

Drehimpulskopplungen in CH/CD und PbH

Eine Studie mit
Allelektronen-
ab-initio-Methoden

Diplomarbeit

von
Martin Kleinschmidt

aus
Kiel

Bonn, Februar 1999

Drehimpulskopplungen
in CH/CD und PbH
Eine Studie mit
Allelektronen-
ab-initio-Methoden

von

Martin Kleinschmidt

Diplomarbeit in Chemie

angefertigt am

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Februar 1999

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

Bonn, den 11.02.1999

Referentin: Frau Priv.-Doz. Dr. Christel M. Marian
Korreferentin: Frau Prof. Dr. Sigrid D. Peyerimhoff

hier koennte eine Widmung stehen...

Inhaltsverzeichnis

Einleitung und Motivation	1
1 Theoretische Grundlagen	3
1.1 Nichtrelativistische Quantenchemie	3
1.1.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung	3
1.1.2 Weitere Näherungen: das Hartree-Fock-Verfahren	4
1.1.3 Korrelationsenergie und CI	6
1.1.4 MCSCF und CASSCF	8
1.1.5 Störungstheorie	9
1.2 Relativistische Effekte	11
1.2.1 Einführung	11
1.2.2 Grundlagen	11
1.2.3 Die Diracgleichung	12
1.2.4 Spin-Bahn-Operatoren	14
1.2.5 Die <i>mean-field</i> -Näherung	15
1.3 Symmetrie und Gruppentheorie	16
1.4 Drehimpulse	17
1.4.1 Einführung	17
1.4.2 Nomenklatur	18
1.4.3 Hundse Kopplungsfälle	18
1.4.4 Spin-Bahn-Kopplung aus dem Blickwinkel der Drehimpulse	20
1.4.5 Rotationskopplungen und Λ -Doubling	21
2 Anwendungen I: CH	23
2.1 Vorüberlegungen	23
2.2 Basis	26
2.3 Spinfreie Betrachtung	28
2.3.1 CASSCF-Rechnungen	28
2.3.2 CI-Rechnungen	31

2.4	Drehimpulskopplungen	33
2.4.1	Spin-Bahn-Kopplung	33
2.4.2	Schwingungsspektrum und Rotationskopplungen für CH und CD	35
3	Anwendungen II: PbH	43
3.1	Basis	43
3.2	Testrechnungen am Pb^+ Kation	47
3.3	Rechnungen am PbH	52
3.3.1	CASSCF-Rechnungen	53
3.3.2	Rechnungen mit fünf aktiven Elektronen	54
3.3.3	Korrelation der 5p-Elektronen	59
3.3.4	Korrelation der 5d-Elektronen	61
	Zusammenfassung	67
	A Ergänzungen	69
	B Rotationsniveaus	71
	Tabellenverzeichnis	78
	Abbildungsverzeichnis	79
	Literaturverzeichnis	84
	Danksagung	85

Einleitung und Motivation

Die vorliegende Arbeit behandelt zwei zweiatomige Moleküle: die Radikale CH und PbH, bei denen das leichteste bzw. schwerste bekannte Element der vierten Hauptgruppe mit einem Wasserstoffatom verbunden ist.

Die Zahl der Valenzelektronen und damit die Zugehörigkeit zur gleichen Gruppe des Periodensystems hat einen großen Einfluß sowohl auf das experimentell beobachtbare chemische Verhalten, als auch auf wesentliche Teile der theoretischen Beschreibung. Sie sind die Überlegungen zu den molekularen Zuständen für beide Moleküle identisch.

Das CH-Radikal tritt verbreitet in der Astronomie (Sonne, Kometen, interstellarer Raum), sowie in Verbrennungsprozessen auf. Es ist sowohl theoretisch als auch experimentell gut untersucht, der experimentelle Nachweis datiert aus dem Jahr 1918[1].

Das rovibronische Spektrum des CD im $X^2\Pi$ - Grundzustand wurde vor kurzem im Rahmen des SFB 334 „Wechselwirkungen in Molekülen“ in der Arbeitsgruppe von Prof. Urban mittels Infrarot-Laserspektroskopie mit hoher Genauigkeit vermessen[2], und analoge Messungen am ersten angeregten Zustand $4\Sigma^-$ des CH sind bereits geplant[3]. Da alle Rechnungen zunächst in Born-Oppenheimer-Näherung erfolgen, ist der aufwendigste Teil, die Bestimmung der elektronischen Struktur, unabhängig von den Kernmassen, also für das Hydrid und Deuterid gleich. Erst bei der Bestimmung dynamischer Eigenschaften, wie Vibrations- und Rotationskopplungen, muß hier unterschieden werden. Ziel der Behandlung des CH/CD ist eine Vorhersage rovibronischer Eigenschaften des $4\Sigma^-$ -Zustands.

Bei der theoretischen Beschreibung des Bleimonohydrids, PbH, treten aufgrund der hohen Kernladung ($Z=82$) relativistische Effekte in den Vordergrund, die im CH noch vernachlässigt oder im Nachhinein als Störung berücksichtigt werden konnten. Die Stärke dieser Effekte wächst mit der vierten Potenz der Kernladungszahl, so daß sie im Blei die Größenordnung der elektronischen Aufspaltungen erreichen. So liegt das Hauptaugenmerk bei der Betrachtung des PbH auf der Beschreibung der elektronischen Molekülspektren unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Aufspaltung der spinfreien Zustände in $\frac{1}{2}$ -, $\frac{3}{2}$ - bzw. $\frac{5}{2}$ - Komponenten, also dem Übergang vom Hundschens Kopplungsbild (a) nach (c).

Sowohl experimentelle als auch theoretische Untersuchungen des PbH sind weitaus weniger zahlreich als beim leichten Homologen CH, was sich zum einen durch den recht hohen Aufwand der Rechnungen und zum anderen durch das wegen geringer Praxisnähe schwache Interesse der Experimentatoren erklärt. Aus älteren Messungen wurde ein Schätzwert für die Spin-Bahn-Aufspaltung von $\approx 8000\text{cm}^{-1}$ abgeleitet[4]. Dieser Wert konnte bisher von keiner theoretischen Arbeit nachvollzogen werden. Da alle bisherigen Rechnungen mit effektiven Core-Potentialen arbeiten, soll in einer Allelektronen-Rechnung geprüft werden, ob die bestehenden Zweifel[5] an diesem Schätzwert angebracht sind. Im Hinblick auf erste Anwendungen des neu entwickelten zweikomponentigen GASCI- Programms[6] sind aktuelle Vergleichsrechnungen mit herkömmlichen Methoden wünschenswert.

Kapitel 1

Theoretische Grundlagen

1.1 Nichtrelativistische Quantenchemie

Die überwältigende Mehrheit nichtrelativistischer quantenchemischer Verfahren stützt sich auf die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$H\Psi = E\Psi, \quad (1.1)$$

in der der Zustand eines Vielteilchensystems als Eigenvektor Ψ des Energieoperators H bei zugehörigem Energieeigenwert E ermittelt wird. Die Wellenfunktion Ψ beschreibt dabei den Zustand innerhalb der gegebenen Näherungen vollständig. $|\Psi|^2$ wird als Wahrscheinlichkeitsdichte interpretiert. Erwartungswerte zu Observablen werden erhalten als Erwartungswert des korrespondierenden Operators:

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{O} \Psi d\tau, \quad (1.2)$$

hier für normierte Wellenfunktionen. Die wichtigsten Schritte und Verfahren zur Lösung der Schrödingergleichung im nichtrelativistischen Fall sollen im folgenden skizziert werden.

1.1.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Da die zeitunabhängige Schrödingergleichung nur für Zweiteilchensysteme (z.B. das Wasserstoffatom) geschlossen lösbar ist, müssen eine ganze Reihe an Näherungen eingeführt werden. Der erste Schritt hierbei ist die Born-Oppenheimer-Näherung [7]. Sie fußt auf der großen Massendifferenz zwischen Elektronen und Atomkernen — das Verhältnis ihrer Massen zueinander liegt in der Größenordnung 10^{-3} bis 10^{-5} . So kann man die physikalisch sinnvolle Annahme machen, daß die Bewegung der Kerne gegenüber einem laborfesten Koordinatensystem sehr viel langsamer ist, als die der Elektronen,

letztere somit der Bewegung der Kerne instantan folgen. Kern- und Elektronenbewegung lassen sich so entkoppeln [8]. Man gibt feste Geometrien für die Kernanordnung vor und betrachtet die Elektronen im so erzeugten elektrischen Feld. Löst man die elektronische Schrödingergleichung für jede dieser Geometrien, so erhält man die Energie des Gesamtsystems als Funktion der Kerngeometrie — als Potentialkurve bzw. Potentialhyperfläche, in deren Minima sich die stabilen Moleküle finden. In der Potentialfläche kann dann die Kernwellenfunktion bestimmt werden.

Diese Näherung stößt an ihre Grenzen, sobald die Kerne sich schnell bewegen, beispielsweise bei schneller Rotation oder hoch angeregten Schwingungen des Moleküls.

1.1.2 Weitere Näherungen: das Hartree-Fock-Verfahren

Die Born-Oppenheimer-Näherung bringt zwar eine wesentliche Vereinfachung der Problematik, erweitert den Kreis analytisch lösbarer Systeme jedoch lediglich um das H_2^+ -Kation. Sobald mehr als ein Elektron zu betrachten ist, muß die Elektron-Elektron-Wechselwirkung berücksichtigt werden. Diese führt einerseits zu einer Verkomplizierung der mathematischen Struktur, die eine Lösung ohne weitere Näherungen unmöglich macht, andererseits kann sie nicht mit einer vergleichbaren Näherung „ausgeschaltet“ werden. Ein Elektron festzuhalten und das andere sich im erhaltenen Feld bewegen zu lassen, ist keine sinnvolle Annahme, da die Elektronen aufgrund der starken Wechselwirkung und geringen Masse sofort auf die Position der jeweils anderen reagieren.

Der wohl wichtigste Schritt im weiteren Vorgehen liegt in der Kenntnis des Variationsprinzips [9]. Es besagt, daß für jede beliebige als Wellenfunktion in die Schrödingergleichung eingesetzte Testfunktion die erhaltene Energie höher ist als die Energie der exakten Lösung der Gleichung. Dadurch hat man ein Kriterium für die Güte der aktuellen Testfunktion und kann diese systematisch verändern, bis man die niedrigst mögliche Energie, also die der exakten Lösung am nächsten kommende gefunden hat. Man kann dann weiter annehmen, daß die so gefundene Testfunktion auch der exakten Wellenfunktion am nächsten kommt, muß aber bedenken, daß sie ja nur nach dem Kriterium einer bestmöglichen Näherung der Energie gesucht wurde und andere Eigenschaften eventuell nicht optimal beschreiben kann.

Betrachtet man für einen Moment wiederum nur ein Elektron, so stellt man fest, daß es noch nicht vollständig beschrieben ist: Der Spin als experimentell zum Beispiel im Stern-Gerlach-Versuch [10, 11] beobachtbare Eigenschaft der Elektronen, fehlt in der bisherigen Theorie vollständig, denn der Hamiltonoperator „weiß“ nichts vom Spin. In der nichtrelativistischen Theorie muß der Spin also postuliert werden. Da der Hamiltonoperator nicht auf die Spinfunktionen wirkt, reicht es hier aus, $\alpha(\omega)$ und $\beta(\omega)$ als Funktionen für *spin-up* bzw. *spin-down* anzusetzen (ohne diese näher zu spezifizieren)

und sie als orthonormiert anzunehmen [12]. Aus einem noch näher zu bestimmenden Ortsteil $\psi(r)$ und einer Spinfunktion setzt man nun eine Wellenfunktion für ein einzelnes Elektron zusammen und nennt diese Spinorbital:

$$\chi(x) = \begin{cases} \psi(r)\alpha(\omega) \\ \psi(r)\beta(\omega) \end{cases}$$

Spinorbitale beschreiben einzelne Elektronen vollständig und der nächstliegende Weg zur Konstruktion einer Testfunktion für mehrere Elektronen ist, diese einfach als Produkt von Spinorbitalen anzusetzen. Das so erhaltene Hartree-Produkt genügt jedoch nicht dem Pauliprinzip, welches in einer Formulierung besagt, daß die Gesamtwellenfunktion bezüglich der Vertauschung aller (also Raum- und Spin-) Koordinaten zweier Elektronen (allgemein: zweier Fermionen) antisymmetrisch sein muß [13].

Setzt man nun die Testfunktion als Linearkombination von Hartree-Produkten an, so lassen sich leicht dem Antisymmetrieprinzip genügende Funktionen finden. Die übliche Wahl dieser Linearkombination ist die Slaterdeterminante [14], die die Antisymmetrie bereits in ihrer mathematischen Struktur trägt. Sind ungepaarte Elektronen im System vorhanden, so genügt eine einzelne Slaterdeterminante nicht mehr. Vielmehr müssen dann i.a. mehrere Slaterdeterminanten mit unterschiedlichen Permutationen der Spinfunktionen kombiniert werden [15]. Eine solche symmetrieadaptierte Funktion wird gemeinhin mit SAF abgekürzt.

Das letzte fehlende Glied zur Konstruktion der Testfunktion ist die Frage, wie der Orts- teil der Einteilchenfunktionen beschaffen sein soll. Hier sei nur die Vorgehensweise für Atome erläutert, eine Besprechung für Moleküle wird am Beispiel des CH vorgenommen (Abschnitt 2.1). Für Atome mit mehr als einem Elektron nimmt man an, daß sich die Elektronen auch hier durch Funktionen beschreiben lassen, die den bekannten exakten Lösungen des Wasserstoffatoms ähnlich sind und entwickelt sie in eine K -dimensionale Basis wasserstoffähnlicher Orbitale:

$$\psi_i(r) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_{\mu}(r) \quad (1.3)$$

Als Wahl für die ϕ_{μ} haben sich die Gaußfunktionen

$$\phi(r) = N e^{-\alpha r^2}$$

durchgesetzt. Die Verwendung der Slaterfunktionen

$$\phi(r) = N e^{-\zeta r}$$

ist zwar eigentlich naheliegender, denn sie haben das gleiche exponentielle Verhalten wie die exakten Lösungen des Wasserstoffatoms und auch der sogenannte *cusp* am

Kern wird durch die Gaußfunktionen nicht richtig beschrieben. In konkreten Rechnungen werden letztere jedoch bevorzugt, da sie zu sehr einfachen Integralauswertungen und somit schnellen Rechenverfahren führen. Dies rechtfertigt die im Vergleich zu Slaterfunktionen deutlich größeren Basissätze.¹

Nach der Festlegung auf eine Größe des Basissatzes bleiben im gegenwärtigen Stand der Näherungen also noch die Exponenten α der Basisfunktionen, sowie die Koeffizienten $C_{\mu i}$ in der Linearkombination (1.3) zu bestimmen.

Das Hartree-Fock-Self-Consistent-Field-Verfahren (SCF) [17, 18] wird angewendet, um die $C_{\mu i}$ zu ermitteln. Hier wird die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, die für die komplizierte mathematische Struktur der Schrödingergleichung hauptsächlich verantwortlich ist, auf ein effektives Einelektronenproblem reduziert. Jeweils ein Elektron wird herausgegriffen und aus allen anderen ein gemittelttes Feld gebildet. Mit diesem zentral-symmetrischen Potential, das nicht mehr von den Positionen der einzelnen Elektronen abhängt, wird nun die Coulombwechselwirkung der Elektronen angenähert. Natürlich müßten dafür die exakten Orbitale aller anderen Elektronen bekannt sein. Da dies nicht der Fall ist, gelangt man zu einem iterativen Verfahren: Ausgehend von einem *initial guess* für die Ortsfunktionen, beispielsweise einer Einheitsmatrix, also $C_{\mu i} = \delta_{\mu i}$, bestimmt man das gemittelte Potential, optimiert die Funktionen in diesem Feld und erhält so neue Näherungen für die $C_{\mu i}$, mit denen man wieder am Anfang des Verfahrens einsteigt und ein neues genähertes Potential bildet. Diese Prozedur wird wiederholt, bis keine Änderung mehr auftritt (genauer: bis die Änderungen einen gegebenen Schwellwert unterschreiten), also bis zur Selbstkonsistenz des Feldes [12].

Für die Ermittlung optimaler Exponenten gibt es kein solch geschlossenes Verfahren. Man kann sie beispielsweise so ansetzen, daß mehrere Gaußfunktionen eine Slaterfunktion nachbilden und anschließend durch systematische Variation diejenigen Exponenten suchen, die zur geringsten Energie führen. Dabei muß für jeden Satz Exponenten eine eigene SCF-Rechnung gemacht werden.

1.1.3 Korrelationsenergie und CI

Die so erhaltene Wellenfunktion ist zwar im allgemeinen bereits eine recht gute Näherung, aber das Verfahren hat auch einige deutliche Schwächen. Zum einen ist es eine willkürliche Annahme, daß das System durch genau diese eine Möglichkeit der Konstruktion einer Gesamtwellenfunktion — als antisymmetrisiertes Produkt der Basisfunktionen — korrekt beschreibbar ist. Vieles der Flexibilität, die die Basis bietet, ist hier verloren gegangen. Andererseits ist die im Hartree-Fock-Verfahren gemachte Annahme eines effektiven Einteilchenproblems natürlich eine grobe Vereinfachung. Man

¹Eine ausführlich Diskussion der beiden Typen von Basisfunktionen findet sich in [16].

kann zeigen, daß die Bewegung zweier Elektronen gleichen Spins bereits durch den Ansatz eines antisymmetrisierten Produkts gekoppelt (korreliert) ist [12]. Elektronen mit unterschiedlichem Spin können sich jedoch beliebig nahe kommen, ihre Bewegung ist unkorreliert, da sie in der Hartree-Fock-Näherung nur die gemittelte Position des anderen Elektrons wahrnehmen. Die Differenz zwischen der in einer Hartree-Fock Rechnung mit unendlichem Basissatz (Hartree-Fock-Limit) erhaltenen Energie und der exakten Energie in Born-Oppenheimer-Näherung definiert man als Korrelationsenergie. Diese ist lediglich ein Artefakt der Näherungen und hat keinerlei physikalische Realität.

Eine Methode, die der Elektronenkorrelation Rechnung trägt, indem sie die in der Basis vorhandene Information vollständig nutzt, ist das Konfigurationswechselwirkungs- (*Configuration Interaction*, CI) Verfahren. Aus dem in der Hartree-Fock-Rechnung erhaltenen Satz von Orbitalen werden alle möglichen (korrekt antisymmetrisierten) Slaterdeterminanten, also Verteilungen der Elektronen auf diese Orbitale, gebildet und dann in einer Linearkombination wiederum so verarbeitet, daß die minimale Energie erhalten wird.

Wie bereits angedeutet, ist diese Methode innerhalb der gegebenen Basis exakt, dies wird jedoch durch eine immense Erhöhung des Rechenaufwands erkauft, da die Zahl möglicher Determinanten schnell extrem groß wird. Sie beträgt bei K Orbitalen ($2K$ Spinorbitalen) und N Elektronen $\binom{2K}{N}$. In der letzten Endes erhaltenen CI-Entwicklung finden sich viele davon jedoch mit sehr geringem Gewicht wieder, und es gibt Möglichkeiten, die Anzahl der zu berücksichtigenden Konfigurationen von vornherein auf sinnvolle Art einzuschränken. Zunächst können die Konfigurationen geordnet werden, indem man angibt, wie sie sich von einer Referenzkonfiguration unterscheiden und sie als Einfach-, Zweifach- etc. Anregungen klassifiziert. Konfigurationen, die sich um mehr als zwei Spinorbitale von der Referenzkonfiguration unterscheiden, haben keinen direkten Einfluß auf diese, da die Matrixelemente des Hamiltonoperators zwischen ihnen Null sind. Nach dem Brillouin-Theorem gibt es auch keinen Einfluß der Einfachanregungen auf die Referenzkonfiguration [12].² So bleiben zunächst nur die Zweifachanregungen übrig, jedoch können natürlich alle vernachlässigten Anregungen indirekten Einfluß haben, indem sie mit den Zweifachanregungen koppeln, sich also bezüglich dieser wiederum wie Zweifachanregungen verhalten.³ Gebräuchlich ist, die CI-Entwicklung bei einem bestimmten Anregungsniveau abzubrechen, meist bei den Zweifachanregungen, was zum singles-doubles-CI (SDCI) führt.

²Dies gilt jedoch nur für den nichtrelativistischen Fall. Zur Spin-Bahn-Kopplung leisten die Einfachanregungen, insbesondere in schweren Atomen, den Hauptbeitrag.

³In diesem Zusammenhang verliert der Begriff der Anregung seine physikalische Bedeutung: Eine Zweifachanregung muß sich um zwei Spinorbitale von einer Referenz unterscheiden, kann aber höhere, gleiche oder niedrigere Energie haben.

Weiter kann man versuchen, den Einfluß der wichtigsten höheren Anregungen mit zu berücksichtigen, indem man die Anregungen nicht nur einer Referenzkonfiguration gegenüber bildet. Die in der abschließenden CI-Entwicklung wichtigsten Konfigurationen nimmt man in den Referenzraum mit auf und auch alle Ein- und Zweifachanregungen bezüglich dieser werden in der CI-Rechnung berücksichtigt. So gelangt man zu einem Multikonfigurationsansatz, der zwar einen großen Teil der beim Abbruch der CI-Entwicklung vernachlässigten Wechselwirkungen abdeckt, jedoch die Zahl der Konfigurationen und damit den Rechenaufwand wiederum drastisch ansteigen läßt.

Um den Aufwand wiederum zu verringern, wurde bereits vor etwa 25 Jahren in Bonn ein Verfahren [19, 20, 21] entwickelt: Zunächst werden alle einfach und doppelt angeregten Determinanten bezüglich eines Satzes von Referenzkonfigurationen gebildet und vor der eigentlichen CI-Rechnung störungstheoretisch (siehe Abschnitt 1.1.5) abgeschätzt, welchen Einfluß jede davon auf die Gesamtenergie haben wird. Nur diejenigen werden in die Rechnung aufgenommen, deren so abgeschätzter Beitrag einen (variablen) Schwellwert überschreitet. Eine anschließende Extrapolation der Energie liefert im allgemeinen gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen eines vollen Singles-Doubles-CI. Um *size-consistency*, also vergleichbare Resultate bei unterschiedlich großen Problemstellungen, zu gewährleisten, wird noch mittels Davidson-Korrektur [22] auf Full-CI extrapoliert. Dieses selektierende Multireference Double Excitation Configuration Interaction Programm (im folgenden MRD-CI) kommt auch in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz. Einige Nachteile des Selektionsverfahrens treten bei den Rechnungen am Bleihydrid in Erscheinung und werden dort diskutiert (Abschnitt 3.3.4).

1.1.4 MCSCF und CASSCF

In Fällen, wo Zustände nahe entartet⁴ sind, beispielsweise bei der Dissoziation in offenschalige Produkte, ist es nicht möglich, das System durch nur eine Slaterdeterminante korrekt zu beschreiben. HF-SCF-Rechnungen führen dann zu Dissoziationsprodukten wie A^+ und B^- statt zu A und B . Dieses Versagen des Hartree-Fock-Ansatzes kann man korrigieren, indem man sozusagen einen minimalen CI-Ansatz macht: Man nimmt eine Anzahl an Konfigurationen, von denen man annimmt, daß sie wichtig für die Beschreibung des Systems sind, und setzt die Wellenfunktion als Linearkombination dieser an. In einem dem SCF ähnlichen Verfahren hat man also nun zusätzliche Freiheitsgrade — nicht nur die Orbitalkoeffizienten sondern auch die Gewichte der einzelnen Slaterdeterminanten können variiert werden.

Dieses Multi-Konfigurations-SCF-Verfahren (MCSCF) [23] überwindet nicht nur die ge-

⁴Energiegleiche Zustände nennt man entartet; als nahe entartet bezeichnet man Zustände mit nahezu gleicher Energie.

nannte Beschränkung der Hartree-Fock-Näherung, sondern schließt auch bereits einen Teil der Korrelationsenergie ein. Diesen Teil der Korrelationsenergie, der durch Wechselwirkung mit nahe entarteten Zuständen beschrieben wird, nennt man statische Korrelation, den Rest dynamische Korrelation. Eine physikalische Rechtfertigung für diese Unterteilung gibt es jedoch ebensowenig wie eine scharfe Grenze.

Eine Variante des MCSCF ist das Complete-Active-Space-SCF (CASSCF) [24]. Hier wird der Orbitalraum unterteilt in

- inaktive Orbitale, die vollständig besetzt werden; meist die core-Orbitale
- aktive Orbitale; meist die Valenzorbitale
- virtuelle Orbitale mit Besetzungszahl Null

Innerhalb der aktiven Orbitale wird eine Full-CI-Entwicklung gemacht, so daß man im Endeffekt ein MCSCF mit einer recht großen Anzahl an Konfigurationen erhält. Der aktive Raum ist dadurch, daß das Full-CI schnell sehr groß wird, beschränkt auf etwa 12 aktive Orbitale.

Ein großer Vorteil von MCSCF und CASSCF ist, daß sie mit relativ wenig Aufwand eine deutlich bessere Näherung der Wellenfunktion ergeben, so daß in einer folgenden CI-Rechnung die Zumischung weiterer Konfigurationen weit weniger wichtig ist. Eine deutlich geringere Anzahl an Konfigurationen, die über einem gegebenen Selektionschwellwert liegen und somit ein weitaus geringerer Rechenaufwand sind die Folge.

1.1.5 Störungstheorie

Die Störungstheorie ist neben der Variationstheorie ein weiterer Ansatz, Näherungslösungen für das durch die Schrödingergleichung gegebene Eigenwertproblem zu finden. Sie beruht auf der Annahme, daß der exakte Hamiltonoperator H nur geringfügig von einem Operator H_0 abweicht, dessen Lösungen $\Psi_i^{(0)}$ bekannt sind [25]. So kann man $H = H_0 + H'$ ansetzen und H' als kleine Störung des genäherten, „ungestörten“ Hamiltonoperators H_0 auffassen. In der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie nutzt man nun aus, daß die Lösungen zu H_0 einen vollständigen orthonormalen Satz bilden, in den man die Lösungen zu H entwickeln kann. Neben allen Lösungen von

$$H_0 |\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(0)}\rangle$$

werden dazu die Matrixelemente der Lösungsfunktionen $\Psi_i^{(0)}$ mit dem Störoperator H' benötigt. Die ersten Glieder in der Entwicklung der Energie lauten dann:

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

mit

$$\begin{aligned}
 E_i^{(1)} &= \langle \Psi_i^{(0)} | H' | \Psi_i^{(0)} \rangle \\
 E_i^{(2)} &= \sum_{k \neq i} \frac{|\langle \Psi_i^{(0)} | H' | \Psi_k^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} .
 \end{aligned} \tag{1.4}$$

Die Korrektur erster Ordnung zur Wellenfunktion erhält man nach

$$\Psi_i^{(1)} = \sum_{k \neq i} \frac{\langle \Psi_k^{(0)} | H' | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} | \Psi_k^{(0)} \rangle . \tag{1.5}$$

Denkbar ist zwar, die gesamte Elektron-Elektron-Wechselwirkung störungstheoretisch zu behandeln; hier ist aber die Voraussetzung einer guten Näherung durch H_0 nicht gegeben. Daher liegt störungstheoretischen Rechnungen immer mindestens eine SCF-Rechnung zugrunde.

Eine vollständige störungstheoretische Rechnung unter Einschluß aller Ordnungen und aller (in der gegebenen Basis bildbarer) Zustände würde die gleichen exakten Ergebnisse liefern, wie das Full-CI. In der praktischen Anwendung ist dies jedoch nicht möglich.

1.2 Relativistische Effekte

1.2.1 Einführung

Viele beobachtbare Phänomene sind in der nichtrelativistischen Theorie nicht oder nur unzureichend erklärbar. Wie bereits erwähnt, muß eine elementare Eigenschaft der Teilchen, der Spin, durch ein Postulat eingeführt werden [15]. Alle mit dem Spin in Zusammenhang stehenden Phänomene, wie die gerade in schweren Atomen so wichtige Spin-Bahn-Kopplung, müssen bei einer spinfreien Rechnung im Nachhinein berücksichtigt werden. Auch zeigt sich, daß die in nichtrelativistischer Theorie berechneten Eigenschaften von Molekülen beim Vorhandensein schwererer Atomkerne immer schlechter mit experimentellen Daten übereinstimmen.

1.2.2 Grundlagen — die spezielle Relativitätstheorie

Anfang dieses Jahrhunderts ersann A. Einstein die Relativitätstheorie. Da hier oft von relativistischen Effekten die Rede sein wird, sollen einige wichtige Aussagen der speziellen Relativitätstheorie kurz dargelegt werden. Die allgemeine Relativitätstheorie ist im wesentlichen eine relativistische Theorie der Gravitation [26].

Die spezielle Relativitätstheorie geht von zwei Postulaten aus [27]:

1. Das Relativitätsprinzip: es gibt kein Mittel, absolute Geschwindigkeiten zu messen.
2. Die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ist konstant und unabhängig von der Bewegung der Lichtquelle

Diese Annahmen führen zu Korrekturen an physikalischen Größen wie Masse und Zeit, die in der klassischen Theorie konstant sind, deren Meßwerte nun aber vom Bezugssystem abhängen, z.B.

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (1.6)$$

Die Masse m eines Teilchens weicht mit zunehmender Geschwindigkeit immer mehr von der „Ruhemasse“ m_0 ab, wird schließlich unendlich, so daß nur masselose Teilchen Lichtgeschwindigkeit erreichen können. Eine Reihenentwicklung der Masse führt zum relativistischen Energiesatz für freie Teilchen

$$E = \sqrt{m_0^2 c^4 + c^2 \vec{p}^2}, \quad (1.7)$$

aus dem für ruhende Teilchen die berühmte Äquivalenz von Masse und Energie $E = mc^2$ folgt [28]. Mit Hilfe der Lorentz-Transformation (hier nur für eine Dimension)

$$x = \frac{x' + vt'}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad t = \frac{\frac{vx'}{c^2} + t'}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (1.8)$$

gelingt der Übergang zwischen verschiedenen Bezugssystemen. Physikalische Gesetze müssen nun kovariant gegenüber Lorentz-Transformationen sein, ihre Gültigkeit also unabhängig vom Bezugssystem behalten [26].

Hier findet sich nun auch der Grund für das Versagen der Schrödingergleichung. Selbst die bisher unerwähnt gebliebene zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H\Psi \quad (1.9)$$

erfüllt die Anforderungen der speziellen Relativitätstheorie nicht, da sie eine Differentialgleichung zweiter Ordnung in den Raum-, aber nur erster Ordnung in den Zeitkoordinaten und somit nicht Lorentz-kovariant ist. Für eine systematische Verbesserung ist also ein vollständig anderer theoretischer Ansatz nötig.

1.2.3 Die Diracgleichung

Fundamental für die relativistische Quantenmechanik ist die Diracgleichung [29, 30], die Lorentz-kovariant ist und daher im Einklang mit der speziellen Relativitätstheorie steht. Hier entspringt der Spin auf natürliche Weise der Theorie, muß also nicht postuliert werden und spinabhängige Eigenschaften sind in entsprechenden Rechnungen bereits enthalten. Die Diracgleichung ist aus den Postulaten der Quantentheorie motiviert, muß jedoch selbst als Postulat akzeptiert werden.⁵ Sie ist eine relativistische Wellengleichung für Fermionen, also nicht auf Elektronen beschränkt. Die Lösungen sind vierkomponentige Vektoren, deren einzelne Komponenten Funktionen eines Vierervektors sind, also der Zeit- sowie der drei Raumkoordinaten. Die Energie der Lösungen kann positiv und negativ sein, wobei die Differenz dazwischen größer als $2mc^2$ ist. Zustände positiver Energie ordnet man den Elektronen zu, Zustände negativer Energie den Positronen, also den entsprechenden Antiteilchen, was die Differenz von $2mc^2$ auffängt [31]. Die negativen Lösungen führen auch dazu, daß Variationsrechnungen vorerst nicht möglich sind, denn die Suche nach der niedrigsten Energie würde nach $-\infty$ führen, unendlich hoch angeregten positronischen Zuständen.

⁵Eine ausführlichere Herleitung der Diracgleichung, sowie eine Diskussion zugrunde liegender Postulate und Näherungen findet sich in [6].

Die vier Komponenten des Lösungsvektors zerfallen in sogenannte große (Ψ^L) und kleine (Ψ^S) Komponenten, die im Verhältnis $\frac{v}{c}$ stehen. Nach Einführung externer Felder lautet die Diracgleichung im Feld eingefrorener Atomkerne (Born-Oppenheimer-Näherung) in Matrixdarstellung [6]:

$$\begin{pmatrix} E + V - mc^2 & c(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \\ c(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) & E + V + mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi^L \\ \Psi^S \end{pmatrix} = 0 \quad (1.10)$$

$\vec{\sigma}$ bezeichnet dabei die kanonischen Spin-Pauli-Matrizen [32] in kartesischen Koordinaten: drei 2×2 Matrizen, die zu einem Vektor zusammengefasst werden.

Die Diracgleichung ist nun zunächst nur für ein Elektron gültig. Die Erweiterung auf mehrere Elektronen erfordert die Einführung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Auch hier ist die klassische Annahme einer reinen Coulombwechselwirkung aus relativistischer Sicht nicht mehr haltbar, da die Beschränkung der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wechselwirkung auf die Lichtgeschwindigkeit zu sogenannten Retardierungstermen führt. Berücksichtigt man dies, so erhält man eine Reihenentwicklung für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, deren erstes und wichtigstes Glied die klassische Coulombwechselwirkung ist. Der nächste Term ist der Breitterm, der vor allem in hochgenauen Atomrechnungen mitberücksichtigt wird. Weitere Terme werden vernachlässigt. Mit diesem Ansatz für Mehrelektronensysteme und nach einer Transformation, die die kleinen Komponenten eliminiert, erhält man den Breit-Pauli-Hamiltonoperator. Er enthält neben zusätzlichen Termen den vollständigen nichtrelativistischen Hamiltonoperator. Die Schrödingergleichung ergibt sich so als nichtrelativistischer Grenzfall der Diracgleichung.

Die wichtigsten zusätzlichen Terme sind im einzelnen:

- eine relativistische Korrektur zur kinetischen Energie (*mass-velocity*-Term)
- ein sogenannter Darwinterm
- eine Reihe Spin-Bahn-Terme
- ein Fermi-Kontakt-Term, der Wechselwirkungen mit dem Kernspin beschreibt
- ein Bahn-Bahn-Wechselwirkungsterm

Die letzten beiden werden hier vernachlässigt.

1.2.4 Spin-Bahn-Operatoren

Betrachtet man lediglich die Spin-Bahn-Terme, so erhält man einen reinen Spin-Bahn-Hamiltonoperator [33]:

$$H_{SO}^{BP} = \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c^2} \left\{ \sum_i \left(-\vec{\nabla}_i \left(\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \right) \times \vec{p}_i \right) \cdot \vec{\sigma}_i \right. \quad (1.11)$$

$$+ \sum_i \sum_{j \neq i} \left(\vec{\nabla}_i \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \times \vec{p}_i \right) \cdot \vec{\sigma}_i \quad (1.12)$$

$$\left. + 2 \sum_i \sum_{j \neq i} \left(\vec{\nabla}_j \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \times \vec{p}_j \right) \cdot \vec{\sigma}_i \right\} \quad (1.13)$$

Dabei stellt (1.11) die Wechselwirkung des Spins eines Elektrons mit dem durch den eigenen Bahndrehimpuls im Feld der Kerne verursachten Magnetfeld dar, also einen Eielektronenterm. Die anderen beiden sind Zweielektronenterme, (1.12) die Wechselwirkung des Spins mit dem durch den eigenen Bahndrehimpuls im Feld der anderen Elektronen verursachten Magnetfeld und (1.13) die Wechselwirkung des Spins mit dem durch den Drehimpuls der anderen Elektronen hervorgerufenen Magnetfeld.

Dieser Spin-Bahn-Hamiltonoperator kann nun als Korrektur zum nichtrelativistischen Hamiltonoperator aufgefaßt und in einer störungstheoretischen Behandlung berücksichtigt werden. Wird die Spin-Bahn-Kopplung jedoch durch die Beteiligung sehr schwerer Atome groß, so sind die Voraussetzungen für die Störungstheorie nicht mehr gegeben. Für Variationsrechnungen ist H_{SO}^{BP} aber nicht geeignet, da er nicht nach unten beschränkt ist — er läßt noch Elektron-Positron-Paarbildungsprozesse zu. Mittels einer Douglas-Kroll-Transformation gelangt man zum zweikomponentigen *no-pair*-Spin-Bahn Operator H_{SO}^+ , in dem diese Prozesse nicht mehr auftreten können [33]:

$$H_{SO}^+ = e^2 \hbar^2 \left\{ \sum_i \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \frac{A_i}{E_i + mc^2} \vec{\sigma}_i \left(\frac{\vec{r}_{i\alpha}}{r_{i\alpha}^3} \times \vec{p}_i \right) \frac{A_i}{E_i + mc^2} \right. \\ \left. - \sum_{i \neq j} \frac{A_i A_j}{E_i + mc^2} \left(\frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \times \vec{p}_i \right) \cdot (\vec{\sigma}_i + 2\vec{\sigma}_j) \frac{A_i A_j}{E_i + mc^2} \right\} \quad (1.14)$$

wobei

$$E_i = \sqrt{m^2 c^4 + p_i^2 c^2} \quad \text{und} \quad A_i = \sqrt{\frac{E_i + mc^2}{2E_i}}$$

Aus mathematischer Sicht sind im wesentlichen $1/r_{ij}^3$ und $1/r_{i\alpha}^3$ Singularitäten durch die E_i und A_i gedämpft. Ansonsten weist er aber vollständig analoge Operatoren wie H_{SO}^{BP} auf, der auch auf eine ähnlich Form gebracht werden kann [34].

Dieser Operator kann in variationellen Rechnungen eingesetzt werden, zum Beispiel im von S. Hutter entwickelten Spin-Bahn-CI [35]. In diesem Verfahren werden bei der Ermittlung der optimalen Linearkombination der Slaterdeterminanten neben den Wechselwirkungen durch den elektronischen Hamiltonoperator auch die Matrixelemente des Spin-Bahn-Operators berücksichtigt. Eine eingehende Besprechung erfolgt in Abschnitt 3.2

Die spinfreien Terme des Douglas-Kroll-Hamiltonoperators, die die kinematischen Korrekturen beschreiben, können mit geringem Rechenaufwand als Korrekturen an den Einelektronenintegralen berücksichtigt werden.

1.2.5 Die *mean-field*-Näherung

Die Auswertung der Integrale des Breit-Pauli- oder *no-pair*-Spin-Bahn-Operators wird bei großen Basissätzen, wie sie zur Beschreibung schwerer Atome nötig sind, schnell sehr aufwendig. Andererseits sind in schweren Atomen die Beiträge des Einelektronenoperators (1.11) gegenüber denen der Zweielektronenoperatoren (1.12) und (1.13) bereits dominierend, jedoch nicht so deutlich, daß die Zweielektronenbeiträge einfach vernachlässigt werden könnten. In der *mean-field*-Näherung [36] werden die Zweielektronenterme durch Einführung mittlerer Besetzungszahlen für die Valenzorbitale über alle besetzten Orbitale gemittelt. So gelangt man zu einem effektiven Einelektronen-Spin-Bahn-Operator. Weiterhin werden Zweielektronen-Zweizentrenbeiträge vernachlässigt, so daß es möglich wird, die volle Symmetrie des isolierten Atoms auszunutzen. Die Auswertung der Spin-Bahn-Integrale ist mit diesen Näherungen um mehrere Größenordnungen schneller. Die Ergebnisse unterscheiden sich jedoch lediglich um wenige Wellenzahlen von den mit vollem *no-pair*-Operator ermittelten [37].

1.3 Symmetrie und Gruppentheorie

Jedes betrachtete Problem läßt sich nach seiner Symmetrie einer der molekularen Punktgruppen zuordnen. Auch alle Operatoren und Funktionen können dann nach dieser Symmetrie klassifiziert werden. Bei zweiatomigen Molekülen ergibt sich hier die Schwierigkeit, daß sie im Falle zweier gleicher Atome zu $D_{\infty h}$, im Falle ungleicher Atome zu $C_{\infty v}$ gehören, also zu unendlichdimensionalen Punktgruppen. Man beschreibt diese Moleküle und klassifiziert ihre Funktionen und Operatoren daher in einer endlichdimensionalen abelschen Untergruppe, üblicherweise D_{2h} bzw. C_{2v} .

Zustände, die sich ansonsten in allen Quantenzahlen gleichen, können nun teilweise durch ihr Symmetrieverhalten differenziert werden. So unterscheidet man *gerade* und *ungerade* (*g/u*) bezüglich Inversion oder $+/-$ bezüglich Spiegelung an einer die Molekülachse enthaltenden Ebene. Der Vorteil, den man durch diese Zuordnung hat, ist neben einer eindeutigeren Nomenklatur der Zustände eine deutliche Reduktion des Rechenaufwands.

Jedes Integral

$$\langle i | \hat{O} | j \rangle , \quad (1.15)$$

das nicht bezüglich aller Symmetrieeoperationen symmetrisch ist, oder zumindest einen totalsymmetrischen Anteil hat, ist nun bereits aus diesem Grunde exakt Null und braucht nicht berechnet zu werden. Ermitteln läßt sich dieses Verhalten durch das Produkt der irreduziblen Darstellungen der beteiligten Funktionen

$$\Gamma(i) \otimes \Gamma(\hat{O}) \otimes \Gamma(j), \quad (1.16)$$

welches die totalsymmetrische Darstellung der jeweiligen Punktgruppe enthalten muß. Beispielsweise verhält sich der nichtrelativistische elektronische Hamiltonoperator totalsymmetrisch und kann daher nur Funktionen gleicher Symmetrie miteinander koppeln. In einer CI-Entwicklung brauchen daher nur diejenigen Anregungen berücksichtigt werden, welche die gleiche Symmetrie wie der zu berechnende Zustand haben. So verringert sich die Zahl der Determinanten und damit die Rechenzeit erheblich. Auch die Anzahl der zu berechnenden Matrixelemente eines Störoperators wird durch diese Überlegungen drastisch reduziert.

1.4 Drehimpulse

1.4.1 Einführung

Ein Kommutator

$$[\hat{O}_i \hat{O}_j] = \hat{O}_i \cdot \hat{O}_j - \hat{O}_j \cdot \hat{O}_i \quad (1.17)$$

hat große Bedeutung in der Quantentheorie, da nur solche Observable gleichzeitig mit beliebiger Genauigkeit bestimmt werden können, deren Operatoren vertauschbar sind. Um einen beliebigen Drehimpuls aus quantenmechanischer Sicht zu beschreiben, genügt es, einige Kommutatorrelationen festzulegen:

$$[j_x, j_y] = i\hbar j_z \quad [j_y, j_z] = i\hbar j_x \quad [j_z, j_x] = i\hbar j_y \quad (1.18)$$

Diese einfachen Beziehungen beinhalten bereits alle Eigenschaften eines Drehimpulses [38]. Wie man sieht, ist es nicht möglich, mehr als eine Komponente des Drehimpulses gleichzeitig festzulegen, da die Operatoren nicht kommutieren. Da jedoch $[j^2, j_i] = 0$ für alle drei Komponenten erfüllt ist, lassen sich gleichzeitig der Betrag (bzw. das Betragsquadrat) des Drehimpulses und eine seiner Komponenten bestimmen. Üblicherweise wird hier j_z , die Projektion auf die z-Achse gewählt, die man bei zweiatomigen Molekülen als Molekülachse festlegt.

Die Wirkung der Operatoren läßt sich durch die Wirkung auf einen Zustand $|j, m_j\rangle$ beschreiben, der gleichzeitig Eigenzustand zu j^2 und j_z sei:

$$j_z |j, m_j\rangle = m_j \hbar |j, m_j\rangle \quad (1.19)$$

$$j^2 |j, m_j\rangle = j(j+1) \hbar^2 |j, m_j\rangle \quad (1.20)$$

Die die Eigenwerte bestimmenden Quantenzahlen j und m_j können dabei im allgemeinen folgende Werte annehmen: $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$ und $m_j = j, j-1, j-2, \dots, -(j-1), -j$. Im weiteren Vorgehen führt man nun zunächst die Schiebeoperatoren j^+ und j^- ein:

$$j^+ = j_x + ij_y; \quad j^- = j_x - ij_y \quad (1.21)$$

Diese bewirken einen Übergang zu einem Zustand mit um ± 1 veränderter (geschobener) m_j -Quantenzahl.

$$j^+ |j, m_j\rangle = -\sqrt{\frac{1}{2}(j(j+1) - m_j(m_j+1))} |j, m_j+1\rangle \quad (1.22)$$

$$j^- |j, m_j\rangle = +\sqrt{\frac{1}{2}(j(j+1) - m_j(m_j-1))} |j, m_j-1\rangle \quad (1.23)$$

Bei der Kopplung zweier Drehimpulse stellt sich die Frage, welche Komponenten gleichzeitig spezifiziert werden können. Sei also $\vec{j} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$. Hier stellt sich heraus, daß es nur

möglich ist, entweder j_1 , m_{j_1} , j_2 und m_{j_2} , also alle Quantenzahlen der zu koppelnenden Drehimpulse anzugeben (ungekoppeltes oder LS -Kopplungsbild), oder aber j_1 , j_2 , j und m_j , also den gekoppelten Drehimpuls so weit wie möglich festzulegen (gekoppeltes oder jj -Kopplungsbild) und das Wissen über die z -Komponenten der einzelnen Drehimpulse zu verlieren. Die erlaubten Werte für m_j finden sich zu $m_j = m_{j_1} + m_{j_2}$; j kann die Werte $j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|$ annehmen (Clebsch-Gordan-Serie).

1.4.2 Nomenklatur

Drehimpulse, die im Molekül vorkommen, umfassen

- die Rotation des ganzen Moleküls
- die Bewegung der Elektronen auf ihren „Bahnen“
- den Spin der Elektronen
- sowie den Spin der Atomkerne (Kernspin), der hier vernachlässigt werden soll.

Für die Bezeichnung der einzelnen Drehimpulse wird folgende Nomenklatur nach [39] zugrunde gelegt:

\vec{R}	Rotation des Moleküls
$\vec{\ell}_i$	Bahndrehimpuls der einzelnen Elektronen
$\vec{L} = \sum_i \vec{\ell}_i$	Gesamtbahndrehimpuls der Elektronen
\vec{s}_i	Spin der einzelnen Elektronen
$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$	Gesamtspin der Elektronen
$\vec{j}_i = \vec{\ell}_i + \vec{s}_i$	Gesamtdrehimpuls der einzelnen Elektronen
$\vec{J} = \vec{R} + \vec{L} + \vec{S}$	Gesamtdrehimpuls des Moleküls
$\vec{N} = \vec{R} + \vec{L}$	Gesamtdrehimpuls ohne den Spin

Diese Drehimpulsvektoren sind einer Rechnung oder Messung jedoch, wie oben gezeigt, nicht zugänglich, sondern nur die Beträge und z -Komponenten. Die Frage ist also, wie man die gekoppelten Drehimpulse, letztendlich also \vec{J} , sinnvoll aus den einzelnen mikroskopischen Komponenten R , l_i , m_{l_i} , s_i und m_{s_i} zusammensetzt.

1.4.3 Hundsche Kopplungsfälle

In zweiatomigen Molekülen unterscheidet man vier Grenzfälle, die Hundschen Kopplungsfälle (a) bis (d). Der Betrag des Gesamtdrehimpulses, J , kann immer angegeben werden. Welche einzelnen Komponenten daneben weiterhin wohldefiniert bleiben, hängt vom betrachteten System ab. Kernrotation erfolgt nur senkrecht zur Molekülachse, so

daß die Projektion des Rotationsdrehimpulses auf die Molekülachse immer gleich Null ist.

- Fall (a) Die einzelnen Bahndrehimpulse koppeln durch das starke elektrische Feld entlang der Molekülachse an diese Achse. Die Spin-Bahn-Kopplung ist stark genug, nun auch den Spin an die Molekülachse zu koppeln. Wohldefiniert bleiben dabei nur die jeweiligen z -Komponenten von \vec{L} und \vec{S} , deren Quantenzahlen man mit Λ ($\Lambda = 0, 1, 2, \dots = \Sigma, \Pi, \Delta, \dots$) beziehungsweise Σ bezeichnet. Der elektronische Gesamtdrehimpuls ist also mit z -Komponente $\Omega = \Lambda + \Sigma$ an die Molekülachse gebunden und koppelt als letztes mit \vec{R} zum Gesamtdrehimpuls. Zustände im Hundschen Fall (a) kann man als $|JS\Omega\Lambda\Sigma\rangle$ beschreiben.
- Fall (b) Im Falle sehr schwacher Spin-Bahn-Kopplung, oder wenn $\Lambda = 0$ ist, wird der Spin nicht mehr an die Molekülachse gebunden. So koppelt also \vec{L} zunächst an die Molekülachse und dann mit \vec{R} zu \vec{N} . Erst an dieses koppelt nun der Spin zum Gesamtdrehimpuls \vec{J} . Λ ist zwar weiterhin definiert, Σ jedoch nicht, so daß Ω keine „gute Quantenzahl“ mehr ist. Der Zustand kann mit $|JSN\Lambda\rangle$ bezeichnet werden.
- Fall (c) Bei sehr starker Spin-Bahn-Wechselwirkung koppeln zunächst \vec{S} und \vec{L} . Der so erhaltene elektronische Gesamtdrehimpuls koppelt an die Molekülachse und hat somit eine definierte Komponente Ω , die sich jedoch nicht mehr in Λ und Σ aufteilen läßt. Die Zustände können nur noch durch $|J\Omega\rangle$ charakterisiert werden.
- Fall (d) Dieser gleicht in gewisser Weise Fall (b), hier ist aber die Wechselwirkung des Bahndrehimpulses mit der Molekülachse sehr schwach, so daß \vec{L} nicht an die Achse, sondern direkt an \vec{R} koppelt und dann der Spin an das erhaltene \vec{N} . Hier hat keine Komponente mehr einen definierten Betrag entlang der Molekülachse. Dieser Fall tritt recht selten in Erscheinung, zum Beispiel in Rydberg-Zuständen, wo hoch angeregte Elektronen in relativ großer Entfernung von den Kernen diese nicht mehr als lineare Anordnung wahrnehmen, sondern eher als Punktladung. Zur Bezeichnung bleiben $|JSNR\rangle$.

Bei den Hundschen Kopplungsfällen handelt es sich um Grenzfälle, also gedankliche Modelle von Extremfällen, die in dieser reinen Form nicht auftreten. Prinzipiell kann man jedes Molekül in jedem der Kopplungsfälle beschreiben, meist findet sich jedoch einer als besonders nahe an der Wirklichkeit. Es kommt auch zu Übergängen zwischen den verschiedenen Fällen, beispielsweise wenn die Rotation immer mehr angeregt wird, so daß die Kopplung der elektronischen Drehimpulse an die Rotationsachse immer stärker wird.

1.4.4 Spin-Bahn-Kopplung aus dem Blickwinkel der Drehimpulse

Für Symmetriebetrachtungen des Spin-Bahn-Operators kann dieser als Skalarprodukt eines Bahn- und eines Spin-Drehimpulsoperators betrachtet werden[34]:

$$H_{SO} = f(r) \vec{L} \vec{S} \quad (1.24)$$

Dabei sind \vec{L} und \vec{S} irreduzible Tensoroperatoren erster Stufe. Aufgespalten in die einzelnen kartesischen oder sphärischen Komponenten erhält man:

$$H_{SO} = f(r) (L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z) \quad (1.25)$$

$$= f(r) (L_0 S_0 - L_+ S_- - L_- S_+) \quad (1.26)$$

Diese Sichtweise ermöglicht die getrennte Auswertung der Symmetrieeigenschaften von Orts- und Spinteil eines Spin-Bahn-Matrixelements,

$$\langle j' m'_j s' m'_s | \vec{L} \vec{S} | j m_j s m_s \rangle = \langle j' m'_j | \vec{L} | j m_j \rangle \langle s' m'_s | \vec{S} | s m_s \rangle \quad (1.27)$$

dessen beide Teile also symmetrieerlaubt sein müssen, was die Anzahl zu berechnender Matrixelemente deutlich reduziert.

Das Wigner-Eckart-Theorem

Das Wigner-Eckart-Theorem [40] trennt ein Matrixelement zweier Zustände mit Drehimpulsquantenzahlen j und m_j bzw. j' und m'_j auf in einen Teil, der die physikalische Information trägt, ein sogenanntes reduziertes Matrixelement und einen geometrischen Teil, der nur von den Drehimpulsquantenzahlen abhängt:

$$\langle \alpha' j' m'_j | T_q^{(k)} | \alpha j m_j \rangle = (-1)^{j'-m'_j} \begin{pmatrix} j' & k & j \\ -m'_j & q & m_j \end{pmatrix} \langle \alpha' j' || T^{(k)} || \alpha j \rangle \quad (1.28)$$

Hier für die q -te Komponente eines allgemeinen Tensoroperators $T_q^{(k)}$ der Stufe k , wobei α und α' alle übrigen Quantenzahlen symbolisieren.

So kann die Anzahl zu errechnender Matrixelemente weiter reduziert werden, denn bei der Kopplung zweier Multipletts reicht es aus, das Matrixelement mit maximalem m_j und m'_j zu berechnen. Alle anderen m_j - und m'_j -Komponenten können nach

$$\langle \alpha' j' m'_j | T_q^{(1)} | \alpha j m_j \rangle = (-1)^{j'-m'_j} \frac{\begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ -m'_j & q & m_j \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ -j' & q & j \end{pmatrix}} \langle \alpha' j' j' | T_q^{(1)} | \alpha j j \rangle \quad (1.29)$$

bestimmt werden.

1.4.5 Rotationskopplungen und Λ -Doubling

Zustände mit definierter Quantenzahl $\Lambda \neq 0$ sind zweifach entartet — nur der Betrag der Projektion des Bahndrehimpulses auf die Kernverbindungsachse ist festgelegt. Bei hoch angeregter Rotation kommt es zu einer Aufhebung dieser Entartung; den Effekt bezeichnet man als Λ -Doubling. Das Zustandekommen kann man sich am Beispiel eines Π Zustands wie folgt veranschaulichen: Bei schneller Rotation können die Elektronen der Kernbewegung immer weniger folgen. Die beiden Komponenten des Π -Zustands haben je eine Knotenfläche entlang der Kernverbindungsachse, die aufeinander senkrecht stehen. Liegt nun die eine Knotenfläche so, daß die Kerne in ihr rotieren, so merken diese nichts von den „hinterherhängenden“ Elektronen. Bei der anderen Komponente liegt die Knotenebene dann senkrecht zur Ebene der Rotation, so daß die Kerne sich bei schneller Rotation aus der Knotenfläche heraus in einen Bereich hinein bewegen, in dem die Elektronendichte ungleich Null ist. Die beiden Komponenten des Π werden also von den rotierenden Kernen in unterschiedlicher Weise beeinflusst, was die Entartung aufhebt [38]. Dieser Effekt ist ein Beispiel für das Versagen der Born-Oppenheimer-Näherung, denn die Bewegung der Elektronen und Kerne ist nicht mehr unanhängig voneinander. Durch die Molekülrotation werden die in Born-Oppenheimer-Näherung ermittelten Zustände gekoppelt. Auch hier bleibt festzuhalten, daß diese Kopplung von Zuständen lediglich eine Erscheinung der Näherungen ist. Die Realität kennt lediglich einen Zustand des Systems, in Basisfunktionen zum Hundschen Fall (a) ist dieser jedoch nur durch Kopplung verschiedener Zustände beschreibbar.

Zur Behandlung des Problems setzt man den Hamiltonoperator an [39] als

$$H = H_{el} + H_{SO} + H_{ROT} \quad (1.30)$$

mit dem Rotationsoperator

$$H_{ROT} = \frac{1}{2\mu R^2} \vec{R}^2 \quad (1.31)$$

Hier sind \vec{R} der Rotationsoperator für das Kerngerüst und $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ die reduzierte Masse, über die der Unterschied zwischen den betrachteten Isotopen Berücksichtigung findet. So sind störungstheoretische Rechnungen auf Grundlage der mit H_{el} ermittelten Zustände mit $H_{SO} + H_{ROT}$ als Störoperator möglich. Die Matrixelemente des Spin-Bahn-Operators wurden bereits diskutiert. Im Rotationsoperator kann \vec{R} als $\vec{R} = \vec{J} - \vec{L} - \vec{S}$ angesetzt werden. Nach Abseparation der Diagonalterme erhält man den Teil, der für die Kopplung der verschiedenen Zustände verantwortlich ist[39]:

$$+ \frac{1}{2\mu R^2} (L^+ S^- + L^- S^+) \quad (1.32)$$

$$- \frac{1}{2\mu R^2} (J^+ L^- + J^- L^+) \quad (1.33)$$

$$- \frac{1}{2\mu R^2} (J^+ S^- + J^- S^+) \quad (1.34)$$

Diese einzelnen Beiträge sollen ein wenig beleuchtet werden:

Der Operator $B = \frac{1}{2\mu R^2}$ wirkt jeweils auf die Schwingungswellenfunktionen.

(1.32) bewirkt homogene ($\Delta\Omega = 0$) Kopplungen mit der Auswahlregel $\Delta\Lambda = -\Delta\Sigma = \pm 1$, also eine zusätzliche Kopplung von Spin und Bahndrehimpuls. Vergleicht man mit dem üblicherweise in den effektiven Hamiltonoperatoren der Experimentatoren eingesetzten Einteilchen-Spin-Bahn-Operator, so besteht der Unterschied in der verschiedenen Summation über die einzelnen Teilchen: Während dieser Spin-Bahn-Operator nur l und s eines Teilchens schiebt

$$\sum_i (l_i^+ s_i^- + l_i^- s_i^+),$$

erhält man für (1.32) zusätzliche Außerdiagonalterme,

$$L^+ S^- + L^- S^+ = \sum_i l_i^+ \sum_j s_j^- + \sum_i l_i^- \sum_j s_j^+ \quad (1.35)$$

$$= \sum_i (l_i^+ s_i^- + l_i^- s_i^+) + \sum_{i \neq j} (l_i^+ s_j^- + l_i^- s_j^+), \quad (1.36)$$

die Determinanten mischen, die sich um mehr als ein Spinorbital unterscheiden. Dieser Operator ist nicht in der Lage, Zustände unterschiedlicher Spinmultiplizität zu koppeln, so daß man im Gegensatz zu H_{SO} die weitere Auswahlregel $\Delta S = 0$ erhält.

Der S -Entkopplungsoperator (1.33) hat die Auswahlregeln $\Delta S = 0$, $\Delta\Lambda = 0$, also innerhalb gleichartiger ΛS -Zustände (z.B. ${}^2\Pi$), sowie $\Delta\Omega = \Delta\Sigma = \pm 1$, also Mischung verschiedener Σ - und somit Ω -Komponenten. In erster Linie werden die verschiedenen Komponenten eines Multipletts gemischt. So wird die Kopplung des Spins an die Molekülachse gelockert (daher der Name S -Entkopplungsoperator), was man als einen Übergang vom Hundschen Fall (a) nach (b) auffassen kann. Sind Schwingungsniveaus zweier Zustände mit gleichem Λ und S energetisch nahe beieinander, so können auch Kopplungen zwischen diesen beiden Zuständen auftreten.

Der letzte Term, der L -Entkopplungsoperator (1.34), beschreibt bei Auswahlregeln $\Delta S = 0$ und $\Delta\Omega = \Delta\Lambda = \pm 1$ einen mit zunehmender Rotation verbundenen Übergang vom Hundschen Fall (a) nach (d), also den Übergang von der Kopplung des Bahndrehimpulses an die Molekülachse zur Kopplung an die Rotationsachse.

Das zur Berechnung der Rotationskopplungen eingesetzte Programm [41] wurde bereits an anderen Hydriden erfolgreich eingesetzt [41, 42, 43].

Kapitel 2

Anwendungen I: Das CH-Radikal

2.1 Vorüberlegungen

Viele Überlegungen über das grundsätzliche Vorgehen bei der konkreten Rechnung sind für die behandelten Moleküle CH und PbH ganz analog. Daher soll hier am Beispiel des CH-Radikals eine ausführliche Diskussion erfolgen und bei der Besprechung des Bleihydrids lediglich auf Besonderheiten und Unterschiede eingegangen werden.

Zunächst werden die in Betracht zu ziehenden molekularen Zustände festgelegt. Diese Arbeit behandelt nur diejenigen, welche aus dem Grundzustand des Wasserstoffs und der s^2p^2 Konfiguration des schweren Elements hervorgehen. Diese Beschränkung ist zwar willkürlich, jedoch dadurch gerechtfertigt, daß vor allem der Grund- und der erste angeregte Zustand beschrieben werden sollen und der Einfluß höher liegender Zustände mit zunehmender Energiedifferenz zu diesen immer geringer wird.

Die im *LS*-Kopplungsbild beschriebenen atomaren Zustände sind also bei Wasserstoff ein 2S und bei Kohlenstoff 3P , 1D und 1S (siehe Anhang A). Die Kopplung dieser zu Molekülzuständen geht davon aus, daß die Orbitalbesetzung bei Bindungsbildung im wesentlichen gleich bleibt, so daß die molekularen Zustände als Linearkombination der atomaren Zustände beschreibbar sind (LCAO-MO — Linear Combination of Atomic Orbitals–Molecular Orbitals).

Hier werden als Ortsteile der Testfunktion nicht mehr wie bei den Atomen primitive Funktionen eingesetzt. Vielmehr wird zunächst ein Satz primitiver Funktionen für die Beschreibung der einzelnen Atome optimiert. Die Koeffizienten der primitiven Funktionen werden sodann eingefroren und die molekularen Ortsfunktionen in dieser atomzentrierten Basis dargestellt. Nach einem beliebigen der für Atome besprochenen Verfahren (HF-SCF, MCSCF oder CASSCF) werden die molekularen Funktionen sodann optimiert. Die so erhaltenen Molekülorbitale können über das ganze Molekül hinweg delokalisiert sein, was die Anschaulichkeit der Ergebnisse, insbesondere bei vie-

latomigen Molekülen, einschränkt.

Bleibt man im LS -Kopplungsbild, also im Hundschen Fall (a) oder (b), so erhält man die molekularen Zustände durch die Bildung aller für Λ und S möglicher Werte:

$$\begin{aligned} {}^3P \otimes {}^2S &= {}^2\Pi + {}^2\Sigma + {}^4\Pi + {}^4\Sigma \\ {}^1D \otimes {}^2S &= {}^2\Delta + {}^2\Pi + {}^2\Sigma \\ {}^1S \otimes {}^2S &= {}^2\Sigma \end{aligned} \quad (2.1)$$

Die verschiedenen Σ - bzw. Ω -Komponenten sind zunächst noch entartet.

Zu Λ tragen nur die p-Elektronen des Kohlenstoffs bei — alle anderen befinden sich in s-Orbitalen mit $\ell = 0$. Die Herleitung der Verteilung der Elektronen auf die p_x -, p_y - und p_z - Orbitale des Kohlenstoffs sei hier am Beispiel des ${}^2\Delta$ (unter Vernachlässigung der Normierung) gezeigt: Da die kartesischen p-Orbitale keine definierten Projektionen des Drehimpulses auf die Molekülachse haben, muß man stattdessen die sphärischen Komponenten

$$\begin{aligned} p_+ &= -\frac{p_x + ip_y}{\sqrt{2}} \\ p_- &= +\frac{p_x - ip_y}{\sqrt{2}} \\ p_0 &= p_z \end{aligned} \quad (2.2)$$

betrachten. Mögliche Orbitalbesetzungen, die $|\Lambda| = 2$ ergeben, sind $p_+\alpha p_+\beta$ und $p_-\alpha p_-\beta$. Umrechnung in kartesische Komponenten und Linearkombination zur Trennung reeller und imaginärer Anteile ergibt $(p_x^2 - p_y^2)(\alpha\beta - \beta\alpha)$ und $i(p_x p_y + p_y p_x)(\alpha\beta - \beta\alpha)$. Bei Betrachtung in C_{2v} hat ${}^2\Delta$ also zwei Komponenten in verschiedener Symmetrie (A_1 und A_2). Zum Dublett wird der Zustand durch Kombination mit dem Spin des Elektrons vom Wasserstoff. Die Zuordnung der anderen Zustände zu kartesischen p-Besetzungen ist in Tabelle 2.1 angegeben. Hier kann nun auch eine Klassifizierung der Σ -Zustände nach ihrer Parität erfolgen. Diese bezieht sich auf das Symmetrieverhalten bezüglich Spiegelung an einer Ebene, die die Molekülachse enthält. So wird beispielsweise dem ${}^2\Sigma$ Zustand mit der Orbitalbesetzung $(p_x^2 + p_y^2)$ die Parität $+$ zugeordnet. Als nächstes ist die Wahl einer gemeinsamen Einteilchenbasis für alle Zustände erforderlich, also die Optimierung der Molekülorbitale für einen Zustand und die Beschreibung aller anderen Zustände in den gleichen Molekülorbitalen. Sollen nur die CI-Wellenfunktionen ermittelt werden ist es natürlich günstiger, für jeden Zustand oder zumindest für jede Symmetrie eine eigene MO-Basis zu konstruieren, jedoch sind diese dann nicht zueinander orthogonal. Eine Auswertung von Kopplungsmatrixelementen zwischen verschiedenen Zuständen ist dann wegen auftretender Außerdiagonalterme aus technischen Gründen mit den verwendeten Programmen nicht möglich.

Dissoziations- kanal	Orbitalbesetzung im atomaren Limit	zulässiger Spin	zugeordnete molekulare Zustände
${}^1S_{M_L=0}$	p_z^2	$(\alpha\beta - \beta\alpha)$	${}^2\Sigma^+(A_1)$
${}^1D_{M_L=\pm 2}$	$(p_x^2 - p_y^2)$	$(\alpha\beta - \beta\alpha)$	${}^2\Delta(A_1)$
${}^1D_{M_L=\pm 2}$	$i(p_x p_y + p_y p_x)$	$(\alpha\beta - \beta\alpha)$	${}^2\Delta(A_2)$
${}^1D_{M_L=\pm 1}$	$(p_x p_z + p_z p_x)$	$(\alpha\beta - \beta\alpha)$	${}^2\Pi(B_1)$
${}^1D_{M_L=\pm 1}$	$i(p_y p_z + p_z p_y)$	$(\alpha\beta - \beta\alpha)$	${}^2\Pi(B_2)$
${}^1D_{M_L=0}$	$(p_x^2 + p_y^2)$	$(\alpha\beta - \beta\alpha)$	${}^2\Sigma^+(A_1)$
${}^3P_{M_L=\pm 1}$	$(p_x p_z - p_z p_x)$	$\begin{cases} \alpha\alpha \\ \alpha\beta + \beta\alpha \\ \beta\beta \end{cases}$	${}^2\Pi(B_1), {}^4\Pi(B_1)$
${}^3P_{M_L=\pm 1}$	$i(p_y p_z - p_z p_y)$	$\begin{cases} \alpha\alpha \\ \alpha\beta + \beta\alpha \\ \beta\beta \end{cases}$	${}^2\Pi(B_2), {}^4\Pi(B_2)$
${}^3P_{M_L=0}$	$i(p_x p_y - p_y p_x)$	$\begin{cases} \alpha\alpha \\ \alpha\beta + \beta\alpha \\ \beta\beta \end{cases}$	${}^2\Sigma^-(A_2), {}^4\Sigma^-(A_2)$

Tabelle 2.1: Zuordnung der Besetzung atomarer p-Orbitale zu den Molekülzuständen: Links die Orbitalbesetzungen im Kohlenstoffatom, rechts die molekularen Zustände, die sich bei Kombination mit dem Elektron des Wasserstoffs ergeben. Dieses trägt wegen $L = 0$ nur zu S , nicht jedoch zu Λ bei.

Es sollte ein Zustand gewählt werden, der eine möglichst ausgewogene Besetzung der Atomorbitale aufweist[35]. Die Wahl fällt auf ${}^4\Sigma^-$, da er in den $p_{x/y}$ Orbitalen gleichmäßig besetzt, sowie dem zu beschreibenden Grundzustand energetisch nahe ist.

2.2 Basis

Der AO-Basissatz des CH wurde einer ANO (Atomic Natural Orbital)-Basis von Widmark [44] entnommen. Für Kohlenstoff werden (14s9p4d3f) primitive Gaußfunktionen aus einer Basis von van Duijnefeldt[45] generalisiert zu [4s3p2d1f] kontrahiert, für den Wasserstoff lautet die ebenfalls generalisierte Kontraktion (8s4p3d)/[3s2p1d].

Bei jeder Kontraktion eines primitiven Basissatzes, die kleiner ist, also weniger Funktionen enthält als der Ausgangsbasisatz, verliert man natürlich etwas von der Flexibilität, die man mit den unkontrahierten Funktionen hätte. Bei ANO-Basisätzen wird versucht, diesen Fehler zu minimieren, indem man das Diagonalelement der Dichtematrix, bezüglich einer bestimmten kontrahierten Funktion, als Maß für den Fehler nimmt, der bei Vernachlässigung dieser Funktion auftritt. Dieses Kriterium führt zu der Folgerung, daß Diagonalisierung der Dichtematrix und anschließende Herausnahme derjenigen so erhaltenen ANOs mit der kleinsten Besetzungszahl zum geringsten Fehler führt.

Bei der Optimierung der vorliegenden Basis wurde, um auch molekulare Eigenschaften gut beschreiben zu können, eine gemittelte Dichtematrix verwendet, in die neben dem Atom im Grundzustand auch das positive und negative Ion, sowie das Atom in einem externen elektromagnetischen Feld einfließen. So ist die Basis in der Lage, nicht nur das isolierte Atom, sondern auch Effekte, wie sie bei der Bindungsbildung auftreten, zu beschreiben.

Exponent	Kontraktionskoeffizienten			
50557.501	.00005527	-.0000120	.00001185	-.0000156
7524.7856	.00043433	-.0000940	.00009271	-.0001140
1694.3276	.00231588	-.0005028	.00049893	-.0006731
472.82279	.00987292	-.0021476	.00211800	-.0025323
151.71075	.03521949	-.0077942	.00777839	-.0109003
53.918746	.10419375	-.0237634	.02363282	-.0277807
20.659311	.24127411	-.0600235	.06163057	-.0958713
8.3839760	.38401741	-.1153985	.11896802	-.1247806
3.5770150	.30823714	-.1539009	.18806208	-.3932460
1.5471180	.06830554	-.0145946	-.0540304	.67960039
.61301300	.00077821	.38958492	-.9814137	1.1978690
.24606800	.00099049	.53972907	-.1096758	-1.897952
.09908700	-.0000893	.18840601	.88473559	-.0044614
.03468000	.00004714	.02585753	.29649833	1.0142148

Kohlenstoffbasis: s-Funktionen

Exponent	Kontraktionskoeffizienten		
83.333155	.00122406	-.0011444	.00146694
19.557611	.00943894	-.0089796	.01445532
6.0803650	.04177441	-.0378456	.04663731
2.1793170	.13183304	-.1292708	.23665375
.86515000	.27891188	-.3784022	.60887342
.36194400	.36686633	-.2692137	-.3917793
.15474000	.27905913	.29175424	-.8700229
.06542900	.13804807	.54366980	.42005046
.02290000	.03419495	.26283081	.57994967

Kohlenstoffbasis: p-Funktionen

Exponent	Kontraktionskoeffizienten	
1.9000000	.09873123	-.1455013
.66500000	.45296608	-.5076809
.23275000	.43624570	-.1015630
.08146300	.27192502	.92519220

Kohlenstoffbasis: d-Funktionen

Exponent	Kontraktionskoeff.
1.2500000	.31136503
.50000000	.51596730
.20000000	.37742313

Kohlenstoffbasis: f-Funktionen

Exponent	Kontraktionskoeffizienten		
188.61445	.00096385	-.0013119	.00242240
28.276596	.00749196	-.0103451	.02033817
6.4248300	.03759541	-.0504953	.08963935
1.8150410	.14339498	-.2073855	.44229071
.59106300	.34863630	-.4350885	.57571439
.21214900	.43829736	-.0247297	-.9802890
.07989100	.16510661	.32252599	-.6721538
.02796200	.02102287	.70727538	1.1417685

Wasserstoffbasis: s-Funktionen

Exponent	Kontraktionskoeffizienten	
2.3050000	.11279019	-.2108688
.80675000	.41850753	-.5943796
.28236200	.47000773	.08968888
.09882700	.18262603	.86116340

Wasserstoffbasis: p-Funktionen

Exponent	Kontraktionskoeff.
1.8190000	.27051341
.72760000	.55101250
.29104000	.33108664

Wasserstoffbasis: d-Funktionen

Tabelle 2.2: Basissätze für Kohlenstoff und Wasserstoff

2.3 Spinfreie Betrachtung

2.3.1 CASSCF-Rechnungen

Für die Rechnungen bis zum CI, also für Integralberechnung und (CAS)SCF, wurde das als erstes werden die Molekülorbitale in einer CASSCF Rechnung für $^4\Sigma^-$ optimiert. In den aktiven Raum werden die vier Valenzelektronen des Kohlenstoffs sowie das Wasserstoffelektron aufgenommen. Als aktive Orbitale wurden $3A_1 + B_1 + B_2$ gewählt, also im atomaren Limit die Valenzorbitale beider Atome. Zum Vergleich wurde die B_1 -Komponente des Grundzustands $^2\Pi$ ebenfalls berechnet.

Auf diesem Rechenniveau wurde auch noch der Einfluß der Einbeziehung der kinematischen relativistischen Korrekturen geprüft. Hierbei zeigen sich, wie bei solch leichten Atomen auch nicht anders zu erwarten, nur minimale Änderungen. Die absoluten Energiewerte sinken um $\approx 14mE_H$, die Differenzen in Bindungsabständen und Anregungsenergien¹ liegen jedoch etwa in der Größenordnung der Rechengenauigkeit. Andererseits ist nur minimaler Aufwand nötig, um diese Effekte zu berücksichtigen. Daher wurden alle weiteren Rechnungen mit relativistischer Korrektur durchgeführt.

	ohne	mit
	relativist. Korrektur	
$r_e(^2\Pi)$	2.1352	2.1349
$r_e(^4\Sigma^-)$	2.0663	2.0663
T_e	3962	3931
T_v	4093	4058

Tabelle 2.3: CASSCF-Bindungsabstände (in a.u.) sowie vertikale und Gleichgewichts-anregungsenergien (in cm^{-1})

¹Die angegebene Gleichgewichts-anregungsenergie T_e bezeichnet die Anregung aus dem Minimum des Grundzustands in das Minimum des angeregten Zustands, die vertikale Anregungsenergie T_v die Energiedifferenz beider Zustände am Gleichgewichtsabstand des Grundzustands.

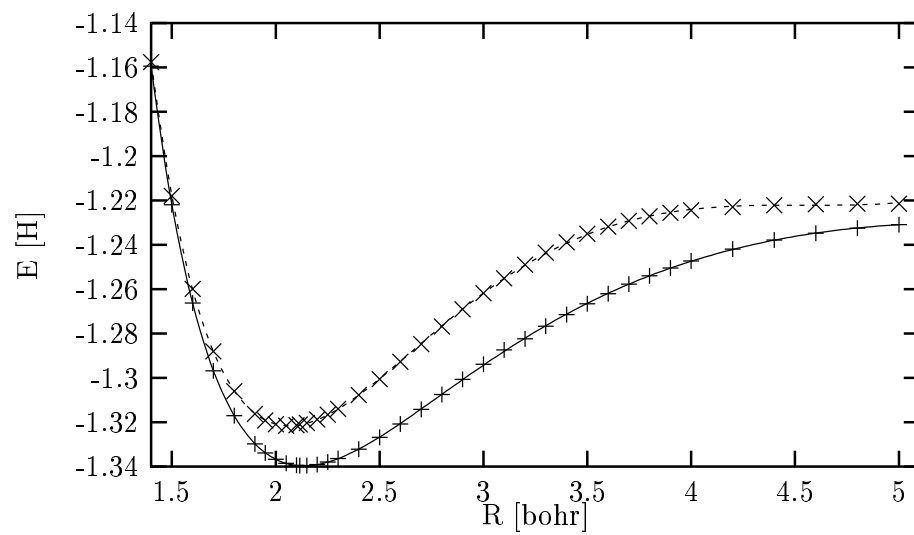


Abbildung 2.1: CASSCF-Potentialkurve von $X^2\Pi$ und $a^4\Sigma^-$ mit relativistischer Korrektur

Symmetrie und Spin	zugeordnete Zustände	Anzahl Referenzkonfigurationen
2A_1	${}^2\Delta_{x^2-y^2}, {}^2\Sigma^+, {}^2\Sigma^+$	49
2B_1	${}^2\Pi_x, {}^2\Pi_x$	37
4B_1	${}^4\Pi_x$	33
2B_2	${}^2\Pi_y, {}^2\Pi_y$	37
4B_2	${}^4\Pi_y$	33
2A_2	${}^2\Delta_{xy}, {}^2\Sigma^-$	25
4A_2	${}^4\Sigma^-$	10

Tabelle 2.4: Zuordnung der Zustände zu den verschiedenen Rechnungen und Anzahl der Referenzkonfigurationen

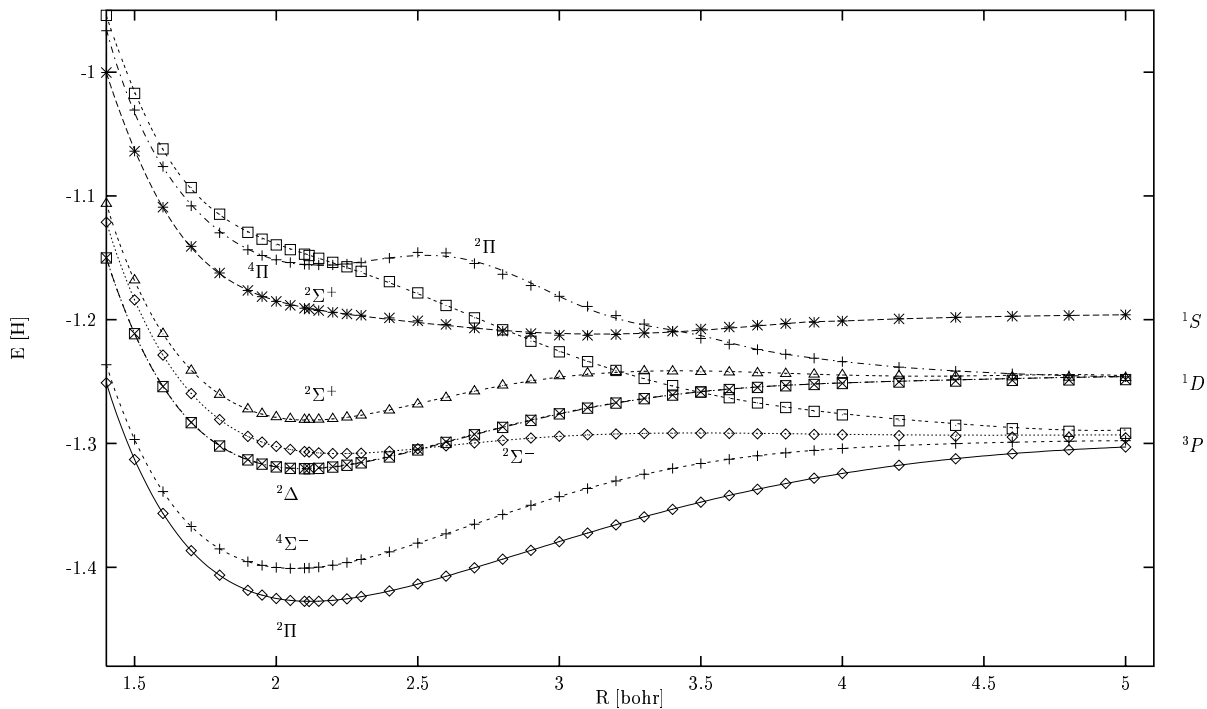


Abbildung 2.2: CI-Potentialkurven aller behandelten Zustände und Zuordnung zu Dissoziationskanälen

2.3.2 CI-Rechnungen

Anhand der Angaben in Tabelle 2.1 kann jetzt für jeden Zustand eine erste Referenzkonfiguration für das MRD-CI erstellt werden. Eine Rechnung mit relativ hohem Selektionsschwellwert liefert eine erste CI-Wellenfunktion. Diejenigen Konfigurationen, deren Koeffizientenquadrate in dieser Entwicklung einen Wert von 0.002 überschreiten, werden in den Raum der Referenzen aufgenommen. Um das Molekül über den gesamten Bereich betrachteter Abstände hinweg mit gleicher Güte beschreiben zu können, ist es nun erforderlich, die Referenzen nicht an jedem Punkt einzeln zu bestimmen, sondern über die gesamte Potentialkurve hinweg zu „sammeln“. Der dabei auftretende Effekt, daß einige Konfigurationen nur in kleinen Abstandsbereichen wichtig zur Beschreibung der Zustände sind, in anderen Bereichen jedoch praktisch keine Rolle spielen, ist leider unvermeidlich. So ist der Preis für die gleichmäßige Beschreibung ein vergrößerter Referenzraum und damit verbunden eine Erhöhung der Zahl der SAFs, aus denen selektiert werden muß, was den Rechenaufwand erhöht.

Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, daß es nicht möglich ist, für jeden Zustand eine eigene Rechnung mit eigenem Referenzraum zu machen, denn beispielsweise $^2\Sigma^-$ und eine Komponente des $^2\Delta$ liegen bei gleicher Spinmultiplizität in der gleichen Symmetrie (A_2). Sie finden sich dann als die ersten beiden Wurzeln des gleichen Eigenwertproblems wieder und die Referenzkonfigurationen beider Zustände müssen in den Referenzraum aufgenommen werden. Tabelle 2.4 zeigt die jeweilige Zahl an Referenzen für die unterschiedlichen Rechnungen. Deutlich sieht man, daß für $^4\Sigma^-$ wesentlich weniger Referenzkonfigurationen nötig sind, weil für diesen Zustand ja die Molekülorbitale optimiert wurden. Hierdurch ist er bereits so gut beschrieben, daß eine wesentlich kleinere CI-Entwicklung nötig ist. In den so erhaltenen Referenzräumen wurden MRD-CI-Rechnungen bei einem Selektionsschwellwert von $0.03\mu E_H$ durchgeführt.

	T_e		T_v		r_e	
$^4\Pi$	-		61336		-	
$2^2\Pi$	59618	(60394)	59701		2.1731	(2.17)
$2\Sigma^+$	47695		51922		3.1378	
$C^2\Sigma^+$	32137	(31802)	32138		2.1146	(2.1058)
$B^2\Sigma^-$	26206	(26060) [46]	26436		2.2253	(2.2200)
$A^2\Delta_{xy}$	23576		23595		2.0956	
$A^2\Delta_{x^2-y^2}$	23508	(23190)	23525		2.0969	(2.0823)
$a^4\Sigma^-$	5834	(5844)	5938	(5987)	2.0655	(2.0743) [47]
$X^2\Pi$	0		0		2.1204	2.1163

Tabelle 2.5: Anregungsenergien und Gleichgewichtsabstände der Zustände auf CI-Niveau (Energien in cm^{-1} , Abstände in a.u.) Experimentelle Werte in Klammern (so weit nicht anders angegeben aus [4])

2.4 Drehimpulskopplungen

2.4.1 Spin-Bahn-Kopplung

Nun, da gute Näherungen für alle betrachteten Zustände vorliegen, ist es möglich, die Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelemente auszurechnen. Unter Beachtung der Auswahlregeln $\Delta\Lambda = -\Delta\Sigma = 0, \pm 1$, $\Delta\Omega = 0$ und $\Delta S = 0, \pm 1$ sowie der Symmetrieeigenschaften der Operatoren und Zustände gibt Tabelle 2.6 an, welche Zustände über welche Operatoren gekoppelt werden können:

		$2\Sigma_{\frac{1}{2}}^+$	$2\Sigma_{\frac{1}{2}}^-$	$4\Sigma_{\frac{3}{2}}^-$	$4\Sigma_{\frac{1}{2}}^-$	$2\Pi_{\frac{3}{2}}$		$2\Pi_{\frac{1}{2}}$		$4\Pi_{\frac{5}{2}}$		$4\Pi_{\frac{3}{2}}$		$4\Pi_{\frac{1}{2}}$		$2\Delta_{\frac{5}{2}}$		$2\Delta_{\frac{3}{2}}$		
		A_1	A_2	A_2	A_2	B_1	B_2	B_1	B_2	B_1	B_2	B_1	B_2	B_1	B_2	A_1	A_2	A_1	A_2	
$2\Sigma_{\frac{1}{2}}^+$	A_1		z		z			y	x					y	x					
$2\Sigma_{\frac{1}{2}}^-$	A_2	z						x	y					x	y					
$4\Sigma_{\frac{3}{2}}^-$	A_2					x	y					x	y							
$4\Sigma_{\frac{1}{2}}^-$	A_2	z						x	y					x	y					
$2\Pi_{\frac{3}{2}}$	B_1			x			z												y	x
	B_2			y		z						z							x	y
$2\Pi_{\frac{1}{2}}$	B_1	y	x		x				z											
	B_2	x	y		y			z							z					
$4\Pi_{\frac{5}{2}}$	B_1										z						y	x		
	B_2									z							x	y		
$4\Pi_{\frac{3}{2}}$	B_1			x			z						z						y	x
	B_2			y		z						z							x	y
$4\Pi_{\frac{1}{2}}$	B_1	y	x		x				z						z					
	B_2	x	y		y			z							z					
$2\Delta_{\frac{5}{2}}$	A_1									y	x								z	
	A_2									x	y						z			
$2\Delta_{\frac{3}{2}}$	A_1					y	x					y	x							z
	A_2					x	y					x	y							z

Tabelle 2.6: Koppelnde Operatoren für alle Zustände (x bedeute $H_{SO}(x)$ etc.)

Hier sieht man deutlich, welche Vorteile durch die Kenntnis der Symmetrieeigenschaften und Auswahlregeln entstehen. Durch das Wigner-Eckart-Theorem verringert sich die Zahl der tatsächlich zu berechnenden Matrixelemente noch weiter. Außerdem unterscheidet sich $\langle \Psi_a | H_{SO} | \Psi_b \rangle =$ höchstens um ein Vorzeichen von $\langle \Psi_b | H_{SO} | \Psi_a \rangle$, so daß nur eine Dreiecksmatrix der in Tabelle 2.6 aufgeführten Elemente bestimmt werden muß.

Insgesamt ergeben sich so, unter Einbezug der je zweimal auftretenden ${}^2\Pi$ - und ${}^2\Sigma^+$ -Zustände, 50 explizit zu errechnende Matrixelemente. Im CH sind diese erwartungsgemäß alle sehr klein: keines ist größer als 27cm^{-1} . Aus den störungstheoretischen Ausdrücken für die Energie (1.4) läßt sich nun bereits abschätzen, daß für die Spin-Bahn-Aufspaltung nur Kopplungsmatrixelemente erster Ordnung eine Rolle spielen werden, denn die Korrekturen in zweiter Ordnung werden durch die Anregungsenergien zwischen den betrachteten Zuständen zu sehr gedämpft. Die Spin-Bahn-Aufspaltung des Grundzustands am Gleichgewichtsabstand findet sich in erster Ordnung Störungstheorie, also unter Einbezug lediglich des Matrixelements $\langle {}^2\Pi_x | H_{SO} | {}^2\Pi_y \rangle = 12.88\text{cm}^{-1}$, zu 25.76cm^{-1} , während in zweiter Ordnung, bei Berücksichtigung aller acht hier behandelte Zustände, 25.74cm^{-1} erreicht werden.

2.4.2 Schwingungsspektrum und Rotationskopplungen für CH und CD

Für alle bisherigen Rechnungen spielte es keine Rolle, ob ^{12}C und ^1H oder andere Isotope das Molekül aufbauen, denn in den verwendeten Näherungen sind die Kerne als Punktladungen mit unendlicher Masse approximiert. Daher sind die bis hierher ermittelten elektronischen Wellenfunktionen und Kopplungskonstanten sowohl für CH als auch für CD verwendbar.

Schwingungen im CH

Bei der Berechnung der Schwingungen wird die in Born-Oppenheimer-Näherung ermittelte elektronische Potentialkurve zugrunde gelegt und in diesem Potential die Schwingungseigenfunktionen bestimmt. Da die Kerne in einem anharmonischen Potential schwingen, entsprechen die Energieeigenwerte nur näherungsweise dem einfachen Zusammenhang eines harmonischen Oszillators ($E \propto v + \frac{1}{2}$). Eine die Anharmonizität berücksichtigende Reihenentwicklung lautet [48]

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (2.3)$$

wobei v die Schwingungsquantenzahl und $G(v)$ die Energie des v -ten Schwingungsniveaus bedeuten. An diesen Ausdruck werden die errechneten Werte angepaßt.

Da die Form des Potentials für die Schwingungsfrequenzen entscheidend ist, ist die gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten hier ein weiteres Zeichen für insgesamt gute Potentialkurven.

	ω_e		$\omega_e x_e$	
$D^2\Sigma^+$	1650.0		214.33	
$C^2\Sigma^+$	2840.1	(2840.2)	130.30	(125.9)
$B^2\Sigma^-$	2145.2	(2246) [46]		
$A^2\Delta$	2907.2	(2930.7)	95.56	(96.65)
$a^4\Sigma^-$	3090.9		66.46	
$X^2\Pi$	2854.7	(2860.4)	68.38	(64.11) [49]

Tabelle 2.7: Schwingungskonstanten der gebundenen Zustände im CH (experimentelle Werte[4] in Klammern)

J	$\Omega = \frac{1}{2}$					
	e		f		$\Lambda - doubling$	
0.5	0.000	(0.0000)	0.073	(0.1108)	0.073	(0.1108)
1.5	65.443	(66.9381)	65.640	(67.1829)	0.198	(0.2448)
2.5	151.047	(153.1924)	151.457	(153.6851)	0.410	(0.4927)
3.5	263.844	(266.8426)	264.537	(267.6576)	0.692	(0.8150)
4.5	404.161	(408.2225)	405.206	(409.4333)	1.045	(1.2108)
5.5	571.959	(577.2968)	573.427	(578.9750)	1.468	(1.6782)
6.5	767.090	(773.9146)	769.051	(776.1298)	1.961	(2.2152)
7.5	989.342	(997.8625)	991.865	(1000.6819)	2.523	(2.8194)
8.5	1238.458	(1248.8816)	1241.612	(1252.3695)	3.154	(3.4879)
9.5	1514.146	(1526.6736)	1517.998	(1530.8913)	3.852	(4.2177)
10.5	1816.077	(1830.9043)	1820.693	(1835.9099)	4.616	(5.0056)
15.5	3705.759		3715.066		9.307	
20.5	5659.233		6200.437			
25.5	8546.153		8565.687			
30.5	11898.623		11923.307			

J	$\Omega = \frac{3}{2}$					
	f		e		$\Lambda - doubling$	
1.5	16.650	(17.8814)	16.702	(17.9051)	0.053	(0.0237)
2.5	71.496	(73.1513)	71.689	(73.3133)	0.193	(0.1620)
3.5	155.088	(157.3933)	155.491	(157.7693)	0.403	(0.3760)
4.5	266.857	(270.0309)	267.540	(270.6961)	0.683	(0.6652)
5.5	406.530	(410.7884)	407.564	(411.8165)	1.034	(1.0281)
6.5	573.880	(579.4372)	575.335	(580.9002)	1.455	(1.4630)
7.5	768.675	(775.7432)	770.621	(777.7111)	1.946	(1.9679)
8.5	990.662	(999.4506)	993.169	(1001.9908)	2.507	(2.5402)
9.5	1239.562	(1250.2756)	1242.699	(1253.4530)	3.137	(3.1774)
10.5	1515.068	(1527.9044)	1518.902	(1531.7808)	3.834	(3.8764)
15.5	3278.896		3287.141		8.245	
20.5	5645.456		6185.472			
25.5	9183.782		9204.438			
30.5	12615.867		12641.520			

Tabelle 2.8: Termenergien der Rotationsniveaus zu $v = 0$ sowie $\Lambda - doubling$ im $^2\Pi$, CH (experimentelle Werte[2] in Klammern)

Rotationskopplung im CH: ${}^2\Pi$

Für das Aufstellen der Störmatrix mit dem vollständigen Rotationsoperator (1.31) wurden noch die Matrixelemente des L -Operators berechnet. Tabelle 2.8 gibt die berechneten Rotationsniveaus im CH für das nullte Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustands an. Die Abweichung von den experimentellen Werten liegt bei wenigen Wellenzahlen, etwa ab $J = 4.5$ bei weniger als 1%.

Bei Betrachtung der Eigenfunktionen fällt auf, daß $\frac{1}{2}$ - und $\frac{3}{2}$ -Komponenten bereits bei $J = 1.5$ fast vollständig gemischt sind. Für das $\Omega = \frac{1}{2}$ zugeordnete f-Niveaus² findet man beispielsweise:

$$0.512(-{}^2\Pi_{+\frac{1}{2}}(v=0) + {}^2\Pi_{-\frac{1}{2}}(v=0)) + 0.488({}^2\Pi_{+\frac{3}{2}}(v=0) - {}^2\Pi_{-\frac{3}{2}}(v=0)) \quad (2.4)$$

und die Zuordnung zu $\Omega = \frac{1}{2}$ ist nicht mehr sehr eindeutig. Dies entspricht einem Hundschen Fall (b), in dem nur noch Λ gute Quantenzahl und die Angabe von Σ und Ω nicht mehr sinnvoll ist. In [39] findet sich die Abschätzung, daß für $A\Lambda \gg BJ$ der Hundsche Fall (a) und für $A\Lambda \ll BJ$ Fall (b) die bessere Beschreibung sein sollten. Dabei ist A die Spin-Bahn-Kopplungskonstante und B die Rotationskonstante ($B = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r^2}$), so daß sich im CH für $J=1.5$ $A\Lambda = 25.74 \text{ cm}^{-1} \approx BJ = 21.60 \text{ cm}^{-1}$ ergibt, also ein Grenzfall dieser Abschätzung, der aufgrund der Ergebnisse eindeutig Hund (b) zugerechnet werden kann. Für höheres J nähern sich die Koeffizienten der $\frac{1}{2}$ - und $\frac{3}{2}$ -Komponenten weiter an, was den durch die Abschätzung vorhergesagten Fall (b) bestätigt. Dies geht so weit, daß bei $J = 20.5$ die Zuordnung zu den Ω -Komponenten „falsch“ wird, also gar keinen Sinn mehr hat. Die Unterschiede in den Beiträgen von $\Omega = \frac{1}{2}$ und $\Omega = \frac{3}{2}$ in der Linearkombination liegen dann in der Größenordnung 10^{-4} . Auch die im nullten Schwingungsniveau für das Λ -doubling ermittelten Werte (Tabelle 2.8) können das Experiment sehr gut reproduzieren. Insbesondere bei $\Omega = \frac{3}{2}$ ist die Abweichung bei $\approx 0.04 \text{ cm}^{-1}$. In der $\Omega = \frac{1}{2}$ zugeordneten Komponente sind die Differenzen zwischen Theorie und Experiment um eine Größenordnung schlechter, in Absolutwerten ist die Übereinstimmung ($\approx 0.5 \text{ cm}^{-1}$) aber immer noch sehr gut.³ Bei den höheren Schwingungsniveaus sind zwar die Termenergien ähnlich gut, wie für das nullte, jedoch nimmt das Λ -Doubling rapide ab. Bei $v = 1$ erreicht es nur noch etwa 50% des experimentellen Werts, ab $v = 2$ sind die Ergebnisse völlig unbrauchbar. Eine mögliche Erklärung dafür liegt im ${}^2\Sigma^-$ -Zustand, der großen Einfluß auf das Λ -Doubling

²Rotationsgekoppelte Zustände können nach der Gesamt-Parität als +/- charakterisiert werden, diese Bezeichnung alterniert jedoch mit J . Eine rotationsunabhängige Klassifizierung ist e/f, wobei sich für ${}^2\Pi$ nach [39] ergibt: $|{}^2\Pi_{\Omega}, J, \frac{e}{f}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|J\Omega\Sigma\rangle \pm |J - \Omega - \Sigma\rangle)$.

³Die Güte des Λ -doublings rechtfertigt auch die Angabe dreier Nachkommastellen bei den errechneten Werten, wenn auch die absolute Genauigkeit der Termenergien selbst um zwei bis drei Größenordnungen schlechter ist.

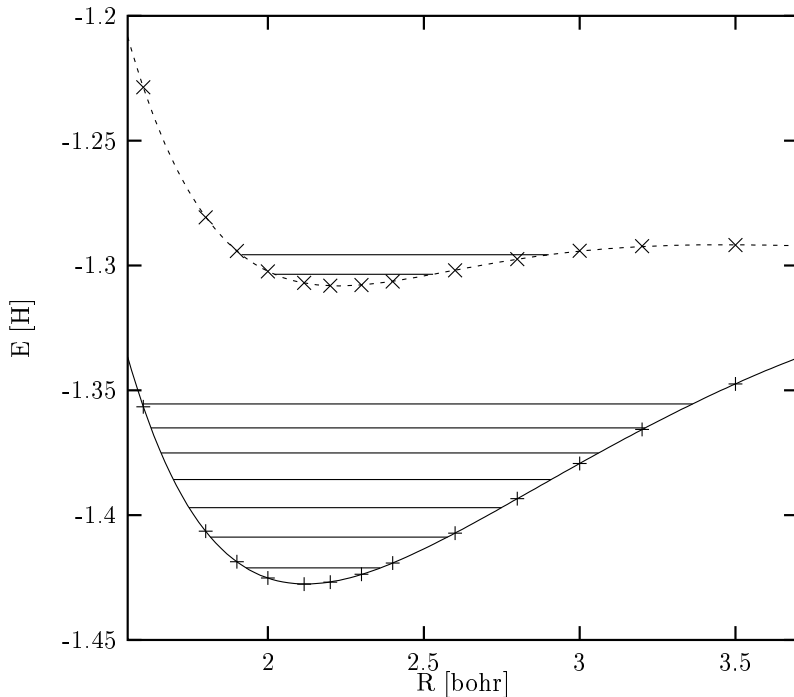


Abbildung 2.3: Ausschnitt aus der CI-Potentialkurve: ${}^2\Pi$ und ${}^2\Sigma^-$, inklusive Lage der Schwingungsniveaus

haben sollte[50]. Eine Bestätigung dessen findet man, wenn in der Störmatrix dieser Zustand ausgelassen wird — dann ist auch in den untersten Schwingungsniveaus des ${}^2\Pi$ kaum noch Λ -Doubling feststellbar.

Der ${}^2\Sigma^-$ -Zustand ist nun so schwach gebunden, daß nur zwei Schwingungsniveaus darin Platz finden. Abbildung 2.3 zeigt die Schwingungsniveaus des ${}^2\Sigma^-$ im Vergleich zu denen des ${}^2\Pi$. Es ist deutlich erkennbar, daß nur für das nullte Schwingungsniveau des Grundzustands über den ganzen Abstandsbereich hinweg eine Überlappung mit einem Schwingungsniveau des ${}^2\Sigma^-$ möglich ist. Ab $v = 1$ bleiben immer größere Bereiche ohne Kopplung mit ${}^2\Sigma^-$, so daß dessen Einfluß und damit das errechnete Λ -Doubling immer geringer wird. Dies ist ein Mangel der verwendeten Methode, da die Kontinuumszustände nicht erfasst werden. Eine Berücksichtigung dieser würde in allen Abstandsbereichen zu entsprechenden Wechselwirkungen führen, also voraussichtlich in allen Schwingungsniveaus des ${}^2\Pi$ eine gute Reproduktion des experimentellen Λ -Doublings ermöglichen.

J	$\Sigma = \frac{1}{2}$		$\Sigma = \frac{3}{2}$	
	e	f	f	e
0.5	5986.573	<u>6046.175</u>		
1.5	5956.772	6135.495	5986.604	<u>6046.193</u>
2.5	5986.587	6254.422	<u>6046.205</u>	6135.513
3.5	<u>6046.188</u>	6402.819	6135.521	6254.440
4.5	6135.504	6580.512	6254.446	6402.836
5.5	6254.429	6787.294	6402.842	6580.529
6.5	6402.825	7022.926	6580.534	6787.312
7.5	6580.517	7287.133	6787.316	7022.943
8.5	6787.300	7579.609	7022.947	7287.151
9.5	7022.931	7900.018	7287.154	7579.627
10.5	7287.138	8247.991	7579.631	7900.036
15.5	9025.005	10386.316	9453.171	9907.111
20.5	11418.425	13141.879	11970.166	12544.862
25.5	14400.308	16438.298	15060.328	15739.904
30.5	17888.556	20185.513	18638.832	19404.763

Tabelle 2.9: Termenergien der Rotationsniveaus zu $v = 0$ im ${}^4\Sigma^-$, CH

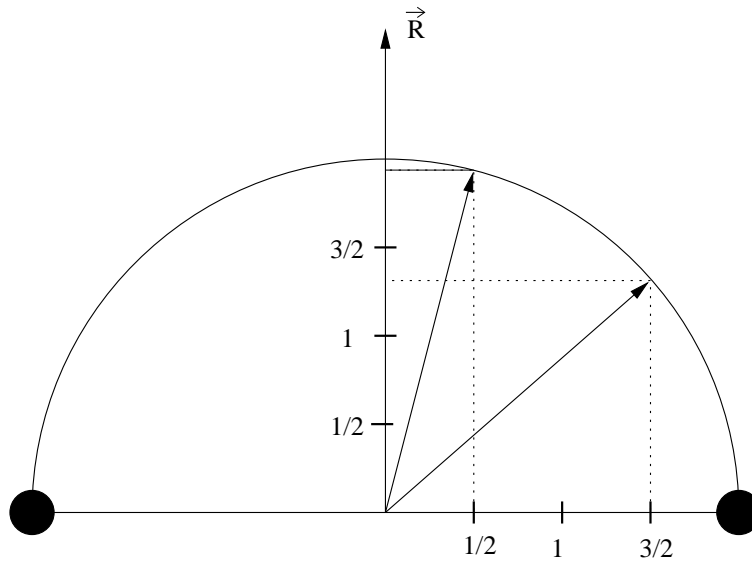


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Übergangs vom Hund'schen Fall (a) nach (b) für $\Lambda = 0$

Rotationskopplung im CH: ${}^4\Sigma^-$

In Tabelle 2.9 sind die errechneten Energien für die Rotationsniveaus des ${}^4\Sigma^-$ Zustands im nullten Schwingungsniveau zusammengefaßt (Bezugspunkt ist das niedrigste Rotationsniveau des ${}^2\Pi$). Hier fällt zunächst auf, daß die Zuordnung ein wenig durcheinander geraten zu sein scheint. So findet sich der niedrigste Wert für $J = 1.5$ und nahezu gleiche Energien für Niveaus mit vier unterschiedlichen Gesamtdrehimpulsen (an einem Beispiel hervorgehoben). Eine Erklärung liefert wiederum der Übergang zum Hundschen Fall (b). Σ ist hier keine gute Quantenzahl, die Klassifizierung der Zustände nach Σ oder Ω macht also keinen Sinn mehr. Zur Verfügung stehen noch $\Lambda(=0)$, $S(=3/2)$, J und N . Zu jedem N gehören nun Niveaus mit

$$J = (N + S), (N + S - 1), \dots, |N - S|,$$

für $N = 0$ also ein Niveau mit $J = 1.5$, für $N = 1$ drei Niveaus mit $J = 0.5, 1.5, 2.5$ und bei höherem N je vier mit $J = N - 1.5, \dots, N + 1.5$ [48]. (Im betrachteten Fall ist wegen $\Lambda = 0$ N identisch mit der Rotationsquantenzahl.) Diese Struktur findet sich auch in den berechneten Werten wieder. Allerdings gibt es in den verwendeten Programmen keine Möglichkeit, aus den ermittelten Linearkombinationen von Zuständen im Hundschen Fall (a) abzuleiten, welcher der zu einem J gefundenen Zustände zu einer bestimmten Rotationsquantenzahl gehört.

Die vier unterstrichenen Werte gehören mit $J = 0.5, 1.5, 2.5$ und 3.5 zu $N = 2$. Allerdings finden sich die Werte zu $J = N \pm 1.5$ für $\Sigma = \frac{1}{2}$ und die zu $J = N \pm 0.5$ für $\Sigma = \frac{3}{2}$, was wiederum widersprüchlich erscheint. Betrachtet man jedoch den Übergang vom Hundschen Fall (a) nach (b) einmal bildlich (Abbildung 2.4), so ist einzusehen, daß diejenigen Zustände, deren Projektion des Gesamtspins auf die Molekülachse groß ist, die kleinere Projektion auf die Rotationsachse haben.

Vergleicht man die Lage der ersten Rotationsniveaus mit der Messung in [47], so liegen die Abweichungen wiederum in der Größenordnung von 1% (siehe Abbildung 2.5).⁴ Die relative Größe der Feinstrukturaufspaltungen wird von der Rechnung korrekt reproduziert. In Absolutwerten liegt jedoch etwa ein Faktor 10 zwischen Experiment und Theorie. Angesichts der experimentellen Beträge von maximal 0.2 cm^{-1} können die Ergebnisse jedoch trotzdem als gut betrachtet werden.

⁴Das abgebildete Diagramm ist in der angegebenen Veröffentlichung leider die einzige Quelle für Energiewerte der Niveaus, alle anderen Angaben enthalten die Magnetfeldstärken der verwendeten *Laser-Magnetic-Resonance* (LMR).

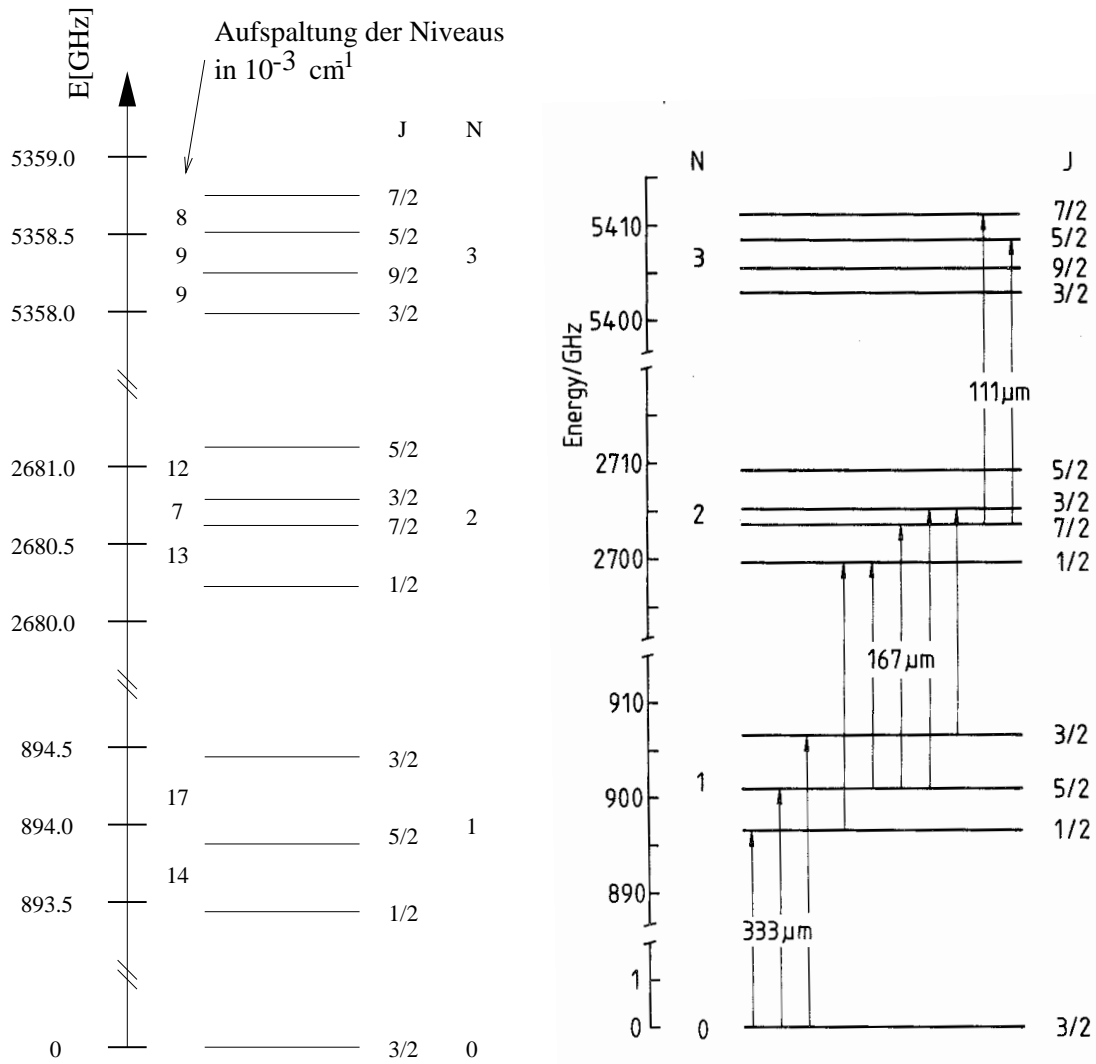


Abbildung 2.5: Feinstrukturaufspaltung der ersten vier Rotationsniveaus zu $v = 0$ im $^4\Sigma^-$, CH

Links die in dieser Arbeit berechneten Werte, rechts die in [47] angegebene Lage der einzelnen Niveaus.

	ω_e		$\omega_e x_e$		
$^2\Sigma^+$	1160.8				
$^2\Sigma^+$	2075.5	(2081.3)	64.08	(66.79)	
$^2\Sigma^-$	1575.1	(1652.5)		(123.8)	
$^2\Delta$	2127.3	(2203.3)	44.68	(78.50)	
$^4\Sigma^-$	2273.5		37.88		
$^2\Pi$	2096.8	(2101.0)	37.42	(34.63)	[2]

Tabelle 2.10: Schwingungskonstanten der gebundenen Zustände im CD (experimentelle Werte[4] in Klammern)

Schwingungen und Rotationskopplung im CD

Um nun auch für das CD-Radikal entsprechende Werte für Schwingungs- und Rotationsniveaus zu erhalten, muß die andere Masse des Wasserstoffisotops eingesetzt werden. Hier seien lediglich die Schwingungskonstanten aufgeführt, die Rotationskopplungen finden sich im Anhang. Aufgrund der doppelt so großen Masse des Deuteriums steigt die reduzierte Masse im Vergleich zum CH von 0.93 auf 1.74 an. Die Abschätzung $A\Lambda = 25.74 \text{ cm}^{-1} > BJ = 11.7 \text{ cm}^{-1}$ legt einen weniger ausgeprägten Übergang zum Hundschen Fall (b) nahe. Tatsächlich findet man für das gleiche Niveau, das oben bei CH bereits fast vollständig gemischte $\frac{1}{2}$ - und $\frac{3}{2}$ -Komponenten zeigt, hier

$$0.584(-^2\Pi_{+\frac{1}{2}}(v=0) + ^2\Pi_{-\frac{1}{2}}(v=0)) + 0.398(^2\Pi_{+\frac{3}{2}}(v=0) - ^2\Pi_{-\frac{3}{2}}(v=0)). \quad (2.5)$$

Ab $J = 2.5$ gleichen sich die Beiträge jedoch wieder fast vollständig an.

Kapitel 3

Anwendungen II: Das Bleihydrid-Molekül

3.1 Basis

Dem verwendeten Basissatz für das Bleiatom liegt eine energieoptimierte (22s17p13d8f)-Basis von Faegri [51] zugrunde. Da diese nichtrelativistisch kontrahiert ist, wird sie in einer spinfreien relativistischen Atomrechnung mit dem *no-pair*-Operator generalisiert zu (6s5p3d1f) kontrahiert. Dabei zeigt sich wie in [52], daß die beiden äußeren Amplituden des 6s- Orbitals in der relativistischen Kontraktion hauptsächlich durch nur jeweils eine primitive Funktion beschrieben werden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Exponenten nichtrelativistisch optimiert wurden, jetzt aber relativistische Orbitale beschreiben müssen. Wie in [52] wurden die zwei s-Primitiven mit kleinstem Exponenten mit dem Faktor 1.4 und die beiden nächsthöheren Exponenten mit 1.25 skaliert. Nach erneuter Kontraktion zeigte sich eine ausgewogenere Beschreibung des 5s- und 6s- Orbitals.

Die so erhaltene Basis wurde ergänzt durch je eine diffuse s- und p- Funktion sowie zwei diffuse, aus je zwei Primitiven kontrahierte, d- Funktionen aus einer Basis von Kellö und Sadlej [53]. Schließlich wurde noch eine diffuse f-Funktion mit Exponent 0.5 aufgenommen. Das Kontraktionsschema für die komplette Basis lautet somit [23s18p17d9f/7s6p5d2f].

Als im Verlauf der Rechnungen eine Korrelation auch der 5p- Elektronen notwendig wurde (siehe 3.3.3), wurde die Basis zusätzlich erweitert: Um hier eine wirkungsvolle Orbitalrelaxation zu ermöglichen, wurden die beiden Primitiven, die jeweils die äußerste Amplitude des 5p- und 6p- Orbitals beschreiben nochmals unkontrahiert in den Basissatz aufgenommen. Als Basis für das Wasserstoffatom kam die schon beim Platin- und Thalliumhydrid erfolgreich verwendete Basis nach van Duijefeldt zum Einsatz.

Exponent	Kontraktionskoeffizienten						
42518369.2	.001549	-.000610	-.000293	.000148	-.000066	-.000022	0.0
6425819.54	.003560	-.001405	-.000677	.000341	-.000153	-.000051	0.0
1473257.45	.007970	-.003159	-.001522	.000768	-.000344	-.000116	0.0
419718.414	.015894	-.006355	-.003068	.001548	-.000695	-.000233	0.0
137554.349	.030823	-.012482	-.006032	.003047	-.001367	-.000459	0.0
49839.2505	.057265	-.023754	-.011551	.005837	-.002620	-.000880	0.0
19493.2435	.103799	-.044539	-.021694	.010990	-.004931	-.001655	0.0
8100.64291	.177704	-.081466	-.040434	.020501	-.009217	-.003096	0.0
3536.01181	.270504	-.136191	-.067924	.034714	-.015589	-.005234	0.0
1606.35436	.312410	-.186440	-.098380	.050350	-.022751	-.007648	0.0
749.979151	.205371	-.099209	-.044633	.023093	-.010205	-.003422	0.0
340.611771	.042226	.267676	.200166	-.116122	.053292	.017992	0.0
173.577552	-.002263	.553498	.586307	-.352174	.166580	.056425	0.0
87.5536480	.001368	.316400	.242263	-.163270	.076430	.025996	0.0
39.4937890	-.000772	.022064	-.829386	.950663	-.517572	-.180535	0.0
20.8606730	.000453	.000924	-.489848	.549861	-.320622	-.113162	0.0
9.08582700	-.000245	-.001515	-.067392	-.953979	.875556	.336757	0.0
4.73740000	.000154	.000971	.018830	-.563120	.709314	.304082	0.0
2.09341380 ^a	-.000068	-.000459	-.007796	-.034492	-.820004	-.485856	0.0
.989488000 ^a	.000025	.000186	.003024	.001361	-.725415	-.525446	0.0
.246908200 ^b	-.000006	-.000044	-.000708	-.000452	-.037397	.626632	0.0
.096941600 ^b	.000002	.000017	.000264	.000162	.008049	.637100	0.0
.02714560	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.

Kohlenstoffbasis: s-Funktionen

^a skaliert mit 1.25^b skaliert mit 1.40

Exponent	Kontraktionskoeffizienten						
85953.9519	.002449	-.001277	-.000643	-.000270	.000067	0.0	
20544.7203	.006788	-.003571	-.001802	-.000757	.000188	0.0	
6706.96749	.021384	-.011394	-.005762	-.002418	.000604	0.0	
2572.04856	.059520	-.032326	-.016443	-.006929	.001722	0.0	
1093.13514	.149902	-.084525	-.043320	-.018216	.004557	0.0	
498.976853	.292982	-.172928	-.089946	-.038176	.009466	0.0	
239.699856	.378309	-.229376	-.119353	-.050084	.012645	0.0	
119.160916	.242383	-.021249	.012515	.006854	-.002197	0.0	
58.7696180	.050776	.457620	.372123	.176608	-.043748	0.0	
30.2034160	-.000946	.511753	.406039	.181175	-.047773	0.0	
15.0407080	.001094	.136473	-.332670	-.217954	.062497	0.0	
7.55683900	-.000713	.001758	-.696785	-.532233	.136112	0.0	
3.74215100	.000322	.002039	-.219196	.055146	-.012049	0.0	
1.70583300	-.000129	-.000801	-.009435	.735377	-.290321	0.0	
.735890000	.000046	.000211	-.000439	.385845	-.076146	0.0	
.186449000	-.000011	-.000058	.000063	.019772	.552144	0.0	
.061937000	.000004	.000021	-.000009	-.002706	.571395	0.0	
.01970479	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	

Kohlenstoffbasis: p-Funktionen

Exponent	Kontraktionskoeffizienten				
4713.05339	.001364	-.000721	.000247	0.0	0.0
1427.48063	.008409	-.004487	.001546	0.0	0.0
557.857739	.038289	-.020586	.007086	0.0	0.0
247.178355	.125296	-.068914	.023885	0.0	0.0
118.065675	.283359	-.156433	.054077	0.0	0.0
58.8177270	.398880	-.206884	.070955	0.0	0.0
30.0956000	.282337	-.016636	-.007719	0.0	0.0
15.2417240	.076225	.380335	-.166406	0.0	0.0
7.61204200	.004184	.503187	-.216850	0.0	0.0
3.74318700	.000738	.212131	.066780	0.0	0.0
1.73454700	-.000196	.021388	.455025	0.0	0.0
.753509000	.000080	.000336	.477887	0.0	0.0
.294750000	-.000023	-.000029	.190350	0.0	0.0
.76161	0.0	0.0	0.0	-.15306	0.0
.17870	0.0	0.0	0.0	1.06715	0.0
.05934	0.0	0.0	0.0	0.0	2.23554
.01970	0.0	0.0	0.0	0.0	1.35723

Kohlenstoffbasis: d-Funktionen

Exponent	Kontraktionskoeffizienten			Exponent	Kontraktionskoeffizienten			
495.492277	.002172	0.0		82.63637	0.002006	0.0	0.0	0.0
172.760476	.016993	0.0		12.40956	0.015345	0.0	0.0	0.0
73.9835580	.072269	0.0		2.823854	0.075577	0.0	0.0	0.0
34.5053390	.196273	0.0		0.797670	0.256922	0.0	0.0	0.0
16.7657690	.337318	0.0		0.258053	0.0	1.0	0.0	0.0
8.13796800	.376801	0.0		0.089891	0.0	0.0	1.0	0.0
3.84155300	.248938	0.0		0.03	0.0	0.0	0.0	1.0
1.63788200	.072889	0.0						
.5	0.0	1.0						

Wasserstoffbasis: s-Funktionen

Kohlenstoffbasis: f-Funktionen

Exponent	Kontraktionskoeffizienten			Exponent	Kontraktionskoeff.
1.798261	0.17705	0.0	0.0	0.3	1.0
0.466262	0.88556	0.0	0.0		
0.164372	0.0	1.0	0.0		
0.065439	0.0	0.0	1.0		

Wasserstoffbasis: d-Funktion

Wasserstoffbasis: p-Funktionen

3.2 Testrechnungen am Pb^+ Kation

Um die Güte der so konstruierten Basis sowie verschiedene Verfahren zu prüfen, wurden Testrechnungen am Blei-Kation Pb^+ durchgeführt. Dieses eignet sich dafür besser als das Bleiatom selbst, da es einen relativ isolierten 2P -Grundzustand hat [54]. Man kann so bereits ohne die Berücksichtigung angeregter Zustände, also mit entsprechend geringem Rechenaufwand, eine gute Abschätzung treffen. Auch der Einfluß verschiedener möglicher Rechenniveaus konnte hier in kurzer Zeit ermittelt werden.

Die Rechnungen erfolgten der Einfachheit halber in der gleichen Punktgruppe (C_{2v}), in der auch das Bleihydrid behandelt wurde. Die drei räumlichen Komponenten des 2P -Grundzustands fallen so in die irreduziblen Darstellungen A_1 , B_1 und B_2 . Dieser im LS-Kopplungsbild ermittelte 2P -Grundzustand spaltet bei Hinzunahme der Spin-Bahn-Kopplung in einen $\frac{3}{2}$ - und einen $\frac{1}{2}$ -Zustand auf. Die experimentelle Anregungsenergie beträgt 14081 cm^{-1} [54].

Die Ermittlung der Spin-Bahn-Aufspaltung erfolgte einerseits störungstheoretisch und andererseits mittels Spin-Bahn-CI. Die Unterschiede zwischen den Methoden sollen hier skizziert werden. In der Störungstheorie werden die Energien, sowie die Spin-Bahn-Matrixelemente der in einem spinfreien CI errechneten Zustände verwendet. Das Spin-Bahn-Matrixelement zwischen den beiden als Linearkombination von SAFs dargestellten Zuständen

$$\Phi_a = \sum_i c_i \Psi_i$$

und

$$\Phi_b = \sum_j c_j \Psi_j$$

wird dabei erhalten, indem zunächst die Matrixelemente zwischen den einzelnen SAFs

$$\langle \Psi_i | H_{SO} | \Psi_j \rangle \quad (3.1)$$

berechnet werden. Diese werden dann, gewichtet mit den CI-Koeffizienten c_i und c_j , aufsummiert:

$$\langle \Phi_a | H_{SO} | \Phi_b \rangle = \sum_{i,j} c_i c_j \langle \Psi_i | H_{SO} | \Psi_j \rangle \quad (3.2)$$

Die störungstheoretische Wellenfunktion wird dann als Linearkombination der CI-Wellenfunktionen zusammengesetzt.

Im Spin-Bahn-CI [35] wird die Summation 3.2 nicht ausgeführt, sondern stattdessen, analog zum „normalen“ CI, eine Hamiltonmatrix zwischen allen beteiligten SAFs aufgestellt und diagonalisiert. Es handelt sich also um ein variationelles Verfahren, das den Einsatz eines nach unten beschränkten Spin-Bahn-Operators, wie des hier verwendeten *no-pair* Hamiltonoperators, zwingend erfordert. Der Unterschied zum spinfreien

CI besteht darin, daß durch den Spin-Bahn-Operator Wechselwirkungen auch zwischen Zuständen verschiedener Symmetrie und Multiplizität erlaubt sind. So umfaßt dieses Verfahren prinzipiell alle SAFs aller (betrachteter) Zustände. Um den Rechenaufwand einzuschränken, wird vorher für jeden Zustand eine Selektion genau wie im spinfreien MRD-CI durchgeführt.

Die so erhaltene Hamiltonmatrix zerfällt in verschiedene Bereiche. Auf der Diagonalen stehen in Blöcken die Matrixelemente des elektronischen Hamiltonoperators zwischen zum gleichen Zustand gehörenden SAFs. Diese Blöcke sind identisch den im spinfreien CI auftretenden. Die Matrixelemente (3.1) des Spin-Bahn-Operators finden sich in den Außerdiagonalblöcken. Die bei der Diagonalisierung dieser Matrix erhaltenen Eigenfunktionen sind also Linearkombinationen von SAFs zu verschiedenen Symmetrien und Spinmultiplizitäten. Einzig Ω ist noch gute Quantenzahl, die Zustände somit im jj -Kopplungsbild beschrieben und im Falle zweiatomiger Moleküle dem Hundschen Fall (c) zuzurechnen.

Da im Spin-Bahn-CI die Koeffizienten jeder einzelnen SAF variiert werden, ist sofort einsichtig, daß viel mehr Flexibilität besteht als in der störungstheoretischen Behandlung. Dort werden diese Koeffizienten in spinfreier Rechnung ermittelt und dann eingefroren. Erkauft hat man sich diese erweiterten Möglichkeiten allerdings mit einem wesentlich gesteigerten Rechenaufwand.

Ergebnisse

Als gemeinsame Molekülorbitalbasis für alle drei Zustände wurde die A_1 -Komponente gewählt. Nach einer ersten Näherung auf Hartree-Fock-Niveau wurden die Molekülorbitale in einer CASSCF-Rechnung optimiert. Die Spin-Bahn-Integrale wurden in *mean-field*-Näherung berechnet. Tabelle 3.1 gibt die mit Störungstheorie erster Ordnung und Spin-Bahn-CI ermittelten Werte für die Spin-Bahn-Aufspaltung des 2P -Grundzustands an. Neben der Güte dieser beiden Verfahren wurde der Einfluß des MRD-CI-Schwellwerts geprüft, sowie untersucht, wie groß der inaktive Raum im CI sein darf, beziehungsweise welche Elektronen korreliert werden müssen, um gute Ergebnisse zu erzielen.

Die Überlegenheit des Spin-Bahn-CI im betrachteten Problem ist eindeutig: auf jedem Rechenniveau liefert es Werte, die um etwa 2000 cm^{-1} näher am Experiment sind. Dies ist auch nicht weiter verwunderlich, denn die Voraussetzungen der Störungstheorie, nur kleine Abweichungen vom ungestörten Hamiltonoperator beschreiben zu müssen, liegt nicht mehr vor.

Bei der Betrachtung der unterschiedlichen Korrelationsniveaus zeigt sich klar die Notwendigkeit, die 5p-Elektronen mit einzubeziehen. Die Erklärung findet sich in der rela-

korrelierte Elektronen	6s6p					
CI-Schwellwert/ μE_H	0.0					
Störungstheorie(1.Ordng.)	11413					
Spin-Bahn-CI	13120					

korrelierte Elektronen	5p6s6p					
CI-Schwellwert/ μE_H	10.0	1.0	0.1	0.01	0.005	0.0
Störungstheorie(1.Ordng.)	12179	12088	12087	12083	12083	12084
Spin-Bahn-CI	14207	14165	14106	14045	14013	14000

korrelierte Elektronen	5p5d6s6p		
CI-Schwellwert/ μE_H	0.1	0.01	0.0001
Störungstheorie(1.Ordng.)	11749	11735	11742
Spin-Bahn-CI	13697	13630	13583

Tabelle 3.1: Aufspaltung der ${}^2P_{\frac{3}{2}}$ - und ${}^2P_{\frac{1}{2}}$ -Komponente des Bleikations auf verschiedenen Rechenniveaus [in cm^{-1}]. Experimenteller Wert: $14081 cm^{-1}$.

tivistischen Kontraktion der Orbitale: Im gewählten Ansatz haben alle Orbitale zu einer Kombination von Haupt- und Nebenquantenzahl (n und ℓ) den gleichen Ortsteil, also die gleiche Form, räumliche Ausdehnung und Energie. Durch die Spin-Bahn-Kopplung macht es aber einen Unterschied, ob ein Elektron, beispielsweise in einem p_+ -Orbital, α - oder β -Spin hat. Wie bereits gesehen führen diese beiden Fälle jeweils zu unterschiedlicher Energie und die passende Beschreibung dazu wäre, nicht mehr einen gemeinsamen Ortsteil für beide Spinfunktionen zu verwenden.

Neben dieser eher abstrakten Erklärung finden sich in relativistischen Rechnungen konkrete Zahlen: Die Orbitalenergie des $p_{\frac{1}{2}}$ -Orbitals sinkt im Bleiatom gegenüber dem nichtrelativistischen Ergebnis um 14.7%, die des $p_{\frac{3}{2}}$ steigt um 8.3%. Ein enger Zusammenhang besteht zur Orbitalform: der Erwartungswert des r -Operators, also der mittlere Radius, liegt im $p_{\frac{1}{2}}$ um 11.1% näher am Kern, der des $p_{\frac{3}{2}}$ um 1.7% weiter entfernt. Die Werte wurden erhalten durch Lösen der vierkomponentigen Diracgleichung unter Einschluß der Breitwechselwirkung auf Hartree-Fock-Niveau[55].

Ein allgemeiner Ansatz, um diesen Effekt zu berücksichtigen ist, sogenannte Spinoren als Einelektronenbasisfunktionen einzusetzen. Diese sind zusammengesetzt als Linearkombination von Spinorbitalen mit α und β -Spin. Ein durch einen Spinor beschriebenes Elektron hat so keinen definierten Spin, i.a. sogar keinen definierten Gesamtdrehimpuls mehr. Ein solcher Ansatz ist im kürzlich fertiggestellten relativistischen GAS-CI-

Programm von T. Fleig verwirklicht[6].

Kommen, wie in den vorliegenden Rechnungen, gleiche Ortsfunktionen für Elektronen mit definiertem Spin zum Einsatz, so müssen die Unvollkommenheiten in der Orbitalform im CI ausgeglichen werden. Anschaulich wird dies erreicht, indem beispielsweise bei der Beschreibung des $6p_{\frac{3}{2}}$ -Orbitals, das ja weiter vom Kern entfernt liegen soll, Elektronendichte aus dem 5p-Orbital abgezogen und in ein höheres p-Orbital verschoben wird. Daraus folgt unmittelbar, daß Anregungen aus dem 5p-Niveau unabdingbar sind für eine korrekte relativistische Beschreibung der 6p-Elektronen. Damit die Rechenzeit trotzdem nicht zu sehr ansteigt, wurden Anregungen der 5p-Elektronen nur auf Core-Valenz-Niveau berücksichtigt. Das heißt, daß aus der 5p-Schale maximal Einfachanregungen zugelassen werden. Im Pb^+ ist diese Einschränkung zwar nicht unbedingt erforderlich, aber die Rechnung sollte ja als Test für die Rechnungen am PbH dienen, wo eine solche Beschränkung zwingend ist. Um für ein $6p_{\frac{1}{2}}$ -Orbital eine Kontraktion gegenüber dem nicht gekoppelten zu ermöglichen, muß Elektronendichte in Richtung auf den Kern hin verlagert werden können, also eigentlich in Orbitale, die bereits vollständig besetzt sind. Da dies nicht möglich ist, wurden, wie bei der Besprechung der Basis erwähnt, zwei primitive Funktionen, die die äußeren Amplituden des 5p- und 6p- Orbitals beschreiben, als zusätzliche Basisfunktionen nochmals unkontrahiert aufgenommen. Dadurch wird eine Verlagerung von Elektronendichte in kernnähere p-artige Orbitale und somit die Möglichkeit einer korrekteren Beschreibung auch des $6p_{\frac{1}{2}}$ -Orbitals gewährleistet. Mit diesem Ansatz konnte gute Übereinstimmung mit dem Experiment erreicht werden.

Werden auch die 5d- Elektronen in die Korrelation einbezogen (wiederum auf Core-Valenz-Niveau), so werden die Werte der Spin-Bahn-Aufspaltung wieder kleiner. Eine Erklärung dafür konnte nicht gefunden werden.

Die Untersuchungen zum Einfluß des Selektionsverfahrens sind sehr ermutigend. Dieser ist zwar nicht vernachlässigbar, aber doch sehr gering: Obwohl nur noch 868 von 63602 SAFs selektiert werden, liegen zwischen der Rechnung mit allen Ein- und Zweifachanregungen und der mit dem schon sehr hohen Schwellwert von $10\mu E_H$ lediglich rund 200 cm^{-1} .

Als Ergebnis dieser Testrechnungen bleibt also festzuhalten:

- Basissätze und verwendete Verfahren sind geeignet, gute Ergebnisse zu liefern
- der Übergang von der Störungstheorie zum Spin-Bahn-CI bringt eine Verbesserung um ca. 2000 cm^{-1} — etwa 15%
- erst bei Korrelation der 5p-Elektronen werden Werte erreicht, die hervorragend mit dem Experiment übereinstimmen.

- Der MRD-CI-Schwellwert hat nur geringen Einfluß auf die Spin-Bahn-Aufspaltung
- auch die 5d-Elektronen noch zu korrelieren bringt eher eine Verschlechterung

3.3 Rechnungen am PbH

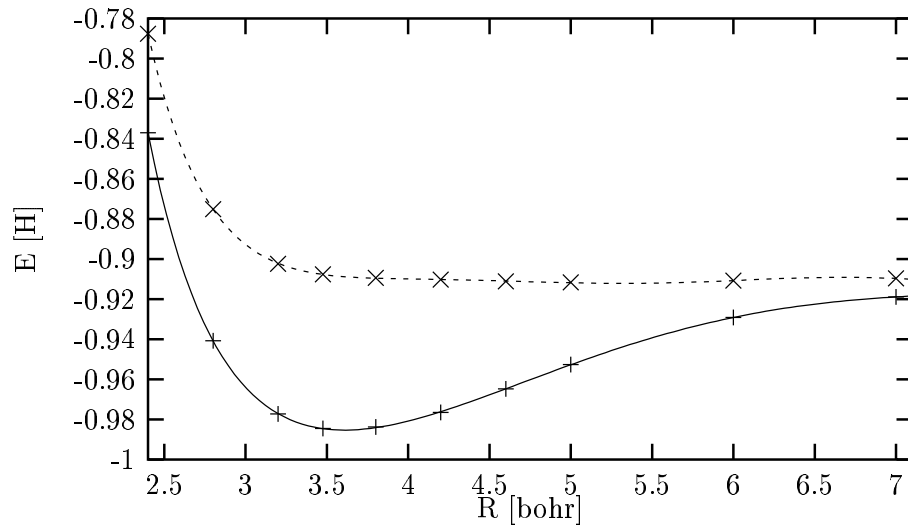


Abbildung 3.1: CASSCF-Potentialkurven von $X^2\Pi$ und $^4\Sigma^-$

3.3.1 CASSCF-Rechnungen

Die Vorgehensweise bei den Rechnungen am Bleihydrid gleicht zunächst der am CH: Nur die aus dem s^2p^2 -Grundzustand des Bleis stammenden molekularen Zustände fanden Berücksichtigung. Es sind die gleichen wie am CH, denn die Anzahl der inneren Elektronen spielt in diesem Zusammenhang keine Rolle. Auch die Zuordnung von Zuständen zu Besetzungen der p-Orbitale ist analog und kann Tabelle 2.1 entnommen werden. Eine Untersuchung der Effekte durch relativistische Korrekturen der Einelektronenintegrale (*mass-velocity* und Darwin) wurde nicht vorgenommen, denn ein solch schweres Atom nichtrelativistisch zu beschreiben ist nicht sinnvoll. Hierzu wäre auch eine andere Kontraktion des Basissatzes nötig gewesen.

Für die gemeinsame Molekülorbitalbasis ist auch hier $^4\Sigma^-$ in einer CASSCF-Rechnung analog der im CH optimiert worden — Abbildung 3.1 zeigt die dabei erhaltene Potentialkurve zusammen mit der des Grundzustands.

3.3.2 Rechnungen mit fünf aktiven Elektronen

Spinfreies CI

Zunächst wurde nun auch das PbH in einer Rechnung lediglich mit den fünf Valenzelektronen ($6s^26p^2$ am Blei und $1s$ am Wasserstoff) behandelt, um bei geringer Rechenzeit einen Überblick über die beteiligten Zustände zu bekommen. Abbildung 3.2 zeigt MRD-CI-Potentialkurven, die bei einem Selektionsschwellwert von $0.05\mu E_H$ erhalten wurden.

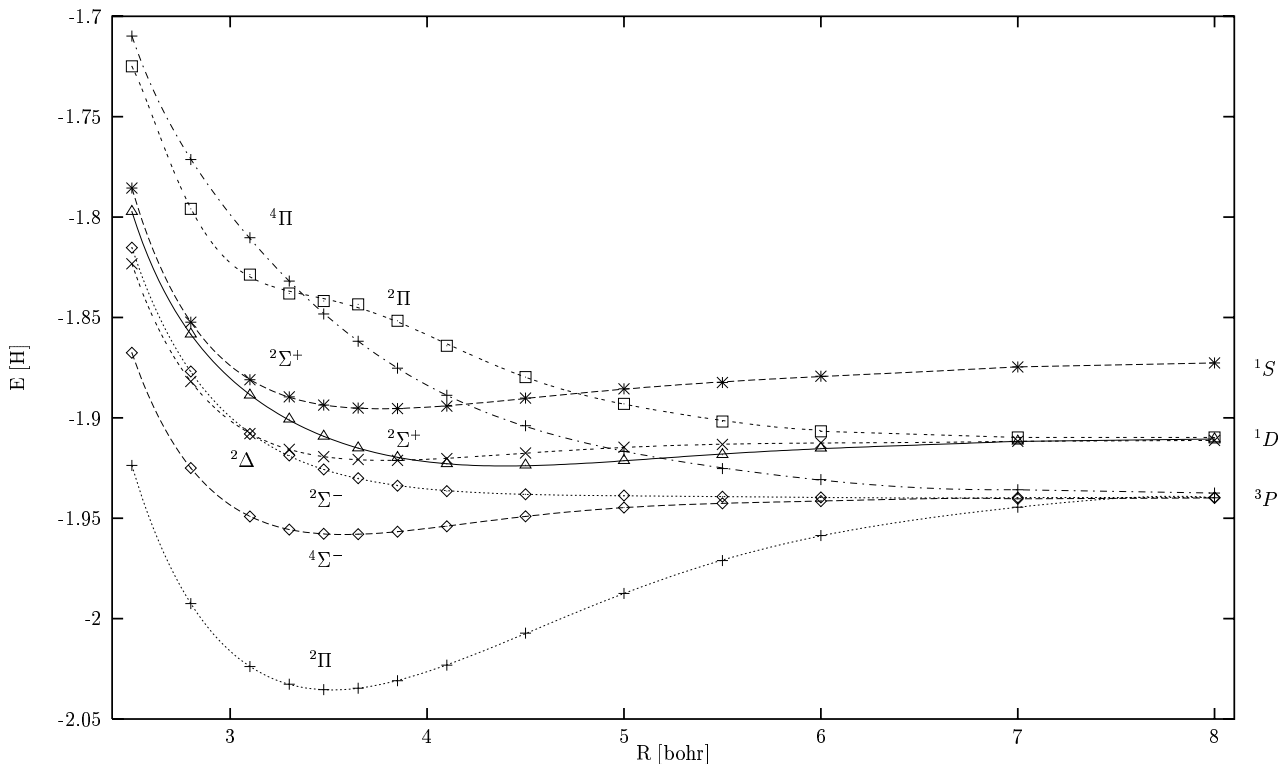


Abbildung 3.2: CI-Potentialkurven aller betrachteter Zustände des Bleihydrids

Deutlich ist erkennbar, wie sich der Charakter des $4\Sigma^-$ beim Übergang vom CAS-SCF zum CI ändert. Im CAS ist er nur sehr schwach gebunden, im CI jedoch recht eindeutig. Im Vergleich mit den CI-Potentialkurven des CH (Abbildung 2.3.1) sind einige Analogien zu sehen, aber auch deutliche Unterschiede. In beiden Fällen ist 2Π der Grundzustand und deutlich gebunden. Die meisten anderen Zustände verlaufen im Bleihydrid jedoch wesentlich flacher, was dadurch erklärt werden kann, daß das recht große Bleiatom von dem sich nähernden kleinen Wasserstoffatom kaum beeinflusst wird. Erst bei kurzen Abständen, wenn der Wasserstoffkern also in die Core-Bereiche des Bleis eintritt, kommt es zu repulsiven Wechselwirkungen. T. Neuheuser konnte zeigen [56], daß die relativ starke Bindung des $4\Sigma^-$ im CH durch eine stark vermiedene Kreuzung

	6s6p			5p6s6p			5p5d6s6p		
	T_e	T_v	r_e	T_e	T_v	r_e	T_e	T_v	r_e
$^2\Pi$	-	42011	-	-	42557	-	-	42622	-
$^4\Pi$	-	40495	-	-	40382	-	-	41031	-
$^2\Sigma^+$	31195	31537	3.816	30736	31022	3.762	31164	31497	3.724
$^2\Sigma^+$	24283	27604	4.451	24476	27368	4.347	25774	28869	4.247
$^2\Delta$	25248	25565	3.836	25093	25383	3.786	25595	25878	3.708
$^2\Sigma^-$	(20440)	24075	(6.36)	(20980)	23817	(6.58)	(21849)	23511	(4.35)
$^4\Sigma^-$	17049	17066	3.572	16985	17005	3.577	17572	17626	3.565
$^2\Pi$	0	0	3.519	0	0	3.516	0	0	3.473

Tabelle 3.2: Anregungsenergien und Gleichgewichtsabstände der LS -Zustände bei den drei untersuchten Korrelationsniveaus

mit dem ersten angeregten $^4\Sigma^-$ hervorgerufen wird. Dieser entstammt dem 5S aus der s^1p^3 -Konfiguration des schweren Elements. Im Blei ist nun durch den sogenannten Inertpaareffekt, der im Zusammenspiel von Lanthanidenkontraktion und relativistischen Effekten zustande kommt [57], der energetische Unterschied zwischen Valenz-s- und -p-Orbitalen deutlich größer. 5S und damit auch $^4\Sigma^-$ sollten daher bei höherer Energie liegen, was die offensichtlich deutlich schwächere Wechselwirkung mit dem unteren $^4\Sigma^-$ erklärt.

Die relativ große Abhängigkeit der Π - Zustände vom Bindungsabstand kommt dadurch zustande, daß nur dort das p_z -Orbital einfach besetzt ist (siehe Tabelle 2.1), dieses einzelne Elektron des Bleis also mit dem des Wasserstoffs in Wechselwirkung tritt. Die im CH ausgeprägte vermiedene Kreuzung des oberen $^2\Pi$ ist im Bleihydrid weitaus schwächer. Die anderen — im $^4\Pi$, sowie zwischen den beiden $^2\Sigma^+$ — sind im PbH auf den ersten Blick nicht mehr wahrnehmbar.

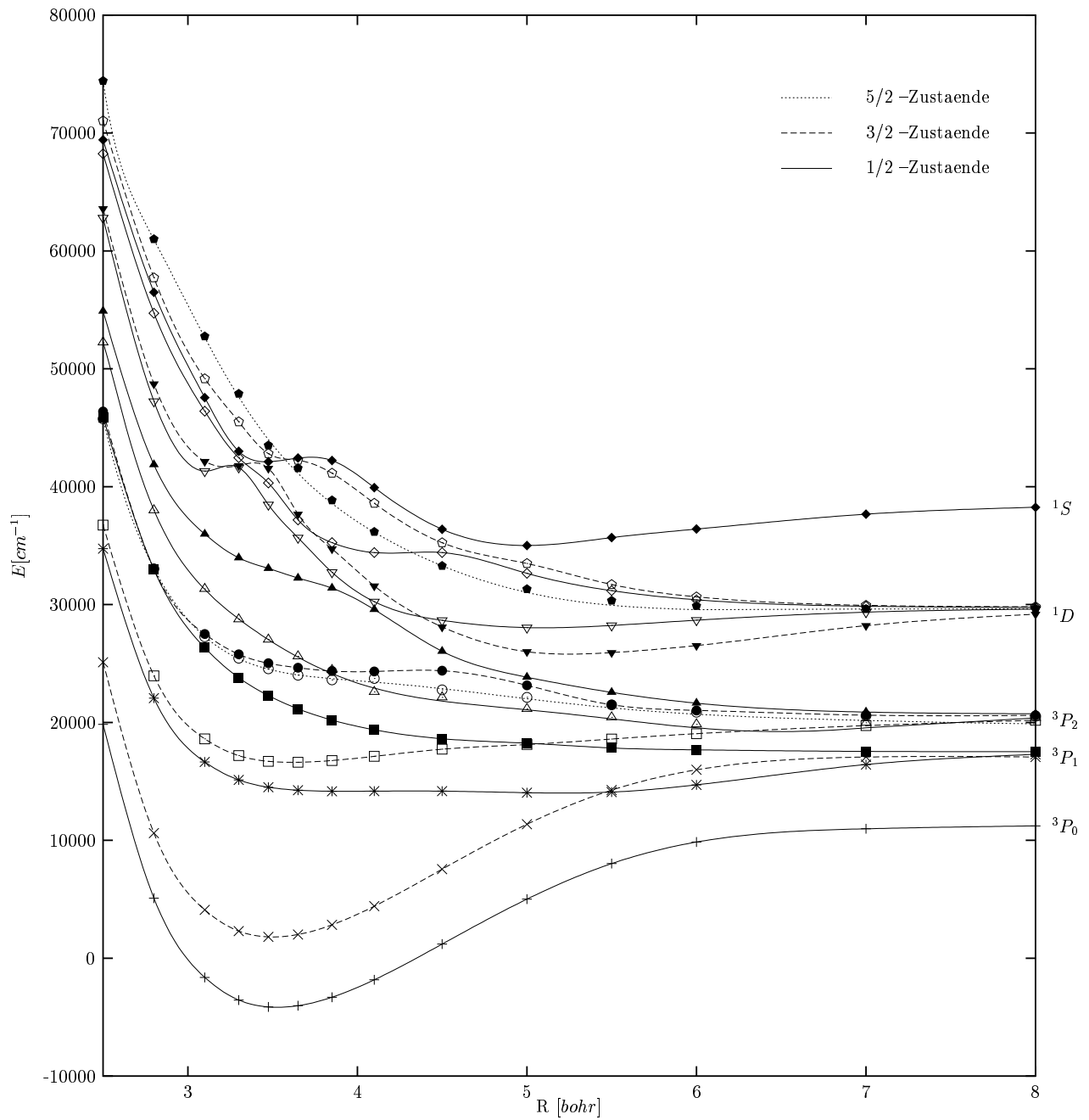


Abbildung 3.3: Spin-Bahn-CI-Potentialkurven aller Zustände

Spin-Bahn-CI

Wird nun die Spin-Bahn-Kopplung „eingeschaltet“, so kommt es zu einer Wechselwirkung aller zu gleicher Quantenzahl Ω gehörender Komponenten der im LS -Kopplungsbild erhaltenen Zustände.¹ Die acht LS - Zustände werden dadurch getrennt in insgesamt fünfzehn Ω - Komponenten (acht $\frac{1}{2}$, fünf $\frac{3}{2}$ und zwei $\frac{5}{2}$). Die Zuordnung ist in Tabelle 3.3 angegeben.

Ω	beteiligte Zustände	Anzahl
$\frac{1}{2}$	$2\Sigma^+$, $2\Sigma^+$, $2\Sigma^-$, $4\Sigma^-$, $2\Pi_{\frac{1}{2}}$, $2\Pi_{\frac{1}{2}}$, $4\Pi_{\frac{1}{2}}$, $4\Pi_{\frac{1}{2}}$	8
$\frac{3}{2}$	$4\Sigma^-$, $2\Pi_{\frac{3}{2}}$, $2\Pi_{\frac{3}{2}}$, $4\Pi_{\frac{3}{2}}$, $2\Delta_{\frac{3}{2}}$	5
$\frac{5}{2}$	$4\Pi_{\frac{5}{2}}$, $2\Delta_{\frac{5}{2}}$	2

Tabelle 3.3: Ω -Komponenten der LS -Zustände

Die im Spin-Bahn-CI ermittelten Zustände im jj -Kopplungsbild zeigt Abbildung 3.3. Vergleicht man diese mit den ungekoppelten Zuständen in Abbildung 3.2, so ist bei einigen Zuständen deutlich zu sehen, wie sie in ihre Ω - Komponenten getrennt werden, beispielsweise im 2Π -Grundzustand oder im $4\Sigma^-$. Auch beim 4Π erkennt man bei kurzen Abständen gut, wie er in eine $\frac{5}{2}$ -, eine $\frac{3}{2}$ - und zwei $\frac{1}{2}$ - Zustände aufspaltet. Folgt man dem Verlauf des ungekoppelten 4Π weiter zu großen Abständen hin, so fallen im jj -Kopplungsbild viele, teils scharf vermiedene Kreuzungen auf. So kreuzen die $\frac{1}{2}$ -Komponenten des 4Π durch drei andere $\frac{1}{2}$ - Komponenten hindurch.

	T_e [cm^{-1}]	T_v [cm^{-1}]	r_e [a.u.]	ω_e [cm^{-1}]
$\frac{3}{2}(I)$	5977	5986	3.5070	1591
$\frac{1}{2}(I)$	0	0	3.5324	1560

Tabelle 3.4: Spektroskopische Konstanten der untersten Zustände im jj -Kopplungsbild (Spin-Bahn-CI, Valenzelektronen)

¹Wie im CH gesehen, treten Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Ω -Komponenten erst durch die Rotation auf. Diese wurde im PbH nicht berechnet.

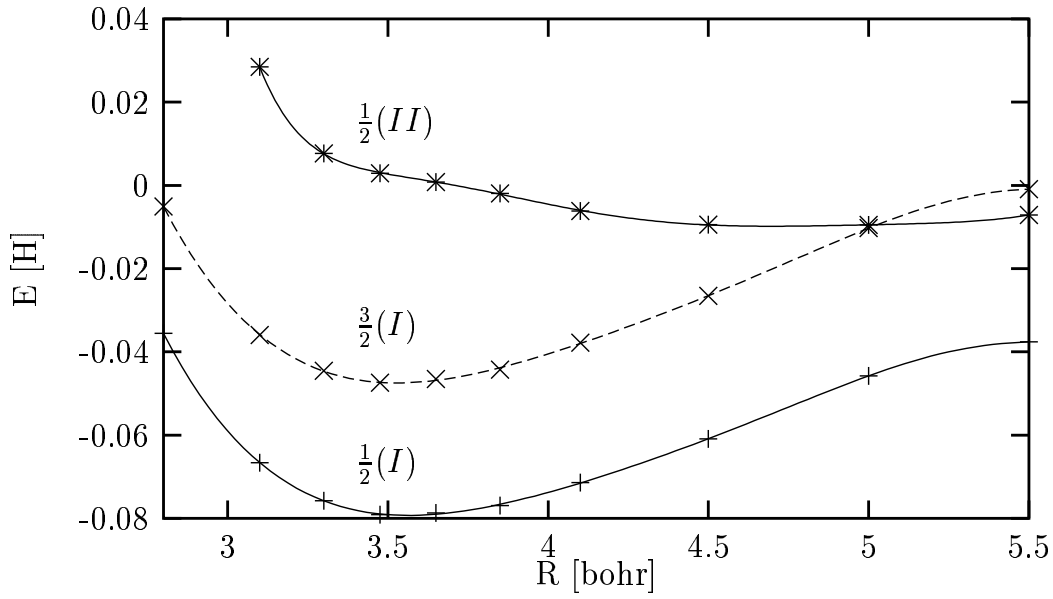


Abbildung 3.4: Potentialkurven der untersten drei Zustände im jj -Kopplungsbild (Spin-Bahn-CI incl. 5p)

$\frac{1}{2}(II)$	T_e [cm^{-1}]	r_e [a.u.]	ω_e [cm^{-1}]
Experiment[4]	(17590)	(4.46)	(500)
$\frac{3}{2}(I)$	T_e [cm^{-1}]	r_e [a.u.]	ω_e [cm^{-1}]
Experiment[4]	≈ 8000	-	-
Balasubramanian[58]	6846	3.628	1457
Dolg[5]	6821	3.449	1703
$\frac{1}{2}(I)$	r_e [a.u.]	ω_e [cm^{-1}]	
Experiment[59]	3.476	1561	
Balasubramanian[58]	3.685	1418	
Dolg[5]	3.523	1708	
DiLabio[60]	3.555	1516	

Tabelle 3.5: Bisher bekannte spektroskopische Konstanten am Bleihydrid

	T_e [cm^{-1}]	T_v [cm^{-1}]	r_e [a.u.]	ω_e [cm^{-1}]
$\frac{3}{2}(II)$	(15248)	17804	(4.70)	-
$\frac{3}{2}(I)$	6985	7005	3.527	1545
$\frac{1}{2}(I)$	0	0	3.564	1463

Tabelle 3.6: In dieser Arbeit ermittelte Spektroskopische Konstanten der untersten drei Zustände im jj-Kopplungsbild (Spin-Bahn-CI incl. 5p)

3.3.3 Korrelation der 5p-Elektronen

Die Werte für die Spin-Bahn-Aufspaltung des Grundzustands, die unter Korrelation nur der Valenzelektronen erhalten wurden, sind also nicht nur weit vom Experiment entfernt, sondern auch von anderen theoretischen Arbeiten. Wie bereits am Pb^+ besprochen, ist jedoch für die korrekte Beschreibung relativistischer Effekte in den 6p-Orbitalen eine Korrelation der 5p-Elektronen erforderlich. Da hierbei der Rechenaufwand stark ansteigt, wurden im Spin-Bahn-CI nur noch die ersten drei Wurzeln, also die $\frac{1}{2}$ - und $\frac{3}{2}$ -Komponente des Grundzustands und die $\frac{1}{2}$ -Komponente des $^4\Sigma^-$ berechnet. Im Spin-Bahn-CI wird nun bei einem Selektionsschwellwert von $0.15\mu E_H$ für die Aufspaltung des Grundzustands ein Wert von 6985 cm^{-1} erreicht. Dies ist um ca. 150 cm^{-1} mehr als in den bisherigen Rechnungen von Dolg bzw. Balasubramanian et.al., die beide mit relativistischen effektiven Core-Potentialen (RECP) erhalten wurden. Da nun in einer Allelektronen-Rechnung, also mit einer anderen Methode, ein nicht wesentlich unterschiedliches Resultat erreicht wurde, kann davon ausgegangen werden, daß die der experimentelle Schätzwert von Dolg zu Recht angezweifelt wird [5, 61].

Eine aktuelle Allelektronenrechnung von DiLabio et.al. beschränkt sich auf den $\frac{1}{2}$ -Grundzustand. In keiner der bisherigen Rechnungen konnten gleichzeitig Schwingungskonstante und Gleichgewichtsabstand zufriedenstellend wiedergegeben werden. Im jüngsten Experiment wird in der Auswertung die geschätzte Spin-Bahn-Aufspaltung von 8000 cm^{-1} zugrundegelegt. Hier bliebe zu prüfen, ob mit einem der errechneten Werte um 6900 cm^{-1} eventuell andere Ergebnisse für diese Konstanten erhalten würden.

Beim zweiten $\frac{1}{2}$ -Zustand traten bei großen Bindungsabständen Probleme mit dem im Spin-Bahn-CI implementierten *root-homing* auf. Da das Minimum bei großem Abstand liegt, konnte es nicht zuverlässig bestimmt werden.

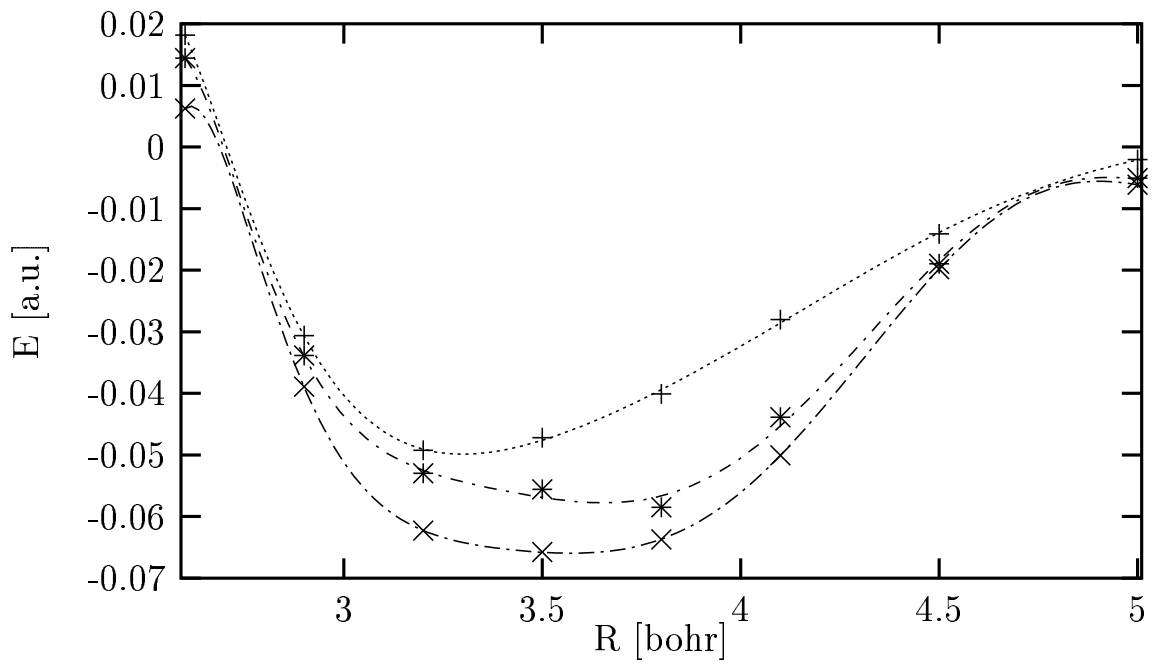


Abbildung 3.5: Spin-Bahn-CI bei den Selektionsschwellwerten 4, 2 und 1.2

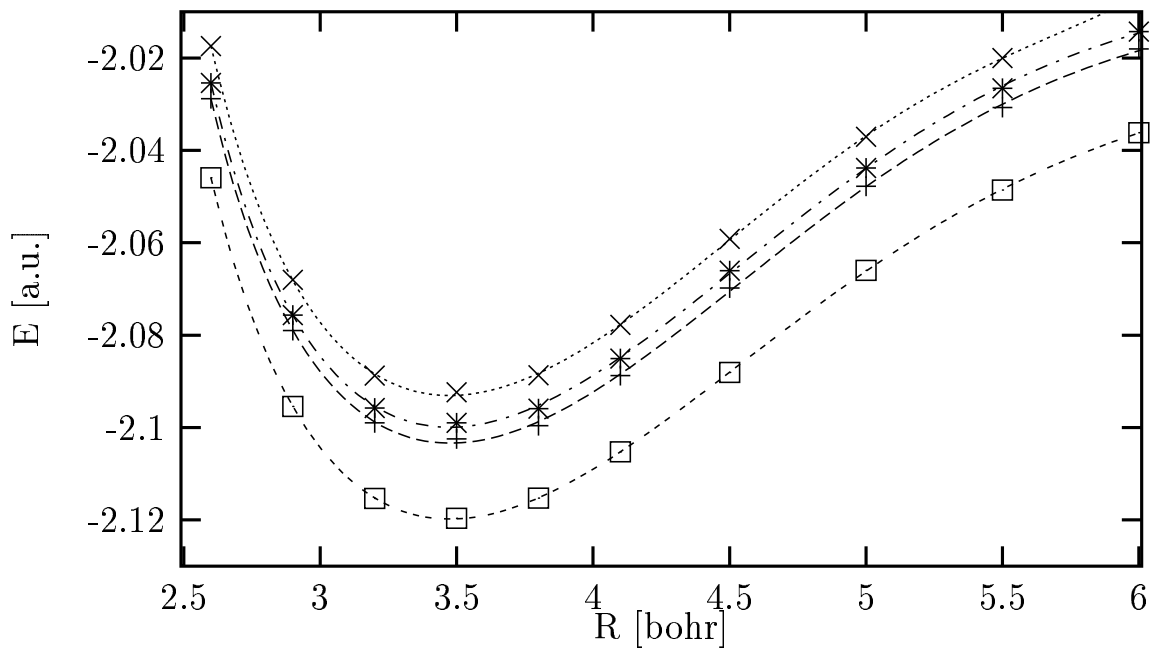


Abbildung 3.6: Spinfreies CI bei den Selektionsschwellwerten 4, 2 und 1.2 sowie extrapoliert

3.3.4 Korrelation der 5d-Elektronen

Ogleich für die Spin-Bahn-Aufspaltung also befriedigende Ergebnisse vorliegen, sind Bindungsabstand und Schwingungsfrequenzen relativ schlecht. Eine Möglichkeit, hier noch Verbesserung zu erreichen, ist, auch die 5d-Elektronen noch in die Korrelationsbehandlung einzubeziehen. Dies sollte sich vor allem im Bindungsbereich und bei kürzeren Abständen auswirken[62]. Auch hier kann eine anschauliche Erklärung gegeben werden: bei großen Bindungsabständen finden Wechselwirkungen zwischen Blei- und Wasserstoffatom nahezu ausschließlich im Valenzbereich den Bleis statt. Erst bei kurzen Bindungsabständen, wenn das Wasserstoffatom also immer mehr in die Core-Bereiche vordringt, kommt es zur Wechselwirkung mit den 5d-Elektronen. Diese sind aber bisher eingefroren und können nur auf CASSCF-Niveau auf die Störung reagieren. Ermöglicht man dagegen im CI auch Anregungen unter Beteiligung der 5d-Elektronen, so ist das Resultat eine bessere Beschreibung und damit nach dem Variationsprinzip auch eine niedrigere Energie in diesen Bereichen. Die Folge wäre also ein tieferer und somit steilerer Potentialtopf mit einem bei kürzeren Abständen liegenden Minimum.

Die 5d-Elektronen wurden in einem eigenen Core-Valenz-Bereich berücksichtigt, also so, daß gleichzeitig eine Anregung aus dem 5p- und eine aus dem 5d-Niveau auftreten können. Die CI-Rechnungen bei einem Schwellwert von $0.5\mu E_H$ entsprechen den Erwartungen: der Bindungsabstand sinkt gegenüber der Rechnung ohne 5d-Korrelation deutlich auf 3.4690 a.u., die Schwingungsfrequenz erhöht sich leicht auf 1680 cm^{-1} . Die Spin-Bahn-CI-Rechnungen mußten aus technischen Gründen² bei einem höheren Schwellwert durchgeführt werden.

In Abbildung 3.5 ist ein Ausschnitt der bei drei verschiedenen Schwellwerten erzielten Potentialkurven der untersten $\frac{1}{2}$ -Komponente zu sehen. Insbesondere die Kurven zum Schwellwert³ 1.2 und 2.0 zeigen ein vollkommen unphysikalisches Verhalten. Auch die Ergebnisse zum Schwellwert 4.0 liegen mit einer Schwingungskonstanten von 2065 cm^{-1} und einem Bindungsabstand von 3.355 a.u. gänzlich falsch.

Die in Abbildung 3.6 gezeigten Potentialkurven des nicht Spin-Bahn-gekoppelten Grundzustands zeigen die nicht extrapolierten Energien bei den drei Schwellwerten, sowie die auf Full-CI extrapolierte beim besten Schwellwert. Die Energie ändert sich dabei natürlich mit zunehmender Güte der Rechnung, die Form der Potentialkurve bleibt jedoch nahezu gleich. Die beobachteten Unregelmäßigkeiten müssen also durch die Spin-Bahn-Kopplung verursacht werden.

²Das Programm zur Auswertung der Spin-Bahn-Matrixelemente läßt lediglich $2^{15} \approx 32000$ SAFs pro Zustand zu. Dies ist eine echte Beschränkung, denn größere Rechnungen wären zeitlich durchaus machbar.

³Angaben zum Schwellwert im folgenden alle in μE_H

Da nicht nur die mit Spin-Bahn-CI, sondern auch die störungstheoretisch ermittelten Werte qualitativ das gleiche Verhalten zeigen, kann auch ausgeschlossen werden, daß es sich um einen Fehler des Spin-Bahn-CI Verfahrens handelt.

In den Abbildungen (3.7 und 3.8) sind Spin-Bahn-Matrixelemente des angeregten $^2\Pi$ und zum Vergleich des $^4\Sigma^-$ zusammengefaßt. Deutlich ist zu sehen, wie alle Matrixelemente des $^2\Pi$ bei einem Abstand zwischen 3.5 und 3.8 a.u. fast vollständig zusammenbrechen. Matrixelemente ohne Beteiligung dieses Zustands weisen dagegen einen recht homogenen Verlauf mit dem Abstand auf. Zwar ist die Wechselwirkung des $^2\Pi$ -Grundzustands mit dem angeregten $^2\Pi$ im fraglichen Abstandsbereich ohnehin klein. Die anderen Matrixelemente, die dann abrupt verschwinden, erreichen jedoch teils beträchtliche Werte und tragen so indirekt auch zur Aufspaltung des Grundzustands bei. Dies erklärt den beobachteten „Knick“ in den Potentialkurven.

Eine Erklärung für die starke Abstandsabhängigkeit der Matrixelemente deutet sich bereits bei Betrachtung der nicht spin-bahn-gekoppelten CI-Potentialkurven an: Genau im fraglichen Abstandsbereich durchläuft dieser Zustand eine vermiedene Kreuzung. Die vergleichend aufgeführten Matrixelemente des $^4\Sigma^-$ zeigen bei der Kopplung mit $X^2\Pi$ und $^4\Pi$ einen glatten Verlauf. Das Matrixelement mit $^2\Delta$ müßte aufgrund der Auswahlregel $\Delta\Lambda = \pm 1$ null sein und ist auch tatsächlich sehr klein. Bei den beiden $^2\Sigma^+$ fallen Sprünge bei kurzen Abständen auf. Auch diese können durch vermiedene Kreuzungen zwischen diesen beiden Zuständen erklärt werden: Wie am Verlauf der Matrixelemente zu sehen ist, kreuzen die beiden $^2\Sigma^+$ in diesem Abstandsbereich zweimal und dies kann auch bei genauer Betrachtung anhand der CI-Potentialkurve nachvollzogen werden.

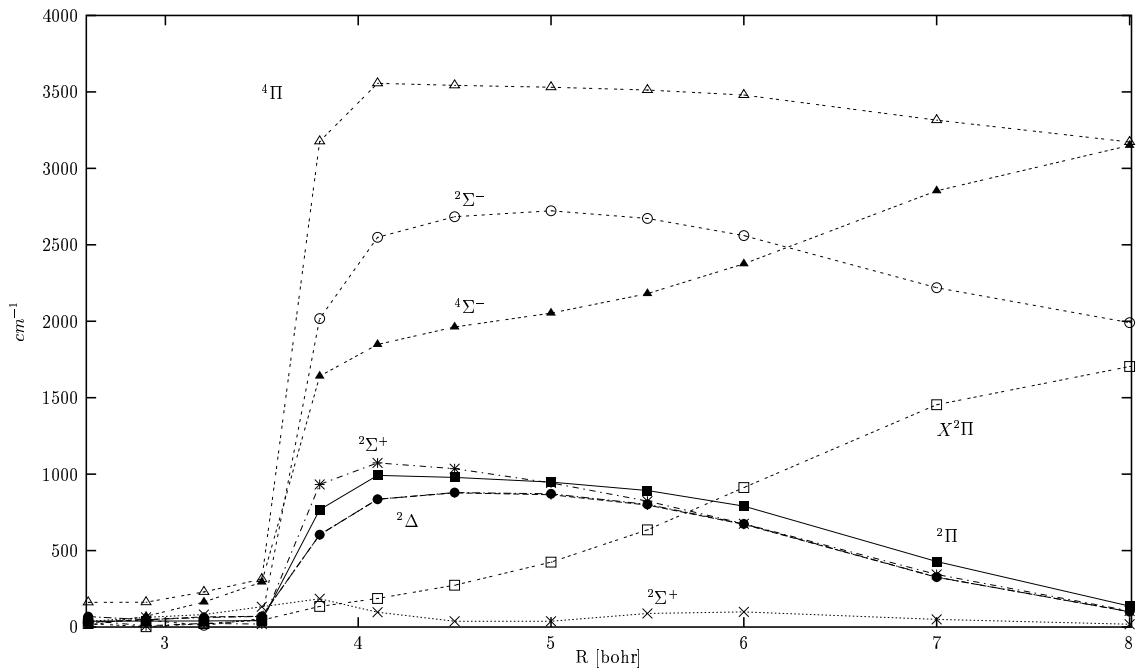


Abbildung 3.7: Spin-Bahn-Matrixelemente des angeregten 2Π bei Schwellwert 1.2

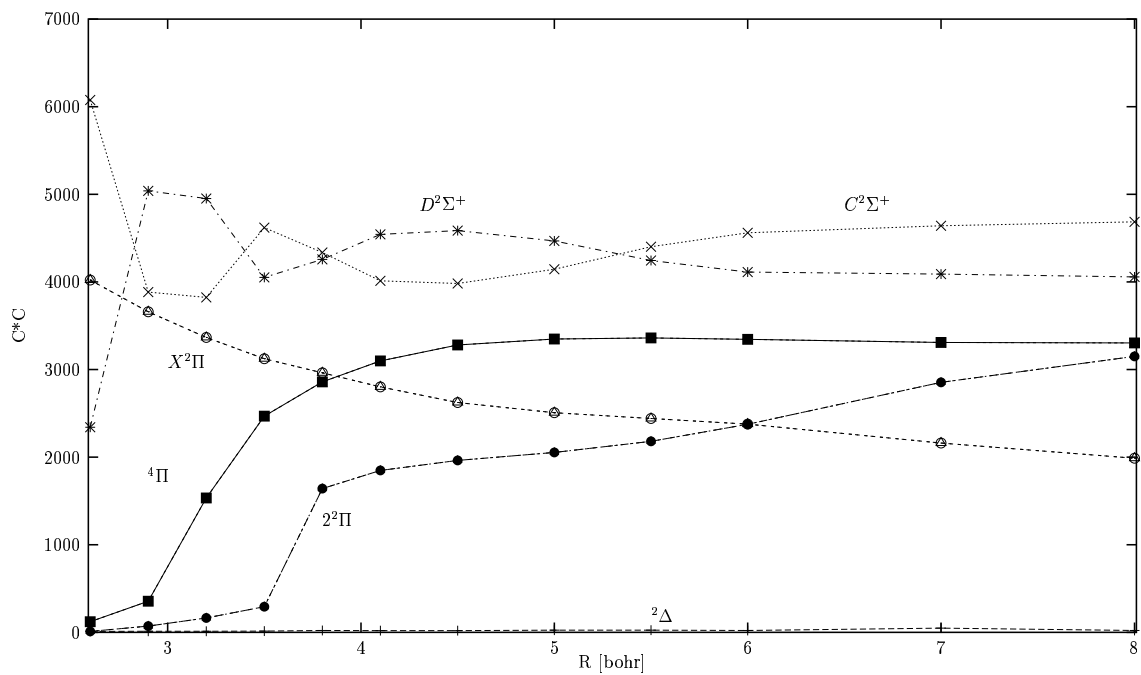
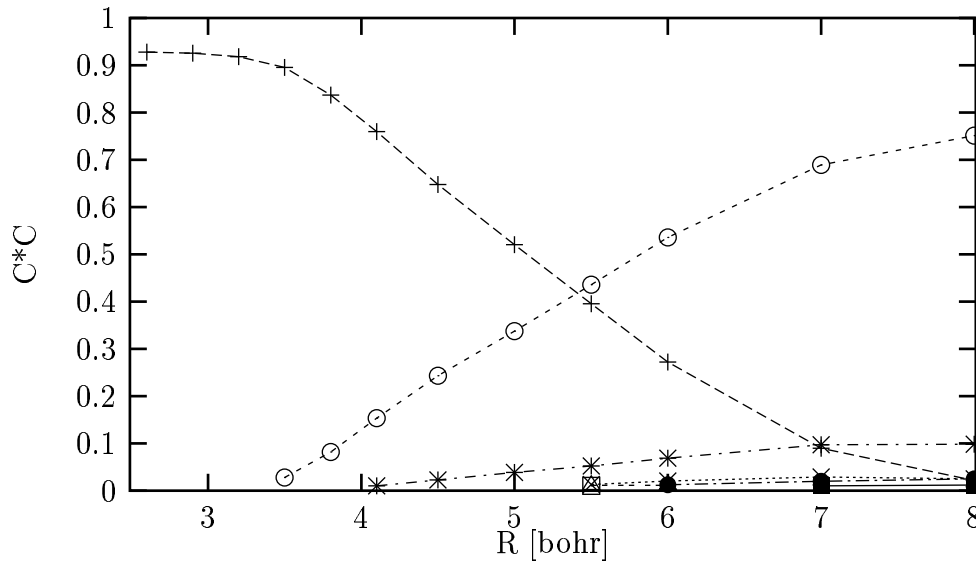


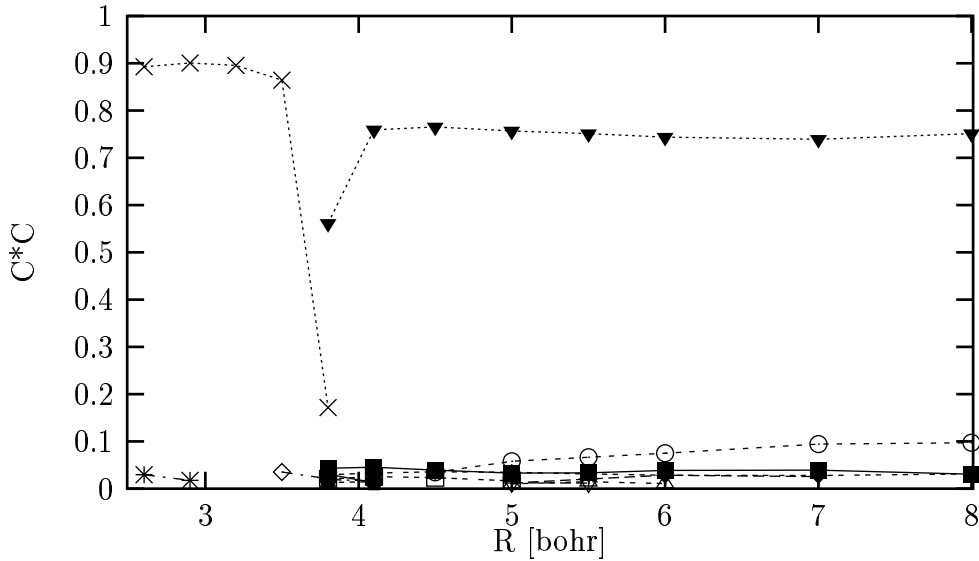
Abbildung 3.8: Spin-Bahn-Matrixelemente des $4\Sigma^-$ bei Schwellwert 1.2

Abbildung 3.9: Hauptkonfigurationen des $X^2\Pi$

Eine Analyse der Zusammensetzung der CI-Wellenfunktionen des $2^2\Pi$ liefert weiteren Aufschluß: Abbildung (3.10) zeigt, welche SAFs den Zustand hauptsächlich aufbauen. Hier findet ein sprunghafter Wechsel zwischen 3.5 und 3.8 a.u. statt. Zum Vergleich ist eine analoge Abbildung (3.9) für den Grundzustand aufgeführt. Dort sieht man, wie sich typischerweise die Orbitalbesetzung bei Annäherung der Atome langsam und ohne Sprünge ändert: In den getrennten Atomen sind das $6p_z$ des Bleis und das $1s$ des Wasserstoffs einfach besetzt. Bei der Bindungsbildung geht das $6p_z$ über in ein σ , das $1s$ in das zugehörige σ^* und je näher sich die Atome kommen, desto mehr Gewicht bekommt die Konfiguration mit doppelt besetztem σ -Orbital.

Der angeregte $2^2\Pi$ -Zustand hat bei großem Abstand die gleiche Orbitalbesetzung (siehe Tabelle 2.1). Zwischen 3.5 und 3.8 a.u. finden jedoch zwei Änderungen statt: Zum einen der Übergang von $\sigma\sigma^*$ Besetzung nach σ^2 , wie er auch im Grundzustand beobachtet wird. Zum anderen geht aber das Elektron aus dem $6p_x$ (dieses Orbital bleibt weitgehend unbeeinflusst) in ein sehr diffuses π^* -artiges Orbital über (die Zusammensetzung ist etwa $1.3 \cdot 7d_{xy}(\text{Pb}) - 0.4 \cdot 4p_x(\text{H})$). Der Spin-Bahn-Operator ist nun nicht in der Lage, eine Kopplung zwischen einem d- und einem p-Orbital hervorzurufen. Natürlich ist dieses π^* kein reines d-Orbital, sondern hat auch p-Anteile. Die Matrixelemente dieser SAF, in der das π^* besetzt ist mit allen SAFs, in denen die Besetzung der p-Orbitale dominiert, sind daher nicht Null, sondern sehr klein. Alle anderen Zustände werden aber in erster Linie durch SAFs beschrieben, in denen die Valenzelektronen s- und p-artige Orbitale besetzen.

Die vermiedene Kreuzung kann also erklären, warum die Spin-Bahn-Matrixelemente

Abbildung 3.10: Hauptkonfigurationen des $2^2\Pi$

sich so drastisch ändern: In der Summe (3.2) werden diejenigen Matrixelemente (3.1) stark gewichtet, die sehr klein sind. Die angewandte Störungstheorie zweiter Ordnung mit Abbruch der Störentwicklung nach den untersten acht Zuständen vermag daher keine glatten Potentialkurven zu liefern.

Da für alle Abstände ein gemeinsamer Referenzraum erzeugt wurde, müßte dieser Fehler eigentlich bei einem nicht selektierenden CI-Ansatz im Spin-Bahn-CI ausgeglichen werden können. Dort sind die in spinfreier Rechnung ermittelten CI-Koeffizienten wieder freigegeben und die SAFs werden unter Einbezug der Spin-Bahn-Matrixelemente neu kombiniert. Im verwendeten MRD-CI, wird jedoch bei der Selektion ausschließlich die Wirkung des spinfreien Hamiltonoperators berücksichtigt. Dadurch werden nur diejenigen SAFs selektiert, die für die Beschreibung des Zustands im spinfreien Fall wichtig sind. SAFs die nur einen kleinen Beitrag zur Energie, aber einen großen Beitrag zur Spin-Bahn-Kopplung leisten, werden vernachlässigt und können im Spin-Bahn-CI nicht mehr wirken.

Um nun die durch die vermiedene Kreuzung verlorengegangene Spin-Bahn-Kopplung doch noch zu erfassen, muß eine Möglichkeit gefunden werden, zu verhindern, daß bei der Selektion wichtige SAFs herausfallen. Ein Weg dazu ist, den anderen kreuzenden $2^2\Pi$ -Zustand zu identifizieren und mitzuberechnen. Dieser müßte den Charakter des betrachteten $2^2\Pi$ übernommen haben und damit aus den SAFs zusammengesetzt sein, die nun fehlen. Leider ist dies nicht möglich, denn es folgen bei höherer Energie eine ganze Reihe $2^2\Pi$ -Zustände. In keinem von diesen hat die vermutete Orbitalbesetzung $6p_x\sigma^2$ oder $6p_x\sigma\sigma^*$ großes Gewicht. Vielmehr sind diese SAFs in mehreren

Zuständen mit geringem Anteil vertreten. Der Versuch, die Selektion auf insgesamt neun $^2\Pi$ -Zustände auszudehnen, um so sicherzustellen, daß die fraglichen SAFs mit aufgenommen werden, brachte keinen Erfolg.

Ein weiterer Versuch der Korrektur wurde mit dem Programm „*merge*“ unternommen. Hierbei wird die Selektion bei verschiedenen Abständen durchgeführt. Die jeweils selektierten SAFs werden gespeichert und anschließend die Vereinigungsmenge gebildet. So kann man bei allen Abständen mit dem gleichen Satz von SAFs arbeiten. Man sollte also erwarten, daß überall eine gleich gute (oder gleich schlechte) Beschreibung der Zustände und auch der Spin-Bahn-Kopplung möglich ist. Auch dieses Vorgehen führte jedoch nicht zum gewünschten Erfolg.

Zusammenfassung

CH/CD

Ergebnis der Arbeiten am CH/CD sind rovibronische Kopplungen in den Zuständen $^2\Pi$ und $^4\Sigma^-$. Diesen Rechnungen liegen MRD-CI-Potentialkurven der acht tiefsten elektronischen Zustände zugrunde. Kinematische relativistische Korrekturen werden durch den spinfreien Eielektronen-Teil, Spin-Bahn-Matrixelemente durch den spinabhängigen Teil des *no-pair*-Spin-Bahn-Operator berücksichtigt. Experimentelle elektronische Anregungsenergien und Schwingungskonstanten werden gut reproduziert. Die errechneten Rotationsniveaus in $^2\Pi$ und $^4\Sigma^-$ des CH zeigen gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Auch das Λ -Doubling im $^2\Pi$ wird sehr gut wiedergegeben. Die Aufspaltung der Rotationsniveaus im $^4\Sigma^-$ in J-Komponenten ist qualitativ richtig. Angesichts von experimentellen Beträgen dieser Aufspaltungen in der Größenordnung von 0.1 cm^{-1} sind die um Faktor 10 zu klein berechneten Werte nicht schlecht.

Aufgrund der Güte der Ergebnisse darf angenommen werden, daß bei der weiteren experimentellen Untersuchung des $^4\Sigma^-$ in CH und CD die in dieser Arbeit ermittelten Werte hilfreich sein können.

PbH

Der Schwerpunkt der Arbeiten am Bleihydrid liegt auf der Berechnung der Spin-Bahn-Aufspaltung des $^2\Pi$ -Grundzustands in $\frac{1}{2}$ - und $\frac{3}{2}$ -Komponente. Eine Testrechnung am Pb^+ bei Korrelation der Valenz- und der 5p-Elektronen im Spin-Bahn-CI mit dem *no-pair*-Spin-Bahn-Operator in *mean-field*-Näherung liefert im Vergleich mit dem Experiment zuverlässige Werte. Es darf also angenommen werden, daß die auf gleichem Rechenniveau ermittelte Spin-Bahn-Aufspaltung im Grundzustand des PbH von 6985 cm^{-1} der Realität sehr nahe kommt. Da andere theoretische Arbeiten mit unterschiedlichen Methoden zu ähnlichen Ergebnissen kommen, scheinen sich die Zweifel am experimentellen Schätzwert zu bestätigen.

Gleichgewichtsabstand und Schwingungskonstante konnten wegen der fehlenden Korrelation der 5d-Elektronen nicht mit gleicher Güte ermittelt werden. Versuche, diese

Korrelation mit einzubeziehen, scheiterten bislang. Daher scheint eine weitere Untersuchung angebracht.

Anhang A

Ergänzungen

Zur Ermittlung der aus einer atomaren Elektronenkonfiguration hervorgehenden Terme bedient man sich häufig eines einfachen Abzählschemas, das im folgenden skizziert werden soll:

Zunächst entscheidet man sich für eine Elektronenkonfiguration — als Beispiel kommt hier natürlich der $1s^2 2s^2 2p^2$ - Grundzustand des Kohlenstoffs zum Zuge. Abgeschlossene Schalen — in diesem Fall $1s$ und $2s$ tragen nicht bei, betrachtet werden folglich 2 Elektronen in den $2p$ - Orbitalen. Unter Beachtung des Pauliprinzips stellt man nun alle möglichen Verteilungen von 2 Elektronen auf die 6 Spinorbitale ($p_+\alpha$, $p_+\beta$, $p_0\alpha$, $p_0\beta$, $p_-\alpha$ und $p_-\beta$) tabellarisch zusammen:

Besetzung	M_L	M_S
$p_+\alpha p_+\beta$	2	0
$p_+\alpha p_0\alpha$	1	1
$p_+\alpha p_0\beta$	1	0
$p_+\alpha p_-\alpha$	0	1
$p_+\alpha p_-\beta$	0	0
$p_+\beta p_0\alpha$	1	0
$p_+\beta p_0\beta$	1	-1
$p_+\beta p_-\alpha$	0	0
$p_+\beta p_-\beta$	0	-1
$p_0\alpha p_0\beta$	0	0
$p_0\alpha p_-\alpha$	-1	1
$p_0\alpha p_-\beta$	-1	0
$p_0\beta p_-\alpha$	-1	0
$p_0\beta p_-\beta$	-1	-1
$p_-\alpha p_-\beta$	-2	0

Anschliessend trägt man in eine Tabelle die Häufigkeit der $M_L - M_S$ - Kombinationen ein:

$M_L =$	2	1	0	-1	-2
$M_S = 1$					
0					
-1					

Nun suche man sich den Eintrag mit maximalem M_L und M_S , hier beispielsweise $M_L=2$ und $M_S=0$. Wegen (allg.) $J=M_{J_{max}}$ hat man nun bereits die zugehörigen Werte $L=2$ und $S=0$ gefunden, also einen 1D - Zustand (${}^{(2S+1)}L$), zu dem auch noch alle Kombinationen von $M_L = L \cdots - L$ und $M_S = S \cdots - S$ gehören. Hier also $M_S = 0$ und $M_L = 2, 1, 0, -1, -2$, die man alle aus der Tabelle streicht:

$M_L =$	2	1	0	-1	-2
$M_S = 1$					
0					
-1					

Nach analoger Vorgehensweise erhält man in diesem Beispiel noch einen 3P und einen 1S Term.

Anhang B

Rotationsniveaus

J	$\Lambda = \frac{1}{2}$		$\Lambda = \frac{3}{2}$	
	e	f	f	e
0.5	2718.392	2718.366		
1.5	2781.985	2781.929	2734.991	2734.994
2.5	2864.474	2864.362	2787.802	2787.834
3.5	2973.157	2972.968	2868.295	2868.374
4.5	3108.347	3108.059	2975.913	2976.060
5.5	3270.006	3269.594	3110.389	3110.626
6.5	3457.984	3457.419	3271.496	3271.848
7.5	3672.073	3671.320	3459.002	3459.500
8.5	3912.018	3911.037	3672.652	3673.331
9.5	4177.529	4176.276	3912.167	3913.066
10.5	4468.282	4466.703	4177.234	4178.400

Tabelle B.1: Termenergien der Rotationsniveaus zu $v = 1$ im ${}^2\Pi$, CH

J	$\Lambda = \frac{1}{2}$		$\Lambda = \frac{3}{2}$	
	e	f	f	e
0.5	5305.078	5305.086		
1.5	5321.643	5321.656	5366.754	5366.757
2.5	5372.388	5372.412	5445.978	5445.980
3.5	5449.734	5449.774	5550.348	5550.360
4.5	5553.146	5553.207	5680.167	5680.195
5.5	5682.365	5682.454	5835.393	5835.445
6.5	5837.172	5837.297	6015.878	6015.965
7.5	6017.341	6017.514	6221.413	6221.549
8.5	6222.629	6222.863	6451.750	6451.949
9.5	6452.763	6453.074	6706.601	6706.883
10.5	6707.443	6707.850	6985.648	6986.032

Tabelle B.2: Termenergien der Rotationsniveaus zu $v = 2$ im ${}^2\Pi$, CH

J	$\Lambda = \frac{1}{2}$		$\Lambda = \frac{3}{2}$	
	e	f	f	e
0.5	.000	.022		
1.5	13.941	13.944	42.440	42.488
2.5	44.101	44.146	88.585	88.696
3.5	89.690	89.796	149.753	149.948
4.5	150.559	150.749	226.020	226.320
5.5	226.633	226.926	317.373	317.798
6.5	317.847	318.264	423.765	424.336
7.5	424.132	424.694	545.134	545.872
8.5	545.413	546.142	681.403	682.330
9.5	681.609	682.525	832.486	833.621
10.5	832.629	833.752	998.285	999.648

Tabelle B.3: Termenergien der Rotationsniveaus zu $v = 0$ im ${}^2\Pi$, CD

J	$\Lambda = \frac{1}{2}$		$\Lambda = \frac{3}{2}$	
	e	f	f	e
0.5	2022.276	2022.287		
1.5	2036.086	2036.093	2064.130	2064.146
2.5	2065.483	2065.486	2108.941	2108.977
3.5	2109.843	2109.862	2168.391	2168.455
4.5	2169.050	2169.091	2242.533	2242.631
5.5	2243.034	2243.104	2331.346	2331.484
6.5	2331.733	2331.839	2434.781	2434.968
7.5	2435.079	2435.230	2552.773	2553.019
8.5	2553.000	2553.205	2685.245	2685.561
9.5	2685.412	2685.682	2832.111	2832.506
10.5	2832.225	2832.571	2993.270	2993.758

Tabelle B.4: Termenergien der Rotationsniveaus zu $v = 1$ im ${}^2\Pi$, CD

J	$\Lambda = \frac{1}{2}$		$\Lambda = \frac{3}{2}$	
	e	f	f	e
0.5	3972.552	3972.558		
1.5	3986.220	3986.230	4013.824	4013.827
2.5	4014.832	4014.846	4057.293	4057.297
3.5	4057.952	4057.972	4115.017	4115.021
4.5	4115.482	4115.508	4187.025	4187.029
5.5	4187.360	4187.395	4273.292	4273.297
6.5	4273.529	4273.573	4373.763	4373.766
7.5	4373.924	4373.978	4488.376	4488.385
8.5	4488.473	4488.541	4617.055	4617.074
9.5	4617.098	4617.182	4759.714	4759.745
10.5	4759.708	4759.812	4916.256	4916.304

Tabelle B.5: Termenergien der Rotationsniveaus zu $v = 2$ im ${}^2\Pi$, CD

J	$\Sigma = \frac{1}{2}$		$\Sigma = \frac{3}{2}$	
	e	f	f	e
0.5	8936.873	8994.243		
1.5	8908.188	9080.215	8936.904	8994.261
2.5	8936.887	9194.678	8994.273	9080.232
3.5	8994.256	9337.494	9080.240	9194.695
4.5	9080.224	9508.491	9194.702	9337.512
5.5	9194.685	9707.462	9337.517	9508.509
6.5	9337.501	9934.165	9508.514	9707.480
7.5	9508.497	10188.327	9707.484	9934.183
8.5	9707.467	10469.641	9934.186	10188.345
9.5	9934.170	10777.769	10188.348	10469.659
10.5	10188.332	11112.341	10469.662	10777.787

Tabelle B.6: Termenergien der Rotationsniveaus zu $v = 1$ im ${}^4\Sigma^-$, CH

J	$\Sigma = \frac{1}{2}$		$\Sigma = \frac{3}{2}$	
	e	f	f	e
0.5	11736.992	11792.063		
1.5	11709.454	11874.585	11737.020	11792.078
2.5	11737.005	11984.449	11792.089	11874.601
3.5	11792.075	12121.515	11874.608	11984.464
4.5	11874.593	12285.610	11984.470	12121.530
5.5	11984.455	12476.525	12121.535	12285.625
6.5	12121.520	12694.019	12285.629	12476.541
7.5	12285.615	12937.814	12476.545	12694.035
8.5	12476.530	13207.603	12694.038	12937.830
9.5	12694.023	13503.041	12937.834	13207.619
10.5	12937.819	13823.765	13207.622	13503.059

Tabelle B.7: Termenergien der Rotationsniveaus zu $v = 2$ im ${}^4\Sigma^-$, CH

J	$\Sigma = \frac{1}{2}$		$\Sigma = \frac{3}{2}$	
	e	f	f	e
0.5	5947.888	5980.191		
1.5	5931.749	6028.623	5947.919	5980.208
2.5	5947.902	6093.150	5980.221	6028.641
3.5	5980.203	6173.730	6028.649	6093.167
4.5	6028.632	6270.316	6093.174	6173.748
5.5	6093.157	6382.844	6173.753	6270.333
6.5	6173.737	6511.247	6270.338	6382.862
7.5	6270.321	6655.442	6382.866	6511.264
8.5	6382.850	6815.340	6511.268	6655.459
9.5	6511.251	6990.841	6655.463	6815.358
10.5	6655.446	7181.836	6815.361	6990.859

Tabelle B.8: Termenergien der Rotationsniveaus zu $v = 0$ im ${}^4\Sigma^-$, CD

J	$\Sigma = \frac{1}{2}$		$\Sigma = \frac{3}{2}$	
	e	f	f	e
0.5	8143.431	8174.856		
1.5	8127.730	8221.972	8143.462	8174.873
2.5	8143.444	8284.743	8174.886	8221.990
3.5	8174.869	8363.131	8221.998	8284.761
4.5	8221.981	8457.083	8284.767	8363.149
5.5	8284.750	8566.548	8363.153	8457.101
6.5	8363.136	8691.433	8457.105	8566.558
7.5	8457.088	8831.680	8566.562	8691.451
8.5	8566.545	8987.191	8691.454	8831.698
9.5	8691.437	9157.867	8831.701	8987.209
10.5	8831.684	9343.598	8987.212	9157.884

Tabelle B.9: Termenergien der Rotationsniveaus zu $v = 1$ im ${}^4\Sigma^-$, CD

J	$\Sigma = \frac{1}{2}$		$\Sigma = \frac{3}{2}$	
	e	f	f	e
0.5	10258.917	10289.449		
1.5	10243.663	10335.225	10258.948	10289.466
2.5	10258.931	10396.209	10289.478	10335.242
3.5	10289.462	10472.363	10335.250	10396.226
4.5	10335.233	10563.634	10396.233	10472.380
5.5	10396.216	10669.964	10472.385	10563.651
6.5	10472.368	10791.281	10563.656	10669.981
7.5	10563.639	10927.505	10669.985	10791.298
8.5	10669.968	11078.546	10791.302	10927.523
9.5	10791.285	11244.304	10927.526	11078.564
10.5	10927.509	11424.668	11078.566	11244.321

Tabelle B.10: Termenergien der Rotationsniveaus zu $v = 2$ im ${}^4\Sigma^-$, CD

Tabellenverzeichnis

2.1	Zuordnung der Besetzung atomarer p-Orbitale zu den Molekülzuständen	25
2.2	Basissätze für Kohlenstoff und Wasserstoff	27
2.3	CASSCF-Bindungsabstände (in a.u.) sowie vertikale und Gleichgewichts- anregungsenergien (in cm^{-1})	28
2.4	Zuordnung der Zustände zu den verschiedenen Rechnungen und Anzahl der Referenzkonfigurationen	30
2.5	Anregungsenergien in CH	32
2.6	Koppelnde Operatoren für alle Zustände (x bedeute $H_{SO}(x)$ etc.) . . .	33
2.7	Schwingungskonstanten der gebundenen Zustände im CH	35
2.8	Termenergien der Rotationsniveaus zu $v = 0$ sowie $\Lambda - doubling$ im $^2\Pi$, CH (experimentelle Werte[2] in Klammern)	36
2.9	Termenergien der Rotationsniveaus zu $v = 0$ im $^4\Sigma^-$, CH	39
2.10	Schwingungskonstanten der gebundenen Zustände im CD	42
3.1	Spin-Bahn-Kopplung im Pb^+	49
3.2	CI-Energien PbH	55
3.3	Ω -Komponenten der LS -Zustände	57
3.4	Spektroskopische Konstanten der untersten Zustände im jj -Kopplungsbild (Spin-Bahn-CI, Valenzelektronen)	57
3.5	Bisher bekannte spektroskopische Konstanten am Bleihydrid	58
3.6	In dieser Arbeit ermittelte spektroskopische Konstanten der untersten drei Zustände im jj -Kopplungsbild (Spin-Bahn-CI incl. 5p)	59
B.1	Termenergien der Rotationsniveaus zu $v = 1$ im $^2\Pi$, CH	72
B.2	Termenergien der Rotationsniveaus zu $v = 2$ im $^2\Pi$, CH	72
B.3	Termenergien der Rotationsniveaus zu $v = 0$ im $^2\Pi$, CD	73
B.4	Termenergien der Rotationsniveaus zu $v = 1$ im $^2\Pi$, CD	73
B.5	Termenergien der Rotationsniveaus zu $v = 2$ im $^2\Pi$, CD	74
B.6	Termenergien der Rotationsniveaus zu $v = 1$ im $^4\Sigma^-$, CH	74
B.7	Termenergien der Rotationsniveaus zu $v = 2$ im $^4\Sigma^-$, CH	75

B.8	Termenergien der Rotationsniveaus zu $v = 0$ im ${}^4\Sigma^-$, CD	75
B.9	Termenergien der Rotationsniveaus zu $v = 1$ im ${}^4\Sigma^-$, CD	76
B.10	Termenergien der Rotationsniveaus zu $v = 2$ im ${}^4\Sigma^-$, CD	76

Abbildungsverzeichnis

2.1	CASSCF-Potentialkurve von $X^2\Pi$ und $a^4\Sigma^-$ mit relativistischer Korrektur	29
2.2	CI-Potentialkurven aller behandelten Zustände und Zuordnung zu Dissoziationskanälen	30
2.3	Ausschnitt aus der CI-Potentialkurve: $^2\Pi$ und $^2\Sigma^-$, inklusive Lage der Schwingungsniveaus	38
2.4	Schematische Darstellung des Übergangs vom Hundschen Fall (a) nach (b) für $\Lambda = 0$	39
2.5	Feinstrukturaufspaltung der Rotationsniveaus im $^4\Sigma^-$	41
3.1	CASSCF-Potentialkurven von $X^2\Pi$ und $^4\Sigma^-$	52
3.2	CI-Potentialkurven aller betrachteter Zustände des Bleihydrids	54
3.3	Spin-Bahn-CI-Potentialkurven aller Zustände	56
3.4	Potentialkurven der untersten drei Zustände im jj-Kopplungsbild (Spin-Bahn-CI incl. 5p)	58
3.5	Spin-Bahn-CI bei den Selektionsschwellwerten 4, 2 und 1.2	60
3.6	Spinfreies CI bei den Selektionsschwellwerten 4, 2 und 1.2 sowie extrapoliert	60
3.7	Spin-Bahn-Matrixelemente des angeregten $^2\Pi$ bei Schwellwert 1.2	63
3.8	Spin-Bahn-Matrixelemente des $^4\Sigma^-$ bei Schwellwert 1.2	63
3.9	Hauptkonfigurationen des $X^2\Pi$	64
3.10	Hauptkonfigurationen des $2^2\Pi$	65

Literaturverzeichnis

- [1] T Heurlinger and E Hulthen. *Z. Wiss Photogr. Photophys. Photochem.*, 18:241, 1919.
- [2] M Wienkoop. PhD thesis, Universität Bonn, 1997.
- [3] C Schmidt. private Mitteilung.
- [4] K P Huber and G Herzberg. *molecular spectra and molecular structure*, volume IV constants of diatomic molecules. van Nostrand Reinhold company, 1979.
- [5] M Dolg. *Quasirelativistische und relativistische energiekonsistente Pseudopotentiale für Quantenchemische Untersuchungen der Chemie schwerer Elemente*. Habilitationsschrift, Fakultät Chemie, Universität Stuttgart, 1997.
- [6] T Fleig. PhD thesis, Universität Bonn, 1998.
- [7] M Born and J R Oppenheimer. *Ann. Phys. (Leipzig)*, 84:457, 1927.
- [8] B T Sutcliffe. In G H F Diercksen, B T Sutcliffe and A Veillard, editors, *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics*. D Reidel, 1975.
- [9] M Weissblut. *Atoms and Molecules*. Academic Press, 1978.
- [10] O Stern and W Gerlach. *Z. Phys.*, 8:110, 1922.
- [11] O Stern and W Gerlach. *Z. Phys.*, 9:349, 1922.
- [12] A Szabo and N I Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. McGraw Hill, New York, 1989.
- [13] W Pauli. *Z. Phys.*, 31:765, 1925.
- [14] J C Slater. *Phys. Rev.*, 34:1293, 1929.
- [15] R Pauncz. *Spin Eigenfunctions*. Plenum, 1979.

- [16] V R Saunders. In G H F Diercksen, B T Sutcliffe and A Veillard, editors, *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics*. D Reidel, 1975.
- [17] D R Hartree. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24:89, 1928.
- [18] V Fock. *Z. Phys.*, 61:126, 1930.
- [19] R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff. *Theoret. Chim. Acta*, 35:33, 1974.
- [20] R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff. *Theoret. Chim. Acta*, 39:217, 1975.
- [21] R J Buenker, S D Peyerimhoff, and W Butscher. *Mol. Phys.*, 35:771, 1978.
- [22] S R Langhoff and E R Davidson. *Int. J. Quantum Chem.*, 7:999, 1973.
- [23] R Shepard. In K P Lawley, editor, *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry — II*. John Wiley & Sons, 1987.
- [24] B O Roos. In K P Lawley, editor, *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry — II*. John Wiley & Sons, 1987.
- [25] R McWeeny. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Academic Press, London, 1978.
- [26] D E Liebscher. *Kosmologie*. Johann Ambrosius Barth, Leipzig, 1994.
- [27] D E Mook and T Vargish. *Inside Relativity*. Princeton University Press, 1987.
- [28] C Gehrtsen and H Vogel. *Physik*. Springer, Berlin, 1993.
- [29] P A M Dirac. *Proc. R. Soc. London*, A117:610, 1928.
- [30] P A M Dirac. *Proc. R. Soc. London*, A118:351, 1928.
- [31] P A M Dirac. *Proc. R. Soc. London*, A126:360, 1929.
- [32] W Pauli. *Z. Phys.*, 43:601, 1927.
- [33] B A Heß, C M Marian, and S D Peyerimhoff. Ab initio calculation of spin-orbit effects in molecules including electron correlation. In D R Yarkony, editor, *Modern Electronic Structure Theory, Part I*, volume 2, page 152. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapur, 1995.

- [34] C M Marian. Fine and hyperfine structure; spin properties of molecules. In *NATO ASI C500: Problem Solving in Computational Molecular Science: Molecules in Different Environments*, pages 291–351. S. Wilson and G.H.F. Dierksen, Kluwer, Dordrecht, 1997.
- [35] S Hutter. PhD thesis, Universität Bonn, 1994.
- [36] B A Heß, C M Marian, U Wahlgren and O Gropen. *Chem. Phys. Lett.*, 251:365, 1996.
- [37] C M Marian and U Wahlgren. *Chem. Phys. Lett.*, 251:357, 1996.
- [38] P W Atkins. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, 1983.
- [39] H Lefebvre-Brion and R W Field. *Perturbations in the spectra of diatomic molecules*. Academic Press, London, 1986.
- [40] E P Wigner. *Group Theory and Its Application to Quantum Mechanics of Atomic Spectra*. Academic Press, New York, 1959.
- [41] C M Marian. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 99:254–264, 1995.
- [42] T Fleig and C M Marian. *J. Mol. Spektrosc.*, 178:1, 1996.
- [43] T Fleig and C M Marian. *J. Chem. Phys.*, 108:3517, 1997.
- [44] P-O Widmark, P-Å Malmqvist and B O Roos. *Theoret. Chim. Acta*, 77:291, 1990.
- [45] F B van Duijnefeldt. IBM technical Research Report, 1970. RJ 945.
- [46] R Kępe, A Para, M Rytel and M Zachwieja. *J. Mol. Spektrosc.*, 178:189, 1996.
- [47] T Nelis, J M Brown and K M Evenson. *J. Chem. Phys.*, 92:4067, 1990.
- [48] K P Huber and G Herzberg. *molecular spectra and molecular structure*, volume I Spectra of diatomic molecules. van Nostrand Reinhold company, 1979.
- [49] P F Bernath. *J. Chem. Phys.*, 86:4838, 1987.
- [50] C M Marian. private Mitteilung.
- [51] K Faegri, Jr. *Theoret. Chim. Acta*, 72:297, 1987.
- [52] C Wittborn and U Wahlgren. *Chem. Phys.*, 201:357, 1995.
- [53] V Kellö and A Sadlej. *Theoret. Chim. Acta*, 83:351, 1992.

- [54] C E Moore. *Atomic Energy Levels*. Circular of the National Bureau of Standards 467, 1958.
- [55] J P Desclaux. *Relativistic Dirac-Fock Expectation values*, volume Atomic Data and Nuclear Data Tables, Vol. 12, No. 4. Academic Press, Inc., 1973.
- [56] T Neuheuser. PhD thesis, Universität Bonn, 1996.
- [57] J E Huheey, E A Keiter and R L Keiter. *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, 1995.
- [58] K Balasubramanian and K S Pitzer. *J. Phys. Chem.*, 88:1146, 1984.
- [59] U Magg and H Jones. *Chem. Phys. Lett.*, 166:253, 1990.
- [60] G A DiLabio and P A Christiansen. *J. Chem. Phys.*, 108:7527, 1998.
- [61] M Dolg. private Mitteilung.
- [62] H Partridge, C W Bauschlicher and S P Walch. *J. Chem. Phys.*, 79:1866, 1983.

Danksagung

Diese Arbeit entstand am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn unter der Leitung von Frau Priv.-Doz. Dr. Christel M. Marian. Ihr danke ich sehr für viele wertvolle Hinweise, für ihre Anleitung und die auch zu später Stunde gewährte Unterstützung.

Herrn Dr. Timo Fleig möchte ich herzlich danken für die intensive Betreuung, die ich bei ihm genossen habe. Er hatte jederzeit ein offenes Ohr für meine vielen Fragen und gab mir immer wieder die nötigen Denkanstöße. Etliche Diskussionen zur Theorie und sein kritisches Korrekturlesen waren für das Zustandekommen dieser Arbeit wesentlich. Ich wünsche ihm alles Gute für seine wissenschaftliche Laufbahn.

Markus Gastreich hat mich viele Male bei der technischen Umsetzung meiner Arbeit in Schrift und Bild beraten — vielen Dank!

Armin Grüneich ersparte mir durch manchen nützlichen Hinweis zu all den kleinen Hilfsprogrammen viel Zeit; dafür möchte ich mich ebenso bedanken, wie für die nette Nachbarschaft.

Ich danke Frank Rakowitz für die Einführung in die Relativistik-Programme und nicht zuletzt auch dafür, daß ich ihn von seinem Arbeitsplatz vertreiben durfte.

Mein Zimmernachbar, Christian Kunz, hat mir nie die erhofften kurzen Antworten gegeben, sondern stets mein Wissen über andere Gebiete der Theoretischen Chemie erweitert, wofür ich ihm danken möchte.

Auch bei meinen Eltern, die mir ein sorgenfreies Studium ermöglicht haben sowie bei Elsbeth Ballerstedt und ihrer Familie, wo ich immer eine Zuflucht vor dem täglichen Trott gefunden habe, möchte ich mich an dieser Stelle sehr herzlich bedanken.

Schließlich möchte ich noch meinem Chemielehrer, Herrn Dr. Mühlmann, danken, der mit seinem sehr engagierten und anschaulichen Unterricht die Grundlage für mein Interesse an der Chemie gelegt hat sowie Herrn Prof W.H.E. Schwarz, der mich bereits im Grundstudium für die Theoretische Chemie begeistern konnte.

Für finanzielle Unterstützung danke ich dem Sonderforschungsbereich 334 „Wechselwirkungen in Molekülen“.