

Quantenchemische Untersuchung vieratomiger dianionischer Trielidcluster

DIPLOMARBEIT

in Theoretischer Chemie

DANIEL S. LAMBRECHT

Düsseldorf
im Juli 2003

Quantenchemische Untersuchung vieratomiger dianionischer Trielidcluster

VON

DANIEL SEBASTIAN LAMBRECHT

DIPLOMARBEIT

in Theoretischer Chemie

angefertigt am
Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie

vorgelegt der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Juli 2003

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

Düsseldorf, den 17.7.2003

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

A rock pile ceases to be a rock pile the moment a single man contemplates it, bearing within him the image of a cathedral.

Antoine de Saint-Exupery

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
I	Theoretische Grundlagen	5
2	Nichtrelativistische Methoden	7
2.1	Die Schrödingergleichung	7
2.2	Methoden der nichtrelativistischen Quantenchemie	8
2.2.1	Die SCF-Näherung	9
2.2.2	Expansion im Basissatz	10
2.2.3	Ab-Initio-Elektronenkorrelationsmethoden	11
2.2.3.1	Konfigurationswechselwirkung (CI)	12
2.2.3.2	Multikonfigurations-SCF (MCSCF)	13
2.2.3.3	Coupled Cluster (CC)	13
2.2.4	Dichtefunktionaltheorie (DFT)	17
3	Relativistische Methoden	19
3.1	Die Dirac-Gleichung	19
3.1.1	Symmetrie im relativistischen Fall	21
3.2	Methoden der relativistischen Quantenchemie	23
3.2.1	Die Vielteilchen-Diracgleichung	23
3.2.2	Die Dirac-Hartree-Fock SCF-Näherung	24
3.2.3	Expansion im Basissatz	25
3.2.4	Vierkomponentiges relativistisches Coupled-Cluster	26
II	Stabilität des isolierten Dianions in der Gasphase	31
4	Untersuchung des isolierten Al_4^{2-}	33
4.1	Problemstellung	33
4.2	Geometrieoptimierung	36
4.3	Relative Stabilitäten der $\text{Al}_4^{(0,1,2)-}$ -Systeme	42
4.4	Superposition mit der Kontinuumswellenfunktion	46
4.5	Fazit	53

III Geometrien und vertikale Elektronenverlustenergien der Lithiumtrielidcluster	59
5 Vorarbeiten	61
5.1 Problemstellung	61
5.2 Wahl der Basissätze	62
6 Effiziente Geometrieleraxation	67
6.1 Motivation	67
6.2 Wahl des Koordinatensystems	68
6.3 Behandlung der Molekülsymmetrie	69
6.4 Der Optimierungsalgorithmus	69
6.4.1 Gitterbasierter Algorithmus	70
6.4.2 Brent-Algorithmus	72
6.5 Implementierung	76
6.6 Evaluierung	77
7 Geometrieoptimierungen	81
7.1 Vorüberlegung	81
7.2 DFT-Geometrien	81
7.3 CC-Geometrien	83
8 Vertikale Detachment-Energien	87
8.1 Motivation	87
8.2 Methode	87
8.3 Ergebnisse und Diskussion	88
9 Vierkomponentige relativistische Berechnungen	93
9.1 Motivation	93
9.2 Berechnungen	95
9.3 Diskussion und Zusammenfassung	103
10 Zusammenfassung	107
A Berechnung der atomaren Elektronenaffinitäten	117
B Basissätze	121
C Danksagung	129

Kapitel 1

Einleitung und Motivation

Aromaten gehören zu den wichtigsten und bestuntersuchten Verbindungsklassen der Chemie [1]. Dennoch ist es kürzlich überraschend gelungen, eine neue Art von metallischen Aromaten herzustellen, was eine so vielversprechende Entdeckung darstellt, dass sie unlängst in *Science* vorgestellt wurde [2]. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der quantenchemischen Untersuchung einiger Prototypen dieser Metallcluster.

Bei den neuartigen Aromaten handelt es sich um anionische Cluster der Triele, den Elementen der dritten Hauptgruppe. Diese Cluster zeichnen sich durch planare Struktureinheiten der Konstitution M_4^{2-} ($M=Al, Ga, In, Tl$) aus; die M_4^{2-} -Einheiten weisen je zwei vollständig delokalisierte π - und σ -Elektronen auf (Abb. 1.1 a) und b) und werden darum als (Hückel-)Aromaten angesehen [2,3].

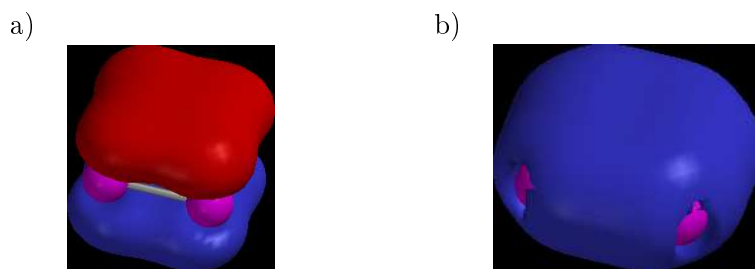


Abbildung 1.1: Das (a) HOMO (π -Orbital) (b) HOMO-5 (σ -Orbital) der Al_4^{2-} -Struktureinheit.

Berechnungen der NMR-chemischen Abschirmungskonstanten und magnetisch induzierten Ringströme [4–6] stützen die Klassifikation als Hückelaromaten wie auch das Vorliegen einer delokalisierten σ -Bindung. Demnach scheint es sich bei den Trielidclustern sowohl um π - als auch um σ -Aromaten zu handeln [3, 7]. Eine anschauliche Darstellung der Bindungsdelokalisation in den M_4^{2-} -Einheiten ist in Abbildung 1.2 am Beispiel des Al_4^{2-} gegeben.

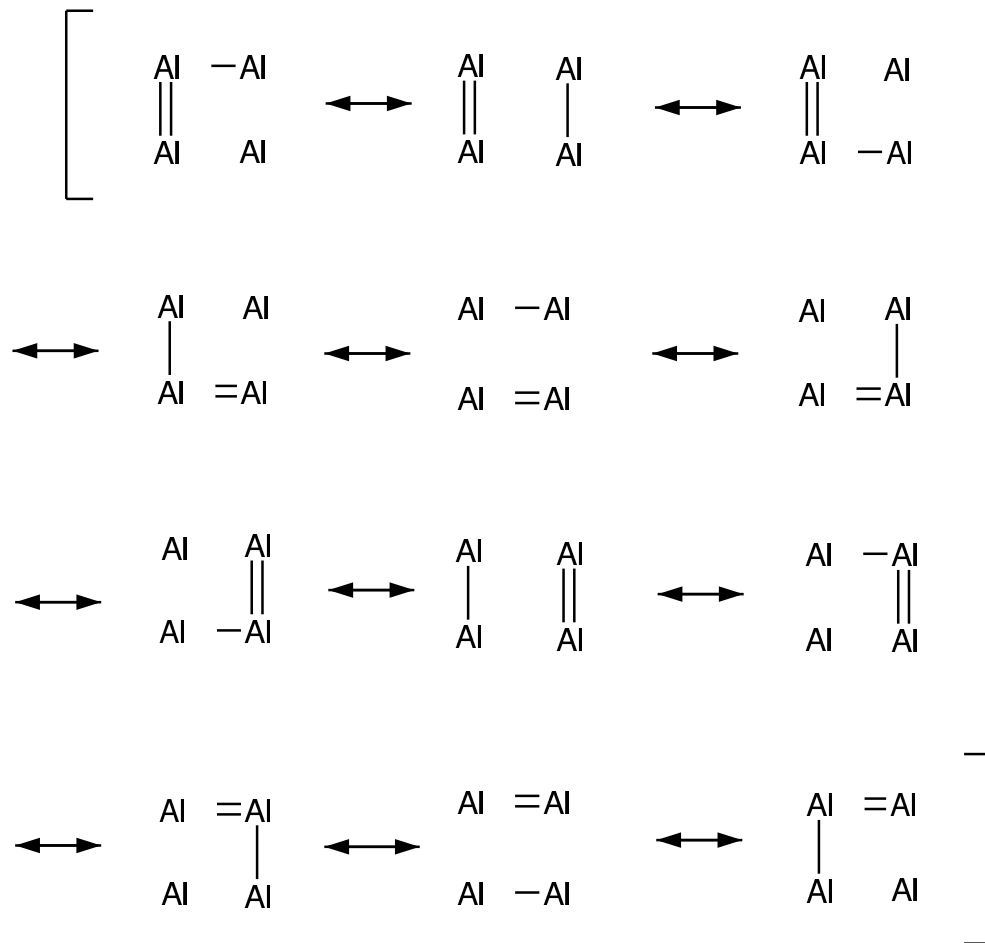


Abbildung 1.2: Valence-Bond-Modell der Bindungsdelokalisation im Al_4^{2-} . Man beachte, dass nicht nur die Doppel-, sondern auch die Einfachbindungen delokalisiert sind. Angelehnt an [3].

Wie der erste Trielidcluster CuAl_4^- (Abb. 1.3) wurde auch die Mehrzahl der später entdeckten aromatischen Cluster in der Gasphase hergestellt (Tab. 1.2). Isolierte M_4^{2-} -Einheiten sind thermodynamisch instabil und wurden daher bislang nicht dargestellt.

Cluster	Phase	Ref.
CuAl_4^-	Gas	[2]
$\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})_4^-$	Gas	[2]
$\text{Na}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})_4^-$	Gas	[2,3]
$\text{Na}_2(\text{Al}, \text{Ga})_4$	Gas	[8]
$\text{K}_2[\text{Ga}_4(\text{C}_6\text{H}_3 - 2, 6 - \text{Trip}_2)_2]$	Festkörper	[3]
$\text{Na}_2\text{Al}_4\text{Cl}_4(\text{NH}_3)_4$	Festkörper	[9]

Tabelle 1.2: Bisher synthetisierte Trielidcluster mit M_4^{2-} -Einheit. Cluster des schweren Homologen Tl wurden bislang nicht dargestellt.

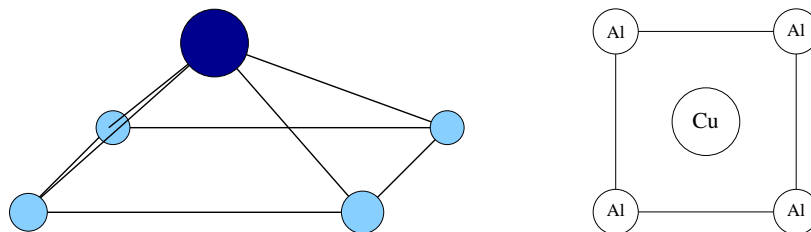


Abbildung 1.3: Der Trielidcluster mit Summenformel CuAl_4^- war der erste „Allmetall-Aromat“, der entdeckt wurde und hat in der Gasphase pyramidale Struktur (C_{4v} -Symmetrie).

Mittlerweile ist man eher an der Herstellung von Festkörpern mit aromatischen Struktureinheiten M_4^{2-} als an gasförmigen Molekülen interessiert [3]. So erhofft man sich beispielsweise Einsatzmöglichkeiten in der Nanotechnologie, z.B. für elektrisch leitende Nanopartikel oder als Ersatz für organische Aromaten [10]. Von zusätzlichem Interesse ist die Synthese neuartiger Zintl-Ionen jenseits der Zintl-Grenze, zu denen die vieratomigen Trielidanionen gehören [11].

Von experimenteller Seite ist über die Trielidcluster noch nicht viel bekannt, wenn man von der Existenz einiger Photoelektronenspektren absieht. Gründe hierfür sind in der noch schwierigen experimentellen Zugänglichkeit der Systeme und der Konzentration auf die Suche nach neuen Festkörpern zu sehen [3].

Auch die bisherigen quantenchemischen Untersuchungen beschränken sich hauptsächlich auf die Bestimmung von Geometrie und vertikalen Detachmentenergien der leichteren Cluster [2–5,7,9], wobei Methoden wie DFT oder Coupled Cluster/Outer Valence Green's Functions (OVGF) in Verbindung mit kleinen Basissätzen verwendet wurden. Dabei wurden auch bei den schwereren Homologen die *d*-Elektronen nicht in die Korrelationsbeschreibung einbezogen, ob-

wohl bekannt ist, dass sie einen deutlichen Beitrag zur Korrelation leisten, der für unterschiedliche Geometrien und Zustände unterschiedlich stark sein kann. Außerdem wurden einige dieser Berechnungen am thermodynamisch instabilen M_4^{2-} durchgeführt, obgleich zu bezweifeln ist, dass die Verwendung quantenchemischer Programme, die zur Beschreibung gebundener Zustände entwickelt wurden, auch bei metastabilen Systemen, d.h. lediglich quasigebundenen Zuständen, anwendbar sind.

Damit ergibt sich für diese Arbeit die folgende Zielsetzung:

1. Am Beispiel des Al_4^{2-} soll die Anwendbarkeit der Bound-State-Beschreibung von quasigebundenen Zuständen untersucht werden. Diese Untersuchung ist für die Frage der Aromatizität der Trielidcluster fundamental, da man sich bei der Klassifizierung der Trielidcluster als Aromaten zu einem Großteil auf solche Untersuchungen stützt (siehe z.B. [2]).
2. Geometrien und vertikale Elektronenverlustenergien (Vertical Electron Detachment Energies, VDEs) werden für Cluster des Typs LiM_4^- berechnet, wobei auch die Wichtigkeit der *d*-Elektronen für die Korrelationsbeschreibung untersucht wird. Zudem sollen eventuelle Trends in geometrischen und elektronischen Strukturen untersucht werden.
3. Die Untersuchung der schweren Indium- und Thalliumhomologe macht es nötig, zu einer relativistischen Beschreibung überzugehen. Dabei ergibt sich die Möglichkeit, Anwendung und Methodenerforschung zu kombinieren:
 - (a) Es wird untersucht, welche Trends sich unter dem Einfluss relativistischer Effekte innerhalb der schweren Homologen ergeben. Des Weiteren soll untersucht werden, ob das Thalliumhomolog existiert, da es bislang noch nicht hergestellt werden konnte.
 - (b) Die technischen Voraussetzungen zur vierkomponentigen relativistischen Beschreibung der schweren Homologe $LiIn_4^-$ und $LiTl_4^-$ wird untersucht. Bei der Implementierung der relativistischen Elektronenkorrelationsmethoden im integral-direkten Code DIRAC [12] ist die Anwendung auf kleine Moleküle vorgesehen [13], wurde aber noch nie für Systeme mit vier schweren Zentren getestet [14]. Es wird daher untersucht, unter welchen Bedingungen sich vierkomponentige Coupled-Cluster-Berechnungen an Systemen mit mehreren schweren Kernen durchführen lassen und an welchen Stellen die momentane Implementierung eventuell verändert werden muss.

Teil I

Theoretische Grundlagen

Kapitel 2

Nichtrelativistische Methoden

2.1 Die Schrödingergleichung

In der Quantenchemie bedient man sich der Quantenmechanik, um das Verhalten von Elektronen in Atomen und Molekülen zu beschreiben.

Fundamentale Gleichung der nichtrelativistischen Quantenmechanik ist die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |n\rangle = \mathbf{H} |n\rangle. \quad (2.1)$$

Sie beschreibt die zeitliche Entwicklung des Zustandsvektors $|n\rangle$, der das zugehörige physikalische System im Zustand n charakterisiert [15]. Der Zustandsraum der Quantenmechanik ist der Hilbertraum \mathcal{H} , welcher als Abstraktion der in der ursprünglichen Formulierung der Theorie verwendeten isomorphen Räume der quadratintegrablen Funktionen \mathcal{L}_2 und der komplexwertigen Folgen ℓ_2 eingeführt wurde. In dieser abstrakten Formulierung ist einzige Bedingung für die Zustandvektoren, dass sie Elemente eines Hilbertraums sind.

$|n\rangle$ enthält sämtliche Informationen, die man durch Messungen am System erhalten kann.¹ Zentrale Aufgabe der Quantenchemie ist es daher, durch approximative Lösung der Schrödingergleichung Zustandsvektoren für Atome und Moleküle zu bestimmen und daraus Informationen über deren Eigenschaften wie beispielsweise Energie, Geometrie oder Ladungsverteilung zu erhalten.

Im Allgemeinen verwendet man die Ortsraumprojektion von $|n\rangle$, die Wellenfunktion

$$\psi_n(\mathbf{x}) \equiv \langle \mathbf{x} | n \rangle. \quad (2.2)$$

Ihr Betragsquadrat ergibt nach Born eine räumliche Wahrscheinlichkeitsdichte, die nach Multiplikation mit dem Volumenelement dV die Wahrscheinlichkeit ergibt, das zugehörige Teilchen in einer ϵ -Umgebung U_{dV} von \mathbf{x} zu finden:

$$P[\mathbf{x} \in U_{dV}(\mathbf{x})] = |\psi_n(\mathbf{x})|^2 dV \equiv \langle n | \mathbf{x} \rangle \langle \mathbf{x} | n \rangle dV, \quad (2.3)$$

¹Tatsächlich entbrannte ein jahrzehntelanger Disput über die Existenz sog. versteckter Variabler [16], die nicht gemessen werden können, aber den Ausgang von Messungen beeinflussen. Mit Hilfe der Quantenlogik konnte gezeigt werden, dass die quantenmechanische Beschreibung der Realität vollständig ist und es versteckte Variablen nicht geben kann [17].

wobei die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im gesamten Raum zu finden, bei gebundenen Zuständen zu jedem zulässigen Zeitpunkt auf 1 normiert ist („conservation of probability“),

$$\langle n | n \rangle = 1 \quad \text{und} \quad \frac{\partial}{\partial t} \langle n | n \rangle = 0. \quad (2.4)$$

Moleküleigenschaften lassen sich entweder mit Hilfe des Hellmann-Feynman-Theorems, aus dem Energiefunktional des Systems oder durch Anwendung quantenmechanischer Operatoren auf die Wellenfunktion berechnen. Von besonderer Bedeutung ist dabei der Erwartungswert

$$\langle \mathbf{A} \rangle \equiv \frac{\langle n | \mathbf{A} | n \rangle}{\langle n | n \rangle}, \quad (2.5)$$

der den Mittelwert vieler Messungen einer Eigenschaft A mit korrespondierendem Operator \mathbf{A} an gleich präparierten Systemen des Zustands n repräsentiert. Diese Mittelwertbildung weist die QM als statistische Theorie aus – es können keine deterministischen Vorhersagen getroffen werden, sondern die Aussagen der QM haben probabilistischen Charakter.

Nachdem ich die Grundlagen der Quantenchemie angedeutet habe, folgt in den nächsten Abschnitten die Beschreibung der wichtigsten quantenchemischen Methoden, die in dieser Arbeit zum Einsatz kommen.

2.2 Methoden der nichtrelativistischen Quantenchemie

Zur Beschreibung von stationären Zuständen von Atomen und Molekülen verwendet man in der nichtrelativistischen Theorie die zeitunabhängige Schrödingergleichung in Ortsdarstellung,

$$\mathbf{H}\Phi^{(k)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_k \Phi^{(k)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.6)$$

mit Elektronenkoordinaten $\mathbf{r} \equiv (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$, Kernkoordinaten $\mathbf{R} \equiv (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$ und dem molekularen Hamiltonoperator in atomaren Einheiten

$$\mathbf{H} = - \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i,A} \frac{1}{r_{iA}} + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.7)$$

Um die komplizierte molekulare Schrödingergleichung lösen zu können, müssen einige Näherungen eingeführt werden. Meist wird die Schrödingergleichung zunächst durch Verwendung der Born-Oppenheimer-Näherung [18] in einen Kern- und einen Elektronenteil separiert.

Dabei geht man davon aus, dass die Kerne ortsfest sind („clamped nuclei approach“) und man betrachtet nur die Bewegung der Elektronen. Diese Vorgehensweise ist dadurch gerechtfertigt, dass Kerne wesentlich schwerer sind als Elektronen – die Elektronen folgen den Kernen demnach instantan.

Man setzt die Gesamtwellenfunktion als Produkt einer Kern- und Elektronenwellenfunktion an,

$$\Phi^{(n,k)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_{el}^{(n)}(\mathbf{r}; \overline{\mathbf{R}}) \cdot \Theta_{nuc}^{(k)}(\mathbf{R}). \quad (2.8)$$

$\overline{\mathbf{R}}$ deutet dabei an, dass die Kernkoordinaten festgehalten werden und nur parametrisch in die elektronische Wellenfunktion eingehen. Nach Einsetzen von (2.8) in die Schrödingergleichung kann diese separiert werden, da die Kopplungsterme zwischen elektronischer und Kernwellenfunktion unter o.g. Annahmen verschwinden. So erhält man in der BO-Näherung die elektronische Schrödingergleichung

$$\mathbf{H}_{el} \Psi_{el}^{(n)}(\mathbf{r}; \overline{\mathbf{R}}) = E_n \Psi_{el}^{(n)}(\mathbf{r}; \overline{\mathbf{R}}) \quad (2.9)$$

mit dem elektronischen Hamiltonoperator

$$\mathbf{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,A} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.10)$$

Die BO-Näherung liefert in den meisten Fällen gute Ergebnisse und so ist sie eine der meistverwendeten fundamentalen Näherungen der Quantenchemie. Sie führt zum wichtigen Konzept der Potentialhyperflächen, das in der Molekülspektroskopie und Aufklärung von Reaktionsmechanismen Verwendung findet. So wird auch in dieser Arbeit vollständig im Rahmen der BO-Näherung gearbeitet.

2.2.1 Die SCF-Näherung

Nach Separation der Schrödingergleichung in einen Kern- und Elektronenteil muss das elektronische Problem gelöst werden, was das Hauptproblem der Quantenchemie ist. Ausgangspunkt für die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung stellt die im folgenden vorgestellte Self-Consistent-Field-Näherung (SCF-Näherung) dar.

Der Operator der interelektronischen Wechselwirkung r_{ij}^{-1} verhindert die Separation der elektronischen Schrödingergleichung. In der SCF-Näherung vernachlässigt man die instantane Korrelation der Elektronen und verwendet ein gemittelttes Potential, das nur noch von einer Elektronenkoordinate abhängt. So lässt sich das n -Elektronenproblem der Schrödingergleichung näherungsweise in n Einelektronenprobleme separieren.

Dazu setzt man die elektronische Wellenfunktion als Slaterdeterminante von Spinorbitalen χ_i an:

$$|1, 2, \dots, n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_n(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_n(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_n) & \chi_2(\mathbf{x}_n) & \cdots & \chi_n(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix}. \quad (2.11)$$

Die Koordinaten \mathbf{x}_i sind dabei als Vereinigung von Raumkoordinate \mathbf{r}_i und „Spinkoordinate“ ω_i definiert: $\mathbf{x}_i \equiv \{\mathbf{r}_i, \omega_i\}$.

Als Bestimmungsgleichungen für die Spinorbitale ergeben sich aus der Forderung $\delta E = 0$ unter Variation $\chi \rightarrow \chi + \delta\chi$ mit Nebenbedingung $\langle i | j \rangle = \delta_{ij}$ die Hartree-Fock-SCF-Gleichungen

$$\hat{f}(1) |i\rangle = \epsilon_i |i\rangle \quad (2.12)$$

mit dem Fock-Operator

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{j \neq i} \left(\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1) \right). \quad (2.13)$$

Hierbei ist \hat{h} ein Eielektronen-Hamiltonoperator, und die Operatoren \hat{J}_j bzw. \hat{K}_j beschreiben die gemittelte Coulomb- bzw. Austauschwechselwirkung des Elektrons im Orbital χ_i mit denen in den χ_j .

Der Fehler beim SCF-Verfahren ist, dass die Elektronen nur das gemittelte Feld der anderen Elektronen „spüren“, nicht aber die instantane Coulombabstoßung. Dadurch kommen sich die Elektronen im Mittel zu nahe, so dass das Verfahren beispielsweise zu hohe Energien und nicht ganz korrekte Elektronenverteilungen liefert. SCF-Berechnungen stellen aus diesem Grund meist nur den Ausgangspunkt für aufwändigere Berechnungen dar, in denen die Elektronenkorrelation explizit berücksichtigt wird.

2.2.2 Expansion im Basissatz

Die SCF-Gleichungen können für kleine Systeme numerisch gelöst werden. Meist aber transformiert man die HF-Integrodifferentialgleichungen durch Expansion der Molekülorbitale χ_i in einer Basis von atomaren Funktionen ϕ_μ (LCAO²-Ansatz)

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \sum_{\mu} C_{i\mu} \phi_{\mu}(\mathbf{x}), \quad (2.14)$$

in ein algebraisches Gleichungssystem, die Roothaan-Gleichungen

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon. \quad (2.15)$$

Die Matrix der optimalen MO-Koeffizienten \mathbf{C} wird dann in einer iterativen Prozedur bestimmt.

Als Basisfunktionen verwendet man aus rechentechnischen Gründen³ überwiegend Linearkombinationen („Kontraktionen“) von Gaußfunktionen $g(\mathbf{x}, \alpha)$,

$$\phi_{\mu}(\mathbf{x}) = \sum_a p_{\mu a} g_a(\mathbf{x}, \alpha_a), \quad (2.16)$$

wobei die Exponenten α und Kontraktionskoeffizienten $p_{\mu a}$ meist aus Energieoptimierungen auf atomarem Niveau bestimmt werden.

Bei der Konstruktion von Basissätzen ist darauf zu achten, dass vor allem die Valenzregion gut beschrieben wird, da sie von großer Bedeutung für das

²Linear Combination of Atomic Orbitals

³→ Gaussian Overlap Theorem

chemische Verhalten von Systemen ist. Dies erzielt man beispielsweise durch zusätzliche Basisfunktionen in der Valenzregion und durch Verwendung von Polarisationsfunktionen. Zur Beschreibung anionischer Systeme müssen Basissätze um diffuse Funktionen augmentiert werden, um die ausgedehnte Ladungsverteilung im Anion angemessen beschreiben zu können.

Für korrelierte Berechnungen sollten außerdem sowohl radiale als auch Winkelkorrelation möglichst gut beschrieben werden, d.h. Elektronen sollten sich sowohl in ihrer radialen als auch Winkelverteilung gut aus dem Weg gehen können. Das erfordert (1.) eine hinreichend große Anzahl an Funktionen der selben Drehimpulsquantenzahl mit verschiedenen Exponenten und (2.) höhere Drehimpulse. Wichtig ist dabei auch eine bestimmte Balanciertheit der Basis, d.h. das Verhältnis der Anzahl von Funktionen für Winkel- und Radialkorrelation sollte ausgeglichen sein.

Zur Klassifizierung von Basissätzen wurde der Begriff der sog. n -Tupel-Zeta-Qualität eingeführt: Ein Single-Zeta-Basissatz enthält je besetztem AO genau eine kontrahierte Basisfunktion pro Atom, während eine Double-Zeta-Basis je besetztem AO genau zwei kontrahierte Basisfunktionen enthält. Gemäß Variationsprinzip wird die Beschreibung eines Systems mit zunehmender Basissatzgröße besser, da die variationelle Freiheit zunimmt. Oft wird auch die Anzahl von unkontrahierten Funktionen in runden Klammern angegeben und die Anzahl an kontrahierten Funktionen in eckigen Klammern, z.B. (4s3p1d)/[3s2p1d].

Mittlerweile existieren ganze Bibliotheken von Basissätzen für SCF- und korrelierte Berechnungen. Drei Beispiele für populäre Familien solcher Basissätze sind Ahlrichs' TZV-Basen [19], Dunning's korrelationskonsistente Basissätze [20, 21] und die Popleschen Basen [22, 23]. Welcher Basissatz für die jeweilige Berechnung verwendet wird, hängt stark von angestrebter Genauigkeit, Rechenmethode und Systemgröße ab. Als Faustregel ist jedoch bekannt, dass für korrelierte Berechnungen mindestens Basissätze von Double-, eher noch Triple-Zeta-Qualität verwendet werden sollten [24].

2.2.3 Ab-Initio-Elektronenkorrelationsmethoden

Das Defizit der SCF-Methode liegt in der falschen Beschreibung der Elektronenkorrelation,⁴ bei der zwei Arten unterschieden werden:

- Als *dynamische* (oder *kurzreichweitige Korrelation*) bezeichnet man die Coulomb-Wechselwirkung zweier Elektronen, die durch den Operator r_{ij}^{-1} beschrieben wird.
- Unter dem Begriff der *statischen* (oder *langreichweitigen Korrelation*) fasst man das Phänomen der Nahe-Entartung bzw. das Vorkommen von mehreren Konfigurationen/Determinanten mit relativ großem Gewicht zusammen.

⁴Hier ist die Coulomb-Korrelation gemeint. Die Fermi-Korrelation wird durch SCF beschrieben.

Der durch Verwendung eines gemittelten Elektron-Elektron-Wechselwirkungspotentials verursachte Fehler kann nachträglich durch Verwendung von Korrelationsmethoden ausgeglichen werden.

2.2.3.1 Konfigurationswechselwirkung (CI)

Konfigurationswechselwirkung (CI) ist die konzeptuell einfachste Möglichkeit, das HF-Ergebnis zu verbessern. Darum soll sie hier kurz beschrieben werden, obwohl CI-Methoden in dieser Arbeit eine untergeordnete Rolle spielen.

Idee bei CI ist es, die Gesamtwellenfunktion als Linearkombination von Slaterdeterminanten bzw. Konfigurationszustandsfunktionen (Configuration State Functions, CSFs) verschiedener Anregungsstufen von der Referenzwellenfunktion Φ_0 auszudrücken [25]:

$$\Psi = \Phi_0 + \sum_{I,A} c_I^A \Phi_I^A + \sum_{I < J} \sum_{A < B} c_{IJ}^{AB} \Phi_{IJ}^{AB} + \dots \quad (2.17)$$

Werden alle Anregungen in die Expansion einbezogen, kommt man zum Grenzfall des Full CI (FCI), das innerhalb des von der Einelektronenbasis aufgespannten Raums exakte Ergebnisse liefert. Leider skaliert FCI faktoriell mit der Basisatzgröße, so dass bei den meisten praktischen Anwendungen besser skalierende Methoden verwendet werden müssen.

Man unterscheidet prinzipiell zwischen zwei Möglichkeiten, das Skalierungsverhalten von CI-Verfahren zu beeinflussen [26]:

- „Preselection“, d.h. Vorauswahl der in (2.17) eingehenden Konfigurationen über den Grad der Anregung (z.B. CISD, CISDTQ) und Ausnutzung von Symmetrie und Spinerhaltung
- „Screening“, d.h. Vernachlässigen von Termen in (2.17) z.B. durch perturbative Abschätzung des Einflusses einzelner Konfigurationen. Ein Beispiel für ein solches Verfahren ist das sog. *n*th-order interacting space [27].

Abgebrochene Single-Referenz-CI-Verfahren wie CISD haben heute kaum Bedeutung mehr [26], da durch Vernachlässigung höherer Anregungen meist nur ein wesentlich geringerer Anteil an Korrelationsenergie erhalten wird als bei anderen Korrelationsmethoden. Ein weiterer Nachteil dieser Methoden ist ihre fehlende Größenkonsistenz.

Meist ist es wünschenswert, nicht nur Valenz-, sondern auch kernnähere Elektronen zu korrelieren. Dabei führt die Einbeziehung höherer Anregungen im Outer-Core- oder Core-Elektronen-Bereich zu extrem hohem Rechenaufwand. Mit dem Generalized Active Space-CI-Verfahren (GASCI) können Räume von Orbitalen beliebig definiert werden, innerhalb derer bzw. aus denen heraus nur bestimmte Anregungstypen erlaubt sind. Beispielsweise kann im Valenzraum ein FCI und für die kernnäheren Elektronen (outer Core) ein CISD durchgeführt werden. Dieses Verfahren liefert oft Ergebnisse von nahezu FCI-Qualität bei erheblich reduziertem Rechenaufwand.

2.2.3.2 Multikonfigurations-SCF (MCSCF)

Beim MCSCF-Verfahren wird die Wellenfunktion in mehreren Determinanten expandiert,

$$|\Psi_{MCSCF}\rangle = e^{-\hat{k}} e^{-\hat{s}} |\Phi_0\rangle, \quad (2.18)$$

wobei \hat{k} Orbitalrotationen durchführt und \hat{s} Konfigurationen erzeugt. Beim MCSCF wird die Form der Orbitale unter Berücksichtigung der Valenzkorrelation optimiert.

Eine populäre Variante ist CASSCF, bei dem die MOs in drei Räume aufgeteilt werden, den inaktiven, aktiven und den virtuellen Raum. Innerhalb des aktiven Raums werden sämtliche Konfigurationen erzeugt, die durch Besetzung der aktiven MOs mit den aktiven Elektronen erhalten werden können, es wird also ein FCI im aktiven Raum durchgeführt. Die inaktiven Orbitale bleiben stets doppelt besetzt und die virtuellen Orbitale bleiben unbesetzt. Häufig gibt man die Anzahl an aktiven Elektronen n und aktiven Orbitalen m mit (n,m) -CASSCF an.

Leider wächst die Anzahl an möglichen Determinanten schnell mit der Größe des aktiven Raums an:

$$N_{Det.} = \binom{2m}{n}. \quad (2.19)$$

Beim heutigen Stand der Technik gehört ein $(16, 16)$ -CAS mit 601 080 390 Determinanten zu den größten praktisch durchführbaren Berechnungen.

Die Auswahl des aktiven Raums erfolgt nach den folgenden Regeln [28]:

- Für jedes besetzte bindende Orbital sollte das korrespondierende antibindende Orbital einbezogen werden.
- Je kleiner die Energiedifferenz zwischen einem besetzten und einem virtuellen Orbital der selben Symmetrie ist, desto größer ist ihre Wechselwirkung.

Die HF-Orbitalenergien können bei Systemen mit ausgeprägtem Multireferenzcharakter qualitativ falsch sein. In solchen Fällen sollte auf natürliche Orbitale zurückgegriffen werden, die z.B. durch eine kleine CI-Berechnung erhalten werden können.

MCSCF-Wellenfunktionen vermögen die Effekte der statischen Korrelation bei geschickter Wahl der Referenzfunktionen qualitativ korrekt zu beschreiben, so beispielsweise die Bindungsdissoziation. Dynamische Korrelation wird aber nur unzureichend beschrieben, und so werden im Anschluss an MCSCF-Berechnungen meist weitere (Multireferenz-)Korrelationsmethoden angewendet.

2.2.3.3 Coupled Cluster (CC)

Zentrale Idee bei der Methode des Coupled Cluster (CC) [29] ist die Berücksichtigung von angeregten Konfigurationen bis zur unendlichen Ordnung [30].

Dies erreicht man durch Anwendung einer Exponentialfunktion des Cluster-Operators \mathbf{T} auf die Wellenfunktion [31]

$$\begin{aligned}\Psi_{CC} &= \exp(\mathbf{T}) \Phi_0 \\ &= \left(1 + \mathbf{T} + \frac{\mathbf{T}^2}{2} + \frac{\mathbf{T}^3}{6} + \dots\right) \Phi_0.\end{aligned}\quad (2.20)$$

Der Cluster-Operator ist dabei eine Summe von Anregungsoperatoren

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \dots \quad (2.21)$$

mit der Wirkung

$$\mathbf{T}_1 \Phi_0 = \sum_a^{\text{occ. virt.}} \sum_r t_a^r \Phi_a^r \quad (2.22)$$

$$\mathbf{T}_2 \Phi_0 = \sum_{a < b}^{\text{occ. virt.}} \sum_{r < s} t_{ab}^{rs} \Phi_{ab}^{rs} \quad (2.23)$$

usw.

Durch den Ansatz als Exponentialfunktion ergeben sich sowohl verbundene als auch nicht verbundene Anregungen (connected/disconnected excitations), beispielsweise \mathbf{T}_2 und \mathbf{T}_1^2 als verbundene bzw. nicht verbundene Doppelanregungen (connected/disconnected doubles). Man kann zeigen, dass das Auftreten höherer Anregungen als Produkt niedrigerer Anregungen zur Größenkonsistenz führt.

Formulierung durch Projektion auf angeregte Zustandsfunktionen.

Die Clusteramplituden t bestimmt man aus den Amplitudengleichungen, die durch Projektion von $\mathbf{H} \exp(\mathbf{T}) |\Phi_0\rangle$ mit angeregten Konfigurationen von links, z.B. mit $\langle \Phi_m^u |$, erhalten werden können:

$$\langle \Phi_m^u | \mathbf{H} \exp(\mathbf{T}) |\Phi_0\rangle = E_{CC} \langle \Phi_m^u | \exp(\mathbf{T}) |\Phi_0\rangle. \quad (2.24)$$

Die Amplitudengleichungen sind nichtlinear in den Amplituden und außerdem ist die Anzahl an Amplituden extrem groß. Darum verwendet man zur Bestimmung der t i.A. ein Projektionsverfahren [32]. Als CC-Energie ergibt sich

$$E_{CC} = E_{HF} + \sum_{a < b}^{\text{occ. virt.}} \sum_{r < s} (t_{ab}^{rs} + t_a^r t_b^s - t_a^s t_b^r) (\langle ab | rs \rangle - \langle ab | sr \rangle), \quad (2.25)$$

was auch für abgebrochene CC-Methoden gültig ist. Die Terme $\langle ab | rs \rangle$ stehen dabei kurz für die Zweielektronenintegrale

$$\langle ab | r_{12}^{-1} | rs \rangle = \int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2 \chi_a^*(\mathbf{x}_1) \chi_b^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_r(\mathbf{x}_1) \chi_s(\mathbf{x}_2). \quad (2.26)$$

Bei der CCSD-Methode wird der Clusteroperator durch $\mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2$ approximiert, womit sich der Rechenaufwand erheblich verringert. Die mit CCSD

erzielbaren Ergebnisse sind i.A. von hoher Genauigkeit, da Zweifachanregungen \mathbf{T}_2 und die nichtverbundene Vierfachanregung \mathbf{T}_2^2 den wichtigsten Beitrag zur Korrelation liefern. Außerdem führen die Einfachanregungen dazu, dass die HF-MOs relaxieren und somit leichte Fehler in der Referenzwellenfunktion ausgleichen können.

Die CCSD-Energie ergibt sich aus (2.25) und die Amplitudengleichungen erhält man wieder durch Projektion von $\mathbf{H} \exp(\mathbf{T}) |\Phi_0\rangle$ mit angeregten Konfigurationen von links. Beispielsweise erhält man aus (2.24)

$$\begin{aligned} \langle \Phi_m^u | \mathbf{H} \exp(\mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2) | \Phi_0 \rangle &= E_{CCSD} \langle \Phi_m^u | \exp(\mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2) | \Phi_0 \rangle \\ &= E_{CCSD} t_m^u, \end{aligned} \quad (2.27)$$

was nach Taylorentwicklung der Exponentialfunktion und Ausnutzen der Tatsache, dass \mathbf{H} nur Ein- und Zweielektronenoperatoren enthält, für die linke Seite

$$\begin{aligned} \langle \Phi_m^u | \mathbf{H} | \Phi_0 \rangle &+ \sum_a \sum_r t_a^r \langle \Phi_m^u | \mathbf{H} | \Phi_a^r \rangle + \\ \sum_{a,b} \sum_{r,s} U_{ab}^{rs} \langle \Phi_a^r | \mathbf{H} | \Phi_{ab}^{rs} \rangle &+ \sum_{a,b,c} \sum_{r,s,t} U_{abc}^{rst} \langle \Phi_a^r | \mathbf{H} | \Phi_{abc}^{rst} \rangle \end{aligned} \quad (2.28)$$

ergibt, wobei die Koeffizienten U die Clusteramplituden enthalten.

Alternative Formulierung mittels Hausdorff-Entwicklung. Um den direkten Vergleich mit der später beschriebenen relativistischen RELCCSD-Methode zu ermöglichen, soll hier noch eine alternative Formulierung der CC-Gleichungen beschrieben werden. Durch Anwendung des Hausdorff-Lemmas auf den Ausdruck $\exp(-\mathbf{T}) \mathbf{H} \exp(\mathbf{T})$

$$\begin{aligned} \exp(-\mathbf{T}) \mathbf{H} \exp(\mathbf{T}) &= \mathbf{H} + [\mathbf{H}, \mathbf{T}] + \frac{1}{2} [[\mathbf{H}, \mathbf{T}], \mathbf{T}] \\ &+ \frac{1}{3!} [[[\mathbf{H}, \mathbf{T}], \mathbf{T}], \mathbf{T}] \\ &+ \frac{1}{4!} [[[[\mathbf{H}, \mathbf{T}], \mathbf{T}], \mathbf{T}], \mathbf{T}] + \dots, \end{aligned} \quad (2.29)$$

und Multiplikation mit $\langle \Phi_0 |$ oder beliebigen angeregten Konfigurationen $\langle \Phi_{abc\dots}^{rst\dots} |$ von links erhält man im CCSD-Fall ($\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2$) und für kommutierende Amplitudenoperatoren ($[\mathbf{T}_\mu, \mathbf{T}_\nu] = 0$) die Energie- und die Amplitudengleichungen

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \mathbf{H} + [\mathbf{H}, \mathbf{T}] + \frac{1}{2} [[\mathbf{H}, \mathbf{T}], \mathbf{T}] + \frac{1}{3!} [[[[\mathbf{H}, \mathbf{T}], \mathbf{T}], \mathbf{T}] \\ + \frac{1}{4!} [[[[[\mathbf{H}, \mathbf{T}], \mathbf{T}], \mathbf{T}], \mathbf{T}] | \Phi_0 \rangle &= E_{CCSD}, \end{aligned} \quad (2.30)$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{abc\dots}^{rst\dots} | \mathbf{H} + [\mathbf{H}, \mathbf{T}] + \frac{1}{2} [[\mathbf{H}, \mathbf{T}], \mathbf{T}] + \frac{1}{3!} [[[[\mathbf{H}, \mathbf{T}], \mathbf{T}], \mathbf{T}] \\ + \frac{1}{4!} [[[[[\mathbf{H}, \mathbf{T}], \mathbf{T}], \mathbf{T}], \mathbf{T}] | \Phi_0 \rangle &= 0. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Der normalgeordnete Hamiltonoperator lautet in zweiter Quantisierung

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \mathbf{H} - \mathbf{H}_{SCF} \\ &= \sum_I F_I^I E_I^I + \underbrace{\frac{1}{4} \sum_{I,J} \sum_{KL} \langle IK \| JL \rangle E_{JL}^{IK}}_W\end{aligned}\quad (2.32)$$

mit den Orbitalanregungsoperatoren

$$E_J^I = e_{J\alpha}^{I\alpha} + e_{J\beta}^{I\beta} \quad (2.33)$$

und

$$E_{JL}^{IK} = E_J^I E_L^K - \delta_J^K E_L^I. \quad (2.34)$$

Mit dieser Definition lässt sich die erste CCSD-Amplitudengleichung bequem als

$$\begin{aligned}\langle \Phi_I^A | W \mathbf{T}_1 + W \mathbf{T}_2 + W \mathbf{T}_1 \mathbf{T}_2 + \frac{1}{2} W \mathbf{T}_1^2 + \frac{1}{3!} W \mathbf{T}_1^3 | \Phi_0 \rangle \\ - (\epsilon_I - \epsilon_A) t_I^A = 0\end{aligned}\quad (2.35)$$

schreiben.

Perturbative Behandlung der Dreifachanregung: CCSD(T). In der Praxis zeigt sich, dass Einbeziehung von Dreifachanregungen die CCSD-Ergebnisse signifikant verbessert und in vielen Fällen nahezu FCI-Qualität erhalten werden kann. Perturbative Berücksichtigung der verbundenen Dreifachanregungen führt zur CCSD(T)-Methode, die allgemein als beste praktisch anwendbare Single-Referenz-Korrelationsmethode gilt [31].

Die (T)-Korrektur besteht dabei aus zwei Teilen. Zunächst wird der Einfluss der Triples aus dem MP4-Energieausdruck für Triples

$$T(4) = - \sum_{I < J < K} \sum_{A < B < C} \frac{|W_{IJK}^{ABC}|^2}{D_{IJK}^{ABC}} \quad (2.36)$$

berechnet. Dabei sind

$$W_{IJK}^{ABC} = \frac{1}{4} \hat{P}_{IJK}^{ABC} \left\{ \sum_D \langle BC \| DK \rangle t_{IJ}^{AD} - \sum_E \langle EC \| JK \rangle t_{IE}^{AB} \right\}, \quad (2.37)$$

$$D_{IJK}^{ABC} = \epsilon_I + \epsilon_J + \epsilon_K - \epsilon_A - \epsilon_B - \epsilon_C. \quad (2.38)$$

\hat{P} ist ein Antisymmetrisierungsoperator

$$\hat{P}_{IJK}^{ABC} = \hat{P}_{IJK} \hat{P}^{ABC}, \quad (2.39)$$

$$\hat{P}_{IJK} IJK = IJK - IKJ + JKI - JIK + KIJ - KJI, \quad (2.40)$$

und \hat{P}^{ABC} ergibt sich analog. Ferner ist

$$\langle BC \| DK \rangle \equiv \langle BC | r_{12}^{-1} | DK \rangle - \langle BC | r_{12}^{-1} | KD \rangle. \quad (2.41)$$

Dann wird noch ein Störungsterm fünfter Ordnung addiert,

$$T(5) = \sum_{I < J < K} \sum_{A < B < C} \frac{V_{IJK}^{ABC} W_{IJK}^{ABC}}{D_{IJK}^{ABC}} \quad (2.42)$$

mit

$$V_{IJK}^{ABC} = \frac{1}{4} \hat{P}_{IJK}^{ABC} \langle BC \| JK \rangle t_I^A. \quad (2.43)$$

Insgesamt ergibt sich die CCSD(T)-Energie nach

$$E_{CCSD(T)} = E_{CCSD} + T(4) + T(5). \quad (2.44)$$

Verlässlichkeit der Coupled-Cluster-Methode. Bei der Anwendung von Single-Referenz-CC-Methoden ist zu beachten, dass CC durch die Einfachanregungen zwar Defizite der Referenzwellenfunktion deutlich mildern, aber bei ausgeprägtem Multireferenzcharakter nicht mehr ausgleichen kann. Ein Maß für die Gültigkeit der Single-Referenz-Behandlung ist die \mathcal{T}_1 -Diagnose

$$\mathcal{T}_1 = \frac{\|\mathbf{t}_1\|}{\sqrt{n}}, \quad (2.45)$$

wobei \mathbf{t}_1 der Vektor der Singles-Amplituden und n die Anzahl an korrelierten Elektronen ist. Für die Gültigkeit von Single-Referenz-CCSD sollte \mathcal{T}_1 kleiner als 0,02 sein und für CCSD(T) können selbst bei Werten um 0,04 noch Ergebnisse von MRCI-Qualität erwartet werden.

2.2.4 Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Grundlage für die DFT-Methode ist das Hohenberg-Kohn-Theorem, das besagt, dass die elektronische Grundzustandsenergie vollständig durch die Elektronendichte bestimmt wird.

Statt der Wellenfunktion Ψ verwendet man bei DFT darum die Elektronendichte

$$\rho(\mathbf{x}_1) \equiv \int d\mathbf{x}_2 \int d\mathbf{x}_3 \cdots \int d\mathbf{x}_n |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)|^2 \quad (2.46)$$

und minimiert das Energiefunktional

$$E_{DFT}[\rho] = T_s[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.47)$$

wobei T_s die kinetische Energie, E_{ne} die Kern-Elektron-Wechselwirkung, J die Coulomb-Abstoßung der Elektronen und E_{xc} das Austausch-Korrelationsfunktional ist.

Ein enormer Vorteil dieser Methode liegt darin, dass ρ statt der $3n$ Koordinaten in Ψ nur drei Raumkoordinaten enthält – damit wird die Dimensionalität der zu evaluierenden Integrale drastisch reduziert und man kann auf numerische Integration zurückgreifen.

Das Problem bei DFT ist jedoch, dass die exakte funktionale Form von E_{xc} nicht bekannt ist. Wäre sie bekannt, könnte mit DFT die exakte Grundzustandsenergie erhalten werden – Korrelationsenergie eingeschlossen. Hauptaufgabe der

DFT-Methodenentwicklung ist daher die Herleitung geeigneter Formeln für das Austausch-Korrelationsfunktional.

In der Kohn-Sham-Theorie wird die Elektronendichte in Einelektronenfunktionen, den Kohn-Sham-Orbitalen expandiert. Auf diesem Wege erhält man die den SCF-Gleichungen ähnelnden Kohn-Sham-Gleichungen

$$\hat{h}_{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i. \quad (2.48)$$

Wie bei der SCF-Methode werden die Kohn-Sham-Orbitale in Basisfunktionen expandiert und die so erhaltene Matrixgleichung iterativ gelöst.

Zwei gängige Austauschkorrelationsfunktionale sind das BH-LYP- und das B3-LYP-Funktional [33]. Dabei handelt es sich um sog. Hybridfunktionale, die zum Teil den exakten HF-Austauschterm, zum anderen Modellterme enthalten. Im B3-Funktional sind beispielsweise andere Funktionale wie E_x aus LSDA und B88, E_c aus LSDA und GGA sowie der exakte HF-Austausch mit unterschiedlichen Wichtungen enthalten. Die genaue Gestalt der einzelnen Funktionale ergibt sich durch Anpassung an exakte Lösungen bzw. hochgenaue Lösungen des elektronischen Problems für einfache Modellsysteme wie das freie Elektronengas (LSDA).

Die Qualität von DFT-Ergebnissen ist stark von der Art des Systems und der Wahl des Funktionals abhängig. Mit den gängigen Funktionalen BH-LYP oder B3-LYP erhält man für kovalent gebundene Systeme in der Regel Ergebnisse von MP2-Qualität [28].

Kapitel 3

Relativistische Methoden

Die moderne Physik ist für die Physiker viel zu schwer.
– David Hilbert

3.1 Die Dirac-Gleichung

Für Systeme mit schweren Atomen oder zur hochgenauen Beschreibung kleinerer Systeme ist es notwendig, Effekte aus der speziellen Relativitätstheorie (SRT) zu berücksichtigen. Die beiden zentralen Postulate der SRT sind

1. Konstanz der Lichtgeschwindigkeit c in allen Inertialsystemen und
2. Gleichheit aller physikalischen Gesetze in allen Inertialsystemen.

Aus dem zweiten Postulat folgt insbesondere, dass physikalische Gesetze Lorentzkovariant sein müssen. Man kann zeigen, dass diese Bedingung erfüllt ist, wenn das Gesetz Welttensoren der selben Stufe verbindet [34]. Die Schrödingergleichung erfüllt diese Bedingung nicht, da sie zweite Ableitungen nach den Orts-, aber nur eine erste Ableitung nach der Zeitkoordinate enthält, und kann daher nicht als relativistische Wellengleichung verwendet werden.

Zur Beschreibung von Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen dient im Rahmen der relativistischen Quantenmechanik die Dirac-Gleichung, die für ein freies Teilchen in Hamilton-Form [35–37]

$$cp_0\psi = (c \cdot \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2) \psi, \quad p_0 = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (3.1)$$

lautet. Dabei ist \vec{p} der dreikomponentige Impulsvektor, $\vec{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)^T$ und α und β sind Matrizen mit

$$\beta = \begin{pmatrix} 1_2 & 0 \\ 0 & -1_2 \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (3.3)$$

Die σ_i sind die bekannten Pauli-Matrizen. Zustandsvektor der Dirac-Gleichung ist der vierkomponentige Vektor

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}, \quad (3.4)$$

ein sog. vierkomponentiger Spinor (4-Spinor).¹ Wie in Postulat 2 der SRT gefordert, ist die Dirac-Gleichung Lorentz-kovariant.

Schreibt man die Dirac-Gleichung in Matrixform auf,

$$\begin{pmatrix} p_0 - mc & 0 & -p_z & -(p_x - ip_y) \\ 0 & p_0 - mc & -(p_x + ip_y) & p_z \\ -p_z & -(p_x - ip_y) & p_0 + mc & 0 \\ -(p_x + ip_y) & p_z & 0 & p_0 + mc \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = 0, \quad (3.5)$$

erkennt man, dass die Komponenten von ψ durch die Außerdiagonalelemente gekoppelt sind. Häufig werden ψ_1 und ψ_2 zu einem 2-Spinor ψ^L und die übrigen beiden Komponenten zu ψ^S zusammengefasst. Man spricht dann in quantenchemischen Berechnungen von der sog. großen und der kleinen Komponente L bzw. S , die größtenteils den elektronischen bzw. positronischen Anteil der Wellenfunktion beschreiben. Beispielsweise ist der 4-Spinor

$$\psi^+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{|E| + m_0} \\ 0 \end{pmatrix} \cdot e^{i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) - i \frac{E}{\hbar} t} \quad (3.6)$$

eine spezielle Lösung der Dirac-Gleichung für das freie Teilchen, die in der nichtrelativistischen Theorie einer elektronischen Lösung mit α -Spin entsprechen würde. In der relativistischen Theorie ist noch ein positronischer Anteil eingekoppelt.

Die elektronischen Lösungen haben positive Energieeigenwerte, positronische Lösungen negative. Da ein elektronischer Zustand demnach sofort in einen positronischen Zustand kollabieren würde, postulierte Dirac, dass im Vakuum sämtliche negativen Energieniveaus mit Elektronen besetzt sind („Elektronensee“).

Im äußeren Feld wird die Dirac-Gleichung unter Substitution

$$p_0 \rightarrow p_0 - \frac{e\phi}{c} \quad (3.7)$$

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p} - \frac{\vec{A}}{c} \equiv \vec{\pi} \quad (3.8)$$

¹Unter Spinoren versteht man Größen, die unter Rotation in der $SU(2)$ bzw. $SU(4)$ das selbe Transformationsverhalten wie Spinfunktionen zeigen.

zu

$$\left(p_0 - \frac{e\phi}{c} - \vec{\alpha} \cdot \vec{\pi} - \beta mc \right) \psi = 0. \quad (3.9)$$

Da die Potentialterme in Atomen und Molekülen nicht explizit zeitabhängig sind, kann die Dirac-Gleichung durch Festlegung auf ein Bezugssystem (Kernruhesystem) in zeitunabhängige Form umgewandelt werden:

$$(\beta mc^2 + c\vec{\alpha} \cdot \vec{\pi} + e\phi) \psi = E\psi. \quad (3.10)$$

Für Moleküle in BO-Näherung ($\mathbf{A} = 0$, $e\phi = V$) ergibt sich

$$\begin{pmatrix} E + V - mc^2 & c(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \\ c(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) & E + V + mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi^L \\ \psi^S \end{pmatrix} = 0. \quad (3.11)$$

Da Raum- und Spinanteile gekoppelt sind ($\vec{\sigma} \cdot \vec{p}$), kommutieren \hat{s} und \hat{l} nicht mit \mathbf{H} , sondern nur der Gesamtdrehimpuls $\hat{j} = \hat{l} + \hat{s}$.

3.1.1 Symmetrie im relativistischen Fall

Transformationsverhalten von Spinoren unter Zeitumkehr. Für zweikomponentige Spinoren lässt sich der Zeitumkehroperator als

$$\hat{K} = -i\sigma_2 \hat{K}_0 \quad (3.12)$$

schreiben. Dabei ist σ_2 eine Paulimatrix (häufig auch σ_y genannt) und \hat{K}_0 ist der Operator der komplexen Konjugation. Den entsprechenden Operator für vierkomponentige Spinoren erhält man einfach über das Tensorprodukt

$$1_2 \otimes \hat{K}. \quad (3.13)$$

Man kann nun Paare von Spinoren so konstruieren, dass sie durch Anwendung des Zeitumkehroperators auseinander hervorgehen:

$$\hat{K} \chi_I = \bar{\chi}_I \quad (3.14)$$

$$\hat{K} \bar{\chi}_I = -\chi_I \quad (3.15)$$

Der „gequerte“ Spinor $\bar{\chi}_I$ und sein „ungequertes“ Pendant χ_I werden dann zusammen als Kramerspaar bezeichnet. Das einfachste Kramerspaar stellen die Spinorbitale mit α - und β -Spin dar.

Ausnutzung der beschriebenen Kramerssymmetrie führt dazu, dass bestimmte Matrixelemente in der Kramersbasis auf einander zurückgeführt werden können. Beispielsweise können beim später beschriebenen relativistischen Coupled Cluster die Amplituden für gequerte und ungequerte Spinoren in Beziehung gesetzt werden.

Transformationsverhalten von Spinoren unter Rotation. Spin- $\frac{1}{2}$ -Spinoren $|\gamma\rangle$ (γ steht dabei für einen beliebigen Spinzustand) transformieren sich unter Rotation um den Winkel ϕ um eine allgemeine Achse \hat{n} gemäß

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{\hat{n}}(\phi)|\gamma\rangle &= \exp\left(-i\frac{\vec{\sigma}\cdot\hat{n}}{2}\phi\right)|\gamma\rangle \\ &= \left(1\cos\frac{\phi}{2} - i\vec{\sigma}\cdot\hat{n}\sin\frac{\phi}{2}\right)|\gamma\rangle \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$\text{mit } \vec{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)^T.$$

Für Rotationen um die \hat{z} -Achse ergibt sich

$$|\gamma\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} e^{-i\phi/2}\langle\alpha|\gamma\rangle \\ e^{i\phi/2}\langle\beta|\gamma\rangle \end{pmatrix}, \quad (3.17)$$

wobei α/β die s_z -Quantenzahlen $\pm\frac{1}{2}$ darstellen. Unter Rotation um 2π um die \hat{z} -Achse gehen 2-Spinoren in ihr Negatives über und erst unter Rotation um 4π erhält man die Identität. Dies hat zur Folge, dass jedem Element der Gruppe $SO(3)$ (Rotationen in drei Dimensionen) zwei Elemente der $SU(2)$ (Gruppe der speziellen unitären Transformationen in zwei Dimensionen - zu ihr gehören Rotationen im Spin- $\frac{1}{2}$ -Raum) entsprechen.

Doppelgruppen. Zur gruppentheoretischen Beschreibung von Spinfunktionen werden daher Doppelgruppen eingeführt, in denen die Rotation um 4π als Identität festgesetzt ist, die Rotation um 2π ist in den Doppelgruppen eine gewöhnliche Rotation. Die Gruppenordnung verdoppelt sich im Vergleich zur ursprünglichen Punktgruppe, da jedes Element der Punktgruppe mit der Rotation um 2π verknüpft werden kann. Im Folgenden werden Doppelgruppen stets mit dem Symbol der einfachen Molekülpunktgruppe mit einer hochgestellten 2 dargestellt, z.B. D_{2h} - Punktgruppe, D_{2h}^2 - Doppelgruppe.

Als irreduzible Darstellungen (Irreps) ergeben sich für Doppelgruppen neben den bosonischen Irreps der Punktgruppe zusätzliche fermionische Irreps, nach denen sich Spinfunktionen mit halbzahligem Gesamtdrehimpuls transformieren. Bosonische Irreps beschreiben die Transformation der Funktionen mit ganzzahligem Gesamtdrehimpuls.

Während zur Klassifikation der Symmetrie von Wellenfunktionen für Atome und zweiatomige Moleküle meist die Termsymbole $^{2S+1}X_J$ bzw. der Wert der z -Komponente des Gesamtdrehimpulsvektors $\Omega = \Lambda + \Sigma$ verwendet wird, beschreibt man die Zustandssymmetrien in mehratomigen Molekülen über ihre Doppelgruppensymmetrie. Dabei wird zunächst die Darstellung D^S des Spinmultipletts S in der jeweiligen Doppelgruppe bestimmt. Das direkte Produkt von D^S mit der irreduziblen Darstellung der Raumsymmetrie des nichtrelativistischen Zustands liefert dann nach Ausreduktion die irreduziblen Darstellungen der relativistischen Zustände.

Die Darstellung D^S kann folgendermaßen erhalten werden: Die Komponenten von S transformieren sich unter Rotation wie die eines sphärischen Tensors; nutzt man aus, dass sich die Kugelflächenfunktion $Y_J^{M_J}(\theta, \phi)$ wie die

M_J -te Komponente eines sphärischen Tensors J -ter Stufe transformiert, kann das Transformationsverhalten der Spinfunktion über den ϕ -abhängigen Teil von $Y_J^{M_J}$ ausgedrückt werden [38]:

$$\psi_{M_S} = \rho e^{iM_S\phi}, \quad \rho: \text{Raumanteil.} \quad (3.18)$$

Der Charakter der Darstellung unter Rotation um einen Winkel φ ergibt sich demnach zu

$$\chi_\varphi = \sum_{M_S=-S}^S e^{iM_S\varphi}. \quad (3.19)$$

Ausreduktion liefert die irreduziblen Darstellungen, nach denen sich die D^S in der jeweiligen Doppelgruppe transformiert.

Für viele Fälle sind die D^S in Spinkorrelationstabellen zusammengetragen (siehe z.B. [37,39]), wie in Tabelle 3.1 für die Doppelgruppen C_{2v}^2 und D_{2h}^2 . Daraus können die ausreduzierten Darstellungen für die S entnommen werden. Die Darstellung beliebiger Drehimpulse J lässt sich gemäß $D^J = D^{S=J}$ ebenfalls daraus entnehmen.

D^S	C_{2v}^2	D_{2h}^2
D^0	A_1	A_g
$D^{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{g/2}$
D^1	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$	$B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus B_{3g}$
$D^{3/2}$	$2E_{1/2}$	$2E_{g/2}$
D^2	$2A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$	$2A_g \oplus B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus B_{3g}$
\vdots	\vdots	\vdots

Tabelle 3.1: Korrelation der Darstellung D^S des Spinmultipletts $2S + 1$ in den Doppelgruppen C_{2v}^2 und D_{2h}^2 .

3.2 Methoden der relativistischen Quantenchemie

3.2.1 Die Vielteilchen-Diracgleichung

Eine Lorentz-kovariante Formulierung der Vielteilchen-Dirac-Gleichung ist bislang nicht gelungen und stellt immer noch ein aktives Forschungsgebiet der Quantenfeldtheorie dar. Für die in quantenchemischen Berechnung verlangte Genauigkeit genügt es aber, eine näherungsweise Lorentz-kovariante Gleichung zu verwenden. Dabei wird der Vielteilchen-Hamiltonoperator angesetzt als [40]

$$\mathbf{H} = \sum_i h_D(i) + \sum_{i<j} V(i, j) \quad (3.20)$$

mit dem Einelektronen-Dirac-Hamiltonoperator

$$h_D(i) = c\vec{\alpha}_i \cdot \vec{p}_i + \beta_i m c^2 + V(r_i). \quad (3.21)$$

$V(r_i)$ ist das Kernpotential für Teilchen i und $V(i, j)$ beschreibt die Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Gängig ist die Verwendung des Dirac-Coulomb-Operators

$$h_{DC} = h_D(i) + \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.22)$$

oder des Dirac-Coulomb-Gaunt-Operators

$$h_{DCG} = h_D(i) + \frac{1}{r_{ij}} - \frac{\vec{\alpha}_i \cdot \vec{\alpha}_j}{r_{ij}}. \quad (3.23)$$

Auf die Verwendung des exakteren Dirac-Coulomb-Breit-Operators

$$h_{DCB} = h_D(i) + \frac{1}{r_{ij}} - \frac{\vec{\alpha}_i \cdot \vec{\alpha}_j}{2r_{ij}} - \frac{(\vec{\alpha}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\alpha}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{2r_{ij}^3} \quad (3.24)$$

wird meist verzichtet, da die zu berechnenden Integrale wegen des dritten Terms (Eichterm) sehr aufwändig zu berechnen sind und sich für die Quantenchemie der schweren Elemente kaum wichtige Beiträge mehr ergeben.

3.2.2 Die Dirac-Hartree-Fock SCF-Näherung

Die Dirac-Hartree-Fock-Näherung (DHF) [41] ähnelt formal sehr ihrem nichtrelativistischen Analogon, der SCF-Methode. Wieder wird die Gesamtwellenfunktion als Slaterdeterminante angesetzt und aus der Variation des Energiefunktionals unter Variation der Orbitale die DHF-Gleichungen hergeleitet.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen DHF und HF liegt in der Form der Orbitale, die im vierkomponentigen Formalismus natürlich 4-Spinoren sind. Zum Erhalt der relativistischen Dirac-Fock-Roothaan-Gleichungen werden die große und die kleine Komponente in der Basis von 2-Spinoren χ_μ^{AL} bzw. χ_μ^{AS} expandiert. Unter Verwendung des Dirac-Coulomb-Hamiltonoperators erhält man für den i -ten Spinor [13]

$$\begin{pmatrix} \mathbf{V}_N^{LL} + \mathbf{J}^{LL} - \mathbf{K}^{LL} & c\Pi^{LS} - \mathbf{K}^{LS} \\ c\Pi^{SL} - \mathbf{K}^{SL} & \mathbf{V}_N^{SS} + \mathbf{J}^{SS} - \mathbf{K}^{SS} - 2c^2\mathbf{S}^{SS} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}_i^L \\ \mathbf{C}_i^S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{S}^{LL} & 0 \\ 0 & \mathbf{S}^{SS} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}_i^L \\ \mathbf{C}_i^S \end{pmatrix} \epsilon_i \quad (3.25)$$

wobei die Vektoren \mathbf{C} die Koeffizienten der Basissatzexpansion enthalten, und \mathbf{S} die Überlappmatrizen sind. Als DHF-Energie ergibt sich [42]

$$\begin{aligned} E^{DC} &= \mathbf{D}^{LL} \cdot \mathbf{V}^{LL} + \mathbf{D}^{SS} \cdot \mathbf{V}^{SS} + c\mathbf{D}^{SL} \cdot \Pi^{LS} \\ &+ c\mathbf{D}^{LS} \cdot \Pi^{SL} - 2mc^2\mathbf{D}^{SS} \cdot \mathbf{S}^{SS} \\ &+ \frac{1}{2} \{ \mathbf{D}^{LL} \cdot \mathbf{I}^{LL,LL} \cdot \mathbf{D}^{LL} \\ &+ \mathbf{D}^{LL} \cdot \mathbf{I}^{LL,SS} \cdot \mathbf{D}^{SS} + \mathbf{D}^{SS} \cdot \mathbf{I}^{SS,LL} \cdot \mathbf{D}^{LL} \\ &+ \mathbf{D}^{LS} \cdot \mathbf{I}^{SL,LS} \cdot \mathbf{D}^{SL} + \mathbf{D}^{SL} \cdot \mathbf{I}^{LS,SL} \cdot \mathbf{D}^{LS} \\ &+ \mathbf{D}^{SS} \cdot \mathbf{I}^{SS,SS} \cdot \mathbf{D}^{SS} \}, \end{aligned} \quad (3.26)$$

wobei \mathbf{D} , \mathbf{V} , $\mathbf{\Pi}$ und \mathbf{S} Dichte-, Potentialenergie-, kinematischer Impuls und Überlappmatrizen sind. \mathbf{I} ist die Matrix der Zweielektronenintegrale mit

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_{ij,kl}^{VW,XY} = & \int dr_1 \int dr_2 \frac{\chi_i^{V\dagger}(1) \chi_j^W(1) \chi_k^{X\dagger}(2) \chi_l^Y(2)}{r_{12}} \delta_{VW} \delta_{XY} \\ & - \int dr_1 \int dr_2 \frac{\chi_i^{V\dagger}(1) \chi_l^Y(1) \chi_k^{X\dagger}(2) \chi_j^W(2)}{r_{12}} \delta_{VY} \delta_{XW}. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Die Zweielektronenmatrix ist blockdiagonal in den Komponenten.

3.2.3 Expansion im Basissatz

Im Unterschied zu ihrem nichtrelativistischen Pendant werden relativistische Basissätze natürlich aus relativistischen Optimierungen erhalten. Die Beschreibung relativistischer Effekte kann es notwendig machen, bei der Konstruktion der Basissätze auf besondere Eigenschaften zu achten. Beispielsweise ist zur korrekten Beschreibung der Spin-Bahn-Aufspaltung des p -Orbitals in den Elementen der dritten Hauptgruppe eine Vergrößerung der Anzahl an p -Funktionen im Vergleich zur nichtrelativistischen Basis nötig [43].

Zwischen großer und kleiner Komponente gilt die Beziehung

$$\psi^S = -\frac{1}{E + V + mc^2} c (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \psi^L, \quad (3.28)$$

die auch als kinetische Balance bezeichnet wird. Ein Basissatz für die kleine Komponente lässt sich demnach durch Anwendung des Differentialoperators auf die Basisfunktionen der großen Komponente erhalten. Hält ein Basissatz die Bedingung der kinetischen Balance nicht ein, kommt es zur Kontamination der elektronischen Lösung mit positronischen Zuständen und zu einem beschränkten variationellen Kollaps.

Eine gängige Methode zur Erzeugung kinetisch balancierter Basissätze ist die Erzeugung der Basis für die kleine Komponente aus den Funktionen der großen Basis durch Anwendung des Differentialoperators. Dabei entsteht aus jedem Drehimpuls ℓ in der großen Basis je eine kleine Funktion mit $\ell - 1$ und $\ell + 1$, wie aus der Rodrigues-Formel für assoziierte Legendre-Funktionen ersichtlich ist [44]. Des Weiteren werden zur exakten Einhaltung der kinetischen Balance häufig unkontrahierte Basissätze verwendet. Die sich ergebenden Basissätze für die kleine Komponente können wegen der höheren Entartung der $(\ell + 1)$ -Funktionen doppelt so groß wie die der großen Komponente werden.

Hauptproblem bei der praktischen Durchführung von DHF-Berechnungen ist wegen der Größe des Basissatzes für die kleine Komponente die Berechnung der Zweielektronenintegrale der kleinen Komponente. Bei Verbindungen mit nur einem schweren Element können die $\mathbf{I}^{SS,SS}$ -Integrale vernachlässigt werden, ohne dass daraus merkliche Fehler resultieren, denn diese Integralklasse trägt formell nur zur Ordnung α^4 zur Energie bei.² Werden jedoch Moleküle mit mehreren schweren Zentren betrachtet, führt die starke Population der

²Mit α ist hier die Feinstrukturkonstante gemeint.

kleinen Komponente dazu, dass die $\mathbf{I}^{SS,SS}$ -Integrale nicht mehr vollständig vernachlässigt werden können. Die weitgehende Lokalisation der Dichte \mathbf{D}^{SS} in Kernnähe kann ausgenutzt werden, um den Beitrag der SS, SS -Integrale zur DHF-Energie in einen Ein- und einen Mehrzentrenbeitrag zu zerlegen. Vernachlässigt man die Austauschwechselwirkung zwischen Dichten, die an unterschiedlichen Zentren lokalisiert sind, kann der Mehrzentrenbeitrag durch reine elektrostatische Wechselwirkung beschrieben werden, im allgemeinen Fall also durch Multipolentwicklung. Abbruch der Multipolentwicklung nach dem dominanten Ladungs-Ladungs-Wechselwirkungsterm führt zur Simple Coulombic Correction (SCC) [45]. Im Vergleich zur DHF-Energie ohne $\mathbf{I}^{SS,SS}$ -Berücksichtigung liefert sie den Energiebeitrag

$$\Delta E = \sum_A \Delta E_A^{SS} + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{q_A^S q_B^S}{R_{AB}}. \quad (3.29)$$

Hierbei ist ΔE_A^{SS} der lokale Energiebeitrag der Integrale $\mathbf{I}^{SS,SS}$ am Zentrum A und q_A^S ist die Ladung in der kleinen Komponente am Atom A . Numerische Tests belegen, dass Verwendung der SCC für zweiatomige Moleküle der 6. Periode Fehler von bis zu $5 \cdot 10^{-5} a.u.$ verursachen können, was aber im Vergleich zu anderen Fehlern und vor allem durch die erzielte Beschleunigung der Berechnungen um einen Faktor 3 und Verringerung des benötigten Speicherplatzes vertretbar ist.

3.2.4 Vierkomponentiges relativistisches Coupled-Cluster

In diesem Abschnitt wird die relativistische CCSD(T)-Variante, wie sie im Programm RELCCSD [46, 47] implementiert ist, skizziert. Um den Vergleich mit der nichtrelativistischen Version möglichst einfach zu machen, halte ich mich in der Notation möglichst an 2.2.3.3. Zur Unterscheidung von besetzten Spinoren von Kramers-Paaren werden die ersten mit I, J, K, L , die letzteren mit i, j, k, l und unbesetzte Spinoren mit A, B, C, D (a, b, c, d) bezeichnet. Beliebige Spinoren werden als P, Q, R, S (p, q, r, s) notiert.

Wie die meisten nichtrelativistischen Korrelationsmethoden kann auch Coupled Cluster ohne größere Probleme für vierkomponentige Berechnungen modifiziert werden, wenn von Elektron-Positron-Paarzeugung abgesehen wird (No-Pair-Näherung). Dazu muss lediglich statt mit Molekülorbitalen mit Molekülspinoren gearbeitet werden. Beachtet werden muss, dass in der relativistischen Theorie keine Spinsummation durchgeführt werden kann, da sich Spin- und Raumsymmetrie nicht getrennt behandeln lassen. Stattdessen wird mit Kramers- und Doppelgruppensymmetrie gearbeitet.

Grundidee beim vierkomponentigen relativistischen Coupled Cluster (REL-CCSD) ist wieder die Erzeugung von Anregungen bis zur maximalen Ordnung durch Anwendung einer Exponentialfunktion des Clusteroperators. Die sich ergebenden Gleichungen sind formell ganz ähnlich den nichtrelativistischen CC-Gleichungen.

Als Hamiltonoperator verwendet man den No-Pair-Hamiltonoperator in zwei-

ter Quantisierung in der Basis der Molekülspinoren:

$$\mathbf{H}^{NP} = \sum_{I,A} Z_I^A \hat{E}_A^I + \frac{1}{4} \sum_{I,J} \sum_{A,B} V_{AB}^{IJ} \hat{E}_{IJ}^{AB}. \quad (3.30)$$

Hierbei stellt Z die Einelektronenintegrale, V die antisymmetrisierten Zweielektronenintegrale und \hat{E} Anregungsoperatoren dar. In dieser Formulierung unterscheiden sich nichtrelativistische und relativistische NP -Theorie nur in der Definition von Z und V .

Amplitudengleichungen lassen sich analog zur nichtrelativistischen Methode z.B. durch Hausdorff-Expansion von $\exp(-\mathbf{T}) \mathbf{H}^{NP} \exp(\mathbf{T})$ und Multiplikation mit Bra-Vektoren angeregter Konfigurationen von links erhalten. In der REL-CCSD-Implementierung [46,47] wird als CCSD-Energiegleichung

$$\begin{aligned} & F_A^I - 2 \sum_{K,C} F_C^K T_K^A T_I^C + \sum_C H_C^A T_I^C \\ & - \sum_K H_I^K T_K^A + \sum_{K,C} H_C^K (T_{IK}^{AC} + T_K^A T_I^C) \\ & + \sum_{K,C} V_{IC}^{AK} T_K^C + \sum_{K,C < D} V_{CD}^{AK} \tau_{IK}^{CD} - \sum_{K < L, C} V_{IC}^{KL} \tau_{KL}^{AC} = 0 \end{aligned} \quad (3.31)$$

mit den Intermediaten

$$F_P^Q = Z_P^Q + \sum_K V_{PK}^{QK} \quad (3.32)$$

$$\tau_{IJ}^{AB} = T_{IJ}^{AB} + T_I^A T_J^B - T_J^A T_I^B \quad (3.33)$$

$$H_C^A = F_C^A - \sum_{K < L, D} V_{CD}^{KL} \tau_{KL}^{AD} \quad (3.34)$$

$$H_I^K = F_I^K + \sum_{L, C < D} V_{CD}^{KL} \tau_{IL}^{CD} \quad (3.35)$$

$$H_C^K = F_C^K + \sum_{L, D} V_{CD}^{KL} T_L^D \quad (3.36)$$

und den Clusteramplituden T_K^A usw. verwendet. Diese Formulierung ist äquivalent zu den nichtrelativistischen CCSD-Gleichungen, was wegen der formellen Übereinstimmung der verwendeten Hamiltonoperatoren auch zu erwarten ist. Die etwas kompliziertere Struktur der Gleichung (3.31) im Vergleich zu (2.31) ergibt sich aus Verwendung des Operators W im Fall der Formulierung der nichtrelativistischen Gleichung. Die hier gewählte Formulierung lässt sich natürlich besser implementieren.

Ausnutzung der Kramers-Symmetrie liefert für geschlossenschalige Systeme letztlich folgende Relationen für die Clusteramplituden:

$$t_i^a = t_i^{\bar{a}*}, \quad t_i^{\bar{a}} = -t_i^{a*} \quad (3.37)$$

$$\begin{aligned} t_{ij}^{ab} &= t_{ij}^{\bar{a}\bar{b}*} & t_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} &= t_{ij}^{ab*} \\ t_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} &= t_{ij}^{ab*} & t_{ij}^{ab} &= -t_{ij}^{\bar{a}\bar{b}*}. \end{aligned} \quad (3.38)$$

Alle anderen t_2 -Amplituden können aus Antisymmetrieeigenschaften erhalten werden.

Die erste Amplitudengleichung wird dann zu

$$\begin{aligned} f_i^a &- 2 \sum_{k,c} f_c^k t_k^a t_i^c + \sum_c h_c^a t_i^c - \sum_h h_i^k \\ &+ \sum_{k,c} h_c^k (t_{ik}^{ac} + t_k^a t_i^c) + \sum_{k,c} h_c^{k*} \dot{t}_{ik}^{ab} \\ &+ \sum_{k,c} \dot{\nu}_{ic}^{ak} t_k^c + \sum_{k,c} \ddot{\nu}_{ic}^{ak} t_k^{c*} + \sum_{k,c<d} \dot{\nu}_{cd}^{ak} \dot{\tau}_{ik}^{cd} \\ &+ \sum_{k,c<d} \ddot{\nu}_{cd}^{ak*} \ddot{\tau}_{kl}^{ac*} + \sum_{k,c,d} \ddot{\nu}_{cd}^{ak} \ddot{\tau}_{ik}^{cd} - \sum_{k<l,c} \dot{\nu}_{ic}^{kl} \dot{\tau}_{kl}^{ac} \\ &- \sum_{k<l,c} \ddot{\nu}_{ic}^{kl} \ddot{\tau}_{kl}^{ac*} - \sum_{k,l,c} \ddot{\nu}_{ic}^{kl} \ddot{\tau}_{kl}^{ac} = 0, \end{aligned} \quad (3.39)$$

wobei die Punkte in \dot{t} , \ddot{t} und \ddot{t} Abkürzungen für die Anzahl an unterschiedlichen Kramerspaaren in t sind und $\dot{\nu}$, $\ddot{\nu}$ und $\ddot{\nu}$ Abkürzungen für antisymmetrisierte Zweielektronenintegrale sind (die Punkte geben die Permutationssymmetrie an). Weiterhin gilt

$$\dot{\tau}_{ij}^{ab} = \dot{t}_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_j^a t_i^b \quad (3.40)$$

$$\ddot{\tau}_{ij}^{ab} = \ddot{t}_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^{b*} \quad (3.41)$$

$$\ddot{\tau}_{ij}^{ab} = \ddot{\tau}_{ij}^{ab} \quad (3.42)$$

und die h sind Kramers- und permutationssymmetrische Analoga der oben eingeführten Terme H . Durch Verwendung von Kramerssymmetrie kann der Rechenaufwand um einen Faktor von ca. 2 verringert werden.

Der Ausdruck für die Triples-Korrektur ist wieder ganz analog zur nichtrelativistischen Variante

$$\Delta E^{(T)} = - \sum_{I<J<K} \sum_{A<B<C} W_{IJK}^{ABC} \frac{W_{IJK}^{ABC} - Y_{IJK}^{ABC}}{D_{IJK}^{ABC}}, \quad (3.43)$$

wobei W und D wie im nichtrelativistischen Fall definiert sind. Für RELCCSD wurde zusätzlich die neue CCSD-T-Methode mit

$$Y_{IJK}^{ABC} = P_{IJK} P_{ABC} \left(T_{IJ}^{AB} T_K^C + \frac{1}{3} P_{IJ} T_I^A T_J^B T_K^C \right) \cdot (\epsilon_I + \epsilon_J + \epsilon_K - \epsilon_A - \epsilon_B - \epsilon_C) \quad (3.44)$$

implementiert, die im Vergleich zu CCSD(T) noch einen zusätzlichen Term fünfter Ordnung enthält.

Für relativistisches CCSD(T) gelten die selben Regeln wie für sein nichtrelativistisches Pendant: Bei hinreichend guter Qualität der HF-Determinante als Referenz sind Ergebnisse mit nahezu FCI-Qualität erzielbar. Dabei sollte die \mathcal{T}_1 -Diagnose unter 0,04 liegen.

Leider ergibt sich bei den schweren Elementen, für die eine relativistische Beschreibung nötig wird, auch die Notwendigkeit zur Korrelation von outer-Core-Elektronen, z.B. mindestens der *d*-Elektronen im Tl. Zudem hat man es in der relativistischen Theorie i.A. mit niedrigerer Symmetrie als in nichtrelativistischer Betrachtung zu tun, so dass nicht mehr so viele Integrale aus Symmetriegründen null sind. Vor dem selben Hintergrund nimmt der Multireferenzcharakter mit der Stärke der relativistischen Effekte zu. Dabei kommt es vor allem wegen der Spin-Bahn-Aufspaltung zur Kopplung der HF-Referenz mit Zuständen anderer Spinmultiplizität.

Teil II

Stabilität des isolierten Dianions in der Gasphase

Kapitel 4

Untersuchung des isolierten Al_4^{2-}

Darin besteht das Wesen der Wissenschaft. Zuerst denkt man an etwas, das wahr sein könnte. Dann sieht man nach, ob es der Fall ist und im allgemeinen ist es nicht der Fall. – Bertrand Russell

4.1 Problemstellung

Bei der Untersuchung der Trielidcluster auf Aromatizität stützen sich mehrere Autoren auf quantenchemische Berechnungen am isolierten Dianion Al_4^{2-} und seinen schweren Homologen [2–5, 7, 9]. Allerdings ist bekannt, dass es sich beim Al_4^{2-} um ein thermodynamisch instabiles Molekül handelt, das wahrscheinlich metastabil und eher als Resonanzzustand [48] zu beschreiben ist.

Wie Vergleiche zwischen quantenchemischen Berechnungen für gebundene Zustände (Bound-State-Beschreibung) und quantenstreutheoretische Untersuchungen für solche Resonanzzustände zeigen, kann die Bound-State-Beschreibung quantitativ und sogar qualitativ falsche Ergebnisse liefern, da es zur Mischung der Wellenfunktion des quasi-gebundenen Zustands mit Pseudo-Kontinuumszuständen¹ unterhalb des Resonanzzustands kommt [49], Abb. 4.1.

Bei der Rechtfertigung der Bound-State-Beschreibung des Dianions beruft man sich darauf, dass dieses wie die meisten mehrfach geladenen Anionen (Multiply Charged Anions, MCAs) in der Gasphase thermodynamisch instabil, bezüglich Elektronenverlust jedoch metastabil sei [50]. Dies begründet man wie folgt: Während das bindende Potential bzw. die attraktive Coulomb-Wechselwirkung die Potentialhyperfläche für Elektronenverlust bei Neutralmolekülen bzw. Monoanionen dominiert, überwiegt im Fall der MCAs die repulsive Coulomb-Wechselwirkung im langreichweitigen Teil der Hyperfläche. Durch Überlagerung von kurzreichweisem bindendem mit langreichweisem repulsivem Potential kommt es zur Ausbildung einer Potentialbarriere, der repulsiven Coulombbarriere (RCB), Abb. 4.2.

¹Die Bezeichnung als Pseudo-Kontinuumszustände rührt dabei daher, dass die Wellenfunktionen der freien Elektronen in der Basissatz-Bound-State-Beschreibung durch diffuse Basisfunktionen approximiert werden, die ein diskretes Energiespektrum aufweisen. Würden zur Beschreibung der freien Elektronen ebene Wellen oder wie in der zeitabhängigen Theorie Wellenpakete verwendet, so ergäbe sich ein echtes Energiekontinuum.

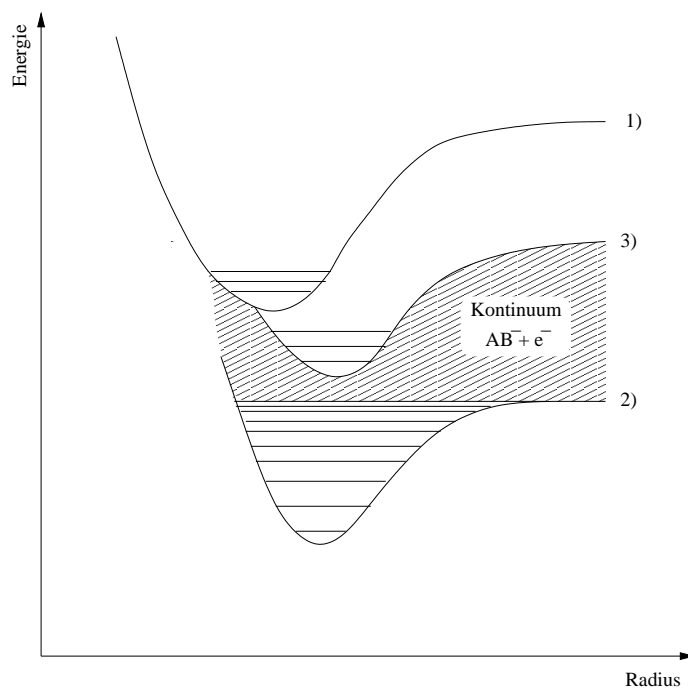


Abbildung 4.1: Potentialkurven für ein hypothetisches zweiatomiges Molekül AB (1) und sein Mono- (2) bzw. Dianion (3). Das Dianion ist thermodynamisch instabil bezüglich Elektronenverlust. Schwingungsniveaus sind durch waagerechte Linien angedeutet. Wie man sieht, sind die Zustandsniveaus des Dianions von einem Kontinuum von Zuständen des Monoanions mit freiem Elektron umgeben. Durch Überlappung der Wellenfunktionen kann daher das Dianion ohne Hinderung in eine Kontinuumslösung übergehen: Das Dianion geht Autodetachment zum Monoanion mit freiem Elektron ein.

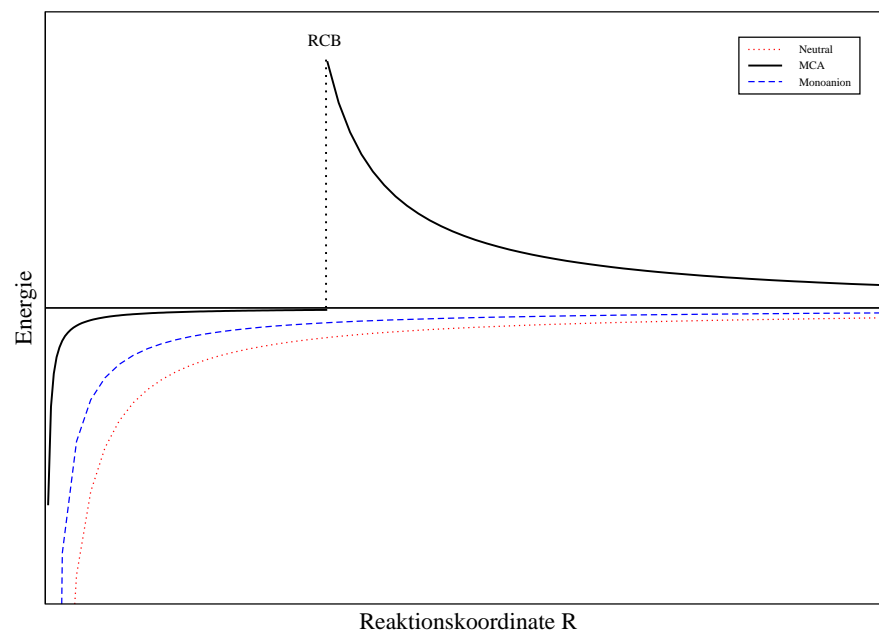


Abbildung 4.2: Schematische Potentialkurven für Elektronenverlust bei (a) Neutralmolekülen ($AB \rightarrow AB^+ + e^-$), (b) einfach geladenen Anionen ($AB^- \rightarrow AB + e^-$), und (c) mehrfach geladenen Anionen ($AB^{n-} \rightarrow AB^{(n-1)-} + e^-$). Eingezeichnet sind nur die im jeweiligen Kurvenbereich dominierenden Potentiale. Zur Ausbildung der repulsiven Coulomb-Barriere (RCB) kommt es bei MCAs durch Überlagerung der kurzreichweitigen attraktiven und langreichweitigen repulsiven Wechselwirkung.

Der Elektronenverlust ist darum bei MCAs kinetisch gehindert – entweder muss dem Elektron genügend Energie zugeführt werden, damit es die Potentialbarriere überwinden kann, oder der Elektronenverlust kann nur über einen (langsamen) Tunnelprozess stattfinden. Eine Bound-State-Betrachtung des Al_4^{2-} als MCA sei damit gerechtfertigt, so die zitierten Autoren [2–7,9], da sich innerhalb des bindenden Bereichs ein lokales Energieminimum und eine gebundene Wellenfunktion ergeben.

Wie eingangs erwähnt, zeigen die Erfahrungen mit metastabilen Systemen, dass mit der vorangehenden Argumentation über die Metastabilität kritisch umgegangen werden sollte. In diesem Teil der Arbeit wird deshalb die Verwendung der Bound-State-Beschreibung für dianionische Trielidcluster am Beispiel des Prototypen Al_4^{2-} hinterfragt. Dabei wird wie folgt vorgegangen: Zunächst wird die Geometrie des niederenergetischsten Al_4^{2-} -Isomers auf DFT-Niveau bestimmt, dann in einer Coupled-Cluster-Rechnung nachrelaxiert und die relativen thermodynamischen Stabilitäten des Al_4^{2-} , Al_4^- und Al_4 bestimmt. Anschließend wird untersucht, inwieweit die Closed-Shell-HF-Beschreibung des Dianions zu Artefakten führt. Durch Multireferenzberechnungen wird gezeigt, wie die Wellenfunktion des Dianions mit einem Pseudo-Kontinuum überlappt und durch Addition diffuser Basisfunktionen letztlich in die Wellenfunktion des $Al_4^- + e^-$ übergeht.

4.2 Geometrieoptimierung

DFT-Geometrieoptimierung

Basissatzwahl

Als Basissätze werden Ahlrichs' TZVPP- [19,51] und die von mir mit diffusen (1s1p1d1f)-Funktionen augmentierte TZVPP+diff-Basis gewählt. Dabei handelt es sich um gemäß (14s9p2d1f)/[5s5p2d1f] bzw. (15s10p3d2f)/[6s6p3d2f] segmentiert kontrahierte Basen mit Triple-Zeta-Qualität für die Valenzbeschreibung. Hauptargument für die Verwendung dieser Basissätze ist ihre recht hohe Qualität bei einer Größe, die für praktische Berechnungen an mittelgroßen Systemen noch handhabbar ist.

Die TZVPP-Basis wird konstruiert, indem zunächst für den TZV-Teil Exponenten und Kontraktionskoeffizienten für atomare SCF-Berechnungen optimiert werden. Zur besseren Beschreibung von Bindungspolarisation und Korrelation werden die (2d1f)-Polarisationsfunktionen aus Dunning's cc-pVTZ-Basis [20] addiert. Um das anionische System Al_4^{2-} besser zu beschreiben, wird die TZVPP-Basis von mir mit diffusen Funktionen zur TZVPP+(1s1p1d1f) = TZVPP+diff augmentiert. Abschnitt 5.2 enthält eine detaillierte Beschreibung der Vorgehensweise bei der Augmentierung. Exponenten und Kontraktionskoeffizienten sind Tabelle B.2 (S. 122) zu entnehmen.

Methode

Gerade bei Metallclustern ist Sorgfalt bei der Ermittlung der stabilsten Isomere angebracht, weil diese nur selten mit chemischer Intuition bestimmt werden

können und die Anzahl an Isomeren schneller als bei anderen Molekülen mit der Atomanzahl wächst – es handelt sich um ein sogenanntes NP-schweres² Optimierungsproblem mit im Grenzfall exponentiellem Wachstum der Isomerenzahl mit der Anzahl an Atomen [52, 53]. In der vorliegenden Untersuchung wird darum von unterschiedlichen, z.T. stark verzerrten Startgeometrien ausgegangen und vollständig in C_1 -Symmetrie gerechnet, um wirklich das globale Energieminimum zu finden. Berechnungen in C_1 bieten auch den Vorteil, dass die Ermittlung der Orbitalbesetzung unproblematischer ist als bei Berücksichtigung der Molekülsymmetrie: Wegen des geringen HOMO-LUMO-Gaps im metallischen System und der energetisch nah beieinander liegenden Valenzorbitale schlägt die automatische Besetzungszahlermittlung mit Symmetrie fehl, so dass die Besetzungszahlen manuell angegeben werden müssen. In C_1 werden einfach die untersten 27 Orbitale doppelt besetzt.

Die Geometrie des Al_4^{2-} wird mit dem Programmpaket TURBOMOLE 5.1 [54] auf BH-LYP- und B3-LYP-Niveau mit TZVPP-Basissatz optimiert. Das niederenergetischste Isomer wird anschließend mit den selben Funktionalen auf TZVPP+diff-Niveau optimiert. Es werden zwei unterschiedliche Funktionale verwendet, um die Wahrscheinlichkeit zu minimieren, dass die relativen Energien der Isomere durch die Wahl der Funktionale zufällig vertauscht werden. Als Konvergenzkriterium wird eine Gradientennorm (RMG) von 10^{-6} a.u. gewählt.³

Ergebnis

Es werden zwei Isomere gefunden, von denen das Niederenergetische sowohl auf B3-LYP als auch BH-LYP-Niveau quadratisch-planare Geometrie (D_{4h}) aufweist, das energetisch nächst höhere Isomer hat eine pyramidale Struktur (C_{3v}), Abb. 4.3. Dieser Befund stimmt mit der Literatur [2] überein. Energien und

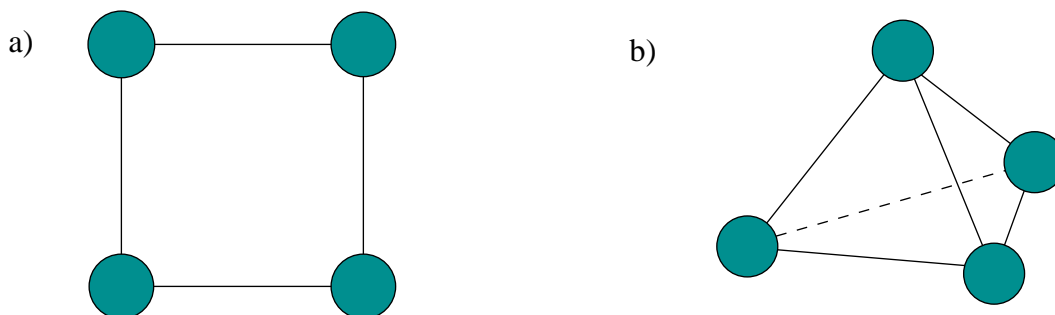


Abbildung 4.3: Die zwei Isomere des Al_4^{2-} , berechnet auf BH-LYP/TZVPP-Niveau. a) Planares (D_{4h}) und b) pyramidales (C_{3v}) Isomer.

Z-Matrizen der optimierten Isomere sind in Tab. 4.1 wiedergegeben. Tab. 4.3 stellt die mit nichtaugmentierter und augmentierter Basis erhaltenen Al – Al Bindungslängen gegenüber.

²NP = Number of Particles

³Es wird eine so kleine RMG gewählt, da aus Berechnungen der Schwingungsfrequenzen bekannt ist, dass der molekulare Gradient im Al_4^{2-} recht gering ist [7].

Isomer	Energie [<i>a.u.</i>] (rel. Energie)								
D_{4h}	-969,624223 (0 kcal/mol)	Al							
		Al 1	2,556511						
		Al 2	2,556446	1	89,998161				
		Al 3	2,556402	2	90,002327	1	-0,000215	0	
C_{3v}	-969,592648 (19,8 kcal/mol)	Al							
		Al 1	2,530710						
		Al 2	2,530626	1	83,024368				
		Al 3	2,530540	2	82,977737	1	84,039917	0	

Tabelle 4.1: BH-LYP/TZVPP-Energien und Z-Matrizen der Isomere des Al_4^{2-} . Bindungslängen in Å, Winkel in Grad.

Isomer	Energie [<i>a.u.</i>] (rel. Energie)								
D_{4h}	-969,527187 (0 kcal/mol)	Al							
		Al 1	2,579364						
		Al 2	2,579363	1	89,999756				
		Al 3	2,579361	2	90,000130	1	0,000000	0	
C_{3v}	-969,489735 (23,5 kcal/mol)	Al							
		Al 1	2,55102						
		Al 2	2,55101	1	81,312100				
		Al 3	2,55104	2	81,305680	1	83,017422	0	

Tabelle 4.2: B3-LYP/TZVPP+diff-Energien und Z-Matrizen der Isomere des Al_4^{2-} . Bindungslängen in Å, Winkel in Grad.

Methode	Basis	R [Å]	E [<i>a.u.</i>]
BH-LYP	TZVPP	2,556	-969,624223
BH-LYP	TZVPP+diff	2,574	-969,644263
B3-LYP	TZVPP	2,579	-969,527187
B3-LYP	TZVPP+diff	2,595	-969,549241

Tabelle 4.3: Vergleich der Al – Al-Bindungslängen R im Al_4^{2-} auf unterschiedlichen Rechenniveaus.

Es ergeben sich je nach verwendetem Funktional deutliche Unterschiede in den Bindungslängen – $\Delta R = 0,023\text{\AA}$ für das D_{4h} -Isomer.

Weiterhin zeigt sich, dass sich die Bindungslänge unter Addition von diffusen Basisfunktionen vergrößert. Dies ist tendentiell zu erwarten, da die Ladungsverteilung im Anionen recht diffus ist, was der augmentierte Basissatz besser beschreiben kann als die nichtaugmentierte Basis. Der deutliche Einfluss der diffusen Funktionen auf die Bindungslänge ($\Delta R = 0,015\text{\AA}$) deutet darauf hin, dass die nichtaugmentierte TZVPP-Basis allein nicht zur Beschreibung des anionischen Systems ausreicht. Dies deckt sich mit der in Abschnitt 5.2 beschriebenen Beobachtung, dass die atomaren Elektronenaffinitäten mit der TZVPP-Basis nur unzureichend beschrieben werden können.

Coupled-Cluster-Geometrierelaxation

Die DFT-Geometrie für das D_{4h} -Isomer wird auf Coupled-Cluster-Niveau nachrelaxiert. Grund hierfür ist zum einen der deutliche Unterschied zwischen B3-LYP- und BH-LYP-Geometrie, zum anderen ist bekannt, dass DFT-Geometrien für molekulare Anionen meist größere Fehler aufweisen als Geometrien für neutrale oder kationische Spezies [55–57]. Durch Vergleich DFT/CC-Geometrie kann die Verlässlichkeit der beiden Funktionale für anionische Al-Systeme beurteilt werden, was im Hinblick auf die Untersuchungen des nächsten Teils dieser Arbeit an den anderen Clustern der Trielide (LiM_4^-) nützlich ist.

Basissätze

Als Basissätze werden die bereits vorgestellte TZVPP-Basis und die mit zusätzlichen diffusen Funktionen augmentierte TZVPP+diff-Basis gewählt.

Methode

Die Valenzorbitale liegen im Al_4^{2-} energetisch sehr nah bei einander, auch der HOMO-LUMO-Gap ist sehr klein. Aus diesem Umstand ergibt sich das Problem, dass die Besetzungszahlen nicht automatisch ermittelt werden können. Daher werden zunächst SCF-Rechnungen an der DFT-Geometrie in C_1 -Symmetrie durchgeführt, die erhaltenen Orbitale analysiert und die Besetzungszahlen letztlich manuell bestimmt, Tab. 4.4. Dazu werden die Irreps, nach denen sich die

Raum	a_g	b_{2u}	b_{3u}	b_{1u}	b_{1g}	b_{3g}	b_{2g}	a_u
Valenz ($3s, 3p$)	3	1	1	1	1	0	0	0
Core	4	4	4	4	1	1	1	1
Gesamt	7	5	5	5	2	1	1	1

Tabelle 4.4: Grundzustandsbesetzung des Al_4^{2-} in D_{2h} -Symmetrie.

MOs transformieren, aus deren graphischer Darstellung ermittelt. Abb. 4.4 zeigt die Valenzorbitale des Dianions, geordnet nach Energie und mit Symmetrierasse

in D_{2h} (D_{4h})-Symmetrie. Die obersten vier MOs haben Eigenenergien $> 0 a.u.$; dies zeigt bereits, dass das Molekül auf unkorreliertem Niveau instabil ist.

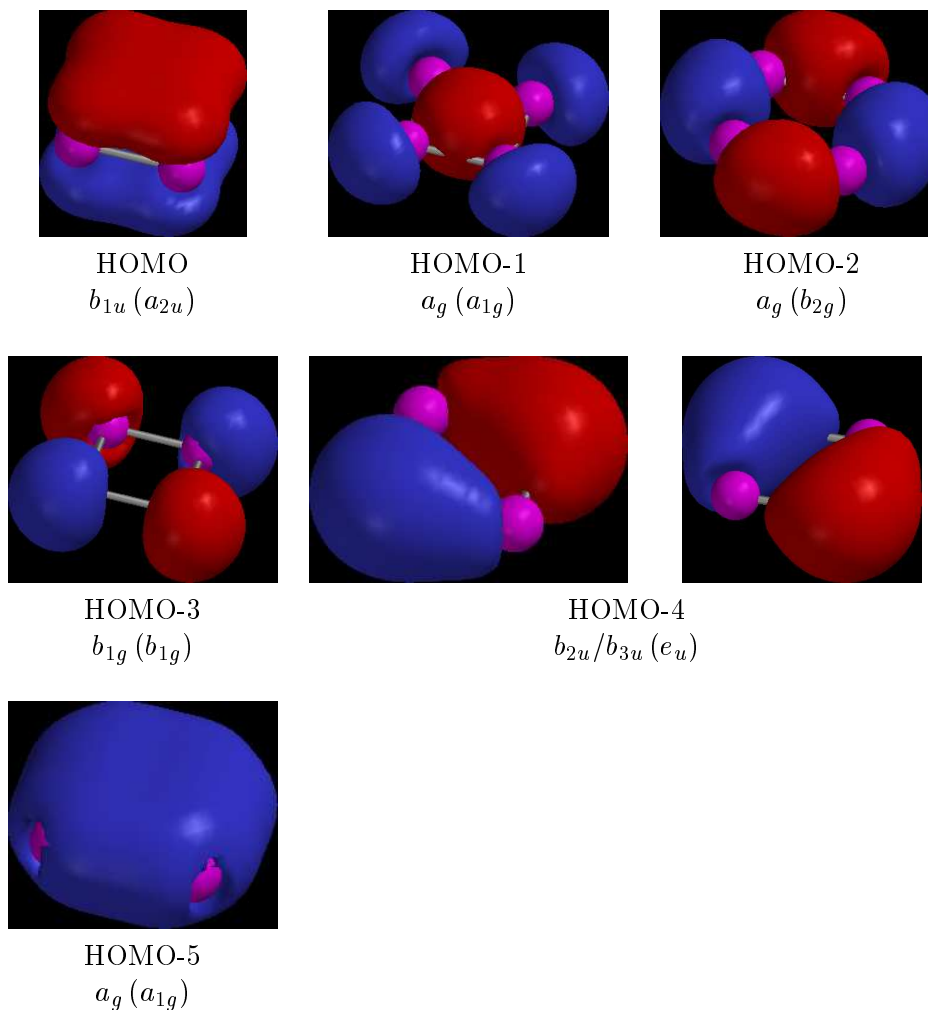


Abbildung 4.4: Valenz-MOs des Dianions Al_4^{2-} . Unter den jeweiligen Abbildungen sind die Symmetrierassen der MOs in der Gruppe D_{2h} (D_{4h}) vermerkt. Die obersten vier MOs haben Energien $> 0 a.u.$

Da das niederenergetischste Isomer unter Ausnutzung der D_{4h} -Symmetrie nur einen Freiheitsgrad besitzt, kann die Geometrieoptimierung durch eindimensionale Optimierung erfolgen. Um ein Gefühl für die Krümmung der Potentialkurve zu erhalten, werden zunächst SCF/TZVPP-Rechnungen an unterschiedlichen Al – Al-Bindungsabständen durchgeführt. Verwendet werden dabei die Programme MOLPRO [58–60] sowie MOLCAS [61].

Bei der Durchführung dieser Tests mit MOLPRO tritt ein interessantes Problem auf: Die SCF-Energien unterscheiden sich je nachdem, welcher Startvektor gewählt wird. Verwendet man als Startvektoren die MOs des jeweils zuvor berechneten Punkts, erhält man andere Energien als bei Verwendung anderer Startvektoren, s. Tab. 4.5. Führt man die Optimierung hingegen stets mit dem selben Startvektor aus, erhält man stets die selben Energien. Dieses Phänomen

deutet bereits darauf hin, dass die Bound-State-Beschreibung des isolierten Dianions problematisch ist.⁴

R [Å]	Lauf 1 E [a.u.]	Lauf 2 E [a.u.]	Lauf 3 E [a.u.]
2.200	-967.25374509		
2.250	-967.28575126		
2.300	-967.31253412		
2.350	-967.33477226		
2.400	-967.35306653		
2.450	-967.36794785		
2.480			-967.34472140
2.500	-967.37988398		
2.530			-967.35590361
2.550	-967.38928553		
2.580			-967.36470732
2.600	-967.39651157		
2.630			-967.37147356
2.650	-967.40187504		
2.710	-967.40564758	-967.26357922	
2.750		-967.27321170	
2.800		-967.28119953	
2.850		-967.28777341	
2.900		-967.29313316	

Tabelle 4.5: Ergebnisse einiger Optimierungsläufe am Al_4^{2-} auf RHF/TZVPP-Niveau. Variiert wird die Al – Al-Bindungslänge R . Als Startvektoren werden die SCF-Vektoren aus der Berechnung am jeweils vorigen Punkt verwendet.

Die folgenden CC-Berechnungen werden mit **MOLCAS** durchgeführt und als Startvektor stets die Core-Hamiltonmatrix verwendet. Zur CC-Optimierung wird die Al – Al-Bindungslänge R ausgehend von der DFT-Geometrie in 10 Schritten von $0,1 a_0$ variiert, die so erhaltene Potentialkurve durch ein Polynom 6. Grades in der Bindungslänge R gefittet und das Energieminimum mit Hilfe des Newton-Verfahrens bestimmt. Die einzelnen Punkte werden auf CCSD(T)/TZVPP- und CCSD(T)/TZVPP+diff-Niveau berechnet, wobei 14 Elektronen (je $3s^23p^1$ aus Al und 2 Elektronen für die zusätzliche negative Ladung) in die Korrelationsbeschreibung einbezogen sind. Zudem werden Berechnungen mit und ohne skalarrelativistische Korrektur über den Douglas-Kroll-Hamiltonoperator (DK) durchgeführt.

⁴Offenbar bedingen unterschiedliche Startvektoren unterschiedlich starke Einmischung der Kontinuumslösung in die Wellenfunktion des Systems – ein wirkliches Energieminimum im Raum der MO-Koeffizienten kann nicht gefunden werden!

Ergebnis

Tabelle 4.6 listet die erhaltenen Gleichgewichtsgeometrien im Vergleich zu den DFT-Geometrien und -energien auf.

Method	Basis	R [Å]	E [a.u.]
BH-LYP	TZVPP	2,556	-969,624223
B3-LYP	TZVPP	2,579	-969,527187
BH-LYP	TZVPP+diff	2,574	-969,644263
B3-LYP	TZVPP+diff	2,595	-969,549241
CCSD +DK	TZVPP	2,571	-967,872399
CCSD(T) +DK	TZVPP	2,587	-967,916470
CCSD+DK	TZVPP+diff	2,600	-967,940691
CCSD(T)+DK	TZVPP+diff	2,598	-969,483523
CCSD(T) [7]	aug-cc-pVTZ	2,602	-967,958666

Tabelle 4.6: Vergleich der Al – Al-Bindungslängen R im Al_4^{2-} auf unterschiedlichen Rechenniveaus

Wie man sieht, differieren BH-LYP- und CCSD(T)-Radien um 0,024 Å, was einen merklichen Unterschied darstellt. Die B3-LYP-Ergebnisse unterscheiden sich hingegen nur um 3 mÅ von den CC-Radien. Für die weiteren DFT-Optimierungen (folgende Kapitel) wird darum ausschließlich das B3-LYP-Funktional verwendet.

Der Effekt zusätzlicher diffuser Funktionen ist wieder eine Verlängerung des berechneten Bindungsabstands R ; im Fall von CCSD(T)+DK sind dies 13 mÅ. Augmentierung der Basis führt zusätzlich zur Absenkung der Energie um 0,6648 eV auf CCSD(T)+DK-Niveau, was zeigt, dass die ursprüngliche TZVPP-Basis nicht gut zur Beschreibung der lose gebundenen Elektronen geeignet ist. Die mit der augmentierten Basis erhaltenen Geometrien sind in guter Übereinstimmung mit Berechnungen auf hohem Niveau⁵ [7]. Für die folgenden Single-Point-Berechnungen wird daher die CCSD(T)+DK/TZVPP+diff-Geometrie ($R=2,598$ Å) verwendet.

4.3 Relative Stabilitäten der $Al_4^{(0,1,2)-}$ -Systeme

Relative Stabilitäten von Dianion, Monoanion und Neutalmolekül.
An der CC-Gleichgewichtsgeometrie des Al_4^{2-} werden die Energien von Al_4^- in

⁵CCSD(T)/aug-cc-pVTZ

den jeweils untersten drei Zuständen X^2A_g , A^2B_{2g} , B^2A_{2u} und Al_4 in X^3B_{3g} , a^1A_g und B^3A_{1u} berechnet. Dies geschieht auf CCSD(T)/TZVPP+diff-Niveau, wobei 14 Elektronen in die Korrelationsbeschreibung eingehen. Zur Beschreibung der angeregten Zustände wird wie folgt vorgegangen: Zunächst werden die MOs auf SCF-Niveau für den Grundzustand optimiert, danach wird durch eine Orbitalrotation die für den jeweiligen angeregten Zustand benötigte Referenzwellenfunktion erzeugt und dem CC-Unterprogramm übergeben. Für die Dublett-Zustände wird eine volle Spinadaptation der t_1 - und t_2 -Amplituden durchgeführt [62, 63], für die Triplett-Zustände muss aus programmtechnischen Gründen auf die halb-adaptierte Variante zurückgegriffen werden, in der nur die t_2 -Amplituden spinadaptiert sind. Es wird der Programmcode MOLCAS eingesetzt.

Diffuse Basisfunktionen. In der Einleitung zu diesem Kapitel wurde kurz beschrieben, dass die Bound-State-Beschreibung für nichtgebundene Zustände ungültig ist. Für das Al_4^{2-} wird darum untersucht, inwiefern sich durch Addition extrem diffuser zusätzlicher Basisfunktionen ein Übergang der Al_4^{2-} -Wellenfunktion ins $Al_4^- + e^-$ -Kontinuum ergibt. Dazu werden Ghostatome mit zusätzlichen stark diffusen s-, p- und d-Orbitalen in die Mitte des Al_4^{2-} -Rings gesetzt und ihr Einfluss auf die CCSD(T)-Energie untersucht. Die Exponenten der diffusen Funktionen reichen von 0,01 bis 0,005.

Ergebnis und Diskussion

Wie der Vergleich der relativen Stabilitäten zeigt, Tab. 4.7, ist das Dianion in Übereinstimmung mit der Literatur ([7], siehe auch Tab. 4.8 in dieser Arbeit) instabil bezüglich spontaner Freisetzung eines Elektrons (Autodetachment). Das Dianion ist gegenüber dem Neutramolekül um 0,316 eV stabiler, das Monoanion wiederum ist 1,856 eV stabiler als das Dianion. Auffallend ist der große Unterschied in der berechneten relativen Stabilität des Dianions aus dieser Arbeit und den zitierten Literaturwerten – laut [7] sollte das Dianion relativ zum Monoanion 0,333 eV stabiler sein als nach den Ergebnissen dieser Arbeit.

Schematisch entspricht der Fall der $Al_4^{(2,1,0)-}$ -Systeme also dem Modell in Abb. 4.1. Durch Autodetachment sollte die Wellenfunktion des Al_4^{2-} demnach ins Kontinuum der $(Al_4^- + e^-)$ -Zustände übergehen.

Betrachtet man den Einfluss der zusätzlichen diffusen Funktionen beim Übergang von TZVPP+diff auf TZVPP+diff+Ghost, so ergibt sich ein dramatischer Energieunterschied, Tab. 4.9. Die Energie des Dianions sinkt bereits bei Addition eines diffusen s-Ghostorbitals von $-969,459093$ auf $-969,484562$ a.u., was 0,693 eV entspricht. Die Energie des Dianions liegt zwar noch deutlich über der des Monoanions, aber die Absenkung ist zu groß, um allein mit der besseren Beschreibung des dianionischen Systems erklärt zu werden.⁶ Zudem fällt auf, dass die CC-Berechnung ab einer bestimmten Diffusheit der zusätzlichen Funktionen nicht mehr zur Konvergenz gebracht werden kann; die RHF-Beschreibung hingegen konvergiert auch dann noch.

⁶Man bedenke: Der TZVPP+diff-Basissatz ist bereits augmentiert; die Addition weiterer diffuser Funktionen sollte zu keiner dramatischen Energieabsenkung führen.

Molekül	Zustand	Energie [a.u.]	VDE [eV]	rel. vert. Stab. [kcal/mol]
Al_4	X^3B_{3g}	-969,447499	2,172	50,13
	A^3B_{3u}	-969,443066	2,292	52,90
	b^1A_g	-969,444243	2,334	53,87
	C^3A_{1u}	-969,436716	2,465	56,90
Al_4^-	X^2A_g	-969,527310	0,000	0,00
	B^2B_{2g}	-969,523242	0,111	25,62
	C^2A_{2u}	-969,522393	0,134	30,93
Al_4^{2-}	X^1A_g	-969,459093	1,856	42,84

Tabelle 4.7: Skalarrelativistische CCSD(T)-Energien, vertikale Detachmentenergien und relative vertikale Stabilitäten für die untersten Zustände von $Al_4^{(0,1,2)-}$ an der Al_4^{2-} -CC-Gleichgewichtsgeometrie.

System	Energie [a.u.]	VDE [eV]	rel. Stab. [kcal/mol]
Al_4	-969,697892	2,205	50,85
Al_4^{2-}	-969,722954	1,523	35,13
Al_4^-	-969,778930	0,000	0,00

Tabelle 4.8: Literaturwerte zur berechneten Stabilität von Dianion, Monoanion und Neutramolekül des Al_4 -Systems, jeweils im Grundzustand [7]. Die angegebenen Werte wurden ausgehend von CCSD(T)/aug-pV(2-4)Z-Berechnungen durch Extrapolation auf unendliche Basissatzgröße bestimmt.

s	p	d	$E_{CCSD(T)}$
0,01	-	-	-969,484074
0,005	-	-	k.K.
0,01	0,03	-	-969,484335
0,01	0,01	-	k.K.
0,01	0,03	0,02	-969,484562
0,01	0,03	0,01	k.K.

Tabelle 4.9: CCSD(T)/TZVPP+diff-Energien unter Addition von „Ghostorbitalen“. In den mit k.K. markierten Fällen konvergiert zwar die RHF-, aber nicht die CC-Prozedur.

Dieser Befund kann folgendermaßen erklärt werden: Addition von leicht diffusen Funktionen (z.B. $\alpha = 0,01$ für die s-Funktion) führt zur besseren Beschreibung des molekularen Dianions und damit zu einer geringen Energieabsenkung. Der Hauptanteil der Energieabsenkung wird aber dadurch bedingt, dass durch die Orbitalrelaxation die Kontinuumswellenfunktion (Monoanion mit freiem Elektron) stark in die Wellenfunktion des Systems eingemischt wird, was zu einer drastischen Energieabsenkung führt. Je besser das Kontinuum beschrieben wird, d.h. je diffuser die Ghostorbitale sind, desto stärker ist die Einmischung der Kontinuumswellenfunktion und die Energieabsenkung.

Ab einer bestimmten Diffusheit der Ghostorbitale ist die Beschreibung des Kontinuums so gut, dass die RHF-Referenzwellenfunktion, in der sämtliche Valenzorbitale doppelt besetzt sind, keine gute Näherung nullter Ordnung an die Gesamtwellenfunktion mehr ist. (Die Wellenfunktion des Systems entspricht eher der des Al_4^- mit freiem Elektron). Die \mathbf{T}_1 -Amplituden werden wegen der starken Orbitalrelaxation sehr groß und die Single-Referenz-CC-Expansion bricht zusammen. Die RHF-Prozedur konvergiert trotzdem, weil stets doppelte Besetzung der Orbitale erzwungen wird. Ein Übergang in die Kontinuumszustände wird also künstlich verhindert, wobei aber die RHF-Wellenfunktion trotzdem keine gültige Beschreibung des Dianions liefert, da sie keine echte Eigenfunktion des molekularen Hamiltonoperators ist. Ganz qualitativ lässt sich das am Modell von Abb. 4.2 erkennen: Die RHF-Wellenfunktion liefert nur eine korrekte Beschreibung des Systems bis zur RCB; im Modell entspricht das einer für $R = 0$ analytischen Lösung der sphärischen Besselgleichung

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} R^2 \frac{d}{dR} + \frac{l(l+1)}{R^2} - \frac{1}{R}\right) \psi_l(R) = E_l \psi_l(R) \quad (4.1)$$

– einer Besselfunktion $j_l(R)$. Eine Lösung außerhalb der RCB ist eine Neumannfunktion $n_l(R)$ und die Gesamtwellenfunktion ergibt sich im Modell zu

$$\psi_l(R) = A j_l(R) + B n_l(R), \quad (4.2)$$

wobei die Konstanten A und B aus den Normierungs- und Kontinuitätsbedingungen für die Lösung ergeben. Die RHF-Lösung hingegen liefert nur die Projektion der Gesamtwellenfunktion auf die j_l . Um wieder auf das echte Problem zurückzukehren: Die RHF-Wellenfunktion stellt eine Projektion der echten Wellenfunktion des Systems auf die gebundenen Zustände dar.

An dieser Stelle wird auch deutlich, was der Grund für die große Differenz zwischen der von mir berechneten relativen Stabilität für das Dianion und dem Wert aus [7] verursacht: Im zitierten Artikel wird eine wesentlich größere Basis (aug-cc-pVQZ) mit stark diffusen Funktionen verwendet. Was als Wellenfunktion des Dianions angegeben wird, entspricht in Wahrheit eher dem Monoanion mit freiem Elektron. Bei der Überprüfung auf Basissatzkonvergenz für die Energien des Dianions für aug-cc-pV(2-4)Z-Basen (siehe Tab. 3 in [7]) erkennt man, dass selbst bei der avqz-Basis noch keine Konvergenz erreicht wird – die Energie des Dianions variiert praktisch beliebig im Bereich des Energiekontinuums mit der Basissatzgröße!

Zur Belegung der vorangehenden Argumentation werden im folgenden Abschnitt Multireferenzberechnungen durchgeführt, um zu untersuchen, ob die

Closed-Shell-Wellenfunktion unter Addition diffuser Funktionen ins Kontinuum dissoziiert.

4.4 Superposition mit der Kontinuumswellenfunktion

Da zunächst eine qualitative Untersuchung des Autodetachments des Dianions in das Monoanion mit freiem Elektron genügt, werden CASSCF-Berechnungen mit minimalem CAS-Raum durchgeführt. Der Zerfall in das Monoanion und ein Elektron in den Zuständen 2A_1 und ${}^2B_{1u}$ ist energetisch gesehen am günstigsten, und so werden für den CAS-Raum die Orbitale $7a_1, 8a_1$ und $2b_{1u}, 3b_{1u}$ mit 4 aktiven Elektronen gewählt. Dies gibt dem System die Möglichkeit, ein Elektron gemäß $Al_4^- ({}^2A_g) + e^- ({}^2A_g)$ bzw. $Al_4^- ({}^2B_{1u}) + e^- ({}^2B_{1u})$ freizusetzen. Wegen Symmetrieerhaltung ist die Gesamtsymmetrie nach Autodetachment wieder 1A_g .

Als Basissatz wird wieder TZVPP+diff verwendet, wobei sukzessive Ghostorbitale mit Zentrum in der Ringmitte und Exponenten von 0,01 bis 0,00005 addiert werden. Es wird eine Zustandsmittelung über die untersten zwei Zustände durchgeführt und die beiden niederenergetischsten Super-CI-Wurzeln berechnet.

Aussendung einer totalsymmetrischen (a_g) Elektronenwelle. Die Ergebnisse für Addition diffuser Ghostorbitale mit s -Charakter sind in Tabelle 4.10 zusammengetragen.

Die Addition diffuser s -Ghostorbitale führt zur deutlichen Energieabsenkung der SCF-Energie um bis zu 0,740 eV für $\alpha_s = 0,00005$, wobei aber auch bei Addition stark diffuser Funktionen nicht die SCF-Energie des $Al_4^- ({}^2A_g)$ erreicht wird, das auf SCF-Niveau 1,476 eV stabiler als das Dianion ist (SCF-Energie des Monoanions: $-969,155762 a.u.$; die Energie bleibt auch bei Addition weiterer diffuser Funktion weitgehend konstant). Die Energieabsenkung setzt ab einem Orbitalexponenten von ca. 0,001 ein.

Interpretiert werden kann dieser Befund folgendermaßen: Addition schwach diffuser Funktionen führt zur besseren Beschreibung des anionischen Systems, daher erfolgt leichte Energieabsenkung. Stärker diffuse Funktionen beschreiben das Kontinuum besser, so dass Detachment eines Elektrons energetisch favorisiert wäre. Da die RHF-Wellenfunktion aber Doppelbesetzung aller Orbitale erzwingt, kann keine Dissoziation eines einzelnen Elektrons erfolgen. Es kommt allerdings – wie im letzten Abschnitt diskutiert – zur Mischung der Pseudokontinuumswellenfunktion mit der Wellenfunktion des Dianions, die zur Energieabsenkung führt.

Bei den CASSCF-Energien ergibt sich ebenfalls ab einem Exponenten von ca. 0,001 eine starke Energieabsenkung für die erste Wurzel. Der Effekt ist mit 1,791 eV wesentlich stärker als im SCF-Fall. Man erreicht nahezu die CASSCF-Energie des Monoanions im 2A_g -Zustand, welches 2,131 eV stabiler ist als das Dianion (CASSCF-Energie Monoanion: $-969,159871 a.u.$). Je diffuser das s -Ghostorbital, desto größer wird das Gewicht von Konfigurationen mit Einfachbesetzung des s -Ghosts, angefangen von 7,2% im TZVPP+diff-Fall bis hin zu 98,8% für TZVPP+diff+s-Ghost ($\alpha = 0,00005$), und die natürlichen Besetzungszahlen (NOCC) für die Orbitale $7/8a_g$ entwickeln sich von 1,95/0,05 nach

α_s	E_{SCF} [a.u.]	E_{CASSCF} [a.u.]	w [%]	$7a_g$	$8a_g$	$2b_{1u}$	$3b_{1u}$	NOCC	
								$7a_g$	$2b_{1u}$
-	-969,077432	-969,081541	86,9	2	0	2	0	1,95	1,94
			7,2	+	-	2	0	0,05	0,06
0,01000	-969,078029	-969,083727	76,9	2	0	2	0	1,93	1,94
			17,8	+	-	2	0	0,07	0,06
0,00500	-969,078397	-969,086833	51,3	+		2	0	1,77	1,95
			44,2	2		2	0	0,22	0,05
0,00100	-969,084610	-969,114964	95,3	+		2	0	1,09	1,99
								0,91	0,01
0,00050	-969,090424	-969,125224	95,7	+		2	0	1,04	2,00
								0,96	0,00
0,00025	-969,095863	-969,133481	95,8	+		2	0	1,02	2,00
								0,98	0,00
0,00010	-969,101524	-969,142954	98,1	+		2	0	1,01	1,99
								0,99	0,01
0,00005	-969,104627	-969,147361	98,8	+		2	0	1,01	1,99
								0,99	0,01

Tabelle 4.10: Verhalten der Wellenfunktion des Dianions bei Addition von diffusen s -Ghostorbitalen mit Exponent α_s . w gibt die Wichtung der wichtigsten Konfigurationen in der Super-CI-Entwicklung an; die mit $7, 8 a_g$ und $2, 3 b_{1u}$ beschrifteten Spalten geben die Besetzungen der CAS-Orbitale an. Die Spalte NOCC enthält die natürlichen Besetzungszahlen der Orbitale $7a_g$ (jeweils oberer Wert) und $8a_g$ (jeweils unterer Wert); analog für $2, 3 b_{1u}$.

1,01/0,99. Abb. 4.5 enthält eine graphische Auftragung der CASSCF-Energie des Dianions in Abhängigkeit vom Erwartungswert $\langle r \rangle^7$ für das diffuse Ghostorbital. Die Wendepunkte der Energie- und NOCC-Kurven koinzidieren bei einem Erwartungswert von $R_0 \approx 1000 \text{ a.u.}$; offenbar wird in diesem Bereich der Einfluss des Pseudokontinuums dominant über die Bindungsdomäne.

Der Befund für die CASSCF-Berechnung belegt eindeutig, dass die Wellenfunktion bei hinreichend guter Beschreibung des Kontinuums hauptsächlich das Monoanion mit freiem Elektron $Al_4^- (^2A_g) + e^- (^2A_g)$ beschreibt. Die Tatsache, dass dieser Effekt bei RHF nicht vollständig auftritt, belegt, dass in diesem Fall die erzwungene Doppelbesetzung der RHF-MOs eine echte Dissoziation ins Kontinuum, wie sie im CASSCF-Fall auftritt, verhindert. Aufheben dieser Restriktion führt zur Dissoziation des Dianions ins echt gebundene Monoanion mit freiem Elektron. Dieses Ergebnis stimmt mit den Erfahrungen aus den vorangegangenen CC-Berechnungen überein und stützt die vorangehende Argumentation zur Nichtkonvergenz dieser Berechnungen bei Addition stark diffuser Funktionen.

 7

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_s^\alpha | r | \phi_s^\alpha \rangle &= \frac{2\alpha^3}{\pi} \int_{R^3} e^{-\alpha r^2} r e^{-\alpha r^2} dV \\
 &= \frac{3}{2\alpha} [\text{a.u.}], \tag{4.3}
 \end{aligned}$$

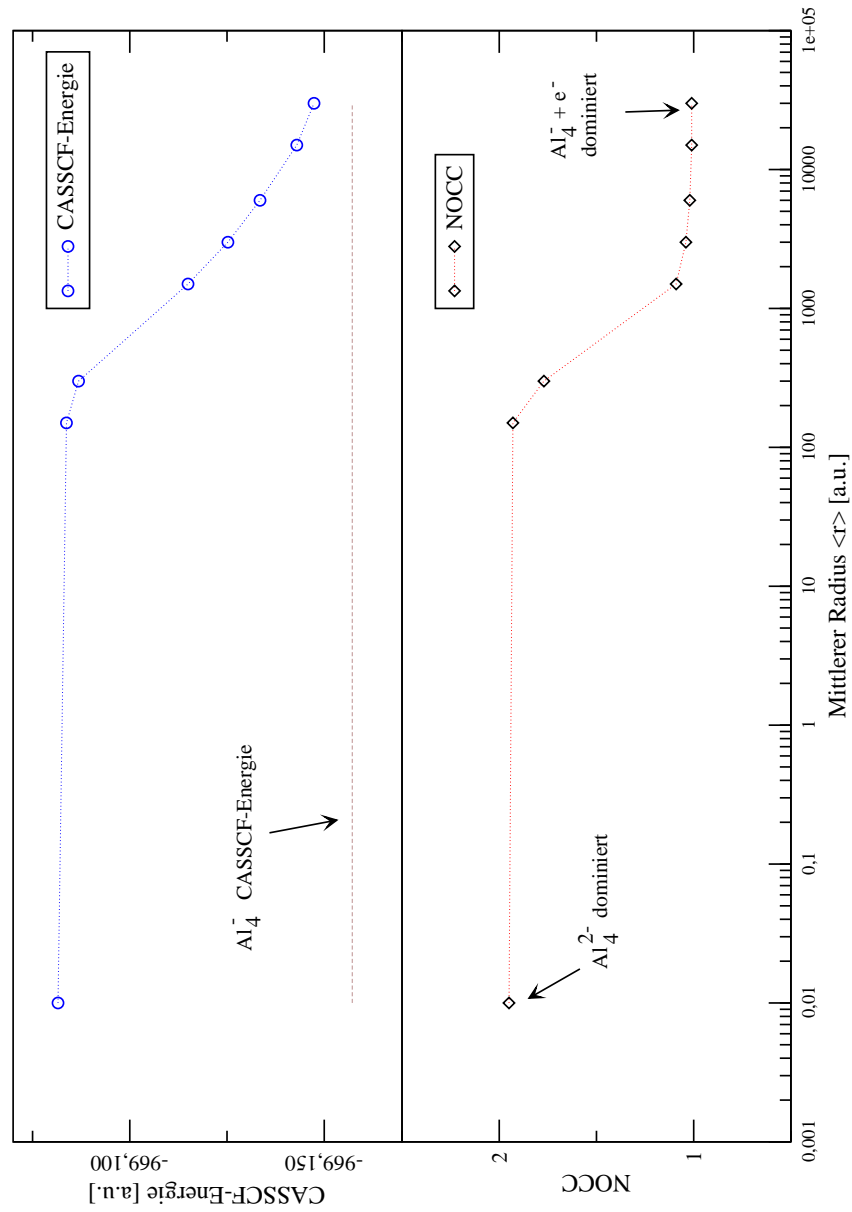


Abbildung 4.5: Auftragung von CASSCF-Energie und natürlicher Besetzungszahl (NOCC) des $7a_g$ -Orbitals beim Al_4^{2-} gegen den mittleren Radius des s -Ghostorbitals.

Aussendung einer p -symmetrischen (b_{1u}) Elektronenwelle. Die Ergebnisse der (CAS)SCF-Berechnungen bei Addition diffuser p -Ghostorbitale sind in Tab. 4.11 wiedergegeben. Eine Auftragung der CASSCF-Energien und NOCC der ersten Wurzel gegen den Erwartungswert $\langle r \rangle^8$ für das p -Ghostorbital ist in Abb. 4.6 zu sehen.

α_p	E_{SCF} [a.u.]	E_{CASSCF} [a.u.]	w [%]	$7a_g$	$8a_g$	$2b_{1u}$	$3b_{1u}$	NOORB	
								$7a_g$	$2b_{1u}$
-	-969,077432	-969,081541	86,9	2	0	2	0	1,95	1,94
			7,2	+	-	2	0	0,05	0,06
0,01000	-969,077885	-969,086044	49,2	2	0	+	-	1,99	1,79
			46,3	2	0	2	0	0,05	0,21
0,00500	-969,078922	-969,098755	91,3	2	0	+	-	1,99	1,28
								0,00	0,72
0,00100	-969,094173	-969,132049	96,2	2	0	+	-	2,00	1,02
								0,00	0,98
0,00010	-969,112315	-969,157190	98,7	2	0	+	-	1,99	1,00
								0,01	1,00

Tabelle 4.11: Verhalten der Wellenfunktion des Dianions bei Addition von diffusen p -Ghostorbitalen mit Exponent α_p . w gibt die Wichtung der wichtigsten Konfigurationen in der Super-CI-Entwicklung an; die mit $7, 8 a_g$ und $2, 3 b_{1u}$ beschrifteten Spalten geben die Besetzungen der CAS-Orbitale an. Die Spalte NOCC enthält die natürlichen Besetzungszahlen der Orbitale $7a_g$ (jeweils oberer Wert) und $8a_g$ (jeweils unterer Wert); analog für $2, 3 b_{1u}$.

Qualitativ ergibt sich das selbe Bild wie im vorigen Fall der totalsymmetrischen ausgehenden Elektronenwelle. Die SCF-Energie wird durch Addition der diffusen p -Orbitale um bis zu $0,949 eV$ abgesenkt, wobei die SCF-Energie des $Al_4^- (^2B_{1u})$, das mit $-969,164607 a.u.$ um $1,423 eV$ stabiler ist als das Dianion, wieder nicht erreicht wird: Das Detachment eines Elektrons wird durch erzwungene Doppelbesetzung verhindert und es kommt zur Mischung der Bound-State-Wellenfunktion mit der Kontinuumslösung.

Auf CASSCF-Niveau führt die Verringerung des Exponenten des diffusen p -Ghostorbitals dazu, dass das Gewicht der Konfiguration, in welcher sich ein Elektron im Ghostorbital befindet, also ungebunden ist, steigt. Mit anderen Worten: Die Wellenfunktion des Al_4^{2-} geht unter Addition hinreichend diffuser p -Ghostorbitale in die des $Al_4^- (^2B_{1u}) + e^- (^2B_{1u})$ über, wobei die CASSCF-

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_p^\alpha | r | \phi_p^\alpha \rangle &= \frac{2\alpha^5}{\pi} \int_{R^3} r \cos \theta e^{-2\alpha r^2} r^2 \cos \theta e^{-2\alpha r^2} dV \\
 &= \frac{5}{2\alpha}
 \end{aligned} \tag{4.4}$$

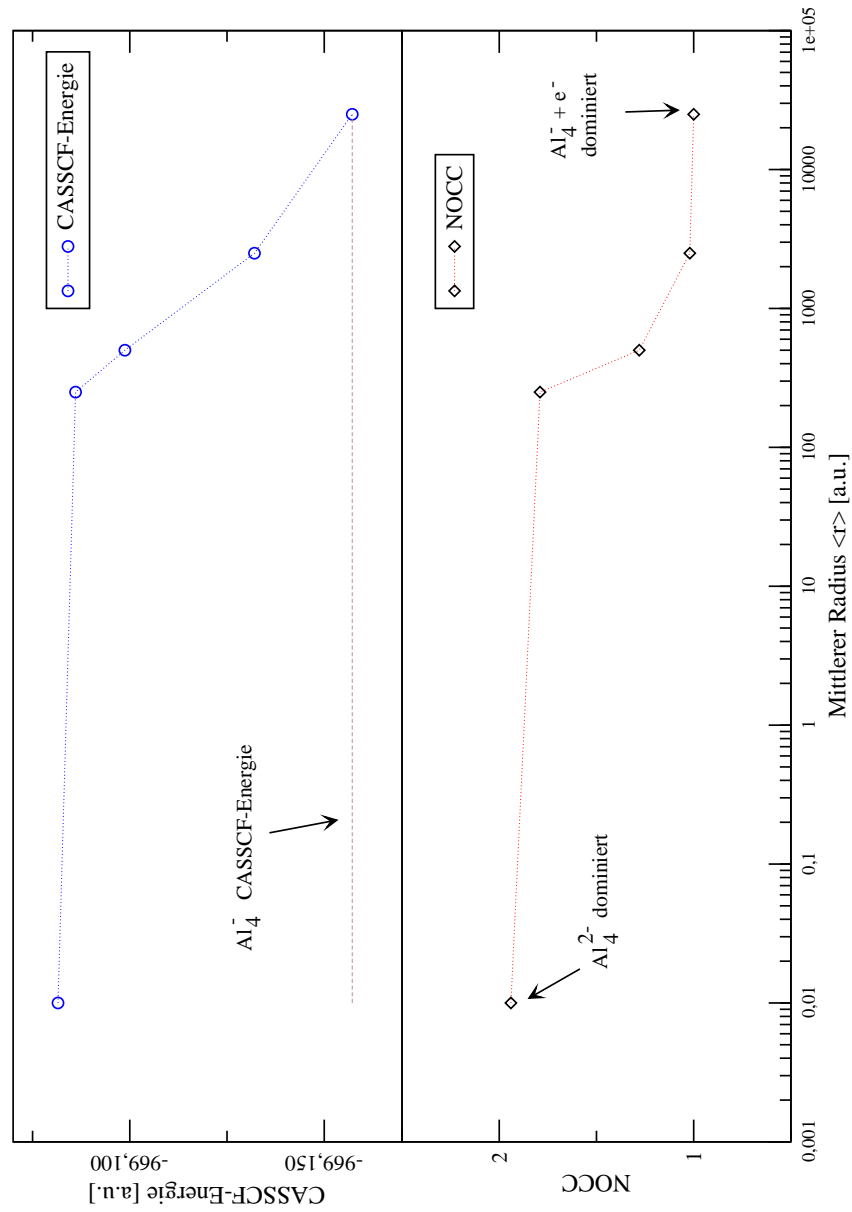


Abbildung 4.6: Auftragung von CASSCF-Energie und natürlicher Besetzungszahl (NOCC) des $2b_{1u}$ -Orbitals des Al_4^{2-} gegen den mittleren Radius des p -Ghostorbitals.

Energie wieder (annähernd) auf das Niveau des Monoanions abgesenkt wird (Absenkung um $2,059 eV$ ausgehend vom Dianion gegenüber $2,372 eV$ beim Monoanion). Im Vergleich zum vorangehenden Fall der $e^- (a_g)$ -Welle macht sich der Effekt des p -Ghostorbitals bereits bei größeren Exponenten bemerkbar. So ist die NOCC des diffusen $3b_{1u}$ bereits bei $\alpha = 0,01$ mit $0,21$ gegenüber $0,05$ bei $7a_g$ recht groß. Mögliche Erklärungen sind: (1.) Das $2b_{1u}$ -Orbital hat auf SCF-Niveau höhere Energie als das $7a_g$ -Orbital. Entfernung eines Elektrons aus dem $2b_{1u}$ bringt daher größeren Energiegewinn als beim $7a_g$. (2.) Der mittlere Radius des p -Ghostorbitals ist zudem bei gleichem α größer als der des s -Ghostorbitals, so dass sich bereits bei kleinerem α eine merkliche Stabilisierung des Kontinuumszustands ergibt. (3.) Während das s -Ghostorbital eine große Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte für die Mitte des Al_4 -Rings hat, ist diese beim diffusen p -Ghostorbital in der Ringmitte vermindert. Durch Besetzung des diffusen p -Orbitals lässt sich demnach ein Teil der interelektronischen Abstoßung verringern.

Die Wendepunkte der CASSCF-Energie und NOCC, aufgetragen gegen $\langle r \rangle$, koinzidieren bei $R_0 \approx 900 a.u.$

s- oder p-Welle? Wie die vorangehenden CASSCF-Untersuchungen zeigen, kann das Dianion sowohl unter Aussendung einer s - als auch einer p -Welle ins Monoanion übergehen, prinzipiell denkbar ist auch die Aussendung einer d -Welle. Auf CASSCF-Niveau ist der Grundzustand des Monoanions ${}^2B_{1u}$ und der Elektronenverlust sollte deswegen unter Aussendung einer p -Welle erfolgen. Dies stimmt allerdings nicht mit den Ergebnissen der CC-Berechnungen überein, die einen 2A_g -Grundzustand für das Monoanion vorhersagen.

Um die Frage nach dem Grundzustand zu klären und zu überprüfen, ob die Wellenfunktion des Dianions auch auf korreliertem Niveau unter Addition diffuser Funktionen in die Kontinuumswellenfunktion übergeht, werden die Energien des Monoanions in 2A_g - und ${}^2B_{1u}$ -Zustand und die Energie des Dianions auf GASCI/TZVPP+diff+Ghost($\alpha_s = 0,00005$, $\alpha_p = 0,0001$)-Niveau verglichen. Durch Verwendung von GASCI kann zum einen der Multireferenzcharakter der Wellenfunktion, zum anderen die dynamische Korrelation beschrieben werden. Es wird das Programm LUCITA [64] als Teil des MOLCAS-Pakets verwendet.

Die GAS-Räume werden gemäß Tab. 4.12 eingeteilt. Dabei werden die $1s$ -Orbitale eingefroren (GAS0) und zur Core-Polarisation Einfachanregungen in den $2s$ - und $2p$ -Orbitalen erlaubt (GAS1). Der Valenzraum wird in zwei Teilräume aufgeteilt, wobei aus den untersten fünf Valenzorbitalen maximal Doppelanregungen erlaubt werden (GAS2). GAS3 beinhaltet die Orbitale $7,8 a_g$ und $2,3 b_{1u}$. Hier werden alle Referenzen mit einbezogen, die sich auch im (2,2)-CAS ergeben, zusätzlich werden Zweifachanregungen in den virtuellen Raum erlaubt. Generell werden maximal Doppelanregungen in die virtuellen Räume GAS4 und GAS5 erlaubt. Die Unterteilung des virtuellen Raums in zwei Unterräume hat lediglich technische Gründe.⁹

Die GASCI-Ergebnisse stimmen qualitativ mit den CC-Ergebnissen überein: Grundzustand des Monoanions ist 2A_1 , Tab. 4.13. Wie die GASCI-Energie des

⁹LUCITA kann bis zu 30 MOs pro irreduzibler Darstellung verarbeiten.

GAS-Raum	1	2	3	4	5	6	7	8	min. Occ.	max. Occ.
0	1	1	1	1	0	0	0	0		
1	3	3	3	3	1	1	1	1	31	32
2	2	1	1	1	0	0	0	0	40	42
3	2	0	0	0	2	0	0	0	44	46
4	28	30	30	30	16	17	17	17	44	46
5	0	1	1	0	0	0	0	0	46	46

Tabelle 4.12: GAS-Räume für die Berechnung an Dianion und Monoanion des Al_4 -Systems.

Dianions zeigt, dissoziiert es offenbar korrekt zum Monoanion im Grundzustand. Der Unterschied zu den CASSCF-Berechnungen, in denen das Dianion zum ${}^2B_{1u}$ -Monoanion dissoziiert, ergibt sich offenbar aus der Vernachlässigung der dynamischen Korrelation.

System	E [a.u.]	rel. Energie [eV]
Al_4^{2-}	-969,464614	0,046
$\text{Al}_4^- (B^2B_{1u})$	-969,462610	0,101
$\text{Al}_4^- (X^2A_g)$	-969,466322	0,000

Tabelle 4.13: GASCI-Energien und relative Energien für das Dianion Al_4^{2-} und das korrespondierende Monoanion. Basissatz ist TZVPP+diff+Ghost($\alpha_s = 0,0005$, $\alpha_p = 0,0001$). Die GASCI-Energie des Dianions liegt deutlich unter der des Monoanions im ${}^2B_{1u}$ -Zustand – das Autodetachment des Dianions in das Monoanion im Grundzustand 2A_g ist demnach energetisch bevorzugt.

4.5 Fazit

Die Verwendung von Bound-State-Quantenchemieprogrammen zur Beschreibung des Dianions führt sowohl auf korreliertem als auch auf unkorreliertem Niveau zu Fehlern. Während bei erzwungener Doppelbesetzung der MOs wie bei RHF (oder auch Closed-Shell-DFT) eine Mischung der Bound-State-Wellenfunktion mit dem Kontinuumszustand auftritt, lässt sich das Dianion auf Open-Shell- bzw. korreliertem Niveau überhaupt nicht zuverlässig beschreiben, da bei Addition diffuser Funktionen Autodetachment zum Monoanion mit freiem Elektron erfolgt. Dabei sind diffuse Basisfunktionen unerlässlich, um das anionische System gut beschreiben zu können. Es tritt also immer Superposition mit der

Kontinuumslösung auf. Mit anderen Worten: Obwohl es sich beim Al_4^{2-} um ein auf Grund der RCB metastabiles System handeln mag, liefern Bound-State-Berechnungen nur artifiziell von den diffusen Basisfunktionen abhängige Ergebnisse, aber keine gültige Beschreibung des Systems. Auch das häufig verwendete Argument, Berechnungen am Al_4^{2-} könnten zumindest lokale Energieminima finden, ist ungültig: Die Energie und die Wellenfunktion des Systems sind in hohem Maß vom Basissatz abhängig und können durch diffuse Basisfunktionen ins Kontinuum übergehen.

Um die Höhe der RCB quantitativ bestimmen zu können, müssten gemäß Quantenstreutheorie die Pole der Streufaktoren untersucht werden. Dies übersteigt den Umfang meiner Diplomarbeit, aber ich möchte eine qualitative Diskussion führen. Wie Wang und Wang zeigen [50], lässt sich die Stabilität von MCAs häufig schon mit einfachen Modellen qualitativ und semiquantitativ beschreiben. Zu diesem Zweck führen sie das in Abb. 4.7 dargestellte Einelektronenpotential ein. Es approximiert das Potential, welches ein vom MCA ausgesendetes Elektron durchläuft. Als repulsives Coulomb-Potential wird $V_{RC}(r) = \frac{\kappa}{r}$ verwendet, wobei κ eine empirisch korrigierte Screeningkonstante ist. Für den Zweck der folgenden Abschätzung genügt es, $\kappa = 1$ anzunehmen. Die Länge des bindenden Potentialkastens kann näherungsweise mit der doppelten Bindungslänge im Molekül gleichgesetzt werden, also ungefähr $10 a.u.$ Die Höhe der RCB lässt sich demnach zu $2 eV$ abschätzen, was in der Größenordnung liegt, um die das Dianion instabiler als das Monoanion ist (ca. $1,9 eV$). Nach diesem Argument sollte die RCB also eher klein, wenn nicht sogar vernachlässigbar klein sein, und beim Al_4^{2-} handelt es sich vermutlich um eine extrem kurzlebige Spezies. Dies deckt sich auch mit der Erfahrung, dass erst größere Moleküle mit überzähligen negativen Ladungen detektierbare Lebensdauern aufweisen [50].

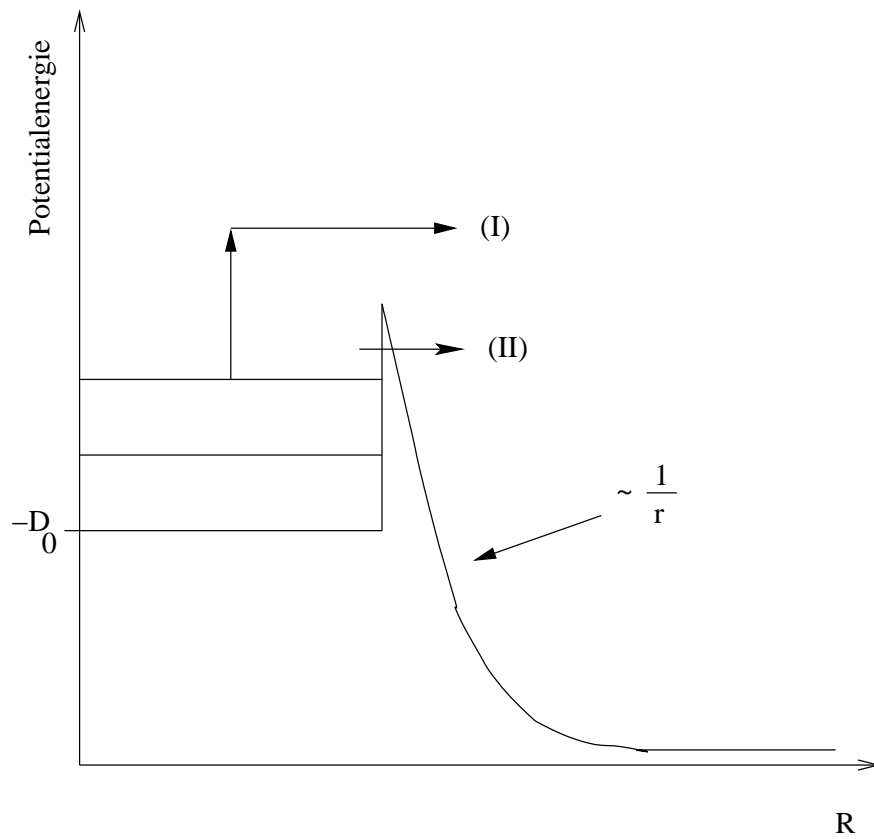


Abbildung 4.7: Modellpotential [50] zur Beschreibung von Elektronenverlust und α -Zerfall. Das bindende Potential wird durch einen sphärischen Kasten approximiert, während das repulsive Potential durch $\frac{k}{r}$ beschrieben wird. Der Zerfall verläuft entweder (I) durch Anregung des Elektrons über die Potentialbarriere, oder (II) durch Tunneln.

Approximiert man das System als sphärosymmetrisches Streuproblem, kann der Streufaktor nach Partialwellenzerlegung der gestreuten Wellen bei kleinem Coulomb-Phasenshift als

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} \sqrt{4\pi(2l+1)} e^{i\delta_l} \sin \delta_l Y_{l0}(\theta) \quad (4.5)$$

ausgedrückt werden. Die partiellen Streufaktoren ergeben sich demnach zu

$$\sigma(\theta) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sin^2 \delta_l Y_{l0}(\theta). \quad (4.6)$$

Unter Verwendung der Beziehung

$$\delta_l \sim k^{l+1} \quad (4.7)$$

für die Energieabhängigkeit des Phasenshifts δ_l ergibt sich, dass *s*- und *p*-Wellen besonders niederenergetisch sind [48]. Die Dissoziationsbarriere sollte also für die im Fall des Autodetachments ausgesendeten a_g - und b_{1u} -Elektronen gering sein, so dass sich auch aus diesem Argument heraus nicht einsehen lässt, warum das Autodetachment beim Al_4^{2-} kinetisch stark gehindert sein sollte.

Zu beantworten bleibt die Frage, welche Auswirkung die vorangehende Stabilitätsuntersuchung auf unsere Erkenntnisse über die Trielidcluster hat. Da sich die Bound-State-Beschreibung des Al_4^{2-} – und aus Analogiegründen die der schweren Homologen – als unzuverlässig herausgestellt hat, sollten die bestehenden Berechnungen an diesen Systemen kritisch betrachtet werden. In einigen Fällen wurden Moleküleigenschaften berechnet, mit denen die Aromatizität der Dianionen belegt werden sollte. Dazu gehören Orbitalanalysen, NMR-Parameter, induzierte Ringströme und gar Elektronenaffinitäten und Resonanzenergien der isolierten Dianionen. Gerade im Fall der Elektronenaffinitäten ist einsichtig, dass durch Basissatzeffekte praktisch beliebige Energien innerhalb des Kontinuums für das Dianion erhältlich sind. Elektronenaffinitäten und Resonanzenergien für das Al_4^{2-} zu betrachten, ist daher bedenklich. Auch die Berechnung magnetischer Eigenschaften wie NMR-Parameter und magnetisch induzierte Ringströme erscheint sehr fehleranfällig, da gerade die Kontinuumslösungen starke Effekte zeigen. Aussagen, die sich auf Berechnungen am isolierten Dianion stützen, sollte daher kritisch begegnet werden.

Das Konzept vom isolierten aromatischen Dianion. Von den Entdeckern der Trielidcluster wird das aromatische Dianion gerne isoliert betrachtet und die anderen Atome im Cluster, z.B. Li^+ im $LiAl_4^-$ als Gegenionen, welche die Bindung in der aromatischen Einheit kaum beeinflussen. Die Photoelektronenspektren zeigen auch tatsächlich kaum einen Einfluss des Gegenions, wenn man sich auf „harte“ Ionen wie Li^+ oder Na^+ beschränkt.

Betrachtet man aber hingegen die berechneten Atomladungen für den $LiAl_4^-$ -Cluster, Tab. 4.14, dann fällt auf, dass die positive Ladung am Lithiumatom deutlich verringert ist. Auch das berechnete Dipolmoment von $3,44 D$ unterstützt dieses Ergebnis; bei vollständiger Ladungstrennung zwischen Dianion und

„Gegenion“ würde man eher ein Dipolmoment in der Größenordnung von $6 D$ erwarten. Das weist darauf hin, dass es zu einer deutlichen Wechselwirkung zwischen der M_4 -Einheit und dem „Gegenion“ kommt. Es scheint daher, dass auch das Konzept der isolierten aromatischen Untereinheit nochmals überprüft werden sollte.

Ladung berechnet [e]	Li-Atom	Al-Atom
elektrostatisch	0,219	-0,304
Mullikan	-0,277	-0,181
natürlich	0,494	-0,374

Tabelle 4.14: Berechnete Ladungen für das $LiAl_4^-$. Rechenniveau ist 6-311G*/B3-LYP. Das Gesamtdipolmoment des Moleküls ist $3,44 D$.

Ist die Klassifizierung der Trielidcluster als Aromaten hinfällig? Die quantenchemischen Untersuchungen der thermodynamisch stabilen Cluster, z.B. $LiAl_4^-$, weisen ebenfalls darauf hin, dass es sich bei den Trielidclustern um aromatische Systeme handelt. Beispielsweise entsprechen induzierte Ringströme und NMR-chemische Abschirmungskonstanten auch in diesen Clustern den bei Aromaten zu erwartenden Werten. Es scheint demnach noch begründet, die Trielidcluster als Aromaten anzusehen; die Idee von einer aromatischen M_4^{2-} -Einheit kann aber allenfalls als pädagogisches Konzept aufrecht erhalten werden.

Teil III

Geometrien und vertikale Elektronenverlustenergien der Lithiumtriellidcluster

Kapitel 5

Vorarbeiten

5.1 Problemstellung

Nur wenige Eigenschaften der Trielidcluster sind bislang experimentell bestimmt und systematisch ausgewertet worden. Meines Wissens bestehen die einzigen zurzeit erhältlichen experimentellen Daten aus einigen Photoelektronenspektren und genau einem Röntgendiffraktogramm. Vor diesem Hintergrund wird deutlich, dass die akkurate quantenchemische Vorhersage der Eigenschaften der Trielidcluster enorm zur Vergößerung unseres Wissens und des Verständnisses der Trends in den Eigenschaften der Trielidcluster beitragen kann.

Aufgabenstellung dieses Teils meiner Arbeit ist darum die systematische Untersuchung einer Homologenreihe von Trielidclustern. Als Zielsysteme werden die Lithiumcluster des Typs LiM_4^- , $M = \text{Al} \dots \text{Tl}$ gewählt.¹ Diese Wahl begründet sich zum einen damit, dass es sich beim leichten Homologen LiAl_4^- um einen der bislang bestuntersuchten Trielidcluster handelt, zum anderen ist aus rechentechnischen Gründen die Wahl auf den Lithiumcluster gefallen, weil das Lithium von allen in Frage kommenden Gegenionen die kleinste Anzahl an Elektronen besitzt.²

Meine Studien beschränken sich auf zwei sehr wichtige Moleküleigenschaften der Cluster: 1. die Geometrie und 2. vertikale Elektronenverlustenergien (Vertical Detachment Energies, VDEs). Letztere stellen momentan den einzigen verlässlichen experimentellen Zugang zu den Systemen dar, so dass die akkurate Bestimmung der VDEs von großer Bedeutung ist.

Die VDEs der Aluminiumcluster sind experimentell recht genau bestimmt worden; als Ausgangspunkt meiner Studie ergibt sich darum die Kalibrierung der quantenchemischen Berechnungen an den experimentellen VDEs dieser Spezies. Auf diese Weise kann die Eignung der verwendeten Methoden an den leichten Clustern überprüft und die Genauigkeit der Vorhersagen für die schweren Cluster abgeschätzt werden.

Von spektroskopischer Seite ist dabei noch interessant, dass zwei Übergän-

¹Ursprünglich war eine Untersuchung der isolierten Dianionen intendiert. Die Ergebnisse des ersten Teils meiner Arbeit legen jedoch nahe, dass mit quantenchemischen Methoden nur für stabilisierte Systeme sinnvolle Aussagen zu machen sind.

²Den wenig praxisrelevanten Fall des H^+ habe ich hier ausgenommen.

ge im Photoelektronenspektrum des Lithium-Aluminium-Clusters noch nicht sicher zugeordnet werden konnten. Berechnungen auf hohem Niveau könnten bei der Zuordnung helfen. Zudem stellt sich die Frage nach dem Einfluss der Korrelation der d -Elektronen auf die VDEs; bei sämtlichen bislang veröffentlichten Studien an den VDEs werden meines Wissens nur die Valenzelektronen mitkorreliert. Dabei ist bekannt, dass der Einfluss der d -Elektronen für die Elemente ab der dritten Periode die Größenordnung des intrinsischen Fehlers der Korrelationsmethoden erreicht [65].

Von Seiten der Relativistik ergibt sich mit den Trielidclustern die Möglichkeit, Anwendung und Methodenerforschung zu kombinieren: Für den Indium- und insbesondere den Thalliumcluster werden starke relativistische Effekte erwartet (dazu mehr in Kapitel 9). Es ergibt sich daher die Notwendigkeit, diese Cluster relativistisch zu beschreiben. In dieser Arbeit sollen dazu vierkomponentige Methoden eingesetzt werden. Spannend hieran ist, dass vierkomponentige Methoden auf korreliertem Niveau kaum höhere Ansprüche an Rechenkapazität und -zeit als ihre zweikomponentigen Analoga haben; eine Anwendung dieser Methoden auf Systeme mit mehreren schweren Zentren ist daher schon seit langem vorgesehen [13], aber bislang nicht erfolgt [14]. In dieser Arbeit werden darum die Probleme in der Anwendung vierkomponentiger Methoden auf (extrem) große Systeme analysiert.³

Die Vorgehensweise für diesen Teil der Arbeit ist damit folgende: (1.) Die Geometrien der Cluster werden auf DFT-Niveau bestimmt und (2.) auf CC-Niveau nachrelaxiert, um möglichst akkurate Geometrien zu erhalten. (3.) Die VDEs werden an der jeweiligen genauesten bekannten Geometrie berechnet. Zur Beschreibung der schweren Homologen werden vierkomponentige relativistische Methoden eingesetzt und deren Anwendbarkeit auf Systeme mit mehreren schweren Kernen untersucht.

5.2 Wahl der Basissätze

Um die Ergebnisse der Untersuchungen an den unterschiedlichen Homologen untereinander vergleichen und eventuelle Trends erkennen zu können, sollten die verwendeten Basissätze für die einzelnen Homologen von vergleichbarer Qualität sein. Die Erfahrung zeigt [20, 21, 24], dass für korrelierte Berechnungen mindestens Basissätze von Double-, besser noch Triple-Zeta-Qualität verwendet werden sollten. Eine Verwendung besserer Basissätze ist wegen der Größe der Systeme technisch kaum realisierbar.

Für die leichten Elemente Aluminium und Gallium sowie Lithium fällt darum die Wahl auf Ahlrichs TZVPP-Basis, während für Indium und Thallium Dyalls aug-cc-cvpVDZ (kurz acvdz) [66, 67] verwendet wird. Zu Vergleichszwecken werden auch für Aluminium einige Berechnungen auf acvdz-Niveau, sowie für Indium und Thallium auf aug-cc-cvpVTZ-Niveau [68] durchgeführt. Eine Übersicht der verwendeten Basissätze zeigt Tabelle 5.1. Um die unkon-

³Im Rahmen der relativistischen Beschreibung sind die Trielidcluster mit vier schweren Zentren extrem groß und damit ein interessanter Testfall für die Grenzen der momentanen vierkomponentigen relativistischen Programme.

trahierte relativistische acvdz-Basis von der nichtrelativistischen Dunningischen Basis zu unterscheiden, wird folgende Nomenklatur eingeführt: Relativistische unkontrahierte Basen werden mit dem Präfix RU versehen. Unkontrahierte Basen werden allgemein mit U bezeichnet. Kontrahierte Basen für skalarrelativistische Berechnungen (Foldy-Wouthuysen-Basen) werden mit SR markiert.

Atom	Bezeichnung	Kontraktion	Anmerkung
Li	TZVPP+diff	(11s3p)/[5s3p]	NR
Al	avdz	(14s9p2d1f)/[5s5p2d1f]	NR
	TZVPP+diff	(15s10p3d2f)/[6s6p3d2f]	NR
Ga	RUacvdz	(17s12p8d1f)	R
	TZVPP+diff	(18s13p10d2f)/[7s6p4d2f]	NR
In	SRacvdz	(21s17p11d2f)/[15s11p6d2f]	FW
	RUacvdz [66,67]	(21s17p11d2f)	R
	RUacvtz [68]	(29s22p16d2f)	R
Tl	RUacvdz [66,67]	(26s22p15d10f)	R
	RUacvtz [68]	(31s27p20d12f)	R

Tabelle 5.1: Überblick über die verwendeten Basissätze (Anmerkungen: NR=nichtrelativistisch optimiert, FW=Foldy-Wouthuysen (skalarrelativistisch) optimiert, R=relativistisch optimiert)

Dyalls acvdz-Basis für vierkomponentige relativistische Berechnungen wird konstruiert, indem die Exponenten der primitiven Basisfunktionen für die große Komponente auf DHF-Niveau optimiert und dann generalisiert kontrahiert werden. Die Basis für die kleine Komponente erhält man aus der Bedingung der Restricted Kinetic Balance. Zur Beschreibung der Valenzkorrelation werden unkontrahierte d - bis f -Funktionen addiert. Des Weiteren werden diffuse Basisfunktionen zur besseren Beschreibung von Anionen hinzugefügt und letztlich zur Beschreibung der Core-Valenz-Korrelation f -Funktionen addiert. Die Basis für skalarrelativistische Berechnungen wurde von Dyall in der selben Art wie für die vierkomponentigen Rechnungen konstruiert, wobei allerdings der Foldy-Wouthuysen-transformierte Dirac-Hamiltonoperator verwendet wurde. In dieser Arbeit soll die exakte kinetische Balancebedingung verwendet werden. Darum wird Dyalls Basis dekontrahiert und die Basisfunktionen für die kleine Komponente aus der kinetischen Balancebedingung erzeugt.

Der Vergleich zwischen experimentellen und berechneten EAs⁴, Tab. 5.2, zeigt, dass die aug-cc-cvpVDZ-Basis die negativen Ionen der Atome Al, In, Tl hinreichend gut zu beschreiben vermag. Zum Vergleich sind auch einige andere quantenchemisch berechnete Werte aufgeführt: RCCSD steht dabei für relativistische CCSD-Werte [69] mit (35s26p20d14f9g6h4i) Basissätzen für Al-In und (35s27p27p21d15f9g6h4i) für Tl. Der Einfluss der Dreifachanregungen wurde dabei aus nichtrelativistischen Berechnungen mit kleineren Basissätzen abgeschätzt. Die MRCI-Ergebnisse sind [70] entnommen. Es fällt auf, dass für Indium und Thallium selbst beim acvtz-Basissatz noch eine große Differenz zwischen experimentellem und berechnetem Wert besteht. Ähnliche Abweichungen wurden bereits von anderen Gruppen beobachtet und untersucht (siehe die zitierten Artikel), konnten aber bislang nicht endgültig erklärt werden. Für die Zwecke dieser Arbeit scheint es auszureichen, dass Dyalls Basen die EAs von Indium und Thallium weitgehend korrekt wiedergeben. Es wird deutlich, dass sich die Qualität der Beschreibung der Anionen beim Übergang von der acvdz- zur acvtz-Basis noch deutlich verbessert. Um hohe Genauigkeit zu erzielen, wäre daher der Einsatz der acvtz-Basis wünschenswert. Wegen des hohen Rechenaufwands muss allerdings auf die acvdz-Basen zurückgegriffen werden.

Bei der TZVPP-Basis handelt es sich um eine segmentiert kontrahierte Basis mit Triple-Zeta-Qualität für die Valenzbeschreibung (= Ahlrichs-TZV), der zur Bindungspolarisation d - und f -Funktionen aus Dunning's cc-pVTZ-Basis [20] addiert wurden (= PP). In dieser Arbeit wird die TZVPP- zur TZVPP+diff-Basis augmentiert, um die anionischen Cluster besser beschreiben zu können. Dazu wird je bereits vorhandenem Drehimpuls eine diffuse Funktion hinzugefügt, deren Exponent auf korrelierten Niveau so optimiert wird, dass die experimentelle atomare Elektronenaffinität möglichst gut reproduziert wird. Dies geschieht durch manuelle eindimensionale Iteration (Bernoulli-Suche [76]), bis Selbstkonsistenz erreicht wird. Tabelle 5.3 listet die optimierten Exponenten der diffusen Basisfunktionen auf. Wie man aus dem Vergleich zwischen berechneter und experimenteller Elektronenaffinität in Tabelle 5.2 sieht, wird die Qualität der Beschreibung der Anionen durch die Augmentierung signifikant verbessert.

⁴Details zur Berechnung der atomaren Elektronenaffinitäten finden sich in Anhang A.

System	Basissatz	E (<i>neutral</i>) [a.u.]	E (<i>anion</i>) [a.u.]	EA [eV]
Li	TZVPP	-7,468052	-7,482614	0,3963
	TZVPP+diff	-7,468087	-7,490206	0,6019
	exp. [71]			0,618069(44)
Al	RMR-CI [70]	-242,389348	-242,405253	0,433
	RCCSD+NR(T) [69]	—	—	0,427
	TZVPP	-241,926152	-241,929047	0,0788
	TZVPP+diff	-241,926218	-241,941610	0,4188
	SRacvdz	-241,922643	-241,935980	0,3629
	exp. [72]			0,43283(5)
Ga	RMR-CI [70]	-1942,618689	-1942,629908	0,305
	RCCSD [69]	—	—	0,301
	TZVPP	-1937,69399	-1937,68952	-0,1216
	TZVPP+diff	-1937,69718	-1937,70848	0,3094
	exp. [73]			0,43(3)
In	RMR-CI [70]	-5880,484876	-5880,498320	0,393
	RCCSD [69]	—	—	0,419
	SRacvdz	-5879,224655	-5879,233567	0,2425
	RUacvdz	-5880,954537	-5880,963773	0,2513
	RUacvtz	-5881,764133	-5881,776282	0,3306
	exp. [74]			0,404(9)
Tl	RMR-CI [70]	-20274,869352	-20274,880056	0,291
	RCCSD [69]	—	—	0,417
	RUacvdz	-20277,901167	-20277,908557	0,2011
	RUacvtz	-20277,922816	-20277,931789	0,2442
	exp. [75]			0,377(13)

Tabelle 5.2: Vergleich berechneter und experimentell bestimmter Elektronenaffinitäten. Korrelationsmethode ist FCI für Li, und RCCSD(T) für Al – Tl. Ab Gallium werden auch *d*-Elektronen in die Korrelationsbeschreibung einbezogen. Details zur Berechnung der atomaren EAs: siehe Anhang A.

Atom	s	p	d	f
Li	0,00900	0,01700	—	—
Al	0,00800	0,01425	0,03650	0,08000
Ga	0,01400	0,01450	0,04000	0,09800

Tabelle 5.3: Exponenten der unkontrahierten diffusen Funktionen zur Augmentierung der TZVPP-Basis.

Kapitel 6

Effiziente Geometrierelaxation

6.1 Motivation

Wie im vorigen Kapitel erwähnt, ist es erstrebenswert, akkurate Gleichgewichtsgeometrien für die Trielidcluster berechnen zu können, da diese bislang weder experimentell noch quantenchemisch bestimmt wurden. Die beiden in dieser Arbeit genutzten quantenchemischen Programmpakete, MOLCAS und DIRAC [12], verfügen zwar über Routinen zur Geometrieoptimierung, aber diese weisen für die hier gegebene Problemstellung einige Nachteile auf:

- Im Allgemeinen basieren die effizientesten Optimierungsmethoden auf der Berechnung des Gradienten [77]. Zu diesen Verfahren gehört beispielsweise das häufig verwendete *Conjugate-Gradient*-Verfahren [78]. Müssen die Gradienten allerdings numerisch berechnet werden, ist das Optimierungsproblem relativ niederdimensional und der Startpunkt für die Optimierung bereits recht nahe am Minimum, können Methoden, die nicht auf der Berechnung von Ableitungen beruhen, schneller als die gradientenbasierten Methoden sein [79]. Der Vorteil dieser alternativen Methoden ist in diesem Fall darin begründet, dass sie keinen Overhead durch die aufwändige Berechnung des Gradienten haben; gleichzeitig kann bereits in den ersten Iterationen deutlich superlineares Konvergenzverhalten erzielt werden.
- Die meisten Programme unterstützen als höchste Punktgruppe D_{2h} ; so kann die Symmetrie einiger Moleküle (die hier behandelten Lithium-Trielid-Cluster der Symmetrie C_{4v} eingeschlossen) nicht voll ausgenutzt werden. Gerade die Reduktion der Freiheitsgrade durch Symmetrie führt aber zu einer immensen Beschleunigung der Optimierung.
- Ein weiterer pragmatischer Grund ist, dass MOLCAS 5.1 keine Geometrieoptimierungen auf CC-Niveau durchführen kann.

Um die oben genannten Probleme zu umgehen, habe ich ein Programm namens GOPT speziell zur Nachrelaxation von Geometrien auf hohem Rechenniveau implementiert. Hauptziel bei der Entwicklung von GOPT ist es, einen bereits bei niedriger Iterationszahl quadratisch konvergenten Optimierungsalgorithmus zu

implementieren. Außerdem soll die Symmetrie der Systeme, auch bei hochsymmetrischen Molekülen wie den C_{4v} -Isomeren der Cluster, effizient ausgenutzt werden. Die Reduktion der Anzahl an Funktionsevaluierungen während der Optimierung ist bei den vorliegenden Systemen so kritisch, weil jede einzelne CCSD(T)-Berechnung sehr zeitaufwändig ist (Tab. 6.1).

Molekül	NELEC	t [h]
LiAl_4^-	14	0,8
LiGa_4^-	14	1,1
	54	98

Tabelle 6.1: Rechenzeiten auf einem Prozessor des Typs Pentium III für CCSD(T)/TZVPP+diff-Single-Point-Berechnungen an Systemen mit NELEC korrelierten Elektronen.

6.2 Wahl des Koordinatensystems

Bei Optimierungsproblemen ist die geschickte Wahl des Koordinatensystems extrem wichtig, da sich allein dadurch eine Reduktion der Freiheitsgrade oder auch schnellere Konvergenz durch Aufhebung von Koordinatenredundanzen ergeben [80]. Häufig verwendet werden kartesische („externe“) Koordinaten oder interne Koordinaten.

Bei der ersten Implementierung des Programms GOPT ist die Wahl auf externe Koordinaten gefallen. Diese bieten den Vorteil, dass sie leicht zu implementieren sind, während die automatische Konstruktion nichtredundanter interner Koordinaten immer noch ein Problem und aktives Forschungsgebiet darstellt (siehe beispielsweise [81]). Während durch Verwendung interner Koordinaten bereits Rotations- und Translationsfreiheitsgrade absepariert werden und zudem die Kopplung zwischen einzelnen internen Koordinaten recht gering ist, bergen kartesische Koordinaten die Nachteile, dass Rotation und Translation noch absepariert werden müssen und zudem starke Kopplung zwischen einzelnen Koordinaten auftreten kann.

Das erste Problem wird behoben, indem zur Separation der Translation genau ein Atom eingefroren wird, zur Separation der Rotation werden drei Atome in einer Ebene gehalten. Ultimativ ist zur Behebung des zweiten Problems die Verwendung nichtredundanter Koordinaten obligatorisch¹. Darum wurde der eigentliche Optimierungsalgorithmus unabhängig vom konkreten Koordinatensystem implementiert, so dass ein späterer Wechsel z.B. auf interne Koordinaten keine Veränderungen an den Optimierungsalgorithmen nötig macht. Dies ist möglich, indem die „wahren“ Koordinaten in einem Funktionsobjekt gekapselt

¹siehe dazu den Kommentar am Ende dieses Kapitels

sind; jedes Mal, wenn Koordinaten von einem Programmteil eingelesen werden müssen, wendet sich dieser an das kapselnde Objekt. Dieses entscheidet, welche Koordinaten für welchen Programmteil ausgegeben werden müssen.

6.3 Behandlung der Molekülsymmetrie

Zur Reduktion der Freiheitsgrade wird die Molekülsymmetrie ausgenutzt. Zentrale Erkenntnis dabei ist, dass sämtliche Optimierungsschritte die Symmetrie des Gesamtmoleküls nicht stören dürfen. Daraus ergibt sich, dass sich die zu optimierenden Koordinaten nach Ausreduktion nach den totalsymmetrischen irreduziblen Darstellungen der Molekülpunktgruppe transformieren müssen. Als Koordinaten sind darum symmetrieadaptierte Linearkombinationen der primitiven (hier: kartesischen) Koordinaten zu wählen.

Während eine einfache Möglichkeit zur Konstruktion symmetrieadaptierter Koordinaten die Anwendung des Projektionsoperators für die totalsymmetrische Darstellung, $\hat{P}^{A_1} \equiv \sum_R \chi^*(R) \hat{O}_R$, auf die primitiven Koordinaten ist [82], wähle ich in einen einfacheren Weg, um die automatische Generierung der Charaktertafeln [83,84] zu umgehen. Im folgenden wird angenommen, dass $i = 1, \dots, n_a$ die ausgezeichneten Atome des Moleküls sind.

Algorithmus. Die symmetrieerlaubten Verschiebungen der ausgezeichneten Atome ergeben sich, indem alle Atome i auf die folgenden Fälle überprüft werden:

1. Liegt i in einem Inversionszentrum, im Schnittpunkt zweier Symmetrieachsen oder im Schnittpunkt dreier Ebenen? Ja: Friere alle Koordinaten des Atoms ein, gehe zum nächsten Atom über.
2. Liegt i auf einer Symmetrieachse oder in der Schnittgeraden zweier Ebenen? Ja: Erlaube nur Verschiebungen entlang der Achse/Geraden, nächstes Atom.
3. Liegt i in einer Spiegelebene? Ja: Friere alle Koordinaten außerhalb der Ebene ein, nächstes Atom.
4. Alle Koordinaten für i sind aktiv.

Sämtliche Bewegungen der anderen (nicht-ausgezeichneten) Atome ergeben sich durch Anwendung der Symmetrieoperatoren auf die Verschiebungsvektoren der ausgezeichneten Atome.

6.4 Der Optimierungsalgorithmus

Prinzipiell wird zwischen Algorithmen mit und ohne Berechnung des Gradienten bzw. höherer Ableitungen unterschieden. Diese Methoden werden als (1) „derivative based“ bzw. (2) „function only“ bezeichnet. Bei Verfügbarkeit von analytischen Gradienten ist die Geschwindigkeit der ableitungsbasierten Methoden

signifikant höher als die der „function only“-Methoden. Sind nur numerische Gradienten verfügbar, verringert sich der Vorteil der „derivative based“-Methoden, da die numerische Berechnung der Gradienten recht aufwändig ist. Für Geometrieoptimierungen, bei denen von einer fast konvergierten Startgeometrie ausgegangen wird und das zu optimierende Problem eine niedrige Dimensionalität hat, können „function only“-Methoden schließlich die Geschwindigkeit der ableitungsbasierten Methoden mit numerischen Gradienten übertreffen [79]. Der Vorteil einiger „function only“-Methoden basiert in diesen Fällen darauf, dass sie nahe dem wahren Energieminimum quadratisches Konvergenzverhalten in allen Iterationen sicherstellen können, während die meisten „derivative based“-Methoden wegen der numerischen Berechnung des Gradienten einen gewissen Overhead mit sich bringen.

6.4.1 Gitterbasierter Algorithmus

Die einfachste Möglichkeit zur ökonomischen Geometrierelaxation ist, die Energie E an einigen Stützpunkten \mathbf{x}_i , $i \in J$ zu berechnen und dann eine mehrdimensionale Funktion χ an die Potentialhyperfläche zu fitten, indem die L_2 -Norm von $\chi - E$ minimiert wird [85] („Least-Squares-Fit“):

$$\|\chi - E\|_{2,J}^2 = \sum_{i \in J} (\chi(\mathbf{x}_i) - E(\mathbf{x}_i))^2 = \min. \quad (6.1)$$

Auf der durch χ modellierten Potentialfläche wird dann einer der gängigen gradientenbasierten Optimierungsalgorithmen verwendet. Dieses Vorgehen kann als Variante des Fletcher-Powell-Algorithmus angesehen werden [80].

Im Fall von GOPT wird ein Polynom

$$P_{\mathbf{N}}(x_0, x_1, \dots, x_d) = \sum_i^N a_i \prod_j^M x_j^{n_{ij}} \quad (6.2)$$

zum Fitten der Potentialhyperfläche verwendet. Dabei ist $\mathbf{N} \equiv \{n_{ij}\}$ die Matrix der Exponenten und M die Anzahl an möglichen Permutationen der Exponenten über die d Koordinaten $x_{j=1\dots d}$. Der beste Fit wird durch Lösen der Normalgleichungen [85, 86]

$$\forall \mu \in \{0, 1, \dots, N\} : \sum_{i=0}^N \alpha_{\mu i} a_i = \beta_{\mu} \quad (6.3)$$

erhalten, wobei $\alpha_{\mu i} \equiv (x^{\mu}, x^i)$ und $\beta_{\mu} \equiv (x^{\mu}, E)$. Die runden Klammern stellen das innere Produkt im N -dimensionalen euklidischen Raum dar, der durch die \mathbf{x}_i aufgespannt wird.

In GOPT kommt ein modifiziertes Gauß-Verfahren mit partiellem Pivoting² zur Lösung der Normalgleichungen zum Einsatz [87]. Dabei wird das Gleichungssystem (6.3) zunächst in obere Dreiecksform gebracht, die Koeffizienten

²In diesem Fall: Sortierung der Gleichungen des linearen Gleichungssystems nach Größe der Koeffizienten, um numerische Fehler zu minimieren.

α und β wenn nötig zur Reduzierung numerischer Fehler skaliert und letztlich die Koeffizienten a ausgehend von der letzten Zeile des Gleichungssystems mittels eines Rücksubstitutionsverfahrens bestimmt. Auf der durch das Polynom (6.2) modellierten Potenzialfläche wird dann die Geometrie mittels des in der folgenden Sektion beschriebenen Brent-Algorithmus' optimiert.

Ein großer Vorteil des gitterbasierten Algorithmus' ist die geringe Anzahl an nötigen Funktionsevaluierungen, wenn die Stützpunkte gut gewählt sind. Allerdings weist die Methode auch zwei *gravierende Nachteile* auf:

1. Die Konstruktion des Gitters ist problematisch. Zu Anfang der Optimierung ist nicht bekannt, in welcher Richtung nach geeigneten Gitterpunkten gesucht werden soll. Die Wahl der Gitterpunkte beeinflusst die erzielbare Genauigkeit erheblich. Sind die Gitterpunkte unsymmetrisch um das Minimum gewählt, so liefert die Methode signifikante Abweichungen von der „wahren“ Geometrie. Auch bei zu großen Abständen zwischen den Gitterpunkten kann die Genauigkeit negativ beeinflusst werden.
2. Um ein Polynom n -ten Grades in d Dimensionen zu fitten, müssen mindestens $(n + 1)^d$ Gitterpunkte bekannt sein. Die Anzahl an Gitterpunkten wächst also exponentiell mit der Dimensionalität des Problems.

Diese beiden Probleme können weitgehend umgangen werden, indem die Ränder des Gitters vor der eigentlichen Optimierung in einer line-search-Variante bestimmt werden [88], oder ein geeignetes Intervall vom Benutzer vorgegeben wird. Danach werden die einzelnen Gitterpunkte in einem rekursiven Algorithmus bestimmt, 6.1.

```
gridConstruct(int depth)
{
    if (depth == 0)
        return;

    for(int i = 0; i < d; x_i = x0_(i++) + delta)
    {
        grid.set(depth, i, x_i);
        gridConstruct(depth-1);
    }
}
```

Abbildung 6.1: Nichtadaptiver Algorithmus zur Bestimmung der Stützstellen für ein Interpolationsgitter. Die Variable `coord` gibt die in der jeweiligen Rekursionsebene zu setzende Koordinate an

Wie Tabelle 6.2 zeigt, ist die Leistung des gitterbasierten Algorithmus bei bedachter Wahl der Gitterpunkte beachtlich: Mit einer wesentlich geringeren Anzahl an Funktionsevaluierungen werden Ergebnisse von nahezu der selben Qualität wie die aufwändigeren Verfahren erhalten. Letztlich bewirkt aber das exponentielle Skalieren der Anzahl an Gitterpunkten bereits für $d > 2$ einen

Programm	R_1 [Å]	R_2 [Å]	E [a.u.]	$ \mathbf{g} $ [a.u.]	s [Å]	n
TURBOMOLE	2,528	2,814	-977,412791			
	2,603	2,843	-977,414757	0,000168		17
TURBOMOLE	2,607	2,852	-977,414747			
	2,602	2,846	-977,414757	0,000206		17
GOPT	2,528	2,814	-977,412791			
	2,605	2,848	-977,414753	0,000767	0,2	9
GOPT	2,607	2,852	-977,414747			
	2,604	2,846	-977,414756	0,000287	0,2	9
GOPT	2,607	2,852	-977,414747			
	2,602	2,846	-977,414756	0,000281	0,1	9

Tabelle 6.2: Vergleich der Gleichgewichtsgeometrien aus dem Gitterverfahren mit Berechnungen. Startgeometrien sind B-L/DZ-Geometrien. Rechenniveau sonst: B-L/TZVPP. $|\mathbf{g}|$ ist die Gradientennorm und s die Schrittweite bei der Konstruktion des Gitters. Die Anzahl an Funktionsevaluierungen ist mit n bezeichnet.

prohibitiv hohen Rechenaufwand. Das Verfahren ist demnach nur für niederdimensionale Probleme wie Systeme mit zwei oder drei Atomen und hochsymmetrische Systeme von Nutzen. Da man nur selten auf diese trifft und zudem eine recht große Unsicherheit besteht, ob die gewählten Gitterpunkte gut balanciert sind, wird von der weiteren Verwendung des Algorithmus abgesehen.

6.4.2 Brent-Algorithmus³

Beim Brent-Algorithmus handelt es sich um eine „function only“-Methode, bei der in jeder Iteration in einer anderen, sogenannten konjugierten Richtung \mathbf{u} nach dem Minimum gesucht wird. Einfach ausgedrückt verhindert man durch Verwendung der konjugierten Richtungen, dass der jeweils nächste Schritt $n+1$ die vorigen Schritte $1 \dots n$ teilweise rückgängig macht: Ist die zu optimierende d -dimensionale Funktion $f(\mathbf{x})$ als Bilinearform darstellbar,

$$f(\mathbf{x}) = f_0 - \mathbf{g}^T \mathbf{x} + \frac{1}{2} \mathbf{x}^T \mathbf{A} \mathbf{x}, \quad (6.4)$$

dann gilt für alle Optimierungsschritte n

$$\forall n: \quad \mathbf{u}_n \cdot \delta(\nabla f) \approx \mathbf{u}_n^T \mathbf{A} \mathbf{u}_{n+1} = 0, \quad (6.5)$$

das heißt die Änderung des Gradienten steht immer senkrecht auf der alten Suchrichtung. Außerdem ist der Brent-Algorithmus quadratisch konvergent: so

³Bei diesem Algorithmus handelt es sich um ein recht komplexes Verfahren, in dem viele „Tricks“ angewendet werden. Eine ausführliche Beschreibung desselben würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, und so sind die Ausführungen dieser Sektion eher als Skizzierung der Methode anzusehen.

ist bei einer quadratischen Funktion Konvergenz zum Minimum in einer finiten Anzahl an Schritten garantiert. Man kann desweiteren zeigen, dass für eine d -dimensionale Funktion der Form (6.4) Konvergenz in genau einer Iteration mit d eindimensionalen Suboptimierungen („linesearches“) garantiert ist [79]. Weiterhin kann gezeigt werden, dass die linesearches im Mittel 2,25 Funktionsevaluierungen benötigen. Unter der Prämisse einer Startgeometrie nahe dem Minimum sollten also im Mittel kaum mehr als $2,25 \cdot d$ Funktionsevaluierungen nötig sein.

Powell-Algorithmus

Da der Brent-Algorithmus eine Verbesserung des Powell-Algorithmus [89] darstellt, wird ersterer im folgenden kurz beschrieben. Die Beweise und Herleitungen der folgenden Theoreme sind in [79] zu finden.

Definition. Zwei Vektoren \mathbf{u} und \mathbf{v} werden als konjugiert bezüglich einer Matrix \mathbf{A} oder kurz konjugiert bezeichnet, wenn

$$\mathbf{u}^T \mathbf{A} \mathbf{v} = 0. \quad (6.6)$$

Theorem. Sei \mathbf{A} eine positiv definite symmetrische Matrix mit

$$\mathbf{A} \mathbf{x} = \mathbf{g} \quad (6.7)$$

und sei $\{\mathbf{u}_1, \dots, \mathbf{u}_n\}$ eine Menge nichtverschwindender konjugierter Richtungsvektoren im R^n , dann gilt

$$\mathbf{x} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\mathbf{u}_i^T \mathbf{g}}{\mathbf{u}_i^T \mathbf{A} \mathbf{u}_i} \right) \mathbf{u}_i. \quad (6.8)$$

Theorem. Es sei $f(\mathbf{x})$ gegeben durch (6.4) mit positiv definit symmetrischer Matrix \mathbf{A} . Dann lässt sich die Bedingung für ein Extremum $\nabla f(\mathbf{x}) = 0$ zu $\mathbf{A} \mathbf{x} = \mathbf{g}$ umformen und aus dem vorigen Theorem folgt, dass das Minimum von f an der Stelle

$$\mathbf{x}' = \sum_{i=1}^n \beta_i \mathbf{u}_i, \quad \beta_i \equiv \frac{\mathbf{u}_i^T \mathbf{g}}{\mathbf{u}_i^T \mathbf{A} \mathbf{u}_i} \quad (6.9)$$

liegt.

Theorem. Das Minimum der Funktion

$$\varphi_j(\alpha_j) = f \left(\sum_i^n \alpha_i \mathbf{u}_i \right), \quad 1 \leq j \leq n, \quad \alpha_{i \neq j} \text{ fest} \quad (6.10)$$

liegt am Punkt $\alpha_j = \beta_j$. Die β_j lassen sich demnach durch eindimensionale Suche in Richtung \mathbf{u}_j bestimmen.

Theorem. Wenn $\mathbf{x}_{0,1}$ Minima von f in Richtung \mathbf{u} sind, dann ist $\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_0$ konjugiert zu \mathbf{u} .

Algorithmus. Mit Hilfe der vorangehenden Theoreme und Definitionen lässt sich der Powell-Algorithmus leicht formulieren. Es sei \mathbf{x}_0 die Startgeometrie und $\mathbf{u}_1, \dots, \mathbf{u}_d$ Spaltenvektoren der $d \times d$ -Einheitsmatrix.

1. $\forall i = 1, \dots, d$: bestimme β_i so, dass $f(\mathbf{x}_{i-1} + \beta_i \mathbf{u}_i) = \min$ und setze $\mathbf{x}_i \rightarrow \mathbf{x}_{i-1} + \beta_i \mathbf{u}_i$
2. $\forall i = 1, \dots, d - 1$: ersetze $\mathbf{u}_i \rightarrow \mathbf{u}_{i+1}$
3. ersetze $\mathbf{u}_d \rightarrow \mathbf{x}_d - \mathbf{x}_0$
4. bestimme β so, dass $f(\mathbf{x}_0 + \beta \mathbf{u}_d) = \min$ und ersetze $\mathbf{x}_0 \rightarrow \mathbf{x}_0 + \beta \mathbf{u}_d$
5. beginne wieder mit Schritt 1, wenn keine Konvergenz

Im Fall, dass die jeweils neuen Richtungen keine lineare Abhängigkeit zeigen, konvergiert der Algorithmus für Funktionen der Form (6.4) nach Gl. (6.9) in genau einer Iteration, also d eindimensionalen Optimierungen, zum Minimum.

Brents Algorithmus

Numerische Tests zeigen, dass die Richtungsvektoren \mathbf{u} in praktischen Fällen häufig linear abhängig werden [90], wenn nämlich einzelne β_i null sind. In diesem Fall ist die Prämisse des ersten o.g. Theorems nicht mehr erfüllt (die Richtungsvektoren sind nicht mehr konjugiert), und der Powell-Algorithmus liefert nur noch ein Ergebnis für das Optimierungsproblem in einem Unterraum des R^d , mit anderen Worten das korrekte Minimum im R^d wird nicht mehr gefunden. Als Verbesserung des Powell-Algorithmus schlägt Brent [79] die folgenden Modifikationen vor:

Erste Modifikation. Um lineare Abhängigkeit der \mathbf{u} zu vermeiden, müssen die Richtungsvektoren nach einer bestimmten Anzahl an erfolglosen Schritten zurückgesetzt werden. Damit dabei so viele Informationen aus den vorangehenden Iterationen wie möglich wiederverwendet werden, verwendet man als neue Richtungsvektoren die Hauptachsenvektoren \mathbf{q}_i der Matrix \mathbf{A} , wobei die orthogonale Matrix \mathbf{Q} der Hauptachsenvektoren $\mathbf{Q} \equiv [\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_d]$ aus der Bedingung

$$\mathbf{Q}^T \mathbf{A} \mathbf{Q} = \text{diag}(\lambda_i) \quad (6.11)$$

erhalten werden. Die λ_i sind die Eigenwerte der Matrix \mathbf{A} . Da \mathbf{A} die molekulare Hessematrix am Minimum approximiert, sollten die Hauptachsenvektoren als Näherungen an die Eigenvektoren der Hessematrix schnelle Konvergenz für die folgenden Iterationen garantieren.

\mathbf{A} ist allerdings nicht explizit bekannt, daher können die \mathbf{q}_i nicht direkt aus (6.11) erhalten werden. Aus den vorangegangenen line searches kann jedoch die inverse Matrix $\mathbf{H} \equiv \mathbf{A}^{-1}$ konstruiert werden, so dass sich \mathbf{Q} aus

$$\mathbf{Q}^T \mathbf{H} \mathbf{Q} = \text{diag}(\lambda_i^{-1}) \quad (6.12)$$

berechnen lässt. Im folgenden wird die Konstruktion von \mathbf{H} kurz skizziert. Beweise finden sich wieder in [79].

Aus der Konjugation der Richtungsvektoren \mathbf{u}_i folgt

$$\mathbf{U}^T \mathbf{A} \mathbf{U} = \mathbf{D} \equiv \text{diag}(\delta_i) \quad (6.13)$$

mit $\delta_i \in R^+$. Daraus folgt nun

$$\mathbf{H} = \mathbf{U} \mathbf{D}^{-1} \mathbf{U}^T \quad (6.14)$$

$$= \left(\mathbf{U} \mathbf{D}^{-1/2} \right) \left(\mathbf{U} \mathbf{D}^{-1/2} \right)^T. \quad (6.15)$$

Zur Berechnung der Diagonalelemente δ_i werden die Informationen aus den eindimensionalen Suboptimierungen der Funktionen $\varphi_i(\alpha)$ verwendet. Diese verläuft über das Fitten einer Parabel durch die drei Punkte α_0 , α_1 und α_2 . Aus diesen lässt sich δ_i berechnen:

$$\varphi_i[\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2] = \mathbf{u}_i^T \mathbf{A} \mathbf{u}_i = \delta_i, \quad (6.16)$$

wobei $\varphi_i[\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2]$ die zweite Differenz der $\alpha_{0,1,2}$ darstellt.

Zweite Modifikation. Als spektrale Bedingungsanzahl bezeichnet man

$$\kappa = \frac{\lambda_1}{\lambda_d}, \quad (6.17)$$

wobei λ die Eigenvektoren der Matrix \mathbf{A} sind, geordnet nach Größe $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_d$. Man kann zeigen, dass das Minimum μ wegen der numerischen Fehler nie genauer bestimmt werden kann als

$$\delta \approx \sqrt{\frac{2|f(\mu)|\epsilon}{\lambda_d}}, \quad (6.18)$$

mit ϵ als Genauigkeit der Gleitkommaoperationen des verwendeten Computers. Als kleinsten Fehler im Funktionswert erhält man

$$f(\mu + \delta \mathbf{u}_1) \approx f(\mu) + \kappa \epsilon |f(\mu)|. \quad (6.19)$$

Rundungsfehler können durch Datenskalierung reduziert werden, was einer Reduktion von κ gleichkommt. Genau in einer solchen Datenskalierung besteht die zweite Brentsche Modifikation zum Powell-Algorithmus.

Dritte Modifikation. Schritte 1 bis 3 des ursprünglichen Powell-Algorithmus können alle n Iterationen eingespart werden. Dadurch erniedrigt sich die Anzahl an eindimensionalen Suboptimierungen von $n^2 + n$ auf n^2 .

Zusätzlich zu den vorangehend beschriebenen Algorithmen sind einige Sicherheitsmechanismen integriert, die beispielsweise sicherstellen, dass bei erfolgloser Brent-Optimierung auf einen alternativen Algorithmus zurückgeschaltet wird. In Brents ursprünglicher Implementierung wird dazu ausgenutzt, dass

sich Täler, die zu einer erfolglosen Optimierung führen⁴, häufig in der durch

$$\mathbf{x}(\lambda) = \frac{\lambda(\lambda - d_1)}{d_0(d_0 + d_1)}\mathbf{x}' - \frac{(\lambda + d_0)(\lambda - d_1)}{d_0d_1}\mathbf{x}'' + \frac{\lambda(\lambda + d_0)}{d_1(d_0 + d_1)}\mathbf{x}''' \quad (6.20)$$

gegebenen Richtung durchschreiten lassen [79]. Dabei sind \mathbf{x}' , \mathbf{x}'' und \mathbf{x}''' diejenigen Punkte im bisherigen Suchverlauf, bei denen die kleinsten Funktionswerte gefunden wurden und die d_i sind die Abstände zwischen diesen Punkten. Entlang der durch $\mathbf{x}(\lambda)$ gegebenen Richtung kann dann extrapoliert werden, um das Funktionsminimum zu finden.

Algorithmus. Der vollständige Brent-Algorithmus ist damit im Wesentlichen folgendermaßen zusammenzufassen:

1. Führe Powell-Algorithmus für genau n Iterationen aus (beende Optimierung, falls konvergiert)
2. Ist eine bestimmte Gesamtanzahl an Iterationen überschritten? Nein: Weiter mit 3. Ja: Weiter mit 4.
3. Ersetze die Richtungsvektoren \mathbf{u} durch die Hauptachsenvektoren \mathbf{q} und kehre zu Punkt 1 zurück.
4. Keine Konvergenz: Schalte auf einen alternativen Optimierungsalgorithmus zurück.

6.5 Implementierung

Das Programm GOPT ist aus praktischen Gründen in C++ geschrieben: Objektorientierung, strenge Typisierung und Datenkapselung machen es einfacher, modularen und wartungsarmen Code zu schreiben, was gerade im Hinblick auf eventuelle spätere Erweiterungen sehr nützlich ist.

Überblick: Organisation von GOPT. Das Programm ist in vier Module gegliedert. Das erste Modul ist ein Treiberprogramm, das Einlesen von benutzerspezifizierten Daten und deren Speicherung, sowie Aufrufen und Weitergabe der Daten an die eigentlichen Optimierungsmodule übernimmt. Die eigentlichen Hauptteile des Programmes sind einmal das Geometrie-/Symmetriemodul, der eigentliche Optimierungsalgorithmus und die Schnittstelle zu den quantenchemischen Programmen. Das Symmetriemodul erledigt die „Übersetzung“ der symmetrieadaptierten Koordinaten in nicht-adaptierte Koordinaten und umgekehrt. Die Aufgabe der beiden anderen Module ist Durchführung der eigentlichen Optimierung und Berechnung der für benötigten Energien. Beide Module kommunizieren mit einander über das Symmetriemodul, damit z.B. der Optimierungsalgorithmus nur mit den Koordinaten der ausgezeichneten Atome arbeitet, während für das Quantenchemieprogramm die Koordinaten aller Atome benötigt.

⁴Das sind vor allem langgestreckte Täler, für die die quadratische Näherung nicht mehr gilt.

Datenorganisation. Die Molekülgeometrie wird zusammen mit Symmetrieinformationen von der Klasse `C_Molecule` gekapselt. Dabei werden die Koordinaten, Elementsymbole und Anzahl der symmetrieäquivalenten Atome in Instanzen der Klasse `C_Atom` gespeichert. Symmetrieinformationen werden in der Klasse `Group` gespeichert und verarbeitet. `C_Molecule` verfügt über jeweils zwei separate Ein- und Ausgabemethoden für Koordinaten: entweder es werden die Koordinaten aller Atome oder nur die der ausgezeichneten Atome ausgegeben, siehe Bemerkung im vorigen Absatz. Die symmetrieadaptierten Auslenkungen aller Atome werden dabei durch Anwendung der $SO(3)$ -Darstellungsmatrizen der Symmetrieeoperatoren auf die dreidimensionalen Ortsvektoren der ausgezeichneten Atome generiert.

Implementierung der Punktgruppen. Jede Punktgruppe ist als Matrixdarstellung im R^3 implementiert, d.h. die Unterklassen von `Group` hat als Mitglieder die Darstellungsmatrizen der einzelnen Operationen. Dabei sind nur die Darstellungsmatrizen der Generatoren \hat{g}_i explizit implementiert, alle anderen Darstellungsmatrizen ergeben sich durch Hintereinanderausführen der Generatoren. Implementiert wurde derjenige Teil der Gruppenhierarchie, der sich von der Punktgruppe D_{4h} ableitet. Die einzelnen Gruppen sind dabei so implementiert, dass der Verwaltungsaufwand durch Ausnutzen von Vererbung möglichst minimiert wird, Abb. 6.2: Alle Gruppen werden als Unterklassen der abstrakten Superklasse `Group` implementiert. Die Superklasse vererbt Methoden zur Generierung der Symmetrieeoperatoren aus den Generatoren, zur Anwendung einzelner Operatoren auf Darstellungsmatrizen im R^3 und Iteratoren.

Die Algorithmen. Sämtliche Algorithmen sind unabhängig von der konkreten Wahl der Koordinaten implementiert. Dazu wird jedes Mal, wenn mit der „Außenwelt“, d.h. den Quantenchemieprogrammen kommuniziert wird, zunächst ein zwischengeschaltetes Modul angesprochen, das die Koordinaten übersetzt.

Schnittstelle zu den Quantenchemieprogrammen. Die eigentlichen Eingabedateien für die Quantenchemieprogramme müssen in der momentanen Implementierung noch vorgegeben werden, d.h. alle Optionen außer die eigentliche Geometrie des Moleküls muss in der Eingabedatei angegeben werden. `GOPT` fügt an geeigneter Stelle die Molekülgeometrie in die Eingabedatei ein, startet das Quantenchemieprogramm und liest als Ergebnis die Energie aus.

Implementiert sind momentan Schnittstellen an die Programme `MOLPRO`, `MOLCAS` und `TURBOMOLE` (letzteres zu Testzwecken).

6.6 Evaluierung

`GOPT` wurde einigen Tests unterzogen, zwei Beispiele finden sich in Tab. 6.3. Dabei wurde aus Geschwindigkeitsgründen nur auf B-P/TZV-Niveau gerechnet.

Wie man sieht, können im Vergleich zu einer Optimierung mit `TURBOMOLE` auf dem selbem Rechenniveau mit CG-Algorithmus einige Optimierungspunkte (ca. 30%) eingespart werden, ohne Genauigkeit preiszugeben. Bei einer Re-

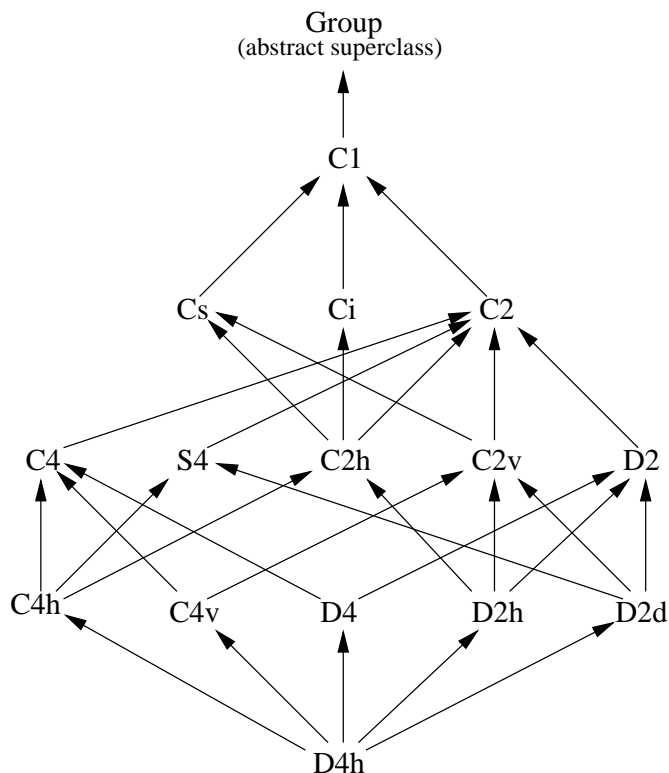


Abbildung 6.2: Vererbungshierarchie zur effizienten Implementierung der Molekülpunktgruppe D_{4h} und ihrer Untergruppen.

Programm	R_1 [Å]	R_2 [Å]	E [a.u.]	$ \mathbf{g} $ [a.u.]	n
TURBOMOLE	2,528	2,814	-977,412791		
	2,603	2,843	-977,414757	0,000168	17
TURBOMOLE	2,607	2,852	-977,414747		
	2,602	2,846	-977,414757	0,000206	17
GOPT	2,528	2,814	-977,412791		
	2,602	2,845	-977,414757	0,000109	14
GOPT	2,607	2,852	-977,414747		
	2,602	2,845	-977,414757	0,000177	12

Tabelle 6.3: Vergleich der Gleichgewichtsgeometrien (jeweils untere Zeile; obere Zeile: Startgeometrie) aus dem Brent-Algorithmus mit einer Optimierung mit TURBOMOLE. Startgeometrien sind B-P/DZ-Geometrien. Rechenniveau sonst: B-P/TZVPP. Bei beiden Programmen wird die C_{4v} -Symmetrie des Systems voll ausgenutzt.

chenzeit von mehreren Stunden pro Punkt wie sie für die später folgenden CC-Geometrieoptimierungen zu erwarten ist, stellt dies einen deutlichen Vorteil dar. Wichtige Voraussetzung für eine schnelle Konvergenz des Brent-Algorithmus' ist, wie eingangs erläutert, dass die Startgeometrie sehr nah an der relaxierten Geometrie liegt. Ist dies nicht der Fall, ist z.B. einer der üblichen gradientenbasierten Algorithmen vorzuziehen.

Für die Zukunft sind noch einige Verbesserungen des Programms GOPT wünschenswert. Dazu gehört von methodischer Seite vor allem die Implementierung von nichtredundanten natürlichen Koordinaten. In Hinblick auf den weiteren Einsatz für rechenintensive Probleme scheinen eine Parallelisierung und die Anpassung für ein Queuing-System angebracht.

Kapitel 7

Geometrieoptimierungen

7.1 Vorüberlegung

Es genügt häufig, Geometrieoptimierungen auf niedrigerem Niveau als die eigentlichen Berechnungen durchzuführen, z.B. auf DFT-Niveau für spätere CC-Berechnungen. Sollen Geometrien allerdings mit hoher Genauigkeit ermittelt werden, so wird im Anschluss an die erste eine zweite Geometrieoptimierung mit genaueren, aber aufwendigeren Methoden durchgeführt.

Da weder experimentell noch quantenchemisch akkurate Gleichgewichtsgeometrien für die Trielidcluster bekannt sind, sollen die Geometrien in dieser Arbeit möglichst akkurat bestimmt werden. Deshalb wird wie folgt vorgegangen: Zunächst werden Geometrieoptimierungen auf DFT-Niveau durchgeführt. Danach wird die Geometrie mit Hilfe des vorangehend beschriebenen Programms GOPT auf CCSD(T)-Niveau nachrelaxiert.

Bei den Untersuchungen des Al_4^{2-} wurde recht gute Übereinstimmung zwischen B3-LYP/TZVPP+diff- und CC-Geometrien festgestellt. Daher erfolgt die DFT-Optimierung der Lithiumcluster von Aluminium und Gallium auf B3-LYP/TZVPP+diff-Niveau. Zur Beschreibung der schweren Homologe LiIn_4^- und LiTl_4^- ist die Berücksichtigung relativistischer Effekte nötig. Für diese Cluster wird darum das relativistische effektive Kernpotential (RECP) aus [91, 92] in Verbindung mit B3-LYP/def-SV(P)+diff (aus der TURBOMOLE-Bibliothek) verwendet.

Für die CCSD(T)-Optimierung werden bei den leichteren Aluminium- und Gallium-Clustern die TZVPP+diff-Basissätze verwendet. Als Basissatz für Indium wird die SRacvdz-Basis eingesetzt. Beim Aluminiumcluster werden 16 Elektronen in die Korrelationsbeschreibung einbezogen, beim Gallium- und Indiumcluster hingegen 54, da hierbei die d -Elektronen berücksichtigt werden müssen.¹

7.2 DFT-Geometrien

Aus kombinierten experimentellen/quantenchemischen Studien ist bekannt, dass es sich bei den Trielidclustern des Typs LiM_4^- um pyramidale Moleküle mit C_{4v} -Symmetrie handelt [2]. Um sicherzugehen, dass es sich dabei nicht um ein lokales

¹aus technischen Gründen wird das $1s$ -Elektronenpaar des Lithiums nicht korreliert

Minimum handelt, wird zunächst ausgehend von mehreren Startgeometrien in C_1 -Symmetrie optimiert. Konvergenzkriterium hierbei ist $RMG \leq 10^{-3} a.u.$

Das stabilste Isomer ist für alle Homologen in Übereinstimmung mit der Literatur das C_{4v} -Isomer, Abb. 7.1. Das Molekül hat unter Berücksichtigung

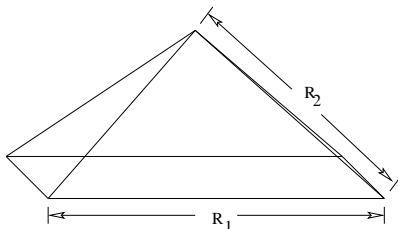


Abbildung 7.1: Pyramidale Struktur (C_{4v}) der untersuchten Cluster LiM_4^- . Die Abstände $R(\text{M} - \text{M})$ und $R(\text{Li} - \text{M})$ werden als R_1 bzw. R_2 bezeichnet.

der Symmetrie zwei Freiheitsgrade, die im folgenden als Bindungslängen $R_1 \equiv r(\text{M} - \text{M})$ und $R_2 \equiv r(\text{Li} - \text{M})$ gewählt werden.

Es ergibt sich folgender Trend bei den Bindungslängen: Vom Aluminium zum Thallium vergrößern sich tendenziell sowohl R_1 als auch R_2 , Tab. 7.1. Für das

System	R_1 [Å]	R_2 [Å]	E [a.u.]
LiAl_4^-	2,603	2,864	-977,159618
LiGa_4^-	2,572	2,841	-7706,752678
LiIn_4^-	2,978	3,074	-15,145038
LiTl_4^-	3,085	3,146	-15,516147

Tabelle 7.1: Bindungslängen und Energien der LiM_4^- -Cluster. Rechenniveau ist B3-LYP/TZVPP+diff für den Aluminium- und Galliumcluster. Für den Indium- und Thalliumcluster wurde das RECP aus [91,92] mit B3-LYP/SV(P)+diff verwendet (daher der Energieoffset bei diesen Clustern).

Galliumhomolog beobachtet man jedoch eine Verringerung der Bindungslängen.

Betrachtet man die experimentell bestimmten Kovalenzradien, Tab. 7.2, so erkennt man prinzipiell ähnliche Tendenzen: Der Kovalenzradius des Galliums ist zwar um $0,01 \text{ \AA}$ größer als der des Aluminiums, zum Indium springt der Radius aber um ganze $0,18 \text{ \AA}$ nach oben.

Die vergleichsweise geringe Radienvergrößerung von Al zu Ga kann qualitativ folgendermaßen erklärt werden: Während die Kernladungszahl vom Al zu Ga recht stark vergrößert wird, können die hinzukommenden Elektronen der inneren d -Schale das Kernpotential nicht sehr effektiv abschirmen, so dass die Valenzschale recht stark kontrahiert wird. Die relative Zunahme der Kernladungszahl beim Übergang vom Ga aufs In ist nicht mehr so groß, so dass die Kontraktion der Valenzschale relativ gesehen geringer ausfällt. Die Bindungslängenverkürzung vom Aluminium- zum Galliumcluster kann man dann qualitativ mit diesem Argument erklären.

Zuletzt sei darauf hingewiesen, dass die berechneten Bindungslängen für die Trielidcluster eher den Kovalenz- als Ionenradien entsprechen. Dies gilt auch für die Li – M-Bindung, was darauf hinweist, dass diese deutlich kovalenten Charakter hat.

Atom	Typ	KZ	r [Å]
Li	I	4	0,71
	K	8/4	~ 1,5
Al	K	3	1,25
		2	1,15
Ga	K	3	1,26
		2	1,16
In	K	3	1,44
		2	1,34
Tl	–	–	–

Tabelle 7.2: Kovalenz- und Ionenradien, aus [93,94]. Dabei steht K für Kovalenzradien, I für Ionenradien. KZ ist die Koordinationszahl.

7.3 CC-Geometrien

Mit Hilfe des Programms GOPT werden die DFT-Geometrien des Aluminium- und des Galliumhomologen auf CCSD(T)/TZVPP+diff-Niveau durchgeführt. Dabei werden beim Aluminium die $1s_{\text{Li}}$ -, $3s$ - und $3p$ -Elektronen in die Korrelationsbeschreibung einbezogen, beim Gallium werden neben $4s$ - und $4p$ - auch die Elektronen der $3d$ -Schale korreliert. Auf die Korrelation des $1s_{\text{Li}}$ muss bei den schweren Clustern aus technischen Gründen verzichtet werden.² Skalarrelativistische Korrekturen werden mit Hilfe des Douglas-Kroll-Hamiltonoperators berechnet. Die Berechnungen am Indiumcluster sind auf CCSD(T)/SRacvdz-Niveau mit DK-Hamiltonoperator. Konvergenzkriterium ist $\Delta E \leq 10^{-7} a.u.$ und $\max(\Delta \mathbf{x}) \leq 10^{-4} a.u.$

Besetzungszahlen werden wie im Fall des Al_4^{2-} aus einer SCF-Berechnung in C_1 -Symmetrie manuell bestimmt. Abb. 7.2 zeigt die Valenz-MOs des Aluminiumclusters. Wie man sieht, ergeben sich die vier MOs HOMO-5 bis HOMO-3 hauptsächlich aus Linearkombinationen von s -Orbitalen. Die obersten drei MOs ergeben sich hauptsächlich aus Linearkombination von p -Orbitalen.

Tabelle 7.3 listet die nachrelaxierten CC-Geometrien auf. Die Trends in den Bindungslängen sind analog den DFT-Ergebnissen und wurden bereits im vorigen Abschnitt diskutiert. Es treten Unterschiede von bis zu $0,12\text{Å}$ zwischen DFT- und CC-Geometrien auf und die CC-Nachrelaxation führt zu Energieabsenkungen um bis zu $21,1\text{meV}$ im Fall des Indiumclusters. Es scheint daher

²Mit diesen beiden zusätzlichen Elektronen bricht eine Setup-Routine des CC-Pakets ab.

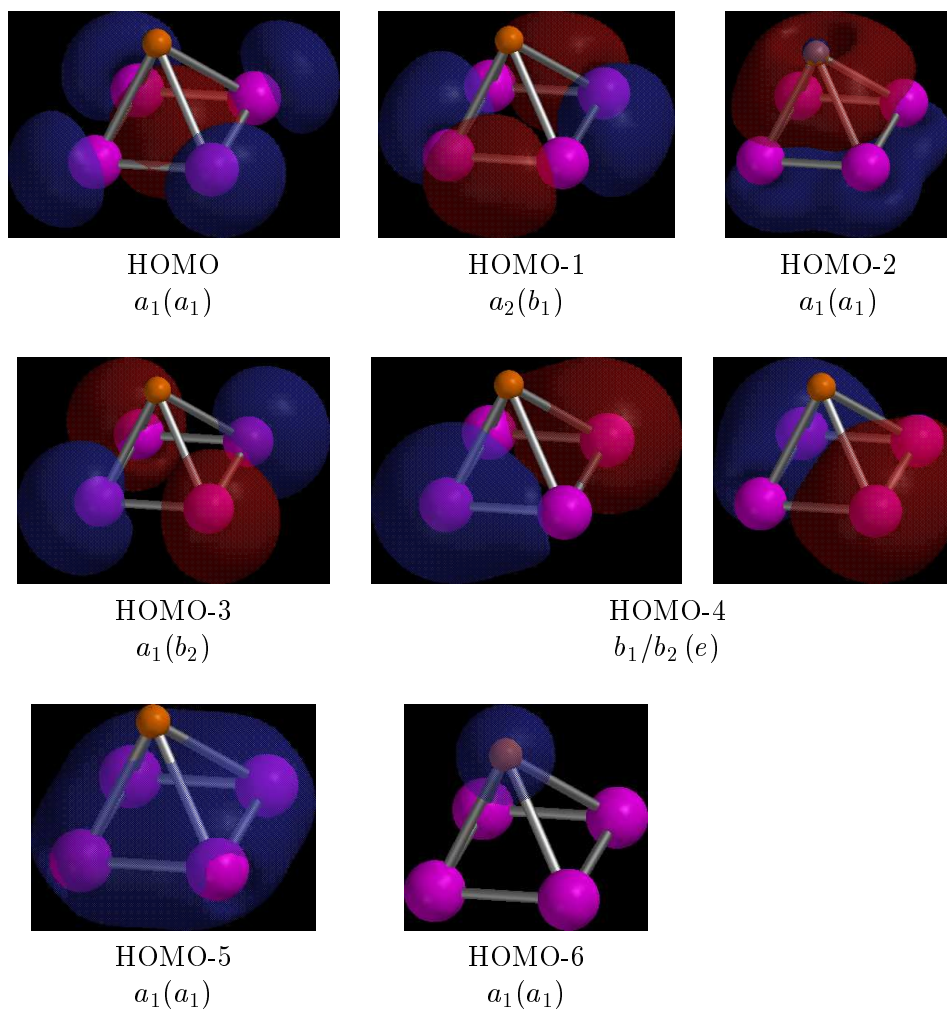


Abbildung 7.2: Valenz-MOs des LiAl_4^- . Die Irreps in C_{2v} (C_{4v}) sind jeweils unter dem Plot angegeben.

System	NELEC	R_1 [Å]	R_2 [Å]	$\Delta E_{DFT/CC}$ [meV]
LiAl_4^-	16	2,609	2,865	-8,9
LiGa_4^-	14	2,582	2,843	-2,0
	54	2,575	2,843	-5,4
LiIn_4^-	14	2,993	3,070	-9,3
	54	2,965	3,069	-21,1

Tabelle 7.3: CCSD(T)-Geometrien. Als Basissätze werden für den Aluminium- und Galliumcluster TZVPP+diff eingesetzt. Basissatz für den Indiumcluster ist TZVPP+diff am Lithium und SRacvdz am Indium. $\Delta E_{DFT/CC}$ gibt den Energieunterschied zwischen DFT- und nachrelaxierter CC-Geometrie an.

sinnvoll, für die folgenden Berechnungen der VDEs der Al- und Ga-Cluster ausschließlich CC-Geometrien zu verwenden. Für den Indium-Cluster wird auf die DFT-Geometrie zurückgegriffen, da die Beschreibung dieses bereits recht schweren Homologen über ein RECP vermutlich besser ist als mit dem rein skalarrelativistischen Douglas-Kroll-Hamiltonoperator.

Man sieht, dass die Valence-Outer-Core-Korrelation einen deutlichen Einfluss auf die Bindungslänge hat – bis zu $0,028\text{\AA}$ beim Indiumcluster. Es wird deutlich, dass spätestens für dieses Homolog die Einbeziehung der *d*-Elektronen in die Korrelationsbeschreibung unabdingbar ist.

Kapitel 8

Vertikale Detachment-Energien

8.1 Motivation

Akkuraten berechneten vertikalen Detachmentenergien (VDEs) kommt in der Untersuchung der Trielidcluster eine wichtige Rolle zu; ohne sie können die Strukturen der Trielidcluster bislang nicht korrekt bestimmt werden (zu einer genauen Erläuterung siehe [2]). Die Zielsetzung dieses Abschnittes ist es daher, akkurate VDEs für eine Reihe an homologen Trielidclustern zu bestimmen.

Von theoretischer Seite ist dabei die Untersuchung des Einflusses der Core-Valenz-Korrelation interessant, die meines Wissens in allen bisherigen Berechnungen der VDEs vernachlässigt wurde. Aus zahlreichen Untersuchungen ist bekannt, dass die Core-Valenz-Korrelation durch ihren differentiellen Beitrag zu unterschiedlichen Zuständen oder bei unterschiedlichen Geometrien die VDEs deutlich beeinflussen können [65].

Da die experimentellen Spektren nicht schwingungsaufgelöst sind und sich zudem einige Banden stark überlagern, besteht eine recht große Unsicherheit in der Energie der jeweiligen vertikalen Übergänge. Eine akkurate quantenchemische Berechnung der VDEs kann daher bei der Zuordnung der Banden helfen und eventuell sogar genauere Ergebnisse liefern als die momentanen experimentellen Spektren. Einige der in dieser Arbeit untersuchten Cluster wurden experimentell bislang nicht charakterisiert, so dass eine theoretische Vorhersage als Orientierungshilfe für zukünftige Experimente fungieren kann.

8.2 Methode

An den CC-Geometrien der Monoanionen (im Fall des Indiumclusters wird die DFT-Geometrie verwendet) werden die Energien von Monoanion im Grundzustand 1A_1 und Neutalmolekül in den Zuständen X^2A_1 , A^2A_2 , B^2A_1 und C^2A_1 auf CCSD(T)-Niveau in der Untergruppe C_{2v} berechnet.¹ Dabei werden im Fall des Aluminiumclusters 16 Elektronen in die Korrelationsbeschreibung einbezogen. Dies entspricht Korrelation der s - und p -Valenzelektronen des Aluminiums und der $(1s, 2s)$ -Elektronen des Lithiums.

¹Im Fall des Aluminiumclusters wird noch der D^2B_1/B_2 -Zustand berechnet. Für die schwereren Homologe ist der Rechenaufwand dafür zu groß.

Bei den schwereren Homologen mit Gallium und Indium werden Berechnungen mit 54 korrelierten Elektronen durchgeführt. Dies entspricht Korrelation der Valenzschale ns , np und der $(n - 1)$ d -Elektronen. Beim Galliumhomologen wird zudem noch eine Berechnung mit 14 korrelierten Elektronen durchgeführt, um den Einfluss der d -Elektronen auf die VDEs abschätzen zu können. Noch tiefer liegende Schalen können aus technischen Gründen nicht in die Korrelationsbeschreibung einbezogen werden, die Berechnungen werden sonst zu aufwändig. Als Basissatz dient für Li, Al und Ga TZVPP+diff, für Indium kommt der SRacvdz-Basissatz von Dyall zum Einsatz. In allen Fällen wird mit dem Douglas-Kroll-Hamiltonoperator gerechnet. Verwendetes Programm ist MOLCAS.

Die angeregten Zustände werden berechnet, indem die jeweilige Referenzwellenfunktion durch Orbitalrotation erzeugt und dem CC-Unterprogramm übergeben wird. Dabei wird darauf geachtet, dass die \mathcal{T}_1 -Diagnose Werte annimmt, die für die Single-Referenz-Beschreibung der Systeme akzeptabel ist.

8.3 Ergebnisse und Diskussion

Die Tabellen 8.1–8.3 enthalten berechnete Energien und VDEs der einzelnen Cluster an den DFT- bzw. CC-Gleichgewichtsgeometrien. Zum Vergleich sind die VDEs noch einmal in 8.4 zusammengestellt.

Zustand	$E_{\text{CCSD(T)}}$ [a.u.]	VDE [eV]	VDE(Exp.) [eV]
X^1A_1	-975,539287		
X^2A_1	-975,457029	2,238	2,15(6)
A^2A_2	-975,456860	2,243	2,20(6)
B^2A_1	-975,441714	2,655	2,82(6)
C^2A_1	-975,428097	3,026	3,09(4)
D^2B_1/B_2	-975,376855	4,420	—

Tabelle 8.1: Energien und vertikale Detachmentenergien für LiAl_4^- auf CCSD(T)/TZVPP+diff-Niveau. Es werden 16 Elektronen korreliert. Die oberste Zeile gibt die Energie für das Monoanion an, der untere Block die Werte für das Neutrale Molekül. Experimentelle Werte sind [2] entnommen.

Zustand	$E_{\text{CCSD(T)}}^{14 \text{ El.}}$ [a.u.]	VDE ¹⁴ [eV]	$E_{\text{CCSD(T)}}^{54 \text{ El.}}$ [a.u.]	VDE ⁵⁴ [eV]
X^1A_1	-7757,934256		-7758,634256	
X^2A_1	-7757,857376	2,092	-7758,557340	2,093
A^2A_2	-7757,853077	2,209	-7758,553808	2,210
B^2A_1	-7757,832975	2,756	-7758,531946	2,784
C^2A_1	-7757,791007	3,898	-7758,488876	3,956

Tabelle 8.2: Energien und vertikale Detachmentenergien für LiGa_4^- auf CCSD(T)+DK/TZVPP+diff-Niveau. Die hochgestellte Zahl gibt die Anzahl an korrelierten Elektronen an. Als Geometrie wird die CC-Geometrie des Monoanions verwendet.

Zustand	$E_{\text{CCSD(T)}}$ [a.u.]	VDE [eV]
X^1A_1	-23505,455677	
X^2A_1	-23505,377732	2,121
A^2A_2	-23505,371705	2,285
B^2A_1	-23505,352411	2,810
C^2A_1	-23505,308790	3,997

Tabelle 8.3: Energien und vertikale Detachmentenergien für LiIn_4^- auf CCSD(T)+DK/SRacvdz-Niveau. Es werden 54 Elektronen korreliert und der skalarrelativistische Douglas-Kroll-Hamiltonoperator verwendet. Es wird die DFT-Geometrie des Monoanions verwendet.

System	Bande	VDE [eV]	VDE(Exp.) [eV]
LiAl ₄ ⁻	X	2,238	2,15(6)
	A	2,243	2,20(6)
	B	2,655	2,82(8)
	C	3,026	3,09(4)
	D	4,420	—
LiGa ₄ ⁻	X	2,093	—
	A	2,189	—
	B	2,784	—
	C	3,956	—
LiIn ₄ ⁻	X	2,121	—
	A	2,285	—
	B	2,810	—
	C	3,997	—

Tabelle 8.4: VDEs für die Lithiumcluster von Aluminium, Gallium und Indium im Vergleich. VDE(CC) ist für Al und Ga auf TZVPP+diff/CCSD(T)- und für In auf SRavdz/CCSD(T)-Niveau berechnet. VDE(Exp.) sind die experimentellen Werte [2]. Für alle Berechnungen wird der Douglas-Kroll-Hamiltonoperator verwendet. Berechnungen für Al- und Ga-Cluster an der CC-Geometrie, für den In-Cluster an der DFT-Geometrie.

Experimentelle und theoretische VDEs stimmen beim LiAl_4^- für die Banden X, A, B und D bis auf wenige meV überein. Der Unterschied ist für die C-Bande mit 17 meV leicht größer als für die anderen Banden, was auch bereits frühere Untersuchungen ergaben [2]. Dies könnte darauf hinweisen, dass die Linie für den vertikalen Übergang im Spektrum nicht ganz richtig zugewiesen wurde. Beim Vergleich zwischen Experiment und Theorie ist allerdings zu beachten, dass bei den theoretischen VDEs keine Schwingungskorrektur durchgeführt wurde und der Unterschied zwischen experimentellen und berechneten VDEs in einer Größenordnung liegt, die durch die Vernachlässigung der Schwingungsbeiträge verursacht werden könnte. Da eine akkurate Berechnung der Nullpunktsschwingungsenergie jedoch sehr aufwändig ist, wird diese in dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

Den Berechnungen zu Folge ist der 2A_1 -Zustand der Grundzustand im Aluminiumcluster. Dies deckt sich mit der bisherigen experimentellen Zuweisung [2], allerdings muss betont werden, dass der Energieunterschied zum nächst höheren 2A_2 -Zustand mit 5 meV noch innerhalb der Grenzen des intrinsischen Fehlers der Methoden liegt.

Beim Galliumcluster fällt auf, dass der Beitrag der d -Elektronen zu den VDEs für die höher angeregten Zustände mit bis zu 58 meV deutlich ist – wie erwartet dürfen die d -Elektronen bei der Berechnung akkurater VDEs nicht vernachlässigt werden.²

Überraschend ist der große Sprung in den Energien für die C-Übergänge vom Aluminium- zum Galliumcluster von ca. 1 eV , während die Energien der anderen Übergänge wesentlich weniger variieren. Betrachtet man die Energien der s - und p -Orbitale in Aluminium und Gallium, so findet man eine wesentlich stärkere Energieabsenkung für das s -Orbital beim Übergang zum Gallium. Eine mögliche Begründung dafür ist die höhere Kernladung im Gallium bei unvollständigem Screening durch die inneren Elektronen, welche das s -Orbital stärker „spürt“ als das p -Orbital. Während Übergänge X, A und B aus MOs erfolgen, die hauptsächlich aus p -Orbitalen aufgebaut sind, erfolgt der Übergang C aus einer Linearkombination von s -Orbitalen. Die starke energetische Anhebung des C-Übergang lässt sich damit qualitativ aus der Absenkung der s -Energie erklären.

²Für den Indiumcluster werden darum gleich alle d -Elektronen mitkorreliert.

Kapitel 9

Vierkomponentige relativistische Berechnungen

Physiker haben einen genetischen Defekt, der ihnen übergroßen Optimismus verleiht.

– Leon Lederman

9.1 Motivation

Zur Beschreibung der Trielidcluster mit den schweren Atomen Indium und Thallium ist die Berücksichtigung relativistischer Effekte unerlässlich. Beim Indium genügt größtenteils noch eine skalarrelativistische Beschreibung mittels Douglas-Kroll-Hamiltonoperator, zur Beschreibung des Thalliums ist jedoch eine zwei- oder vierkomponentige relativistische Beschreibung nötig, in der auch nicht-skalare Effekte berücksichtigt werden.

Eine derartige Untersuchung gerade des Thalliumclusters stellt sich aus verschiedenen Gründen als interessant heraus:

- Während sich die Eigenschaften der leichten Homologe meist durch Extrapolation bzw. Interpolation innerhalb einer Reihe von Homologen recht sicher vorhersagen lassen, gilt dies nicht mehr, sobald ab der 6. Periode relativistische Effekte dominieren. Im Thallium sind diese Effekte sehr ausgeprägt, wie man beispielsweise aus Untersuchungen des atomaren Ionisierungspotentials (IP) und der Elektronenaffinität, aber auch der Bindungsstärken von TlH oder Tl_2 weiß [37]. Es ist daher interessant zu untersuchen, welche Unterschiede sich konkret im Vergleich der leichten und schweren Trielidcluster ergeben.
- Bei den Lithium-Trielid-Clustern handelt es sich, gemessen an den bislang vierkomponentig relativistisch behandelten Molekülen, um die bislang größten untersuchten Systeme. Aus technischer Sicht ist es daher interessant zu lernen, wo momentan die technischen Grenzen unserer relativistischen Programme liegen, und an welchen Stellen Verbesserungen nötig sind, um größere Systeme behandeln zu können. Wie L. Visscher formulierte, besteht das ultimative Ziel in der Behandlung „mittelgroßer“

Moleküle, d.h. solche mit einigen schweren Kernen, mit vierkomponentigen Methoden [13]. Prinzipiell sollte der Rechenaufwand für die Korrelationsbeschreibung vergleichbar dem für zweikomponentige Methoden sein.

Die Ursachen und Auswirkungen der relativistischen Effekte im Thallium seien kurz erläutert.

(1.) Es kommt zur relativistischen Energieabsenkung der s - und p -Orbitale, so dass die $6s^2$ -Schale im Thallium nahezu inert ist („inert pair effect effect“). Dies bedingt, dass Thallium im Gegensatz zu seinen Homologen Bor – Indium hauptsächlich mono- und nicht trivalent ist.

(2.) Die stärkere Abschirmung des Kernpotentials durch die kontrahierten s - und p -Orbitale führt zu einer Energieanhebung der d - und f -Schalen. Für die Korrelationsbeschreibung hat dies zur Folge, dass der Korrelationsbeitrag der d -Elektronen im Thallium noch wichtiger wird als bei den leichten Elementen.

(3.) Die Stärke der Spin-Bahn-Aufspaltung erreicht die Größe von Bindungsstärken, beispielsweise beträgt die Aufspaltung im Thalliumhydrid ca. 1 eV bei einer Bindungsstärke von ca. 2 eV [37]. Der signifikante Einfluss der Spin-Bahn-Aufspaltung auf das Bindungsverhalten kann folgendermaßen erklärt werden: Das p -Orbital wird unter Spin-Bahn-Kopplung in einen $p_{1/2}$ ($J = \frac{1}{2}$)- und einen $p_{3/2}$ ($J = \frac{3}{2}$)-Spinor aufgespalten. Die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit ähnelt beim $p_{1/2}$ -Spinor eher der des $s_{1/2}$, während der $p_{3/2}$ -Spinor räumlich expandiert ist. Bindungen über den $p_{1/2}$ -Spinor sind wesentlich schwächer als über ein nicht aufgespaltenes p_z -Orbital. Eine einfache Erklärung für die schwächere Bindung ist aus der Winkelverteilung für den $p_{1/2}$ -Spinor abzuleiten. Betrachtet man beispielsweise den $M_J = +\frac{1}{2}$ -Fall, dann sieht man, dass dieser Spinor durch Clebsch-Gordan-Kopplung

$$|jm_j\rangle = \sum_{m_l, m_s} |m_l m_s\rangle \langle m_l m_s | jm_j\rangle \quad (9.1)$$

von $L = 1$, $S = \frac{1}{2}$ konstruiert werden kann, wobei sich $J = \frac{3}{2}$, $M_J = \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$ aus der positiven Linearkombination der M_L, M_S ergibt. Die mittlere Komponente mit $J = \frac{1}{2}$, $M_J = \pm\frac{1}{2}$ ergibt sich aus Kombination von $M_S = \pm\frac{1}{2}$ und den sphärischen Kugelflächenfunktionen für $L = 1$:

$$\chi_{j=\frac{1}{2}, m_j=\frac{1}{2}}^{p_{1/2}} = \begin{pmatrix} g(r) \cos \theta \\ g(r) \sin \theta e^{i\phi} \\ f(r) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (9.2)$$

Die erste Komponente transformiert sich dann wie ein σ -Orbital sphärosymmetrisch um die z -Achse, während die zweite Komponente π -Charakter hat. Eine Bindung über den $p_{1/2}$ -Spinor hat demnach im Vergleich zur Bindung über ein p_z -Orbital einen gewissen antibindenden Charakter — die Bindung ist schwächer. Mit diesem einfachen Argument kann die schwächere Bindung bei kürzerer Bindungslänge des Tl_2 und TlH im Vergleich zu den leichten Homologen qualitativ erklärt werden. Es gilt allerdings auch nur, wenn der Bindungspartner des Tl lediglich σ -Bindungen eingehen kann.

Ein weiterer Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung ist die Kopplung verschiedener L , S -Zustände; in linearen Molekülen kommt es beispielsweise zur Kopplung von ${}^2\Sigma^+$ - und ${}^2\Pi_{1/2}$ -Zuständen. Welche Kopplungen in einem C_{4v}^2 -symmetrischen System symmetrieeerlaubt sind, wird später in diesem Kapitel diskutiert.

Als zusätzlichen nichtrelativistischen Effekt muss man bei schweren Elementen die Lanthanidenkontraktion berücksichtigen, die darauf zurückgeführt werden kann, dass die $4f$ -Elektronen das Kernpotential nicht vollständig abschirmen vermögen und es daher zu einer Kontraktion und Energieabsenkung der s -, p - und d -Funktionen kommt. Dieser Effekt wirkt also dem vorangehend genannten relativistischen Effekt (2.) entgegen, Effekt (1.) wird verstärkt. In den Elementen der 6. Periode überwiegen die relativistischen Effekte.

Für das LiTl_4^- erwartet man daher deutlich andere Eigenschaften als für die Reihe $\text{Li (Al, Ga, In)}_4^-$: (1.) Prinzipiell besteht die Frage, ob das Thalliumhomolog auf Grund der starken energetischen Absenkung des $6s_{1/2}$ -Niveaus und der deswegen bevorzugten Monovalenz überhaupt existiert. (2.) Die VDEs sollten sich signifikant von denen der leichten Homologe unterscheiden, da sich durch die Kontraktion der s - und p -AOs Änderungen in den MO-Energien ergeben. Die Anhebung der d -Energien sollte dazu führen, dass die d -Orbitale stärker mit den Valenzorbitalen wechselwirken als bei den leichten Homologen.

Damit ist die Zielsetzung für dieses Kapitel: Die VDEs der schweren Cluster sollen auf vierkomponentigem relativistischem CCSD(T)-Niveau bestimmt und vor allem ein Vergleich zwischen schweren und leichten Homologen angestellt werden.

9.2 Berechnungen

Dirac-Hartree-Fock-Berechnungen

Zunächst werden molekulare Dirac-Fock-Berechnungen angesetzt. Für die Aluminium- bis Galliumcluster werden die nichtrelativistischen (bzw. skalarrelativistischen) CC-Geometrien verwendet. Für die Indium- und Thalliumcluster wird von der RECP/DFT-Geometrie ausgegangen.

In der relativistischen Theorie haben die Cluster C_{4v}^2 -Symmetrie, was im Programm durch die Untergruppe C_{2v}^2 beschrieben wird. Wie der Charaktertafel Tab. 9.1 zu entnehmen ist, gibt es in dieser Gruppe nur eine fermionische irreduzible Darstellung, nämlich $E_{1/2}$. Sämtliche Spinoren transformieren sich deshalb nach dieser Darstellung, und so ergibt sich als Besetzung der Molekülspinoren einfach die halbe Anzahl an Elektronen. Für die Neutrale Moleküle wird eine offene Schale erzeugt, in der ein Elektron auf zwei Spinoren (ein Kramerspaar) der Irrep $E_{1/2}$ verteilt ist.

Zum Einsatz kommen für Lithium der unkontrahierte TZVPP+diff-Basissatz und für die anderen Elemente die unkontrahierten acvdz-Basissätze von Dyall, wobei die jeweiligen Basissätze für die kleine Komponente aus der exakten kinetischen Balancebedingung erhalten werden. Um den hohen Rechenaufwand zu minimieren, werden die Zweielektronenintegrale $\mathbf{I}^{SS,SS}$ der kleinen Komponente nach der Simple Coulombic Correction (SCC) als klassische elektrostatische

C_{2v}^2	E	\overline{C}_2	$\overline{\sigma}_{yz}$	$\overline{\sigma}_{xz}$	\overline{E}
		C_2	σ_{yz}	σ_{xz}	
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1	1
B_1	1	-1	-1	1	1
B_2	1	-1	1	-1	1
$E_{1/2}$	2	0	0	0	-2

Tabelle 9.1: Charaktertafel der C_{2v}^2 -Doppelgruppe.

C_{4v}^2	E	\overline{E}	$2C_4$	$2\overline{C}_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
					\overline{C}_2	$2\overline{\sigma}_v$	$2\overline{\sigma}_d$
A_1	1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1	1	-1	-1
B_1	1	1	-1	-1	1	1	-1
B_2	1	1	-1	-1	1	-1	1
E	2	2	0	0	-2	0	0
$E_{1/2}$	2	-2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	0
$E_{3/2}$	2	-1	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0

Tabelle 9.2: Charaktertafel der C_{4v}^2 -Doppelgruppe

Wechselwirkung approximiert. Eine vollständige Vernachlässigung dieser Integrale wäre vor allem beim Thalliumhomologen nicht gerechtfertigt.

Tabellen 9.3 und 9.4 geben die DHF-Energien und die Energien der Valenzspinoren wieder. Bei den Valenzspinoren fällt auf, dass sich innerhalb der Reihe Ga – Tl einige Trends zeigen: Die Energie des obersten Valenzspinors sinkt in der angegebenen Reihenfolge.¹ Von Ga zum In steigt die Energie der vier untersten Spinoren, beim Tl sinkt sie wieder stark; dies kann auf die starke relativistische Absenkung der $6s$ -Niveaus zurückgeführt werden.

System	Basissatz	E [a.u.]
LiAl ₄ ⁻	RUacvdz	-976.895629
LiGa ₄ ⁻	RUacvdz	-7777.564135
LiIn ₄ ⁻	RUacvdz	-23529.693948
LiTl ₄ ⁻	RUacvdz	-81117,770215

Tabelle 9.3: DHF-Energien der Trielidcluster.

Spinor	Al	Ga	In	Tl
7	-0.071942	-0.009606	-0.024346	-0.054320
6	-0.080280	-0.098299	-0.070216	-0.058228
5	-0.092683	-0.101948	-0.093978	-0.078727
4	-0.101536	-0.168791	-0.150621	-0.216741
3	-0.272426	-0.333340	-0.280642	-0.320746
2	-0.272486	-0.338724	-0.289814	-0.322866
1	-0.430253	-0.487231	-0.400601	-0.426462

Tabelle 9.4: Energien der Valenzspinoren in Ga- bis Tl-Clustern auf DHF/RUacvdz-Niveau.

Auch fällt auf, dass es zu einer deutlichen Aufspaltung der nichtrelativistischen e -MOs kommt – diese entsprechen in der relativistischen Beschreibung den Spinoren 2 und 3. Die Aufspaltung scheint oberflächlich gesehen im Ga und In stärker zu sein als im Tl: 147 meV bzw. 250 meV gegenüber 58 meV . Dabei muss aber berücksichtigt werden, dass die Spinoren 2 und 3 nicht exakt dem e -MO entsprechen; vielmehr ergeben sich diese Spinoren durch Mischung mehrerer MOs unterschiedlicher Punktgruppensymmetrie. Vor allem der Spinor 4 hat deutlichen Anteil vom vormaligen e -Orbital. Außerdem sinkt insgesamt die Energie der vier untersten Spinoren im Tl dramatisch im Vergleich zum In, so dass sich die Aufspaltungen nicht direkt vergleichen lassen.

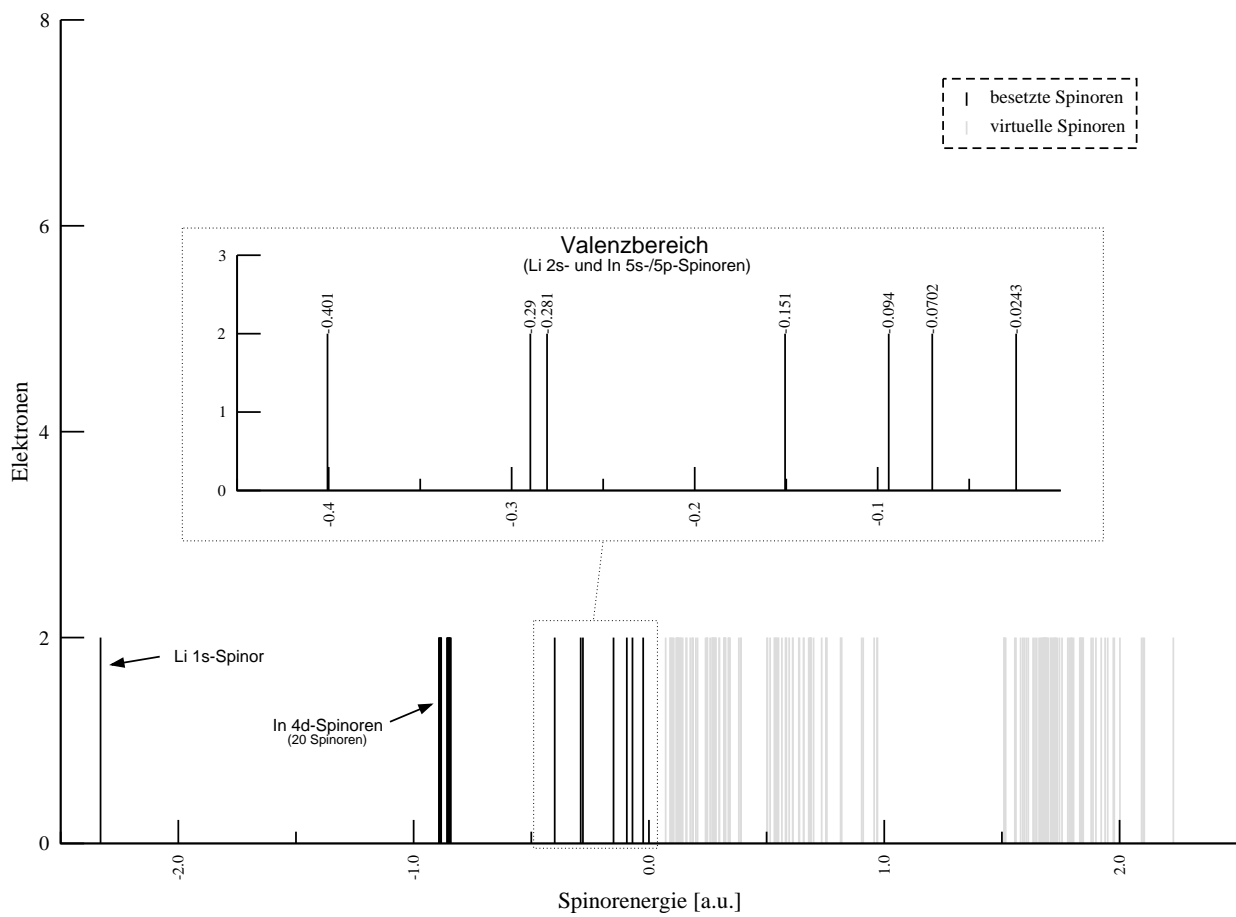
Die Abbildungen 9.1 und 9.2 zeigen zur Illustration die Spinorenergien für die beiden schwersten Cluster im Valenzbereich, im Outer Core und für den

¹Im folgenden werde ich kurz vom „Tl“ statt „Tl-Cluster“ schreiben. Andere Cluster analog.

virtuellen Raum unterhalb von $2,5 a.u.$. Betrachtet man die Energien der virtuellen Spinoren, so ergibt sich – genau wie im Fall der besetzten Spinoren – eine Schalenstruktur.

Die d -Spinoren rücken in der Reihe Ga – Tl immer näher an den Valenzbereich, was auf den vorangehend beschriebenen Effekt (2.) zurückzuführen ist. Korrelation der d -Elektronen wird innerhalb dieser Reihe immer wichtiger.

Die starken Unterschiede in den Energien der DHF-Spinoren in der Reihe vom Ga zum Tl lassen bereits vermuten, dass sich das Photoelektronenspektrum des Thalliumcluster deutlich von denen seiner leichten Homologen unterscheiden sollte.

Spektrum des Dirac-Fock-Operators im LiIn_4^- Abbildung 9.1: Spektrum des Dirac-Fock-Operators für LiIn_4^-

Spektrum des Dirac-Fock-Operators im LiTi_4^-

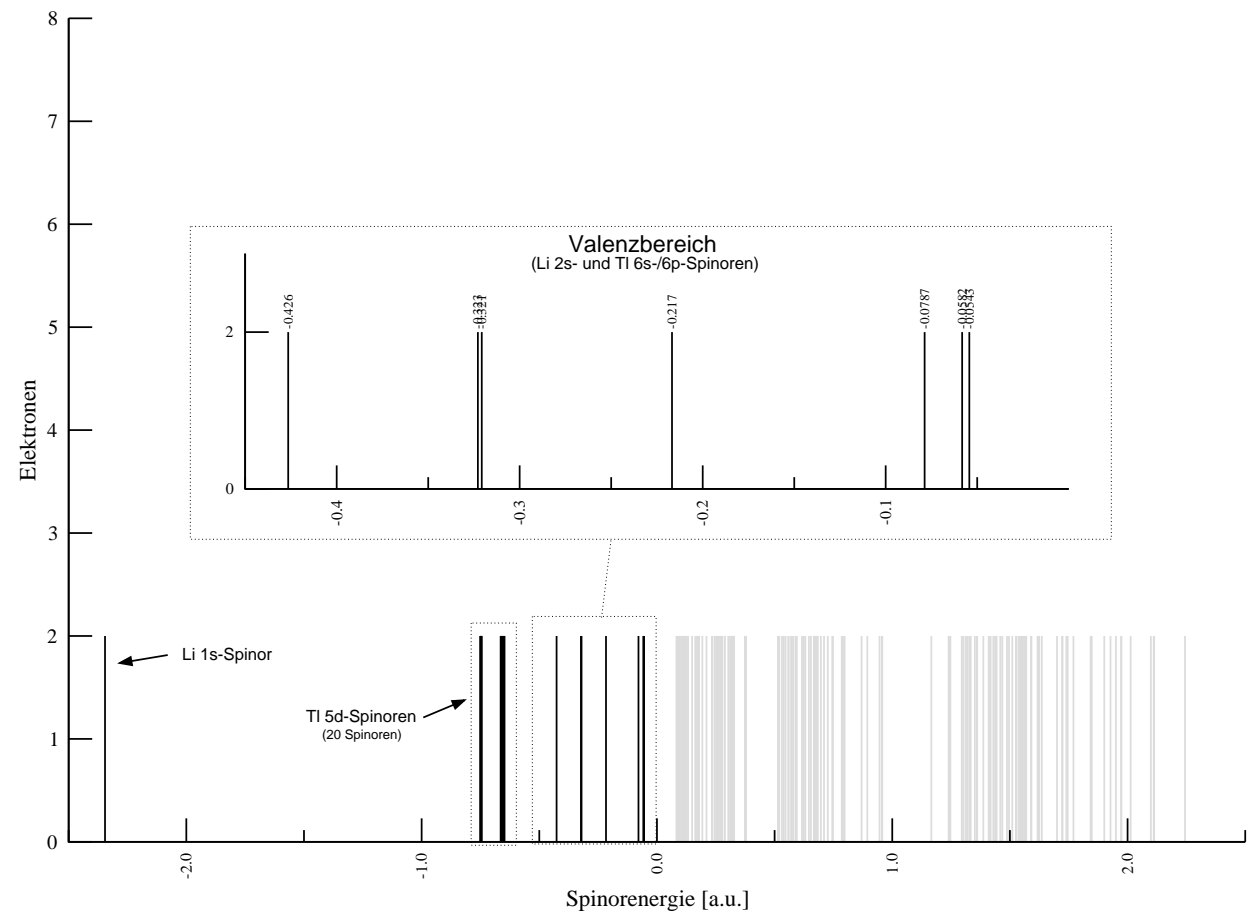


Abbildung 9.2: Spektrum des Dirac-Fock-Operators für LiTi_4^-

Transformation von atomaren Spinoren auf Molekülspinoren

Für die Durchführung der korrelierten Berechnungen müssen die atomaren Spinoren in Molekülspinoren transformiert werden, wobei auch die Integrale in die Basis der Molekülspinoren transformiert werden.²

Zur Verringerung des Rechenaufwands wird ausgenutzt, dass der virtuelle Raum bei der Verwendung unkontrahierter Basisfunktionen restringiert werden kann. Numerische Tests ergeben [96], dass eine Restriktion des virtuellen Raums auf Spinoren mit Energie $\leq 10 a.u.$ keinen signifikanten Einfluss auf die Korrelationsenergie haben, sofern keine energetisch tief liegenden Core-Orbitale mitkorreliert werden. Da in dieser Untersuchung lediglich die ns -, np - und $(n-1)d$ -Schalen korreliert werden, werden nur die virtuellen Orbitale bis $10 a.u.$ in die Molekülspinorbasis transformiert.

Im Fall des LiAl_4^- werden dazu die Spinoren 1...20 eingefroren und nur die Spinoren 21...162 transformiert. Dies entspricht Einfrieren der $1s \dots 2p$ -Schalen und Korrelation der $3s$, $3p$ -Valenzschale im Aluminium und Korrelation der $1s$, $2s$ -Schale im Lithium. Energetisch betrachtet entspricht dies der Transformation aller Spinoren mit $-1 a.u. \leq \epsilon \leq 10 a.u.$ Diese Einteilung ist gerechtfertigt, denn die Energiedifferenz aller Spinoren unterhalb des Li_{2s} -Spinors zu den virtuellen Spinoren ist recht groß und ihr Beitrag zur Korrelation damit eher gering; zwischen den virtuellen Spinoren bei $10 a.u.$ und den höher liegenden Spinoren gibt es eine Lücke von mehreren $a.u.$, so dass auch hier kein großer Effekt durch die Restriktion des virtuellen Raums erwartet werden sollte. Es werden nur die LL - und die LS -Integrale transformiert.

Der überwiegende Teil des Rechenaufwands der DHF-Berechnung wird durch die enorme Größe des Basissatzes bestimmt – im Aluminiumcluster sind es beispielsweise bereits 808 primitive Basisfunktionen (L: 232L, S: 576) bzw. 448 nach Symmetrieadaption (L: 224, S: 224).

In der Transformation von atomaren auf Molekülspinoren zeigt sich, dass die Anzahl an Zweielektronenintegralen durch die unkontrahierte Basis extrem groß

²In der nichtrelativistischen Beschreibung stellt dieser Schritt kein Problem dar, so dass nicht weiter darauf eingegangen wurde. In der relativistischen Beschreibung ist die Transformation der Zweielektronenintegrale wegen der enormen Speicheranforderungen allerdings problematisch. Darum hier eine kurze Erläuterung.

Es sind die Zweielektronenintegrale in der Basis der Molekülspinoren zu berechnen:

$$\langle mn | rs \rangle = \sum_{\mu, \nu} \sum_{\rho, \sigma} c_{\mu m}^* c_{\nu n}^* c_{\rho r} c_{\sigma s} \langle \mu \nu | \rho \sigma \rangle. \quad (9.3)$$

Man beachte, dass die Anzahl an Integralklassen im relativistischen Fall 10, nichtrelativistisch hingegen eins ist. Ausnutzung der Kramerssymmetrie führt zur Reduktion der Anzahl auf 6 [95].

Durch die enorme Anzahl an Basisfunktionen (unkontrahierte Basis!) ist der Speicherbedarf bei der Transformation sehr groß. Zur Reduktion der Speicheranforderungen wird die Transformation in zwei Schritte unterteilt. Zunächst werden alle sogenannten halbtransformierten Integrale berechnet, das heißt die Integrale, die sich durch Festhalten zweier Indices μ, ν ergeben (sog. Distributionen):

$$\sum_{\rho, \sigma} \langle \mu \nu | \rho \sigma \rangle \equiv \langle \mu \nu | ** \rangle \quad (9.4)$$

Die halbtransformierten Integrale werden in sog. Batches auf die Festplatte geschrieben und anschließend zu den voll transformierten Integralen zusammengefügt.

ist. Wie in der Fußnote erläutert, wird die Transformation der Zweielektronenintegrale in Halbtransformationen zerlegt und die direkte Berechnung der Integrale in Batches unterteilt. So lässt sich der Bedarf an Hauptspeicher während der Transformation drastisch reduzieren. Untersucht man jedoch den tatsächlich benötigten Hauptspeicher (Tab. 9.5), fällt auf, dass dieser viel zu groß für eine Halbtransformation ist: Es scheint, als würde einmal für die Integrale allozierter Speicher nach dem Schreiben auf die Festplatte nicht wieder freigegeben, so dass der speichersparende Effekt der Halbtransformation aufgehoben wird. Es scheint, dass das zentrale Speicherverwaltungsmodul von DIRAC umgeschrieben werden muss, um diesen Fehler zu beheben.

Basis	Basisfkt.			aktiver Raum	RAM [GB]	
	L+S	L	S		maximal	real
RUacvdz	808	232	576	142	12,3	9,61
TZVPP+diff	1204	356	848	211	60,1	—

Tabelle 9.5: Speicherbedarf der vierkomponentigen Berechnungen (Integraltransformation) am Aluminiumcluster. Die maximale Speicheranforderung wird abgeschätzt, indem die Anzahl an Zweielektronenintegralen in der Basis der Atomspinoren berechnet wird. Wäre die Halbtransformation effizient implementiert, so dürfte nur ein Bruchteil dieses maximalen Speicherbedarfs benötigt werden (nämlich die Größe der Integral-Batches multipliziert mit der Anzahl an Distributionen). Wie sich zeigt, wird nahezu der maximale Speicherbedarf erreicht – die Implementierung der Halbtransformation scheint nicht effizient zu sein. Der Unterschied zwischen maximalem und tatsächlich benötigten Speicher ergibt sich aus der Tatsache, dass ein Integralscreening durchgeführt wird.

Aus dem geschilderten Problem in der Speicherallozierung ergibt sich, dass die ursprünglich geplanten Berechnungen an den schweren Clustern zum jetzigen Zeitpunkt nicht durchgeführt werden können.

Relativistisches CCSD(T)

Auf Grund der vorangehend beschriebenen Probleme bei der Transformation von Atom- auf Molekülspinoren kann nur der Aluminiumcluster untersucht werden. Es werden 16 Elektronen, d.h. je 8 Kramerspaare der Irrep $E_{1/2}$ korreliert. Die Anregungsenergien werden über Linear-Response-Coupled-Cluster berechnet. Tab. 9.6 zeigt die nichtrelativistisch und relativistisch berechneten VDEs für dieses System. Es zeigt sich, dass nichtrelativistisch und relativistisch berechnete Werte im Rahmen der Genauigkeit übereinstimmen. Dies bestätigt die Erfahrung, dass eine Restriktion des virtuellen Raums für unkontrahierte Basen meist nur zu kleinen Fehlern führt. Für den nichtrelativistischen 2E -Zustand ergibt sich durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung eine Aufspaltung von 3 meV .

Zustand	E [a.u.]	VDE [eV]	VDE (nichtrel.) [eV]
$1A_1$	-977.304759		
$1E_{1/2}$	-977.227832	2,093	2,092
$2E_{1/2}$	-977,147682	2,181	2,181
$3E_{1/2}$	-977,129307	2,681	2,680
$4E_{1/2}$	-977,115930	3,045	3,044
$5E_{1/2}$	-977,065657	4,413	4,415
$1E_{3/2}$	-977,065547	4,416	4,415

Tabelle 9.6: Vergleich nichtrelativistisch und vierkomponentig relativistisch berechneter VDEs. Rechenniveau ist CCSD(T)/(RU)acvdz.

9.3 Diskussion und Zusammenfassung

Nichtrelativistisch und relativistisch berechnete VDEs stimmen für das LiAl_4^- erwartungsgemäß überein, da sowohl skalarrelativistische als auch höhere Effekte für ein leichtes Atom wie Al sehr gering sind. Das Ergebnis zeigt auch, dass die verwendeten Näherungen (Restriktion des virtuellen Raums, Linear-Response-Anregungsenergien) zuverlässig sind. Welche Auswirkungen die weiteren Näherungen in der Beschreibung der relativistischen Effekte (Simple Coulombic Correction für die kleine Komponente, Vernachlässigung der $\mathbf{I}^{SS,SS}$ -Beiträge bei der Vierindextransformation) haben, wird sich erst in den zukünftigen Berechnungen an den schweren Homologen zeigen. Dass die Restriktion des virtuellen Raums kaum Auswirkungen auf das Ergebnis hat, ist eine für die praktische Anwendung extrem wichtige Erkenntnis – die Korrelationsbeschreibung sollte nach Behebung des angeführten Problems bei der Transformation auf vierkomponentigem Niveau mit vertretbarem Mehraufwand im Vergleich zur zweikomponentigen Methode durchführbar sein. Problematisch ist, wie erwähnt, momentan die Vierindextransformation und zudem die *in-core*-Sortierung der Integrale für den Coupled-Cluster-Lauf.

Zuletzt soll diskutiert werden, welche relativistischen Effekte für die schweren Homologe LiIn_4^- und LiTl_4^- zu erwarten sind. Um bestimmen zu können, in welche Zustände die nichtrelativistischen Energieniveaus im Monoanion und Neutalmolekül durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespalten werden, bestimme ich zunächst, nach welchen irreduziblen Darstellungen der Doppelgruppe C_{2v}^2 (C_{4v}^2) sich die nichtrelativistischen Zustände transformieren.

Dazu werden zunächst die Spinkorrelationstabellen für beide Doppelgruppen konstruiert, Tab. 9.7.

Die irreduziblen Darstellungen, nach denen sich die nichtrelativistischen Zustände unter Spin-Bahn-Wechselwirkung transformieren, erhält man dann durch das direkte Produkt der Darstellungen von Spin- und Raumanteil, Tab. 9.8. Es zeigt sich, dass in C_{2v}^2 keiner der hier primär interessierenden Singulett-

D^S	C_{2v}^2	C_{4v}^2
D^0	A_1	A_1
$D^{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$
D^1	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_2 \oplus E$
$D^{3/2}$	$2E_{1/2}$	$E_{1/2} \oplus E_{3/2}$
D^2	$2A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2 \oplus E$
$D^{5/2}$	$3E_{1/2}$	$E_{1/2} \oplus 2E_{3/2}$
\vdots	\vdots	\vdots

Tabelle 9.7: Spinkorrelationstabelle für C_{2v}^2 und C_{4v}^2 .

bzw. Dublettzustände 1A_1 (Grundzustand des Anions) bzw. $^2A_1, ^2A_2, ^2B_1, ^2B_2$ (unterste Zustände des Neutramoleküls) aufgespalten wird. In C_{2v}^2 liefert die Linear-Response-Berechnung der Anregungsenergien also sämtliche interessierenden Dublett-Zustände der Symmetrie $E_{1/2}$. Diese Feststellung ist wichtig, da man sonst zur Berechnung der Anregungsenergien im Neutramolekül anders vorgehen müsste. Betrachtet man die volle C_{4v}^2 -Symmetrie des Moleküls, zeigt sich, dass der nichtrelativistische 2E -Zustand durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung in die beiden relativistischen Zustände $E_{1/2}$ und $E_{3/2}$ aufgespalten wird. In der Beschreibung des Moleküls in C_{2v}^2 -Symmetrie ist die Entartung bereits aufgehoben.

Des Weiteren erwartet man eine Änderung aller Energieniveaus im Vergleich zur nichtrelativistischen Beschreibung, da der Spin-Bahn-Operator mehrere nichtrelativistische Zustände zu den relativistischen Zuständen koppelt. Dies sieht man daran, dass sich mehrere nichtrelativistische Zustände nach den selben Doppelgruppen-Irreps transformieren. Beispielsweise transformieren sich sowohl die nichtrelativistischen Zustandsfunktionen $^1A_1, ^3A_2, ^3E$ als auch höhere Multipletts gemäß der Doppelgruppen-Irrep A_1 (Tab. 9.8). Der relativistische Zustand A_1 kann darum durch Kopplung der genannten nichtrelativistischen Zustände beschrieben werden. Tabelle 9.9 zeigt, welche nichtrelativistischen Zustände in den relativistischen Zustandsfunktionen gekoppelt sind. Dabei sind die nichtrelativistischen Zustände nach der Stärke ihrer Kopplung zum relativistischen Zustand von oben nach unten geordnet. Ihre Reihenfolge lässt sich anschaulich erklären, indem man die Wirkung des Spin-Bahn-Operators H_{SO} störungstheoretisch betrachtet: Drückt man H_{SO} mit Hilfe der Leiteroperatoren für L und S aus, sieht man, dass ein Matrixelement über H_{SO} nur zwischen denjenigen Zustandsfunktionen ungleich Null sein kann, wenn diese sich maximal um 1 in L bzw. S unterscheiden. Je höher der Unterschied in der Spinmultiplizität, desto höher ist also die Ordnung des ersten nichtverschwindenden Störterms.

Man sieht, dass recht viele Kopplungen symmetrieeerlaubt sind; da sich viele der interessierenden Zustände energetisch ähnlich sind (im Neutramolekül liegen die meisten der untersten Zustände weniger als $0,5 eV$ von einander entfernt), könnte bei hinreichender Größe der Spin-Bahn-Matrixelemente die Kopp-

Nichtrel. Zustand	C_{2v}^2	C_{4v}^2
1A_1	A_1	A_1
1A_2	A_2	A_2
1B_1	B_1	B_1
1B_2	B_2	B_2
1E	—	E
2A_1	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$
2A_2	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$
2B_1	$E_{1/2}$	$E_{3/2}$
2B_2	$E_{1/2}$	$E_{3/2}$
2E	—	$E_{1/2} \oplus E_{3/2}$
3A_1	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_2 \oplus E$
3A_2	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_1 \oplus E$
3B_1	$A_1 \oplus A_2 \oplus B_2$	$B_2 \oplus E$
3B_2	$A_1 \oplus A_2 \oplus B_1$	$B_1 \oplus E$
3E	—	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2 \oplus E$
4A_1	$2E_{1/2}$	$E_{1/2} \oplus E_{3/2}$
4A_2	$2E_{1/2}$	$E_{1/2} \oplus E_{3/2}$
4B_1	$2E_{1/2}$	$E_{1/2} \oplus E_{3/2}$
4B_2	$2E_{1/2}$	$E_{1/2} \oplus E_{3/2}$
4E	—	$2E_{1/2} \oplus 2E_{3/2}$
5A_1	$2A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2 \oplus E$
5A_2	$A_1 \oplus 2A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2 \oplus E$
5B_1	$A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus B_2$	$A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus E$
5B_2	$A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus 2B_2$	$A_1 \oplus A_2 \oplus B_2 \oplus E$
5E	—	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2 \oplus 3E$
6A_1	$3E_{1/2}$	$E_{1/2} \oplus 2E_{3/2}$
6A_2	$3E_{1/2}$	$E_{1/2} \oplus 2E_{3/2}$
6B_1	$3E_{1/2}$	$E_{1/2} \oplus 2E_{3/2}$
6B_2	$3E_{1/2}$	$E_{1/2} \oplus 2E_{3/2}$
6E	—	$3E_{1/2} \oplus 3E_{3/2}$
\vdots	\vdots	\vdots

Tabelle 9.8: Transformation der nichtrelativistischen Zustände nach den irreduziblen Darstellungen der Doppelgruppen C_{2v}^2 und C_{4v}^2 .

lung stark werden. Die Aufspaltung zwischen $E_{1/2}$ - und $E_{3/2}$ -Spinoren in der Reihe vom Gallium- zum Thalliumcluster weist bereits darauf hin, dass die zu erwartenden Effekte durchaus deutlich sein sollten.

nichtrel. Zustand	rel. Zustand	C_{2v}^2	C_{4v}^2
1A_1	A_1	1A_1 ${}^3A_2, {}^3B_1, {}^3B_2$ ${}^5A_1, {}^5A_2, {}^5B_1, {}^5B_2$ \vdots	1A_1 ${}^3A_2, {}^3E$ ${}^5A_1, {}^5B_1, {}^5B_2, {}^5E$ \vdots
${}^2A_1, {}^2A_2, {}^2E$	$E_{1/2}$	${}^2A_1, {}^2A_2, {}^2B_1, {}^2B_2$ ${}^4A_1, {}^4A_2, {}^4B_1, {}^4B_2$ ${}^6A_1, {}^6A_2, {}^6B_1, {}^6B_2$ \vdots	${}^2A_1, {}^2A_2, {}^2E$ ${}^4A_1, {}^4A_2, {}^4B_1, {}^4B_2, {}^4E$ ${}^6A_1, {}^6A_2, {}^6B_1, {}^6B_2, {}^6E$ \vdots
${}^2B_1, {}^2B_2, {}^2E$	$E_{3/2}$	—	${}^2B_1, {}^2B_2, {}^2E$ ${}^4A_1, {}^4A_2, {}^4B_1, {}^4B_2, {}^4E$ ${}^6A_1, {}^6A_2, {}^6B_1, {}^6B_2, {}^6E$ \vdots

Tabelle 9.9: Kopplung nichtrelativistischer Zustände zu den relativistischen Zuständen. Der Zustand 1A_1 geht bei relativistischer Beschreibung in A_1 über. Die Dublett-Zustände ${}^2A_1, {}^2A_2$ bzw. ${}^2B_1, {}^2B_2$ gehen in $E_{1/2}$ bzw. $E_{3/2}$ über, während 2E zu $E_{1/2} \oplus E_{3/2}$ wird. Die Beiträge der nichtrelativistischen Zustände zum relativistischen Zustand sind ihrer Stärke nach von oben nach unten geordnet.

Kapitel 10

Zusammenfassung

Stabilität der isolierten dianionischen Trielidmoleküle. Beim isolierten Dianion Al_4^{2-} handelt es sich um eine thermodynamisch instabile Spezies. Meine Ergebnisse widersprechen der bislang von einigen Autoren vertretenen Auffassung, das Dianion könne als metastabiles Molekül sinnvoll mit quantenchemischen Bound-State-Programmen beschrieben werden. Vielmehr zeigt sich, dass es zu einer Mischung der gebundenen Wellenfunktion mit Kontinuumszuständen kommt, so dass sich keine sinnvollen Aussagen über die Eigenschaften der isolierten Dianionen aus Bound-State-Berechnungen ableiten lassen.

Programmentwicklung. Es wird ein Treiberprogramm zur Nachrelaxation von Geometrien auf hohem Recheniveau implementiert. Hauptziel bei der Entwicklung dieses Programms namens **GOPT** ist es, einen bereits bei niedriger Iterationszahl quadratisch konvergenten Optimierungsalgorithmus zu implementieren, der die Molekülsymmetrie bis zur Punktgruppe D_{4h} effizient ausnutzen kann. Dieses Programm wird zur Bestimmung akkurater Coupled-Cluster-Geometrien der Trielidcluster verwendet.

Geometrien und vertikale Elektronendetachmentenergien. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Geometrien der drei Cluster LiM_4^- , $\text{M}=\text{Al, Ga, In}$, und jeweils die untersten Elektronendetachmentenergien auf CCSD(T)-Niveau berechnet. Im Unterschied zu vorangehenden Untersuchungen anderer Autoren werden bei den schwereren Clustern die d -Elektronen mitkorreliert. Es zeigt sich, dass der Einfluss der d -Elektronen auf Bindungslängen und VDEs der schwereren Homologen mit bis zu $0,028 \text{ \AA}$ bzw. 58 meV deutlich ist und nicht vernachlässigt werden darf. Ein Vergleich der für den Aluminiumcluster berechneten vertikalen Detachmentenergien mit dem Experiment zeigt Übereinstimmung bis auf wenige meV .

Relativistische Effekte. Leider ist eine relativistische Berechnung der vertikalen Übergänge für die schweren Cluster noch nicht auf korreliertem Niveau gelungen, weil sich herausstellt, dass die Transformation von atomaren Spinoren auf Molekülspinoren im Programmpaket **DIRAC** hinsichtlich der Speicherorganisation noch ineffizient ist.

Auf Dirac-Hartree-Fock-Niveau zeigen sich aber bereits deutliche Unterschiede in den Spinorenergien des schweren Thalliumclusters im Vergleich zu seinen leichten Homologen. So sind die aus dem atomaren $6s$ -Niveau hervorgehenden Spinoren energetisch stark abgesenkt, und die Spin-Bahn-Aufspaltung des nichtrelativistischen e -MOs ist mit mehr als 200 meV im Indium- und mehr als 50 meV im Thalliumcluster groß. Für die Photoelektronenspektren der beiden schweren Cluster sind darum starke Unterschiede im Vergleich zu den leichten Homologen zu erwarten.

Literaturverzeichnis

- [1] E. D. Bergman and B. Pullman. *Aromaticity, Pseudoaromaticity, Antiaromaticity*. Israel Academy of Science and Humanities, 1971.
- [2] Xi Li, Aleksey E. Kuznetsov, Hai-Feng Zhang, Alexander I. Boldyrev, and Lai-Sheng Wang. Observation of all-metal aromatic molecules. *Science*, 291:859–861, 2001.
- [3] A. E. Kuznetsov, A. I. Boldyrev, X. Li, and L.-S. Wang. On the aromaticity of square planar Ga_4^{2-} and In_4^{2-} in gaseous $NaGa_4^-$ and $NaIn_4^-$ clusters. *J. Am. Chem. Soc.*, 123:8825–8831, 2001.
- [4] P.W. Fowler, R.W.A. Havenith, and E. Steiner. Ring current and electron delocalisation in an all-metal cluster, Al_4^{2-} . *Chem. Phys. Lett.*, 359:530–536, 2002.
- [5] P.W. Fowler, R.W.A. Havenith, and E. Steiner. Unconventional ring currents in an 'all-metal aromatic', Al_4^{2-} . *Chem. Phys. Lett.*, 342:85–90, 2001.
- [6] Jonas Jusélius, Michal Straka, and Dage Sundholm. Magnetic-shielding calculations on Al_4^{2-} and analogous. A new family of aromatic molecules? *J. Phys. Chem. A*, 105:9939–9944, 2001.
- [7] Chang-Guo Zhan, Fang Zheng, and David A. Dixon. Electron affinities of Al_n cluster and multiple-fold aromaticity of the square Al_4^{2-} structure. *J. Am. Chem. Soc.*, 124:14795–14803, 2002.
- [8] Alexander I. Boldyrev and Aleksey E. Kuznetsov. On the resonance energy in new all-metal aromatic molecules. *Inorg. Chem.*, 41:532–537, 2002.
- [9] Aleksey E. Kuznetsov and Alexander I. Boldyrev. Peculiar transformation of a nonaromatic $Al_4Cl_4(NH_3)_4$ into an aromatic $Na_2Al_4Cl_4(NH_3)_4$. *Inorg. Chem.*, 41:3596–3598, 2002.
- [10] Alexander I. Boldyrev and Lai-Sheng Wang. Beyond classical stoichiometry: Experiment and theory. *J. Phys. Chem. A*, 105:10759–10775, 2001.
- [11] John D. Corbett. Polyanionische Cluster und Netzwerke der frühen p-Metalle im Festkörper: Jenseits der Zintl-Grenze. *Angew. Chem.*, 112:682–704, 2000.

- [12] T. Saue, V. Bakken, T. Enevoldsen, T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, J. Laerdahl, K. Ruud, J. Thyssen, and L. Visscher. Dirac, a relativistic ab initio electronic structure program, release 3.2 (2000).
- [13] L. Visscher. The Dirac equation in quantum chemistry: Strategies to overcome the current computational problems. *J. Comput. Chem.*, 23:759–766, 2001.
- [14] Timo Fleig. Private Mitteilung.
- [15] Heinrich Mitter. *Quantentheorie*. B.I. Wissenschaftsverlag, 1993.
- [16] J.S. Bell. On the problem of hidden variables in quantum mechanics. *Rev. Mod. Phys.*, 38:1, 1966.
- [17] Roberto Giuntini. *Quantum logic and hidden variables*. B.I. Wissenschaftsverlag, 1991.
- [18] M. Born and J. R. Oppenheimer. *Ann. Phys.*, 84:475, 1927.
- [19] A. Schäfer, C. Huber, and R. Ahlrichs. Fully optimized contracted gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms *Li* to *Kr*. *J. Chem. Phys.*, 100:5829, 1994.
- [20] David A. Woon and Thom Dunning, Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations III. The atoms aluminum through argon. *J. Chem. Phys.*, 98(2):1358–1371, 1993.
- [21] Rick A. Kendall and Thom H. Dunning, Jr. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *J. Chem. Phys.*, 96(9):6796–6806, 1992.
- [22] V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, and L. A. Curtiss. 6-31G* basis set for third-row atoms. *J. Comput. Chem.*, 22(9):976–984, 2001.
- [23] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople. Self-consistent molecular-orbital methods. Basis set for correlated wave-functions. *J. Chem. Phys.*, 72(1):650–654, 1980.
- [24] Jr. Thom Dunning. A road map for the calculation of molecular binding energies. *J. Phys. Chem. A*, 104:9062–9080, 2000.
- [25] P. E. M. Siegbahn. The configuration interaction method. In B. O. Roos, editor, *Lecture Notes in Quantum Chemistry: European Summer School in Quantum Chemistry*, volume 58, pages 255–293. Springer-Verlag, New York, 1992.
- [26] C. David Sherrill and Henry F. Schaefer III. The configuration interaction method: Advances in highly correlated approaches. *Adv. Quant. Chem.*, 34:143–269, 1999.

- [27] R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff. Individualized configuration selection in CI calculations with subsequent energy extrapolation. *Theor. Chim. Acta*, 35:33, 1974.
- [28] Frank Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley and Sons, Chichester, England, 1999.
- [29] F. Coester and H. Kümmel. *Nucl. Phys.*, 17:477, 1960.
- [30] R. J. Bartlett. *J. Phys. Chem.*, 93:1697, 1989.
- [31] Peter R. Taylor. Coupled-cluster methods in quantum chemistry. In B. O. Roos, editor, *International Summer School of Quantum Chemistry*, pages 390–463. 1993.
- [32] Josef Paldus and Xiangzhu Li. A critical assessment of coupled cluster method in quantum chemistry. *Adv. Chem. Phys.*, 110:1–175, 1999.
- [33] Axel D. Becke. Exchange-correlation approximations in density-functional theory. In *Modern Electronic Structure Theory, Part II*, volume 2 of *Advanced Series in Physical Chemistry*, pages 1022–1046. World Scientific, Singapur, 1995.
- [34] J. J. Sakurai. *Advanced quantum mechanics*. Addison-Wesley, 1967.
- [35] P. A. M. Dirac. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 118:351, 1928.
- [36] P. A. M. Dirac. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 117:610, 1928.
- [37] Krishnan Balasubramanian. *Relativistic effects in chemistry*. John Wiley and Sons, Inc., 1997.
- [38] Shoon K. Kim. *Group Theoretical Methods and Applications to Molecules and Crystals*. Cambridge University Press, 1999.
- [39] Gerhard Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure*, volume III. Krieger Publishing Company, 1991.
- [40] W. Kutzelnigg. *Phys. Scr.*, 36:416, 1987.
- [41] T. Saue and H. J. Aa. Jensen. Quaternion symmetry in relativistic molecular calculations: The Dirac-Hartree-Fock method. *J. Chem. Phys.*, 111(14):6211–6222, 1999.
- [42] G. Theodoor de Jong and Lucas Visscher. Using the locality of the small-component density in molecular Dirac-Hartree-Fock calculations. *Theor. Chem. Acc.*, 107:304–308, 2002.
- [43] Andreas Nicklass, Kirk A. Peterson, Andreas Berning, Hans-Joachim Werner, and Peter J. Knowles. Convergence of Breit-Pauli spin-orbit matrix elements with basis set size and configuration interaction space: The halogen atoms F, Cl, and Br. *J. Chem. Phys.*, 112(13):5624–5632, 2000.

- [44] P. K. Chattopadhyay. *Mathematical physics*. New age international publishers, 2001.
- [45] Lucas Visscher. Approximate molecular relativistic Dirac-Coulomb calculations using a simple Coulombic correction. *Theor. Chem. Acc.*, 98:68–70, 1997.
- [46] L. Visscher, K. Dyall, and T. J. Lee. Kramers-restricted closed-shell CCSD theory. *Int. J. Quantum Chem.*, 29:411–419, 1995.
- [47] Lucas Visscher, Timothy J. Lee, and Kenneth G. Dyall. Formulation and implementation of a relativistic unrestricted coupled-cluster method including noniterative connected triples. *J. Chem. Phys.*, 105(19):8769–8776, 1996.
- [48] Kurt Gottfried. *Quantum Mechanics*. W. A. Benjamin, Inc., 1966.
- [49] T. Sommerfeld, F. Tarantelli, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum. Ab initio calculation of energies and lifetimes of metastable dianions: The C_2^{2-} resonance. *J. Chem. Phys.*, 112(15):6635–6642, 2000.
- [50] Lai-Sheng Wang and Xue-Bin Wang. Probing free multiply charged anions using photodetachment photoelectron spectroscopy. *J. Phys. Chem. A*, 104:1978–1990, 2000.
- [51] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, and C. Kölmel. *Chem. Phys. Lett.*, 162:165, 1989.
- [52] David G. Wales and Harold A. Scheraga. Global optimization of clusters, crystals and biomolecules. *Science*, 285:1368–1372, 1999.
- [53] Yehuda Zeiri. Prediction of the lowest energy structure of clusters using a genetic algorithm. *Phys. Rev. E*, 51(4):2769–2772, 1995.
- [54] R. Ahlrichs et al. *TURBOMOLE. A program package for ab initio electronic structure calculations*. Universität Karlsruhe, 2000.
- [55] H. B. Shore, J. H. Rose, and E. Zaremba. *Phys. Rev. B*, 15:2858, 1977.
- [56] K. Schwarz. *J. Phys. B*, 11:1339, 1978.
- [57] K. Schwarz. *Chem. Phys. Lett.*, 57:605, 1978.
- [58] R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, P. Celani, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, P. J. Knowles, T. Korona, R. Lindh, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, F. R. Manby, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, G. Rauhut, M. Schütz, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, and H.-J. Werner. *MOLPRO, a package of ab initio programs designed by H.-J. Werner and P.J. Knowles, version 2002.1*.
- [59] C. Hampel, K. Peterson, and H.-J. Werner. *Chem. Phys. Lett.*, 190:1, 1992.

- [60] M. J. O. Deegan and P. J. Knowles. *Chem. Phys. Lett.*, 227:321, 1994.
- [61] Kerstin Andersson, Maria Barysz, Anders Bernhardsson, Margareta R.A. Blomberg, D. L. Cooper, Timo Fleig, Markus P. Fülcher, Coen de Graaf, Bernd A. Hess, Gunnar Karlström, Roland Lindh, Per-Åke Malmqvist, Pavel Neogradý, Jeppe Olsen, Björn O. Roos, Andrzej J. Sadlej, Martin Schütz, Bernd Schimmelpfennig, Luis Seijo, Luis Serrano-Andres, Per E.M. Siegbahn, Joanna Stålring, Thorstein Thorsteinsson, Valera Veryazov, and Per-Olof Widmark. Molcas version 5. Technical report, Lund University, Sweden, 2000.
- [62] P. Neogradý, M. Urban, and I. Hubac. *J. Chem. Phys.*, 97:5074, 1992.
- [63] P. Neogradý, M. Urban, and I. Hubac. *J. Chem. Phys.*, 100:3706, 1994.
- [64] *LUCITA is a direct CI program written by J. Olsen, MOLCAS interface by T. Fleig*, 1999.
- [65] Harry Partridge. Core-valence correlation effects. In *Encyclopedia of Computational Chemistry*, pages 581–591. John Wiley and Sons, 1998.
- [66] Kenneth G. Dyall. Relativistic and nonrelativistic finite nucleus optimized double zeta basis sets for the 4p, 5p and 6p elements. *Theor. Chem. Acc.*, 99:366–371, 1998.
- [67] Kenneth G. Dyall. Relativistic and nonrelativistic finite nucleus optimized double zeta basis sets for the 4p, 5p and 6p elements (Theor Chem Acc (1998) 99:366-371): addendum. *Theor. Chem. Acc.*, 108:365, 2002.
- [68] Kenneth G. Dyall. Relativistic and nonrelativistic finite nucleus optimized triple-zeta basis sets for the 4p, 5p and 6p elements. *Theor. Chem. Acc.*, 108:335–340, 2002.
- [69] Ephraim Eliav, Yasuyuki Ishikawa, Pekka Pyykkö, and Uzi Kaldor. Electron affinities of boron, aluminum, gallium, indium, and thallium. *Phys. Rev. A*, 56(6):4532–4536, 1997.
- [70] W. P. Wijesundera. Theoretical study of the negative ions of borons, aluminum, gallium, indium, and thallium. *Phys. Rev. A*, 55(3):1785–1791, 1997.
- [71] Haeffler and Hanstorp. Electron affinity of Li: A state-selective measurement. *Phys. Rev. A*, 53:4127–4131, 1996.
- [72] Michael Scheer, Rene C. Bilodeau, Jan Thogersen, and Harold K. Haugen. *Phys. Rev. A*, 57:R1493, 1998.
- [73] W. W. Williams, D. L. Carpenter, A. M. Covington, M. C. Koepnick, D. Calabrese, and J. S. Thompson. *J. Phys. B*, 31:L341, 1998.
- [74] W. W. Williams, D. L. Carpenter, A. M. Covington, J. S. Thompson, T. J. Kvale, and D. G. Seely. *Phys. Rev. A*, 58:3582, 1998.

- [75] D. L. Carpenter, A. M. Covington, and J. S. Thompson. Laser-photodetachment-electron spectroscopy of Tl^- . *Phys. Rev. A*, 61:042501–1–4, 2000.
- [76] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol, and H. Mühlig. *Taschenbuch der Mathematik*. Verlag Harri Deutsch, 2001.
- [77] Tamar Schlick. Optimization methods in computational chemistry. In Kenny B. Lipkowitz and Donald B. Boyd, editors, *Reviews in Computational Chemistry*, volume III, pages 1–71. VCH Publishers, Inc., New York.
- [78] R. Fletcher and C. M. Reeves. Function minimization by conjugate gradients. *Comp. J.*, 7:149–154, 1964.
- [79] Richard P. Brent. *Algorithms for minimization without derivatives*. Dover Publications, 2002.
- [80] H. Bernhard Schlegel. Optimization of equilibrium geometries and transition structures. In K. P. Lawley, editor, *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry*, volume I, pages 249–286. John Wiley and Sons Ltd., 1987.
- [81] M. von Arnim and R. Ahlrichs. Geometry optimization in generalized natural internal coordinates. *J. Chem. Phys.*, 111(20):9183–9190, 1999.
- [82] David M. Bishop. *Group theory and chemistry*. Dover Publications, 1993.
- [83] John D. Dixon. *Numerische Mathematik*, 10:446, 1967.
- [84] Esko Blokker. *Int. J. Q. Chem.*, VI:925, 1972.
- [85] David M. Young and Robert Todd Gregory. *A survey of numerical mathematics*, volume I. Dover publications, 1988.
- [86] Curtis F. Gerald and Patrick O. Wheatley. *Applied numerical analysis*. Addison-Wesley Publishing Company, 1994.
- [87] David M. Young and Robert Todd Gregory. *A survey of numerical mathematics*, volume II. Dover publications, 1988.
- [88] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, and Brian P. Flannery. *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, 1992.
- [89] M. J. D. Powell. An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives. *Comp. J.*, 7:155–162, 1964.
- [90] W. I. Zangwill. Minimizing a function without calculating derivatives. *Comp. J.*, 10:293–296, 1967.
- [91] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, and H. Preuss. *Mol. Phys.*, 80:1431, 1993.
- [92] W. Kuechle, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss. *Mol. Phys.*, 74:1245, 1991.

- [93] R. D. Shannon and C. T. Prewitt. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallogr. B*, 25:925–946, 1969.
- [94] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A*, 32:751–767, 1976.
- [95] Timo Fleig, Jeppe Olsen, and Christel M. Marian. The generalized active space concept for the relativistic treatment of electron correlation. I. Kramers-restricted two-component configuration interaction. *J. Chem. Phys.*, 114(11):4775–4790, 2001.
- [96] Timo Fleig. Private Mitteilung.

Anhang A

Berechnung der atomaren Elektronenaffinitäten

Nichtrelativistische Berechnungen

Die nichtrelativistischen Berechnungen werden mit dem Programmpaket MOLCAS durchgeführt. Für die Triele Al–In werden dazu die CCSD(T)-Energien für Neutralatom und Monoanion in der jeweiligen Basis berechnet. Die Werte für Lithium sind auf FCI-Niveau berechnet, weil bei der Coupled-Cluster-Berechnung technische Probleme auftreten.¹ In D_{2h} -Symmetrie ist der Grundzustand der neutralen Triele ${}^2B_{1u}$ (p_z -Orbital wird als besetzt gewählt), der Grundzustand der Anionen ist ${}^3B_{2g}$ (p_z und p_x besetzt). Im Lithium werden alle drei Elektronen korreliert, im Aluminium $2s$ -, $2p$ -, sowie $3s$ - und $3p$ -Elektronen und im Gallium werden neben den Valenz- auch die d -Elektronen korreliert.

Vierkomponentige relativistische Berechnungen

Einige der Berechnungen am Indium und alle Berechnungen am Thallium werden auf vierkomponentigem relativistischen CCSD(T)-Niveau durchgeführt. Dabei werden im Neutralatom (Anion) 13 (14) Elektronen korreliert, was der Valenzschale und der darunterliegenden d -Schale entspricht. Basissätze sind Dyalls RUacvdz und RUacvtz.

Die Berechnungen werden in D_{2h}^2 -Symmetrie durchgeführt (Charaktertafel siehe Tab. A.1). Im jeweiligen neutralen Atom ist die p -Schale einfach besetzt, was nichtrelativistisch einem 2P - bzw. ${}^2B_{1u}$ -Zustand entspricht. Unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Aufspaltung ist der Grundzustand ${}^2P_{1/2}$ und der erste angeregte Zustand ist ${}^2P_{3/2}$. Ohne äußeres Magnetfeld ist der $J = \frac{1}{2}$ -Grundzustand zweifach entartet, der $J = \frac{3}{2}$ -Zustand vierfach. Gemäß Spinkorrelationstabelle 3.1 ist die entsprechende Doppelgruppensymmetrie dieser Zu-

¹MOLCAS bricht die Berechnung ohne schlüssige Fehlermeldung ab. Berechnungen mit identischer Eingabe an Elementen mit einer größeren Anzahl an Elektronen verlaufen erfolgreich.

D_{2h}^2	E	\overline{C}_{2x}	\overline{C}_{2y}	\overline{C}_{2z}	$\overline{\sigma}_{xy}$	$\overline{\sigma}_{xz}$	$\overline{\sigma}_{yz}$	i	\overline{E}	\overline{i}
		C_{2x}	C_{2y}	C_{2z}	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}			
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1
B_{1g}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1
B_{1u}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1
$E_{g/2}$	2	0	0	0	0	0	0	2	-2	-2
$E_{u/2}$	2	0	0	0	0	0	0	-2	-2	2

 Tabelle A.1: Charaktertafel der D_{2h}^2 -Doppelgruppe

stände in D_{2h}^2

$$\begin{aligned}
 E_{g/2} \otimes B_{1u} &= E_{u/2} \\
 E_{g/2} \otimes B_{2u} &= E_{u/2} \\
 E_{g/2} \otimes B_{3u} &= E_{u/2}.
 \end{aligned} \tag{A.1}$$

Der $J = \frac{1}{2}$ -Zustand entspricht also einem zweifach entarteten $E_{u/2}$ -Zustand (einem Kramers-Paar), während sich der $J = \frac{3}{2}$ -Zustand nach zwei $E_{u/2}$ -Irreps transformiert, die $M_J = \pm \frac{3}{2}$ und $M_J = \pm \frac{1}{2}$ entsprechen. In voller Atomsymmetrie K_h ergeben sich natürlich $D_u^{\frac{1}{2}}$ und $D_u^{\frac{3}{2}}$ als Irreps.

Für die Anionen ergibt sich nichtrelativistisch der Grundzustand 3P und als Spin-Bahn-Grundzustand 3P_0 mit 3P_1 und 3P_2 als erste angeregte Zustände. Unter Verwendung von $D^1 = B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus B_{3g}$ ergeben sich in D_{2h}^2 die Irreps dieser untersten drei Spin-Bahn-Zustände zu

$$\underbrace{A_g}_{J=0} \oplus \underbrace{B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus B_{3g}}_{J=1} \oplus \underbrace{2A_g \oplus B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus B_{3g}}_{J=2} \tag{A.2}$$

Wie der Korrelationstabelle 3.1 zu entnehmen ist, entspricht dies genau $D^0 \oplus D^1 \oplus D^2$.

Bei der Eingabe für das Programm DIRAC werden lediglich Spinorbesetzungen vorgegeben; die Symmetrie des jeweiligen Zustandes resultiert daraus. Beachtet werden muss dabei nur, dass die korrekte Entartung der Spinoren eingehalten wird. Für den $J = \frac{1}{2}$ -Zustand im Neutralatom wird deshalb eine offene Schale mit einem Elektron in zwei Spinoren der fermionischen Irrep $E_{u/2}$ gewählt. Für den $J = 0$ -Zustand werden zwei Elektronen in zwei $E_{u/2}$ -Spinoren gefüllt, wodurch sich die jeweils korrekten Entartungen von zwei und eins ergeben.

Um den Rechenaufwand während der DHF-Prozedur zu verringern, wird die Simple Coulombic Correction verwendet, also die Zweielektronenbeiträge der kleinen Komponente durch elektrostatische Wechselwirkung approximiert.

Bei der Transformation in die Basis der Molekülspinoren werden alle Schalen unterhalb der $(n - 1)$ d -Spinoren eingefroren und der aktive Raum auf Spinoren mit Energien $\leq 100 a.u.$ beschränkt. Es werden nur die LL - und LS -Integrale transformiert (die SS -Integrale werden vernachlässigt).

Korrelationsmethode ist das relativistische CCSD(T), wobei 13 bzw. 14 Elektronen (ns , np und $(n - 1) d$) korreliert werden. Bei diesen wie auch bei sämtlichen folgenden vierkomponentigen Berechnungen werden unkontrahierte Basen für die große Komponente verwendet und die Basis für die kleine Komponente durch strikte kinetische Balance erzeugt.

Anhang B

Basissätze

S			
6269.2628010	2.0540968826E-4		
940.31612431	2.0540968826E-4		
214.22107528	8.28698297070E-3		
60.759840184	8.28698297070E-2		
19.915152032	1.1103225876E-1		
7.3171509797	1.1103225876E-1		
2.9724674216		.23792456411	
1.2639852314		.30765411924	
.51427489953			1.0
.077030885901			1.0
.028938896433			1.0
.00900000000			1.0
P			
3.327	1.0		
.40		1.0	
.06			1.0
.017			1.0

Tabelle B.1: TZVPP+diff-Basissatz für Lithium [19].

S				
37792.551	0.000570			
5668.0682	0.004409			
1289.8583	0.004409			
364.86596	0.088026			
118.57632	0.088026			
42.024868	0.459605			
15.499502	0.459605			
75.208027		0.019251		
23.031409		0.019251		
3.6348798		-0.342467		
1.6065050			-0.342467	
0.7610339			0.580710	
0.1655671				1.0
0.0600416				1.0
0.0200000				1.0
P				
452.52303	0.002311			
107.08195	0.002311			
34.131021	0.087216			
12.587037	0.087216			
4.9811920	0.521283			
2.0070351		0.521283		
0.8008371			1.0	
0.2017893				1.0
0.0578956				1.0
0.0142500				1.0
D				
0.109000	1.0			
0.333000		1.0		
0.036500			1.0	
F				
0.244000	1.0			
0.08		1.0		

Tabelle B.2: TZVPP+diff-Basissatz für Aluminium [19].

S				
435548.66254	0.00023646330			
65289.589031	0.00183352718			
14858.784256	0.00953718631			
4205.9734729	0.03880341247			
1369.6416431	0.12661604848			
492.30348905	0.30175310292			
191.41923233	0.43543934218			
75.840558665	0.23282363780			
474.30810613		-0.02674370796		
147.10297560		-0.02674370796		
23.982599435		0.58840346839		
10.298230094		0.58840346839		
16.050381430			-0.24516439508	
2.6988468784			-0.24516439508	
1.1428588736				1.0
.20217652251				1.0
.071980152032				1.0
.01400000000				1.0
P				
2432.0171070	0.00224340659			
576.12049582	0.01834226534			
185.11584354	0.08727969717			
69.246572556	0.25684868351			
27.818107777	0.42398378107			
11.420229938	0.25684868351			
42.819661530		-0.01932651912		
6.3885901000		-0.01932651912		
2.6698993326		0.57617792822		
1.0781783834			1.0	
0.22796559371			1.0	
0.06283623483				1.0
0.015				1.0
D				
244.14741000	0.00202700			
73.06759500	0.01650880			
27.59208100	0.07038230			
11.54651800	0.19114300			
5.04862800	0.32540920			
2.17846500	0.36781990			
0.90025300	0.27446850			
0.33732700	0.27446850	1.0		
0.11690000			1.0	
0.04				1.0
F				
0.28810000	1.0			
0.09800000		1.0		

Tabelle B.3: TZVPP+diff-Basissatz für Gallium [19].

S	P	D	F
2.5339378E+06	5.1226521E+03	1.0527765E+02	3.937439437E+00
3.0189559E+05	1.0412557E+03	3.0546613E+01	7.293943423E-01
5.8328565E+04	3.1099341E+02	1.0887423E+01	
1.4613208E+04	1.1152002E+02	4.1460714E+00	
4.3363195E+03	4.4242428E+01	1.5253821E+00	
1.4515728E+03	1.8549857E+01	5.363234699E-01	
5.3216174E+02	7.6945833E+00	5.0539708E-01	
2.0978123E+02	3.1465846E+00	5.239586801E-02	
8.6925370E+01	1.1994069E+00		
2.7823619E+01	5.363234699E-01		
1.1739618E+01	2.3982093E-01		
3.3959518E+00	6.5156257E-02		
1.3690033E+00	1.429679418E-02		
5.253736577E-01			
2.0161929E-01			
7.3544566E-02			
2.347754998E-02			

Tabelle B.4: Unkontrahierter aug-cc-pVDZ-Basissatz für vierkomponentige relativistische Berechnungen am Gallium [66].

S	P	D	F
2.6935625E+07	1.5338777E+05	6.8980320E+02	1.728961777E+00
3.9079074E+06	2.3193437E+04	2.0084917E+02	5.817895841E-01
8.0352527E+05	5.5014652E+03	7.5105377E+01	
2.0151071E+05	1.6977764E+03	3.1499427E+01	
5.8421084E+04	6.1816628E+02	1.3826008E+01	
1.8929291E+04	2.5093979E+02	6.2050965E+00	
6.7021362E+03	1.0928317E+02	2.5683065E+00	
2.5504644E+03	4.9791189E+01	1.0117711E+00	
1.0305183E+03	2.2505933E+01	3.5615200E-01	
4.3872583E+02	1.0491506E+01	1.491859872E-01	
1.9547037E+02	4.9563724E+00	4.370846869E-02	
7.7456458E+01	2.0898084E+00		
3.4691595E+01	8.4033370E-01		
1.2717564E+01	3.983554070E-01		
6.2818635E+00	1.8883811E-01		
2.0646271E+00	5.5059425E-02		
9.2981151E-01	1.285496704E-02		
3.975243893E-01			
1.6995449E-01			
6.3394563E-02			
1.997912492E-02			

Tabelle B.5: Unkontrahierter aug-cc-pVDZ-Basissatz für vierkomponentige relativistische Berechnungen am Indium [66].

S						
3.5273853E+07	1.4415781E-04	-4.9931426E-05	2.1939560E-05	9.4254120E-06	2.6200294E-06	
5.5955652E+06	4.4290709E-04	-1.5378663E-04	6.7814796E-05	2.9138421E-05	8.0866270E-06	
1.2143865E+06	1.1478356E-03	-3.9893391E-04	1.7530757E-04	7.5318277E-05	2.0946887E-05	
3.1483490E+05	2.8208450E-03	-9.8375060E-04	4.3481727E-04	1.8678400E-04	5.1826333E-05	
9.3260917E+04	6.9349475E-03	-2.4263104E-03	1.0678518E-03	4.5906896E-04	1.2771305E-04	
3.0645910E+04	1.7507918E-02	-6.1747025E-03	2.7377505E-03	1.1755954E-03	3.2626572E-04	
1.0953510E+04	4.4473392E-02	-1.5987363E-02	7.0592785E-03	3.0404475E-03	8.4600481E-04	
4.1948598E+03	1.0749277E-01	-4.0208173E-02	1.7989719E-02	7.7242286E-03	2.1435303E-03	
1.7007703E+03	2.2584501E-01	-9.2627278E-02	4.1621967E-02	1.8036260E-02	5.0245282E-03	
7.2264737E+02	3.5581747E-01	-1.7552179E-01	8.2278462E-02	3.5539849E-02	9.8667680E-03	
3.1801130E+02	3.1662587E-01	-2.1367367E-01	1.0322688E-01	4.5882947E-02	1.2869932E-02	
1.3987329E+02	9.1037690E-02	4.4708189E-02	-2.4938034E-02	-1.3084694E-02	-3.8811463E-03	
6.5405728E+01	-1.6829810E-03	5.6285693E-01	-4.5140538E-01	-2.1448865E-01	-6.0344861E-02	
3.0768410E+01	2.1362793E-03	4.8767944E-01	-4.9760982E-01	-2.6998621E-01	-7.8884454E-02	
1.2042923E+01	-1.1300366E-03	6.5289184E-02	5.6295829E-01	4.3518915E-01	1.3639497E-01	
5.9404913E+00	5.7063798E-04	-9.7883911E-03	7.3802575E-01	7.8656131E-01	2.5479763E-01	
2.0529594E+00	-2.2068517E-04	2.7556726E-03	6.9155048E-02	-7.1986191E-01	-3.1762955E-01	
9.1175079E-01	9.3932984E-05	-1.1951045E-03	-9.3758953E-03	-6.9025353E-01	-4.2087435E-01	1.0
1.6986675E-01	-2.2241966E-05	2.6244700E-04	1.9837732E-03	-2.4902658E-02	6.5976146E-01	
6.3031726E-02	9.3821758E-06	-1.1111600E-04	-8.1422664E-04	6.7797025E-03	5.3552475E-01	1.0
1.997912492E-02						1.0
3.975243893E-01						1.0
P						
1.5343905E+05	1.6966938E-04	-7.7610950E-05	3.1901792E-05	-6.3762974E-06		
2.3200840E+04	8.3460394E-04	-3.8290712E-04	1.5582490E-04	-3.1244978E-05		
5.5031001E+03	4.2181591E-03	-1.9526429E-03	8.0415612E-04	-1.6075795E-04		
1.6982515E+03	1.9504493E-02	-9.1149326E-03	3.7247751E-03	-7.4714732E-04		
6.1832874E+02	7.3651660E-02	-3.5373327E-02	1.4667152E-02	-2.9346487E-03		
2.5100531E+02	2.0838655E-01	-1.0454620E-01	4.3249575E-02	-8.6952134E-03		
1.0931559E+02	3.8775756E-01	-2.0907598E-01	8.9177422E-02	-1.7876168E-02		
4.9808315E+01	3.7298563E-01	-1.7929968E-01	7.0741873E-02	-1.4288555E-02		
2.2516122E+01	1.1916745E-01	2.3568680E-01	-1.3304233E-01	2.8321319E-02		
1.0496080E+01	1.6978564E-03	6.0661126E-01	-3.9994497E-01	8.4234771E-02		
4.9584017E+00	2.3239611E-03	2.8895909E-01	-5.0310869E-02	6.8795396E-03		
2.0901780E+00	-9.8553356E-04	2.0468541E-02	6.6847090E-01	-1.8253461E-01		
8.4039014E-01	2.7323853E-04	4.2514496E-04	4.6696246E-01	-1.1713292E-01		1.0
1.8883852E-01	-7.5558311E-05	4.5160852E-05	2.7852552E-02	4.3586506E-01		
5.5054613E-02	2.6276068E-05	-1.6766241E-05	-4.7088599E-03	6.9339785E-01		1.0
1.285496704E-02					1.0	
3.983554070E-01						1.0

Tabelle B.6: aug-cc-pVDZ-Basissatz (Teil 1) für skalarrelativistische Berechnungen am Indium. Exponenten sind Dyalls FW-Basis [67] entnommen, die Kontraktionskoeffizienten stammen aus der vierkomponentigen Basis [66].

D			
6.8982131E+02	3.5416672E-03	-1.2744815E-03	
2.0085350E+02	2.8675241E-02	-1.0217199E-02	
7.5107455E+01	1.2341339E-01	-4.5428124E-02	
3.1500654E+01	3.1295414E-01	-1.1348163E-01	
1.3826508E+01	4.4402244E-01	-1.5724512E-01	
6.2052383E+00	2.8170649E-01	1.0562695E-02	
2.5683242E+00	4.6337468E-02	4.0253291E-01	1.0
1.0117775E+00	-1.0973204E-03	5.1748600E-01	
3.5616355E-01	5.2548014E-04	2.4630907E-01	1.0
4.370846869E-02			1.0
1.491859872E-01			1.0
F			
1.728961777E+00	1.0		
5.817895841E-01		1.0	

Tabelle B.7: aug-cc-cpVDZ-Basissatz (Teil 2) für skalarrelativistische Berechnungen am Indium. Exponenten sind Dyalls FW-Basis entnommen, die Kontraktionskoeffizienten stammen aus der vierkomponentigen Basis [67].

S	P	D	F
5.8033828E+07	1.3728265E+07	7.8021591E+03	4.8999559E+02
1.4702562E+07	2.3572128E+06	2.0396979E+03	1.6633197E+02
4.6355575E+06	5.2356678E+05	7.3049097E+02	6.9980085E+01
1.5852740E+06	1.3629076E+05	3.0516736E+02	3.2175090E+01
5.7924626E+05	4.0148089E+04	1.3964975E+02	1.5417577E+01
2.2187944E+05	1.3182021E+04	6.7292643E+01	7.3699578E+00
8.8730780E+04	4.7879862E+03	3.3520599E+01	3.4086613E+00
3.6848078E+04	1.9028441E+03	1.6568385E+01	1.4138469E+00
1.5843298E+04	8.1502288E+02	8.0815299E+00	4.526294254E-01
7.0310514E+03	3.6967602E+02	3.8806549E+00	
3.2121888E+03	1.7504377E+02	1.6956350E+00	
1.5070783E+03	8.4456267E+01	6.9524060E-01	
7.2301062E+02	4.2043229E+01	2.5357650E-01	
3.3980515E+02	2.1172075E+01	1.502677828E-01	
1.7093901E+02	1.0107599E+01	4.103564828E-02	
8.8017323E+01	4.9031493E+00		
4.3016225E+01	1.9632888E+00		
2.2609863E+01	8.0549699E-01		
1.0266569E+01	4.018695748E-01		
5.2648225E+00	2.0049629E-01		
1.8988944E+00	5.5927884E-02		
8.8461372E-01	1.143128111E-02		
4.217410537E-01			
2.0106574E-01			
7.3237091E-02			
1.91277 5929E-02			

Tabelle B.8: Unkontrahierter aug-cc-cpVDZ-Basissatz für vierkomponentige relativistische Berechnungen am Thallium. Die Basis wird durch Dekontraktion aus Dyalls vollrelativistischer Basis [67] erhalten.

Anhang C

Danksagung

Allen voran möchte ich mich bei meinen beiden Betreuenden, Frau Prof. Dr. Christel Marian und Herrn Dr. Timo Fleig für ihre Anregungen und die zahlreichen hilfreichen Diskussionen bedanken, aus denen ich neue Perspektiven für die Erarbeitung des umfangreichen Themas meiner Arbeit gezogen habe.

Für Hilfe bei der Lösung von Computerproblemen, insbesondere beim Compilieren von Programmen, Linuxproblemen und vielem mehr danke ich Martin Kleinschmidt herzlich! Danken möchte ich auch Jörg Tatchen und Stephan Raub, die mir bei diversen anderen Problemen im Umgang mit Computern und Programmen geholfen haben.

Dr. Silke Reinhardt hat mich an vielen Stellen mit Tipps und vor allem motivierenden Gesprächen vorangebracht. Ihr an dieser Stelle auch herzlichen Dank.

Nicht vergessen möchte ich den Dank an meine Familie und Freunde, die mich stets unterstützt und die vergangenen arbeitsamen Monate erhellt haben.