{\ell}^2$ sind.

Nach den Aussagen zur Kopplung von Drehimpulsen (Kapitel 3.1.1) können Eigenzustände von \hat{j}^2 prinzipiell durch die Quantenzahlen ℓ, s, m_ℓ, m_s oder auch durch die Angabe von ℓ, s, j, m_j charakterisiert werden. Liegt im System mehr als ein Elektron vor, so erfolgt im Falle leichter Elemente zuerst eine Kopplung der Bahndrehimpulse ℓ_i und der Spindrehimpulse s_i der Elektronen i durch vektoriellen Addition:

$$\mathbf{L} = \sum_i \ell_i, \quad \mathbf{S} = \sum_i s_i \quad (3.14)$$

bevor zum Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} gekoppelt wird (Russell-Saunders-Kopplung):

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}. \quad (3.15)$$

Die entsprechenden Quantenzahlen werden nun in Form von Großbuchstaben L, M_L, S, M_S, J, M_J angegeben. Für die Nomenklatur atomarer Zustände hat sich eine Spezifikation der Form $^{(2S+1)}L_J$ durchgesetzt, wobei $2S + 1$ als Multiplizität bezeichnet wird und die Entartung des Zustandes in der M_S -Quantenzahl im Falle von System, die lediglich durch elektrostatische Wechselwirkungen beschrieben werden, angibt.

Im Falle schwerer Elemente wird die sog. jj -Kopplung durchgeführt, für deren Beschreibung auf Ref. [7] verwiesen sei.

Betrachtet man ein zweiatomiges Molekül, so besitzt der entsprechende Hamilton-Operator \hat{H} offensichtlich nicht mehr sphärische Symmetrie, so daß die Eigenzustände dieses Operators nicht mehr Eigenzustände des Operators des Betragsquadrats des Bahndrehimpulses \hat{L}^2 sind und somit keine Charakterisierung der Zustände durch Angabe der Quantenzahl L erfolgen kann. Man sagt dann, daß L keine Erhaltungsgröße darstellt.

Demgegenüber ist im Falle eines spinunabhängigen Hamilton-Operators die Kommutatorbeziehung zwischen dem Operator des Spindrehimpulses \hat{S}^2 und \hat{H} weiterhin erfüllt, so daß M_S zur Charakterisierung von Zuständen angegeben werden kann. Der Gesamtdrehimpulsoperator \hat{J}^2 kommutiert im Sinne der Forderung der Drehimpulserhaltung auch in einem molekularen System mit dem dieses beschreibenden Hamilton-Operator, jedoch muß hier als zusätzlicher Drehimpuls die Rotation berücksichtigt werden, so daß deutlich wird, daß der Drehimpuls $\hat{\ell} + \hat{s}$ des elektronischen Systems nicht mehr notwendigerweise Erhaltungsgröße ist. Bei genauer Betrachtung müßte noch der Kernspin \mathbf{I} als Teil des Gesamtdrehimpulses \mathbf{J} betrachtet werden, in der Kopplung der Drehimpulse des molekularen Systems wird dieser allerdings zumeist vernachlässigt.

Wenngleich ein lineares System keine sphärische Symmetrie mehr zeigt, so ist doch die Symmetrie entlang der Molekülachse weiterhin erhalten. Konventionsgemäß wird das Molekül entlang der z -Achse orientiert, so daß L_z und damit auch der gekoppelte Operator $L_z + S_z$ auch in linearen Molekülen Erhaltungsgrößen darstellen und man weiterhin M_L zur Charakterisierung von Zuständen angeben kann, so daß eine Angabe sowohl der Quantenzahl S als auch M_S zur Beschreibung der Eigenzustände des Systems zulässig ist.

Für die Bezeichnung der Quantenzahlen M_L , M_S wird in linearen Molekülen eine andere Notation unter Verwendung der Symbole Λ , Σ gewählt, deren Relationen gegeben sind durch:

$$\Sigma = M_S, \quad \Lambda = |M_L|. \quad (3.16)$$

Des weiteren hat sich die Verwendung griechischer Buchstaben zur Bezeichnung von Zuständen der Quantenzahl Λ durchgesetzt mit:

Λ	0	1	2	3	4
Buchstabe	Σ	Π	Δ	Φ	Γ

Tabelle 3.1: Bezeichnung des Raumteils der Zustände zweiatomiger Moleküle

Als rechter Superindex wird für Σ -Zustände zusätzlich das Verhalten der Wellenfunktion bezüglich Spiegelung der Elektronenkoordinaten an der xz -Ebene mit + bzw. – angegeben. Die Spinmultiplizität $2S + 1$ wird ebenso wie in atomaren Systemen als linker Superindex spezifiziert, z. B. wird ein $S = 1/2$ -Zustand mit $M_L = 1$ als ${}^2\Pi$ bezeichnet. Im Falle homonuklearer Systeme zeigt das Molekül als weiteres Symmetrieelement ein Inversionszentrum, so daß elektronische Zustände bezüglich ihres Verhaltens unter Inversion als gerade (g) oder ungerade (u) charakterisiert werden können. Beschränkt man sich in der Betrachtung der Systeme auf die Berücksichtigung elektrostatischer Wechselwirkungen, so liegt eine Entartung von zwei in den Zuständen der Quantenzahl $\Lambda \neq 0$ vor, entsprechend den möglichen Werten $\pm\Lambda$, sowie eine Entartung in Σ , die durch die Spinmultiplizität $2S + 1$ gegeben ist.

3.2.1 Folgen der Verwendung von Untergruppen

In Kap. 3.1.2 wurde erwähnt, daß in der Berechnung zweiatomiger Moleküle die Untergruppen D_{2h} bzw. C_{2v} anstelle der Punktgruppen $D_{\infty h}$ bzw. $C_{\infty v}$ Verwendung finden. Zwischen den Irreps der jeweiligen Gruppen bestehen folgende Beziehungen [18]:

Lineares Molekül ¹	D_{2h}	C_{2v}
$\Sigma_{(g)}^+$	A_g	A_1
$\Sigma_{(u)}^+$	B_{1u}	A_1
$\Sigma_{(g)}^-$	B_{1g}	A_2
$\Sigma_{(u)}^-$	A_u	A_2
$\Pi_{(g)}$	$B_{2g} + B_{3g}$	$B_1 + B_2$
$\Pi_{(u)}$	$B_{2u} + B_{3u}$	$B_1 + B_2$
$\Delta_{(g)}$	$A_g + B_{1g}$	$A_1 + A_2$
$\Delta_{(u)}$	$A_u + B_{1u}$	$A_1 + A_2$
$\Phi_{(g)}$	$B_{2g} + B_{3g}$	$B_1 + B_2$
$\Phi_{(u)}$	$B_{2u} + B_{3u}$	$B_1 + B_2$
$\Gamma_{(g)}$	$A_g + B_{1g}$	$A_1 + A_2$
$\Gamma_{(u)}$	$A_u + B_{1u}$	$A_1 + A_2$

Tabelle 3.2: Korrespondenz irreduzibler Darstellungen in $D_{\infty h}$, $C_{\infty v}$ zu D_{2h} , C_{2v}

Bezogen auf Moleküle läßt sich aus dieser Auflistung schließen, daß elektronische Zustände existieren, die bei Betrachtungen in der entsprechenden Untergruppe in Komponenten, die unterschiedlichen Irreps angehören, zerfallen.

Das in dieser Arbeit berechnete AIO-Molekül transformiert sich nach der Punktgruppe $C_{\infty v}$, so daß im Folgenden eine Beschränkung der Betrachtung auf diesen Fall erfolgt. Die irreduzible Darstellung Π der Gruppe $C_{\infty v}$ transformiert sich zugleich wie die Komponenten x und y des Polarvektors \mathbf{r} . In der Punktgruppe C_{2v} zerfällt Π jedoch in seine x - und seine y -Komponente, die sich nach B_1 bzw. B_2 transformieren. Π -Zustände lassen sich demzufolge als Linearkombination der korrespondierenden Zustände in B_1 und B_2 ausdrücken, die als Π_x und Π_y bezeichnet werden. Hierbei muß zwischen Zuständen mit $M_L = +1$ und solchen mit $M_L = -1$ unterschieden werden, für die folgende Relationen zwischen ihren Darstellungen in $C_{\infty v}$ und C_{2v} gelten:

$$\Pi_{+1} = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\Pi_x + i\Pi_y), \quad (3.17)$$

$$\Pi_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Pi_x - i\Pi_y). \quad (3.18)$$

Die irreduzible Darstellung Δ zerfällt bei Betrachtung in C_{2v} entsprechend in Komponenten, die sich zum einen wie $x^2 - y^2$ transformieren und der Irrep A_1 angehören, und

¹Der Index (g) bzw. (u) bezieht sich lediglich auf Zustände der Punktgruppe $D_{\infty h}$, Systeme in $C_{\infty v}$ weisen keine Inversionssymmetrie auf.

solchen der Irrep A_2 , deren Transformationsverhalten demjenigen von xy entspricht. Analog zur Betrachtung der Π -Zustände lassen sich Δ -Zustände der Quantenzahlen $M_L = \pm 2$ als Linearkombination ihrer Zustände in C_{2v} ausdrücken:

$$\Delta_{+2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta_{x^2-y^2} + i\Delta_{xy}), \quad (3.19)$$

$$\Delta_{-2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta_{x^2-y^2} - i\Delta_{xy}). \quad (3.20)$$

Während es sich bei den sog. sphärischen Funktionen Π_{+1} , Π_{-1} , Δ_{+2} , Δ_{-2} um komplexe Funktionen handelt, sind die kartesischen Funktionen Π_x , Π_y , $\Delta_{x^2-y^2}$, Δ_{xy} rein reell.

3.3 Spin-Bahn-Kopplung, äußere Magnetfelder

Zusätzlich zur bereits diskutierten Nomenklatur zweiatomiger Moleküle kann, in Analogie zur Verwendung von J_z in atomaren Systemen, eine Charakterisierung von Zuständen durch Angabe der Quantenzahl Ω erfolgen:

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|, \quad (3.21)$$

wobei Σ hier den M_S -Wert bezeichnen soll. Σ wird als positiv angenommen, wenn die z -Komponenten von Bahn- und Spindrehimpuls in die gleiche Richtung weisen.

Die Angabe der Quantenzahl Ω ist im Falle eines rein elektrostatischen Hamilton-Operators nicht notwendig, da eine energetische Entartung in dieser Quantenzahl vorliegt. Berücksichtigt man aber den Effekt der Spin-Bahn-Kopplung, so erfolgt eine Aufspaltung der Zustände unterschiedlicher Ω -Quantenzahl, und eine Charakterisierung durch die Angabe von $\Lambda + \Sigma$ als rechter Subindex ist sinnvoll. Es liegt jedoch weiterhin eine Entartung zwischen den Zuständen $+(\Lambda + \Sigma)$ und $-(\Lambda + \Sigma)$ vor. Diese Entartung wird erst durch zusätzliches Anlegen eines äußeren Magnetfeldes aufgehoben. In der vorliegenden Arbeit wird ebendieser Fall betrachtet, so daß eine Unterscheidung der ehemals entarteten Zustände notwendig ist und im weiteren, abweichend von der üblichen Nomenklatur, der Wert von $\pm(\Lambda + \Sigma)$ als Ω bezeichnet und als rechter Subindex angegeben werden soll.

Der Effekt der Spin-Bahn-Kopplung wird in experimentellen Betrachtungen oftmals durch Verwendung eines phänomenologischen Spin-Bahn-Operators $\hat{H}_{SO,ph.}$ mit:

$$\hat{H}_{SO,ph.} = A_{SO} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (3.22)$$

anstelle eines korrekten Mehrelektronen-Operators, z. B. der Art des Breit-Pauli-Spin-Bahn-Hamilton-Operators \hat{H}_{BP} (Gl. 2.17), beschrieben. Der Unterschied liegt in der Verwendung globaler Molekülzustands-Operatoren $\hat{\mathbf{L}}$, $\hat{\mathbf{S}}$ anstelle von Eielektronen-Operatoren $\hat{\ell}_i$, \hat{s}_i . Die Verwendung eines phänomenologischen Spin-Bahn-Operators ist für die konkrete Berechnung von Matrixelementen (MEs) nicht zulässig [13], jedoch kann dieser Operator dazu verwendet werden, um den Effekt der Spin-Bahn-Aufspaltung eines entarteten Zustandes durch $\Delta E = A_{SO} \cdot \Lambda \cdot \Sigma$ anzunähern und die

Größe der experimentell bestimmbaren Spin-Bahn-Kopplungskonstante A_{SO} mit berechneten Werten zu vergleichen. Im Falle eines positiven Wertes von A_{SO} liegen die Zustände mit größter Quantenzahl Ω am höchsten, und der betreffende Zustand wird als regulär bezeichnet; ist A_{SO} negativ, so liegt entsprechend die gespiegelte Situation vor, die korrespondierenden Zustände werden nun als invertiert charakterisiert. Besitzt der Zustand lediglich ein einziges teilweise besetztes MO, so läßt sich die Regel formulieren, daß ein reguläres Multiplett resultiert, wenn diese Schale weniger als halbbesetzt ist, während mehr als halbbesetzte Schalen ein invertiertes Multiplett zur Folge haben.

3.4 Auswertung von Matrixelementen

3.4.1 Auswahlregeln

Gegeben sei allgemein ein Integral der Art:

$$\int \psi^\sigma(\mathbf{x})^* F^\lambda(\mathbf{x}) \psi^\rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (3.23)$$

mit den Wellenfunktionen $\psi^\sigma(\mathbf{x})$, $\psi^\rho(\mathbf{x})$, die den irreduziblen Darstellungen Γ^σ bzw. Γ^ρ angehören, sowie dem Operator $F^\lambda(\mathbf{x})$ der Irrep Γ^λ . Es kann gezeigt werden, daß dieses Integral nur dann einen nichtverschwindenden Beitrag liefert, wenn das direkte Produkt der zugehörigen irreduziblen Darstellungen $\Gamma = \Gamma^{\sigma*} \otimes \Gamma^\lambda \otimes \Gamma^\rho$ die totalsymmetrische Darstellung Γ^1 enthält [16]:

$$\int \psi^\sigma(\mathbf{x})^* F^\lambda(\mathbf{x}) \psi^\rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \neq 0, \quad (3.24)$$

$$\text{für } \Gamma^1 \in \Gamma, \quad \Gamma = \Gamma^{\sigma*} \otimes \Gamma^\lambda \otimes \Gamma^\rho = \sum_{\alpha} a_{\alpha} \Gamma^{\alpha}. \quad (3.25)$$

Die totalsymmetrische irreduzible Darstellung Γ^1 zeichnet sich dadurch aus, daß eine Funktion ϕ , die dieser Irrep angehört, durch beliebige SOs stets in sich selbst überführt wird: $\phi \xrightarrow{SO} +\phi$.

Die einzelnen Bestandteile des zeitunabhängigen Hamilton-Operators \hat{H} gehören notwendigerweise dieser Irrep an, so daß für Matrixelemente über diesen Operator gelten muß:

$$\langle \psi^\sigma | \hat{H} | \psi^\rho \rangle = 0, \quad (3.26)$$

$$\text{für } \Gamma^1 \notin \Gamma, \quad \Gamma = \Gamma^{\sigma*} \otimes \Gamma^\rho. \quad (3.27)$$

Im Falle des Spin-Bahn-Operators \hat{H}_{SO} kann zur Symmetriebetrachtung der phänomenologische Operator $\hat{H}_{SO,ph}$ (Gl. 3.22) verwendet werden, so daß eine unabhängige Berücksichtigung der Symmetrie von Spin- und Bahn-Teil der Wellenfunktion möglich ist:

$$\langle M'_L, M'_S | \hat{L}_i \cdot \hat{S}_i | M_L, M_S \rangle = \langle M'_L | \hat{L}_i | M_L \rangle \cdot \langle M'_S | \hat{S}_i | M_S \rangle, \quad (3.28)$$

für Funktionen Ψ', Ψ die durch M'_L, M'_S bzw. M_L, M_S charakterisiert werden, sowie mit $i = x, y, z$. Es sollte nochmals betont werden, daß diese Relation basierend auf der Verwendung globaler Spin- und Bahndrehimpuls-Operatoren nicht zulässig ist zur konkreten Berechnung der Matrixelemente selbst.

Neben den hier erwähnten Auswahlregeln bezüglich der Matrixelemente, ableitbar aus Symmetriebetrachtungen von Wellenfunktionen und Operatoren, gelten für den Spin-Bahn-Operator \hat{H}_{SO} natürlich zusätzlich die Auswahlregeln, die sich aufgrund der Kommutativität von \hat{H} mit Drehimpuls-Operatoren ergeben: Im Falle zweiatomiger Moleküle unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Wechselwirkungen ist der gekoppelte Drehimpuls $L_z + S_z$ des elektronischen Systems Erhaltungsgröße, so daß Eigenzustände durch Ω klassifiziert werden. Der Spin-Bahn-Operator kann entsprechend nicht Zustände unterschiedlicher Ω -Quantenzahl miteinander koppeln, so daß nur Matrixelemente über Zustände gleichen Ω -wertes nichtverschwindend sein können. Desweiteren ist eine Änderung der Quantenzahlen Λ, Σ lediglich um ± 1 möglich, wie aus einer Formulierung des Spin-Bahn-Operators durch Leiteroperatoren deutlich wird, so daß sich insgesamt als Auswahlregeln der Spin-Bahn-Kopplung ergeben:

$$\Delta\Omega = 0, \quad \Delta\Lambda = 0, \pm 1, \quad \Delta\Sigma = 0, \mp 1. \quad (3.29)$$

3.4.2 Wigner-Eckart-Theorem

Ein weiteres Hilfsmittel in der Berechnung von Matrixelementen über den Spin-Bahn-Operator \hat{H}_{SO} resultiert aus dem Wigner-Eckart-Theorem (WET). Dieses Theorem formuliert eine Beziehung zwischen Matrixelementen gleicher Drehimpuls-Quantenzahl j jedoch unterschiedlicher magnetischer Quantenzahl m über einen irreduziblen sphärischen Tensoroperator $\hat{T}_q^{(k)}$ des Rangs k und der Ordnung q :

$$\langle \alpha', j' m' | \hat{T}_q^{(k)} | \alpha, j m \rangle = \langle j k; m q | j k; j' m' \rangle \frac{\langle \alpha' j' || \hat{T}^{(k)} || \alpha j \rangle}{\sqrt{2j+1}}, \quad (3.30)$$

mit den Clebsch-Gordan-Koeffizienten $\langle j k; m q | j k; j' m' \rangle$, die in der Literatur tabelliert vorliegen [17], und dem sog. reduzierten Matrixelement $\langle \alpha' j' || \hat{T}^{(k)} || \alpha j \rangle$, dessen wichtigste Eigenschaft darin liegt, daß es keine Abhängigkeit von der magnetischen Quantenzahl m zeigt. Die Bezeichnungen α', α beziehen sich auf beliebige weitere Quantenzahlen des Systems. Für eine nähere Betrachtung von Tensoren und Tensoroperatoren selbst sei auf [5], [17] verwiesen.

An dieser Stelle relevant ist die Tatsache, daß sich die Komponenten eines Drehimpulsoperators $\hat{\mathbf{J}}$ durch Tensoroperatoren ausdrücken lassen:

$$\hat{J}_{+1} = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{J}_x + i\hat{J}_y), \quad (3.31)$$

$$\hat{J}_0 = \hat{J}_z, \quad (3.32)$$

$$\hat{J}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{J}_x - i\hat{J}_y). \quad (3.33)$$

Bei Vergleich mit den Leiteroperatoren \hat{J}_+ , \hat{J}_- (Gl. 3.7) zeigt sich, daß gilt:

$$\hat{J}_{+1} = -\frac{1}{\sqrt{2}}\hat{J}_+, \quad (3.34)$$

$$\hat{J}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}\hat{J}_-. \quad (3.35)$$

Durch die Möglichkeit, die Komponenten von Spin- und Bahndrehimpulsoperator $\hat{\mathbf{L}}$ bzw. $\hat{\mathbf{S}}$ durch Tensoroperatoren zu formulieren, kann das WET zur Reduktion der Anzahl an zu berechnenden Matrixelementen über den Spin-Bahn-Operator \hat{H}_{SO} Verwendung finden.

Die Folgerung aus dem WET besteht darin, daß zur Ermittlung von Matrixelementen, die die gleiche Drehimpuls-Quantenzahl j , jedoch unterschiedliche magnetische Quantenzahlen m aufweisen, nun lediglich die Berechnung eines dieser Elemente notwendig ist, da alle weiteren sich unter Verwendung des WET zu diesem Element in Beziehung setzen lassen. So ergibt sich allgemein für zwei Matrixelemente $\langle \alpha', j' m' | T_q^{(k)} | \alpha, j m \rangle$, $\langle \alpha', j' m''' | T_q^{(k)} | \alpha, j m'' \rangle$ mit Gl. 3.30:

$$\frac{\langle \alpha', j' m' | T_q^{(k)} | \alpha, j m \rangle}{\langle \alpha', j' m''' | T_q^{(k)} | \alpha, j m'' \rangle} = \frac{\langle j k; m q | j k; j' m' \rangle}{\langle j k; m'' q | j k; j' m''' \rangle}, \quad (3.36)$$

und damit:

$$\langle \alpha', j' m' | T_q^{(k)} | \alpha, j m \rangle = \frac{\langle j k; m q | j k; j' m' \rangle}{\langle j k; m'' q | j k; j' m''' \rangle} \langle \alpha', j' m''' | T_q^{(k)} | \alpha, j m'' \rangle. \quad (3.37)$$

Der hier auftauchende Quotient aus zwei Clebsch-Gordan-Koeffizienten wird als Wigner-Eckart-Koeffizient bezeichnet.

Üblicherweise wird im Falle des Spin-Bahn-Operators lediglich das Matrixelement über \hat{S}_0 bestimmt, die entsprechenden Matrixelemente über \hat{S}_x , \hat{S}_y lassen sich dazu in Relation setzen. Der Fall eines Duplett-Moleküls ($2S + 1 = 2$) stellt sich besonders einfach dar, denn es resultieren für die Wigner-Eckart-Koeffizienten lediglich Faktoren von 0, ± 1 , $\pm i$, so daß sich als ein Beispiel für die Anwendung des WET ergibt:

$$\langle \Psi', M'_S = +\frac{1}{2} | \hat{L}_y \cdot \hat{S}_y | \Psi, M_S = -\frac{1}{2} \rangle \quad (3.38)$$

$$= -i \langle \Psi', M'_S = +\frac{1}{2} | \hat{L}_y \cdot \hat{S}_0 | \Psi, M_S = +\frac{1}{2} \rangle. \quad (3.39)$$

3.5 Molekülschwingungen

Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung wird eine Separation von elektronischer und Kernwellenfunktion durchgeführt. Zumeist steht in der Quantenchemie die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung im Vordergrund, die sich auf die Berücksichtigung der Elektronenbewegung beschränkt. Mit der Lösung für die Kernwellenfunktion erfolgt eine Betrachtung der Bewegung der Kerne, so daß zusätzliche Energiebeiträge aus der Möglichkeit der Rotation und Schwingung des Systems resultieren.

Im folgenden soll lediglich auf den Effekt der Schwingung eingegangen werden. Der Hamilton-Operator der Kerne wird im Rahmen der BO-Näherung formuliert als:

$$\hat{H} = \hat{T}_K + \hat{V}_{KK} + E_{el}(\{\mathbf{R}\}) \quad (3.40)$$

$$= - \sum_I^N \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + \sum_I^N \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{r_{IJ}} + E_{el}(\{\mathbf{R}\}). \quad (3.41)$$

Die Energie E_{el} resultiert aus der Wechselwirkung der Kerne an dem Koordinatensatz der Geometrie $\{\mathbf{R}\}$ mit dem durch die Elektronen verursachten Feld und stellt somit für einen gegebenen Satz $\{\mathbf{R}\}$ eine feste Größe dar.

In erster Näherung wird ein schwingendes zweiatomiges System als eindimensionaler harmonischer Oszillator angesehen, das Kernpotential $\hat{V}_{KK} + E_{el}(\{\mathbf{R}\})$ kann somit durch den klassischen Ausdruck beschrieben werden:

$$V_{harm. Osz.} = \frac{1}{2} k \Delta r^2 = 2\pi^2 m \nu_0^2 \Delta r^2, \quad (3.42)$$

mit der Schwingungskonstante k , der Auslenkung $\Delta r = (r - r_e)$ aus dem Gleichgewichtsabstand r_e sowie der Schwingungsfrequenz des harmonischen Oszillators ν_0 . Die Eigenzustände dieses parabolischen Potentials zeigen quantisierte Energien E :

$$E_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (3.43)$$

mit der Schwingungsquantenzahl $v = 0, 1, 2, \dots$

Es resultieren also äquidistante Zustände, wobei herausgestellt werden sollte, daß der unterste Zustand mit $v = 0$ die Energie $E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0$ aufweist, die als Nullpunktsschwingungsenergie bezeichnet wird. Das Molekül besitzt somit auch im Grundzustand eine von der des Potentialminimums verschiedene Energie, so daß genau genommen die Berechnung der Gesamtenergie als Energie des Potentialminimums nicht zulässig ist. Wenngleich durch das Modell des harmonischen Oszillators eine weitestgehend zuverlässige Beschreibung des Bereichs des Potentialminimums erreicht wird, so ist bereits am Ansatz von V als $V_{harm. Osz.}$ erkennbar, daß ein molekulares System insgesamt nicht zutreffend charakterisiert werden kann, da durch ein parabolisches Potential z. B. die Dissoziation des Moleküls keine Berücksichtigung findet.

Ein weiterführender Ansatz besteht in der Expansion des Kernpotentials V in der Auslenkung Δr :

$$V(r) = V(r_e) + \left(\frac{\partial V}{\partial r} \right) \cdot \Delta r + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right) \cdot \Delta r^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial r^3} \right) \cdot \Delta r^3 + \dots, \quad (3.44)$$

mit einer Evaluation der partiellen Ableitungen am Potentialminimum. Bei dem ersten Term handelt es sich um die potentielle Energie des Systems an der Gleichgewichtsgeometrie, der zweite Term verschwindet am Potentialminimum, der dritte Term entspricht demjenigen des harmonischen Oszillators.

Allgemein wird ein System, dessen Schwingung durch ein Potential in höheren Potenzen n von Δr beschrieben wird ($n > 2$), als anharmonischer Oszillator bezeichnet. Die

Eigenwerte eines anharmonischen Oszillators lassen sich ebenfalls in einer Potenzreihe ausdrücken:

$$E_v = \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \hbar\omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots, \quad (3.45)$$

unter Verwendung der harmonischen Kreisfrequenz $\omega_e = 2\pi\nu_e$. Mit x_e und y_e sollen allgemein die Koeffizienten der quadratischen und kubischen Terme bezeichnet werden. Es liegen nun nicht mehr äquidistante Energieniveaus vor, sondern eine Abnahme der Energiedifferenz der Niveaus mit wachsender Energie.

Kapitel 4

Der g -Tensor

4.1 Betrachtung von ESR-Experimenten

Bei der Durchführung von Elektronen-Spin-Resonanz-Experimenten (ESR) wird eine Molekel in ein äußeres Magnetfeld \mathbf{B} eingebracht. Im Falle eines freien Elektrons tritt durch die Wechselwirkung des Spindrehimpulses mit besagtem Magnetfeld eine energetische Aufspaltung von Zuständen unterschiedlichen Spins ein. Der diese Wechselwirkung beschreibende Zeeman-Term tauchte bereits in der relativistischen Betrachtung eines freien Elektrons in den externen elektromagnetischen Potentialen ϕ , \mathbf{A} bzw. den externen Feldern \mathbf{E} , \mathbf{B} (Gl. 2.15, Term (b)) auf und muß im Falle gebundener Elektronen um die Wechselwirkung des Bahndrehimpulses $\hbar\boldsymbol{\ell}$ des Elektrons mit einem äußeren Magnetfeld erweitert werden:

$$\hat{H}_B = \frac{e\hbar}{m}(\mathbf{s} \cdot \mathbf{B}) + \frac{e\hbar}{2m}(\boldsymbol{\ell} \cdot \mathbf{B}), \quad (4.1)$$

mit der Ladung des Elektrons $-e$ und seiner Masse m . Die Wechselwirkung von Rotation und Kernspin mit dem externen Feld soll hier vernachlässigt werden.

In dieser Gleichung bereits eingesetzt ist der g -Wert des freien Elektrons, der als g_e bezeichnet wird und sich aus der Diracschen Theorie exakt zu einem Wert von zwei ergibt. Allgemein bezeichnet der g -Faktor eines Teilchens den Betrag des Quotienten aus Drehimpuls und des mit diesem Drehimpuls assoziierten magnetischen Momentes, wobei der g -Faktor in Einheiten von $\frac{e}{2m}$ angegeben wird. So resultiert z. B. aus dem Bahndrehimpuls $\hbar\boldsymbol{\ell}$ des Elektrons ein magnetisches Moment $\boldsymbol{\mu}_\ell = -\frac{e\hbar}{2m}\boldsymbol{\ell}$, so daß der g -Faktor der Bahnbewegung sich einfach zu eins ergibt. Tatsächlich muß der Diracsche g_e -Wert des freien Elektrons um Korrekturterme erweitert werden, deren Ursprung in der Quantenelektrodynamik zu finden ist, so daß der g_e -Faktor experimentell bestimmt wird zu:

$$g_e = -2.002\,319\,304\,373\,7(82)[19]^1. \quad (4.2)$$

Damit muß der Zeeman-Hamilton-Operator formuliert werden als:

$$\hat{H}_B = \frac{e\hbar}{2m}g_e(\mathbf{s} \cdot \mathbf{B}) + \frac{e\hbar}{2m}(\boldsymbol{\ell} \cdot \mathbf{B}) \quad (4.3)$$

$$= \mu_B g_e(\mathbf{s} \cdot \mathbf{B}) + \mu_B(\boldsymbol{\ell} \cdot \mathbf{B}), \quad (4.4)$$

mit dem Bohrschen Magneton $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$. Der Ausdruck für die Energie eines Elektrons in einem Magnetfeld \mathbf{B} in z -Richtung ist also:

$$E = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B} - \boldsymbol{\mu}_\ell \cdot \mathbf{B} \quad (4.5)$$

$$= \mu_B g_e m_s B_z + \mu_B m_\ell B_z \quad (4.6)$$

mit den magnetischen Spin- und Bahnmomenten $\boldsymbol{\mu}_s$ bzw. $\boldsymbol{\mu}_\ell$ sowie den Spin- und Bahndrehimpuls-Quantenzahlen m_s bzw. m_ℓ , die die Quantisierung dieser Drehimpulse entlang der z -Achse angeben.

In ESR-Experimenten sollte sich somit eine direkte Abhängigkeit der mit der Stärke des angelegten Magnetfeldes korrelierten Energieaufspaltung ΔE zwischen Zuständen mit α -Spin ($m_s = \frac{1}{2}$) und solchen mit β -Spin ($m_s = -\frac{1}{2}$) vom g_e -Faktor des Elektrons ergeben nach:

$$\Delta E_{\alpha\beta} = \mu_B g_e B_z. \quad (4.7)$$

Beobachtet wird in atomaren und molekularen Systemen jedoch eine Abweichung von dieser Beziehung. Wie bereits aus Gl. 2.15 ersichtlich, existiert in der relativistischen Beschreibung des Elektrons (neben dem Korrekturterm kleinerer Größenordnung in (d) , der hier vernachlässigt wird) ein weiterer Ausdruck, der eine Abhängigkeit vom Spindrehimpuls zeigt: Term (c) beschreibt die Wechselwirkung eines bewegten Elektrons mit einem elektrischen Feld \mathbf{E} :

$$\hat{H} = -\frac{e\hbar}{4m^2c^2}\hat{\mathbf{s}} \cdot (\hat{\boldsymbol{\pi}} \times \mathbf{E} - \mathbf{E} \times \hat{\boldsymbol{\pi}}). \quad (4.8)$$

Nach den Ausführungen am Ende von Kapitel 2.1.1 bewirkt dies eine Kopplung von Spin- und Bahndrehimpuls der Elektronen, wobei Ursache des elektrischen Feldes \mathbf{E} sowohl andere Elektronen als auch die Atomkerne selbst sind. Die Kopplung von Spin- und Bahndrehimpuls hat zur Folge, daß im Falle eines gebundenen Elektrons die beiden Terme des Zeeman-Hamilton-Operators (Gl. 4.4) nicht mehr unabhängig voneinander sind und eine energetische Aufspaltung in einem äußeren Magnetfeld resultiert, die auch bei verschwindendem Bahndrehimpuls von derjenigen des freien Elektrons abweicht.

Es hat sich in der ESR-Spektroskopie etabliert, den Effekt der Spin-Bahn-Kopplung auf die Zeeman-Aufspaltung durch eine Abweichung vom g_e -Faktor des freien Elektrons auszudrücken. Im allgemeinen ist der Bahndrehimpuls eines molekularen Systems, und damit auch der g -Wert, nicht isotrop, so daß man zur Beschreibung der Anisotropie der Kopplung einen g -Tensor \mathbf{g} anstelle eines g -Faktors einführen muß, dessen allgemeine Form bei beliebiger Orientierung des Systems im äußeren Feld gegeben ist durch:

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix}. \quad (4.9)$$

¹Stand: Juni 2003

Ein kartesischer Tensor läßt sich jedoch stets durch Transformation des Koordinatensystems diagonalisieren, wobei die Achsen desjenigen Koordinatensystems, in denen der Tensor Diagonalf orm annimmt, als Hauptachsen bezeichnet werden.

Der g -Tensor g schreibt sich somit im System seiner Hauptachsen \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} als:

$$g = \begin{pmatrix} g_a & 0 & 0 \\ 0 & g_b & 0 \\ 0 & 0 & g_c \end{pmatrix}. \quad (4.10)$$

Zur Beschreibung der Wechselwirkung eines atomaren oder molekularen Systems mit einem äußeren Magnetfeld \mathbf{B} wird nun in der ESR-Spektroskopie der Zeeman-Hamilton-Operator (Gl. 4.4) durch einen Ausdruck, der eine Abhängigkeit vom g -Tensor enthält, ersetzt:

$$\hat{H}_{ESR} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}}. \quad (4.11)$$

Unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplung treten also Abweichungen von der Zeeman-Aufspaltung gegenüber der Betrachtung in Abwesenheit der Kopplung auf. Diese Abweichungen werden nun durch die effektive Größe g ausgedrückt.

4.2 Störungstheoretische Behandlung

Die folgende Betrachtung bezieht sich auf ein zweiatomiges System, wobei der Konvention entsprechend eine Orientierung des Moleküls entlang der z -Achse angenommen wird.

Üblicherweise erfolgt bei der Behandlung der Spin-Bahn-Kopplung im Rahmen der ESR-Spektroskopie eine Betrachtung des Spin-Bahn-Operators \hat{H}_{SO} (Gl. 2.17) als Störoperator zum elektronischen Hamilton-Operator \hat{H}^0 , welcher lediglich kinetische und potentielle Energie der Elektronen beschreibt. Die Wirkung eines Magnetfeldes \mathbf{B} wird anschließend berücksichtigt, indem der Zeeman-Operator \hat{H}_B als Störoperator zum Hamilton-Operator $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}_{SO}$ angesehen wird [20, 21]. Diese Betrachtungsweise setzt voraus, daß der Einfluß des angelegten Magnetfeldes gering gegenüber der Spin-Bahn-Kopplung selbst ist, so daß die gestörten Zustände weiterhin genähert durch die Quantenzahl Ω beschrieben werden können. Die im folgenden abgeleitete Behandlung von g -Tensoren ist demzufolge auf den Fall schwacher Magnetfelder beschränkt. Bei Vorliegen starker Magnetfelder würden die Zustände zutreffender durch die Spezifikation von $(M_L + g_e M_S)$ beschrieben, und der Effekt der Spin-Bahn-Kopplung müßte als Störung zur Wirkung des Magnetfeldes angesehen werden.

Betrachtet man zuerst \hat{H}_{SO} als Störoperator zu \hat{H}^0 , so lassen sich nach Störungstheorie erster Ordnung für nicht-entartete Zustände die Eigenkets des gestörten Systems erhalten zu:

$$|+\rangle = |\Psi_0^+\rangle - \sum_{n \neq 0} |\Psi_n^+\rangle \frac{\langle \Psi_n^+ | \hat{H}_{SO} | \Psi_0^+ \rangle}{E_n - E_0}, \quad (4.12)$$

$$|-\rangle = |\Psi_0^-\rangle - \sum_{n \neq 0} |\Psi_n^-\rangle \frac{\langle \Psi_n^- | \hat{H}_{SO} | \Psi_0^- \rangle}{E_n - E_0}, \quad (4.13)$$

mit der Grundzustands-Wellenfunktion $|\Psi_0\rangle$ und angeregten Funktionen $|\Psi_n\rangle$ sowie den korrespondierenden Energien E_0 und E_n dieser Zustände. Die Bezeichnung der Zustände mit (+) bzw. (−) bezieht sich auf ihre Beschreibung durch die Ω -Quantenzahl, welche in Spin-Bahn-gekoppelten zweiatomigen Molekülen die einzige gültige Größe zur Charakterisierung der Zustände darstellt.

An dieser Stelle sei erwähnt, daß sich in der Literatur hauptsächlich zwei unterschiedliche Vorgehensweisen zur Bestimmung dieser Eigenfunktionen finden. Der erste Ansatz wird als Sum-Over-States Approach (*SOS*) bezeichnet und berücksichtigt die Summation über eine limitierte Anzahl von Zuständen n . Bei dem zweiten Ansatz handelt es sich um Response Theory, die vom Prinzip eine Summation für $n \rightarrow \infty$ durchführt. Für eine Ausführung von Response Theory im allgemeinen sowie auch im Zusammenhang des g -Tensors sei auf [23] verwiesen.

Durch den Spin-Bahn-Operator wird eine Kopplung von α - und β -Spin sowie von Zuständen unterschiedlicher M_L -Quantenzahl bewirkt, so daß weder Spindrehimpuls \mathbf{S} noch die Komponente L_z des Bahndrehimpulses in Richtung der Molekülachse z Erhaltungsgrößen sind: Z. B. können im Falle eines Zustandes $|\Psi_0^+\rangle$ der Quantenzahl $\Omega = +\frac{1}{2}$ Zustände ${}^2\Sigma_{+1/2}^+$ und ${}^2\Pi_{+1/2}$ zweiatomiger Systeme miteinander in Wechselwirkung treten, wobei der erste Zustand ungestört durch die Quantenzahlen $M_L = 0$, $M_S = +\frac{1}{2}$, der zweite durch $M_L = +1$, $M_S = -\frac{1}{2}$ charakterisiert wird.

Es liegt bei Spin-Bahn-Kopplung weiterhin eine Entartung in den positiven und negativen Werten gleichen Betrages der Ω -Quantenzahl vor, so daß die gestörten Eigenzustände $|+\rangle$ und $|-\rangle$ isoenergetisch sind.

Die Berücksichtigung von \hat{H}_B als Störung zu \hat{H} erfordert nach der entarteten Störungstheorie eine Diagonalisierung des Zeeman-Operators in der Basis der entarteten Zustände $|+\rangle$ und $|-\rangle$:

$$\begin{pmatrix} \langle +|\hat{H}_B|+\rangle & \langle +|\hat{H}_B|-\rangle \\ \langle -|\hat{H}_B|+\rangle & \langle -|\hat{H}_B|-\rangle \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \langle \pm|\hat{H}_B|\pm\rangle & 0 \\ 0 & \langle \mp|\hat{H}_B|\mp\rangle \end{pmatrix}, \quad (4.14)$$

wobei \pm und \mp allgemein diejenige Linearkombination der Zustände $|+\rangle$ und $|-\rangle$ bezeichnen sollen, in der \hat{H}_B Diagonalform aufweist.

Der Effekt des Zeeman-Operators besteht in einer Aufhebung der Entartung in den Eigenzuständen des Spin-Bahn-Operators, also einer Aufhebung der Entartung in den positiven und negativen Komponenten der Quantenzahl Ω . Die energetische Aufspaltung ΔE der Zustände $|+\rangle$, $|-\rangle$ läßt sich durch die Matrixelemente über \hat{H}_B in der Diagonalebasis erhalten:

$$\Delta E_{\pm} = \langle \pm|\hat{H}_B|\pm\rangle = -\langle \mp|\hat{H}_B|\mp\rangle. \quad (4.15)$$

Im Falle eines Magnetfeldes entlang der z -Achse schreibt sich der Zeeman-Operator als:

$$\hat{H}_{B,z} = \mu_B B_z (g_e \hat{S}_z + \hat{L}_z). \quad (4.16)$$

Dieser Operator ist jedoch bereits in der Basis der Zustände $|+\rangle$, $|-\rangle$ diagonal: Ma-

trixelemente über $\hat{H}_{B,z}$ zwischen den Funktionen $|+\rangle$ und $|-\rangle$ verschwinden, denn:

$$\langle -|\hat{L}_z + g_e\hat{S}_z|+\rangle = \langle \Psi_0^-|\hat{L}_z + g_e\hat{S}_z|\Psi_0^+\rangle \quad (4.17)$$

$$- \sum_{n \neq 0} \langle \Psi_0^-|\hat{L}_z + g_e\hat{S}_z|\Psi_n^+\rangle \frac{\langle \Psi_n^+|\hat{H}_{SO}|\Psi_0^+\rangle}{E_n - E_0} \quad (4.18)$$

$$- \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0^-|\hat{H}_{SO}|\Psi_n^-\rangle}{E_n - E_0} \langle \Psi_n^-|\hat{L}_z + g_e\hat{S}_z|\Psi_0^+\rangle \quad (4.19)$$

$$+ \sum_{n \neq 0} \sum_{m \neq 0} \frac{\langle \Psi_0^-|\hat{H}_{SO}|\Psi_n^-\rangle}{E_n - E_0} \langle \Psi_n^-|\hat{L}_z + g_e\hat{S}_z|\Psi_m^+\rangle \frac{\langle \Psi_m^+|\hat{H}_{SO}|\Psi_0^+\rangle}{E_m - E_0} \quad (4.20)$$

$$= 0.$$

Weder der \hat{L}_z - noch der \hat{S}_z -Operator können Zustände unterschiedlicher M_L - oder M_S -Quantenzahlen miteinander koppeln. Die energetische Aufspaltung $\Delta E_{+/-}$ der Zustände $|+\rangle$ und $|-\rangle$ ist somit gegeben durch:

$$\Delta E_+ = \langle +|\hat{H}_{B,z}|+\rangle = -\langle -|\hat{H}_{B,z}|-\rangle = -\Delta E_- \quad (4.21)$$

Für ein Magnetfeld entlang x -Richtung resultiert:

$$\hat{H}_{B,x} = \mu_B B_x (g_e \hat{S}_x + \hat{L}_x). \quad (4.22)$$

In diesem Falle verschwindet das Matrixelement über Zustände gleichen Vorzeichens in der Ω -Quantenzahl, wie am Beispiel des Zustandes $|+\rangle$ verdeutlicht werden soll:

$$\langle +|\hat{L}_x + g_e\hat{S}_x|+\rangle = \langle \Psi_0^+|\hat{L}_x + g_e\hat{S}_x|\Psi_0^+\rangle \quad (4.23)$$

$$- \sum_{n \neq 0} \langle \Psi_0^+|\hat{L}_x + g_e\hat{S}_x|\Psi_n^+\rangle \frac{\langle \Psi_n^+|\hat{H}_{SO}|\Psi_0^+\rangle}{E_n - E_0} \quad (4.24)$$

$$- \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0^+|\hat{H}_{SO}|\Psi_n^+\rangle}{E_n - E_0} \langle \Psi_n^+|\hat{L}_x + g_e\hat{S}_x|\Psi_0^+\rangle \quad (4.25)$$

$$+ \sum_{n \neq 0} \sum_{m \neq 0} \frac{\langle \Psi_0^+|\hat{H}_{SO}|\Psi_n^+\rangle}{E_n - E_0} \langle \Psi_n^+|\hat{L}_x + g_e\hat{S}_x|\Psi_m^+\rangle \frac{\langle \Psi_m^+|\hat{H}_{SO}|\Psi_0^+\rangle}{E_m - E_0} \quad (4.26)$$

$$= 0.$$

Sowohl \hat{L}_x als auch \hat{S}_x lassen sich ausschließlich unter Verwendung von Leiteroperatoren ausdrücken; die Wirkung dieser beiden Operatoren besteht also in einer Kopplung von Zuständen unterschiedlicher Quantenzahlen. Bildet man das Matrixelement eines Leiteroperators über gleiche Zustände, so verschwindet unter Verwendung orthogonaler Funktionen dieses Matrixelement notwendigerweise, da der Leiteroperator die Quantenzahl des Ket-Zustandes ändert, welcher daraufhin orthogonal zum Bra ist. Trivialerweise verschwindet dadurch Term 4.23. Bedenkt man weiterhin, daß bei den Termen 4.24 und 4.25 die räumliche Funktion $|\Psi_n\rangle$ stets orthogonal ist zu $|\Psi_0\rangle$, so wird auch das Verschwinden dieser Matrixelemente über $\hat{L}_x + g_e\hat{S}_x$ deutlich: \hat{S}_x

wirkt nicht auf die Raumfunktionen, so daß weiterhin die Orthogonalität der Zustände gegeben ist, während die Wirkung von \hat{L}_x zur Folge hat, daß entweder Matrixelemente zwischen Funktionen unterschiedlicher Quantenzahl M_L oder zwischen Funktionen gleichen M_L -Wertes, jedoch unterschiedlicher Anregung resultieren. Die Kombination dieser Argumente, jedoch nun bezogen auf die Zustände $|\Psi_n\rangle, |\Psi_m\rangle$, zum einen betrachtet für $n = m$, zum anderen für $n \neq m$, motiviert ein Verschwinden des letzten Terms.

Bei Verschwinden der Diagonalelemente über $\hat{H}_{B,x}$ in der Basis der Eigenkets $|+\rangle, |-\rangle$ ist eine Diagonalisierung der Störmatrix trivial, es resultieren die Linearkombinationen $|+\rangle + |-\rangle$ sowie $|+\rangle - |-\rangle$ als Eigenzustände von $\hat{H}_{B,x}$ und die energetische Aufspaltung $\Delta E_{\pm/\mp}$ ergibt sich zu:

$$\Delta E_{\pm} = \langle +|\hat{H}_{B,x}|-\rangle = -\langle -|\hat{H}_{B,x}|+\rangle = \Delta E_{\mp}. \quad (4.27)$$

Zur Bestimmung der Komponenten von \mathbf{g} ist eine Betrachtung des ESR-spezifischen Zeeman-Operators \hat{H}_{ESR} notwendig (Gl. 4.11). Dabei läßt sich ausnutzen, daß im Falle eines zweiatomigen Moleküls, welches entlang der molekularen z -Achse in einem externen Magnetfeld angeordnet ist, die Hauptachsen $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ mit den kartesischen Achsen $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$ identisch sind. Des weiteren wird der Ausdruck des g -Tensors (Gl. 4.10) durch die Isotropie des Systems in der xy -Ebene vereinfacht: Der g -Tensor beinhaltet lediglich die beiden Komponenten $g_{\perp} = g_a = g_b$ und $g_{\parallel} = g_c$:

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & g_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & g_{\parallel} \end{pmatrix}. \quad (4.28)$$

\hat{H}_{ESR} schreibt sich somit als:

$$\hat{H}_{ESR} = \mu_B B_x g_{\perp} \hat{S}_x + \mu_B B_y g_{\perp} \hat{S}_y + \mu_B B_z g_{\parallel} \hat{S}_z. \quad (4.29)$$

Beschränkt man sich auf die Betrachtung eines Zustands mit verschwindendem Bahndrehimpuls, so sollte die Matrixdarstellung von \hat{H}_B in der Basis der Eigenzustände des Spin-Bahn-Operators \hat{H}_{SO} äquivalent sein zur Matrixdarstellung von \hat{H}_{ESR} in der Basis der ungestörten Zustände mit α - bzw. β -Spin. Im ersten Fall werden die Effekte der Spin-Bahn-Kopplung durch die gestörten Zustände $|+\rangle, |-\rangle$ beschrieben, während im zweiten Fall die Störung in die Größe des g -Tensors hineingezogen und somit in \hat{H}_{ESR} berücksichtigt wird:

$$\begin{pmatrix} \langle +|\hat{H}_B|+\rangle & \langle +|\hat{H}_B|-\rangle \\ \langle -|\hat{H}_B|+\rangle & \langle -|\hat{H}_B|-\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle \alpha|\hat{H}_{ESR}|\alpha\rangle & \langle \alpha|\hat{H}_{ESR}|\beta\rangle \\ \langle \beta|\hat{H}_{ESR}|\alpha\rangle & \langle \beta|\hat{H}_{ESR}|\beta\rangle \end{pmatrix}. \quad (4.30)$$

Für das Beispiel eines \mathbf{B} -Feldes in z -Richtung erhält man durch Vergleich der Matrix über $\hat{H}_{B,z}$ (Gl. 4.16) mit derjenigen über $\hat{H}_{ESR,z} = \mu_B B_z g_{\parallel} \hat{S}_z$:

$$\begin{pmatrix} \langle +|\hat{L}_z + g_e \hat{S}_z|+\rangle & 0 \\ 0 & \langle -|\hat{L}_z + g_e \hat{S}_z|-\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\langle \alpha|g_{\parallel}|\alpha\rangle & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\langle \beta|g_{\parallel}|\beta\rangle \end{pmatrix}, \quad (4.31)$$

und damit als Ausdruck für g_{\parallel} :

$$g_{\parallel} = 2\langle +|\hat{L}_z + g_e\hat{S}_z|+ \rangle = -2\langle -|\hat{L}_z + g_e\hat{S}_z|- \rangle. \quad (4.32)$$

Eine analoge Betrachtung für ein \mathbf{B} -Feld in x -Richtung liefert einen Ausdruck für g_{\perp} :

$$g_{\perp} = 2\langle -|\hat{L}_x + g_e\hat{S}_x|+ \rangle = 2\langle +|\hat{L}_x + g_e\hat{S}_x|- \rangle. \quad (4.33)$$

Mittels dieser Relationen lassen sich die Komponenten von \mathbf{g} berechnen, indem die konkreten Ausdrücke für die Eigenzustände $|+\rangle$ und $|-\rangle$ (Gl. 4.12, 4.13) eingesetzt werden:

$$\langle +|\hat{L}_z + g_e\hat{S}_z|+ \rangle = \langle \Psi_0^+|\hat{L}_z + g_e\hat{S}_z|\Psi_0^+ \rangle \quad (4.34)$$

$$- \sum_{n \neq 0} \langle \Psi_0^+|\hat{L}_z + g_e\hat{S}_z|\Psi_n^+ \rangle \frac{\langle \Psi_n^+|\hat{H}_{SO}|\Psi_0^+ \rangle}{E_n - E_0} \quad (4.35)$$

$$- \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0^+|\hat{H}_{SO}|\Psi_n^+ \rangle}{E_n - E_0} \langle \Psi_n^+|\hat{L}_z + g_e\hat{S}_z|\Psi_0^+ \rangle \quad (4.36)$$

$$+ \sum_{n \neq 0} \sum_{m \neq 0} \frac{\langle \Psi_0^+|\hat{H}_{SO}|\Psi_n^+ \rangle}{E_n - E_0} \langle \Psi_n^+|\hat{L}_z + g_e\hat{S}_z|\Psi_m^+ \rangle \frac{\langle \Psi_m^+|\hat{H}_{SO}|\Psi_0^+ \rangle}{E_m - E_0}. \quad (4.37)$$

$$\langle -|\hat{L}_x + g_e\hat{S}_x|+ \rangle = \langle \Psi_0^-|\hat{L}_x + g_e\hat{S}_x|\Psi_0^- \rangle \quad (4.38)$$

$$- \sum_{n \neq 0} \langle \Psi_0^-|\hat{L}_x + g_e\hat{S}_x|\Psi_n^- \rangle \frac{\langle \Psi_n^-|\hat{H}_{SO}|\Psi_0^- \rangle}{E_n - E_0} \quad (4.39)$$

$$- \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0^-|\hat{H}_{SO}|\Psi_n^- \rangle}{E_n - E_0} \langle \Psi_n^-|\hat{L}_x + g_e\hat{S}_x|\Psi_0^- \rangle \quad (4.40)$$

$$+ \sum_{n \neq 0} \sum_{m \neq 0} \frac{\langle \Psi_0^-|\hat{H}_{SO}|\Psi_n^- \rangle}{E_n - E_0} \langle \Psi_n^-|\hat{L}_x + g_e\hat{S}_x|\Psi_m^- \rangle \frac{\langle \Psi_m^-|\hat{H}_{SO}|\Psi_0^- \rangle}{E_m - E_0}. \quad (4.41)$$

In der Berechnung der Komponenten von \mathbf{g} werden Matrixelemente über den Zeeman-Operator, die aus Termen der Art 4.37 bzw. 4.41 resultieren, üblicherweise vernachlässigt: In diesen Summanden ist der Nenner vom Quadrat der Energiedifferenz $E_n - E_0$ der Zustände $|\Psi_n\rangle$, $|\Psi_0\rangle$ abhängig, so daß diese Terme zumeist von deutlich kleinerer Größenordnung als die übrigen sind. Im störungstheoretischen Formalismus handelt es sich beim ersten Term der Eigenfunktion des Spin-Bahn-Operators $|+\rangle$ bzw. $|-\rangle$ um einen Term der Ordnung 0 im Störparameter λ , der zweite ist von der Ordnung λ^1 . Bei Bildung des Matrixelementes über den Zeeman-Operator resultieren Beiträge zu \mathbf{g} in den Ordnungen λ^0 (Terme 4.34, 4.38), λ^1 (Terme 4.35, 4.36, 4.39, 4.40) und λ^2 (Terme 4.37, 4.41).

In der Berechnung von \mathbf{g} finden also üblicherweise lediglich Terme bis zur Ordnung λ^1 Berücksichtigung. Die Größe der Komponenten von \mathbf{g} unterliegt in Zuständen zweiatomiger Moleküle mit verschwindendem Bahndrehimpuls (Σ -Zustände) üblicherweise

lediglich geringfügigen Abweichungen vom g_e -Faktor des freien Elektrons, so daß zu-
meist eine Angabe dieser Differenz als $\Delta g_{\parallel} = g_{\parallel} - g_e$ bzw. $\Delta g_{\perp} = g_{\perp} - g_e$ (in ppm)
erfolgt.

In der Berechnung der Komponenten von g wäre es prinzipiell notwendig, eine Mit-
telung über konkrete Schwingungszustände durchzuführen. In den meisten Fällen ist es
jedoch zulässig, g aus Berechnungen am Minimum der Potentialkurve zu bestimmen,
da üblicherweise eine geringe Änderung mit dem interatomaren Abstand beobachtet
wird.

4.2.1 Nahezu entartete Zustände

4.2.1.1 Notwendigkeit von QDPT

Betrachtet man bei der Berechnung von g einen Zustand, der eine reale oder vermiedene
Kreuzung mit einem weiteren Zustand im Bereich des Potentialminimums zeigt, können
bei der bisher geschilderten üblichen Vorgehensweise der nicht-entarteten störungstheo-
retischen Behandlung in der Basis der elektronischen Zustände Komplikationen auftre-
ten: Werden diese nahezu entarteten Zustände durch den Spin-Bahn-Operator \hat{H}_{SO}
miteinander gekoppelt, ist ein störungstheoretischer Ansatz für die Eigenfunktionen
dieses Operators nach der Art von Gl. 4.12, 4.13 nicht mehr zulässig. Bedingt durch
die Nähe dieser Zustände und die daraus resultierende starke Wechselwirkung kann der
Effekt von Zustand 2 auf Zustand 1 nicht mehr als geringfügiger Beitrag angesehen wer-
den. Das Scheitern der nicht-entarteten Störungstheorie zeigt sich in einem Anwachsen
des Beitrags der Störterme zu der ungestörten Funktion aufgrund des verschwindenden
Nenners.

Eine Anwendung von Quasi-entarteter Störungstheorie (QDPT) ist in diesem Falle
notwendig, also eine Diagonalisierung des Spin-Bahn-Operators \hat{H}_{SO} in der gewähl-
ten Basis. Arbeitet man in der Basis der elektronischen Zustände, so werden sich
die Eigenfunktionen $|+\rangle_{QDPT}$ bzw. $|-\rangle_{QDPT}$ von \hat{H}_{SO} allgemein als Linearkombina-
tion unterschiedlicher Zustände gleicher Ω -Quantenzahl ausdrücken lassen. Im Falle
des in dieser Arbeit behandelten zweiatomigen Moleküls AlO liegt als Grundzustand
ein ${}^2\Sigma^+$ -Zustand vor ($X^2\Sigma^+$), der in der Nähe des Potentialminimums von einem ${}^2\Pi$ -
Zustand ($A^2\Pi$) durchkreuzt wird. Da sowohl ${}^2\Sigma^+$ als auch ${}^2\Pi$ in der Quantenzahl
 $\Omega = \pm\frac{1}{2}$ auftreten können, werden diese Zustände durch \hat{H}_{SO} gekoppelt. Die Eigen-
funktion $|+\rangle_{QDPT}$ der Quantenzahl $\Omega = +\frac{1}{2}$ kann Beimischungen der Zustände $|\Sigma_{+1/2}^{+(n)}\rangle$,
 $|\Sigma_{+1/2}^{-(n)}\rangle$ und $|\Pi_{+1/2}^{(n)}\rangle$ enthalten, die Funktion $|-\rangle_{QDPT}$ mit $\Omega = -\frac{1}{2}$ entsprechend solche
von $|\Sigma_{-1/2}^{+(n)}\rangle$, $|\Sigma_{-1/2}^{-(n)}\rangle$ und $|\Pi_{-1/2}^{(n)}\rangle$, wobei (n) die Anregung in der jeweiligen Symme-
trie angeben soll. Die allgemeine Form der durch Diagonalisierung von \hat{H}_{SO} erhaltenen
Zustände läßt sich somit schreiben als:

$$|+\rangle_{QDPT} = \sum_n c_{\Sigma^+}^{+(n)} |\Sigma_{+1/2}^{+(n)}\rangle + \sum_n c_{\Sigma^-}^{+(n)} |\Sigma_{+1/2}^{-(n)}\rangle + \sum_n c_{\Pi}^{+(n)} |\Pi_{+1/2}^{(n)}\rangle, \quad (4.42)$$

$$|-\rangle_{QDPT} = \sum_n c_{\Sigma^+}^{-(n)} |\Sigma_{-1/2}^{+(n)}\rangle + \sum_n c_{\Sigma^-}^{-(n)} |\Sigma_{-1/2}^{-(n)}\rangle + \sum_n c_{\Pi}^{-(n)} |\Pi_{-1/2}^{(n)}\rangle, \quad (4.43)$$

mit dem Expansionskoeffizienten $c_{\Lambda}^{\pm(n)}$ des elektronischen Zustandes Λ , der Quantenzahl $\Omega = \pm\frac{1}{2}$ und der elektronischen Anregung (n).

Bei der Bildung der Matrixelemente über $\hat{H}_{B,x}$ bzw. $\hat{H}_{B,z}$ in der Basis von $|+\rangle_{QDPT}$, $|-\rangle_{QDPT}$ lassen sich diejenigen Ausdrücke, die keine Beiträge des Grundzustandes $X^2\Sigma^+$ oder des ersten angeregten Zustandes $A^2\Pi$ zeigen, vernachlässigen, da die Hauptbeiträge zu $|+\rangle_{QDPT}$ bzw. $|-\rangle_{QDPT}$ aus diesen beiden Funktionen resultieren und somit die Expansionskoeffizienten anderer Funktionen erwartungsgemäß von deutlich kleinerer Größenordnung sind:

$$c_{\Lambda}^{\pm(n)} \ll c_{\Sigma^+}^{\pm(0)}, c_{\Pi}^{\pm(0)} \quad \text{allgemein für } n > 0 \quad \text{sowie zusätzlich} \quad (4.44)$$

im Falle $\Lambda = \Sigma^-$ für $n = 0$.

Vor einem Matrixelement über den Zeeman-Operator zwischen zwei beliebigen anderen Zuständen taucht demzufolge das Produkt zweier kleiner Expansionskoeffizienten auf, was eine Vernachlässigung dieses Terms rechtfertigt.

Mit dieser Näherung erhält man die Matrixelemente über $\hat{H}_{B,x}$ bzw. $\hat{H}_{B,z}$ zu:

$$\begin{aligned} \langle -|\hat{L}_- + g_e\hat{S}_-|+\rangle &= \sum_n c_{\Pi}^{-(n)*} c_{\Pi}^{+(0)} \langle \Pi_{-1/2}^{(n)} | \hat{L}_- + g_e\hat{S}_- | \Pi_{+1/2}^{(0)} \rangle \\ &+ \sum_{n \neq 0} c_{\Pi}^{-(0)*} c_{\Pi}^{+(n)} \langle \Pi_{-1/2}^{(0)} | \hat{L}_- + g_e\hat{S}_- | \Pi_{+1/2}^{(n)} \rangle \\ &+ \sum_n c_{\Sigma^-}^{-(n)*} c_{\Pi}^{+(0)} \langle \Sigma_{-1/2}^{-(n)} | \hat{L}_- + g_e\hat{S}_- | \Pi_{+1/2}^{(0)} \rangle \\ &+ \sum_n c_{\Sigma^+}^{-(n)*} c_{\Pi}^{+(0)} \langle \Sigma_{-1/2}^{+(n)} | \hat{L}_- + g_e\hat{S}_- | \Pi_{+1/2}^{(0)} \rangle \\ &+ \sum_{n \neq 0} c_{\Sigma^+}^{-(0)*} c_{\Pi}^{+(n)} \langle \Sigma_{-1/2}^{+(0)} | \hat{L}_- + g_e\hat{S}_- | \Pi_{+1/2}^{(n)} \rangle \\ &+ \sum_n c_{\Pi}^{-(0)*} c_{\Sigma^-}^{+(n)} \langle \Pi_{-1/2}^{(0)} | \hat{L}_- + g_e\hat{S}_- | \Sigma_{+1/2}^{-(n)} \rangle \\ &+ \sum_n c_{\Sigma^+}^{-(0)*} c_{\Sigma^-}^{+(n)} \langle \Sigma_{-1/2}^{+(0)} | \hat{L}_- + g_e\hat{S}_- | \Sigma_{+1/2}^{-(n)} \rangle \\ &+ \sum_n c_{\Pi}^{-(n)*} c_{\Sigma^+}^{+(0)} \langle \Pi_{-1/2}^{(n)} | \hat{L}_- + g_e\hat{S}_- | \Sigma_{+1/2}^{+(0)} \rangle \\ &+ \sum_{n \neq 0} c_{\Pi}^{-(0)*} c_{\Sigma^+}^{+(n)} \langle \Pi_{-1/2}^{(0)} | \hat{L}_- + g_e\hat{S}_- | \Sigma_{+1/2}^{+(n)} \rangle \\ &+ \sum_n c_{\Sigma^-}^{-(n)*} c_{\Sigma^+}^{+(0)} \langle \Sigma_{-1/2}^{-(n)} | \hat{L}_- + g_e\hat{S}_- | \Sigma_{+1/2}^{+(0)} \rangle \\ &+ \sum_n c_{\Sigma^+}^{-(n)*} c_{\Sigma^+}^{+(0)} \langle \Sigma_{-1/2}^{+(n)} | \hat{L}_- + g_e\hat{S}_- | \Sigma_{+1/2}^{+(0)} \rangle \\ &+ \sum_{n \neq 0} c_{\Sigma^+}^{-(0)*} c_{\Sigma^+}^{+(n)} \langle \Sigma_{-1/2}^{+(0)} | \hat{L}_- + g_e\hat{S}_- | \Sigma_{+1/2}^{+(n)} \rangle \end{aligned} \quad (4.45)$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_n c_{\Sigma^-}^{-(n)*} c_{\Pi}^{+(0)} \langle \Sigma_{-1/2}^{-(n)} | \hat{L}_- | \Pi_{+1/2}^{(0)} \rangle \\
&+ \sum_n c_{\Sigma^+}^{-(n)*} c_{\Pi}^{+(0)} \langle \Sigma_{-1/2}^{+(n)} | \hat{L}_- | \Pi_{+1/2}^{(0)} \rangle \\
&+ \sum_{n \neq 0} c_{\Sigma^+}^{-(0)*} c_{\Pi}^{+(n)} \langle \Sigma_{-1/2}^{+(0)} | \hat{L}_- | \Pi_{+1/2}^{(n)} \rangle \\
&+ \sum_n c_{\Pi}^{-(0)*} c_{\Sigma^-}^{+(n)} \langle \Pi_{-1/2}^{(0)} | \hat{L}_- | \Sigma_{+1/2}^{-(n)} \rangle \\
&+ \sum_n c_{\Pi}^{-(n)*} c_{\Sigma^+}^{+(0)} \langle \Pi_{-1/2}^{(n)} | \hat{L}_- | \Sigma_{+1/2}^{+(0)} \rangle \\
&+ \sum_{n \neq 0} c_{\Pi}^{-(0)*} c_{\Sigma^+}^{+(n)} \langle \Pi_{-1/2}^{(0)} | \hat{L}_- | \Sigma_{+1/2}^{+(n)} \rangle \\
&+ c_{\Sigma^+}^{+(0)*} c_{\Sigma^-}^{+(0)} \langle \Sigma_{-1/2}^{+(0)} | g_e \hat{S}_- | \Sigma_{+1/2}^{+(0)} \rangle, \tag{4.46}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle + | \hat{L}_z + g_e \hat{S}_z | + \rangle &= \sum_n c_{\Pi}^{+(n)*} c_{\Pi}^{+(0)} \langle \Pi_{+1/2}^{(n)} | \hat{L}_z + g_e \hat{S}_z | \Pi_{+1/2}^{(0)} \rangle \\
&+ \sum_{n \neq 0} c_{\Pi}^{+(0)*} c_{\Pi}^{+(n)} \langle \Pi_{+1/2}^{(0)} | \hat{L}_z + g_e \hat{S}_z | \Pi_{+1/2}^{(n)} \rangle \\
&+ \sum_n c_{\Sigma^-}^{+(n)*} c_{\Pi}^{+(0)} \langle \Sigma_{+1/2}^{-(n)} | \hat{L}_z + g_e \hat{S}_z | \Pi_{+1/2}^{(0)} \rangle \\
&+ \sum_n c_{\Sigma^+}^{+(n)*} c_{\Pi}^{+(0)} \langle \Sigma_{+1/2}^{+(n)} | \hat{L}_z + g_e \hat{S}_z | \Pi_{+1/2}^{(0)} \rangle \\
&+ \sum_{n \neq 0} c_{\Sigma^+}^{+(0)*} c_{\Pi}^{+(n)} \langle \Sigma_{+1/2}^{+(0)} | \hat{L}_z + g_e \hat{S}_z | \Pi_{+1/2}^{(n)} \rangle \\
&+ \sum_n c_{\Pi}^{+(0)*} c_{\Sigma^-}^{+(n)} \langle \Pi_{+1/2}^{(0)} | \hat{L}_z + g_e \hat{S}_z | \Sigma_{+1/2}^{-(n)} \rangle \\
&+ \sum_n c_{\Sigma^+}^{+(0)*} c_{\Sigma^-}^{+(n)} \langle \Sigma_{+1/2}^{+(0)} | \hat{L}_z + g_e \hat{S}_z | \Sigma_{+1/2}^{-(n)} \rangle \\
&+ \sum_n c_{\Pi}^{+(n)*} c_{\Sigma^+}^{+(0)} \langle \Pi_{+1/2}^{(n)} | \hat{L}_z + g_e \hat{S}_z | \Sigma_{+1/2}^{+(0)} \rangle \\
&+ \sum_{n \neq 0} c_{\Pi}^{+(0)*} c_{\Sigma^+}^{+(n)} \langle \Pi_{+1/2}^{(0)} | \hat{L}_z + g_e \hat{S}_z | \Sigma_{+1/2}^{+(n)} \rangle \\
&+ \sum_n c_{\Sigma^-}^{+(n)*} c_{\Sigma^+}^{+(0)} \langle \Sigma_{+1/2}^{-(n)} | \hat{L}_z + g_e \hat{S}_z | \Sigma_{+1/2}^{+(0)} \rangle \\
&+ \sum_n c_{\Sigma^+}^{+(n)*} c_{\Sigma^+}^{+(0)} \langle \Sigma_{+1/2}^{+(n)} | \hat{L}_z + g_e \hat{S}_z | \Sigma_{+1/2}^{+(0)} \rangle \\
&+ \sum_{n \neq 0} c_{\Sigma^+}^{+(0)*} c_{\Sigma^+}^{+(n)} \langle \Sigma_{+1/2}^{+(0)} | \hat{L}_z + g_e \hat{S}_z | \Sigma_{+1/2}^{+(n)} \rangle \tag{4.47}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \left| c_{\Pi}^{+(0)} \right|^2 \langle \Pi_{+1/2}^{(0)} | \hat{L}_z + g_e \hat{S}_z | \Pi_{+1/2}^{(0)} \rangle \\
&+ \left| c_{\Sigma^+}^{+(0)} \right|^2 \langle \Sigma_{+1/2}^{+(0)} | g_e \hat{S}_z | \Sigma_{+1/2}^{+(0)} \rangle, \tag{4.48}
\end{aligned}$$

mit

$$\langle -|\hat{L}_x + g_e \hat{S}_x|+\rangle = \frac{1}{2} \langle -|(\hat{L}_+ + \hat{L}_-) + g_e(\hat{S}_+ + \hat{S}_-)|+\rangle = \frac{1}{2} \langle -|\hat{L}_- + g_e \hat{S}_-|+\rangle, \quad (4.49)$$

mit den Leiteroperatoren \hat{L}_+ , \hat{L}_- bzw. \hat{S}_+ , \hat{S}_- , deren Beziehung zu den kartesischen Operatoren allgemein für einen Drehimpulsoperator $\hat{\mathbf{J}}$ definiert ist über $\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$ (Gl. 3.7).

Unter Verwendung von QDPT läßt sich somit in der Basis der elektronischen Wellenfunktionen eine radienabhängige Berechnung des g -Tensors selbst in größerer Nähe zum Kreuzungspunkt durchführen.

4.2.1.2 Notwendigkeit von vibronischen Zuständen

Bedingt durch die Kreuzung von $X^2\Sigma^+$ und $A^2\Pi$ und damit verbunden die sukzessive Einmischung des ersten angeregten Zustandes in den Grundzustand wird g jedoch nun eine starke Änderung mit der Bindungslänge erfahren. Ein Zustand ${}^2\Sigma^+$ zeigt in erster Näherung g -Komponenten von $g_\perp \approx g_\parallel \approx g_e$, während sich für einen ${}^2\Pi_{1/2}$ -Zustand Werte von $g_\perp \approx g_\parallel \approx 0$ ergeben, wie man durch Approximation der Spin-Bahn-Eigenfunktionen $|+\rangle$, $|-\rangle$ durch die ungestörten Funktionen $|\Psi_0^+\rangle$, $|\Psi_0^-\rangle$ und Bildung der Matrixelemente über den Zeeman-Operator abschätzen kann:

$$\begin{aligned} g_\perp({}^2\Sigma^+) &\approx 2\langle {}^2\Sigma^+(\alpha)|\hat{L}_z + g_e\hat{S}_z|^2\Sigma^+(\alpha)\rangle \\ &= 2\left(\langle {}^2\Sigma^+(\alpha)|\hat{L}_z|^2\Sigma^+(\alpha)\rangle + g_e\langle {}^2\Sigma^+(\alpha)|\hat{S}_z|^2\Sigma^+(\alpha)\rangle\right) \\ &= 2\left(\langle {}^2\Sigma^+|\hat{L}_z|^2\Sigma^+\rangle + g_e\langle \alpha|\hat{S}_z|\alpha\rangle\right) \\ &= g_e, \end{aligned} \quad (4.50)$$

$$\begin{aligned} g_\parallel({}^2\Sigma^+) &\approx 2\langle {}^2\Sigma^+(\beta)|\hat{L}_x + g_e\hat{S}_x|^2\Sigma^+(\alpha)\rangle = \langle {}^2\Sigma^+(\beta)|\hat{L}_- + g_e\hat{S}_-|^2\Sigma^+(\alpha)\rangle \\ &= \langle {}^2\Sigma^+(\beta)|\hat{L}_-|^2\Sigma^+(\alpha)\rangle + g_e\langle {}^2\Sigma^+(\beta)|\hat{S}_-|^2\Sigma^+(\alpha)\rangle \\ &= 0 + g_e\langle \beta|\beta\rangle \\ &= g_e, \end{aligned} \quad (4.51)$$

$$\begin{aligned} g_\perp({}^2\Pi_{+1/2}) &\approx 2\langle {}^2\Pi_{+1}(\beta)|\hat{L}_z + g_e\hat{S}_z|^2\Pi_{+1}(\beta)\rangle \\ &= 2\left(\langle {}^2\Pi_{+1}(\beta)|\hat{L}_z|^2\Pi_{+1}(\beta)\rangle + g_e\langle {}^2\Pi_{+1}(\beta)|\hat{S}_z|^2\Pi_{+1}(\beta)\rangle\right) \\ &= 2\left(\langle {}^2\Pi_{+1}|\hat{L}_z|^2\Pi_{+1}\rangle + g_e\langle \beta|\hat{S}_z|\beta\rangle\right) \\ &= 2\left(1 - \frac{1}{2}g_e\right) = 2 - g_e \approx 0, \end{aligned} \quad (4.52)$$

$$\begin{aligned} g_\parallel({}^2\Pi_{+1/2}) &\approx 2\langle {}^2\Pi_{-1}(\alpha)|\hat{L}_x + g_e\hat{S}_x|^2\Pi_{+1}(\beta)\rangle = \langle {}^2\Pi_{-1}(\alpha)|\hat{L}_- + g_e\hat{S}_-|^2\Pi_{+1}(\beta)\rangle \\ &= \langle {}^2\Pi_{-1}(\alpha)|\hat{L}_-|^2\Pi_{+1}(\beta)\rangle + g_e\langle {}^2\Pi_{-1}(\alpha)|\hat{S}_-|^2\Pi_{+1}(\beta)\rangle \\ &= 0 + g_e\langle {}^2\Pi_{-1}|^2\Pi_{+1}\rangle \\ &= 0, \end{aligned} \quad (4.53)$$

unter Ausnutzung der Orthogonalität der Funktionen, der Eigenschaften von Leiteroperatoren (Gl. 3.9) und der Tatsache, daß $|\Sigma^+\rangle$ und $|\Pi_{\pm 1}\rangle$ Eigenfunktionen des \hat{L}_z -Operators zu den Eigenwerten 0 bzw. ± 1 sowie $|\alpha\rangle$, $|\beta\rangle$ Eigenfunktionen von \hat{S}_z zu den

Eigenwerten $+1/2$ bzw. $-1/2$ sind.

Aus Gründen der Deutlichkeit wurde in obiger Gleichung nicht eine Indizierung in Ω gewählt, sondern die damit assoziierte Spinfunktion direkt angegeben sowie M_L als rechter Subindex verwendet.

Die starke Unterschiedlichkeit der g -Komponenten von $X^2\Sigma^+$ und $A^2\Pi$ hat eine starke Abhängigkeit der Größe des g -Tensors von dem Abstand, an dem die Berechnung durchgeführt wird, zur Folge. Die Änderung des g -Tensors ist korreliert mit der Stärke der Kopplung der beiden elektronischen Zustände. Die Näherung von g durch eine Berechnung der Spin-Bahn- und Zeeman-Matrixelemente am Minimum der Potentialkurve ist somit nicht mehr zulässig.

Um der Abstandsabhängigkeit der g -Komponenten Rechnung zu tragen, ist es notwendig, g bezogen auf Schwingungswellenfunktionen zu ermitteln. Prinzipiell scheinen sich zwei Ansätze anzubieten:

Zum einen können die Komponenten des g -Tensors in der Basis der elektronischen Zustände unter Verwendung von QDPT punktweise entlang der Potentialkurve bestimmt werden. Anschließend erfolgt eine Mittelung über Schwingungswellenfunktionen. Ein Problem dieses Ansatzes liegt jedoch in der Tatsache, daß sich die Komponenten des g -Tensors von $^2\Sigma^+$ - und $^2\Pi$ -Zuständen stark unterscheiden. Bei einem Fit der berechneten g -Werte, der zur Durchführung der Schwingungsmittelung notwendig ist, resultieren somit numerische Schwierigkeiten. Ein weiteres Problem der Verwendung der elektronischen Basis ist prinzipieller Art: Der Berechnung der elektronischen Zustände liegt die Born-Oppenheimer-Näherung zugrunde, die die nicht-adiabatischen Matrixelemente der elektronischen Zustände ϕ_n , ϕ_m vernachlässigt:

$$\langle \phi_m | \frac{\partial}{\partial R_i} | \phi_n \rangle \approx 0. \quad (4.54)$$

Berücksichtigt man Spin-Bahn-Kopplung, so resultiert eine vermiedene Kreuzung der untersten beiden Zustände $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ des AlO-Moleküls, so daß im Kreuzungsbereich gilt:

$$\langle \phi_m | \frac{\partial}{\partial R_i} | \phi_n \rangle \not\approx 0, \quad (4.55)$$

und somit die BO-Näherung keine Gültigkeit mehr hat. Die nach Betrachtung der Spin-Bahn-Kopplung in der Basis der elektronischen Zustände diagonale Matrix über \hat{H}_{SO} müßte nun um die nicht-adiabatischen Matrixelemente, die als Außerdiagonalterme auftauchen, ergänzt und anschließend nochmals diagonalisiert werden. Die Größe dieser Matrixelemente wird im Bereich des Kreuzungspunktes jedoch eine starke Änderung zeigen, so daß eine hohe numerische Genauigkeit in der Bestimmung dieser Werte notwendig wäre.

Eine alternative Möglichkeit liegt in der Berücksichtigung der nicht-adiabatischen Matrixelemente vor Betrachtung der Spin-Bahn-Kopplung. Hierbei wird der Hamilton-Operator zunächst angesetzt als Summe aus spinunabhängigen Elektronen- und Kernoperatoren. Für diesen Hamilton-Operator ist die Annahme verschwindender nicht-adiabatischer Matrixelemente aus Symmetriegründen zulässig, so daß als Eigenfunktion

$|\Psi_{nm}\rangle$ lediglich ein Produkt aus elektronischer Funktion $|\phi_m\rangle$ und Kernwellenfunktion $|\chi_n\rangle$ erhalten wird:

$$|\Psi_{nm}\rangle = |\chi_n \phi_m\rangle. \quad (4.56)$$

Die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung erfolgt anschließend mittels QDPT durch Aufstellung der Matrix über \hat{H}_{SO} in der Basis der Eigenfunktionen $|\Psi_{nm}\rangle$. Die hierbei auftretenden Matrixelemente der Art $\langle\Psi_{kl}|\hat{H}_{SO}|\Psi_{nm}\rangle$ zeigen lediglich eine moderate Änderung mit dem Abstand, so daß im Gegensatz zur Berücksichtigung der nicht-adiabatischen Matrixelemente im Anschluß an die Bestimmung der Spin-Bahn-Kopplung numerische Probleme vermieden werden. Zudem lassen sich obige Matrixelemente über \hat{H}_{SO} mit geringem Aufwand berechnen:

$$\langle\Psi_{kl}|\hat{H}_{SO}|\Psi_{nm}\rangle = \langle\chi_k \phi_l|\hat{H}_{SO}|\chi_n \phi_m\rangle = \langle\chi_k|\langle SO\rangle_{lm}|\chi_n\rangle. \quad (4.57)$$

Die Kern-Wellenfunktion χ_i zeigt keine Abhängigkeit von elektronischen Koordinaten, so daß zuerst über diese integriert werden kann, wodurch die Matrixelemente $\langle SO\rangle_{lm}$ des Spin-Bahn-Operators über die elektronischen Funktionen ϕ_l, ϕ_m erhalten werden. Anschließend kann eine numerische Integration des Produktes aus Matrixelementen $\langle SO\rangle_{lm}$ und dem Ausdruck $\chi_k^* \chi_n$ durchgeführt werden.

Die in der Folge durch Diagonalisierung der Matrix über den Spin-Bahn-Operator erhaltenen Eigenfunktionen von \hat{H}_{SO} sind nun Linearkombinationen der Schwingungswellenfunktionen der beiden koppelnden Zustände; so wird z. B. der Zustand $|^2\Sigma^+\rangle$ in Gl. 4.42 bzw. Gl. 4.43 ersetzt durch $|^2\Sigma^+\rangle_{vib}$ mit:

$$|^2\Sigma^+\rangle_{vib} = c_{v=0}|^2\Sigma^+\rangle_{v=0} + c_{v=1}|^2\Sigma^+\rangle_{v=1} + c_{v=2}|^2\Sigma^+\rangle_{v=2} + \dots, \quad (4.58)$$

mit der Schwingungsquantenzahl v .

Die Berechnung der Komponenten von \mathbf{g} läßt sich weiterhin durch Bildung der Matrixelemente über den Zeeman-Operator durchführen (Gl. 4.32 und 4.33), wobei die Funktionen $|+\rangle$ und $|-\rangle$ durch die unter Verwendung von QDPT erhaltenen Eigenfunktionen in der vibronischen Basis $|+\rangle_{QDPT,vib}$ und $|-\rangle_{QDPT,vib}$ ersetzt werden müssen:

$$|+\rangle_{QDPT,vib} = \sum_n c_{\Sigma^+}^{+(n)} |\Sigma_{+1/2}^{+(n)}\rangle_{vib} + \sum_n c_{\Sigma^-}^{+(n)} |\Sigma_{+1/2}^{-(n)}\rangle_{vib} + \sum_n c_{\Pi}^{+(n)} |\Pi_{+1/2}^{(n)}\rangle_{vib} \quad (4.59)$$

$$|-\rangle_{QDPT,vib} = \sum_n c_{\Sigma^+}^{-(n)} |\Sigma_{-1/2}^{+(n)}\rangle_{vib} + \sum_n c_{\Sigma^-}^{-(n)} |\Sigma_{-1/2}^{-(n)}\rangle_{vib} + \sum_n c_{\Pi}^{-(n)} |\Pi_{-1/2}^{(n)}\rangle_{vib} \quad (4.60)$$

Abschließend seien die beiden Ansätze der Berücksichtigung vibronischer Zustände nochmals nebeneinandergestellt:

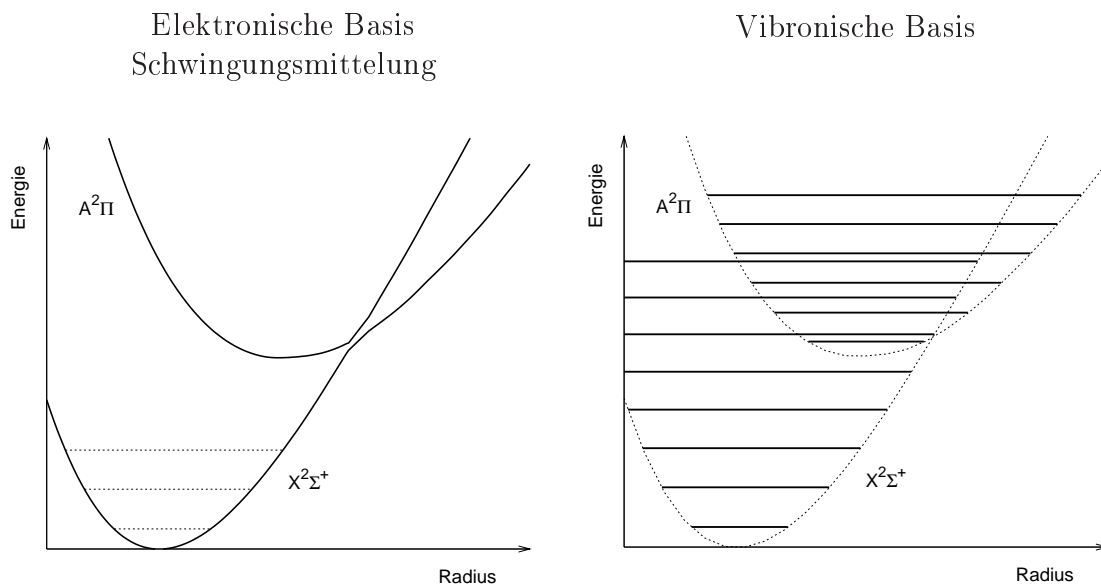


Abbildung 4.1: Elektronische Basis vs. vibronische Basis

Das linke Bild bezeichnet die Verwendung der mit durchgezogenen Linien dargestellten elektronischen Basis im Sinne der Durchführung der Berechnungen mit den Potentialfunktionen der Zustände unter anschließender Schwingungsmittelung. Erkennbar ist im Bereich des Kreuzungspunktes der Kurven die Problematik aufgrund des Versagens der Born-Oppenheimer-Näherung in Form des Auftretens einer vermiedenen Kreuzung in den Berechnungen. Das rechte Bild stellt den weiterentwickelten Ansatz der Verwendung einer vibronischen Basis dar.

Zusammenfassung

Im Falle naheentarteter gekoppelter Zustände, wie sie im AIO-Molekül vorliegen, zeigt der g -Tensor vermutlich eine starke Abstandsabhängigkeit seiner Komponenten. Verbunden damit scheint in nächster Nähe zum Kreuzungspunkt zum einen die Anwendung nicht-entarteter Störungstheorie, zum anderen die Durchführung der Berechnung in der Basis der elektronischen Zustände nicht zulässig.

Zur Untersuchung der Grenzen dieser beiden Verfahrensweisen sind folgende vergleichende Betrachtungen denkbar:

- Durchführung von Berechnungen in der Basis der elektronischen Funktionen unter Verwendung von nicht-entarteter und quasi-entarteter Störungstheorie (gegebenenfalls mit anschließender Schwingungsmittelung)
→ Aussage über die Anwendbarkeit von nicht-entarteter Störungstheorie in der Nähe vermiedener Kreuzungen
- Durchführung von QDPT-Rechnungen in der vibronischen Basis sowie in der

elektronischen Basis unter anschließender Schwingungsmittelung
 → Aussage über die Grenzen der Verwendung der elektronischen Basis

4.2.2 Weitere Korrekturterme

Abschließend sollte noch erwähnt werden, daß zur exakten Berechnung des g -Tensors neben der Spin-Bahn-Kopplung weitere Terme berücksichtigt werden müßten. Bereits erwähnt wurde die Vernachlässigung des in der zweikomponentigen Gleichung eines Elektrons (Gl. 2.15) erscheinenden relativistischen Korrekturtermes zum Spin-Zeeman-Operator (Gl. 2.15, Term (d)), der hier nochmals aufgelistet wird:

$$\hat{H}_{B, rel. Korrr.} = -\frac{e\hbar}{2m^3c^2}(\hat{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{B}) \hat{\pi}^2, \quad (4.61)$$

mit dem mechanischen Moment $\boldsymbol{\pi}$.

Analog existiert im Falle eines atomaren bzw. molekularen Systems ebenfalls ein Korrekturterm zum Bahn-Zeeman-Operator. Des weiteren ist der g -Tensor selbst nicht Gauge-invariant; erst durch die Hinzunahme sogenannter Spin-Gauge-Korrekturterme wird eine Invarianz bezüglich Gauge-Transformation erreicht.

Eine Betrachtung der erwähnten Korrekturterme wurde von G. H. Lushington und F. Grein für die Moleküle NO_2 , CO^+ und H_2O^+ durchgeführt ([24]); die Beiträge des Bahn-Zeeman-Korrekturterms werden als vernachlässigbar eingestuft, während die Beiträge der Spin-Zeeman-Korrektur zum g -Tensor in den betrachteten Fällen generell deutlich kleiner als diejenigen von Spin-Other- und Spin-Same-Orbit-Termen sind. Sie können jedoch als "Feinabstimmung" des g -Tensors bezeichnet werden, insbesondere wenn lediglich geringe g -shifts Δg vorliegen. Der Beitrag der Gauge-Korrekturterme war in den betrachteten Rechnungen von ähnlicher Größenordnung wie der des Spin-Zeeman-Korrekturterms, zeigte jedoch eine deutliche Verringerung mit zunehmender Größe des Basissatzes, in Übereinstimmung mit der Feststellung, daß Gauge-Korrekturen in einer vollständigen Basis exakt Null sind. Insgesamt resultierten durch Berücksichtigung von Spin-Zeeman- und Gauge-Korrekturtermen zusätzliche Beiträge zu Δg von -109 ppm (Δg_{\parallel} für CO^+) bis -324 ppm (Δg_{xx} für H_2O^+). Eine Abschätzung der Größenordnung dieser Terme für AlO ist aufgrund der limitierten Daten kaum möglich.

Die vorliegende Arbeit konzentrierte sich auf eine Betrachtung von g im Falle naheentarteter Zustände mit Schwerpunkt auf der starken Abstandsabhängigkeit der Komponenten des g -Tensors, dessen Ursache in der Kopplung dieser Zustände durch den Spin-Bahn-Operator gegeben ist. Die erwähnten Korrekturterme tragen störungstheoretisch lediglich zur ersten Ordnung bei [15]. Dies bedeutet, daß keine Matrixelemente zwischen unterschiedlichen elektronischen Anregungen existieren, so daß eine Kopplung von Σ - und Π -Zuständen durch diese Terme nicht stattfinden kann. Daraus ist zu vermuten, daß die Änderung der Beiträge der Korrekturterme mit dem Abstand vernachlässigbar ist. Es sollte jedoch festgehalten werden, daß für eine zuverlässige Berechnung von g -Tensoren auf dem Hintergrund des Vergleichs mit dem Experiment eine Betrachtung dieser zusätzlichen Terme notwendig wäre.

Teil II

Anwendungen

Kapitel 5

Charakteristika des Systems

5.1 Elektronische Zustände

Das Molekül Al–O setzt sich aus den Atomen Aluminium und Sauerstoff zusammen. Die atomare Konfiguration des neutralen Aluminiums ist $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, die Symmetrie des Grundzustand bestimmt sich zu 2P_u . Neutraler Sauerstoff besitzt die Konfiguration $1s^2 2s^2 2p^4$, woraus sich die möglichen atomaren Zustände 3P_g , 1D_g und 1S_g (in dieser energetischen Reihenfolge) ergeben. Die Elektronegativität von Aluminium beträgt 1.61, diejenige von Sauerstoff 3.44 auf der Pauling-Skala.

Im molekularen System resultieren im Valenzbereich die im Grundzustand doppelt besetzten Orbitale 5σ , 6σ , 2π sowie das einfach besetzte 7σ . Energetisch schließt sich das unbesetzte 3π an, darüberliegend befindet sich das 8σ -MO. Die dominierende Zusammensetzung der Molekülorbitale im Bereich der Gleichgewichtsgeometrie wird angegeben als [22, 25]:

MO	Beiträge von AOs
5σ	$2s$ (O)
6σ	$2p_\sigma$ (O) + $3p_\sigma$ (Al) [+ $3s$ (Al)]
2π	$2p_\pi$ (O) [+ $3p_\pi$ (Al)]
7σ	$3s$ (Al) [+ $3p_\sigma$ (Al)]
3π	$3p_\pi$ (Al)
8σ	$3s$ (O) ¹

Tabelle 5.1: Charakter der MOs des AlO in Bereich des Gleichgewichtsabstands

Eine Besetzung des 6σ - bzw. 2π -Orbitals entspricht demzufolge einer Lokalisation des Elektrons überwiegend am Sauerstoff, während ein Elektron in 7σ bzw. 3π Aluminium zugeordnet werden kann. Eine Zuordnung dieser Art ist lediglich als tendenzielle

¹Der vorliegenden Arbeit entnommen

Aussage bezüglich des ionischen Charakters der Verbindung aufzufassen, wobei davon auszugehen ist, daß stets eine Dominanz der kovalenten gegenüber ionischen Strukturen vorliegt.

Zenouda et al. [25] führten eine *ab initio*-Untersuchung der Potentialfunktionen des AlO durch und diskutierten die Änderung von elektronischem Dipolmoment und Übergangsmoment auf dem Hintergrund von ionischem Charakter und vermiedenen Kreuzungen der elektronischen Zustände. Bei der von dieser Gruppe verwendeten Methode handelte es sich um MRCI, wobei die Molekülorbitale aus state averaged extended (9,12)-CASSCF-Rechnungen erhalten wurden. Die Basis entsprach einer augmentierten quintuple- ζ Qualität. Es kann somit behauptet werden, daß diese Vergleichsrechnung ein hohes Maß an Genauigkeit aufweist. In der folgenden Abbildung sind die elektronischen Zustände des AlO, wie sie aus den Rechnungen dieser Gruppe erhalten wurden, dargestellt:

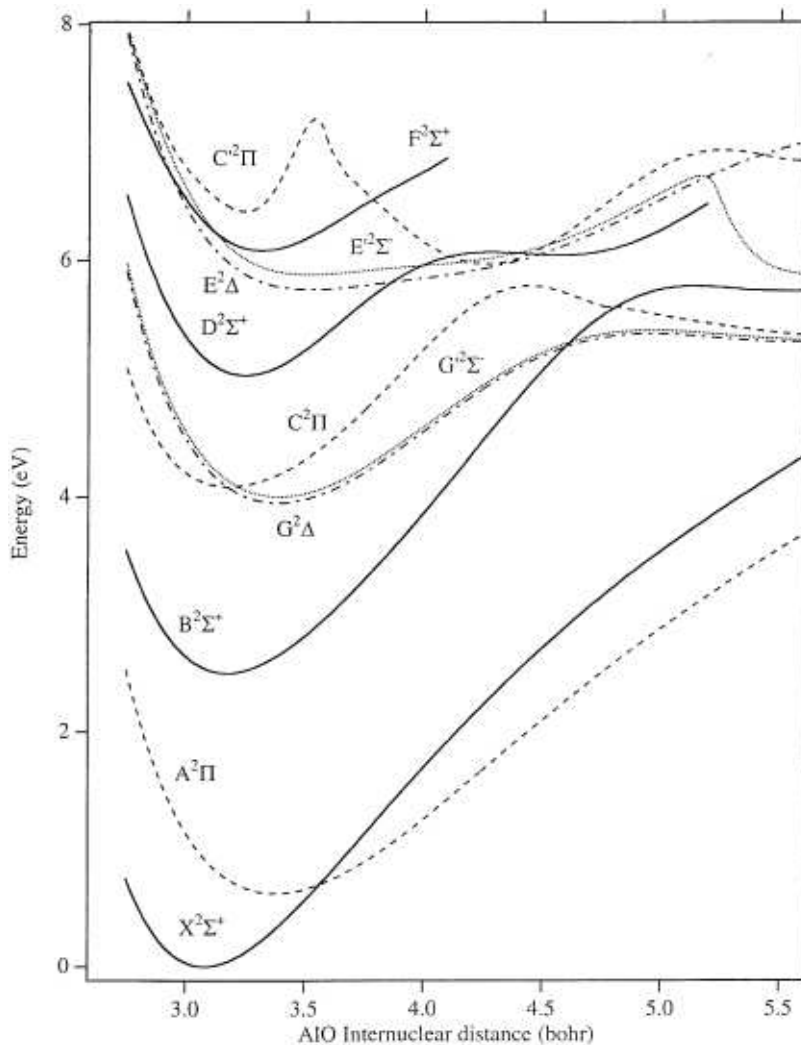


Abbildung 5.1: Elektronische Zustände des AlO nach Zenouda et al.

Allgemein wird der Charakter der elektronischen Zustände dominiert von der deutlichen Differenz der Elektronegativitäten von Aluminium und Sauerstoff. Verbunden damit liegt zum einen ein stark ionischer Beitrag des Moleküls im Gleichgewichtsbe-
 reich vor. Zum anderen resultiert ein tiefliegender ionischer Dissoziationskanal: AlO zeigt drei Dissoziationskanäle in die Grundzustandskonfiguration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ (Al) + $1s^2 2s^2 2p^4$ (O), wobei der ionische Dissoziationskanal in energetischer Nähe des höchsten der besagten drei neutralen Dissoziationskanäle zu finden ist. Bereits frühere Berechnungen aus dem Jahre 1982 [28] zeigten, daß im Zustand $X^2\Sigma^+$ an der Gleichgewichtsgeometrie der ionische Charakter $\text{Al}^{2+}\text{O}^{2-}$ gegenüber Al^+O^- überwiegt. Bei Verlängerung des interatomaren Abstandes R wurde im Bereich $1.6 \text{ \AA} \leq R \leq 2.1 \text{ \AA}$ ein Übergang zu mono-ionischen Struktur gefunden. Experimentelle Verifikation dieser theoretischen Vorhersagen erfolgte später durch Untersuchung des elektronischen Übergangsmoments $R_e(R)$ zwischen den Zuständen $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ [27]: Die starke Abhängigkeit von $R_e(R)$ vom interatomaren Abstand ließ auf einen charge transfer-Übergang im theoretisch vorhergesagten Bereich schließen. Des weiteren vermuteten die Autoren aus zusätzlichen Untersuchungen der Spin-Bahn-Wechselwirkung $H_{el}^{SO}(R)$ zwischen den Zuständen $X^2\Sigma^+$ und $A^2\Pi$ eine Dominanz der Konfiguration $\text{Al}^{2+}\text{O}^{2-}$ bei $R = 1.6 \text{ \AA}$, während eine 1 : 1-Mischung von $\text{Al}^{2+}\text{O}^{2-}$ und Al^+O^- bei 1.8 \AA vorhergesagt wurde.

Experimentelle Untersuchungen des Rotationsspektrums des $X^2\Sigma^+$ -Zustands [26], verbunden mit Interpretationen der Hyperfein-Kopplungskonstante A im Sinne der beiden ionischen Konfigurationen, ermöglichten des weiteren die Abschätzung der Beiträge der verschiedenen Strukturen am Gleichgewichtsradius: 19.1 % $\text{Al}^{2+}\text{O}^{2-}$, 13.1 % Al^+O^- sowie 68.7 % AlO.

Mit diesen Studien decken sich die Ergebnisse von Zenouda et al.: An der Gleichgewichtsgeometrie dominiert im $X^2\Sigma^+$ -Zustand die Konfiguration $6\sigma^2 2\pi^4 7\sigma^1$, der die Ladungsverteilung $\text{Al}^{2+}\text{O}^{2-}$ zugeordnet wird, während der angeregte Zustand $B^2\Sigma^+$ durch die Konfiguration $6\sigma^1 2\pi^4 7\sigma^2$ (Al^+O^-) charakterisiert werden konnte. Mit zunehmendem Bindungsabstand erfolgt ein Transfer des bi-ionischen Charakters vom $X^2\Sigma^+$ - in den $B^2\Sigma^+$ -Zustand. Weiterhin zeigt sich in den Potentialfunktionen des AlO die Auswirkung des ionischen Dissoziationskanals, dessen Zustände im bindenden Bereich durch die Begünstigung ionischer Strukturen eine energetische Absenkung erfahren. Die gleichzeitige energetische Anhebung von Zustände kovalenten Charakters, bei denen es sich um Valenzzustände handelt und die der Dissoziation in neutrale Atome entsprechen, hat das Vorliegen vermiedener Kreuzungen mit besagten ionischen Zuständen zur Folge, an denen ein Wechsel des Charakters der beiden Niveaus auftritt. Die Berechnungen zeigten diesen Sachverhalt in Form der Häufigkeit der vermiedenen Kreuzungen und der damit verbunden Änderung der Ionizität, so zwischen $B^2\Sigma^+$ und $D^2\Sigma^+$ bei 5 au, zwischen $D^2\Sigma^+$ und $F^2\Sigma^+$ bei 3.5 au sowie zwischen den Zuständen $C^2\Pi$ und $C'^2\Pi$ in der Nähe von 4 au, indiziert durch eine Änderung des Dipolmoments. Charakteristisch für das System des AlO ist somit der sukzessive Transfer des ionischen Charakters von tiefliegenden zu kreuzenden höherliegenden Zuständen unter Vergrößerung der Bindungslänge ausgehend von der Gleichgewichtsgeometrie.

Die Relevanz der Studien von Zenouda et al. für die vorliegende Arbeit ergibt sich zum einen aus der Änderung des ionischen Charakters des $X^2\Sigma^+$ -Zustandes und dem

damit verbundenen Multireferenz-Charakter, zum anderen aus der Häufigkeit, mit der vermiedene Kreuzungen im System des AlO auftreten. Beides wirkt sich auf die zu wählenden Ansätze in der Berechnung elektronischer Energien aus. Der Grund für beide Effekte liegt in der Differenz der Elektronegativitäten der beteiligten Atome, die eine energetische Absenkung sogenannter Rydberg-Zustände, mit denen im Dissoziationslimit angeregte und damit unter anderem auch ionische, Strukturen assoziiert sind, zur Folge hat.

Die folgende Tabelle listet die Konfigurationen der von Zenouda et al. berechneten Duplett-Zustände im Bereich der Gleichgewichtsgeometrie auf, um ein Gesamtbild der elektronischen Niveaus zu vermitteln. Die ${}^2\Sigma^-$ -Zustände wurden ausgelassen, da sie den korrespondierenden ${}^2\Delta$ -Zuständen stark gleichen:

Molekulare Zustände	Konfiguration
$X^2\Sigma^+$	$6\sigma^2 2\pi^4 7\sigma^1$
$A^2\Pi$	$6\sigma^2 2\pi^3 7\sigma^2$
$B^2\Sigma^+$	$6\sigma^1 2\pi^4 7\sigma^2 + 6\sigma^2 2\pi^3 7\sigma^1 3\pi^1$
$G^2\Delta$	$6\sigma^2 2\pi^3 7\sigma^1 3\pi^1$
$C^2\Pi$	$6\sigma^2 2\pi^4 3\pi^1 + 6\sigma^1 2\pi^4 7\sigma^1 3\pi^1$
$D^2\Sigma^+$	$6\sigma^2 2\pi^3 7\sigma^1 3\pi^1 + 6\sigma^2 2\pi^4 8\sigma^1$
$E^2\Delta$	$6\sigma^2 2\pi^3 7\sigma^1 3\pi^1$
$C'^2\Pi$	$6\sigma^2 2\pi^2 7\sigma^2 3\pi^1$

Tabelle 5.2: Konfigurationen der molekularen Zustände (Zenouda et al.)

Der Grundzustand $X^2\Sigma^+$ läßt sich durch die Struktur $\text{Al}^{2+}\text{O}^{2-}$ beschreiben, während allen übrigen Zuständen der Charakter Al^+O^- zugeordnet wird.

5.2 Effekt der Spin-Bahn-Kopplung

Als weiteres Charakteristikum des Moleküls AlO erfährt der $X^2\Sigma^+$ -Zustand, dessen Minimum experimentell mit 1.6179 \AA [22] angegeben wird, im Bereich von $1.8 \text{ \AA} - 1.9 \text{ \AA}$ eine Kreuzung mit dem ersten angeregten Zustand $A^2\Pi$. Dies ist im Falle der Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplung von Bedeutung: Der Spin-Bahn-Operator \hat{H}_{SO} bewirkt eine Aufspaltung des $A^2\Pi$ -Zustandes in $A^2\Pi_{1/2}$ und $A^2\Pi_{3/2}$, die sich in ihren Ω -Quantenzahlen und somit in der relativen Orientierung von Bahn- und Spindrehimpuls zueinander unterscheiden (s. Kapitel 3.3). Im System des AlO resultiert durch Aufspaltung des $A^2\Pi$ ein invertierter Zustand ${}^2\Pi_i$, entsprechend einer Klassifizierung als Loch-Zustand, so daß $A^2\Pi_{3/2}$ energetisch unterhalb von $A^2\Pi_{1/2}$ liegt.

Zusätzlich zur Aufspaltung des ${}^2\Pi$ -Zustandes bedingt der Spin-Bahn-Operator eine Kopplung von Zuständen gleicher Ω -Quantenzahl und somit eine Wechselwirkung von $X^2\Sigma_{1/2}$ und $A^2\Pi_{1/2}$, so daß eine vermiedene Kreuzung zwischen diesen beiden Zuständen resultiert. Hingegen kann $X^2\Sigma_{1/2}$ durch \hat{H}_{SO} nicht mit dem $A^2\Pi_{3/2}$ -Zustand gekoppelt werden.

Unter Berücksichtigung von Rotation mittels des Rotationsoperators \hat{H}_{Rot} erfolgt eine Kopplung der Zustände $A^2\Pi_{1/2}$ und $A^2\Pi_{3/2}$ mit:

$$\hat{H}_{Rot} = B \left[\hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{L}} - \hat{\mathbf{S}} \right]^2. \quad (5.1)$$

Hierbei stellt $\hat{\mathbf{J}}$ den Gesamt-, $\hat{\mathbf{L}}$ den Bahn- und $\hat{\mathbf{S}}$ den Spindrehimpuls dar, B bezeichnet die Rotationskonstante $B = \frac{\hbar}{4\pi c \mu r^2}$ mit der reduzierten Masse μ der Atomkerne und ihrem Abstand r . Prinzipiell ist somit über Rotationskopplung von $A^2\Pi_{1/2}$ und $A^2\Pi_{3/2}$ eine indirekte Spin-Bahn-Kopplung von $A^2\Pi_{3/2}$ und $X^2\Sigma_{1/2}$ denkbar. Im Falle des AIO überwiegt jedoch der Effekt der Spin-Bahn-Kopplung deutlich gegenüber dem der Rotationskopplung. Dies läßt sich zum einen aus der experimentell zugänglichen relativ starken Spin-Bahn-Aufspaltung der beiden $A^2\Pi$ -Zustände unterschiedlicher Ω -Quantenzahl vermuten, zum anderen resultiert durch die vergleichsweise hohe reduzierte Masse des Systems eine niedrige Rotationskonstante B und somit eine geringe Wirkung des Rotationsoperators. Aus diesem Grunde wird in der vorliegenden Arbeit der Effekt der Rotation vernachlässigt.

Der Spin-Bahn-Operator \hat{H}_{SO} zeigt eine r_{ij}^{-3} -Abhängigkeit des Abstands r_{ij} zweier Ladungen i, j (s. Gl. 2.17), so daß Elektronen, die an unterschiedlichen Atomkernen lokalisiert sind, üblicherweise eine geringe Spin-Bahn-Wechselwirkung aufweisen. Mit diesem Hintergrund ist die Annahme legitim, daß vor allem Spin-Bahn-Matrixelemente zwischen Zuständen, die eine ähnliche Elektronenverteilung und somit einen ähnlichen Charakter zeigen, deutliche Beiträge liefern. Dies trifft überwiegend auf Zustände zu, die im Übergang zur Dissoziation zu derselben atomaren Konfiguration führen, so daß in der Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung von Grund- und erstem angeregten Zustand zu vermuten ist, daß vor allem Zustände Relevanz zeigen, die ebenfalls in die neutralen Atome $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ (Al) + $1s^2 2s^2 2p^4$ (O) dissoziieren. Im Molekül AIO entspricht eine Dissoziation in die genannten Konfigurationen den Dissoziationskanälen in die Zustände 2P_u (Al) + 3P_g (O), 2P_u (Al) + 1D_g (O) sowie 2P_u (Al) + 1S_g (O). Aus den jeweiligen atomaren resultieren folgende molekulare Duplett-Zustände:

Atomare Zustände	Molekulare Duplett-Zustände
2P_u (Al) + 3P_g (O)	${}^2\Sigma^+$, ${}^2\Sigma^-(2)$, ${}^2\Pi(2)$, ${}^2\Delta$
2P_u (Al) + 1D_g (O)	${}^2\Sigma^+$, ${}^2\Sigma^-(2)$, ${}^2\Pi(3)$, ${}^2\Delta(2)$, ${}^2\Phi$
2P_u (Al) + 1S_g (O)	${}^2\Sigma^+$, ${}^2\Pi$

Tabelle 5.3: Molekulare Duplett-Zustände der neutralen Atome

Quartett-Zustände, die sich ebenfalls aus der Konfiguration ${}^2P_u(\text{Al}) + {}^3P_g(\text{O})$ ergeben, sind für die Betrachtung des g -Tensors nicht relevant: Quartett- und Duplett-Zustände können zwar über den Spin-Bahn-, jedoch nicht über den Zeeman-Operator gekoppelt werden. In der Berechnung der Matrixelemente über den Zeeman-Operator verbleiben somit lediglich Terme zwischen zwei Duplett- sowie zwischen zwei Quartett-Zuständen. Wie bereits in Kap. 4.2.1.1 dargelegt, sind Matrixelemente dieser Art zwischen zwei Zuständen, von denen keiner dem Grund- oder ersten angeregten Zustand entspricht, vernachlässigbar.

Die Tatsache, daß zum einen angeregte Zustände des Sauerstoffatoms energetisch hochliegend sind, zum anderen aufgrund der starken Elektronegativitätsdifferenz der bindenden Atome eine relativ niederenergetische Lage der Ionen Al^+ und O^- resultiert, hat zur Folge, daß sich im Bereich des höchsten atomaren Kanals in ${}^2P_u(\text{Al}) + {}^1S_g(\text{O})$ ein ionischer Dissoziationskanal in die Struktur $\text{Al}^+ + \text{O}^-$ befindet. Experimentell wird eine Energie des $\text{Al}^+ ({}^1S_g) + \text{O}^- ({}^2P_g)$ von 4.52 eV angegeben [51], während eine Energie der neutralen Atome $\text{Al} + \text{O}$ von 1.967 eV (${}^2P_u(\text{Al}) + {}^1D_g(\text{O})$) bzw. 4.1897 eV (${}^2P_u(\text{Al}) + {}^1S_g(\text{O})$) gefunden wird.

Das Auftreten einer hohen Anzahl von vermiedenen Kreuzungen mit dem damit verbundenen Transfer des ionischen Charakters der Zustände kann in Zusammenhang mit der energetischen Nähe von ionischen und neutralen Dissoziationskanälen sowie der Begünstigung ionischer Strukturen im bindenden Bereich gesehen werden.

5.2.1 Folgen für den g -Tensor

Die Spin-Bahn-Kopplung ist dominierender Effekt in der Größe des g -Tensors, so daß eine starke Kopplung der unteren beiden Zustände im Zusammenhang der nahen Entartung eine deutliche Auswirkung auf dessen Berechnung haben wird. Wie bereits in Kap. 4.2.1 dargelegt, ist eine starke Abhängigkeit von g von der Distanz zur Kreuzung von $X^2\Sigma^+$ und $A^2\Pi$ zu vermuten, so daß eine Verwendung üblicher Ansätze im Sinne von nicht-entarteter Störungstheorie, wobei der g -Tensor des untersten Schwingungsniveaus durch seinen Wert am Potentialminimum angenähert wird, problematisch erscheint.

Diese Vermutung basiert nicht zuletzt auf den Ergebnissen bisheriger Berechnungen, die in der folgenden Tabelle für Δg_{\perp} exemplarisch neben experimentellen Daten dargestellt sind:

	R [Å]	Δg_{\perp}
DFT (Neese, 2001 [3])	1.6176	-2920
MRCI (Brownridge et al., 2003 [2])	1.621	-2175
DFT/GIAO (Schreckenbach & Ziegler, 1997 [4])	1.6445	-222
SOS (diese Arbeit)	1.6179	-1680
SOS (diese Arbeit)	1.640	-1053
Exp. in Ne matrix (Knight et al., 1997 [49])		-1200(± 200)
Exp. in Ne matrix (Knight et al., 1971 [50])		-1900(± 300)
Exp. in Ar matrix (Knight et al., 1971 [50])		-2600(± 500)
Exp. in Kr matrix (Knight et al., 1971 [50])		-5000(± 500)

Tabelle 5.4: Vergleich theoretischer und experimenteller Werte für Δg_{\perp}

F. Neese sowie die Gruppe G. Schreckenbach/T. Ziegler verwendeten Response Theory, während S. Brownridge et al. mit *SOS* arbeiteten. Die betrachteten Bindungsabstände basieren im Falle von Brownridge sowie Schreckenbach/Ziegler auf Geometrieoptimierungen, während Neese einen experimentellen Literaturwert verwendete. Zum Vergleich sind zusätzlich in den mit *SOS* bezeichneten Zeilen Berechnungen aufgelistet, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit mittels nicht-entarteter Störungstheorie in der elektronischen Basis, also unter Verwendung des Sum-Over-States Approaches (s. Kap. 4.2), durchgeführt wurden. Der erste *SOS*-Eintrag bezieht sich auf Berechnungen am experimentellen Bindungsabstand, während der zweite die im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Gleichgewichtsgeometrie zugrunde legt.

Zum einen zeigt obige Tabelle deutlich die Diskrepanzen zwischen den bisher durchgeführten Berechnungen. Zum anderen wird die Problematik deutlich, daß ein Vergleich mit experimentellen Daten sich als schwierig erweist. Es konnten lediglich Werte für Δg basierend auf Edelgasmatrix-Experimenten von Knight et al. aus den Jahren 1997 und 1971 gefunden werden. Diese Werte unterscheiden sich stark in Abhängigkeit von der

gewählten Matrix, unterliegen zudem einer relativ großen Ungenauigkeit. Die deutlichen Unterschiede zwischen den Werten von 1997 und 1971 lassen auf eine Entwicklung in der Qualität der experimentellen Methode schließen.

Knight selbst stellte im Zusammenhang des Einflusses der Matrixumgebung eine starke Änderung der Schwingungsfrequenz abweichend vom Gasphasenwert von $\nu_0 = 965\text{cm}^{-1}$ fest: In der Neon-Matrix wurde eine Verschiebung zu $\nu_0 = 924\text{cm}^{-1}$, in der Argon-Matrix zu $\nu_0 = 917\text{cm}^{-1}$ beobachtet. Die mit der Änderung der Schwingungsfrequenz verbundene geometrische Änderung in Matrixumgebung läßt einen deutlich unterschiedlichen Gasphasenwert für Δg vermuten.

Es sollte erwähnt werden, daß die Erniedrigung der Schwingungsfrequenz in Matrixumgebung zuerst einmal in Widerspruch mit üblichen Erwartungen steht: Die Repulsion durch die Matrixumgebung sollte eine Stauchung der Potentialkurve gegenüber Betrachtungen in der Gasphase bedingen. Ein solcher Einfluss hätte eine Erhöhung der Schwingungsfrequenz in der Matrix aufgrund größerer energetische Abstände der Schwingungsniveaus zur Folge. Jedoch wurde in den durchgeführten Berechnungen festgestellt, daß das einfach besetzte, primär am Aluminium lokalisierte 7σ -MO geringfügig antibindenden Charakter zeigt. Die elektronische Wechselwirkung mit umliegenden Atomen begünstigt einen Ladungstransfer auf das partiell positiv geladene Al-Atom, so daß eine stärkere Besetzung des 7σ und damit ein verringerter bindender Charakter resultiert, welcher eine Erniedrigung der Schwingungsfrequenz zur Folge hat. Die Ursache der Diskrepanzen in den berechneten Werten ist zum einen in den Unterschieden der methodischen Ansätzen zu suchen. Jedoch wurde in Zusammenhang mit dieser Arbeit vermutet, daß der zweite, nicht unwesentliche Effekt in der Tatsache besteht, daß die Berechnung von g an einem festen Bindungsabstand erfolgte. Nach den bisherigen Überlegungen sollte die Wahl des Bindungsabstands einen deutlichen Einfluß auf die Größe von g zeigen. Der Vergleich mit den *SOS*-Berechnungen bestätigt nun diese Annahme und somit die Notwendigkeit der Berechnung des g -Tensors bezogen auf Schwingungszustände.

Schlußfolgerung

Die stark abstandsabhängige Kopplung der Zustände $X^2\Sigma_{1/2}$ und $A^2\Pi_{1/2}$ muß in der Berechnung des g -Tensors g explizit berücksichtigt werden. Bedingt durch diese Kopplung zeigt g ebenfalls eine starke Abstandsabhängigkeit, so daß eine Verwendung üblicher Ansätze (nicht-entartete Störungstheorie, Näherung von g durch seinen Wert am Potentialminimum) in der Bestimmung dieses molekularen Parameters problematisch ist. Verbunden mit der Notwendigkeit der Berücksichtigung vibronischer Zustände steht zu Beginn der Berechnung des g -Tensors die Bestimmung der Potentialfunktionen des AIO. Die Ausführungen dieses Kapitels zeigen, daß eine Betrachtung aller in Tab. 5.3 aufgelisteten Zustände wünschenswert ist. Im Bereich des Potentialminimums sind jedoch tiefliegende Rydberg-Zustände zu erwarten, während Zustände eines weitestgehend kovalenten Charakters voraussichtlich zu höheren Energien verschoben vorliegen, so daß herausgefunden werden muß, inwieweit die vollständige Erfassung der gewünschten Zustände im Bereich des Möglichen liegt.

Kapitel 6

Die elektronische Basis

6.1 Methodik

Für die abschließenden Berechnungen der elektronischen Zustände wurde ein TZVPP-Basissatz [33] verwendet, der qualitativ einer nicht-augmentierten triple- ζ -Basis entspricht. Die Bestimmung der Molekülorbitale erfolgte mit dem Programm *MOLCAS* [32] mittels CASSCF-Rechnungen des Grundzustandes in der Untergruppe C_{2v} . Der gewählte CAS-Raum beinhaltete die MOs 5σ , 6σ , 2π , 7σ , 3π , 8σ sowie 9σ mit den sie besetzenden neun Elektronen, demzufolge handelte es sich um ein (9,9)-CAS. Die Anzahl der erhaltenen Determinanten betrug 4076, hieraus resultierten 2308 configuration state functions (*CSFs*).

Bei den *CSFs* handelt es sich um Linearkombinationen von Slaterdeterminanten: Prinzipiell müssen die verwendeten Funktionen unter Berücksichtigung eines rein elektrostatischen Hamilton-Operators Eigenfunktionen sowohl des Gesamtspinoperators \hat{S}^2 als auch seiner z -Komponente \hat{S}_z sein. Eine beliebige Slater-Determinante ist zwar Eigenfunktion zu \hat{S}_z , aber nicht notwendigerweise zu \hat{S}^2 . Durch Kombination entsprechender Slater-Determinanten kann jedoch stets eine Eigenfunktion von \hat{S}^2 als Ansatz erhalten werden.

Als Konvergenzkriterium der CASSCF-Energie wurde ein Schwellenwert von $10^{-6} E_h$ verwendet. Die von *MOLCAS* bestimmten Orbitale des aktiven Raums entsprechen im Falle einer CASSCF-Rechnung natürlichen Orbitalen, da eine Diagonalisierung der Dichtematrix im Anschluß an die Berechnungen erfolgt. Inaktive und virtuelle Orbitale diagonalisieren eine Fockmatrix, so daß es sich hierbei um kanonische Orbitale handelt. Unter Verwendung der CASSCF-optimierten MOs wurden MRCI-Rechnungen mit dem Programm MR-CI von S. Grimme und M. Waletzke [34] durchgeführt, auf welchem die nachfolgend benötigten Programme zur Berechnung von Spin-Bahn-Matrixelementen und g -Tensoren aufbauen. Durch Verwendung von Konfigurationsselektion wird die Größe der Rechnung beschränkt: Die Beiträge der vernachlässigten Konfigurationen werden störungstheoretisch unter Verwendung von Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) bestimmt und als sog. MP2-Korrektur zu den variationellen MRCI-Energien addiert.

Als weiteren additiven Term bestimmt das Programm zudem die sog. Davidson-Korrektur: Die eigentlichen Berechnungen berücksichtigen lediglich Zweifach-Anregungen

(*SDCI*). Der energetisch nächsthöhere Beitrag resultiert aus der Betrachtung von Vierfach-Anregungen (*quadruple excitations* Q) und kann über die Davidson-Korrektur näherungsweise ermittelt werden:

$$\Delta E_Q^k \approx \left(1 - \sum_i^{n_{ref}} |c_i^k|^2 \right) (E_{SDCI}^k - E_{Ref}^k). \quad (6.1)$$

Mit ΔE_Q^k wird der energetische Beitrag zur k -ten Wurzel resultierend aus der Berücksichtigung von Vierfach-Anregungen bezeichnet, c_i^k ist der Koeffizient der Konfiguration $|\Psi_i^k\rangle$ in der normierten CI-Wellenfunktion $|\Psi_{SDCI}^k\rangle = \sum_i^{n_{ref}} c_i^k |\Psi_i^k\rangle$, während E_{Ref}^k bzw. E_{SDCI}^k die Energie, wie sie aus der Diagonalisierung des Referenzraums bzw. aus der SDCI-Rechnung für die Wurzel k erhalten wurde, angibt. Die Summation erfolgt über alle Konfigurationen des Referenzraums, so daß die Größe $|c_i^k|^2$ ein Kriterium für die Qualität des gewählten Referenzraums darstellt.

Sofern nicht abweichend angemerkt, beziehen sich energetische Angaben stets auf die variationelle Energie unter Berücksichtigung von MP2- und Davidson-Korrektur.

Korreliert wurden in den Rechnungen lediglich die Elektronen des Valenzraums, während die Orbitale $1s$, $2s$, $2p$ (Al) sowie $1s$ (O), entsprechend 12 Elektronen, gefroren vorlagen. Die Notwendigkeit der Einfrierung besagter Orbitale resultiert aus der Tatsache, daß die gewählte Basis nicht explizit die Wechselwirkung von kernnahen und Valenzelektronen (*core-valence-correlation*) berücksichtigt, sondern lediglich für die Beschreibung von Valenzelektronen optimiert wurde, so daß eine Korrelation kernnaher Elektronen in den Berechnungen nicht zulässig ist.

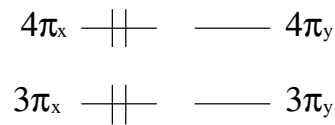
Als Konvergenzkriterium für den iterativen Prozess der Berechnung der Energien der elektronischen Zustände wurde konstant ein Wert von $5 \cdot 10^{-9} E_h$ gewählt.

Zur Ermittlung des Referenzraums wurde eine kleinere MRCI-Rechnung höheren Selektionsschwellenwertes ($20 \mu E_h$) durchgeführt, aus welcher die relevanten Konfigurationen für die Radien 1.3 \AA , 1.65 \AA , 2.1 \AA und 2.5 \AA resultierten. Als Kriterium für die Relevanz erfolgte die Angabe eines Beitrags der Expansionsfunktion $|\Psi_i\rangle$ zur CI-Funktion $|\Psi_{CI}\rangle$ von $|c_i|^2 > 7.2 \cdot 10^{-4}$.

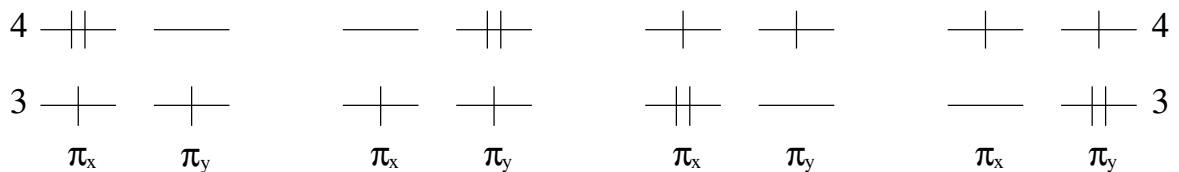
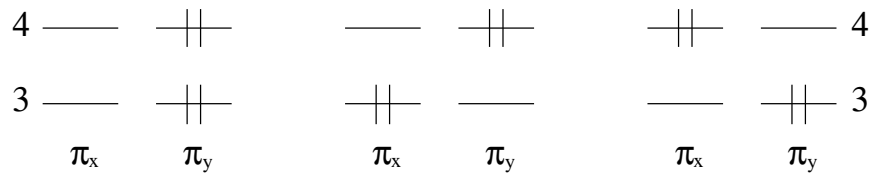
Die Konfigurationsräume der einzelnen Radien wurden vereinigt und im Nachhinein symmetrisiert: Wie bereits in Kap. 3.2.1 geschildert, zerfallen bei Berechnungen in der Untergruppe C_{2v} die Zustände Π und Δ in Komponenten, die unterschiedlichen irreduziblen Darstellungen angehören: Während die Irrep Σ^+ sich analog der Irrep A_1 , Σ^- analog A_2 transformiert, finden sich Π -Zustände sowohl in B_1 als auch in B_2 , Δ in A_1 und A_2 wieder. Als Folge der Verwendung der Untergruppe C_{2v} anstelle der Punktgruppe $C_{\infty v}$ werden Komponenten von Π - und Δ -Zuständen somit in zwei verschiedenen Irreps berechnet. Die in der Untergruppe C_{2v} unterschiedlichen Komponenten eines elektronischen Zustandes sollten bezüglich der CI-Expansion der sie beschreibenden Wellenfunktionen gleiche Beiträge der entsprechenden CSFs zeigen und eine identische Energie erhalten, da diese Komponenten physikalisch gesehen weiterhin denselben Zustand beschreiben. Bedingt durch die endliche Genauigkeit der Rechnungen resultierte jedoch bereits eine Unsymmetrie in der Ausgabe der relevanten Konfigurationen, die aus der ersten MRCI-Rechnung bestimmt wurden und den Referenzraum für die abschließende MRCI-Rechnung höherer Genauigkeit darstellen sollten. Um zu vermeiden,

daß diese Unsymmetrie durch unveränderte Prozessierung der Ausgabe bereits zu Beginn der nachfolgenden MRCI-Rechnungen im Referenzraum vorläge, war es notwendig, den erhaltenen Satz der Konfigurationen vor Beginn der zweiten MRCI-Rechnung zu symmetrisieren. Dies soll an einem Beispiel verdeutlicht werden:

In einem zweiatomigen System sollen u. a. die π -Orbitale 3π und 4π existieren, die in der Punktgruppe C_{2v} in den Komponenten π_x und π_y vorliegen. In der Konfigurationsauflistung nach Durchführung der ersten MRCI-Rechnung sei die Konfiguration $3\pi_x^2 4\pi_x^2$ vertreten, die folgendem MO-Bild entspricht:



Da es sich bei den Orbitalen π_x und π_y lediglich um unterschiedliche Komponenten desselben physikalischen Zustandes handelt, sind zur obigen Konfiguration noch die folgenden äquivalent:



Ist also die erste Konfiguration Teil des Referenzraums, so muß sichergestellt werden, daß die anderen aufgelisteten Konfigurationen ebenfalls vertreten sind. In diesem Sinne wurde der Referenzraum nach Durchführung der ersten MRCI-Rechnung zum einen bezüglich der Konfigurationen in den irreduziblen Darstellungen B_1 , B_2 , zum anderen bezüglich derjenigen in A_1 , A_2 symmetrisiert.

Das MRCI-Programm unterliegt einer internen Beschränkung der Größe des Referenzraums auf 1000 Konfigurationen. Mit dem gewählten Konfigurationsselektionswert von $|c_i|^2 > 7.2 \cdot 10^{-4}$ resultierten nach Durchführung obiger Prozedur 998 Konfigurationen. Diese stellten den Referenzraum für die zweite MRCI-Rechnung dar, in der der Selektionsschwellenwert von $20 \mu E_h$ auf $0.1 \mu E_h$ reduziert wurde. Aus dem gegebenen Referenzraum wurden insgesamt 4 996 421 Konfigurationen erzeugt, wobei lediglich 2 964 479 davon Wechselwirkungen mit den Referenzen zeigten. Bedingt durch den

gewählten Selektionsschwellenwert erfolgte in Abhängigkeit vom Radius eine Reduzierung der Anzahl an berücksichtigten Konfigurationen auf $1.87 \cdot 10^5 - 2.23 \cdot 10^5$, die die Generierung einer Menge von $0.94 \cdot 10^6 - 1.26 \cdot 10^6$ CSFs zur Folge hatte.

Es wurden insgesamt 20 Eigenzustände des Systems an 41 Punkten im Bereich von $1.3 \text{ \AA} - 2.5 \text{ \AA}$ berechnet mit folgender Anzahl an Wurzeln in der jeweiligen irreduziblen Darstellung: sechs in A_1 , vier in A_2 , fünf in B_1 , fünf in B_2 . Dies entspricht der Bestimmung von 13 elektronischen Zuständen, namentlich vier in der irreduziblen Darstellung Σ^+ , zwei in Σ^- , zwei in Δ sowie fünf in Π .

6.2 Wahl der Parameter

Die Berechnung der elektronischen Zustände des AlO-Moleküls gestaltete sich anspruchsvoller, als zu Beginn vermutet. Bedingt durch die deutliche Differenz der Elektronegativitäten der beteiligten Atome erfolgt im Bereich des Gleichgewichtsabstandes eine starke Einmischung ionischer Zustände, die im Dissoziationslimit in Rydberg-Zustände übergehen, wie bereits in Kap. 5.1 diskutiert.

Das verwendete MRCI-Programm erlaubt jedoch in der Angabe der Anzahl n_λ an zu berechnenden Wurzeln in der Irrep Γ^λ nicht die Spezifikation einzelner Wurzeln, sondern wählt automatisch die n energetisch niedrigsten aus. Notwendig wäre prinzipiell die Berücksichtigung derjenigen Zustände, die eine starke Spin-Bahn-Kopplung mit dem Grundzustand $X^2\Sigma^+$ und dem ersten angeregten Zustand $A^2\Pi$ zeigen, im Zweifelsfalle also zumindest derjenigen Zustände, die sich durch eine Dissoziation in die neutralen Atome der Konfiguration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ (Al) + $1s^2 2s^2 2p^4$ (O) auszeichnen.

Bei mittleren Radien wird das Gesamtbild des Systems durch einen starken Rydberg-Charakter der Zustände dominiert, bedingt durch die Begünstigung ionischer Strukturen. Hingegen liegen einige derjenigen Zustände, die im Dissoziationslimit in die atomare Grundzustands-Konfiguration übergehen und starke Wechselwirkungen mit den untersten beiden Zuständen $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ zeigen, im Bereich des Gleichgewichtsabstands über besagten Rydberg-Zuständen. Zum einen zeigen diese Valenzzustände vermutlich auch bei geringeren Bindungsabständen eine deutliche Wechselwirkung, zum anderen wäre die Bestimmung eines konsistenten Bildes wünschenswert, so daß der Charakter dieser Zustände möglichst über die gesamte Potentialkurve hinweg erfasst werden sollte. Aus der Betrachtung der mit der Dissoziation in die Atome der Grundzustands-Konfiguration assoziierten molekularen Zustände ergibt sich die Notwendigkeit der Bestimmung von drei Zuständen in Σ^+ , vier in Σ^- , sechs in Π , drei in Δ sowie einem in Φ , insgesamt also die Berechnung von 27 Wurzeln. Im Bereich der Gleichgewichtsgeometrie ist aufgrund der energetischen Anhebung dieser Zustände in Verbindung mit einer Absenkung von Rydberg-Zuständen mit der Notwendigkeit der Spezifikation einer deutlich höheren Anzahl von Wurzeln zu rechnen. Die letztendlich gewählten Einstellungen stellten einen Kompromiß dar zwischen gewünschtem und möglichem Umfang und dem Bereich des Möglichen.

Im folgenden soll auf die Manifestation einiger Problematiken und die Untersuchung von Alternativen eingegangen werden.

6.2.1 Molekülorbitale

Problematik

Das zur Verfügung stehende MRCI-Programm von Grimme und Waletzke baut programmtechnisch auf dem Turbomole Paket [33, 35] auf, welches zur Bestimmung von Molekülorbitalen mit HF arbeitet, so daß diese Methode den naheliegendsten Ausgangspunkt darstellte. Nach Durchführung der Korrelationsrechnung wurde die Problematik dieser Wahl deutlich: Die elektronischen Zustände zeigten Unstetigkeiten beim Übergang $1.65 \text{ \AA} \rightarrow 1.675 \text{ \AA}$, die bis zu 0.1 eV (im Falle von $C^2\Pi$) betragen konnten, was an der Darstellung der Zustände $X^2\Sigma^+$ und $C^2\Pi$ verdeutlicht werden soll:

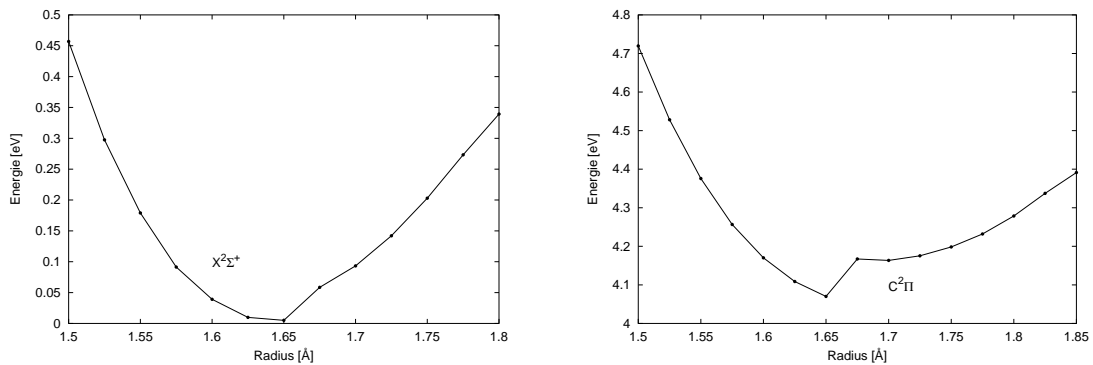


Abbildung 6.1: Potentialfunktionen von $X^2\Sigma^+$ und $C^2\Pi$ (HF-MRCI-Rechnung)

Bei Betrachtung der Molekülorbitale zeigte sich, daß bei einem Abstand von 1.65 \AA das 7σ -MO einen stark diffusen Charakter aufwies und sich energetisch über dem 6σ befand, während bei 1.675 \AA das 6σ durch Diffusität gekennzeichnet war und zudem energetisch höher als das 7σ lag:

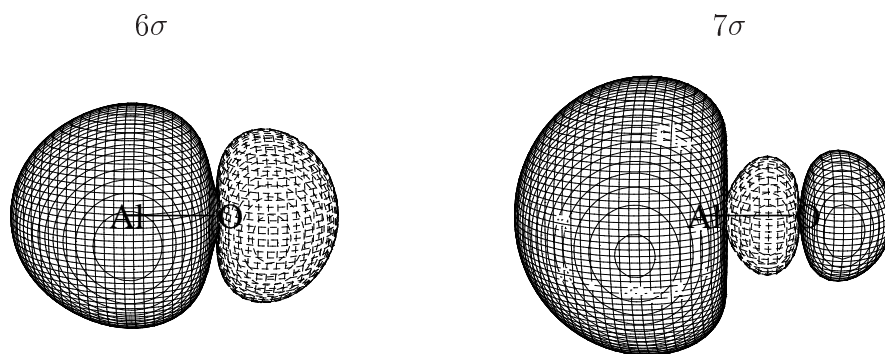


Abbildung 6.2: MOs 6σ und 7σ bei 1.65 \AA (HF)

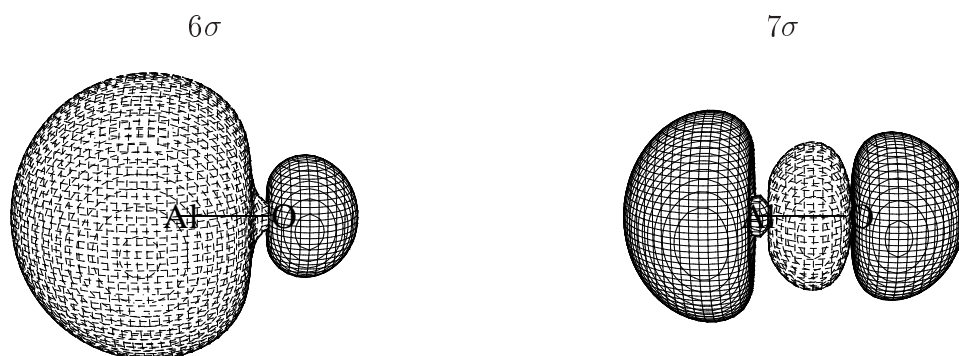


Abbildung 6.3: MOs 6σ und 7σ bei 1.675 \AA (HF)

Prinzipiell dominiert im System des AlO bei kürzeren Bindungsabständen der Beitrag der ionischen Struktur $\text{Al}^{2+}\text{O}^{2-}$, die sich durch eine stärkere Besetzung von am Sauerstoff lokalisierten Orbitalen wie dem 6σ auszeichnet. Bei längeren Radien erfolgt ein Übergang zu einer Verbindung mit dem Charakter Al^+O^- , die eine stärkere Besetzung von am Aluminium lokalisierten Orbitalen, so dem 7σ , zeigt.

Merkmal der HF-Methode ist ein Ein-Determinanten-Ansatz. Mit einem solchen Ansatz ist die Beschreibung eines Systems, welches sich durch starke Beiträge unterschiedlicher Konfigurationen auszeichnet, also Multireferenz-Charakter besitzt, nicht möglich. Das Versagen der HF-Methode wird durch eine sprunghafte Änderung der Beschreibung des Systems bei Variation des Bindungsabstandes indiziert, abhängig davon, bei welchem Radius welche Konfiguration dominiert. Im vorliegenden Fall manifestiert sich diese Änderung in einer tieferen energetischen Lage des 7σ -MOs gegenüber dem 6σ -MOs bei längeren Bindungsabständen, um der stärkeren Lokalisation von Elektronen am Aluminium Rechnung zu tragen. Ein kontinuierlicher Wechsel der Konfigurationen ist im Rahmen von HF nicht möglich. Somit ist HF nicht in der Lage, die Molekülorbitale des Aluminiumoxids zutreffend zu beschreiben.

Endgültige Wahl der MOs

Als Multireferenz-Methode zur Bestimmung der Molekülorbitale bot sich CASSCF an, da das verwendete MRCI-Programm neben der engen Verknüpfung zu Turbomole über eine Schnittstelle zu *MOLCAS* verfügte. Den Überlegungen bezüglich der Wahl des CAS-Raums lag zugrunde, daß allgemein der Raum der besetzten und der virtuellen Orbitale etwa die gleiche Größe aufweisen sollte, um eine ausreichende Korrelation der Elektronen zu ermöglichen. Denkbar war zum einen ein (7,7)-CAS unter Verwendung der Orbitale 6σ , 2π , 7σ , 3π und 8σ , zum anderen ein (9,9)-CAS unter zusätzlicher Berücksichtigung der Orbitale 5σ und 9σ , so daß sich die Frage nach der Relevanz dieser beiden zusätzlichen Orbitale in den Berechnungen stellte. Es zeigte sich, daß im Bereich von 2.1 \AA eine starke Mischung der 5σ - und 6σ -Orbitale auftrat. Die Zusammensetzung der beiden Orbitale wird bei diesem Abstand vom $2s$ des Sauerstoffs und dem $3s$ des Aluminiums dominiert, so daß von einer energetischen Angleichung der Atomorbitale

selbst ausgegangen werden kann. Die starke Mischung von $2s$ (O) und $3s$ (Al) bedingt die Notwendigkeit der Definition des 5σ -MOs als Teil des CAS-Raums und damit der Durchführung eines (9,9)-CAS.

Der Hintergrund dieser Mischung ist wiederum in der Ionizität der Verbindung und dem damit verbundenen Wechsel im Charakter der Zustände in Abhängigkeit vom Bindungsabstand zu sehen. Im Grenzfall der Dissoziation wird ein neutraler Dissoziationskanal angestrebt, während jedoch bei kürzeren Radien eine bi-ionische Struktur deutliche Beiträge zeigt. Bei Übergang zu längeren Bindungsabständen ist eine Absenkung von Zuständen neutralen Charakters und eine Anhebung solcher ionischen Charakters zu erwarten, was im Grunde dem Transfer von Elektronen vom Sauerstoff auf das Aluminium entspricht. Anhand der Rechnungen läßt sich nun vermuten, daß dieser Transfer im Bereich von 2.1 \AA erfolgt: Die Mischung von $2s$ -O- und $3s$ -Al-Orbital indiziert die Möglichkeit des Elektronentransfers von einem Atom auf das andere. Die folgende Tabelle zeigt den dominierenden Charakter der für diese Betrachtungen relevanten MOs an unterschiedlichen Bindungsabständen:

MO	1.65 \AA	2.1 \AA	2.5 \AA
5σ	$2s$ (O)	$2s$ (O) + $3s$ (Al)	$2s$ (O)
6σ	$2p_\sigma$ (O) + $3s$ (Al)	$2s$ (O) + $3s$ (Al)	$3s$ (Al)
2π	$2p_\pi$ (O)	$2p_\pi$ (O)	$2p_\pi$ (O)
7σ	$3s, 3p_\sigma$ (Al) [+ $2p_\sigma$ (O)]	$2p_\sigma$ (O) [+ $3s, 3p_\sigma$ (Al)]	$2p_\sigma$ (O)
3π	$3p_\pi$ (Al) + $3p_\pi$ (O)	$3p_\pi$ (O) [+ $3p_\pi$ (Al)]	$3p_\pi$ (O)

Tabelle 6.1: Charakter der MOs in Abhängigkeit vom Bindungsabstand

Im Dissoziationslimit ist im Valenzbereich eine Besetzung des Aluminiumatoms durch drei Elektronen, des Sauerstoffs durch sechs Elektronen zu erwarten.

Aus dem dominierenden Charakter der MOs an den einzelnen Radien sowie unter der Annahme, daß bei einer Linearkombination von Molekülorbitalen unterschiedlicher Atome der Charakter des bindenden MOs durch das energetisch tieferliegende bestimmt wird, läßt sich eine approximative Zuordnung der Elektronen zu den Atomen durchführen. Demnach liegt bei 1.65 \AA eine Besetzung $2s^2 2p^6$ O, $3s^1$ Al vor, während sich die Konfiguration bei 2.1 \AA und 2.5 \AA durch $2s^2 2p^5$ O, $3s^2$ Al beschreiben läßt. Im Bereich von 2.1 \AA zeigen die vorliegenden Berechnungen somit einen Übergang von der bi-ionischen zur mono-ionischen Struktur des AlO. Dies stellt eine Abweichung vom Experiment dar, welches den Übergang zur mono-ionischen Struktur im Bereich $1.6 \text{ \AA} \leq R \leq 2.1 \text{ \AA}$ ansiedelt (s. Kap. 5.1) und bei 1.8 \AA eine Mischung angibt, wie sie aus den vorliegenden Berechnungen bei 2.1 \AA resultiert.

CASSCF als Methode trägt hauptsächlich der statischen Korrelation Rechnung, während die Beschreibung der dynamischen Korrelation, also die Berücksichtigung kurz-

reichweitiger Elektron-Elektron-Wechselwirkung, ungenügend erfolgt, so daß elektronenreiche Systeme im Vergleich zu elektronenarmen Systemen energetisch zu hoch angesiedelt werden.

Im vorliegenden Fall hat dies zur Folge, daß die Energieverhältnisse zwischen $\text{Al}^{2+}\text{O}^{2-}$ und Al^+O^- nicht zutreffend beschrieben werden: So wird für $\text{Al}^{2+}\text{O}^{2-}$, welches eine in dem Sinne homogenere Ladungsverteilung aufweist, daß dem elektronenreicheren Atom weniger Elektronen zugeordnet werden, vermutlich eine im Vergleich zu Al^+O^- zu niedrige Energie bestimmt. Der Transfer eines Elektrons von einem elektronenärmeren auf ein elektronenreicheres Atom wird in den Berechnungen somit als ungünstiger ermittelt, als dies tatsächlich der Fall ist. Daher erfolgt ein Übergang zu einer Struktur geringerer Ionizität bei längeren Bindungsabständen als im Experiment ermittelt.

Es ist zu vermuten, daß die Verwendung einer Elektronenkorrelationsmethode wie MR-CI diesen Fehler zumindest partiell korrigiert.

6.2.2 Potentialfunktionen

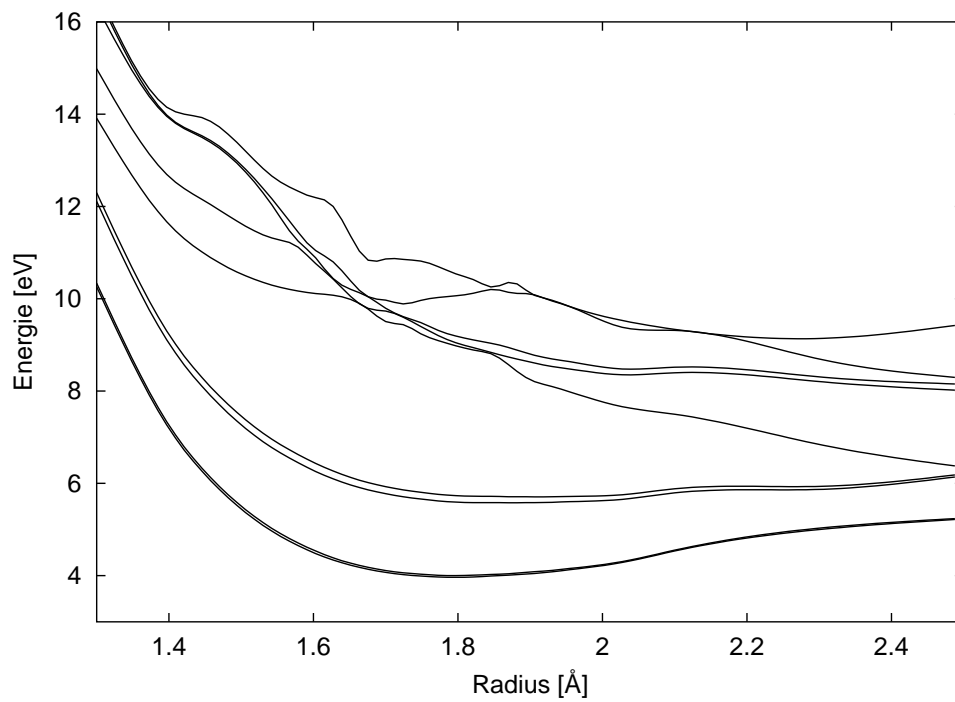
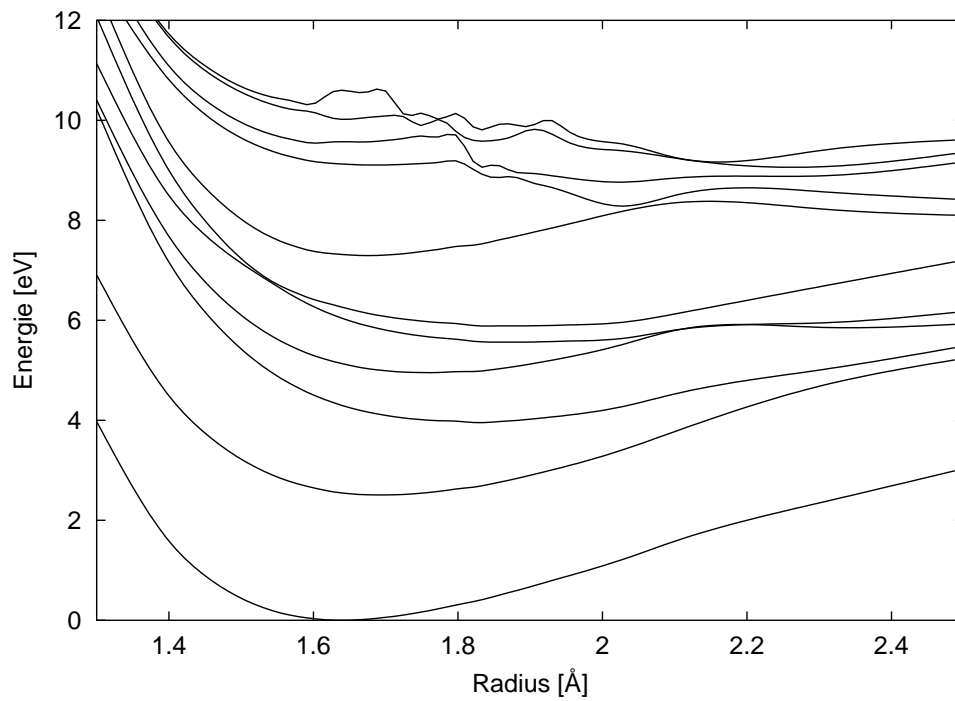
6.2.2.1 Anzahl an Zuständen

Problematik

In der Fragestellung der Anzahl an zu berücksichtigenden Wurzeln entscheiden zwei Kriterien: Zum einen die Größe der Spin-Bahn-Kopplung des Grundzustandes $X^2\Sigma^+$ bzw. des ersten angeregten Zustandes $A^2\Pi$ mit höheren Zuständen, zum anderen der energetische Abstand zu diesen höheren Zuständen. Die Berechnung derjenigen Zustände, die ebenfalls in die neutralen Atome dissoziieren, wäre angeraten, da mit diesen Zuständen zum einen relativ große Spin-Bahn-Matrixelemente zu erwarten sind, zum anderen beim Übergang zur Dissoziation eine energetische Annäherung dieser Zustände an die untersten beiden erfolgt, so daß allgemein eine starke Wechselwirkung zu vermuten ist.

Einer Dissoziation in die Grundzustands-Konfiguration der Neutralatome entsprechen drei Zustände in Σ^+ , vier in Σ^- , sechs in Π , drei in Δ sowie einer in Φ , so daß sich an zu berechnenden Wurzeln sechs in A_1 , sieben in A_2 , sieben in B_1 sowie einer eben solchen Anzahl in B_2 ergeben. Zugleich sind jedoch im System des AlO tiefliegende Rydberg-Zustände im bindenden Bereich zu erwarten. Eine MR-CI-Testrechnung, die elf Wurzeln in A_1 , neun in A_2 , neun in B_1 und neun in B_2 mit einem Selektionsschwellenwert von $1.0 \mu E_h$ bestimmte, bot einen Überblick über Verlauf und Charakter der höheren Zustände.

Die folgenden Graphen geben die Potentialfunktionen der Testrechnung wieder, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit eine Darstellung der unterschiedlichen Irreps in verschiedenen Diagrammen gewählt wurde. Es erfolgte keine Zuordnung der Wurzeln zu den entsprechenden Zuständen in der Punktgruppe $C_{\infty v}$, sondern eine Verbindung der einzelnen berechneten Punkte miteinander basierend auf der ausgegebenen energetischen Reihenfolge.



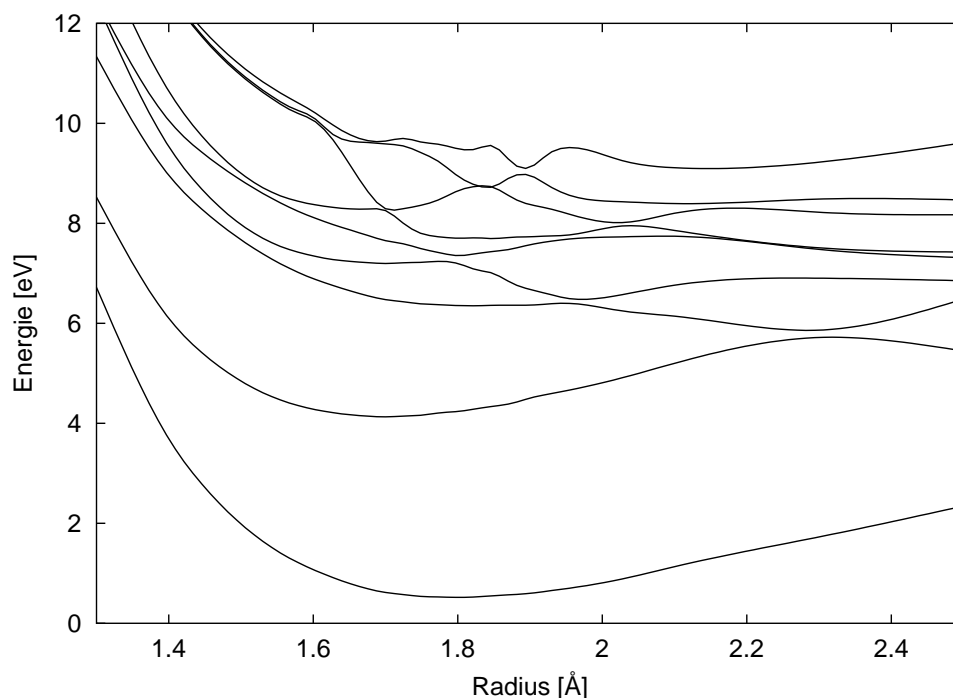


Abbildung 6.6: Potentialfunktionen der Irrep B_1 (Testrechnung)

Die irreduzible Darstellung B_2 wurde ausgelassen, da sie weitestgehend mit dem Bild von B_1 übereinstimmen sollte¹.

Erkennbar ist in diesen Diagrammen der starke Wechsel der Wurzeln in Form von realen und vermiedenen Kreuzungen aufgrund einer energetischen Anhebung ionischer Strukturen bei Vergrößerung der interatomaren Distanz. Im diesem Zusammenhang zeigte sich, daß eine deutliche Anzahl der Zustände durch Beiträge von Anregungen in MOs mit starkem Anteil der Atomorbitale $4s$, $4p$, $3d$ (Al) bzw. $3s$, $3p$ (O) dominiert wurden. Eine Klassifizierung dieser Wurzeln als Rydberg-Zustände basierend auf der Größe des Beitrags der höheren Anregungen war nur bedingt möglich, da zum einen Beiträge von Rydberg-Anregungen auch in Valenzzuständen vorliegen können, zum anderen der erfaßte Bereich der Potentialkurve zu limitiert war, um eine zuverlässige Extrapolation auf das Dissoziationslimit durchführen zu können. Vermutlich handelte es sich im Bereich des Potentialminimums bei vier Zuständen in A_1 , drei in A_2 , zwei in B_1 sowie drei in B_2 um Rydberg-Zustände. Die aufgelistete unterschiedliche Anzahl von Rydberg-Zuständen in B_1 und B_2 läßt sich auf die limitierten Genauigkeit der Berechnungen in Form einer unsymmetrischen Beschreibung des Systems, wie sie bereits in Kap. 6.1 angedeutet wurde, zurückführen: Die energetische Nähe von Zuständen im Bereich höherer Anregungsenergien hatte bei geringfügig unterschiedlichen Beschreibungen der Zustände in B_1 und B_2 zur Folge, daß an einzelnen Abständen die Erfas-

¹In den Berechnungen zeigten sich geringe Abweichungen von dieser Erwartung, die zu einem späteren Zeitpunkt in diesem Kapitel diskutiert werden. Diese Abweichungen sind jedoch in der Darstellung der Potentialfunktionen vernachlässigbar.

sung lediglich einer Komponente eines Π -Zustandes resultierte. So erfolgte bei 1.625 Å in der Symmetrie B_1 die Beschreibung eines Zustands, dessen Charakter durch die Konfiguration $5\sigma^2 6\sigma^2 2\pi^2 7\sigma^2 3\pi^1$ dominiert wurde, während sich kein Pendant hierzu in B_2 fand, sondern stattdessen ein Rydberg-Zustand mit $Al-3d$ -Charakter.

In der näheren Betrachtung der erfaßten Zustände konnte des weiteren festgestellt werden, daß in den Valenzzuständen in A_1 und A_2 jeweils zwei Δ -Zustände, in B_1 bzw. B_2 ausnahmslos Π -Zustände vertreten waren. Somit fehlten trotz der relativ hohen Anzahl an berechneten Wurzeln zumindest jeweils ein Zustand in Σ^- , Δ und Φ , wenn als Kriterium die Erfassung derjenigen Zustände, die in Grundzustands-Neutralatome dissoziieren, angelegt wird.

Bei längeren Bindungsabständen handelte es sich vermutlich nur noch bei zwei Zuständen in A_2 sowie jeweils zwei in B_1 und B_2 um Rydberg-Zustände, tendenziell in Übereinstimmung mit den Erwartungen von höherliegenden Rydberg-Zuständen in diesem Bereich.

Die Erfassung unterschiedlicher Potentialfunktionen, abhängig vom gewählten interatomaren Abstand, zeigte die Problematik, den Charakter konkreter höherliegender Zustände über den gesamten Bereich der Potentialkurve hinweg zu beschreiben.

Weiterhin ist im Gesamtbild der Potentialfunktionen ersichtlich, daß die Zustände 5-9 A_2 deutlich über den Wurzeln in den anderen irreduziblen Darstellungen anzutreffen waren. Um eine homogene Beschreibung des Systems zu erhalten, sollte jedoch nach Möglichkeit vermieden werden, daß eine höhere Anzahl von Zuständen einer Irrep berechnet wird, die energetisch deutlich über den Wurzeln der anderen Irreps liegen: Die Angabe der zu berechnenden Wurzeln bestimmt die Auswahl des Konfigurationsraums. Konfigurationen, die basierend auf ihrem Beitrag zu einer bestimmten Wurzel ausgewählt wurden, werden auch in der Berechnung der Energien anderer Wurzeln berücksichtigt und haben somit einen, wenn auch geringen, Einfluß auf die Qualität dieser Rechnung. Vergleicht man nun den Fall der A_2 -Komponente eines Δ -Zustandes, die energetisch im Bereich von Zuständen der anderen Irreps liegt, zu der aber auch Konfigurationen von deutlich höherliegenden A_2 -Zuständen beitragen, mit dem Fall der A_1 -Komponente desselben Zustands, für den die Beiträge der höheren Wurzeln fehlen, so erscheint die Annahme naheliegend, daß ersterer im Vergleich zu letzterem eine merklich bessere Beschreibung erfährt.

Die Testrechnung indizierte also einerseits die Notwendigkeit der Bestimmung einer höheren Anzahl an Wurzeln, zum einen basierend auf der Forderung der Beschreibung all derjenigen Zustände, die mit einer Dissoziation in die Konfigurationen $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ (Al) + $1s^2 2s^2 2p^4$ (O) verbunden sind, zum anderen basierend auf der Überlegung, daß im energetischen Umfeld der Zustände 5-9 A_2 ebenfalls eine Bestimmung der in diesem Bereich befindlichen Zustände in den Irreps A_1 , B_1 , B_2 erfolgen sollte.

Andererseits zeigten sich bedingt durch die relativ hohe Anzahl an berechneten Wurzeln Einbußen in der Beschreibung tieferliegender Zustände: Die Notwendigkeit der Durchführung der Konfigurationsselektion auf dem Hintergrund der Reduzierung der Größe der Rechnungen hatte im Zusammenhang der Angabe einer größeren Anzahl an Wurzeln einen entscheidenden Einfluß auf die Qualität der Beschreibung unterer Zustände. Prinzipiell erfolgt aufgrund der Selektion in der eigentlichen Korrelationsrechnung eine Beschränkung auf diejenigen Konfigurationen, die ein Mindestmaß

an Wechselwirkung mit den zu berechnenden Wurzeln zeigen. Der Beitrag der vernachlässigten Konfigurationen wird über MP2 abgeschätzt, allerdings unterliegt diese Korrektur natürlich einer geringeren Genauigkeit als die MRCI-Rechnung selbst. Die Erfassung unterschiedlicher Zustände bei benachbarten Radien bedingte nun eine geringfügig veränderte Wahl von Konfigurationen an diesen beiden Abständen, da der Funktionenraum aus der Wechselwirkung mit jeweils anderen Zuständen bestimmt wurde. Dadurch unterlagen diejenigen Wurzeln, deren Berechnung an beiden Abständen erfolgte, in gewissem Umfang voneinander abweichenden Beschreibungen. Die MP2-Korrektur war wegen der geringeren Genauigkeit nicht in der Lage, diesen Effekt zu kompensieren. Dies hatte insgesamt zur Folge, daß bei Bindungsabständen, an denen ein Wechsel der erfaßten Wurzeln auftrat, Unstetigkeiten in der Beschreibung niedrigerer Zustände resultierten. Als Beispiel sei in dieser Testrechnung der Übergang von 1.8 Å zu 1.825 Å genannt: Als elf A_1 zeigte sich bei 1.8 Å ein Zustand, dessen Charakter durch die Besetzung eines $Al-3d$ -Orbitals dominiert wurde. Demgegenüber war dieser Rydberg-Zustand bei 1.825 Å nicht mehr Teil des beschriebenen Raums, an seiner statt fand sich als zehnte A_1 ein Valenzzustand wieder, der durch die Konfiguration $6\sigma^1 2\pi^3 7\sigma^2 3\pi^1$ beschrieben werden konnte. Die mit diesem Wechsel verbundene Unstetigkeit in den elektronischen Zuständen trat primär in der Symmetrie A_1 auf, und hier insbesondere in Zuständen, die in ihrer Konfiguration eine größere Ähnlichkeit zu einer der beiden wechselnden Wurzeln zeigten. Dies war vor allem für $G^2\Delta_{x^2-y^2}$ sowie $D^2\Sigma^+$ der Fall, die sich durch eine Einfachbesetzung des 3π -MOs auszeichneten. Der folgende Graph stellt die Auswirkung der unterschiedlichen Beschreibung an benachbarten Bindungsabständen in Form eines Ausschnitts aus der A_1 -Komponente des $G^2\Delta$ dar:

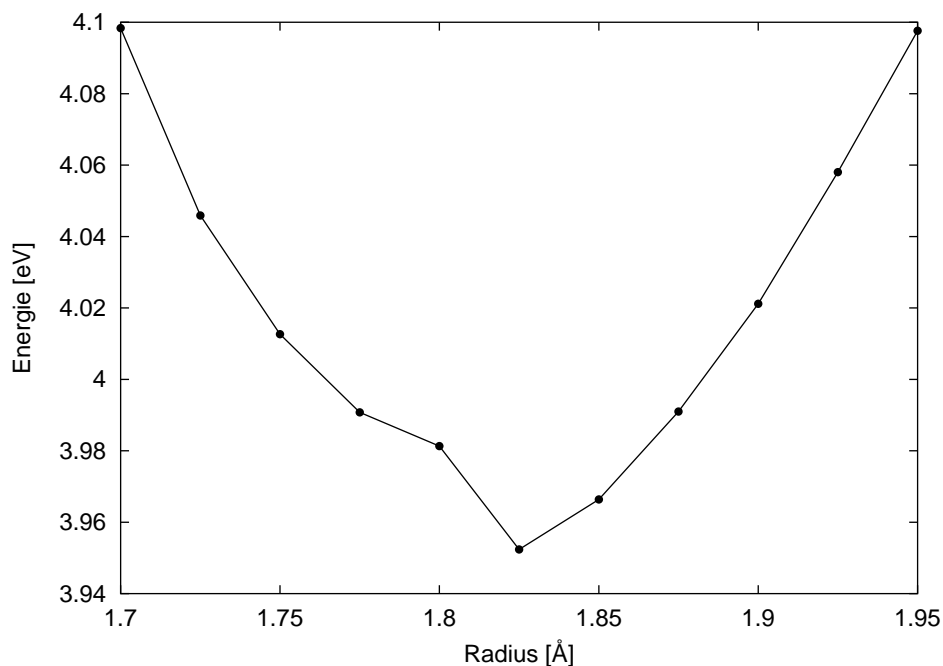


Abbildung 6.7: Ausschnitt aus dem Zustand $G^2\Delta_{x^2-y^2}$ (A_1 -Komponente)

Die mit dem Wechsel der höheren Zustände assoziierte energetische Abweichung konnte für $G^2\Delta_{x^2-y^2}$ und $D^2\Sigma^+$ mit einer Größenordnung von 0.04 eV angegeben werden, wobei in dieser Rechnung ein Selektionsschwellenwert von $1.0 \mu E_h$ verwendet wurde. Kritisch war insbesondere die Lage der Unstetigkeit im Bereich des Potentialminimums, so daß mit einer starken Auswirkung auf die Qualität der Gesamtbeschreibung dieser Potentialfunktion zu rechnen war. Der Lösungsansatz der geschilderten Problematik läge in einer Reduzierung des Selektionsschwellenwertes, womit allerdings eine deutliche Verlängerung der Rechendauer verbunden wäre.

Die bisherige Diskussion zeigte die Notwendigkeit der Berechnung einer unbekannt größeren Anzahl an elektronischen Zuständen bei gleichzeitiger Erhöhung der Qualität. Diese beiden Bestrebungen sind einander natürlich gegenläufig. Da die Beschreibung der unteren Zustände weiterhin dominierende Priorität hat, zudem eine Erhöhung der Anzahl der Wurzeln ohne Reduktion des Selektionsschwellenwertes weiterhin die Problematik der Unstetigkeiten in niedrigen Wurzeln zeigen sollte, wurde die Erfassung aller Zustände, die in die atomare Konfiguration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ (Al) + $1s^2 2s^2 2p^4$ (O) dissoziieren, als Kriterium für die Bestimmung der Anzahl an notwendigen Wurzeln aufgegeben.

Endgültige Wahl relevanter Zustände

Basierend auf der Feststellung, daß relevante Beiträge zur Größe des g -Tensors durch Zustände resultieren, die zum einen große Spin-Bahn-Matrixelemente, zum anderen geringe energetische Abstände zum Grundzustand $X^2\Sigma^+$ zeigen, wurden die bisher durchgeführten Berechnungen im Hinblick auf diese beiden Aspekte betrachtet.

Die Entwicklung der energetischen Abstände von Zuständen in Abhängigkeit vom Radius läßt sich bereits aus den Graphen der Testrechnung erkennen (Abb. 6.4 – 6.6), während die folgende Tabelle zur Abschätzung der Relevanz von Zuständen in der A_2 - und in den B -Symmetrien die Größe der Spin-Bahn-Matrixelemente (SO-MEs) mit dem Grundzustand $X^2\Sigma^+$ an den Abständen 1.625 Å und 2.5 Å wiedergibt:

Zustand	1.625 Å	2.5 Å
1 A_2	0.55477*	-4.36904*
2 A_2	4.06093	6.49465
3 A_2	-0.37300*	7.94818*
4 A_2	-12.34000	-14.12349
5 A_2	-0.03412*	3.94141
6 A_2	-0.44399	1.78208*
7 A_2	-0.51134*	12.56608
8 A_2	-0.03669*	-1.32804*
9 A_2	-0.40967*	-1.13735*
1 B_1	26.48956	50.01826
2 B_1	-34.74839	7.92869
3 B_1	5.20582	-24.74171
4 B_1	-17.27676	10.30239
5 B_1	-0.22009	-5.47432
6 B_1	16.56516	-16.41513
7 B_1	-1.36147	11.72310
8 B_1	2.55090	-11.20295
9 B_1	-0.41524	-14.13466

Tabelle 6.2: SO-MEs in cm^{-1} bei 1.625 Å und 2.5 Å mit $X^2\Sigma^+$ (Testrechnung)

Aus Betrachtung der Matrixelemente des $A^2\Pi$ mit Zuständen in der A_1 -Symmetrie läßt sich eine Einschätzung bezüglich der notwendigen Anzahl an Wurzeln in dieser Irrep erhalten:

Zustand	1.625 Å	2.5 Å
1 A_1	26.48956	50.01826
2 A_1	44.98122	14.32221*
3 A_1	-13.13492*	18.63865
4 A_1	1.11752	6.77205
5 A_1	2.39885*	-5.76302*
6 A_1	4.46451	-2.05770
7 A_1	-2.51485	-9.96227*
8 A_1	-0.33045	2.07153
9 A_1	1.84638	6.35705
10 A_1	1.06043*	3.72113*
11 A_1	-0.47426	-0.23215

Tabelle 6.3: SO-MEs in cm^{-1} bei 1.625 Å und 2.5 Å mit $A^2\Pi$ (B_1 , Testrechnung)

Bei den mit * indizierten Zuständen handelt es sich um Δ -Komponenten, die in den Berechnungen reale Kreuzungen mit Σ^+ - und Σ^- -Zuständen eingehen dürfen, so daß hier ein Wechsel der Zustände mit dem Bindungsabstand möglich ist.

Aus Gründen der Symmetrie (s. Kap. 3.4.1) resultieren im Falle von A_1 -Zuständen lediglich nichtverschwindende Matrixelemente mit Zuständen in A_2 über die z -Komponente des Spin-Bahn-Operators \hat{H}_{SO} , mit B_1 über $\hat{H}_{SO}(y)$ sowie mit B_2 über $\hat{H}_{SO}(x)$. Bezüglich Zuständen in B_1 müssen lediglich Matrixelemente mit A_1 über $\hat{H}_{SO}(y)$, mit A_2 über $\hat{H}_{SO}(x)$ sowie mit B_2 über $\hat{H}_{SO}(z)$ berücksichtigt werden. Da die Wurzeln in B_1 und B_2 prinzipiell Matrixelemente zeigen sollten, die sich lediglich um einen Phasenfaktor von ± 1 unterscheiden, wurde die Betrachtung auf eine der beiden irreduziblen Darstellungen, respektive B_1 , beschränkt.

In der irreduziblen Darstellung A_2 zeigte sich im Gleichgewichtsbereich ausschließlich eine Relevanz der Zustände 1-4. Hingegen resultierte bei höheren Abständen zusätzlich ein deutlicher Beitrag des 7 A_2 . Die bisherigen Berechnungen zeigten jedoch, daß eine Bestimmung von Wurzeln oberhalb des 4 A_2 mit erheblichen Problemen verbunden, zudem in den Potentialkurven (Abb. 6.5) ein deutlicher energetischer Abstand der höheren Zustände in A_2 zu den Wurzeln 1-4 erkennbar war, so daß eine Wahl von vier Wurzeln in A_2 sinnvoll erschien.

Die Wahl an zu berechnenden Zuständen in den Symmetrien B_1/B_2 gestaltete sich deutlich problematischer, da die Wurzeln dieser irreduziblen Darstellungen bereits im Bereich der Gleichgewichtsgeometrie vermehrt vermiedene Kreuzungen, verbunden mit einem Wechsel des Charakters der Zustände, erfahren. Die Erfassung eines konkreten Charakters über einen weiten Bereich der Potentialkurve ist somit deutlich erschwert. Die SO-Matrixelemente indizierten einen deutlichen Beitrag des sechs B_1 im bindenden

Bereich, jedoch ist aus dem Energiediagramm (Abb. 6.6) erkennbar, daß der Charakter des sechs B_1 bei etwa 1.7 Å in den sieben B_1 übergeht, um bereits bei etwa 1.8 Å in den acht B_1 zu wechseln und bei etwa 1.85 Å in den neun B_1 . Somit war eine Erfassung des Charakters dieses Zustandes selbst bei Beschränkung der Betrachtung auf einen engen Bereich um die Gleichgewichtsgeometrie unrealistisch. Letztendlich wurde die Berechnung von fünf Wurzeln in B_1/B_2 gewählt, da es schien, als könnte dieser Zustand zumindest bis zu einem Abstand von 2 Å weitestgehend beschrieben werden. Wenngleich eine konsistente Erfassung von Zuständen über den gesamten Bereich der Potentialkurve hinweg wünschenswert ist, so liegt letztendlich der Schwerpunkt der Betrachtung auf der Wechselwirkung von Zuständen im bindenden Bereich des Systems. Bezüglich der A_1 -Symmetrie legte vor allem die Betrachtung der energetischen Abstände eine Wahl von sechs Wurzeln in dieser Irrep nahe. Zwar zeigte bei 2.5 Å der 7 A_1 deutliche SO-MEs mit dem $A^2\Pi$, allerdings handelte es sich hierbei um eine Komponente eines Δ -Zustandes, dessen Pendant oberhalb des 4 A_2 zu suchen ist, so daß von einer Bestimmung dieses Zustandes auf dem Hintergrund der Problematiken in höheren A_2 -Zuständen bei geringeren Bindungslängen Abstand genommen wird. Als Ergebnis der Betrachtungen dieses Kapitels ergibt sich die zu berechnende Anzahl an Wurzeln als: 6 A_1 , 4 A_2 , 5 B_1 , 5 B_2 .

6.2.2.2 Referenzraum

Problematik

Der Referenzraum der ersten MRCI-Rechnung wurde durch Angabe eines aktiven Raumes von Molekülorbitalen mit maximal n -facher Anregung der Elektronen dieses Raums generiert, wobei die Größe n ebenfalls zu spezifizieren war. Aufgrund des deutlichen Beitrags von Funktionen zweifacher Anregung zu den einzelnen Wurzeln wurde $n = 2$ gewählt. Bedingt durch die programminterne Beschränkung der Größe des Referenzraums auf 1000 Konfigurationen resultierte bei Berücksichtigung von Zweifachanregung von neun Elektronen eine Limitierung auf die Angaben von 15 aktiven Orbitalen.

Zu Beginn wirkte eine Spezifizierung der MOs in Übereinstimmung mit dem zuvor für die Berechnung der Molekülorbitale gewählten CAS-Raum (5σ , 6σ , 2π , 7σ , 3π , 8σ , 9σ) schlüssig, zeigte sich jedoch als unzureichend. Zustände höherer Anregung erfuhr im ersten MRCI-Lauf höheren Selektionsschwellenwertes eine ungenügende Beschreibung, so daß die in diesem Lauf ermittelten Wurzeln nicht notwendigerweise die energetisch niedrigsten darstellten, da die Möglichkeit der Beschreibung von Rydberg-Zuständen gegenüber der Beschreibung von Valenzzuständen deutlich reduziert war. Der Satz von hierbei erhaltenen Konfigurationen, der den Ausgangspunkt für die zweite MRCI-Rechnung darstellte, enthielt im Gegensatz zum Referenzraum der ersten Rechnung nun Beiträge höherer Anregungen, so daß im zweiten Lauf die Erfassung von Rydberg-Zuständen entsprechend ihrer energetischen Lage im Bereich der Valenzzustände ermöglicht wurde. Bedingt durch die Tatsache, daß eine Berechnung dieser Zustände erst im zweiten MRCI-Lauf berechnet erfolgte, lag eine im Vergleich zu den bereits im ersten Lauf vertretenen deutlich schlechtere Beschreibung vor. Ein Maß für die Qualität der Beschreibung der k -ten Wurzel stellt die Summe des Betragsquadrats

$\sum_i |c_i^k|^2$ der Expansionskoeffizienten c_i^k der Referenzraumkonfigurationen $|\Psi_i^k\rangle$ dar, mit der Expansion der CI-Wellenfunktion $|\Psi_{CI}^k\rangle$ in den Konfigurationen $|\Psi_n^k\rangle$ des CI-Raums als:

$$|\Psi_{CI}^k\rangle = \sum_n^{n_{sel}} c_n^k |\Psi_n^k\rangle \quad (6.2)$$

$$= \sum_{i=1}^{n_{ref}} c_i^k |\Psi_i^k\rangle + \sum_{j=n_{ref}+1}^{n_{sel}} c_j^k |\Psi_j^k\rangle, \quad (6.3)$$

mit der Anzahl n_{ref} der Konfigurationen des Referenzraums sowie der Anzahl der selektierten Konfigurationen n_{sel} , die die Größe des CI-Raums angibt.

Bedingt durch die Beschreibung geringerer Qualität von Wurzeln, die erst im zweiten Lauf aufgefunden wurden, resultierte eine starke Abweichung dieser Summe von eins. Der Ausdruck der Davidson-Korrektur ΔE_Q^k , die additiv im Anschluß an die MRCI-Rechnung berücksichtigt wird, zeigt nun eine Abhängigkeit von c_i^k der Form:

$$\Delta E_Q^k \propto \left(1 - \sum_i^{n_{ref}} |c_i^k|^2 \right) \quad (6.4)$$

(s. Gl. 6.1). Die Davidson-Korrektur nimmt aufgrund der geringen Summe über die Betragsquadrate einen relativ hohen Wert an. In den Berechnungen zeigte sich, daß die Davidson-Korrektur in den erst im zweiten Lauf erfaßten Zuständen den Beitrag von Vierfach-Anregungen deutlich überschätzte. Das MRCI-Programm ordnet die berechneten Wurzeln nach ihrer Summe aus der Energie der CI-Rechnung, der MP2- und der Davidson-Korrektur. Als Folge einer zu hohen Davidson-Korrektur wurden Rydberg-Zustände im Vergleich zu Valenzzuständen energetisch stark abgesenkt, stellenweise resultierte ein Rydberg-Zustand als Grundzustand des Systems.

Die Notwendigkeit der Erweiterung des Referenzraums der ersten MRCI-Rechnung führte zu der Frage der Auswahl von Molekülorbitalen basierend auf ihrer Relevanz für die Gesamtbeschreibung des Systems. Ein erster Ansatz bestand in der Betrachtung der bei den bisherigen MRCI-Rechnungen erhaltenen natürlichen Besetzung der Molekülorbitale und basierend darauf einer Verwendung der MOs mit den beim jeweiligen Abstand höchsten Besetzungszahlen. Die ersten dieser Berechnungen wurden noch mit der Wahl eines größeren Zustandsraums durchgeführt (11 A_1 , 9 A_2 , 9 B_1 , 9 B_2). In diesem Zusammenhang manifestierte sich die Problematik der starken Nähe von Zuständen im Bereich höherer Anregungsenergien: Es zeigte sich, daß aus der Auswahl der jeweiligen Molekülorbitale eine deutlich bessere Beschreibung von Zuständen, die hohe Besetzungen der angegebenen MOs aufwiesen, resultierte. Dies hatte zur Folge, daß bei demselben Bindungsabstand bei Vergleichsrechnungen mit geringfügig abweichender Spezifikation von höheren MOs unterschiedliche Zustände erfaßt wurden, die eine höhere Besetzung der zuvor angegebenen MOs zur Folge hatten. Effektiv beeinflusste somit die anfängliche Orbitalwahl die Ausgabe der natürlichen Besetzungszahlen, so daß eine unabhängige Einschätzung der Relevanz der MOs an den jeweiligen Bindungsabständen nicht möglich war. Weiterhin forcierte die Wahl unterschiedlicher MOs in Abhängigkeit vom interatomaren Abstand die bereits geschilderte Problematik der

Erfassung unterschiedlicher Wurzeln an benachbarten Radien und zeigte sich somit in starken Unstetigkeiten auch der Potentialkurven der unteren Zustände.

Endgültige Wahl des Referenzraums

Als Ansatz zur Homogenisierung des Referenzraums für alle interatomaren Abstände mit der Intention der Behebung der Problematik der Erfassung von unterschiedlichen Zuständen an benachbarten Bindungslängen wurde die bereits beschriebene Vereini- gung des Referenzraums durchgeführt: Die an einzelnen Radien im Zuge der ersten MRCI-Rechnung ausgegebenen Konfigurationen wurden zusammengeführt und stell- ten den Referenzraum der zweiten MRCI-Rechnung dar, so daß ein identischer Refe- renzraum für alle interatomaren Abstände resultierte. Es verblieb somit, eine Auswahl bezüglich der für einen weiten Bereich der Potentialkurve relevanten Molekülorbitale zu treffen. Ein fester Kern von MOs war durch die Wahl des Raums der CASSCF- Rechnung gegeben, so daß von den maximal möglichen 15 bereits 9 festgelegt waren. Eine Bestimmung der weiteren MOs wurde basierend auf Testrechnungen zur Ermitt- lung von Relevanz und Einfluß dieser MOs bei einzelnen Bindungsabständen versucht. Zielsetzung war es, eine qualitativ möglichst homogene Beschreibung des Bereichs der angeregten Zustände zu erhalten, wobei auch die Angabe von Rydberg-MOs notwendig war, um die beschriebenen Folgen der Auffindung von Rydberg-Zuständen erst im zwei- ten MRCI-Lauf zu vermeiden. Es zeigte sich jedoch, daß die zu erfassenden Wurzeln ein sehr heterogenes Bild bezüglich der sie dominierenden Konfigurationen aufwiesen, so daß es durch die Beschränkung auf eine Angabe von 15 Orbitalen problematisch war, die gewünschte homogene Beschreibung zu erreichen und insgesamt eine geringere Qua- lität der Rechnung resultierte. Mit dem Hintergrund, daß auch mit diesem Ansatz die Erfassung unterschiedlicher Wurzeln an benachbarten Radien nicht vermieden werden konnte², jedoch insgesamt eine gute Beschreibung der untersten beiden Zustände Prio- rität haben sollte, erfolgte, wie bereits dargelegt, eine Reduzierung der Anzahl an zu berechnenden Wurzeln. Der homogenere Gesamtcharakter der verbliebenen Zustände ermöglichte eine adäquate Orbitalwahl.

Neben dem bereits erwähnten festen Kern der MOs 5σ , 6σ , 2π , 7σ , 3π , 8σ und 9σ zeig- te sich, daß die Hinzunahme eines weiteren π -Orbitals (4π) in einer deutlich besseren Beschreibung des Systems resultierte. Des weiteren war aus den bereits durchgeführ- ten Rechnungen erkennbar, daß im bindenden Bereich eine Anregung in das 9σ häufig mit einer Anregung in das 11σ koppelte. Um eine unsymmetrische Beschreibung der hiervon betroffenen Zustände zu vermeiden, wurde deshalb ebenfalls das MO 11σ spe- zifiziert. Der deutliche Einfluß des 4π auf die Qualität der Berechnung motivierte die Entscheidung, ein weiteres π -Orbital in den MO-Raum aufzunehmen, wobei sich eine größere Relevanz des 6π als des 5π zeigte.

Der Charakter der betrachteten Orbitale bei unterschiedlichen Bindungsabständen, wie er in den vorliegenden Rechnungen bestimmt wurde, sei in der folgenden Tabelle nochmals dargestellt, diesmal ergänzt um die Betrachtung höherliegender MOs:

²dies wurde bereits für die Testrechnung beim Vergleich der Bindungsabstände 1.8 \AA und 1.825 \AA diskutiert

MO	1.65 Å	2.1 Å	2.5 Å
5σ	2s (O)	2s (O) + 3s (Al)	2s (O)
6σ	2p _σ (O) + 3s (Al)	2s (O) + 3s (Al)	3s (Al)
2π	2p _π (O)	2p _π (O)	2p _π (O)
7σ	3s, 3p _σ (Al) [+ 2p _σ (O)]	2p _σ (O) [+ 3s, 3p _σ (Al)]	2p _σ (O)
3π	3p _π (Al) + 3p _π (O)	3p _π (O) [+ 3p _π (Al)]	3p _π (O)
8σ	3s (O)	3s (O)	3s (O)
9σ	4s, 3p _σ (Al) + 3p _σ (O)	3p _σ (Al) + 3p _σ (O)	3s, 3p _σ (O)
4π	3p _π /4p _π , 3d _π (Al)	3p _π , 3d _π (Al) [+ 3p _π (O)]	3p _π , 3d _π (Al) + 3p _π (O)
5π	4p _π (Al)	4p _π (Al)	4p _π (Al)
6π	3p _π (O) + 3d _π (Al)	3p _π (O) + 3d _π (Al)	3p _π (O) + 3d _π (Al)
11σ	4p _σ (Al) + 3s (O)	4p _σ (Al) + 3s (O)	4p _σ (Al) [+ 4s (Al)]

Tabelle 6.4: Charakter von virtuellen und Valenz-MOs

Vor Durchführung der MRCI-Rechnung wurde zudem überprüft, ob ein energetischer Wechsel von Molekülorbitalen in Abhängigkeit von der Bindungslänge erfolgte um sicherzustellen, daß die Angabe eines bestimmten MOs bei unterschiedlichen interatomaren Abständen bezüglich ihres Charakters äquivalente Orbitale spezifizierte. Insgesamt resultierte folgende MO-Angabe: 5σ 6σ 2π 7σ 3π 8σ 9σ 4π 6π 12σ.

6.2.2.3 Selektionsschwellenwert

Die Wahl des Selektionsschwellenwertes im Sinne einer möglichen Verbesserung der Beschreibung des Systems ist bedingt durch die Notwendigkeit der Limitierung der Größe der Berechnungen an die Wahl der Anzahl an betrachteten Wurzeln gekoppelt, wie bereits zum Ende von Kap. 6.2.2.1 angedeutet.

Zur Untersuchung der Auswirkungen der Größe des Selektionsschwellenwertes wurden Testrechnungen mit sieben Wurzeln in A_1 , vier in A_2 , sechs in B_1 und sechs in B_2 mit Selektionsschwellenwerten von $1.0 \mu E_h$, $0.1 \mu E_h$ sowie $0.01 \mu E_h$ exemplarisch bei 1.65 Å durchgeführt. Die vorliegenden Testrechnungen weichen in der Wahl der Anzahl der Wurzeln von den abschließenden Rechnungen ab, da sie in einem anderen Zusammenhang der Untersuchung der Auswirkungen dieser zusätzlichen Zustände dienen. Sie sind somit nicht identisch mit den Rechnungen, die für die Bestimmung des g -Tensors verwendet wurden.

Die berechneten Energien in eV sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt, bezogen jeweils auf die Energie des Grundzustandes $X^2\Sigma^+$:

Zustand	Selektionsschwellenwert		
	$1.0 \mu E_h$	$0.1 \mu E_h$	$0.01 \mu E_h$
1 A_1	0.0000	0.0000	0.0000
1 B_1	0.8543	0.7926	0.7689
1 B_2	0.8561	0.7918	0.7686
2 A_1	2.5472	2.4767	2.4331
2 B_1	4.1788	4.0877	4.0420
2 B_2	4.1795	4.0881	4.0424
3 A_1	4.2620	4.1680	4.1015
1 A_2	4.3232	4.2366	4.1574
2 A_2	4.3740	4.2909	4.2161
4 A_1	5.1186	5.0458	4.9852
5 A_1	6.0238	5.9313	5.8410
3 A_2	6.0912	6.0044	5.9116
6 A_1	6.2606	6.1426	6.0461
4 A_2	6.2716	6.1715	6.0692
3 B_1	6.6822	6.5327	6.4563
3 B_2	6.6848	6.5312	6.4560
4 B_1	7.2291	7.0852	6.9700
4 B_2	7.2292	7.0849	6.9698
7 A_1	7.3385	7.2101	7.1079
5 B_1	7.9163	7.7407	7.6159
5 B_2	7.9188	7.7389	7.6152
6 B_1	8.3575	8.1807	8.0110
6 B_2	8.3585	8.1803	8.0101

Tabelle 6.5: Untersuchung der Auswirkung des Selektionsschwellenwertes (Testrechnung)

Es war erkennbar, daß selbst bei einer Reduzierung des Selektionsschwellenwertes auf $0.01 \mu E_h$ nur bedingt eine Konvergenz der Energie erreicht war. Bei der Entscheidung bezüglich der Notwendigkeit der Verwendung eines Selektionsschwellenwertes von $0.01 \mu E_h$ spielten verschiedene Überlegungen eine Rolle, von denen der wichtigste bei Vergleich mit experimentellen Daten deutlich wurde: Es zeigte sich, daß bereits die mit einem Schwellenwert von $0.1 \mu E_h$ durchgeführte Berechnung in einer adiabatischen An-

regungsenergie von 4250 cm^{-1} zwischen $X^2\Sigma^+$ und $A^2\Pi$ resultierte und somit deutlich unter dem experimentellen Wert von 5406 cm^{-1} lag. Mit Reduzierung des Schwellenwertes von 0.1 auf $0.01 \mu E_h$ war bei 1.65 \AA eine Verringerung des energetischen Abstandes zwischen diesen beiden Zuständen um etwa 190 cm^{-1} verbunden. Wenngleich die Energie noch nicht konvergiert zu sein schien, wurde die adiabatische Anregungsenergie T_e bereits als zu niedrig beschrieben. Im Zuge einer Reduzierung des Schwellenwertes war mit einer Vergrößerung dieser Problematik zu rechnen³. Die Erfahrung zeigt, daß die Energie eine weitaus sensitivere Größe in Bezug auf die Qualität der Beschreibung von Zuständen darstellt als die Spin-Bahn-Kopplung $\langle \Psi_m | \hat{H}_{SO} | \Psi_n \rangle$. Vermutlich liegt dies in der r_{ij}^{-3} -Abhängigkeit des Spin-Bahn-Operators \hat{H}_{SO} begründet, die auf einen untergeordneten Einfluß der genauen Ladungsverteilung in den äußeren Molekülbereichen auf die Größe der betreffenden Matrixelemente schließen läßt.

Mit diesem Hintergrund konnte vermutet werden, daß die Reduzierung des Selektionsschwellenwertes eine lediglich geringe Auswirkung auf die Größe der Matrixelemente zeigt, so daß die Verwendung eines Selektionsschwellenwertes von $0.1 \mu E_h$ legitim erschien:

Zustand	Selektionsschwellenwert		
	$1.0 \mu E_h$	$0.1 \mu E_h$	$0.01 \mu E_h$
1 A_2	0.34244	0.06645	0.01282
2 A_2	4.46537	3.85214	3.60494
3 A_2	-0.17866	-0.04432	-0.00011
4 A_2	-12.66274	-12.16582	-11.97900
1 B_1	27.35243	27.71978	27.92702
2 B_1	-34.96911	-35.00877	-35.04219
3 B_1	5.03779	5.72656	5.74582
4 B_1	-18.82560	-18.33049	-18.07712
5 B_1	-1.00026	-0.54643	0.26819
6 B_1	15.61705	14.61838	14.25336

Tabelle 6.6: SO-ME mit $X^2\Sigma^+$ in cm^{-1} bei 1.65 \AA
(Testrechnung unterschiedlicher Selektionsschwellenwerte)

Wenngleich die Energie noch nicht konvergiert war, zeigte sich, daß SO-Matrixelemente relevanten Beitrags eine geringe relative Änderung erfuhren.

Andererseits empfahl sich die Verwendung eines Selektionsschwellenwertes von $1.0 \mu E_h$

³Die Tendenz einer größeren Abweichung von experimentellen Werten mit Verbesserung der Berechnungen steht offensichtlich in Widerspruch zu den Erwartungen und indiziert prinzipielle Probleme. Die Ursachen werden in Kap. 6.4 im Zusammenhang eines Vergleichs mit dem Experiment diskutiert.

nicht: Die folgende Tabelle listet die MP2-Korrektur als Indiz für die Güte der Rechnungen auf:

Zustand	Selektionsschwellenwert		
	$1.0 \mu E_h$	$0.1 \mu E_h$	$0.01 \mu E_h$
1 A_1	-4.05	-1.20	-0.23
2 A_1	-6.79	-1.71	-0.30
3 A_1	-12.18	-2.45	-0.36
4 A_1	-12.02	-2.45	-0.37
5 A_1	-11.50	-2.39	-0.37
6 A_1	-12.82	-2.66	-0.41
7 A_1	-13.16	-2.89	-0.47
1 A_2	-13.93	-3.08	-0.52
2 A_2	-13.68	-2.98	-0.50
3 A_2	-13.13	-2.97	-0.52
4 A_2	-13.14	-3.00	-0.53
1 B_1	-6.20	-1.70	-0.31
2 B_1	-7.75	-1.65	-0.27
3 B_1	-10.32	-2.22	-0.36
4 B_1	-10.53	-2.44	-0.41
5 B_1	-10.51	-2.43	-0.41
6 B_1	-12.06	-2.56	-0.40
1 B_2	-6.14	-1.67	-0.30
2 B_2	-7.74	-1.65	-0.27
3 B_2	-10.16	-2.18	-0.35
4 B_2	-10.50	-2.43	-0.41
5 B_2	-10.39	-2.39	-0.41
6 B_2	-12.07	-2.58	-0.41

Tabelle 6.7: Größe der MP2-Korrektur in mE_h bei 1.65 \AA (Testrechnung unterschiedlicher Selektionsschwellenwerte)

Eine hohe MP2-Korrektur ist aufgrund der Ungenauigkeit dieser Methode kritisch. Im Zusammenhang mit dem Wechsel von Zuständen beim Übergang $1.8 \text{ \AA} \rightarrow 1.825 \text{ \AA}$ zeigte sich ein energetischer Sprung von $\sim 0.04 \text{ eV}$ in den Zuständen $G^2\Delta$ (A_1 -Komponente)

und $D^2\Sigma^+$ bei Verwendung eines Selektionsschwellenwertes von $1.0 \mu E_h$. Die Größe der MP2-Korrektur betrug etwa 0.3 eV, so daß als grobe Abschätzung der Ungenauigkeit der Korrektur eine Abweichung von $0.04/0.3 \approx 13\%$ angegeben werden kann.

Bei Vergleich der Größe der MP2-Korrektur für unterschiedliche Selektionsschwellenwerte zeigt sich, daß bei Erniedrigung des Schwellenwertes um eine Zehnerpotenz eine Reduzierung der MP2-Korrektur um den Faktor 4-5 erfolgt. Mit besagter grober Abschätzung des prozentualen Fehlers resultierte eine Ungenauigkeit in der Energie von 0.01 eV bei einem Schwellenwert von $0.1 \mu E_h$, wird lediglich die Auswirkung der MP2-Korrektur zugrunde gelegt. Berücksichtigt man, daß die experimentelle adiabatische Anregungsenergie T_e für die Anregung $X^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$ zu $T_e = 5406.11 \text{ cm}^{-1} = 0.670272 \text{ eV}$ gegeben ist, wird deutlich, daß der durch die MP2-Korrektur bedingte Fehler unter Verwendung des höheren Schwellenwertes von $1.0 \mu E_h$ nicht tolerierbar ist, so daß von einer Verwendung dieses Schwellenwertes Abstand genommen wurde.

6.3 Diskussion der Berechnung

Mit den gewählten Einstellungen resultierte folgendes Gesamtbild der Potentialfunktionen:

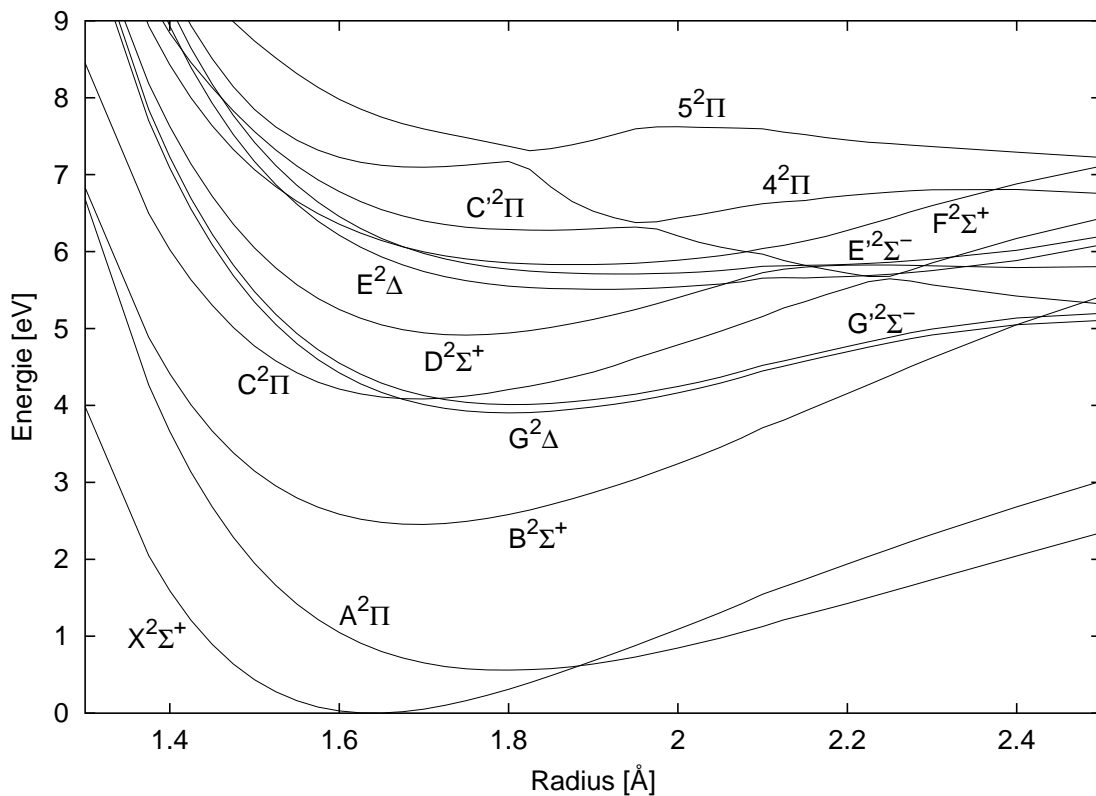


Abbildung 6.8: Potentialfunktionen des AlO-Moleküls

6.3.1 Asymmetrie der Zustände

Das in den Berechnungen erhaltene Gesamtbild der Zustände des AlO ist in Abb. 6.8 dargestellt. Die Funktionen zeigen einen glatten Verlauf. In den irreduziblen Darstellungen A_1 und A_2 werden über den gesamten Potentialbereich identische Zustände erfaßt. In den Funktionen in der Π -Symmetrie treten vermiedenen Kreuzungen auf, von denen diejenige zwischen $C^2\Pi$ und $C'^2\Pi$ bereits von Zenouda et al. beschrieben wurde. Im Zusammenhang dieser Kreuzungen ist entsprechend den Erwartungen ein Transfer des Charakters der Π -Zustände untereinander feststellbar.

Die Grenze der Genauigkeit der Berechnungen zeigt sich allerdings an der Asymmetrie der Zustände. Wie bereits diskutiert, sollten die Komponenten B_1 und B_2 eines Π -Zustandes entartet sein, ebenso wie die Komponenten A_1 und A_2 eines Δ -Zustandes. Eine deutliche Abweichung von der zu erwartenden Entartung liegt vor allem in den erfaßten $^2\Delta$ -Zuständen vor. Während die Energiedifferenz der beiden Komponenten eines Π -Zustandes selbst im Falle hochliegender Zustände zumeist weniger als $1.5 \cdot 10^{-3}$ eV beträgt, resultiert für die A_2 -Komponente eines Δ -Zustandes eine energetische Verschiebung zum tieferliegenden Pendant in A_1 von etwa 0.06 – 0.07 eV.

In den Berechnungen zeigt sich, daß der Konfigurationenraum zur Beschreibung von A_1 -Zuständen größer gewählt wurde als derjenige zur Beschreibung der Zustände in A_2 : Die Anzahl der in der Berechnung der Wurzeln in A_1 berücksichtigten Konfigurationen ist bei allen Bindungsabständen stets höher als diejenige in A_2 . In A_1 werden im Bereich mittlerer Bindungsabstände etwa $5.2 \cdot 10^4$ Konfigurationen (entsprechend $2.8 \cdot 10^5$ CSFs) betrachtet, in A_2 hingegen $3.4 \cdot 10^4$ Konfigurationen ($2.0 \cdot 10^5$ CSFs).

Eine erste Vermutung bezüglich der Ursache dieser Diskrepanz ging von der Feststellung aus, daß eine unterschiedliche Anzahl an Wurzeln in der A_1 - und A_2 -Symmetrie berechnet wurde. Die Annahme bestand darin, daß zur Beschreibung einer höheren Anzahl an Wurzeln notwendigerweise ein größerer Konfigurationenraum resultiert, der sich wiederum auf die Qualität der Beschreibung tiefliegender Zustände positiv auswirkt. Bei identischer Anzahl an Wurzeln in A_1 und A_2 sollte nach diesen Überlegungen zum einen eine deutliche Reduzierung der Energiedifferenz in den Δ -Zuständen, zum anderen eine Angleichung der Anzahl der berücksichtigten Konfigurationen erfolgen.

Es wurden zwei Testrechnungen bei 1.65 \AA durchgeführt, wobei im einen Fall die Spezifikation von sechs Zuständen in A_1 , vier in A_2 , im anderen jeweils vier in A_1 und A_2 erfolgte. Der Referenzraum für diese Rechnungen wurde jeweils aus einem ersten MRCI-Lauf mit gleicher Angabe an Wurzeln ohne Vereinigung des Referenzraums der Ausgaben verschiedener Radien bestimmt. Es resultierte folgendes Bild:

	4 A_1 , 4 A_2	6 A_1 , 4 A_2
$\Delta E(G^2\Delta)$	0.0419 eV	0.0616 eV
Konfigurationen in A_1	42 991	47 057
Konfigurationen in A_2	31 711	32 031
CSFs in A_1	238 740	264 897
CSFs in A_2	192 445	193 571

Tabelle 6.8: Untersuchung der Asymmetrie in A_1 , A_2

Im Falle der Angabe einer identischen Anzahl an Wurzeln in den beiden irreduziblen Darstellungen zeigte sich nur bedingt eine Reduzierung der Asymmetrie, so daß neben der Auswirkung der Anzahl der Wurzeln auf ihre Beschreibung weitere Effekte vermutet werden mußten.

Eine mögliche Begründung der bestehenden Asymmetrie in der Beschreibung der beiden Komponenten eines Δ -Zustandes kann darin gesucht werden, daß in der A_1 -Symmetrie effektiv eine höhere Anzahl an Zuständen vorliegt. Vermutlich resultiert die bessere Beschreibung der A_1 -Komponente aus der Tatsache, daß Konfigurationen, die als Beiträge zu Σ^+ -Zuständen selektiert werden, als Linearkombination anderen Vorzeichens einen Beitrag zur A_1 -Komponente eines Δ -Zustandes leisten. Die Existenz einer deutlich höheren Anzahl von Zuständen der Σ^+ - als der Σ^- -Symmetrie führt zur abweichenden Größe des Konfigurationsraums.

Es bleibt festzuhalten, daß die Asymmetrie in den beiden Komponenten des Δ -Zustandes als Indiz für die Ungenauigkeit der Berechnungen angesehen werden kann.

6.3.2 Ionizität der Zustände

Wie bereits in Kap. 6.2.1 diskutiert, läßt sich im Bereich von 2.1 Å ein Übergang von der bi-ionischen zur mono-ionischen Struktur des Grundzustands beobachten, auf der CASSCF-Ebene erkennbar an der starken Mischung vom $2s$ -O- und $3s$ -Al-Orbital. In diesem Zusammenhang erfolgt bei Übergang zu längeren Bindungsabständen eine Änderung des Charakters des doppelt besetzten 6σ -Orbitals von einem am Sauerstoff lokalisierten MO zu einem am Aluminium lokalisierten, während gleichzeitig das einfach besetzte 7σ den umgekehrten Trend der Lokalisation erfährt, so daß effektiv der Transfer eines Elektrons von O auf Al erfolgt. Mit der strukturellen Änderung auf der Ebene der Molekülorbitale folgt nicht nur ein Übergang des $X^2\Sigma^+$ von $\text{Al}^{2+}\text{O}^{2-}$ zu Al^+O^- , sondern auch eine Änderung des ionischen Charakters der angeregten Zustände: In den Potentialfunktionen zeigt sich die energetische Absenkung der bei niedrigen Radien hochliegenden Zustände sowie die gleichzeitige Anhebung von tiefliegenden Zuständen. Besonders deutlich ist dies an der Abbildung von Zenouda et al. (Abb. 5.1) als starke energetische Nähe der höheren Zuständen erkennbar, die durch das Auftreten vermie-

denen Kreuzungen bedingt ist. In diesem Bereich scheint somit ein abrupter Wechsel des Charakters der Zustände von durch Rydberg-Beiträge zu durch kovalente Wechselwirkungen dominiert zu erfolgen und in dem Sinne eine Kreuzung von Rydberg- und Valenzzuständen.

Die Folgen der strukturellen Änderung des Systems für die MRCI-Berechnungen zeigen sich als geringfügige Unstetigkeit der Potentialfunktionen in den A_1 -Zuständen im Bereich von 2.1 Å. Dies ist plausibel auf dem Hintergrund, daß bei kürzeren Bindungsabständen allgemein Zustände eines anderen Charakters erfaßt werden als bei längeren. Durch die unterschiedliche Beschreibung dieser Bereiche resultiert eine andere Steigung in den Zuständen, tendenziell entsprechend dem prinzipiellen Verlauf der Abstandsabhängigkeit der Energie eines ionischen Zustands im Übergang zum Dissoziationslimit im Vergleich zu einem Dissoziationskanal in die Neutralatome: Bedingt durch die langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen zeigt die Energie des ionischen Zustands annähernd eine r^{-1} -Abhängigkeit, also einen relativ langsamen Anstieg zu größeren Bindungsabständen. Der Zustand eines neutralen Dissoziationskanals zeichnet sich durch die Abwesenheit dieser langreichweitigen Wechselwirkungen aus: Bei Vergrößerung des interatomaren Abstands ausgehend vom Potentialminimum erfolgt deshalb ein starker Anstieg der Energie, so daß eine schnellere Annäherung an das Dissoziationslimit resultiert und die Potentialfunktion schnell einen asymptotischen Verlauf annimmt.

6.4 Vergleich mit dem Experiment

Die folgenden beiden Tabellen vergleichen molekulare Konstanten von Experiment und Rechnung, respektive den Gleichgewichtsabstand R_e , die adiabatische Anregungsenergie T_e , die harmonische Frequenz ω_e sowie die Rotationskonstante B_e , für verschiedene Zustände des AlO. Waren keine exp. Werte für das Potentialminimum verfügbar, so erfolgte entsprechend eine Angabe bezogen auf das unterste Schwingungsniveau $v = 0$. Die erste Zeile zeigt jeweils die experimentellen Daten, wobei eine Beschränkung auf die Genauigkeit der Angabe im Sinne der Anzahl der angegebenen Nachkommastellen erfolgte, während die zweite Zeile die in den vorliegenden Berechnungen ermittelten Größen darstellt:

Zustand	$T_e (T_{00}) [\text{cm}^{-1}]$	$R_e (R_0) [\text{Å}]$
$X^2\Sigma^+$	0	1.6179 [22] ⁴
	0	1.640
$A^2\Pi$	5406 [22]	1.7678 [22]
	4510	1.788
$B^2\Sigma^+$	20689 [42]	1.667 [29]
	19784	1.694
$G^2\Delta$	34750 [43] ⁵	1.747 [43] ⁵
	31481	1.802
$G^2\Sigma^-$	34950 [43] ⁵	1.747 [43] ⁵
	32346	1.805
$C^2\Pi$	33047 (T_{00}) [44]	
	32878 (T_{00})	1.692
$D^2\Sigma^+$	39779 [45]	1.723 [29]
	39631	1.747
$E^2\Delta$	45431 [29]	1.844 (R_0) [29]
	44428	1.910 (R_0)
$F^2\Sigma^+$	47190 (T_{00}) [46]	1.816 (R_0) [29] ⁵
	46775 (T_{00})	1.880 (R_0)

Tabelle 6.9: Vergleich von Anregungsenergien und Gleichgewichtsgeometrien

Zustand	ω_e [cm ⁻¹]	B_e (B_0) [cm ⁻¹]
$X^2\Sigma^+$	979.6 [22]	0.6413 [22]
	946	0.624
$A^2\Pi$	729.8 [22]	0.5372 [22]
	658	0.525
$B^2\Sigma^+$	870.4 [42]	0.6039 [42]
	878	0.585
$G^2\Delta$	816 [43] ⁵	
	710	0.517
$G^2\Sigma^-$	851 [43] ⁵	
	712	0.515
$C^2\Pi$	856 [29]	0.6008 (B_0) [44]
	821	0.587
$D^2\Sigma^+$	817.5 [45]	0.5650 [45]
	834	0.550
$E^2\Delta$	503 [43] ⁵	0.4951/0.4919 (B_0) [29] ⁶
	634	0.461
$F^2\Sigma^+$		0.5088 (B_0) [46]
	627	0.487

Tabelle 6.10: Vergleich von harm. Frequenzen und Rotationskonstanten

In den vorliegenden Berechnungen wurde lediglich B_e bestimmt, nicht jedoch B_0 . Der tendenzielle Unterschied in den Größen B_0/B_e lässt sich aus experimentellen Daten abschätzen:

So wurden in [22] für den $X^2\Sigma^+$ Werte $B_e = 0.6414$ cm⁻¹, $B_0 = 0.6385$ cm⁻¹, in [45] für den $A^2\Pi$ $B_e = 0.5368$ cm⁻¹, $B_0 = 0.5345$ cm⁻¹, sowie für den $D^2\Sigma^+$ $B_e = 0.5650$ cm⁻¹, $B_0 = 0.5627$ cm⁻¹ angegeben. Die Abweichungen zeigen sich somit erst in der dritten Nachkommastelle.

⁴Die Angaben von Ref. [22] berücksichtigen eine Entstörung der Schwingungszustände $v = 0 - 8$ des $A^2\Pi$ sowie $v = 5 - 11$ des $X^2\Sigma^+$

⁵Abschätzung basierend auf semi-empirischen Betrachtungen

⁶Werte der spin-bahn-gekoppelten Zustände

Zustand	$T_e (T_{00}) [\text{cm}^{-1}]$	$R_e (R_0) [\text{Å}]$
$X^2\Sigma^+$	0	0.022
$A^2\Pi$	-896	0.020
$B^2\Sigma^+$	-905	0.027
$G^2\Delta$	-3269	0.055
$G^2\Sigma^-$	-2604	0.057
$C^2\Pi$	-169 (T_{00})	
$D^2\Sigma^+$	-148	0.024
$E^2\Delta$	-1003	0.066 (R_0)
$F^2\Sigma^+$	-415 (T_{00})	0.064 (R_0)

Tabelle 6.11: Differenz Rechnung – Experiment: $T_e (T_{00})$, $R_e (R_0)$

Zustand	$\omega_e [\text{cm}^{-1}]$	$B_e (B_0) [\text{cm}^{-1}]$
$X^2\Sigma^+$	-34	-0.017
$A^2\Pi$	-72	-0.012
$B^2\Sigma^+$	8	-0.019
$G^2\Delta$	-106	
$G^2\Sigma^-$	-139	
$C^2\Pi$	-35	-0.014 (B_0)
$D^2\Sigma^+$	17	-0.015
$E^2\Delta$	131	-0.033 (B_0)
$F^2\Sigma^+$		-0.022 (B_0)

Tabelle 6.12: Differenz Rechnung – Experiment: ω_e , $B_e (B_0)$

Im Gesamtbild zeigt sich eine zufriedenstellende Beschreibung des Systems. Deutliche Abweichungen sind vor allem in der Beschreibung der $^2\Delta$ - und $^2\Sigma^-$ -Zustände festzustellen, vermutlich aufgrund der bereits in Kap. 6.3.1 diskutierten schlechteren Beschreibung der Wurzeln in der irreduziblen Darstellung A_2 .

Insbesondere charakteristisch ist die Unterschätzung von Anregungsenergien und die

Überschätzung von Bindungsabständen. Dies steht im Zusammenhang mit der starken Ionizität des AlO: Die partielle negative Ladung am Sauerstoffatom benötigt zur zutreffenden Berechnung eine Basis, die diffuse Funktionen, die energetisch hochliegenden Elektronen beschreiben können, beinhaltet. Ist die Basis nicht von ausreichender Größe, resultiert zum einen eine schlechtere Beschreibung von $\text{Al}^{2+}\text{O}^{2-}$ im Vergleich zu Al^+O^- , zum anderen von Al^+O^- im Vergleich zu AlO. Die Problematik der Behandlung negativ geladener Systeme zeigt sich besonders deutlich in der Berechnung von Elektronenaffinitäten. Eine Diskussion der Abhängigkeit der Beschreibung dieser Größe von der Wahl von Basissatz und Methode wurde an den Beispielsystemen O_2 und CN von T. H. Dunning et al. [31] durchgeführt. Es zeigte sich deutlich die Notwendigkeit der Augmentierung des Basissatzes, also der Inkorporierung diffuser Funktionen:

Für den Fall des CN wurde durch Extrapolation auf eine vollständige Basis ein Wert der Elektronenaffinität von näherungsweise 3.915 eV bestimmt (Methode: CCSD(T)). Die Berechnung mit einer cc-pVTZ-Basis, die qualitativ vergleichbar zur verwendeten TZVPP-Basis ist, zeigte einen Fehler mehr als 0.4 eV, während sich diese Abweichung bei einfacher Augmentierung auf etwa 0.07 eV reduzierte.

Es sollte erwähnt werden, daß experimentell eine Elektronenaffinität von 3.86 eV für CN angegeben wird, was verdeutlicht, daß neben der Wahl der Basis auch die Wahl der Methode ausschlaggebend für die Qualität von Berechnungen ist.

Die ungenügende Beschreibung negativer (Partial-)Ladungen hat im System des AlO zur Folge, daß die stärker ionische Struktur nach den Berechnungen eine höhere Energie annimmt, so daß sich der Gleichgewichtsabstand zu höheren Werten verschiebt. Ursache dessen ist im Falle des Grundzustands $X^2\Sigma^+$ im gegenüber dem Al^+O^- energetisch angehobenen $\text{Al}^{2+}\text{O}^{2-}$, im Falle der angeregten Zustände im gegenüber dem AlO angehobenen Al^+O^- zu sehen. Betrachtet man die Differenz der Bindungslängen des $X^2\Sigma^+/A^2\Pi$, so zeigt sich, daß die schlechtere Beschreibung jeweils der ionischeren Struktur zu einer fast übereinstimmenden Verlängerung des Gleichgewichtsabstands dieser beiden Zustände führt. Das Defizit der Beschreibung einer bi-ionischen Verbindung scheint annähernd einem vergleichbaren *relativen* Fehler zu unterliegen wie im Falle einer mono-ionischen Verbindung, wenngleich der absolute Fehler natürlich im Falle der bi-ionischen Verbindung deutlich größer ist. Dies zeigt sich in der Unterschätzung der Anregungsenergien: Während die angeregten Zustände im bindenden Bereich durch den Beitrag der mono-ionischen Konfiguration dominiert werden, bestimmt die bi-ionische Struktur den Charakter des Grundzustands. Daraus resultiert, daß der Grundzustand eine schlechtere Beschreibung im Sinne einer energetischen Anhebung im Vergleich zu den angeregten Zuständen erfährt. Dieser Effekt wird für hochliegende angeregte Zustände bedingt durch die prinzipiell schlechtere Beschreibung wieder partiell korrigiert, so daß für $C^2\Pi$, $D^2\Sigma^+$ und $F^2\Sigma^+$ ein geringerer Fehler in der Anregungsenergie beobachtbar ist.

Insgesamt werden die Zustände als geringer ionisch beschrieben, als es der Realität entspricht. Zudem ist ein deutlich angehobener ionischer Dissoziationskanal zu erwarten: In MRCI-Berechnungen der neutralen Atome sowie der Ionen Al^+ und O^- in der TZVPP-Basis basierend auf HF-Molekülorbitalen resultierte eine Ionisierungsenergie des Al von 5.947 eV gegenüber einem experimentellen Wert von 5.984 eV [52],

während die Elektronenaffinität von O zu 0.630 eV bestimmt wurde, im Vergleich zu einem experimentellen Wert von 1.461 eV [52]. Es zeigt sich somit eine erheblich geringere Qualität in der Berechnung des negativen geladenen Sauerstoffs bei Verwendung der gewählten Basis, die auf eine ebenfalls schlechtere Beschreibung ionischer Strukturen deutet.

Auf dem Hintergrund der starken Abstandsabhängigkeit des g -Tensors ist die Problematik der ungenügenden Beschreibung vor allem der untersten Zustände erkennbar: Wenngleich sich die radialen Verschiebung nahezu kompensiert, kann eine Abweichung in der Anregungsenergie $X^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$ von 16.6 % beobachtet werden. Die starke Abhängigkeit der Komponenten von g vom energetischen Abstand dieser Zustände wird vermutlich zur Folge haben, daß die mit diesen Potentialfunktionen berechneten g -Tensoren großen Fehlern unterliegen. Untersuchungen von Zenouda et al. zeigen, daß eine Vergrößerung der Basis deutlichen Einfluß auf die Qualität der Beschreibung hat: Der Übergang von einer Basis von quintuple- ζ - zu einer von augmentierter quintuple- ζ -Qualität resultierte in einer Reduzierung des Fehlers im Bindungsabstand des $X^2\Sigma^+$ von 0.012 Å auf 0.005 Å.

Wenngleich sich in den Berechnungen von Zenouda et al. eine deutliche Reduzierung des Fehlers im Bindungsabstand zeigte, so betrug der Fehler in der Anregungsenergie $X^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$ mit der augmentierten Basis dennoch 356 cm^{-1} . Berücksichtigt man die Stärke der Abstandsabhängigkeit des g -Tensors, könnte sich dieser Fehler möglicherweise noch als zu groß für eine zuverlässige Beschreibung von g erweisen.

Berechnungen zu einer für die vorliegende Untersuchung notwendigen Genauigkeit durch Verwendung einer erheblich größeren Basis konnten in dem Rahmen einer Diplomarbeit nicht durchgeführt werden, so daß mit Kenntnis der Mängel der Beschreibung der Potentialfunktionen die Berechnung des g -Tensors erfolgte und starke Abweichungen vom realen System vermutet werden können. Eine prinzipielle Analyse der Unterschiede der methodologischen Ansätze ist dennoch aussagekräftig und soll im folgenden Kapitel durchgeführt werden.

Kapitel 7

Der g -Tensor

7.1 Methodik

Die Betrachtung von drei verschiedenen Methoden zur Berechnung des g -Tensors ist denkbar:

- Nicht-entartete Störungstheorie (PT) in der elektronischen Basis (ohne/mit Schwingungsmittelung)
- Quasi-entartete Störungstheorie (QDPT) in der elektronischen Basis (ohne/mit Schwingungsmittelung)
- QDPT in der vibronischen Basis.

In der Bestimmung des g -Tensors in der elektronischen Basis erfolgte zuerst die punktweise Berechnung dieser Größe mit der gewählten Methode (PT/QDPT). Die hierfür notwendigen $\hat{\mathbf{L}}$ -Matrixelemente wurden unter Verwendung des Programms *Proper* erhalten, wobei der Schwerpunkt des Moleküls den Bezugspunkt darstellte. Die Spin-Bahn-Matrixelemente wurden mit dem SPin-Orbit Coupling Kit *SPOCK* bestimmt [30, 36].

Schwingungsmittelung wurde durchgeführt, indem zuerst ein Fit des $X^2\Sigma^+$ -Zustandes in Form eines Splines mit dem Programm *Fit2* [37] erfolgte, anschließend die numerische Berechnung der Schwingungs-Wellenfunktionen unter Verwendung von *Vib2* [38]. Die numerische Integration erfolgte in der elektronischen Basis mittels des Programms *Ulapp* [39], so daß der g -Tensor bezogen auf verschiedene Schwingungszustände des $X^2\Sigma^+$ erhalten wurde.

Die QDPT-Berechnung erfolgte mit dem Programm *SOC-QDPT* als Bestandteil des *SPOCK*. Zur PT-Betrachtung wurden die erforderlichen Ausdrücke für den g -Tensor (Gl. 4.32 - 4.41) für den $X^2\Sigma_{1/2}^+$ - und $A^2\Pi_{1/2}$ -Zustand ausgearbeitet und ihre Auswertung unter Einlesen der bereits berechneten Matrixelemente von mir in FORTRAN programmiert. Eine Diskussion der Terme erfolgt im nachfolgenden Kapitel, die Ausarbeitung der Matrixelemente findet sich in Anhang B.

Die Berechnung in der vibronischen Basis erfolgte unter Verwendung des Programms *Zeeman* [41], welches von C. M. Marian basierend auf einer Modifikation des Pro-

gramms *Roso* [40] entwickelt wurde. Nach Bestimmung der Schwingungswellenfunktionen mittels *Vib2* und Berechnung der \hat{H}_{SO} - und $\hat{\mathbf{L}}$ -Matrixelemente führte das *Zeeman*-Programm eine Diagonalisierung des Spin-Bahn-Operators in der Basis der vibronischen Wellenfunktionen durch. Die hierbei erhaltenen spin-bahn-gekoppelten Schwingungsfunktionen $|+\rangle_{vib}$, $|-\rangle_{vib}$ wurden zur Berechnung der Matrixelemente über den Zeeman-Operator \hat{H}_B verwendet. Vibronisch erfolgte eine Kopplung der untersten vier Zustände, also $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$ und $C^2\Pi$, da auch relativ starke Wechselwirkungen des $C^2\Pi$ -Zustands mit dem $X^2\Sigma^+$ sowie des $B^2\Sigma^+$ mit dem $A^2\Pi$ vorlagen. Der Einfluß höherliegender Zustände auf den g -Tensor des Grundzustands wurde mittels nicht-entarteter Störungstheorie (PT) unter Durchführung von Schwingungsmittelung berücksichtigt.

In allen Berechnungen wurde der Mittelwert der Energie der A_1 -/ A_2 -Komponenten eines ${}^2\Delta$ sowie der B_1 / B_2 -Komponenten eines ${}^2\Pi$ -Zustandes verwendet.

7.1.1 Diskussion der PT-Matrixelemente

Der Ausdruck für die Komponente des g -Tensors g_{\parallel} formuliert sich für den $X^2\Sigma_{1/2}^+$ als:

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 2\langle +|\hat{L}_z + g_e\hat{S}_z|+\rangle \\ &= g_e + \left(1 - \frac{1}{2}g_e\right) \\ &\quad \cdot \sum_n \frac{\left|\langle \Pi_y^{(n)}|\hat{H}_{SO}(x)'|\Sigma^{+(0)}\rangle - \langle \Pi_x^{(n)}|\hat{H}_{SO}(y)'|\Sigma^{+(0)}\rangle\right|^2}{(E_{\Pi^{(n)}} - E_{\Sigma^{+(0)}})^2}. \end{aligned} \quad (7.1)$$

Für g_{\perp} ergibt sich:

$$\begin{aligned} g_{\perp} &= 2\langle -|\hat{L}_x + g_e\hat{S}_x|+\rangle \\ &= g_e - 2\sum_n \frac{\langle \Pi_x^{(n)}|\hat{H}_{SO}(y)'|\Sigma^{+(0)}\rangle - \langle \Pi_y^{(n)}|\hat{H}_{SO}(x)'|\Sigma^{+(0)}\rangle}{E_{\Pi^{(n)}} - E_{\Sigma^{+(0)}}} \\ &\quad \cdot \langle \Pi_y^{(n)}|\hat{L}_x|\Sigma^{+(0)}\rangle. \end{aligned} \quad (7.2)$$

Bei Vergleich der Ausdrücke für g_{\parallel} und g_{\perp} ist ersichtlich, daß g_{\parallel} von deutlich kleinerer Größenordnung sein muß als g_{\perp} , da für erstere Komponente störungstheoretisch lediglich Beiträge ab der Ordnung λ^2 auftauchen, während in der Berechnung von g_{\perp} bereits zur ersten Ordnung Wechselwirkungsterme resultieren. Aus diesem Grunde steht in der theoretischen Bestimmung der Komponenten des g -Tensors zumeist eine Auswertung von g_{\perp} im Vordergrund, was auch für die vorliegende Arbeit gilt.

Mittels entsprechender Relationen und Umformungen lassen sich die Terme für die

Betrachtung des $A^2\Pi_{1/2}$ -Zustandes ausarbeiten, die erhalten werden zu:

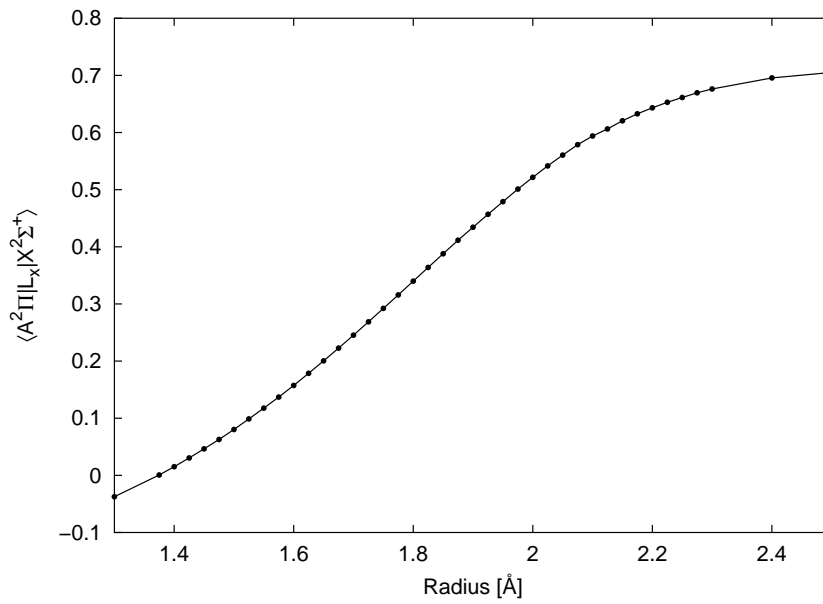
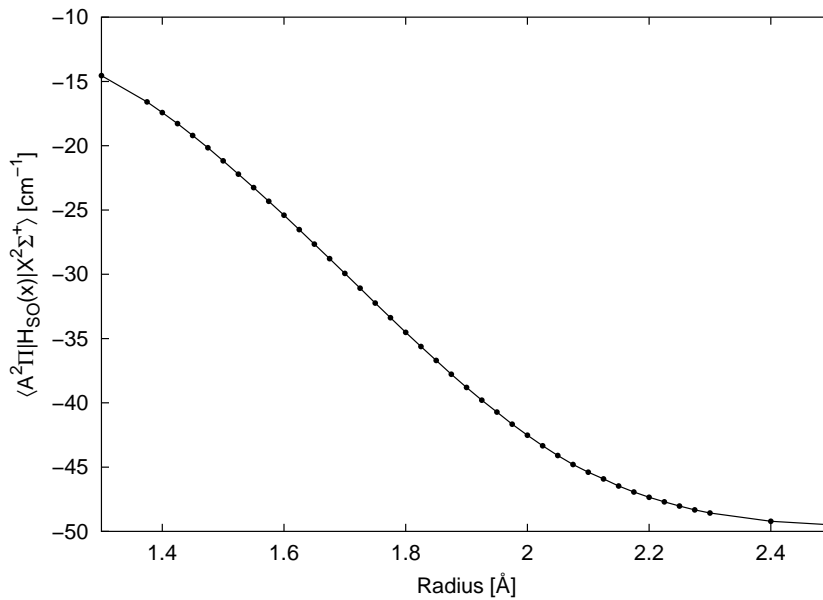
$$\begin{aligned}
g_{\parallel} &= 2 - g_e \\
&+ \frac{1}{2}g_e \sum_n \frac{\left| \langle \Sigma^{+(n)} | \hat{H}_{SO}(x)' | \Pi_y^{(0)} \rangle - \langle \Sigma^{+(n)} | \hat{H}_{SO}(y)' | \Pi_x^{(0)} \rangle \right|^2}{(E_{\Sigma^{+(n)}} - E_{\Pi^{(0)}})^2} \\
&+ \frac{1}{2}g_e \sum_n \frac{\left| \langle \Sigma^{-(n)} | \hat{H}_{SO}(x)' | \Pi_y^{(0)} \rangle + \langle \Sigma^{-(n)} | \hat{H}_{SO}(y)' | \Pi_x^{(0)} \rangle \right|^2}{(E_{\Sigma^{-(n)}} - E_{\Pi^{(0)}})^2} \\
&+ (2 - g_e) \sum_{n, n \neq 0} \frac{\left| \langle \Pi_y^{(n)} | \hat{H}_{SO}(z)' | \Pi_x^{(n)} \rangle \right|^2}{(E_{\Pi^{(n)}} - E_{\Pi^{(0)}})^2}, \tag{7.3}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
g_{\perp} &= - \sum_n \frac{\langle \Sigma^{+(n)} | \hat{H}_{SO}(x)' | \Pi_y^{(0)} \rangle - \langle \Sigma^{+(n)} | \hat{H}_{SO}(y)' | \Pi_x^{(0)} \rangle}{E_{\Sigma^{+(n)}} - E_{\Pi^{(0)}}} \langle \Pi_y^{(0)} | \hat{L}_x | \Sigma^{+(n)} \rangle \\
&+ \sum_n \frac{g_e}{2(E_{\Sigma^{+(n)}} - E_{\Pi^{(0)}})^2} \left| \langle \Sigma^{+(n)} | \hat{H}_{SO}(x)' | \Pi_y^{(0)} \rangle - \langle \Sigma^{+(n)} | \hat{H}_{SO}(y)' | \Pi_x^{(0)} \rangle \right|^2 \\
&- \sum_n \frac{\langle \Sigma^{-(n)} | \hat{H}_{SO}(y)' | \Pi_x^{(0)} \rangle + \langle \Sigma^{-(n)} | \hat{H}_{SO}(x)' | \Pi_y^{(0)} \rangle}{E_{\Sigma^{-(n)}} - E_{\Pi^{(0)}}} \langle \Pi_x^{(0)} | \hat{L}_x | \Sigma^{-(n)} \rangle \\
&- \sum_n \frac{g_e}{2(E_{\Sigma^{-(n)}} - E_{\Pi^{(0)}})^2} \left| \langle \Sigma^{-(n)} | \hat{H}_{SO}(x)' | \Pi_x^{(0)} \rangle + \langle \Sigma^{-(n)} | \hat{H}_{SO}(y)' | \Pi_y^{(0)} \rangle \right|^2 \\
&- 2i \sum_{n, n \neq 0} \left(\langle \Pi_x^{(n)} | \hat{H}_{SO}(z)' | \Pi_y^{(0)} \rangle - \langle \Pi_y^{(n)} | \hat{H}_{SO}(z)' | \Pi_x^{(0)} \rangle \right) \\
&\quad \cdot \left(\langle \Sigma^{+(0)} | \hat{H}_{SO}(x)' | \Pi_y^{(0)} \rangle - \langle \Sigma^{+(0)} | \hat{H}_{SO}(y)' | \Pi_x^{(0)} \rangle \right) \\
&\quad \cdot \frac{\langle \Pi_y^{(n)} | \hat{L}_x | \Sigma^{+(0)} \rangle}{(E_{\Pi^{(n)}} - E_{\Pi^{(0)}})(E_{\Sigma^{+(0)}} - E_{\Pi^{(0)}})}. \tag{7.4}
\end{aligned}$$

Wie bereits in Kap. 4.2.1.2 gezeigt, resultiert sowohl für g_{\parallel} als auch für g_{\perp} eines ${}^2\Pi_{+1/2}$ -Zustandes ein Wert von annähernd Null, dieser Zustand erfährt in einem externen Magnetfeld somit nur bedingt durch Spin-Bahn-Kopplung mit anderen Zuständen eine energetische Verschiebung.

7.2 Matrixelemente über \hat{H}_{SO} , $\hat{\mathbf{L}}$

Im folgenden sei der Verlauf der \hat{H}_{SO} - und $\hat{\mathbf{L}}$ -Matrixelemente mit dem Bindungsabsand für die Wechselwirkung der Zustände $X^2\Sigma^+$ und $A^2\Pi$ bzw. $X^2\Sigma^+$ und $C^2\Pi$ dargestellt:

Abbildung 7.1: \hat{L}_x -ME zwischen $X^2\Sigma^+$ und $A^2\Pi$ Abbildung 7.2: $\hat{H}_{SO}(x)$ -ME zwischen $X^2\Sigma^+$ und $A^2\Pi$

In der Auftragung des $C^2\Pi$ -Zustands bedingen die erwähnten vermiedenen Kreuzungen der $^2\Pi$ -Zustände einen Wechsel des Charakters der Funktionen, so daß in der Auftragung von Moleküleigenschaften wie Übergangsmoment und Spin-Bahn-Kopplung gegen

die Bindungslänge Sprungstellen resultieren, deren Verlauf exemplarisch für das \hat{L}_x -ME gezeigt wird:

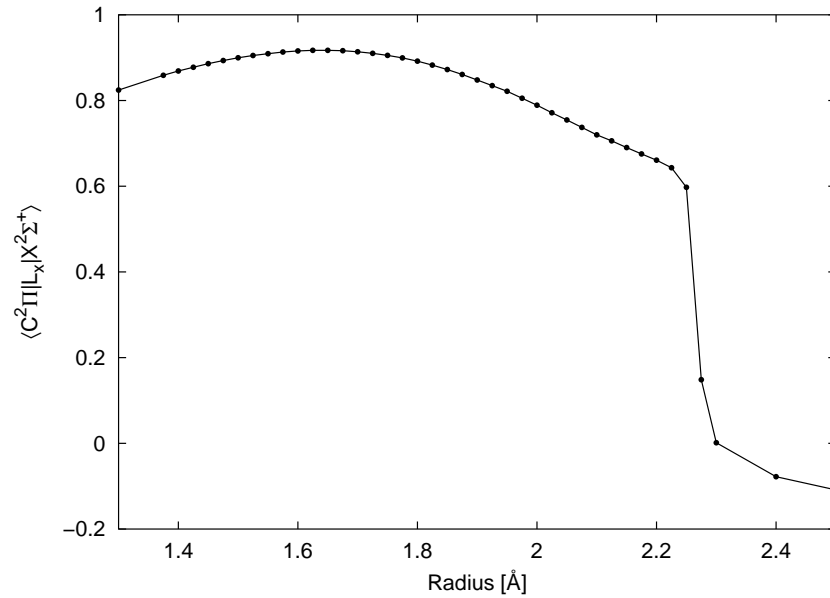


Abbildung 7.3: \hat{L}_x -ME zwischen $X^2\Sigma^+$ und $C^2\Pi$

Um den relevanten Bereich des Potentialminimums deutlich darstellen zu können, erfolgte nun eine Beschränkung auf den Ausschnitt 1.3 Å – 2.2 Å:

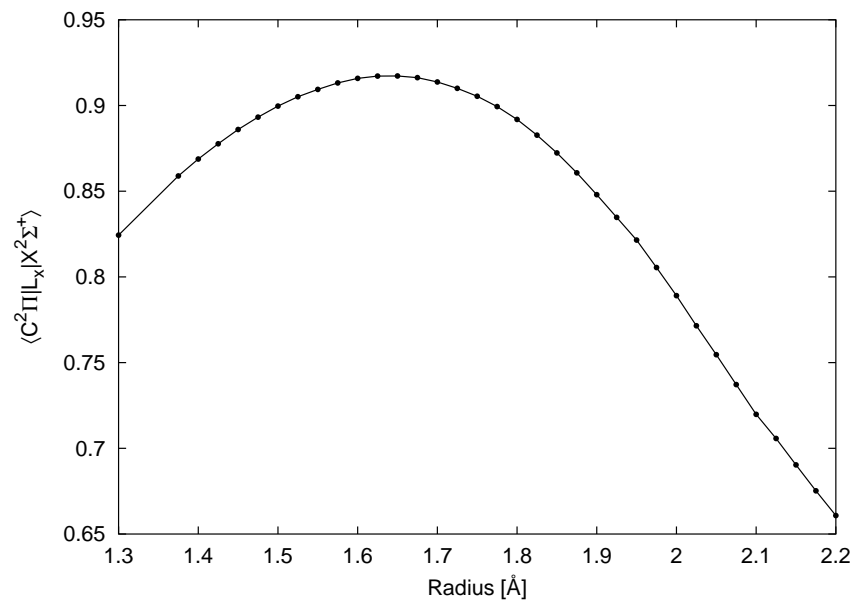


Abbildung 7.4: \hat{L}_x -ME zwischen $X^2\Sigma^+$ und $C^2\Pi$

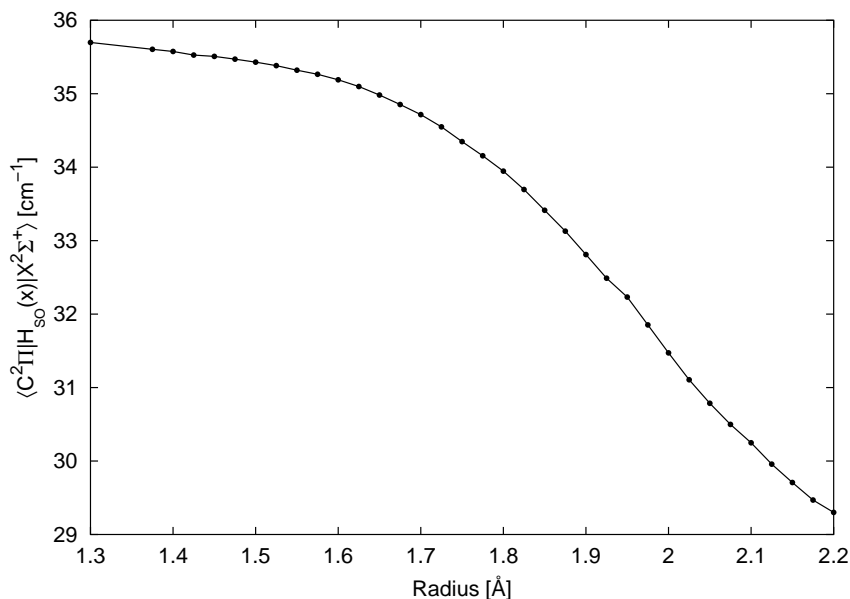


Abbildung 7.5: $\hat{H}_{SO}(x)$ -ME zwischen $X^2\Sigma^+$ und $C^2\Pi$

Es zeigt sich, daß die Matrixelemente einen wünschenswert glatten Verlauf erfahren.

Die Abstandsabhängigkeit der Größe der Matrixelemente läßt sich basierend auf den dominierenden Konfigurationen der Zustände tendenziell erklären. Beschreibt man als stark vereinfachte Betrachtungsweise den jeweiligen Zustand im Sinne eines Ein-Determinanten-Ansatzes, so reduziert sich das Matrixelement über die Zustände auf ein Matrixelement über die unterschiedlich besetzten Molekülorbitale.

Nimmt man für den $X^2\Sigma^+$ eine Valenzkonfiguration $5\sigma^2 6\sigma^2 2\pi^4 7\sigma^1$, für $A^2\Pi$ $5\sigma^2 6\sigma^2 2\pi^3 7\sigma^2$ sowie für $C^2\Pi$ $5\sigma^2 6\sigma^2 2\pi^4 3\pi^1$ an, so folgt mit obiger Näherung:

$$\langle X^2\Sigma^+ | \hat{O} | A^2\Pi \rangle \approx \langle 2\pi | \hat{O} | 7\sigma \rangle, \quad (7.5)$$

$$\langle X^2\Sigma^+ | \hat{O} | C^2\Pi \rangle \approx \langle 7\sigma | \hat{O} | 3\pi \rangle, \quad (7.6)$$

mit $\hat{O} = \hat{\mathbf{L}}, \hat{H}_{SO}$.

Unter der weiterführenden Approximation, die MOs durch die sie dominierenden AOs auszudrücken, läßt sich eine Umformung folgender Art für den Bereich des Gleichgewichtsabstands durchführen:

$$\langle X^2\Sigma^+ | \hat{O} | A^2\Pi \rangle \approx \langle 2p_\pi(O) | \hat{O} | 3s/3p_\sigma(Al) \rangle, \quad (7.7)$$

$$\langle X^2\Sigma^+ | \hat{O} | C^2\Pi \rangle \approx \langle 3s/3p_\sigma(Al) | \hat{O} | 3p_\pi(Al) \rangle, \quad (7.8)$$

während bei größeren Bindungslängen ($\sim 2.5 \text{ \AA}$) resultiert:

$$\langle X^2\Sigma^+ | \hat{O} | A^2\Pi \rangle \approx \langle 2p_\pi(O) | \hat{O} | 2p_\sigma(O) \rangle, \quad (7.9)$$

$$\langle X^2\Sigma^+ | \hat{O} | C^2\Pi \rangle \approx \langle 2p_\sigma(O) | \hat{O} | 3p_\pi(O) \rangle \quad (7.10)$$

(s. die Auflistung der Hauptbeiträge der AOs in den MOs, Tab. 6.1).

Matrixelemente zwischen AOs, die an unterschiedlichen Zentren lokalisiert sind, werden in erster Näherung als verschwindend angenommen, so daß die geringe Größe des Betrags der \hat{L}_x - und $\hat{H}_{SO}(x)$ -Matrixelemente zwischen dem $X^2\Sigma^+$ und dem $A^2\Pi$ im Gleichgewichtsbereich plausibel erscheint. Bei längeren Bindungsabständen erfolgt mit dem Wechsel des MEs von einem über zwei verschiedene zu einem über das gleiche atomare Zentrum, namentlich das Sauerstoffatom, ein Anstieg des Betrags dieser MEs, denn sowohl \hat{L}_x , als auch $\hat{H}_{SO}(x)$ können Zustände mit $\Delta\ell = 0$, $\Delta m_\ell = \pm 1$ koppeln. Für den Fall der Kopplung mit $C^2\Pi$ ist im bindenden Bereich ein relativ großes \hat{L}_x -Matrixelement aufgrund der Kopplung der AOs $3p_\sigma$, $3p_\pi$ des Aluminium zu erwarten, während im Zuge der Vergrößerung des interatomaren Abstands ein Matrixelement über Zustände unterschiedlicher Bahndrehimpuls-Quantenzahlen ℓ resultiert und somit ein Abfallen der Größe des MEs. Zu kürzeren Bindungsabständen erfolgt zum einen ein Anstieg von Beiträgen der Anregung $6\sigma \rightarrow 3\pi$ aus der Grundzustandskonfiguration, zum anderen ist eine stärkere Mischung der AOs zu vermuten. Beides führt zu einem Übergang des Matrixelements von einem über gleiche zu einem über verschiedene Zentren und im Zuge dessen einer Verringerung der Größe.

Ein analoger Verlauf zumindest im Bereich $1.6 \text{ \AA} - 2.2 \text{ \AA}$ zeigt sich ebenfalls für das \hat{H}_{SO} -ME.

Die Grenzen dieses Modells sind jedoch bereits in zwei Punkten erkennbar: Zum einen in der Abweichung des Trends von \hat{L}_x - und $\hat{H}_{SO}(x)$ -MEs bei kürzeren Bindungsabständen, zum anderen in der Tatsache, daß bei längeren Bindungsabständen weiterhin deutlich von Null verschiedene Matrixelemente vorliegen.

Die durchgeführten Näherungen stellen eine sehr grobe Abschätzung dar: Zum einen wird angenommen, daß der Ein-Determinanten-Ansatz Gültigkeit hat, was mit der Kenntnis des starken Multireferenz-Charakters des $X^2\Sigma^+$ -Zustands nicht zutreffen kann. Zum anderen läßt sich eine Näherung der MOs durch AOs natürlich nicht mit einer atomaren Bindung im Sinne von Linearkombinationen von Atomorbitalen zu Molekülorbitalen vereinbaren. Sie liefert jedoch eine Plausibilitätserklärung der beobachteten Tendenzen.

Einem Ansatz des Spin-Bahn-Operators als phänomenologischer Operator der Form (s. Kap. 3.3):

$$\hat{H}_{SO,ph.} = A_{SO} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (7.11)$$

liegt nun die Annahme der Proportionalität der Matrixelemente von Spin-Bahn- und Bahndrehimpuls-Operator zugrunde, da dieser Operator eine separate Auswertung der Ausdrücke über $\hat{\mathbf{L}}$ und $\hat{\mathbf{S}}$ erlaubt, so daß A_{SO} und das Matrixelement über $\hat{\mathbf{S}}$ als Proportionalitätskonstanten zwischen den Matrixelementen über \hat{H}_{SO} und $\hat{\mathbf{L}}$ resultieren. Bei Vergleich der Abstandsabhängigkeit dieser Matrixelemente scheint sich dies zu bestätigen. Bei näherer Betrachtung erweist sich dieses einfache Bild allerdings nicht als haltbar, zum einen aufgrund der bereits erwähnten abweichenden Tendenzen bei kürzeren Bindungsabständen im Zusammenhang des $C^2\Pi$ -Zustandes, zum anderen aufgrund der Tatsache, daß das \hat{L}_x -ME zwischen $X^2\Sigma^+$ und $A^2\Pi$ einen Nulldurchgang bei etwa 1.4 \AA zeigt, das \hat{H}_{SO} -ME hingegen nicht.

Bei den Hauptkonfigurationen sowohl des $A^2\Pi$ als auch des $C^2\Pi$ handelt es sich um Zustände mit nur einer offenen Schale, so daß die Klassifikation als Loch- und Elektron-Konfiguration und damit eine Aussage über das Vorzeichen der Spin-Bahn-Kopplungskonstante A_{SO} möglich ist (s. Kap. 3.3): Der $A^2\Pi$ zeigt entsprechend seiner Loch-Konfiguration ein negatives Vorzeichen der Spin-Bahn-Kopplungskonstante A_{SO} und ist somit ein invertierter Zustand, während es sich bei dem $C^2\Pi$ als Elektron-Zustand um einen regulären handelt.

Die Matrixelemente $\langle n^2B_1|\hat{H}_{SO}(z)|n^2B_2\rangle$ geben die Spin-Bahn-Aufspaltung zur ersten Ordnung im Sinne von entarteter Störungstheorie ($\Delta E_{SO}^{(1)} = \langle n^2\Pi_{+1}|\hat{H}_{SO}(z)|n^2\Pi_{+1}\rangle$) wieder, während aus der QDPT-Berechnung die Spin-Bahn-Aufspaltung zur zweiten Ordnung resultiert. Der Vergleich der Energiedifferenzen der aufgespaltenen Zustände ${}^2\Pi_{1/2}/{}^2\Pi_{3/2}$ an den berechneten Bindungsabständen der jeweiligen Gleichgewichtsgeometrie (1.788 Å im Falle des $A^2\Pi$, 1.692 Å für $C^2\Pi$) mit den experimentellen Werten ergibt:

Zustand	Spin-Bahn-Aufspaltung [cm^{-1}]		
	Ordnung λ	Ordnung λ^2	Experiment
$A^2\Pi$	-120.15	-120.94	-126.754(46)[22]
$C^2\Pi$	64.53	63.53	73.9230(20)[47]

Tabelle 7.1: Spin-Bahn-Aufspaltung der Zustände $A^2\Pi$, $C^2\Pi$

Es zeigt sich, daß zum einen die Auswirkung der Korrekturen zur zweiten Ordnung vernachlässigbar ist. Zum anderen resultiert für den $A^2\Pi$ -Zustand eine relativ gute Übereinstimmung der berechneten mit experimentellen Werten, während die Spin-Bahn-Aufspaltung des $C^2\Pi$ eine deutlich schlechtere Beschreibung zeigt, bedingt durch die allgemein geringere Qualität in der Berechnung energetisch hochliegender Zustände: Die Abweichung zwischen der Aufspaltung zur zweiten Ordnung und den experimentellen Werten beträgt 4.6 % im Falle des $A^2\Pi$, 14.1 % im Falle des $C^2\Pi$.

Auf dem Hintergrund der Beschreibung der elektronischen Zustände (s. Kap. 6.4) kann jedoch mit Blick auf die Spin-Bahn-Kopplung herausgestellt werden, daß trotz der allgemein defizitären Beschreibung, erkennbar am Vergleich von Anregungsenergien und Gleichgewichtsabständen mit experimentellen Werten, eine gute Übereinstimmung in den berechneten Matrixelementen resultiert. Es bestätigt sich somit die Annahme, daß die Spin-Bahn-Matrixelemente eine deutlich weniger sensitive Größe bezüglich der Qualität der Beschreibung des Systems darstellen als die Energie selbst.

Im folgenden sei für einzelne Radien die Größe der Matrixelemente für die Wechselwirkung mit dem Grundzustand $X^2\Sigma^+$ tabelliert:

Zustand	1.6 Å	1.8 Å	2.0 Å
1 A_2	0.07387	0.04037	0.08470
2 A_2	3.76755	3.87114	3.04551
3 A_2	-0.04781	-0.05265	-0.17358
4 A_2	-11.73110	-13.64614	-15.64629
1 B_1	25.40518	34.52141	42.52927
2 B_1	-35.19065	-33.94125	-31.46684
3 B_1	4.28722	-8.01379	2.75046
4 B_1	-17.62161	-21.24793	-10.82019
5 B_1	0.77620	-2.32170	-18.12657

Tabelle 7.2: SO-ME mit $X^2\Sigma^+$ in cm^{-1} bei 1.6 Å, 1.8 Å, 2.0 Å

Zustand	1.6 Å	1.8 Å	2.0 Å
1 B_1	0.157443	0.339847	0.521662
2 B_1	0.915839	0.891865	0.788951
3 B_1	0.031044	0.050699	0.068572
4 B_1	0.174760	0.299199	0.074790
5 B_1	0.031157	0.174809	0.089575

Tabelle 7.3: $\hat{\mathbf{L}}$ -ME mit $X^2\Sigma^+$ bei 1.6 Å, 1.8 Å, 2.0 Å

Die vermiedenen Kreuzungen der höheren ${}^2\Pi$ -Zustände zeigen sich in einer deutlichen Änderung der Matrixelemente, während ansonsten ein kontinuierlicher Verlauf der Größe der MEs erkennbar ist.

Über die Betrachtung der $\hat{\mathbf{L}}$ -Matrixelemente zwischen den Zuständen der Symmetrien A_1 und A_2 sowie zwischen B_1 und B_2 ist ein Rückschluß auf die Genauigkeit der Berechnungen möglich. Wenngleich die erwähnten Matrixelemente aus Symmetriegründen einen Beitrag ergeben sollten, so bedingt die geforderte Orthogonalität der Zustände, daß Matrixelemente zwischen A_1 und A_2 , sowie zwischen unterschiedlichen Wurzeln in B_1 und B_2 prinzipiell verschwinden, sofern es sich bei A_1/A_2 bzw. B_1/B_2 nicht um Komponenten desselben Δ - bzw. Π -Zustandes handelt.

Die Matrixelemente zwischen 1 A_1 und den Zuständen in A_2 sowie 1 B_1 und den Zuständen in B_2 wurden berechnet als:

ME	1.6 Å	1.8 Å	2.0 Å
1 A_2	0.000084	0.000121	0.000081
2 A_2	0.000020	0.000027	0.000020
3 A_2	0.000012	0.000042	0.000027
4 A_2	0.000014	0.000024	0.000016

Tabelle 7.4: $\langle 1 A_1 | \hat{L}_z | n A_2 \rangle$ bei 1.6 Å, 1.8 Å, 2.0 Å

ME	1.6 Å	1.8 Å	2.0 Å
1 B_2	0.999553	0.999621	0.999810
2 B_2	0.000047	0.000049	0.000016
3 B_2	0.000072	0.000053	0.000075
4 B_2	0.000307	0.000475	0.000041
5 B_2	0.000266	0.000035	0.000218

Tabelle 7.5: $\langle 1 B_1 | \hat{L}_z | n B_2 \rangle$ bei 1.6 Å, 1.8 Å, 2.0 Å

Es läßt sich abschätzen, daß die Ungenauigkeit in den Matrixelementen über $\hat{\mathbf{L}}$ etwa $4.5 \cdot 10^{-4}$ beträgt, legt man die größte hier tabellierte Abweichung zugrunde, die für das Matrixelement $\langle 1 B_1 | \hat{L}_z | 1 B_2 \rangle$ bei 1.6 Å auftritt. Damit resultiert auch ein nicht-verschwindender Beitrag der Terme über diese Zustände zur Größe des g -Tensors, der jedoch, bedenkt man die übliche Größe der \hat{L}_x -Matrixelemente, um einen Faktor von $10^2 - 10^4$ kleiner ist.

7.3 Analyse

7.3.1 Elektronische Basis

Problematik

Wie bereits in Kap. 4.2.1.1 diskutiert, ist der übliche Ansatz in der Berechnung des g -Tensors unter Verwendung nicht-entarteter Störungstheorie (PT), bedingt durch die energetische Nähe der beiden koppelnden Zustände $X^2\Sigma^+/A^2\Pi$ insbesondere im Bereich der vermiedenen Kreuzung problematisch.

Der Ausdruck des g -Tensors im PT-Formalismus zeigt eine inverse Abhängigkeit von der Energiedifferenz der betrachteten Zustände (Gl. 4.32 – Gl. 4.41). In diesem Zusammenhang soll die Abstandsabhängigkeit dieses Ausdrucks für die Zustände $X^2\Sigma^+/A^2\Pi$ dargestellt werden:

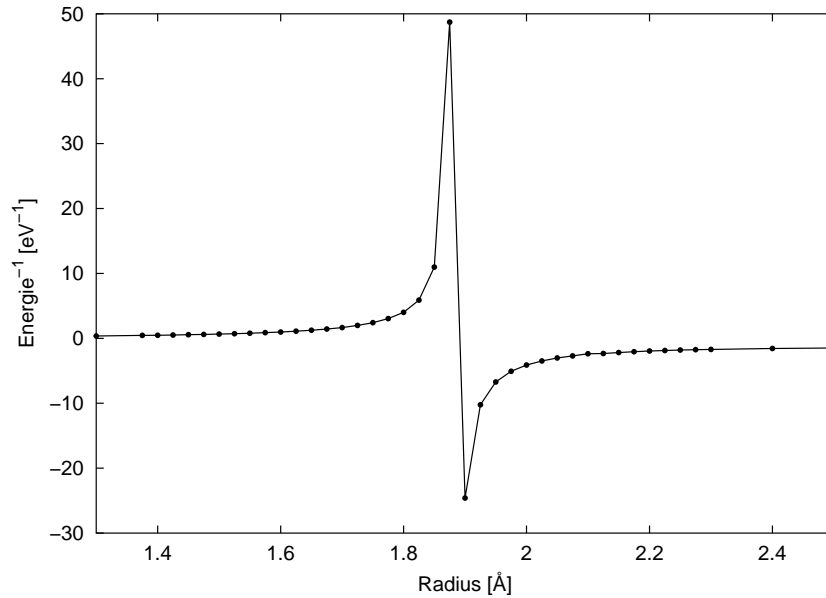


Abbildung 7.6: Inverses der Energiedifferenz $\Delta E = E(A^2\Pi - X^2\Sigma^+)$

Die der nicht-entarteten Störungstheorie zugrundeliegende Annahme einer erheblichen Größe der Energiedifferenz der störenden Zustände ist offensichtlich im vorliegenden Falle nicht erfüllt. Das Versagen dieser Methode zeigt sich weiterhin in einem asymptotischen Verlauf des g -Tensors in Annäherung an den Kreuzungsbereich der beiden Zustände, dessen Lage in den Berechnungen zu 1.883 \AA ermittelt wurde:

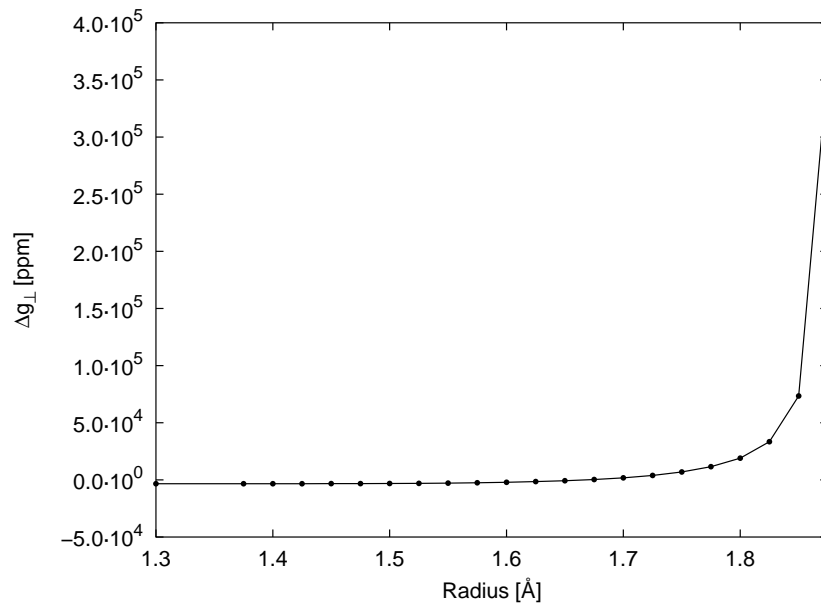


Abbildung 7.7: PT-Berechnung von Δg_{\perp} in der Nähe des Kreuzungspunkts

Aus den bisherigen Betrachtungen zeigt sich somit die Notwendigkeit der Verwendung quasi-entarteter Störungstheorie (QDPT) zur Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung der untersten beiden Zustände des AlO.

Die folgende Abbildung stellt die Differenz der PT/QDPT-Berechnung in den Komponenten von Δg_{\perp} dar, wobei in der Darstellung eine Beschränkung auf den Bereich des Schwingungsniveaus $v = 0$ des $X^2\Sigma^+$ -Zustandes erfolgte:

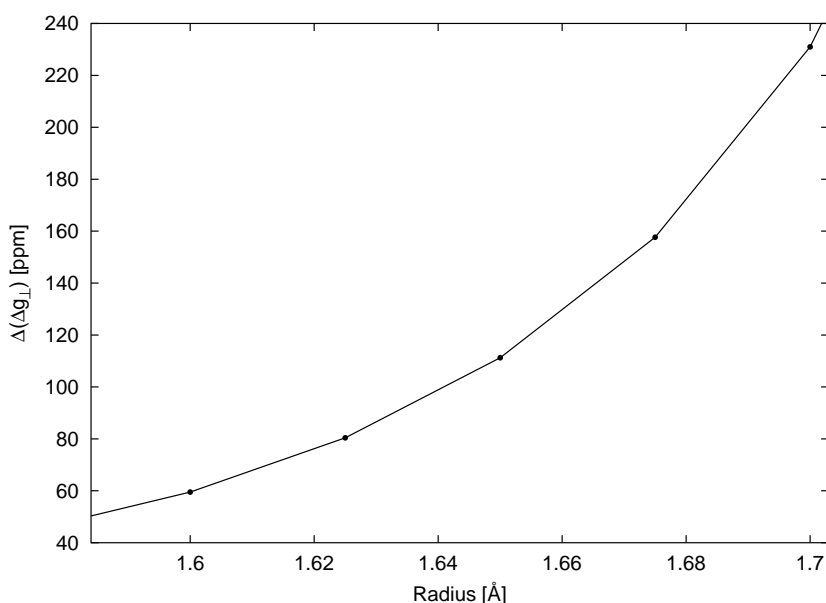
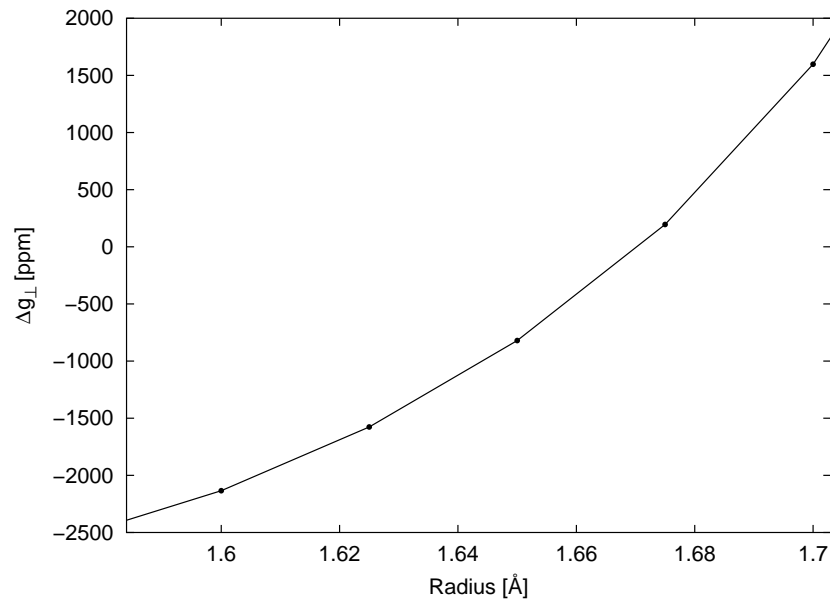


Abbildung 7.8: Differenz $\Delta(\Delta g_{\perp}) = \Delta g_{\perp}(\text{PT}) - \Delta g_{\perp}(\text{QDPT})$

Es resultiert bereits für den Grundzustand des Systems eine deutliche Abweichung von PT gegenüber QDPT. Mit der Betrachtung höherer Schwingungsniveaus ist entsprechend eine Vergrößerung des Fehlers verbunden, so daß bereits für den Bereich von $v = 2$ eine Änderung in Δg_{\perp} von mehr als 1700 ppm zu verzeichnen ist. Von einer Verwendung nicht-entarteter Störungstheorie im Falle des AlO muß auf diesem Hintergrund Abstand genommen werden.

Wie weiterhin in Kap. 4.2.1.2 dargelegt, ist bedingt durch die starke Abhängigkeit der durch Spin-Bahn-Kopplung bedingten Mischung der Zustände $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ von ihrem energetischen Abstand mit einer erheblichen Abhängigkeit der Größe des g -Tensors von der Bindungslänge zu rechnen. Diese Problematik zeigt sich in einer Auftragung des mittels QDPT berechneten Wertes von Δg_{\perp} gegen den interatomaren Abstand, wobei die Darstellung sich wiederum auf den Bereich des Niveaus $v = 0$ beschränkt:

Abbildung 7.9: Abstandsabhängigkeit von Δg_{\perp} (QDPT)

Die Änderung von Δg_{\perp} von mehr als 4000 pm im Bereich des Grundzustands verdeutlicht die Grenzen der Annahme der Konstanz dieser Größe und motiviert den Ansatz der Durchführung von Schwingungsmittelung.

Lösungsansatz

Zur Umgehung der bisher dargestellten Schwierigkeiten zum einen des Versagens von PT, zum anderen der Abstandsabhängigkeit von Δg_{\perp} , wurde der Ansatz der Verwendung von QDPT in der elektronischen Basis unter anschließender Mittelung der g -Komponente über Schwingungsniveaus v untersucht.

Die folgende Tabelle zeigt die Abweichungen zwischen PT und QDPT für die Niveaus v des $X^2\Sigma^+$ -Zustands:

v	PT	QDPT	Differenz
0	-445	-576	131
1	1127	889	238
2	3483	3016	467

Tabelle 7.6: Schwingungsgemittelter Vergleich PT/QDPT von Δg_{\perp} ($X^2\Sigma^+$) [ppm]

In der Diskussion der Abweichungen in den Werten der PT- von denen der QDPT-Berechnung lassen sich zwei Effekte anführen:

Der erste Effekt basiert auf der Tatsache, daß nicht-entartete Störungstheorie mit intermediär normierten Wellenfunktionen arbeitet. Dies bedeutet, daß in der störungstheoretischen Expansion der Wellenfunktion $|\Psi\rangle$ in die Funktionen $|\Psi^{(n)}\rangle$ der Ordnung n als:

$$|\Psi\rangle = |\Psi^{(0)}\rangle + \lambda|\Psi^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi^{(2)}\rangle + \dots \quad (7.12)$$

in nicht-entarteter Störungstheorie gilt, daß: $\langle\Psi|\Psi^{(0)}\rangle = 1$. Im Falle regulärer Normierung, wie sie auch in QDPT durchgeführt wird, verwendet man hingegen: $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$. Die Auswirkung der intermediären Normierung zeigt sich besonders deutlich bei einem Vergleich der Werte für Δg_{\parallel} von PT- mit QDPT-Berechnungen bei unterschiedlichen Bindungsabständen:

R [Å]	PT	QDPT
1.3	-0.01	-10.54
1.4	-0.01	-13.22
1.5	-0.02	-21.00
1.6	-0.05	-47.29
1.7	-0.18	-160.52

Tabelle 7.7: Vergleich PT/QDPT von Δg_{\parallel} ($X^2\Sigma^+$) [ppm]

Der Ausdruck für die Komponente g_{\parallel} läßt sich in der Kopplung der Zustände des AIO schreiben als (s. Gl. 4.48):

$$g_{\parallel} = 2\langle +|\hat{L}_z + g_e\hat{S}_z|+\rangle \quad (7.13)$$

$$= 2\left|c_{\Pi}^{+(0)}\right|^2 \langle \Pi_{+1/2}^{(0)}|\hat{L}_z + g_e\hat{S}_z|\Pi_{+1/2}^{(0)}\rangle$$

$$+ 2\left|c_{\Sigma^+}^{+(0)}\right|^2 \langle \Sigma_{+1/2}^{+(0)}|g_e\hat{S}_z|\Sigma_{+1/2}^{+(0)}\rangle. \quad (7.14)$$

In der QDPT-Berechnung beim Gleichgewichtsabstand von 1.640 Å resultieren Koeffizienten der ungestörten Zustände zur gestörten Funktion von $c_{\Pi}^{+(0)} = 0.00397070$ sowie $c_{\Sigma^+}^{+(0)} = 0.99998297$. Die Werte der Matrixelemente selbst betragen:

$$\langle \Pi_{+1/2}^{(0)}|\hat{L}_z + g_e\hat{S}_z|\Pi_{+1/2}^{(0)}\rangle = 1 - \frac{1}{2}g_e \quad (7.15)$$

$$\langle \Sigma_{+1/2}^{+(0)}|g_e\hat{S}_z|\Sigma_{+1/2}^{+(0)}\rangle = \frac{1}{2}g_e \quad (7.16)$$

Um eine intermediäre Normierung im Sinne von $c_{\Sigma^+}^{+(0)} = 1$ zu erhalten, muß die Wellenfunktion mit einem Faktor von $1 + 1.703 \cdot 10^{-4}$ multipliziert werden. Dadurch ändert

sich der Beitrag des $X^2\Sigma^+$ von $g_e = 2.002319304$ zu 2.002251106 , so daß für Δg_{\parallel} eine Änderung von 68.2 ppm resultiert. Die Änderung des Beitrags des $A^2\Pi$ zeigt sich hingegen als vernachlässigbar ($\sim -1.26 \cdot 10^{-12}$ ppm).

Die Betrachtungen zeigen, daß lediglich bedingt durch die intermediäre Normierung Abweichungen im Bereich von 60 ppm resultieren können, so daß die intermediäre Normierung, und im Zuge dessen der vorliegende Ansatz nicht-entarteter Störungstheorie, als unzulässig angesehen werden kann.

In diesem Zusammenhang zeigt sich außerdem deutlich, daß bedingt durch die geringe Größe der Δg -Werte üblicherweise vernachlässigbare Effekte, wie z. B. der Unterschied zwischen intermediärer und regulärer Normierung, eine starke Auswirkung haben können.

Die zweite Begründung für die Abweichungen der QDPT- von der PT-Berechnung ist in der unterschiedlichen Berücksichtigung von Kopplungen begründet: Während im PT-Formalismus lediglich Spin-Bahn-Wechselwirkungen zwischen dem $X^2\Sigma^+$ und den $^2\Pi$ -Zuständen des Systems berechnet werden, zeigen sich in der Diagonalisierung der QDPT-Matrix zusätzlich Elemente zwischen den B_1 - und B_2 -Funktionen des $A^2\Pi$. Der Effekt der mit dieser Spin-Bahn-Kopplung verbundenen energetischen Verschiebung des Zustandes im Vergleich zum Grundzustand wird somit in QDPT berücksichtigt, in PT jedoch nicht erfaßt.

Im Zusammenhang der Berechnung schwingungsgemittelter Werte für die Komponenten des g -Tensors muß folgendes erwähnt werden: Wenngleich die Zustände $v = 0 - 4$ des $X^2\Sigma^+$ energetisch unterhalb des Potentialminimums des $A^2\Pi$ angesiedelt sind und somit prinzipiell die Bestimmung des g -Tensors mittels Schwingungsmittelung noch für $v = 4$ möglich ist, sollte eine Beschränkung auf die Niveaus $v = 0 - 2$ erfolgen. In der Durchführung der Schwingungsmittelung wird, abhängig vom gewählten Integrationsbereich über den $X^2\Sigma^+$ -Zustand, eine abweichende Anzahl von Schwingungsniveaus beschrieben. Der g -Tensor konkreter Schwingungsniveaus zeigte dabei eine deutliche Abhängigkeit vom Integrationsbereich:

Schwingung- niveau	Integrationsbereich			
	1.3 – 1.8 Å	1.3 – 1.825 Å	1.3 – 1.85 Å	1.3 – 1.875 Å
0	-622	-587	-578	-576
1	339	690	843	889
2	730	1763	2572	3016
3			3889	5642
4				7736

Tabelle 7.8: Δg_{\perp} ($X^2\Sigma^+$) in ppm in Abhängigkeit vom Integrationsbereich

Mit einer Erweiterung des Integrationsbereichs resultiert nun eine Konvergenz des g -Tensors für konkrete Schwingungszustände, während Werte für Niveaus am Integrationslimit nicht zuverlässig sind. Die Ursache der Abweichungen abhängig vom gewählten Integrationsbereich liegt in der endlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Wellenfunktion außerhalb des klassisch erlaubten Bereichs. Die vibronische Wellenfunktion endet somit nicht genau am energetischen Schnittpunkt von elektronischer Potenti-alkurve und vibronischem Niveau. Wird der Integrationsbereich lediglich als Bereich über die elektronische Funktion angegeben, so kann dies dazu führen, daß zwar in der Integration die beiden Umkehrpunkte des vibronischen Zustands erfaßt sind, aber ein Teil der Wellenfunktion, nämlich derjenige, der außerhalb der elektronischen Potenti-alkurve liegt, abgeschnitten wird. Da mit größerer Nähe zur vermiedenen Kreuzung erhebliche Beiträge zu Δg_{\perp} resultieren, hat dies eine starke Auswirkung auf die Größe dieser Komponente.

Grenzen

Wie bereits in Kap. 4.2.1.2 diskutiert, resultieren auch aus dem Ansatz einer QDPT-Berechnung in der elektronischen Basis unter Berücksichtigung vibronischer Zustände durch anschließende Schwingungsmittelung methodische Unzulänglichkeiten. Die erste Problematik zeigt sich bei Betrachtung der Abstandsabhängigkeit des g -Tensors für die innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung berechneten spin-bahn-gekoppelten Zustände:

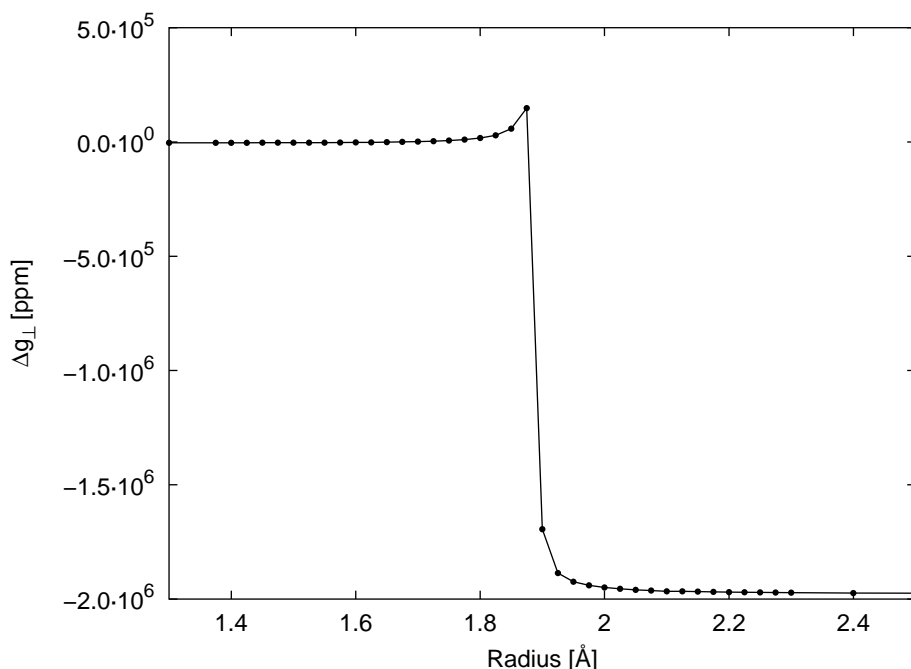


Abbildung 7.10: QDPT-Berechnung von Δg_{\perp} im Bereich 1.3 – 2.5 Å

Die Durchführung der Schwingungsmittelung bedingt die Notwendigkeit eines Fits die-

ser Kurve. Die Sprungstelle am vermiedenen Kreuzungspunkt von $X^2\Sigma^+$ und $A^2\Pi$ läßt jedoch erhebliche numerische Schwierigkeiten vermuten.

Die zweite Problematik ist hingegen prinzipieller Art: Hierbei handelt es sich um das ebenfalls bereits diskutierte Versagen der BO-Näherung bedingt durch die starke Änderung der elektronischen Funktionen im Kreuzungsbereich der spin-bahn-gekoppelten Zustände, die eine Vernachlässigung nicht-adiabatischer Matrixelemente verbietet. Eine Umgehung dieser Probleme ist durch Verwendung einer vibronischen Basis möglich.

7.3.2 Vibronische Zustände

Die Spin-Bahn-Kopplung der untersten vier Zustände, respektive $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$ sowie $C^2\Pi$, wurde in der Basis ihrer vibronischen Funktionen durchgeführt:

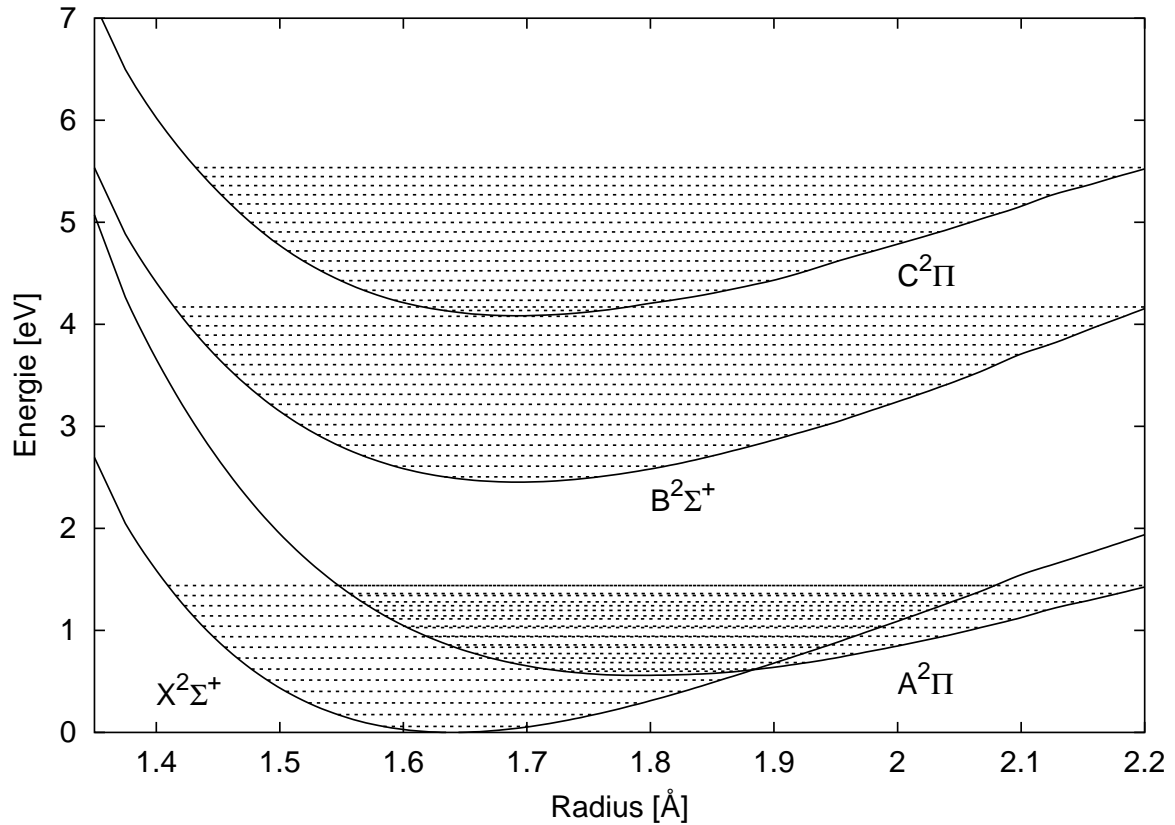


Abbildung 7.11: Vibronische Funktionen der Zustände $X^2\Sigma^+ - C^2\Pi$

Es erfolgte eine Beschränkung auf die Betrachtung vibronischer Funktionen im Bereich bis 2.2 Å, da sich hier eine vermiedene Kreuzung von $C^2\Pi$ mit $C'^2\Pi$ zeigt, so daß ein Wechsel in der Größe der Matrixelemente und eine Unstetigkeit in der Potentialkurve resultiert, die sich bei Durchführung eines Fits auf die Qualität der Beschreibung des gesamten Zustands auswirken könnten.

Die folgenden beiden Tabellen zeigen den Grad der Kopplung der Zustände für vibronische Niveaus v des $X^2\Sigma^+$ - sowie des $A^2\Pi$ -Zustands, wobei lediglich Funktionen mit Kopplungsbeiträgen von mehr als 0.01 berücksichtigt wurden. Prinzipiell lassen sich die Schwingungsniveaus der spin-bahn-gekoppelten Zustände nicht mehr als Niveaus von $X^2\Sigma^+$ bzw. $A^2\Pi$ klassifizieren, da es sich bei den Eigenfunktionen des Spin-Bahn-Operators \hat{H}_{SO} um Linearkombinationen vibronischer Funktionen der beiden elektronischen Zustände handelt, die lediglich durch Angabe der Quantenzahl Ω beschrieben werden können. Aus Gründen der Übersichtlichkeit erfolgte jedoch eine Zuordnung der gekoppelten Zustände zu $X^2\Sigma/A^2\Pi$ basierend auf dem Hauptcharakter der koppelnden Funktion. Es sollte herausgestellt werden, daß die hierdurch erhaltenen zwei Tabellen Ergebnisse derselben Rechnung darstellen und im Grunde als Eigenfunktionen von \hat{H}_{SO} in ihrer energetischen Reihenfolge durchnummeriert werden müßten.

v	$X^2\Sigma^+$	$A^2\Pi$								Energie [cm ⁻¹]	
	0	0	1	2	3	4	5	6	7		
0	1.0000										0
1	1.0000										935
2	1.0000										1858
3	0.9999	-0.015									2765
4	0.9995	0.026	-0.013								3659
5	0.9915	0.123	0.042								4542
6	0.9960		0.072	0.050							5409
7	0.9968		-0.013	0.055	0.053	0.014					6260
8	0.9978			-0.015	0.041	0.043	0.021				7098
9	0.9955				-0.017	0.029	0.085	0.025			7926
10	0.9976					-0.017	0.018	0.058	0.025		8744

Tabelle 7.9: Kopplungsbeiträge vibronischer Funktionen mit dominierendem $X^2\Sigma^+$ -Beitrag

v	$A^2\Pi$	$X^2\Sigma^+$										Energie [cm ⁻¹]	
	0	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
0	0.9919	0.015	-0.026	-0.123									4428
1	0.9963		0.013	-0.043	-0.072	0.013							5111
2	0.9970				-0.051	-0.055	0.015						5815
3	0.9975					-0.053	-0.041	0.017					6508
4	0.9983					-0.014	-0.043	-0.029	0.017				7198
5	0.9958						-0.021	-0.085	-0.018	0.016			7878
6	0.9978							-0.025	-0.058		0.014		8559

Tabelle 7.10: Kopplungsbeiträge vibronischer Funktionen mit dominierendem $A^2\Pi$ -Beitrag

Der Grad der Kopplung der Zustände wird zum einen durch den energetischen Abstand der vibronischen Niveaus, zum anderen durch das Überlappungsintegral der vibronischen Funktionen beeinflusst. In den unteren Zuständen zeigt sich eine hohe Wahrscheinlichkeitsdichte $|\phi|^2$ der vibronischen Funktion ϕ am Mittelwert des Auslenkungsabstands, während zu höheren Niveaus eine rasche Verschiebung der absoluten Maxima von $|\phi|^2$ hin zu den Umkehrpunkten des vibronischen Zustands erfolgt.

Die stärkste Kopplung zeigt sich zwischen den Zuständen $v = 5$ ($X^2\Sigma^+$) und $v = 0$ ($A^2\Pi$) mit einem Beitrag der Störfunktion von 0.123, weiterhin relativ hohe Kopplungen von 0.085 resultieren für $v = 9$ ($X^2\Sigma^+$)/ $v = 5$ ($A^2\Pi$) sowie von 0.072 für $v = 6$ ($X^2\Sigma^+$)/ $v = 1$ ($A^2\Pi$). Wenngleich der geringste energetische Abstand von 48 cm^{-1} für das Paar $v = 9/v = 5$ auftritt, ist hier die Kopplung deutlich geringer als im Falle von $v = 5/v = 0$. Ein Vergleich mit der Darstellung der vibronischen Funktionen (Abb. 7.11) zeigt, daß der Randbereich des vibronischen Niveaus $v = 9$ des $X^2\Sigma^+$ etwa mit dem mittleren Bereich des Niveaus $v = 5$ des $A^2\Pi$ zur Deckung kommt, so daß ein ungünstiger Überlapp der vibronischen Funktionen vermutet werden kann. Anders sieht dies für die Niveaus $v = 0/v = 1$ des $A^2\Pi$ aus: Der mittlere Bereich des vibronischen Zustands deckt sich mit Randbereichen des $X^2\Sigma$, so daß das Paar $v = 6/v = 1$ eine annähernd vergleichbare Kopplung wie das Paar $v = 9/v = 5$ zeigt, wenngleich im einen Fall ein energetischer Abstand von 298 cm^{-1} , im anderen von 48 cm^{-1} gefunden wird.

In der Frage des mit der Verwendung nicht-entarteter Störungstheorie im Sinne von *SOS* zur Kopplung der höheren elektronischen Zustände mit dem Grundzustand resultierenden Fehlers wurde ein Vergleich der Größe von Δg_{\perp} , zum einen aus schwingungsgemittelten PT-Berechnungen, zum anderen mit QDPT in der vibronischen Basis (im folgenden als QDPT_{vib} bezeichnet), unter ausschließlicher Berücksichtigung der Wechselwirkungen der Zustände $X^2\Sigma^+/C^2\Pi$ durchgeführt:

v	PT	QDPT _{vib}	Differenz
0	-3861	-3869	8
1	-3849	-3857	8
2	-3834	-3842	8
3	-3818	-3826	8
4	-3800	-3808	8
5	-3779	-3788	9
6	-3755	-3763	8
7	-3726	-3734	8

Tabelle 7.11: Δg_{\perp} in ppm aus der Wechselwirkung $X^2\Sigma^+ - C^2\Pi$

Wenngleich der Zustand $C^2\Pi$ in der vibronischen Basis betrachtet wurde, zeigt sich bereits hier ein vernachlässigbarer Fehler der PT-Berechnungen und somit die Legitimität der Verwendung dieser Methode in der Berücksichtigung der Kopplung höherliegender Zustände mit $X^2\Sigma^+$.

Die durch Spin-Bahn-Kopplung bedingte energetische Verschiebung der vibronischen Zustände gegenüber den ungekoppelten Funktionen wird dominiert durch die Spin-Bahn-Aufspaltung des $A^2\Pi$. So zeigt sich eine Änderung der Anregungsenergie T_{00} um 59.52 cm^{-1} zu höheren Werten, in Übereinstimmung mit dem Vorliegen eines invertierten Zustands und somit einer energetischen Anhebung der Lage des $A^2\Pi_{1/2}$ gegenüber einer Absenkung des $A^2\Pi_{3/2}$ sowie des weiteren in guter Übereinstimmung mit der mittels QDPT am Gleichgewichtsabstand berechneten Spin-Bahn-Aufspaltung der elektronischen Zustände von -120.94 cm^{-1} .

Demgegenüber ist die Änderung der energetischen Lage relativ zum $v = 0$ -Niveau des jeweiligen elektronischen Zustands $X^2\Sigma^+/A^2\Pi$ mit einer Größe von höchstens 0.02% vernachlässigbar, da im Bereich numerischer Ungenauigkeit anzusiedeln.

7.3.3 Gesamtvergleich

Die folgende Tabelle faßt die Abhängigkeit der Größe Δg_{\perp} vom methodischen Ansatz zusammen. Bei den Werten der Spalten PT und QDPT handelt es sich um schwingungsgemittelte Größen über einen Bereich von $1.3 \text{ \AA} - 1.875 \text{ \AA}$, die zuvor in der elektronischen Basis berechnet wurden, während QDPT_{vib} die Verwendung einer vibronischen Basis angibt:

v	PT	QDPT	QDPT _{vib}	QDPT _{vib} - PT	QDPT _{vib} - QDPT
0	-445.3	-576.3	-607.8	-162.6	-31.5
1	1127.1	889.3	768.1	-359.0	-121.2
2	3483.3	3016.2	2781.7	-701.5	-234.5

Tabelle 7.12: Methodischer Vergleich von Δg_{\perp} [ppm] (PT/QDPT/QDPT_{vib})

Zusammenfassend läßt sich herausstellen, daß der PT-Ansatz im Vergleich zu QDPT/-QDPT_{vib} bereits für das Schwingungsniveau $v = 0$ deutliche Abweichungen zeigt, hingegen eine relativ gute Übereinstimmung zwischen QDPT und QDPT_{vib} für diesen Zustand vorliegt. Die Abweichungen der nicht-entarteten Störungstheorie sind, wie bereits diskutiert (s. Kap. 7.3.1), zum einen auf die Verwendung intermediärer Normierung, zum anderen auf die Vernachlässigung der Spin-Bahn-Aufspaltung zurückzuführen. Beim Übergang zu höheren Schwingungsniveaus zeigt sich eine Zunahme der Differenzen zwischen QDPT/QDPT_{vib} und somit die Unzulänglichkeit der Verwendung einer elektronischen Basis für höhere Zustände.

7.4 Qualität der Berechnung

7.4.1 Vibronische Funktionen

Eine Einschätzung der Qualität der vibronischen Funktionen ist über den Vergleich mit experimentellen Schwingungsspektren möglich. Im folgenden ist eine Auflistung von vibronischen Energien in cm^{-1} , relativ zum Schwingungsniveau $v = 0$ des jeweiligen elektronischen Zustands, gegeben.

v	Rechnung	Exp.	Δ
0	0	0	0
1	935.2	965.5[22]	-30.3
2	1858.0	1916.9[22]	-58.9
3	2765.3	2854.1[22]	-88.8
4	3659.3	3777.4[47]	-118.1
5	4542.1	4686.6[47]	-144.5
6	5408.7	5581.7[47]	-173.0

Tabelle 7.13: Qualität der vibronischen Funktionen des $X^2\Sigma^+$

v	Rechnung	Exp.[45]	Δ
0	0	0	0
1	682.9	720.7	-37.8
2	1387.0	1432.2	-45.2
3	2079.5	2134.1	-54.6
4	2769.9	2828.0	-58.1

Tabelle 7.14: Qualität der vibronischen Funktionen des $A^2\Pi_i$

v	Rechnung	Exp.[47]	Δ
0	0	0	
1	841.0	863.1	-22.1
2	1671.2	1718.9	-47.7
3	2497.7	2567.3	-69.6
4	3316.6	3408.3	-91.7
5	4123.9	4242.1	-118.2
6	4924.0	5068.5	-144.5
7	5720.1	5887.7	-167.6
8	6513.7	6699.4	-185.7

Tabelle 7.15: Qualität der vibronischen Funktionen des $B^2\Sigma^+$

v	Rechnung	Exp.[45]	Δ
0	0	0	0
1	779.7	807.5	-27.8
2	1553.1	1604.3	-51.2
3	2312.6	2390.1	-77.5
4	3067.4	3163.9	-96.5
5	3818.1	3925.5	-107.4

Tabelle 7.16: Qualität der vibronischen Funktionen des $D^2\Sigma^+$

In den berechneten Energien für die Zustände $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ handelt es sich um die spin-bahn-gekoppelten Größen, während für $B^2\Sigma^+/D^2\Sigma^+$ die ungekoppelten Werte angegeben wurden.

Die vibronischen Energien zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment: Die relativen Fehler liegen zumeist bei 2 – 3 % mit Ausnahme des $v = 1$ -Niveaus des $A^2\Pi$ (-5.2 %), zumindest partiell bedingt durch die geringe absolute Größe dieses Wertes. Die Abweichung der berechneten von den experimentellen Energien ist stets negativ. Dies erscheint plausibel vor dem Hintergrund, daß eine stärker ionische Struktur größeren Problematiken in der Berechnung unterliegt. So ist zu vermuten, daß der

bindende ionische Bereich im Vergleich zu längeren Bindungsabständen, die einen zunehmend kovalenten Charakter zeigen, schlechter und somit höherliegend beschrieben wird. Es resultieren ein flacherer Verlauf der Potentialkurve und im Zuge dessen geringere Abstände in den Schwingungsniveaus v und damit eine deutliche Zunahme des absoluten Fehlers in den vibronischen Anregungsenergien.

Insgesamt ist herauszustellen, daß der Verlauf der Potentialfunktionen einer guten Beschreibung unterliegt, während im Gegensatz dazu die Berechnung der elektronischen Funktionen, basierend auf der Einschätzung ihrer notwendigen Genauigkeit, als stark fehlerbehaftet angesehen werden muß. Somit ist die Form der Potentialkurven gut bestimmt, während sich ihre relative Lage als defizitär erweist.

7.4.2 Einfluß der Beschreibung der elektronischen Funktionen

Bereits in der Diskussion von elektronischen Anregungsenergien und Gleichgewichtsabständen (s. Kap. 6.4) wurde die für die gestellten Anforderungen vermutlich mangelhafte Beschreibung der elektronischen Funktionen herausgestellt. Es zeigte sich, daß der Grundzustand $X^2\Sigma^+$ gegenüber dem ersten angeregten Zustand $A^2\Pi$ im Vergleich zum Experiment einen um 0.002 \AA verringerten Abstand der Potentialminima sowie eine um 892 cm^{-1} niedrigere adiabatische Anregungsenergie aufwies.

Die unzutreffend beschriebene relative Lage der Potentialfunktionen zeigt sich ebenfalls im Vergleich der berechneten Wechselwirkung von $X^2\Sigma^+/A^2\Pi$ mit experimentellen Aussagen von Launila und Jonsson [22]: Allgemein wurden Störungen der Schwingungsniveaus $v = 0 - 8$ des $A^2\Pi_i$ durch die Niveaus $v = 5 - 13$ des $X^2\Sigma^+$ festgestellt, wobei besonders starke Wechselwirkungen zwischen $v = 2$ ($A^2\Pi_i$) und $v = 7$ ($X^2\Sigma^+$) sowie $v = 3$ und $v = 8$ beobachtbar waren. Hingegen zeigten sich in den vorliegenden Berechnungen primär Wechselwirkungen $v = 0/v = 5$ sowie $v = 1/v = 6$ mit Beiträgen von 0.123 und 0.072 der störenden Funktionen. Die Kopplungsbeiträge $v = 2/v = 7$ bzw. $v = 3/v = 8$ wurden zu 0.055 bzw. 0.041 bestimmt und lagen somit im Bereich mittlerer bis schwächerer Kopplung.

Zur Untersuchung der Auswirkung der Abweichungen in der relativen Lage auf die Beschreibung von Δg_{\perp} wurde die Potentialkurve des $X^2\Sigma^+$ energetisch abgesenkt und zu kürzeren Radien verschoben, so daß Energie- und Abstandsdifferenz von Rechnung und Experiment übereinstimmten.

Im folgenden findet sich eine Auflistung von Δg_{\perp} des verschobenen $X^2\Sigma^+$ -Zustands (in ppm), berechnet mit QDPT in der vibronischen Basis. Die Beiträge aus den Wechselwirkungen sowohl mit $A^2\Pi$ als auch mit $C^2\Pi$ sind separat aufgelistet, um einen Rückschluß auf die Auswirkung auf höherliegende Zustände zu ermöglichen.

v	Potentialfunktion des $X^2\Sigma^+$		Differenz
	ursprüngl.	verschoben	
0	3493.2	2985.1	-508.1
1	4885.7	4004.8	-880.9
2	6910.6	5331.0	-1579.6
3	10293.2	7225.0	-3068.1

Tabelle 7.17: Auswirkungen einer energetischen und radialen Verschiebung des $X^2\Sigma^+$ auf den Beitrag von $A^2\Pi$ zu Δg_{\perp} [ppm]

v	Potentialfunktion des $X^2\Sigma^+$		Differenz
	ursprüngl.	verschoben	
0	-3868.7	-3765.2	103.5
1	-3856.7	-3753.5	103.2
2	-3842.4	-3739.6	102.8
3	-3826.2	-3723.9	102.3
4	-3808.2	-3706.3	101.9
5	-3787.8	-3686.4	101.4
6	-3762.8	-3662.1	100.7

Tabelle 7.18: Auswirkungen einer energetischen und radialen Verschiebung des $X^2\Sigma^+$ auf den Beitrag von $C^2\Pi$ zu Δg_{\perp} [ppm]

Berücksichtigt man die absolute Größe von Δg_{\perp} von -607.8 ppm in den vorhergehenden Berechnungen, so ist offensichtlich, daß selbst für die Wechselwirkung mit $C^2\Pi$ ein abweichende relative Lage der Potentialfunktionen zum Experiment in der hier berechnete Größenordnung nicht zulässig ist.

Zur Trennung der Auswirkung von radieller und energetischer Verschiebung wurde eine weitere Rechnung in der vibronischen Basis durchgeführt, in der jedoch ausschließlich eine radielle Verschiebung um 0.002 Å erfolgte. Wiederum sind tabellarisch die Beiträge zu Δg_{\perp} [ppm] aus Wechselwirkungen des $X^2\Sigma^+$ mit $A^2\Pi$ sowie $C^2\Pi$ separat aufgelistet:

v	Potentialfunktion des $X^2\Sigma^+$		Differenz
	ursprüngl.	verschoben	
0	3493.2	3421.5	-71.7
1	4885.7	4797.4	-88.3
2	6910.6	6802.4	-108.3
3	10293.2	10188.8	-104.3

Tabelle 7.19: Auswirkungen einer radialen Verschiebung des $X^2\Sigma^+$ auf den Beitrag von $A^2\Pi$ zu Δg_{\perp} [ppm]

v	Potentialfunktion des $X^2\Sigma^+$		Differenz
	ursprüngl.	verschoben	
0	-3868.7	-3866.9	1.7
1	-3856.7	-3855.5	1.3
2	-3842.4	-3841.6	0.8
3	-3826.2	-3825.9	0.3
4	-3808.2	-3808.3	-0.1
5	-3787.8	-3788.3	-0.6
6	-3762.8	-3763.8	-1.0

Tabelle 7.20: Auswirkungen einer radialen Verschiebung des $X^2\Sigma^+$ auf den Beitrag von $C^2\Pi$ zu Δg_{\perp} [ppm]

Der Vergleich mit Tab. 7.17/7.18 zeigt, daß der Fehler in Δg_{\perp} im Falle des $A^2\Pi$ für die unteren Schwingungsniveaus des $X^2\Sigma^+$ lediglich zu maximal 14 % auf eine Abweichung im Bindungsabstand zurückgeführt werden kann, im Falle des $C^2\Pi$ zu maximal 2 %. Somit ist die energetische Differenz der Zustände im vorliegenden Fall dominierenden Ursache einer unzuverlässigen Beschreibung von Δg_{\perp} .

Allgemein ist in der Berechnung von g -Tensoren bei Vorliegen nahe-entarteter spinbahn-gekoppelter Zustände stets mit einer großen Abhängigkeit der Komponenten von g von der Qualität der Beschreibung zu rechnen, bedingt durch die geringe energetische Differenz dieser Zustände.

7.4.3 Beiträge unterschiedlichen Vorzeichens

In der folgenden Tabelle sind die in der vibronischen Basis unter Verwendung von QDPT berechneten Beiträge aus der Wechselwirkung des $X^2\Sigma^+$ mit $A^2\Pi$ bzw. $C^2\Pi$ zu Δg_{\perp} aufgelistet:

v	$A^2\Pi$	$C^2\Pi$
0	3493	-3869
1	4886	-3857
2	6911	-3842
3	10293	-3826
4	17842	-3808
5	-44898	-3788
6	-24692	-3763
7	-25603	-3734
8	-25663	-3700
9	-39988	-3643
10	-33367	-3512

Tabelle 7.21: Beiträge von $A^2\Pi/C^2\Pi$ zu Δg_{\perp} ($X^2\Sigma^+$) [ppm]

Die geringe absolute Größe von Δg_{\perp} zeigt sich somit in einer partiellen Aufhebung der Beiträge aus den Wechselwirkungen der untersten beiden ${}^2\Pi$ -Zustände mit $X^2\Sigma^+$ begründet.

Die vergleichbare Größe dieser Beiträge ist als Folge der Kopplung der nahe-entarteten Zustände $X^2\Sigma/A^2\Pi$ zu sehen: In einer groben Abschätzung der Matrixelemente mittels des bereits geschilderten Ansatzes einer Beschreibung der MOs durch das dominierende AO (s. Gl. 7.7) zeigt sich, daß im bindenden Bereich die Wechselwirkung des invertierten Zustands $A^2\Pi$ gegenüber der des regulären Zustands $C^2\Pi$ vernachlässigbar sein sollte. Lediglich durch den geringen energetischen Abstand zwischen $X^2\Sigma$ und $A^2\Pi$ resultiert der hohe Beitrag des invertierten ${}^2\Pi$ -Zustands zum g -Tensor des Grundzustands.

Studien von P. J. Bruna und F. Grein [48] an einer Reihe zweiatomiger Radikale mit neun Valenzelektronen und $X^2\Sigma^+$ -Grundzustand zeigen, daß im Falle der Aluminium-Verbindungen AlO , AlN^- , AlP^- und AlS übereinstimmend große Beiträge verschiedenen Vorzeichens zu Δg_{\perp} aus der Wechselwirkung mit regulärem und invertiertem ${}^2\Pi$ -Zustand resultieren. Dies ist plausibel auf dem Hintergrund identischer elektronischer Konfigurationen.

7.4.4 Beiträge höherer Zustände

Im Zusammenhang mit der Beobachtung, daß in den Berechnungen für den Beitrag des $C^2\Pi$ zu Δg_{\perp} zumindest für das niedrigste Schwingungsniveau des Grundzustands eine vergleichbare Größenordnung resultiert wie für den Beitrag des $A^2\Pi$ (-3868.7 ppm gegenüber 3493.2 ppm), stellte sich die Frage nach der Wechselwirkung höherliegender $^2\Pi$ -Zustände mit dem $X^2\Sigma^+$ -Zustand.

Es wurden PT-Berechnungen von Δg_{\perp} durchgeführt und die Beiträge der einzelnen $^2\Pi$ -Zustände in Abhängigkeit vom Radius aufgetragen:

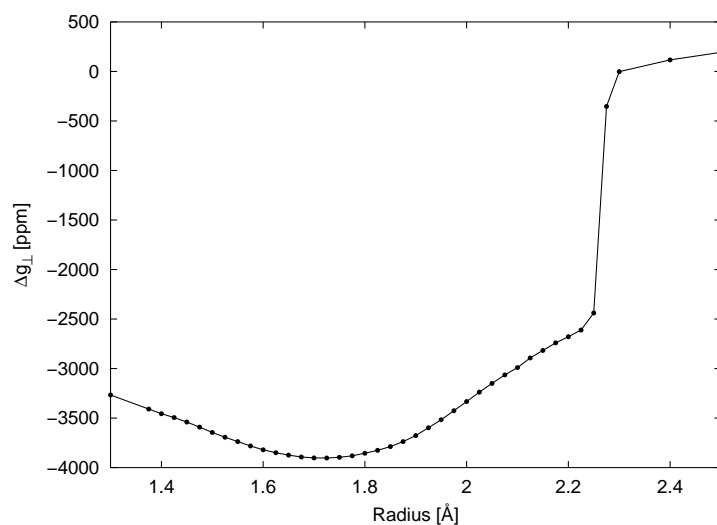


Abbildung 7.12: PT-Berechnung von Δg_{\perp} für $X^2\Sigma^+$ - Beitrag des $C^2\Pi$

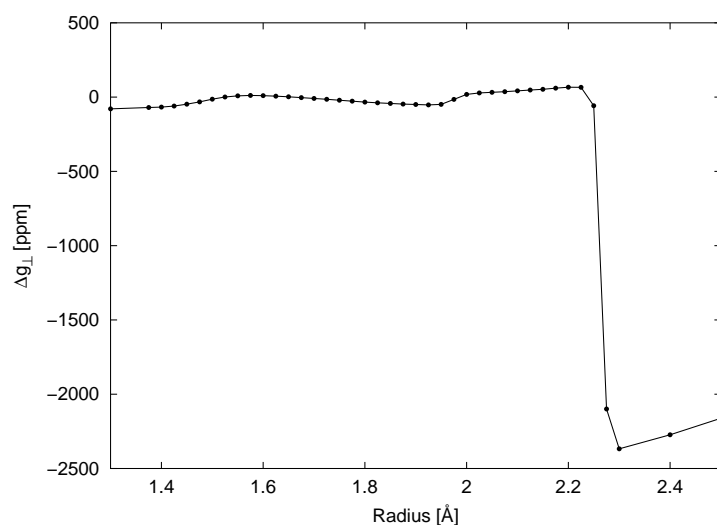
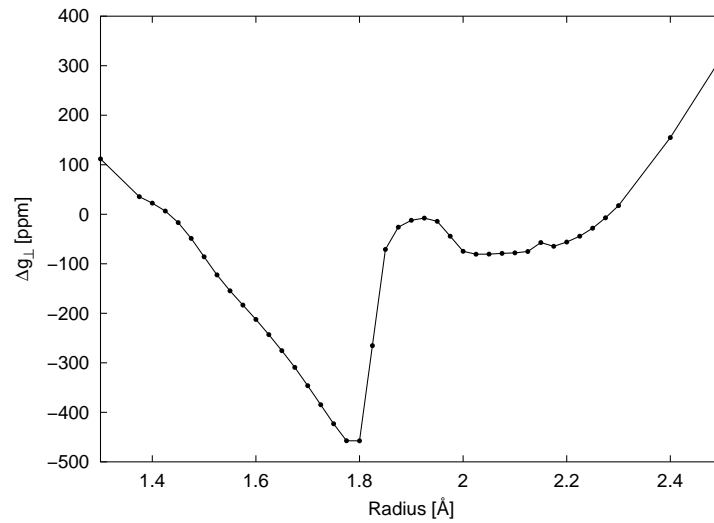
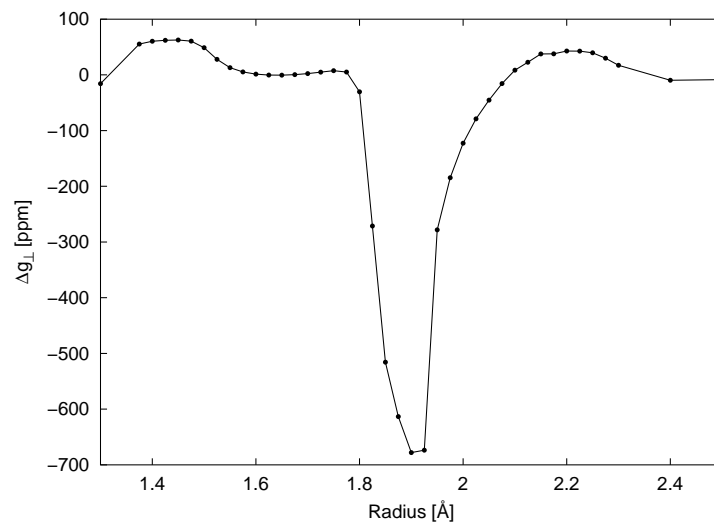
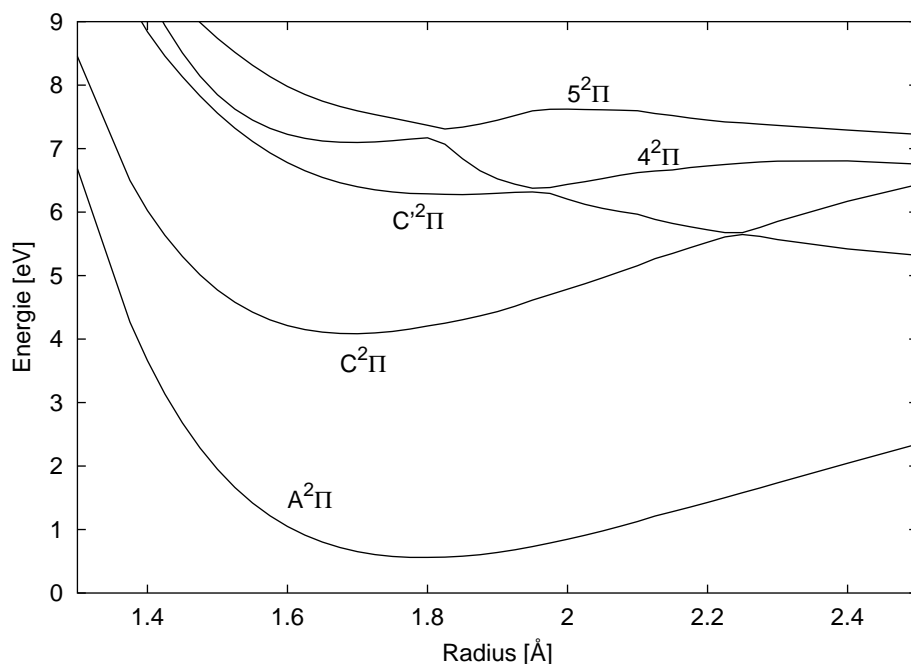


Abbildung 7.13: PT-Berechnung von Δg_{\perp} für $X^2\Sigma^+$ - Beitrag des $C'^2\Pi$

Abbildung 7.14: PT-Berechnung von Δg_{\perp} für $X^2\Sigma^+$ - Beitrag des $4^2\Pi$ Abbildung 7.15: PT-Berechnung von Δg_{\perp} für $X^2\Sigma^+$ - Beitrag des $5^2\Pi$

Das Vorliegen vermiedener Kreuzungen in den angeregten $^2\Pi$ -Zuständen zeigt sich offensichtlich auch in der Abstandsabhängigkeit der einzelnen Beiträge von Δg_{\perp} . Die Darstellung der Potentialfunktionen der $^2\Pi$ -Zustände verdeutlicht diesen Zusammenhang:

Abbildung 7.16: Potentialfunktionen der ${}^2\Pi$ -Zustände

So sind mit den vermiedenen Kreuzungen zwischen $C^2\Pi$ und $C'^2\Pi$ bei etwa 2.2 \AA sowie zwischen $4^2\Pi$ und $5^2\Pi$ bei 1.8 \AA deutliche Sprungstellen im Wert von Δg_{\perp} assoziiert. Die vermiedene Kreuzung zwischen $C'^2\Pi$ und $4^2\Pi$ bei etwa 1.95 \AA zeigt nur geringe Auswirkungen, da hier Funktionen vergleichbarer Wechselwirkungen mit $X^2\Sigma^+$ ihren Charakter austauschen.

Weiterhin ist insbesondere aus der Darstellung von $4^2\Pi$ und $5^2\Pi$ ersichtlich, daß für diese relativ hochliegenden Zustände, die üblicherweise in der Berechnung des g -Tensors von AIO vernachlässigt werden, punktuell große Beiträge von bis zu -670 ppm resultieren können. Bei genauerer Betrachtung läßt sich feststellen, daß für die starke Wechselwirkung dieser beiden Zustände mit $X^2\Sigma^+$ ein und derselbe Charakter verantwortlich ist, der bei 1.8 \AA vom $4^2\Pi$ in den $5^2\Pi$ wechselt und nach der Form der Potentialkurven zu schließen bei etwa 1.9 \AA in den $6^2\Pi$ übergeht.

Es zeigt sich somit, daß für eine zuverlässige Bestimmung des g -Tensors notwendigerweise eine größere Anzahl an ${}^2\Pi$ -Zuständen berechnet werden muß. Bei Berücksichtigung von fünf Zuständen in der Π -Symmetrie ist noch keine Konvergenz von Δg_{\perp} erreicht.

Die Auswirkung der fehlenden Konvergenz in den Beiträgen der ${}^2\Pi$ -Zustände auf die Berechnung von Δg_{\perp} bezogen auf vibronische Zustände ist in der folgenden Tabelle verdeutlicht, wobei die Zustände $A^2\Pi$ und $C^2\Pi$ in der vibronischen Basis unter Verwendung von QDPT berücksichtigt wurden, während die Bestimmung der Beiträge von $C'^2\Pi$, $4^2\Pi$ und $5^2\Pi$ mittels PT erfolgte:

v	$A^2\Pi$	$C^2\Pi$	$C'^2\Pi$	$4^2\Pi$	$5^2\Pi$
0	3493	-3869	1.6	-272	1.3
1	4886	-3857	-3.1	-290	4.0
2	6911	-3842	-8.0	-301	-0.6
3	10293	-3826	-12.8	-288	-30
4	17842	-3808	-16.5	-239	-96
5	-44898	-3788	-17.5	-188	-167
6	-24692	-3763	-14.9	-167	-205
7	-25603	-3734	-12.0	-154	-219
8	-25663	-3700	-13.2	-141	-202
9	-39988	-3643	-13.8	-137	-159
10	-33367	-3512	-12.6	-136	-139

Tabelle 7.22: Beiträge der $^2\Pi$ -Zustände zu Δg_{\perp} ($X^2\Sigma^+$) in ppm

Es zeigt sich, daß der punktuelle Beitrag des $4^2\Pi$ bzw. $5^2\Pi$ von bis zu -450 ppm bzw. -670 ppm in der vibronischen Basis noch einen Einfluß von bis zu -288 ppm bzw. -219 ppm zur Folge hat, so daß für den Zustand $v = 2$ noch eine Änderung von Δg_{\perp} von 28 % mit der Berücksichtigung des $4^2\Pi$ resultiert.

Bisherige Berechnungen unter Verwendung von *SOS* konzentrierten sich zumeist auf eine Beschreibung der Zustände $A^2\Pi$, $C^2\Pi$. In einer Betrachtung der Größe der Matrixelemente sowie der Energiedifferenzen am berechneten Gleichgewichtsabstand zeigt sich jedoch, daß die Möglichkeit von deutlichen Beiträgen zu Δg_{\perp} aus der Wechselwirkung mit höherliegenden Wurzeln plausibel erscheint:

Zustand	$\langle n \ ^2\Pi \hat{L}_x X^2\Sigma^+ \rangle$	$\langle n \ ^2\Pi \hat{H}_{SO}(x) X^2\Sigma^+ \rangle$ [cm^{-1}]	ΔE [eV]	Δg_{\perp} [ppm]
$A^2\Pi$	0.1356	-19.23	0.842	3072
$C^2\Pi$	0.6486	24.77	4.123	-3865
$C'^2\Pi$	0.0066	-3.94	6.585	4
$4^2\Pi$	0.1448	13.01	7.135	-262
$5^2\Pi$	0.0095	0.45	7.787	-0.5

Tabelle 7.23: Matrixelemente und Energiedifferenzen zwischen $^2\Pi$ -Zuständen und $X^2\Sigma^+$ bei 1.640 Å

mit:

$$\begin{aligned}\langle \Sigma^+ | \hat{O}_x | \Pi_{+1} \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \langle \Sigma^+ | \hat{O}_x | \Pi_x \rangle - \frac{i}{\sqrt{2}} \langle \Sigma^+ | \hat{O}_x | \Pi_y \rangle \\ &= -\frac{i}{\sqrt{2}} \langle \Sigma^+ | \hat{O}_x | \Pi_y \rangle = -\frac{i}{\sqrt{2}} \langle A_1 | \hat{O}_x | B_1 \rangle,\end{aligned}$$

mit $\hat{O}_x = \hat{L}_x, \hat{H}_{SO}(x)$.

In der Betrachtung der Zustände $C^2\Pi/4^2\Pi$ läßt sich abschätzen, daß eine Reduzierung der Größe des Bahndrehimpuls-MEs etwa um einen Faktor von vier, des Spin-Bahn-MEs von zwei erfolgt, während die Energiedifferenz um einen Faktor von zwei ansteigt, so daß eine Verringerung des Beitrags zu Δg_{\perp} auf etwa 1/16 plausibel erscheint. Da jedoch der Beitrag von $C^2\Pi$ zu Δg_{\perp} -3865 ppm beträgt, kann bereits aus der Abschätzung geschlossen werden, daß für den $4^2\Pi$ immer noch ein deutlicher Beitrag von ~ 250 ppm resultiert.

Die Ursache der Problematik in der Konvergenz von Δg_{\perp} mit der Anzahl berücksichtigter Zustände ist in der Ionizität des Systems zu sehen, die eine starke Wechselwirkung des Grundzustands $X^2\Sigma^+$ mit energetisch hochliegenden Zuständen zur Folge hat.

Die gleichzeitige annähernde Entartung von spin-bahn-koppelnden Zuständen bedingt eine vergleichbare Größe der Beiträge aus der Wechselwirkung des Grundzustands mit den untersten beiden $^2\Pi$ -Zuständen. Eine derart starke Abhängigkeit der *relativen* Änderung in Δg_{\perp} von der Anzahl der beschriebenen $^2\Pi$ -Zustände wie hier beobachtet resultiert erst aus der Tatsache, daß der $A^2\Pi$ und $C^2\Pi$ zwar eine vergleichbare Größe der Beiträge aufweisen, diese jedoch unterschiedliche Vorzeichen zeigen.

Die Problematik deutlicher absoluter Änderung ist jedoch prinzipiell ein von der Spin-Bahn-Kopplung unabhängiger Effekt, dem ebenfalls Rechnung getragen werden muß. Im System des AlO ist die gleichzeitige annähernde Entartung von $X^2\Sigma^+$ und $A^2\Pi$ jedoch Ursache der Problematik einer zuverlässigen Berechnung des g -Tensors g .

Zusammenfassung und Ausblick

Die Motivation der vorliegenden Arbeit lag in der Beobachtung, daß die Berechnung der ESR-spektroskopischen Größe des g -Tensors in Einzelfällen, wie z. B. dem des zweiatomigen Moleküls AlO, mit deutlichen Problemen verbunden ist. Dies zeigt sich an den starken Abweichungen zwischen unterschiedlichen theoretischen Betrachtungen, die in der Literatur zugänglich sind.

Übliche Ansätze in der Berechnung von g -Tensoren g verwenden nicht-entartete Störungstheorie unter Näherung von g des vibronischen Grundzustands durch den am Potentialminimum berechneten Wert.

Im System des AlO bestand die Vermutung, daß die energetische Nähe des ersten angeregten Zustands $A^2\Pi$ zum Grundzustand $X^2\Sigma^+$ Ursache für die Problematik bisheriger Ansätze sei, da diese beiden elektronischen Niveaus bedingt durch Spin-Bahn-Kopplung eine starke Wechselwirkung zeigen.

Zu Beginn der Betrachtungen stand die Bestimmung der Potentialfunktionen des Moleküls. Die Verwendung der MRCI-Methode zur Berechnung einer Anzahl von Zuständen zeigte im Vergleich mit experimentellen Werten eine gute Beschreibung des Systems. Die geringen absoluten Fehler in den molekularen Größen bestätigten prinzipiell die Qualität dieser Methode. Als problematisch erwies sich jedoch die Tatsache, daß der erste angeregte Zustand energetisch nahe am Grundzustand liegt, so daß niedrige absolute Fehler im energetischen Abstand dieser beiden Zustände selbst bei allgemeiner guter Beschreibung relativ eine hohe Abweichung im Vergleich zum Experiment bedingen.

Der Wert der vorliegenden Arbeit ist primär in prinzipiellen Aussagen bezüglich der Größe des g -Tensors zu sehen: Die Vermutung, daß die starke energetische Nähe der untersten beiden Zustände zu einem Versagen nicht-entarteter Störungstheorie führt, so daß eine Verwendung quasi-entarteter Störungstheorie (QDPT) vonnöten ist, konnte in der vorliegenden Arbeit bestätigt werden. Des weiteren zeigte sich eindeutig die ebenfalls vermutete starke Abstandsabhängigkeit der g -Komponenten und somit die Unzulässigkeit einer Annäherung dieser Größen durch ihren Wert am Potentialminimum. Der untersuchte Ansatz einer QDPT-Berechnung in der Basis von vibronischen Funktionen umgeht im Falle des AlO die prinzipiellen Probleme üblicher Verfahrenswesen. Insbesondere in nächster Nähe zum Kreuzungsbereich zeigten sich deutliche Unterschiede im Vergleich der Verwendung der üblichen gegenüber der aktuellen Methode und somit die Notwendigkeit des hier untersuchten Ansatzes.

Bedingt durch die starke Sensitivität des g -Tensors in Bezug auf die Qualität der Beschreibung des Systems konnte jedoch festgestellt werden, daß die berechnete Größe von g einem absoluten Fehler unterliegt, der sich deutlich außerhalb des Toleranzbe-

reichs befindet.

Es zeigte sich, daß zum einen eine erheblich bessere Beschreibung der beiden spin-bahngekoppelten Zustände notwendig ist, zum anderen die Berücksichtigung einer größeren Anzahl an angeregten elektronischen Niveaus.

Ein möglicher Ansatz für die Bestimmung eines verlässlichen Wertes des g -Tensors im System des AIO liegt in der Durchführung von zwei unterschiedlichen Berechnungen: In der ersten können unter Verwendung einer durchschnittlichen Qualität eine hohe Anzahl wechselwirkender Zustände erfaßt werden. Aus dieser Berechnung lassen sich Energiedifferenzen der untersten beiden Zustände zu höherliegenden Niveaus sowie die für die Bestimmung von g notwendigen Matrixelemente erhalten, da diese eine erheblich geringere Abhängigkeit von der Präzision der Berechnung zeigen als z. B. die Energie. In einer zweiten Rechnung deutlich höherer Qualität, die lediglich die beiden stark wechselwirkenden Zustände beinhaltet, wird eine zuverlässige Beschreibung der Potentialfunktionen im Sinne von mit dem Experiment übereinstimmenden Energiedifferenzen und Bindungslängen erhalten. Anschließend läßt sich eine Kopplung von $A^2\Pi$ mit $X^2\Sigma^+$ in der vibronischen Basis durchführen.

Ein alternativer Ansatz liegt in der Verwendung von Spin-Bahn-CI (*SOCI*): Bei dieser Methode wird bereits in der CI-Rechnung der Beitrag der Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt, wobei bevorzugt stark spin-bahn-koppelnde Wurzeln selektiert werden könnten und effektiv eine Beschränkung auf die Berechnung einiger weniger relevanter Zustände erfolgt. Dies bietet die Möglichkeit, ein qualitativ höheres Niveau zu verwenden und somit eine zufriedenstellende Beschreibung der untersten beiden Zustände zu erreichen. Die variationelle Behandlung der SO-Kopplung umgeht gleichzeitig die Konvergenz-Problematik des SOS/QDPT-Ansatzes. Im Anschluß an die SOCI-Rechnung kann durch Transformation in die sog. diabatische Basis der Problematik des Scheiterns der Born-Oppenheimer-Näherung Rechnung getragen werden, wobei die Umgehung der Schwierigkeiten der Berechnung der für diese Transformation notwendigen nicht-adiabatischen Matrixelemente mittels approximativer Methoden möglich ist.

Anhang A

Notation

In der vorliegenden Arbeit wurde folgende Notation für mathematische Größen I, g verwendet:

\mathbf{I}, \mathbf{g} Vektor
 \hat{I}, \hat{g} Operator
 l, g Tensor

Variablen zeichnen sich durch eine kursive Schrift aus, während für Konstanten sowie die imaginäre Größe i nach Möglichkeit ein aufrechter Schriftsatz gewählt wurde:

Variablen: x, y, z

Konstanten: e, c (Elementarladung des Elektrons, Lichtgeschwindigkeit)

Ausnahmen stellen \hbar sowie Konstanten griechischer Buchstaben (z. B. π) dar.

Anhang B

Ausarbeitung der PT-Matrixelemente

Die Entwicklung der Terme zur störungstheoretischen Berechnung des g -Tensors der Zustände $X^2\Sigma_{1/2}^+$ und $A^2\Pi_{1/2}$ des Moleküls AlO im Sinne einer *SOS*-Methode soll im folgenden diskutiert werden.

In der Ausarbeitung der Terme zur Berechnung des g -Tensors mußte berücksichtigt werden, daß die Berechnung der Matrixelemente über die Komponenten des Spin-Bahn-Operators $\hat{H}_{SO}(i)$, $i = x, y, z$ durch Verwendung des Operators $\hat{L}_i \cdot \hat{S}_0$ für die höchste M_S -Quantenzahl erfolgt (s. Kap. 3.4.2). Die entsprechenden Matrixelemente anderer M_S -Quantenzahl für die Tensoroperatoren $\hat{S}_{\pm 1}$ können mittels des Wigner-Eckart-Theorems (WET) abgeleitet werden.

In der Betrachtung des $X^2\Sigma^+$ -Zustandes formulieren sich die Eigenzustände $|+\rangle$, $|-\rangle$ des Spin-Bahn-Operators \hat{H}_{SO} als:

$$\begin{aligned}
 |+\rangle &= |\Sigma_{+1/2}^{+(0)}\rangle - \sum_n |\Pi_{+1/2}^{(n)}\rangle \frac{\langle \Pi_{+1/2}^{(n)} | \hat{H}_{SO} | \Sigma_{+1/2}^{+(0)} \rangle}{E_{\Pi^{(n)}} - E_{\Sigma^{+(0)}}} \\
 &= |\Sigma_{+1/2}^{+(0)}\rangle - \sum_n \frac{|\Pi_{+1/2}^{(n)}\rangle}{E_{\Pi^{(n)}} - E_{\Sigma^{+(0)}}} \left(\langle \Pi_{+1}^{(n)} | \hat{H}_{SO}(x)' | \Sigma^{+(0)} \rangle + i \langle \Pi_{+1}^{(n)} | \hat{H}_{SO}(y)' | \Sigma^{+(0)} \rangle \right) \\
 &= |\Sigma_{+1/2}^{+(0)}\rangle - \frac{i}{\sqrt{2}} \sum_n \frac{|\Pi_{+1/2}^{(n)}\rangle}{E_{\Pi^{(n)}} - E_{\Sigma^{+(0)}}} \\
 &\quad \cdot \left(\langle \Pi_y^{(n)} | \hat{H}_{SO}(x)' | \Sigma^{+(0)} \rangle - \langle \Pi_x^{(n)} | \hat{H}_{SO}(y)' | \Sigma^{+(0)} \rangle \right). \tag{B.1}
 \end{aligned}$$

Im ersten Schritt wurde ausgenutzt, daß aus Symmetriegründen das Matrixelement

über $\hat{H}_{SO}(z)$ verschwindet. Des weiteren wurde das WET verwendet, womit gilt:

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_n(\alpha) | \hat{L}_x \hat{S}_x | \Psi_m(\alpha) \rangle &= 0 \\
\langle \Psi_n(\alpha) | \hat{L}_x \hat{S}_x | \Psi_m(\beta) \rangle &= \langle \Psi_n(\alpha) | \hat{L}_x \hat{S}_0 | \Psi_m(\alpha) \rangle \\
\langle \Psi_n(\beta) | \hat{L}_x \hat{S}_x | \Psi_m(\alpha) \rangle &= \langle \Psi_n(\alpha) | \hat{L}_x \hat{S}_0 | \Psi_m(\alpha) \rangle \\
\langle \Psi_n(\beta) | \hat{L}_x \hat{S}_x | \Psi_m(\beta) \rangle &= 0
\end{aligned} \tag{B.2}$$

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_n(\alpha) | \hat{L}_y \hat{S}_y | \Psi_m(\alpha) \rangle &= 0 \\
\langle \Psi_n(\alpha) | \hat{L}_y \hat{S}_y | \Psi_m(\beta) \rangle &= i \langle \Psi_n(\alpha) | \hat{L}_y \hat{S}_0 | \Psi_m(\alpha) \rangle \\
\langle \Psi_n(\beta) | \hat{L}_y \hat{S}_y | \Psi_m(\alpha) \rangle &= -i \langle \Psi_n(\alpha) | \hat{L}_y \hat{S}_0 | \Psi_m(\alpha) \rangle \\
\langle \Psi_n(\beta) | \hat{L}_y \hat{S}_y | \Psi_m(\beta) \rangle &= 0
\end{aligned} \tag{B.3}$$

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_n(\alpha) | \hat{L}_z \hat{S}_z | \Psi_m(\beta) \rangle &= 0 \\
\langle \Psi_n(\beta) | \hat{L}_z \hat{S}_z | \Psi_m(\alpha) \rangle &= 0 \\
\langle \Psi_n(\beta) | \hat{L}_z \hat{S}_z | \Psi_m(\beta) \rangle &= -\langle \Psi_n(\alpha) | \hat{L}_z \hat{S}_0 | \Psi_m(\alpha) \rangle.
\end{aligned} \tag{B.4}$$

Der apostrophierte Operator $\hat{H}_{SO}(i)'$ bezeichnet somit Matrixelemente über \hat{S}_0 :

$$\hat{H}_{SO}(i)' = \hat{L}_i \cdot \hat{S}_0 \quad \text{mit } i = x, y, z. \tag{B.5}$$

Die Angabe der Ω -Quantenzahl ist unter Verwendung des WET nicht notwendig, da es sich bei den Funktionen stets um diejenigen höchsten M_S -Wertes handelt. Um Irritationen zu vermeiden, wurde deshalb in der Angabe der Matrixelemente über $\hat{H}_{SO}(i)'$ zur Verwendung der M_L -Quantenzahl als Subindex übergegangen. Eine weitere Verwendung der Ω -Quantenzahl hätte Ausdrücke der Art $\langle \Pi_{+3/2}^{(n)} | \hat{H}_{SO}(i)' | \Sigma_{+1/2}^{+(0)} \rangle$ zur Folge, was auf den ersten Blick fälschlicherweise vermuten ließe, daß der Spin-Bahn-Operator Zustände unterschiedlicher Ω -Werte koppelt.

Im zweiten Schritt von Gl. B.1 erfolgte eine Substitution der sphärischen Funktionen $\Pi_{\pm 1}$ durch die kartesischen Funktionen $\Pi_{x/y}$ gemäß den Gln. 3.17, 3.18.

Analog erhält man für $|-\rangle$:

$$\begin{aligned}
|-\rangle &= |\Sigma_{-1/2}^{+(0)}\rangle - \frac{i}{\sqrt{2}} \sum_n \frac{|\Pi_{-1/2}^{(n)}\rangle}{E_{\Pi^{(n)}} - E_{\Sigma^{+(0)}}} \\
&\quad \cdot \left(\langle \Pi_y^{(n)} | \hat{H}_{SO}(x)' | \Sigma^{+(0)} \rangle - \langle \Pi_x^{(n)} | \hat{H}_{SO}(y)' | \Sigma^{+(0)} \rangle \right). \tag{B.6}
\end{aligned}$$

Die Komponente des g -Tensors $g_{||}$ resultiert nun zu (Gln. 4.32, 4.34 - 4.37):

$$\begin{aligned}
g_{||} &= 2\langle +|\hat{L}_z + g_e\hat{S}_z|+\rangle \\
&= 2\langle \Sigma_{+1/2}^{+(0)}|\hat{L}_z + g_e\hat{S}_z|\Sigma_{+1/2}^{+(0)}\rangle \\
&+ i\sqrt{2}\sum_n \left(\langle \Sigma^{+(0)}|\hat{H}_{SO}(x)'|\Pi_y^{(n)}\rangle - \langle \Sigma^{+(0)}|\hat{H}_{SO}(y)'|\Pi_x^{(n)}\rangle \right) \\
&\quad \cdot \frac{\langle \Pi_{+1/2}^{(n)}|\hat{L}_z + g_e\hat{S}_z|\Sigma_{+1/2}^{+(0)}\rangle}{E_{\Pi^{(n)}} - E_{\Sigma^{+(0)}}} \\
&- i\sqrt{2}\sum_n \frac{\langle \Sigma_{+1/2}^{+(0)}|\hat{L}_z + g_e\hat{S}_z|\Pi_{+1/2}^{(n)}\rangle}{E_{\Pi^{(n)}} - E_{\Sigma^{+(0)}}} \\
&\quad \cdot \left(\langle \Pi_y^{(n)}|\hat{H}_{SO}(x)'|\Sigma^{+(0)}\rangle - \langle \Pi_x^{(n)}|\hat{H}_{SO}(y)'|\Sigma^{+(0)}\rangle \right) \\
&+ 2\sum_{nm} \left(\langle \Sigma^{+(0)}|\hat{H}_{SO}(x)'|\Pi_y^{(n)}\rangle - \langle \Sigma^{+(0)}|\hat{H}_{SO}(y)'|\Pi_x^{(n)}\rangle \right) \\
&\quad \cdot \frac{\langle \Pi_{+1/2}^{(n)}|\hat{L}_z + g_e\hat{S}_z|\Pi_{+1/2}^{(m)}\rangle}{(E_{\Pi^{(n)}} - E_{\Sigma^{+(0)}})^2} \\
&\quad \cdot \left(\langle \Pi_y^{(m)}|\hat{H}_{SO}(x)'|\Sigma^{+(0)}\rangle - \langle \Pi_x^{(m)}|\hat{H}_{SO}(x)'|\Sigma^{+(0)}\rangle \right) \\
&= g_e + \left(1 - \frac{1}{2}g_e \right) \\
&\quad \cdot \sum_n \frac{\left| \langle \Pi_y^{(n)}|\hat{H}_{SO}(x)'|\Sigma^{+(0)}\rangle - \langle \Pi_x^{(n)}|\hat{H}_{SO}(y)'|\Sigma^{+(0)}\rangle \right|^2}{(E_{\Pi^{(n)}} - E_{\Sigma^{+(0)}})^2}. \tag{B.7}
\end{aligned}$$

Im letzten Schritt erfolge eine direkte Auswertung des Matrixelements über den Zeeman-Operator im Sinne von:

$$\langle \Sigma_{+1/2}^{\pm}|\hat{L}_z + g_e\hat{S}_z|\Sigma_{+1/2}^{\pm}\rangle = \frac{1}{2}g_e \tag{B.8}$$

$$\langle \Pi_{+1/2}|\hat{L}_z + g_e\hat{S}_z|\Sigma_{+1/2}^{\pm}\rangle = 0 \tag{B.9}$$

$$\langle \Pi_{+1/2}|\hat{L}_z + g_e\hat{S}_z|\Pi_{+1/2}\rangle = 1 - \frac{1}{2}g_e. \tag{B.10}$$

Weiterhin wurde verwendet, daß:

$$\langle \Pi_{+1/2}^{(n)}|\hat{L}_z + g_e\hat{S}_z|\Pi_{+1/2}^{(m)}\rangle = 0 \quad \text{für } m \neq n. \tag{B.11}$$

sowie die Tatsache, daß die kartesischen Funktionen sowie der Operator S_0 rein reeller Natur, die Drehimpulsoperatoren L_i hingegen imaginär sind, so daß die Matrixelemente über $\hat{H}_{SO}(i)$ ebenfalls imaginäre Größen darstellen und bei Bedarf eine komplexe Konjugation unter Umkehrung des Vorzeichens durchgeführt werden kann.

Analog bestimmt sich g_{\perp} zu (Gln. 4.33, 4.38 - 4.41):

$$\begin{aligned}
g_{\perp} &= 2\langle -|\hat{L}_x + g_e\hat{S}_x|+\rangle \\
&= g_e - 2\sum_n \frac{\langle \Pi_x^{(n)}|\hat{H}_{SO}(y)'|\Sigma^{+(0)}\rangle - \langle \Pi_y^{(n)}|\hat{H}_{SO}(x)'|\Sigma^{+(0)}\rangle}{E_{\Pi^{(n)}} - E_{\Sigma^{+(0)}}} \\
&\quad \cdot \langle \Pi_y^{(n)}|\hat{L}_x|\Sigma^{+(0)}\rangle
\end{aligned} \tag{B.12}$$

unter Verwendung von:

$$\langle \Sigma_{-1/2}^{\pm}|\hat{L}_x + g_e\hat{S}_x|\Sigma_{+1/2}^{\pm}\rangle = \frac{1}{2}g_e \tag{B.13}$$

$$\langle \Pi_{-1/2}|\hat{L}_x + g_e\hat{S}_x|\Sigma_{+1/2}^{\pm}\rangle = \langle \Pi_{-1/2}|\hat{L}_x|\Sigma_{+1/2}^{\pm}\rangle \tag{B.14}$$

$$\langle \Sigma_{-1/2}^{\pm}|\hat{L}_x + g_e\hat{S}_x|\Pi_{+1/2}\rangle = \langle \Sigma_{-1/2}^{\pm}|\hat{L}_x|\Pi_{+1/2}\rangle \tag{B.15}$$

$$\langle \Pi_{-1/2}|\hat{L}_x + g_e\hat{S}_x|\Pi_{+1/2}\rangle = 0. \tag{B.16}$$

Mittels entsprechender Relationen und Umformungen lassen sich die Terme für die Betrachtung des $A^2\Pi_{1/2}$ -Zustandes ausarbeiten, wobei die Funktionen $|+\rangle$, $|-\rangle$ nun angesetzt werden als:

$$\begin{aligned}
|+\rangle &= |\Pi_{+1/2}^{(0)}\rangle \\
&- \sum_n |\Sigma_{+1/2}^{+(n)}\rangle \frac{\langle \Sigma_{+1/2}^{+(n)}|\hat{H}_{SO}|\Pi_{+1/2}^{(0)}\rangle}{E_{\Sigma^{+(n)}} - E_{\Pi^{(0)}}} \\
&- \sum_n |\Sigma_{+1/2}^{-(n)}\rangle \frac{\langle \Sigma_{+1/2}^{-(n)}|\hat{H}_{SO}|\Pi_{+1/2}^{(0)}\rangle}{E_{\Sigma^{-(n)}} - E_{\Pi^{(0)}}} \\
&- \sum_{n \neq 0} |\Pi_{+1/2}^{(n)}\rangle \frac{\langle \Pi_{+1/2}^{(n)}|\hat{H}_{SO}|\Pi_{+1/2}^{(0)}\rangle}{E_{\Pi^{(n)}} - E_{\Pi^{(0)}}}
\end{aligned} \tag{B.17}$$

$$\begin{aligned}
|-\rangle &= |\Pi_{-1/2}^{(0)}\rangle \\
&- \sum_n |\Sigma_{-1/2}^{+(n)}\rangle \frac{\langle \Sigma_{-1/2}^{+(n)}|\hat{H}_{SO}|\Pi_{-1/2}^{(0)}\rangle}{E_{\Sigma^{+(n)}} - E_{\Pi^{(0)}}} \\
&- \sum_n |\Sigma_{-1/2}^{-(n)}\rangle \frac{\langle \Sigma_{-1/2}^{-(n)}|\hat{H}_{SO}|\Pi_{-1/2}^{(0)}\rangle}{E_{\Sigma^{-(n)}} - E_{\Pi^{(0)}}} \\
&- \sum_{n \neq 0} |\Pi_{-1/2}^{(n)}\rangle \frac{\langle \Pi_{-1/2}^{(n)}|\hat{H}_{SO}|\Pi_{-1/2}^{(0)}\rangle}{E_{\Pi^{(n)}} - E_{\Pi^{(0)}}}
\end{aligned} \tag{B.18}$$

Die Größen g_{\parallel} , g_{\perp} lassen sich ermitteln als:

$$\begin{aligned}
g_{\parallel} &= 2 - g_e \\
&+ \frac{1}{2} g_e \sum_n \frac{\left| \langle \Sigma^{+(n)} | \hat{H}_{SO}(x)' | \Pi_y^{(0)} \rangle - \langle \Sigma^{+(n)} | \hat{H}_{SO}(y)' | \Pi_x^{(0)} \rangle \right|^2}{(E_{\Sigma^{+(n)}} - E_{\Pi^{(0)}})^2} \\
&+ \frac{1}{2} g_e \sum_n \frac{\left| \langle \Sigma^{-(n)} | \hat{H}_{SO}(x)' | \Pi_x^{(0)} \rangle + \langle \Sigma^{-(n)} | \hat{H}_{SO}(y)' | \Pi_y^{(0)} \rangle \right|^2}{(E_{\Sigma^{-(n)}} - E_{\Pi^{(0)}})^2} \\
&+ (2 - g_e) \sum_{n, n \neq 0} \frac{\left| \langle \Pi_y^{(n)} | \hat{H}_{SO}(z)' | \Pi_x^{(n)} \rangle \right|^2}{(E_{\Pi^{(n)}} - E_{\Pi^{(0)}})^2}
\end{aligned} \tag{B.19}$$

$$\begin{aligned}
g_{\perp} &= - \sum_n \frac{\langle \Sigma^{+(n)} | \hat{H}_{SO}(x)' | \Pi_y^{(0)} \rangle - \langle \Sigma^{+(n)} | \hat{H}_{SO}(y)' | \Pi_x^{(0)} \rangle}{E_{\Sigma^{+(n)}} - E_{\Pi^{(0)}}} \langle \Pi_y^{(0)} | \hat{L}_x | \Sigma^{+(n)} \rangle \\
&+ \sum_n \frac{g_e}{2(E_{\Sigma^{+(n)}} - E_{\Pi^{(0)}})^2} \left| \langle \Sigma^{+(n)} | \hat{H}_{SO}(x)' | \Pi_y^{(0)} \rangle - \langle \Sigma^{+(n)} | \hat{H}_{SO}(y)' | \Pi_x^{(0)} \rangle \right|^2 \\
&- \sum_n \frac{\langle \Sigma^{-(n)} | \hat{H}_{SO}(x)' | \Pi_x^{(0)} \rangle + \langle \Sigma^{-(n)} | \hat{H}_{SO}(y)' | \Pi_y^{(0)} \rangle}{E_{\Sigma^{-(n)}} - E_{\Pi^{(0)}}} \langle \Pi_x^{(0)} | \hat{L}_x | \Sigma^{-(n)} \rangle \\
&- \sum_n \frac{g_e}{2(E_{\Sigma^{-(n)}} - E_{\Pi^{(0)}})^2} \left| \langle \Sigma^{-(n)} | \hat{H}_{SO}(x)' | \Pi_x^{(0)} \rangle + \langle \Sigma^{-(n)} | \hat{H}_{SO}(y)' | \Pi_y^{(0)} \rangle \right|^2 \\
&- 2i \sum_{n, n \neq 0} \left(\langle \Pi_x^{(n)} | \hat{H}_{SO}(z)' | \Pi_y^{(0)} \rangle - \langle \Pi_y^{(n)} | \hat{H}_{SO}(z)' | \Pi_x^{(0)} \rangle \right) \\
&\quad \cdot \left(\langle \Sigma^{+(0)} | \hat{H}_{SO}(x)' | \Pi_y^{(0)} \rangle - \langle \Sigma^{+(0)} | \hat{H}_{SO}(y)' | \Pi_x^{(0)} \rangle \right) \\
&\quad \cdot \frac{\langle \Pi_y^{(n)} | \hat{L}_x | \Sigma^{+(0)} \rangle}{(E_{\Pi^{(n)}} - E_{\Pi^{(0)}})(E_{\Sigma^{+(0)}} - E_{\Pi^{(0)}})}
\end{aligned} \tag{B.20}$$

wobei im letzten Term Ausdrücke vernachlässigt wurden, deren \hat{L} -Matrixelemente lediglich über Funktionen bestimmt wurden, bei denen es sich nicht um $X^2\Sigma^+$ oder $A^2\Pi$ handelte, da erwartungsgemäß diese Beiträge nahezu verschwindend sind.

Zusätzlich zu den bereits gegebenen Relationen wurde verwendet, daß:

$$\langle \Sigma_{+1/2}^+ | \hat{L}_z + g_e \hat{S}_z | \Sigma_{+1/2}^- \rangle = 0 \tag{B.21}$$

$$\langle \Sigma_{-1/2}^- | \hat{L}_x + g_e \hat{S}_x | \Sigma_{+1/2}^+ \rangle = \langle \Sigma_{-1/2}^+ | \hat{L}_x + g_e \hat{S}_x | \Sigma_{+1/2}^- \rangle = 0 \tag{B.22}$$

Tabellenverzeichnis

3.1	Bezeichnung des Raumteils der Zustände zweiatomiger Moleküle	31
3.2	Korrespondenz irreduzibler Darstellungen in $D_{\infty h}$, $C_{\infty v}$ zu D_{2h} , C_{2v}	32
5.1	Charakter der MOs des AlO in Bereich des Gleichgewichtsabstands	57
5.2	Konfigurationen der molekularen Zustände (Zenouda et al.)	60
5.3	Molekulare Duplett-Zustände der neutralen Atome	61
5.4	Vergleich theoretischer und experimenteller Werte für Δg_{\perp}	63
6.1	Charakter der MOs in Abhängigkeit vom Bindungsabstand	71
6.2	SO-MEs in cm^{-1} bei 1.625 Å und 2.5 Å mit $X^2\Sigma^+$ (Testrechnung)	78
6.3	SO-MEs in cm^{-1} bei 1.625 Å und 2.5 Å mit $A^2\Pi$ (B_1 , Testrechnung)	79
6.4	Charakter von virtuellen und Valenz-MOs	83
6.5	Untersuchung der Auswirkung des Selektionsschwellenwertes (Testrechnung)	84
6.6	SO-ME mit $X^2\Sigma^+$ in cm^{-1} bei 1.65 Å (Testrechnung unterschiedlicher Selektionsschwellenwerte)	85
6.7	Größe der MP2-Korrektur in mE_h bei 1.65 Å (Testrechnung unterschiedlicher Selektionsschwellenwerte)	86
6.8	Untersuchung der Asymmetrie in A_1 , A_2	89
6.9	Vergleich von Anregungsenergien und Gleichgewichtsgeometrien	91
6.10	Vergleich von harm. Frequenzen und Rotationskonstanten	92
6.11	Differenz Rechnung – Experiment: T_e (T_{00}), R_e (R_0)	93
6.12	Differenz Rechnung – Experiment: ω_e , B_e (B_0)	93
7.1	Spin-Bahn-Aufspaltung der Zustände $A^2\Pi$, $C^2\Pi$	104
7.2	SO-ME mit $X^2\Sigma^+$ in cm^{-1} bei 1.6 Å, 1.8 Å, 2.0 Å	105
7.3	\hat{L} -ME mit $X^2\Sigma^+$ bei 1.6 Å, 1.8 Å, 2.0 Å	105
7.4	$\langle 1 A_1 \hat{L}_z n A_2 \rangle$ bei 1.6 Å, 1.8 Å, 2.0 Å	106
7.5	$\langle 1 B_1 \hat{L}_z n B_2 \rangle$ bei 1.6 Å, 1.8 Å, 2.0 Å	106
7.6	Schwingungsgemittelter Vergleich PT/QDPT von Δg_{\perp} ($X^2\Sigma^+$) [ppm]	109
7.7	Vergleich PT/QDPT von Δg_{\parallel} ($X^2\Sigma^+$) [ppm]	110
7.8	Δg_{\perp} ($X^2\Sigma^+$) in ppm in Abhängigkeit vom Integrationsbereich	111
7.9	Kopplungsbeiträge vibronischer Funktionen mit dominierendem $X^2\Sigma^+$ - Beitrag	115
7.10	Kopplungsbeiträge vibronischer Funktionen mit dominierendem $A^2\Pi$ - Beitrag	115

7.11	Δg_{\perp} in ppm aus der Wechselwirkung $X^2\Sigma^+ - C^2\Pi$	116
7.12	Methodischer Vergleich von Δg_{\perp} [ppm] (PT/QDPT/QDPT _{vib})	117
7.13	Qualität der vibronischen Funktionen des $X^2\Sigma^+$	118
7.14	Qualität der vibronischen Funktionen des $A^2\Pi_i$	118
7.15	Qualität der vibronischen Funktionen des $B^2\Sigma^+$	119
7.16	Qualität der vibronischen Funktionen des $D^2\Sigma^+$	119
7.17	Auswirkungen einer energetischen und radialen Verschiebung des $X^2\Sigma^+$ auf den Beitrag von $A^2\Pi$ zu Δg_{\perp} [ppm]	121
7.18	Auswirkungen einer energetischen und radialen Verschiebung des $X^2\Sigma^+$ auf den Beitrag von $C^2\Pi$ zu Δg_{\perp} [ppm]	121
7.19	Auswirkungen einer radialen Verschiebung des $X^2\Sigma^+$ auf den Beitrag von $A^2\Pi$ zu Δg_{\perp} [ppm]	122
7.20	Auswirkungen einer radialen Verschiebung des $X^2\Sigma^+$ auf den Beitrag von $C^2\Pi$ zu Δg_{\perp} [ppm]	122
7.21	Beiträge von $A^2\Pi/C^2\Pi$ zu Δg_{\perp} ($X^2\Sigma^+$) [ppm]	123
7.22	Beiträge der $^2\Pi$ -Zustände zu Δg_{\perp} ($X^2\Sigma^+$) in ppm	127
7.23	Matrixelemente und Energiedifferenzen zwischen $^2\Pi$ -Zuständen und $X^2\Sigma^+$ bei 1.640 Å	127

Abbildungsverzeichnis

1.1	Versagen der BO-Näherung	8
4.1	Elektronische Basis vs. vibronische Basis	52
5.1	Elektronische Zustände des AIO nach Zenouda et al.	58
6.1	Potentialfunktionen von $X^2\Sigma^+$ und $C^2\Pi$ (HF-MRCI-Rechnung)	69
6.2	MOs 6σ und 7σ bei 1.65 \AA (HF)	69
6.3	MOs 6σ und 7σ bei 1.675 \AA (HF)	70
6.4	Potentialfunktionen der Irrep A_1 (Testrechnung)	73
6.5	Potentialfunktionen der Irrep A_2 (Testrechnung)	73
6.6	Potentialfunktionen der Irrep B_1 (Testrechnung)	74
6.7	Ausschnitt aus dem Zustand $G^2\Delta_{x^2-y^2}$ (A_1 -Komponente)	76
6.8	Potentialfunktionen des AIO-Moleküls	87
7.1	\hat{L}_x -ME zwischen $X^2\Sigma^+$ und $A^2\Pi$	100
7.2	$\hat{H}_{SO}(x)$ -ME zwischen $X^2\Sigma^+$ und $A^2\Pi$	100
7.3	\hat{L}_x -ME zwischen $X^2\Sigma^+$ und $C^2\Pi$	101
7.4	\hat{L}_x -ME zwischen $X^2\Sigma^+$ und $C^2\Pi$	101
7.5	$\hat{H}_{SO}(x)$ -ME zwischen $X^2\Sigma^+$ und $C^2\Pi$	102
7.6	Inverses der Energiedifferenz $\Delta E = E(A^2\Pi - X^2\Sigma^+)$	107
7.7	PT-Berechnung von Δg_{\perp} in der Nähe des Kreuzungspunkts	107
7.8	Differenz $\Delta (\Delta g_{\perp}) = \Delta g_{\perp}(\text{PT}) - \Delta g_{\perp}(\text{QDPT})$	108
7.9	Abstandsabhängigkeit von Δg_{\perp} (QDPT)	109
7.10	QDPT-Berechnung von Δg_{\perp} im Bereich $1.3 - 2.5 \text{ \AA}$	112
7.11	Vibronische Funktionen der Zustände $X^2\Sigma^+ - C^2\Pi$	113
7.12	PT-Berechnung von Δg_{\perp} für $X^2\Sigma^+$ - Beitrag des $C^2\Pi$	124
7.13	PT-Berechnung von Δg_{\perp} für $X^2\Sigma^+$ - Beitrag des $C'^2\Pi$	124
7.14	PT-Berechnung von Δg_{\perp} für $X^2\Sigma^+$ - Beitrag des $4^2\Pi$	125
7.15	PT-Berechnung von Δg_{\perp} für $X^2\Sigma^+$ - Beitrag des $5^2\Pi$	125
7.16	Potentialfunktionen der $^2\Pi$ -Zustände	126

Literaturverzeichnis

- [1] J. T. Törring, *Untersuchungen zum g -Tensor des primären Donors in bakteriellen Reaktionszentren*, Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde, Freie Universität Berlin, 1995.
- [2] S. Brownridge, F. Grein, J. Tatchen, M. Kleinschmidt, C. M. Marian, *J. Chem. Phys.* **118**(21), 9552 (2003). Efficient calculation of electron paramagnetic resonance g -tensors by multireference configuration interaction sum-over-state expansions, using the atomic mean-field spin-orbit method
- [3] F. Neese, *J. Chem. Phys.* **115**(24), 11080 (2001). Prediction of electron paramagnetic resonance g values using coupled perturbed Hartree-Fock and Kohn-Sham theory.
- [4] G. Schreckenbach, T. Ziegler, *J. Phys. Chem. A* **101**, 3388 (1997). Calculation of the G -Tensor of Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy Using Gauge-Including Atomic Orbitals and Density Functional Theory.
- [5] J. J. Sakurai, S. F. Tuan, Ed., *Modern Quantum Mechanics*, Rev. ed., Addison-Wesley Publishing Company, 1994.
- [6] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Mineola (New York), 1989.
- [7] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 5th ed., Prentice-Hall, Upper Saddle River (New Jersey), 2000.
- [8] R. E. Moss, *Advanced Molecular Quantum Mechanics, An Introduction to Relativistic Quantum Mechanics and the Quantum Theory of Radiation*, Chapman and Hall, London, 1973.
- [9] B. A. Hess, C. M. Marian, S. D. Peyerimhoff, in *Advanced Series in Physical Chemistry – Vol. 2, Modern Structure Theory Part I*, C.-Y. Ng, D. R. Yarkony, Eds., World Scientific, Singapore, 1995, pp. 152 – 278. Ab initio calculation of spin-orbit effects in molecules including electron correlation.
- [10] T. Itoh, *Rev. Mod. Phys.* **37**, 159 (1965). Derivation of non-relativistic Hamiltonian for electrons from quantum electrodynamics.

- [11] H. A. Bethe, E. E. Salpeter. *Quantum mechanics of one- and two-electron atoms*, Springer-Verlag, Berlin, 1957.
- [12] W. Pauli, *Z. Phys.* **43**, 601 (1927). Zur Quantenmechanik des magnetischen Elektrons.
- [13] C. M. Marian, in *Reviews in Computational Chemistry*, K. Lipkowitz, D. Boyd, Eds., Wiley-VCH, Weinheim, **17** (2001) pp. 99 – 204. Spin-Orbit Coupling in Molecules.
- [14] B. A. Hess, C. M. Marian, U. Wahlgren, O. Gropen, *Chem. Phys. Lett.* **251**, 365 (1996). A mean-field spin-orbit method applicable to correlated wavefunctions.
- [15] J. E. Harriman, *Theoretical foundations of electron spin resonance*, Academic Press Inc., New York, 1978.
- [16] D. M. Bishop, *Group Theory and Chemistry*, Dover Publications Inc., New York, 1993.
- [17] M. Weissbluth, *Atoms and Molecules*, Academic Press Inc., New York, 1978.
- [18] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Volume III – Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, 2nd. Ed., Repr., Krieger Publishing Company, Malabar (Florida), 1991.
- [19] *The NIST Reference on Constants, Units, and Uncertainty*, <http://physics.nist.gov/cuu/index.html>
- [20] A. Carrington, A. D. McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance, with Applications to Chemistry and Chemical Physics*, Harper & Row Ltd., London, 1967.
- [21] W. Weltner, Jr., *Magnetic Atoms and Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company Inc., New York, 1983.
- [22] O. Launila, J. Jonsson, *J. Mol. Spectrosc.* **168**, 1 (1994). Spectroscopy of AlO: Rotational Analysis of the $A^2\Pi_i - X^2\Sigma^+$ Transition in the 2- μm Region.
- [23] J. Gauss, in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, J. Groten-dorst, Ed., NIC Series, Jülich, 2000, Vol. 1, pp. 509 – 560. Molecular Properties.
- [24] G. H. Lushington, F. Grein, *Theor. Chim. Acta* **93**, 259 (1996). Complete to second-order *ab initio* level calculations of electronic g -tensors.
- [25] C. Zenouda, P. Blottiau, G. Chambaud, P. Rosmus, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **458**, 61 (1999). Theoretical study of the electronic states of AlO and AlO⁻¹.
- [26] C. Yamada, E. A. Cohen, M. Fujitake, E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **92(4)**, 2146 (1990). The microwave spectrum of the AlO radical.

- [27] N. Sato, H. Ito, K. Kuchitsu, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 10 (1995). Electronic transition moment of the $\text{AlO}(B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+)$ emission. Analysis of the R dependence of the $\text{Al}^{2+}\text{O}^{2-}$ character in the $X^2\Sigma^+$ state.
- [28] B. H. Lengsfeld III, B. Liu, *J. Chem. Phys.* **77(12)**, 6083 (1982). *Ab initio* dipole moment functions for the $X^2\Sigma^+$ and $B^2\Sigma^+$ states of AlO .
- [29] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Volume IV - Constants of diatomic Molecules*, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1979.
- [30] M. Kleinschmidt, J. Tatchen, C. M. Marian, *J. Comput. Chem.* **23(8)**, 824 (2002). Spin-orbit coupling of DFT/MRCI wavefunctions: Method, test calculations, and application to thiophene.
- [31] T. H. Dunning, Jr., K. A. Peterson, T. van Mourik, *Calculation of Electron Affinities - A Roadmap*, nicht publiziert.
- [32] *MOCCAS* Version 5.4 K. Andersson, M Barysz, A. Bernhardsson, M. R. A. Blomberg, Y. Carissan, D. L. Copper, T. Fleig, M. P. Fülcher, L. Gagliardi, C. de Graaf, B. A. Hess, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, T. Nakajima, P. Neogrady, J. Olsen, B. O. Roos, B. Schimmelpfennig, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, J. Stålring, T. Thorsteinsson, V. Veryazov, M. Wierzbowska, P.-O. Widmark, Lund University, Sweden (2002).
- [33] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Letters* **162**, 165 (1989). Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole.
- [34] S. Grimme, M. Waletzke, *J. Chem. Phys.* **111**, 5645 (1999). A combination of Kohn-Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods
- [35] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **102**, 346 (1995). Efficient molecular numerical integration schemes.
- [36] B. Schimmelpfennig, *Atomic spin-orbit Mean-Field Integral program* AMFI, Stockholms Universitet, 1996.
- [37] J. Römelt, *Fit-Programm unter Verwendung einer Spline-Funktion* Fit2, Universität Bonn, 1976.
- [38] J. Römelt, *Programm zur Berechnung von Schwingungsenergien und Schwingungsfunktionen in einem beliebigen numerischen Potential* Vib2, Universität Bonn, 1976.
- [39] J. Römelt, *Programm zur Berechnung von Franck-Condon Faktoren und spektroskopischen Übergangsmomenten* Ulapp, Universität Bonn, 1976.

- [40] C. M. Marian, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99**, 254 (1995). An Approach to the Calculation of Ω -Splittings in Diatomic Molecules with Strongly Coupled Electronic States and its Application to NiH and NiD.
- [41] C. M. Marian, *Programm zur Berechnung von g-Tensoren vibronischer Funktionen* Zeeman, Universität Düsseldorf, 2003.
- [42] M. D. Saksena, G. S. Ghodgaonkar, M. Singh, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22**, 1993 (1989). The $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ system of AlO.
- [43] J. Schamps, *Chem. Phys.* **2**, 352 (1973). The energy spectrum of Aluminium Monoxide.
- [44] J. P. Towle, A. M. James, O. L. Bourne, B. Simard, *J. Mol. Spectrosc.* **163**, 300 (1994). The $C^2\Pi - X^2\Sigma^+$ (0,0) Band in AlO.
- [45] H. Ito, *Can. J. Phys.* **72**, 1082 (1994). Analysis of the $A^2\Pi_i \sim X^2\Sigma^+$ perturbations of the AlO radical.
- [46] M. Singh, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **6**, 521 (1973). A new electronic transition $F^2\Sigma^+ - A^2\Pi_i$ of AlO.
- [47] J. A. Coxon, S. Naxakis, *J. Molec. Spectrosc.* **111**, 102 (1985). Rotational Analyses of the $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ System of the Aluminum Monoxide Radical, AlO.
- [48] P. J. Bruna, F. Grein, *J. Phys. Chem.* **105**, 3328 (2001). Electron-Spin Magnetic Moment (g Factor) of $X^2\Sigma^+$ Diatomic Radicals $MX^{(\pm)}$ with Nine Valence Electrons ($M = \text{Be, B, Mg, Al}$; $X = \text{N, O, F, P, S, Cl}$). An ab Initio Study.
- [49] L. B. Knight, Jr., T. J. Kirk, J. Herlong, J. G. Kaup, E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **107(18)**, 7011 (1997). Electron spin resonance matrix isolation studies of $^{27}\text{Al}^{16,17}\text{O}$, $^{69,71}\text{Ga}^{16,17}\text{O}$ and $^{115}\text{In}^{16,17}\text{O}$: Observed hyperfine interactions compared with *ab initio* theoretical results.
- [50] L. B. Knight, Jr., W. Weltner, Jr., *J. Chem. Phys.* **55(10)**, 5066 (1971). ESR and Optical Spectroscopy of the AlO Molecule at 4°K; Observation of an Al Complex and Its Interaction with Krypton.
- [51] D. M. Neumark, K. R. Lykke, T. Andersen, W. C. Lineberger, *Phys. Rev. A* **32**, 1890 (1985). Laser photodetachment measurement of the electron affinity of atomic oxygen.
- [52] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, 1995.
- [53] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels - Volume I*, Circular of the National Bureau of Standards, 1949.

Danksagung

Diese Arbeit entstand am Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie der Universität Düsseldorf unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Christel M. Marian. Bedanken möchte ich mich bei ihr nicht nur für die Anregungen und die Unterstützung, die sie mir gegeben hat, sondern auch für all diejenigen Dinge, die über die Arbeit an dem Thema selbst hinausgehen.

Mein Dank gilt weiterhin Jörg Tatchen, der sich sehr viel Zeit für meine Probleme und Fragen genommen hat und dessen Beitrag nicht zuletzt auch in der Endphase nicht zu unterschätzen ist.

Dank auch an Martin Kleinschmidt, dessen programmtechnisches Können erst diese Arbeit ermöglicht hat und der mich oftmals in seiner Schnelligkeit der Umsetzung von Programmanforderungen beeindruckte.

Silke Reinhardt möchte ich für Ihre Hilfestellung sowie die Einführung in verschiedene Programme danken, die mir die Hemmungen im ersten Kontakt genommen hat. Nicht zuletzt stellte außerdem die mittägliche Frauenrunde eine sympathische Unterbrechung von manches Mal frustrierenden Tätigkeiten dar und ließ mich wieder gutgelaunt an meinen Schreibtisch zurückkehren.

Denjenigen Personen, die mich nicht nur während dieser Arbeit unterstützt haben, ganz besonderen Dank - insbesondere dem "Zoo".