

**Relativistische ab initio
Berechnungen
am
Thalliumatom
und am
Thalliumhydridmolekül**

Diplomarbeit

vorgelegt von

Frank Rakowitz

aus

Crystal Brook

Bonn, im November 1995

**Relativistische ab initio
Berechnungen
am
Thalliumatom
und am
Thalliumhydridmolekül**

von

Frank Rakowitz

Diplomarbeit in Physik

angefertigt im
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

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

im November 1995

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

Referentin: Frau Priv.-Doz. Dr. C. M. Marian
Korreferent: Herr Prof. Dr. W. Urban

zum Gedenken meines Vaters

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Theoretische Grundlagen	3
1.1 Die Schrödingergleichung	3
1.2 Die Molekülorbitalbasis	5
1.3 Relativistische Effekte	7
1.4 Relativistische Verfahren	8
1.5 Der no-pair-Hamiltonoperator	11
1.6 Entkopplung der Freiheitsgrade	15
1.6.1 Die Einteilchenoperatoren	15
1.6.2 Die Zweiteilchenoperatoren	18
1.6.3 Reduktion auf zwei Komponenten	19
1.6.4 Der spinfreie no-pair-Hamiltonoperator	19
1.6.5 Der no-pair-Spin-Bahn-Operator	21
1.7 Gruppentheoretische Hilfsmittel	22
1.7.1 Auswahlregel für Matrixelemente	22
1.7.2 Irreduzible Tensoroperatoren	22
1.7.3 Das Wigner-Eckart-Theorem	23
2 Anwendungen	24
2.1 Thalliumhydrid	24
2.1.1 Überblick	24
2.1.2 Basis für das Thalliumatom	24
2.1.3 Basis für das Wasserstoffatom	27
2.1.4 CASSCF-Rechnungen	28
2.1.5 MRD-CI-Rechnungen	31
2.1.6 Spin-Bahn-Kopplung	34
2.1.7 Dissoziationslimit	37
2.2 Untersuchungen mit GRASP	42
2.2.1 Einleitung	42
2.2.2 Rechnungen	43
2.3 Thalliumatom	46
2.3.1 CASSCF-Rechnungen	47

2.3.2	MRD-CI-Rechnungen	49
2.3.3	Spin-Bahn-CI	54
2.4	Thalliumhydrid im Ω -Zustandsbild	59
	Zusammenfassung	76
	Tabellenverzeichnis	78
	Abbildungsverzeichnis	79
	Literaturverzeichnis	80
	Danksagung	83

Einleitung

Moleküle mit der Beteiligung von Thallium (Tl, $Z = 81$, $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$) sind gute Beispiele für die Bedeutung relativistischer Effekte in der theoretischen Beschreibung der chemischen Bindung. Die Spin-Bahn-Aufspaltung des Tl-Grundzustandes liegt ungefähr bei einem eV. Aufgrund dieses hohen Betrages kann man die gegenüber Rechnungen ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Aufspaltung deutlich schwächere Bindung von Thalliumhydrid (TlH) im Grundzustand erklären. Ebenso liegt für das Thalliumdimer (Tl_2) eine deutlich schwächere Bindung vor, als man durch Rechnungen ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung erwarten kann. Im jj-Kopplungsschema für das Tl-Atom hat das bindene Valenzorbital teilweise π -Charakter, und so läßt sich die geschwächte Bindung zwanglos erklären.

Es liegen umfangreiche Erfahrungen vor, relativistische Effekte in die Molekülberechnung einzubeziehen. Dabei hat sich folgende Vorgehensweise bewährt beziehungsweise als gute Näherung herausgestellt: Die Molekülorbitale werden mit einem spinfreien, relativistisch korrigierten no-pair-Hamiltonoperator optimiert. Die Korrelationsbehandlung wird ebenfalls auf spinfreiem Niveau durchgeführt. Die Spin-Bahn-Kopplung wird auf störungstheoretischem Niveau mit dem Breit-Pauli- oder dem no-pair-Spin-Bahn-Operator einbezogen. Mit diesem Verfahren sind vor allem bei Übergangsmetallhydriden gute Erfahrungen gemacht worden. Übergangsmetalle stellen aufgrund von Nahe-Entartungen, verursacht durch die im allgemeinen offene d-Schale, ein anspruchsvolles Gebiet der theoretischen Molekülspektroskopie dar. Es sind Berechnungen der vibronischen Spektren von Nickelhydrid [1] sowie Kupferhydrid [2] und des Spin-Bahn-aufgespaltenen Spektrums von Platinhydrid [3] durchgeführt worden. Außerdem wurde das Spektrum von Lithium-Quecksilber [4] untersucht. Für das Bromatom, ein Hauptgruppenelement mit offener p-Schale, liegen ebenfalls Untersuchungen vor [5].

Die Rechnungen an Thalliumhydrid sollen klären, ob das oben angegebene Verfahren, in dem man vom LS-Kopplungsschema ausgeht, für Moleküle mit Beteiligung schwerer Hauptgruppenelemente mit offener p-Schale anwendbar bleibt.

Thallium verhält sich chemisch ähnlich zu den Alkalimetallen, was man mit einem inerten 6s-Elektronenpaar erklären kann. Die Beteiligung dieses Elektronenpaares an der Bindung soll untersucht werden. Es ist bekannt, daß

für viele Elemente mit einem p-Valenzelektron Core-Valenz-Polarisation eine bedeutende Rolle spielt. Deswegen stellt sich die Frage nach der Teilnahme der 5d-Elektronen an der Bindung von Thalliumhydrid. Es liegen experimentelle Ergebnisse für den Grundzustand und vier angeregte Zustände vor [50]. Der erste angeregte Zustand ist bisher experimentell nicht gefunden worden, da er durch seine 0^- -Symmetrie schwer zu messen ist. Es gibt eine umfangreichere theoretische Untersuchung des Spektrums mit relativistischen Core-Potentialen [51], die den Grundzustand und fünf angeregte Zustände berücksichtigt. Im Rahmen dieser Arbeit werden der Grundzustand und neun angeregte Zustände einbezogen und erstmals Berechnungen unter Berücksichtigung aller Elektronen durchgeführt.

Kapitel 1

Theoretische Grundlagen

1.1 Die Schrödingergleichung

Ausgangspunkt der nichtrelativistischen Behandlung molekularer Systeme ist die Schrödingergleichung. Betrachtet man dieses aus Kernen und Elektronen bestehende System als abgeschlossen, kann man einen Separationsansatz durchführen, der die molekulare Wellenfunktion in einen zeitabhängigen und einen zeitunabhängigen Teil aufspaltet. Man erhält die zeitunabhängige Schrödingergleichung für stationäre Zustände. Eine analytische Lösung der Schrödingergleichung ist nur für wasserstoffartige Atome möglich. Daher ist man zur Lösung von Mehrteilchenproblemen im allgemeinen auf Näherungsmethoden angewiesen. Die Born-Oppenheimer-Näherung nützt die Tatsache aus, daß Kerne relativ zu den Elektronen sehr schwer sind und sich aus diesem Grund relativ zu den Elektronen sehr langsam bewegen. Deswegen kann man durch einen Separationsansatz die Kern- und Elektronenbewegungen näherungsweise entkoppeln und erhält auf diese Weise eine elektronische Schrödingergleichung und eine effektive Schrödingergleichung für die Kernbewegung. Die Born-Oppenheimer-Näherung führt so zum Konzept der Potentialhyperflächen, welche man durch Lösen der elektronischen Schrödingergleichung in verschiedenen Kerngeometrien bestimmen kann. Es ist möglich, den Translationsanteil der Kernbewegung exakt von den restlichen Freiheitsgraden zu separieren; die Separation von Letzterem in Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade ist jedoch nur näherungsweise möglich. Die elektronische Schrödingergleichung kann durch Basissatzmethoden gelöst werden, wobei eine Näherung notwendigerweise in der Beschränkung auf endliche Basissätze besteht. Gebräuchlich ist es, die Molekülorbitale (MO) als Linearkombinationen von Atomorbitalen (AO) anzusetzen [32] [33]. Häufig verwendete Atomorbitale sind STO (Slater-type orbitals)

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \phi) = r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (1.1)$$

Die funktionale Form der STO entspricht dem knotenfreien Radialanteil der Lösungen des Wasserstoffatoms. Außerdem werden oft GTO (Gaussian-type orbitals)

$$\chi_{\mu}(x, y, z) = x^i y^j z^k e^{-\alpha(r-r_{\mu})^2}, \quad i + j + k = L. \quad (1.2)$$

als Atomorbitale verwendet. L wird als Drehimpulsquantenzahl bezeichnet. Man muß jedoch beachten, daß die Basisfunktionen zu einem bestimmten L im allgemeinen Komponenten mit niedrigerem Drehimpuls enthalten. GTO erfordern zwar relativ zu den STO aufwendigere Basissätze, aber sie besitzen einige für die Integralberechnung günstige Eigenschaften. Das Produkt zweier unterschiedlich zentrierter GTO ist durch ein zwischen den ursprünglichen Zentren lokalisiertes GTO darstellbar. Außerdem können GTO beliebiger Drehimpulsquantenzahl durch Differentiation eines s-GTO gewonnen werden. Die Integrale mit GTO sind analytisch berechenbar.

In der Hartree-Fock-Theorie werden die Molekülorbitale näherungsweise bestimmt, indem man annimmt, daß sich das N -Teilchenproblem auf N Einteilchenprobleme reduzieren läßt. Die Elektronen bewegen sich in dem gemittelten Feld der anderen Elektronen, ohne explizit von der Position jedes anderen Elektrons abzuhängen, was eigentlich wegen der Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen der Fall ist. Dabei wird durch einen antisymmetrisierten Ansatz der elektronischen Wellenfunktion, der als Slaterdeterminante bezeichnet wird, dem Pauli-Prinzip Rechnung getragen, das seine Ursache in der Ununterscheidbarkeit der Elektronen und dem Spin-Statistik-Zusammenhang [34] hat. Die gesamte Korrelationsenergie in der vorgegebenen Basis der Atomorbitale erhält man mit der vollständigen CI-Entwicklung (full configuration interaction). Man ist jedoch auf Verfahren zur Approximation angewiesen, denn das vollständige CI-Verfahren unter Einbezug sämtlicher Elektronen erweist sich in der Praxis als zu aufwendig. Das Konzept der Unterscheidung der Korrelation in statische und dynamische Korrelation hat sich in der Approximation der Elektronenkorrelation bewährt, auch wenn keine exakte Trennung der Anteile möglich ist. Für den Fall naher Entartung von Molekülzuständen oder Atomzuständen, die man auch als statische Korrelation bezeichnet, ist der Eindeterminantenansatz der Hartree-Fock-Theorie unbrauchbar. Dies kann zum Beispiel bei der Dissoziation eines Moleküls in offenschalige Produkte, wie beim Wasserstoffmolekül, der Fall sein. In einem solchen Fall optimiert man die Molekülzustände am besten mit einem MCSCF (multi-configurational SCF)-Verfahren. Eine spezielle Form des MCSCF-Verfahrens ist das CAS-SCF (complete active space SCF)-Verfahren, in dem die Orbitale unter Berücksichtigung der vollständigen CI-Entwicklung der nahe-entarteten (aktiven) Orbitale optimiert werden. Die dynamische Korrelation kann mit dem MRD-CI-Verfahren [35] in guter Näherung berücksichtigt werden. Von einer vorgegebenen Menge von Referenzkonfigurationen werden diejenigen Einfach- und Zweifachanregungen ausgewählt, die einen Beitrag zur Korrelationsenergie liefern,

der einen vorgegebenen Schwellwert übersteigt.

1.2 Die Molekülorbitalbasis

Grundlage für die Charakterisierung der Zustände eines linearen Moleküls sind der Bahndrehimpuls der Elektronen, der Elektronenspin, die Rotation der Kernverbindungsachse und der Kernspin. Der Kernspin hat den schwächsten Einfluß auf den Charakter der auftretenden Molekülzustände und kann vernachlässigt werden. Bei Berücksichtigung führt er zur Hyperfeinstruktur der Energieniveaus. Innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung kann man die Rotation der Kernverbindungsachse vernachlässigen. Die sphärische Symmetrie eines Atoms führt zur Erhaltung des Bahndrehimpulses. Ein heterogenes lineares Molekül ist axialsymmetrisch bezüglich der Kernverbindungsachse, und es bleibt lediglich die Projektion des Drehimpulses auf die Kernverbindungsachse erhalten. In Abwesenheit eines magnetischen Feldes bleibt der Spin der Elektronen erhalten; allerdings wird im allgemeinen ein internes magnetisches Feld durch die Elektronen in Richtung der Kernverbindungsachse erzeugt. Bei einem linearen Molekül mit lediglich einem schweren Atom kann man annehmen, daß dieses Magnetfeld sehr schwach ist, und näherungsweise der Spin erhalten bleibt. Zieht man nun zunächst die Spin-Bahn-Kopplung nicht in Betracht, charakterisieren die Projektion des Bahndrehimpulses und der Elektronenspin die verschiedenen Molekülzustände. Die Kernverbindungsachse wird konventionsgemäß als z -Achse vereinbart, so daß L_z eine Erhaltungsgröße ist, und M_z nimmt die Werte

$$M_z = L, L - 1, \dots, -(L - 1), -L \quad (1.3)$$

an. Da die Zustände mit $\pm M_z$ entartet sind, bezeichnet $|M_z| = \Lambda$ die verschiedenen Molekülzustände, wobei die Bezeichnungen

$$|M_z| = 0, 1, 2, \dots, L \quad (1.4)$$

$$\Lambda = \Sigma, \Pi, \Delta, \dots \quad (1.5)$$

üblich sind. Die Zustandsbezeichnung erfolgt mit der Nomenklatur

$$^{2S+1}\Lambda, \quad (1.6)$$

und $2S+1$ wird als Multiplizität bezeichnet.

Die Molekülorbitalbasis wird mit der CASSCF-Methode unter Einbezug lediglich der spinfreien Wechselwirkungen optimiert. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung, die für ein Molekül wie Thalliumhydrid eine Term aufspaltung der gleichen Größenordnung wie die elektrostatische Wechselwirkung bewirkt, wird erst hinterher im Rahmen der beschriebenen Molekülorbitalbasis berücksichtigt. Bei vorliegender starker Spin-Bahn-Kopplung kann die Molekülorbitalbasis Defizite aufweisen, denn es ist lediglich die Projektion des gesamten elektronischen Drehimpulses auf die Kernverbindungsachse J_z eine Erhaltungsgröße

und damit angemessener zur Charakterisierung der Molekülzustände. Wünschenswert wäre demnach die Möglichkeit, die Molekülorbitalbasis unter Einbezug der Spin-Bahn-Wechselwirkung zu optimieren, woran in der Arbeitsgruppe Marian gearbeitet wird [36].

1.3 Relativistische Effekte

Für Moleküle, die aus Atomen mit niedriger Kernladungszahl aufgebaut sind, lassen sich Eigenschaften wie Bindungslängen, Übergangsenergien u.s.w. mit Hilfe der Schrödingergleichung sehr genau berechnen. Relativistische Effekte, die durch die Endlichkeit der Lichtgeschwindigkeit bedingt sind, müssen bei schweren Atomen in Betracht gezogen werden. Grundlage für den Einfluß von relativistischen Effekten auf die chemische Bindung in schweren Systemen sind die Spin-Bahn-Aufspaltung und die relativistische Kontraktion beziehungsweise Dekontraktion von Orbitalen [37]. Eine einfache Abschätzung [41] ergibt, daß der Erwartungswert der Radialgeschwindigkeit eines 1s-Elektrons

$$\frac{\langle v_r \rangle}{c} = \frac{Z}{137} \quad (1.7)$$

in einem Atom der Kernladungszahl Z ist. Dadurch resultiert ein Zuwachs der dynamischen Masse

$$\frac{m}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \quad (1.8)$$

Der radiale Aufenthaltserwartungswert des 1s-Elektrons verkleinert sich, da er von der Masse invers abhängig ist. Da die s-Orbitale untereinander orthogonal sind, macht sich die Kontraktion des 1s-Orbitals auch für die äußeren s-Orbitale bemerkbar. Die p-Orbitale werden aus gleichem Grund relativistisch kontrahiert, wenn auch nicht in gleichem Maße. Aufgrund der Spin-Bahn-Aufspaltung unterscheidet man $p_{1/2}$ - und $p_{3/2}$ -Orbitale. Die Spin-Bahneffekte und die Effekte der Massenzunahme kompensieren sich nahezu für $p_{3/2}$ -Elektronen; für die $p_{1/2}$ -Elektronen tragen beide Effekte zu einer Orbitalkontraktion bei, in ähnlicher Größenordnung wie bei den s-Orbitalen. Der direkte Effekt der Orbitalkontraktion wird für höhere Drehimpulsquantenzahlen sehr klein und wird durch die Orbitalexansion infolge der größeren Abschirmung durch die s- und $p_{1/2}$ -Schale überkompensiert. Deswegen erfolgt netto eine Expansion der d- und f-Orbitale und damit eine energetische Destabilisierung der entsprechenden Energieniveaus. Zusammen mit der nichtrelativistisch erklärbaren Lanthanidenkontraktion sind die relativistischen Effekte Ursache für viele Phänomene der chemischen Bindung von Molekülen mit Beteiligung schwerer Atome. Die Kontraktion der Valenzschale bewirkt zum Beispiel, daß ein 6s-Elektron stärker an ein Atom gebunden ist als ein Valenz-s-Elektron der leichteren Homologen, und deswegen geringer an der chemischen Bindung beteiligt ist. Die schwache Bindung von Tl_2 ist ein Beispiel für den Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung auf die chemische Bindung [37]. Übersichtsartikel zu relativistischen Effekten in chemischen Systemen sind unter anderem von Pyykkö [40] und Pitzer [42] erschienen.

1.4 Relativistische Verfahren

Die Dirac-Gleichung [38] ermöglicht die exakte relativistische Behandlung von Eielektronensystemen, sieht man von quantenelektrodynamischen Korrekturen ab. Eine Verallgemeinerung auf Mehrteilchensysteme ist nicht bekannt. Es wurden mehrere Operatoren vorgeschlagen, die relativistische Mehrteilchensysteme beschreiben, wovon die gängigsten von Kutzelnigg [39] diskutiert wurden. Ein möglicher Ansatz ist, die Einteilchen-Dirac-Operatoren über alle Teilchen zu summieren, und als Zweiteilchenwechselwirkung die nichtrelativistische Coulomb-Wechselwirkung zu berücksichtigen.

$$H = \sum_i H_D(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left\{ \frac{1}{r_{ij}} + \bar{V}(i,j) \right\} \quad (1.9)$$

$$H_D(i) = c\vec{\alpha}_i \cdot \vec{p}_i + \beta_i m c^2 + V(r_i) \quad (1.10)$$

$V(r_i)$ stellt das Kernpotential für das i -te Teilchen dar, und $\bar{V}(i,j)$ ist ein möglicher Korrekturterm zu den Zweiteilchenwechselwirkungen. N -Teilchenwechselwirkungen ($N \geq 3$), die prinzipiell möglich sind, werden nicht berücksichtigt. Dieser Hamiltonoperator wirkt auf vierkomponentige Wellenfunktionen, denn $\vec{\alpha}$ und β erfüllen die Antikommutatorbeziehungen

$$\{\alpha_i, \alpha_j\} = 2\delta_{ij} \quad (1.11)$$

$$\{\alpha_i, \beta\} = 0 \quad i, j = 1, 2, 3, \quad (1.12)$$

die nur von mindestens vierdimensionalen Matrizen erfüllt werden können. Die Dirac-Matrizen lauten in der Standarddarstellung

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad (1.13)$$

die Einträge sind als 2×2 Matrizen aufzufassen. Die σ_i sind die Pauli-Spinmatrizen

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (1.14)$$

Die Anforderungen an Atomorbitalbasissätze für vierkomponentige Verfahren sind sehr hoch, und der Einschluß von Elektronenkorrelation bedeutet einen erheblichen Mehraufwand gegenüber nichtrelativistischen Rechnungen. Es ist möglich, Dirac-Fock(DF)-Rechnungen - analog zum nichtrelativistischen Hartree-Fock-Verfahren - und Multikonfigurations-Dirac-Fock(MCDF)-Rechnungen für Atome [17] mit Hilfe des Operators 1.9 durchzuführen. Die einfachste Möglichkeit, relativistische Effekte mit einkomponentigen Methoden zu berücksichtigen, ist den Hamiltonoperator in einen nichtrelativistischen Teil und einen störungstheoretisch zu berücksichtigenden Teil mit relativistischen

Korrekturen zu zerlegen. Dies ist mit der Foldy-Wouthuysen-Transformation [9] durchführbar, die sukzessive große und kleine Komponenten bis zu beliebigen Ordnungen in v/c entkoppeln kann. Die mit Hilfe der Foldy-Wouthuysen-Transformation bis zur Ordnung v^2/c^2 entkoppelte Dirac-Gleichung lautet

$$\left\{ \frac{1}{2m} p^2 - \frac{1}{8m^3 c^2} p^4 + V + \frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} V + \frac{\hbar}{4m^2 c^2} \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} V \times \vec{p} \right\} \psi = E \Psi, \quad (1.15)$$

wobei V das Potential des Atomkerns repräsentiert. Bis auf den Spin-Bahn-Operator - der letzte Term von Gleichung 1.15 - wirkt dieser Operator auf alle vier Komponenten von Ψ in gleicher Weise. Die vierkomponentige Gleichung ist entkoppelt, und man kann den Operator auf einkomponentige Wellenfunktionen anwenden. Neben dem nichtrelativistischen Hamiltonoperator erhält man zwei spinunabhängige Korrekturterme, den Massengeschwindigkeitsterm und den Darwinterm; das sind der zweite beziehungsweise der vierte Term in Gleichung 1.15. In Variationsverfahren sind diese Operatoren nicht uneingeschränkt einsetzbar; im allgemeinen werden sie nur störungstheoretisch verwendet. In der Dirac-Breit-Gleichung wird der Breit-Operator

$$B_{ij} = -\frac{e^2}{2} \frac{1}{r_{ij}} (\vec{\alpha}_i \cdot \vec{\alpha}_j + \vec{\alpha}_i \cdot \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \vec{\alpha}_j \cdot \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}}) \quad (1.16)$$

als Korrekturterm zum Coloumb-Potential in Gleichung 1.9 berücksichtigt. Aus der Foldy-Wouthuysen-Transformation der Dirac-Breit-Gleichung resultiert ein Spin-Bahn-Operator

$$H_{BP}^{SO} = \frac{1}{4m^2 c^2} \left\{ \sum_{\alpha} \sum_i \left(\frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}^3} \vec{\sigma}_i (\vec{r}_{i\alpha} \times \vec{p}_i) \right) - \sum_i \sum_{j \neq i} \left(\frac{1}{r_{ij}^3} (\vec{r}_{ij} \times \vec{p}_i) (\vec{\sigma}_i + 2\vec{\sigma}_j) \right) \right\}. \quad (1.17)$$

Wegen der r^{-3} -Singularität ist der Operator nicht nach unten beschränkt und kann deswegen nicht in Variationsverfahren verwendet werden. Sind relativistische Effekte nicht mehr als kleine Störungen anzusehen, so sind störungstheoretische Methoden nicht mehr anwendbar und man möchte auf variationstheoretische Verfahren zurückgreifen. Eine Alternative bietet der Einsatz von no-pair-Hamiltonoperatoren, deren Form es ermöglicht, sich auf Lösungen positiver Energie zu beschränken. Je nach Wahl der Basis, in der man die Feldoperatoren entwickelt, erscheinen verschiedene Projektoren auf den Raum positiver Energie. Mögliche Basen sind die Eigenzustände des freien Dirac-Teilchens und des Dirac-Teilchens in einem externen elektromagnetischen Feld. Mit Hilfe der Douglas-Kroll-Transformation erhält man einen variationell stabilen, auf zwei Komponenten wirkenden no-pair-Hamiltonoperator. Bei einer Entwicklung der entsprechenden Terme als Potenzreihen von c^{-2} erhält man den Massen-Geschwindigkeits-Operator, den Darwin-Operator und den Breit-Pauli-Spin-Bahn-Operator [43]. Die no-pair-Hamiltonoperatoren lassen sich

aus der Quantenelektrodynamik herleiten, was ein reizvoller Ansatz ist, denn sie sollte als relativistische Vielteilchentheorie von Licht und Materie in der Lage sein, ein relativistisches, gebundenes N -Elektronensystem in einem skalaren Potential von Atomkernen am besten zu beschreiben. Außerdem gilt die Quantenelektrodynamik als eine der genauesten physikalischen Theorien, kann mit ihrer Hilfe z.B. die Anomalie des gyromagnetischen Verhältnisses g des Elektrons, welche als Abweichung vom Wert $g = 2$ aus der Dirac-Theorie definiert ist, in einer Übereinstimmung von 10^{-7} mit dem Experiment berechnet werden [31].

1.5 Der no-pair-Hamiltonoperator

Der Hamiltonoperator der Quantenelektrodynamik im Schrödingerbild in Coulombbeziehung [6, 7] lautet:

$$H_{QED} = H_{mat}^{ext} + H_C + H_T + H_{em} \quad (1.18)$$

H_{mat}^{ext} ist der Hamiltonoperator des Fermionen-Feldes:

$$H_{mat}^{ext} = \int d^3x : \Psi^\dagger(\vec{x}) H_D^{ext} \Psi(\vec{x}) : \quad (1.19)$$

Die Doppelpunkte in den Gleichungen besagen, daß die Operatoren normalgeordnet [31] werden, worauf später eingegangen wird. H_D^{ext} ist der Einteilchen-Diracoperator in einem externen elektromagnetischen Feld, z.B. dem Feld von Atomkernen

$$H_D^{ext} = \vec{\alpha} \cdot (-i\vec{\nabla} + e\vec{A}(\vec{x})) + \beta m + V^{ext}(\vec{x}). \quad (1.20)$$

H_C beschreibt die Coloumbwechselwirkung

$$H_C = \frac{1}{2} \int \int d^3x d^3x' \frac{j^0(\vec{x}) j^0(\vec{x}')}{|\vec{x} - \vec{x}'|} \quad (1.21)$$

mit der Ladungsdichte

$$j^0(\vec{x}) = -e : \Psi^\dagger(\vec{x}) \Psi(\vec{x}) : . \quad (1.22)$$

H_T beschreibt die Wechselwirkung der Fermionen mit dem transversalen elektromagnetischen Feld

$$H_T = - \int d^3x \vec{j}(\vec{x}) \cdot \vec{A}(\vec{x}). \quad (1.23)$$

H_{em} ist die Energie des elektromagnetischen Feldes mit Beiträgen des transversalen elektrischen Feldes \vec{E}_T und des magnetischen Feldes \vec{B}

$$H_{em} = \frac{1}{2} \int d^3x : (\vec{E}_T^2 + \vec{B}^2) : . \quad (1.24)$$

Der Hamiltonoperator beschreibt neben anderen Phänomenen Paarerzeugungsprozesse. Für niedrige Energien relativ zur doppelten Ruhemasse des Elektrons ist es nützlich, den Hamiltonoperator in zwei Teile aufzuspalten. Ein Teil soll mit den Teilchenzahloperatoren für Elektronen und Positronen

$$N_e = \sum_i a^\dagger(i) a(i) \quad (1.25)$$

$$N_p = \sum_i b(i) b^\dagger(i) \quad (1.26)$$

kommutieren und wird no-pair-Hamiltonoperator genannt, weil er keine Terme beinhaltet, welche Paarerzeugungsprozesse beschreiben. Der andere Teil umfaßt sowohl Paarerzeugungsprozesse, als auch weitere Terme, die vernachlässigt

und, wenn nötig, störungstheoretisch berücksichtigt werden können. Ebenfalls vernachlässigt wird H_{em} , welcher die Energie des elektromagnetischen Feldes beschreibt. Diese Näherung bereitet keine Probleme, denn man erwartet von diesem Operator lediglich eine Energieverschiebung des Eigenwertspektrums. Es soll jedoch erwähnt werden, daß prinzipiell keine störungstheoretische Berücksichtigung von H_{em} möglich ist, da kein Renormierungsschema für ihn bekannt ist [43]. H_T dagegen kann man nicht komplett vernachlässigen. Vielmehr beinhaltet er einen wichtigen Korrekturterm zum nichtrelativistischen Coulomb-Operator, den Breit-Operator [29]

$$B_{ij} = -\frac{e^2}{2} \frac{1}{r_{ij}} (\vec{\alpha}_i \cdot \vec{\alpha}_j + \vec{\alpha}_i \cdot \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \vec{\alpha}_j \cdot \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}}). \quad (1.27)$$

Eine quantenelektrodynamische Herleitung findet sich in [30]. Der Breit-Operator leistet Korrekturen zur Coulomb-Wechselwirkung, die magnetischen Effekten und Retardierungseffekten Rechnung tragen. Er wird bei dem später zu besprechenden no-pair-Spin-Bahn-Operator den Beitrag der Spin-anderen-Bahn-Wechselwirkung leisten. Die Aufspaltung des Hamiltonoperators in den no-pair Anteil und den verbleibenden Teil wird durch die Entwicklung des Feldoperators Ψ nach dem kompletten Satz der Eigenfunktionen des Einteilchen-Dirac-Operators mit externem Feld H_D^{ext} ermöglicht.

$$\Psi(\vec{x}) = \sum_n u_n(\vec{x}) a(n) + \sum_n v_n(\vec{x}) b^\dagger(n) \quad (1.28)$$

Man könnte als Basissatz auch die Eigenfunktionen des freien Dirac-Operators verwenden, doch der Basissatz der Eigenfunktion von H_D^{ext} ist angemessener zur Beschreibung gebundener Mehrteilchenprobleme [12]. Der Einteilchen-Externfeld-Dirac-Operator H_D^{ext} hat Eigenfunktionen positiver und negativer Energie; erstere werden als Lösungen von Elektronen und letztere als Lösungen von Positronen interpretiert:

$$\begin{aligned} H_D^{ext} u_n(\vec{x}) &= \epsilon_+(n) u_n(\vec{x}) \\ H_D^{ext} v_m(\vec{x}) &= \epsilon_-(m) v_m(\vec{x}) \end{aligned} \quad (1.29)$$

Die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren sind somit für Fermionen definiert, die sich in einem externen Feld befinden, und erfüllen die Antikommutatorrelationen:

$$\{a_n, a_m^\dagger\} = \delta_{nm} = \{b_n, b_m^\dagger\} \quad (1.30)$$

Der Vakuumzustand ist durch

$$a_n |0\rangle = 0 = b_n^\dagger |0\rangle \quad (1.31)$$

definiert. Damit ist der Vakuumzustand von der gewählten Basis abhängig. An dieser Stelle soll auf die bereits oben erwähnte Normalordnung eingegan-

gen werden. Die Ausführung der Normalordnung bedeutet, daß man Vakuumeffekte wie den Casimir-Effekt oder den Lamb-Shift vernachlässigt. Die Normalordnungsvorschrift besagt, daß man mit Hilfe der Antikommutatorrelationen 1.30 die Erzeugungsoperatoren vor die Vernichtungsoperatoren bringt und alle dabei entstehenden divergenten Terme wegstreicht. Dies ist in der Sprache der zweiten Quantisierung die Entsprechung zu dem gefüllten Dirac-See der Diracschen Elektronentheorie. Dies bewirkt, daß nun alle Erwartungswerte im Vakuumzustand wegen 1.31 verschwinden. Diracs Theorie besagt, daß die unendliche negative Energie des gefüllten Elektronensees nicht meßbar ist, weil nur relative Energien gemessen werden können. Die Ausführung der Normalordnung ist äquivalent zum Abzug der Energie des Vakuumzustands von einem nicht normalgeordneten Hamiltonoperator. Da man nun mit dem no-pair-Hamiltonoperator einen Operator zur Verfügung hat, der Elektronenzahl und Positronenzahl unverändert läßt, ist es möglich, nach N-Elektronen-Eigenzuständen zu suchen. Dies sind Zustände, die simultan die Gleichungen

$$H^{np}\Psi = E\Psi \quad (1.32)$$

$$N_e\Psi = N\Psi \quad (1.33)$$

$$N_p\Psi = 0 \quad (1.34)$$

erfüllen. Man beschränkt sich lediglich auf den Sektor des Fock-Raums, der N-Elektronen- und 0-Positronen-Zustände umfaßt. Damit verbleibt folgender Teil des no-pair-Operators, der lediglich auf N-Elektronenzustände im Fock-Raum wirkt:

$$H_e^{np} = \sum_n \epsilon_+(n) a^\dagger(n) a(n) + \quad (1.35)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{n', m', n, m} M_C(n', m', n, m) a^\dagger(n') a^\dagger(m') a(m) a(n) \quad (1.36)$$

M_C ist folgendermaßen definiert:

$$M_C(n', m', n, m) = \int \int d^3x d^3x' u_n'^\dagger(\vec{x}) u_m'^\dagger(\vec{x}') \frac{e^2}{|\vec{x} - \vec{x}'|} u_n(\vec{x}) u_m(\vec{x}') \quad (1.37)$$

Die allgemeinste Form eines N-Elektronen-Zustands im Fockraum ist die Linearkombination

$$\Psi = \sum_{n_1, \dots, n_N} f(n_1, \dots, n_N) a^\dagger(n_1) \cdots a^\dagger(n_N) \Psi_0, \quad (1.38)$$

wenn Ψ_0 den Vakuumzustand repräsentiert. Unter Verwendung der Tatsache, daß eine Wellenfunktion im Ortsraum durch

$$\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \sum_{n_1, \dots, n_N} f(n_1, \dots, n_N) u_{n_1}(\vec{x}_1) \cdots u_{n_N}(\vec{x}_N) \quad (1.39)$$

gegeben ist, kann man den Operator in der Darstellung des Fock-Raums in seine Entsprechung im Ortsraum überführen [13]. Die no-pair-Gleichung in hermitescher Form lautet:

$$\left\{ \sum_{i=1}^N H_D^{ext}(i) + L_+ \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} L_+ \right\} \Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = E \Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N), \quad (1.40)$$

$$L_+ = L_+(1) \cdots L_+(N) \quad (1.41)$$

$L_+(i)$ ist der Projektionsoperator auf den Raum der positiven Eigenzustände von $H_D^{ext}(i)$

$$L_+(i) = \sum_n |u_n\rangle \langle u_n|. \quad (1.42)$$

Der Breit-Operator 1.27 läßt sich als Korrektur zum Coulomb-Operator in die no-pair-Gleichung einbeziehen

$$\left\{ \sum_{i=1}^N H_D^{ext}(i) + L_+ \left(\sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + B_{ij} \right) L_+ \right\} \Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = E \Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N). \quad (1.43)$$

1.6 Entkopplung der Freiheitsgrade

1.6.1 Die Einteilchenoperatoren

Ausgangspunkt einer Douglas-Kroll-Transformation, welche die no-pair-Gleichung auf zwei Komponenten reduziert, ist eine Freiteilchen-Foldy-Wouthuysen-Transformation. Wegen der Fülle der auftretenden impulsabhängigen Operatoren ist die Darstellung im Impulsraum praktikabler. Die impulsabhängigen Operatoren sind dann lediglich multiplikative Operatoren, und V_{ext} geht durch Fourier-Transformation in einen Integraloperator über

$$V_{ext}\Phi(p) = \int d^3p' V_{ext}(p, p')\Phi(p'); \quad (1.44)$$

$V_{ext}(p, p')$ wird als dessen Integralkern bezeichnet. Es genügt, lediglich die Transformation des Einteilchen-Dirac-Operator H_D^{ext} zu betrachten, da eine Verallgemeinerung auf den Einteilchenoperator der no-pair-Gleichung $\sum_i H_D^{ext}(i)$ trivial ist. Da wir uns für Elektronen im Feld eines oder mehrerer Atomkerne interessieren, wird lediglich das skalare elektromagnetische Potential in Betracht gezogen.

$$H_D^{ext} = \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta m + V_{ext} \quad (\vec{A}(\vec{x}) = 0) \quad (1.45)$$

Das freie Dirac-Elektron wird durch den Hamilton-Operator

$$H_D^0 = \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta m \quad (1.46)$$

beschrieben. Eine Freiteilchen Foldy-Wouthuysen-Transformation

$$U_0 = A(1 + \beta R), \quad U_0^{-1} = (R\beta + 1)A \quad (1.47)$$

mit den Operatoren

$$A = \sqrt{\frac{E_p + m}{2E_p}} \quad (1.48)$$

$$R = \frac{\vec{\alpha} \cdot \vec{p}}{E_p + m} \quad (1.49)$$

$$E_p = \sqrt{\vec{p}^2 + m^2} \quad (1.50)$$

angewendet auf H_D^0 ergibt

$$U_0 H_D^0 U_0^{-1} = \beta E_p. \quad (1.51)$$

Dies ist die exakte Entkopplung von großen und kleinen Komponenten, denn der Operator βE_p ist sogar diagonal. Im allgemeinen reicht zur Entkopplung von großen und kleinen Komponenten aus, daß nur noch gerade Operatoren

auftreten. Die Darstellung gerader Operatoren \mathcal{E} hat lediglich Einträge in den diagonalen 2×2 -Blöcken einer 4×4 -Matrix

$$\begin{pmatrix} * & 0 \\ 0 & * \end{pmatrix}. \quad (1.52)$$

Sie zeichnen sich dadurch aus, daß sie mit β vertauschen

$$[\mathcal{E}, \beta] = 0. \quad (1.53)$$

Die Darstellung eines ungeraden Operators \mathcal{O} hat in den außerdiagonalen Blöcken Einträge

$$\begin{pmatrix} 0 & * \\ * & 0 \end{pmatrix} \quad (1.54)$$

und \mathcal{O} hat die Eigenschaft, daß er mit β antikommutiert

$$\{\mathcal{O}, \beta\} = 0. \quad (1.55)$$

Beispielsweise ist $\vec{\alpha}$ ein ungerader Operator. Die Anwendung der Freiteilchen-Foldy-Wouthuysen-Transformation auf das externe skalare Potential ergibt

$$U_0 V_{ext} U_0^{-1} = A(V_{ext} + R V_{ext} R)A + \beta A(R V_{ext} - V_{ext} R)A. \quad (1.56)$$

Man erhält also insgesamt

$$U_0 H_D^{ext} U_0^{-1} = \beta E_p + \mathcal{E}_1 + \mathcal{O}_1, \quad (1.57)$$

mit

$$\mathcal{E}_1 := A(V_{ext} + R V_{ext} R)A \quad (1.58)$$

$$\mathcal{O}_1 := \beta A(R V_{ext} - V_{ext} R)A \quad (1.59)$$

Die Indizes sollen andeuten, daß das externe Potential linear in den transformierten Hamiltonoperator eingeht. Nun wird die eigentliche Douglas-Kroll-Transformation angewendet. Sie soll den ungeraden Anteil von Gleichung 1.57 der Ordnung V_{ext} zum verschwinden bringen und einen ungeraden Operator \mathcal{O}_2 der Ordnung V_{ext}^2 hinterlassen. Der entsprechende Operator kann folgendermaßen konstruiert werden: Der Operator

$$U_1 = \sqrt{1 + W_1^2} + W_1 \quad (1.60)$$

ist unitär, falls W_1 antihermitesch gewählt wird. Der zu U_1 inverse Operator lautet

$$U_1^{-1} = \sqrt{1 + W_1^2} - W_1. \quad (1.61)$$

Wenn W_1 von der Ordnung V_{ext} ist, dann erhält man unter der Verwendung der Taylorentwicklung

$$\sqrt{1 + W_1^2} = 1 + \frac{1}{2}W_1^2 + \dots \quad (1.62)$$

den nach Potenzen von V_{ext} geordneten, transformierten Operator

$$U_1(\beta E_p + \mathcal{E}_1 + \mathcal{O}_1)U_1^{-1} = \beta E_p - [\beta E_p, W_1] + \mathcal{E}_1 + \mathcal{O}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{O}_2 + \dots \quad (1.63)$$

mit

$$\mathcal{E}_2 = [W_1, \mathcal{O}_1] + \frac{1}{2}\{W_1^2, \beta E_p\} - W_1\beta E_p W_1 \quad (1.64)$$

$$\mathcal{O}_2 = [W_1, \mathcal{E}_1]. \quad (1.65)$$

Nun kann man W_1 so wählen, daß $[\beta E_p, W_1] = \mathcal{O}_1$ erfüllt ist, d. h. \mathcal{O}_1 zum verschwinden gebracht wird. Dies bestimmt gleichzeitig den Operator W_1 . Da W_1 von V_{ext} abhängt, ist auch er ein Integraloperator und hat den Integralkern

$$W_1(\vec{p}, \vec{p}') = A(R - R')A' \frac{V_{ext}(\vec{p}, \vec{p}')}{E_{p'} + E_p}. \quad (1.66)$$

Bei den gestrichenen Operatoren ist die Ersetzung $\vec{p} \rightarrow \vec{p}'$ vorzunehmen. Eine weitere Douglas-Kroll-Transformation U_2 , die analog zu U_1 ausgeführt wird, dient dazu, den letzten verbleibenden ungeraden Operator \mathcal{O}_2 zu entfernen, erzeugt aber bei Betrachtung bis zur Ordnung V_{ext}^2 keine weiteren geraden Operatoren, so daß letztendlich der Operator

$$U_2 U_1 U_0 H_D^{ext} U_0^{-1} U_1^{-1} U_2^{-1} = \beta E_p + \mathcal{E}_1 - \frac{1}{2}\{W_1^2, \beta E_p\} + W_1 \beta E_p W_1 \quad (1.67)$$

verbleibt. Dieser Operator enthält nur noch gerade Operatoren, wie zum Beispiel

$$\begin{aligned} (\vec{\alpha} \cdot \vec{u})(\vec{\alpha} \cdot \vec{v}) &= \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \vec{u} \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \vec{v} = \\ &= \begin{pmatrix} \vec{\sigma} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma} \end{pmatrix} \vec{u} \begin{pmatrix} \vec{\sigma} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma} \end{pmatrix} \vec{v} = (\vec{\sigma} \cdot \vec{u})(\vec{\sigma} \cdot \vec{v}) \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (1.68)$$

Die Verallgemeinerung der Transformation auf die Summe von Einteilchen-Dirac-Operatoren bereitet wegen

$$[U_n(i), H_D^{ext}(j)] = 0, \quad \forall i \neq j \quad (1.69)$$

keine Schwierigkeiten.

1.6.2 Die Zweiteilchenoperatoren

Es werden lediglich Zweiteilchenterme berücksichtigt, die der Freiteilchen-Foldy-Wouthuysen-Transformation entstammen, was eine Näherung der vollständigen Douglas-Kroll-Transformation ist (1.62). Zur Auswertung der Transformation der Zweielektronenterme ist es möglich, einen beliebigen Term der Summe

$$\sum_{i,j} L_+(i)L_+(j) \left\{ \frac{e^2}{r_{ij}} + B_{ij} \right\} L_+(i)L_+(j) \quad (1.70)$$

zu betrachten. Zunächst einmal kann man untersuchen, wie eine Douglas-Kroll-Transformation auf den Einteilchenprojektor $L_+(i)$ wirkt.

$$U_2(i)U_1(i)U_0(i)L_+(i)U_0^{-1}(i)U_1^{-1}(i)U_2^{-1}(i) = \tilde{L}_+(i) \quad (1.71)$$

Da der Hamiltonoperator durch die Douglas-Kroll-Transformation in der entkoppelten Darstellung gegeben ist, hat der transformierte Einteilchenprojektor die einfache Form

$$\tilde{L}_+(i) = \frac{1}{2}(1 + \beta_i) =: \beta_i^{(+)}, \quad (1.72)$$

die bis zur betrachteten Ordnung V_{ext}^2 gültig ist. Die Identität

$$\beta_i^{(+)} \vec{\alpha}_i \cdot \vec{u} \beta_i^{(+)} = 0, \quad (1.73)$$

gültig für kommutierende Operatoren \vec{u} , führt dazu, daß nur Terme des transformierten Coloumb- und Breit-Operators verbleiben, in denen $\vec{\alpha}_i$ und $\vec{\alpha}_j$ in geraden Potenzen vorkommen:

$$\begin{aligned} & \beta_i^{(+)} \beta_j^{(+)} A_i A_j \left\{ \frac{e^2}{r_{ij}} + \beta_i R_i \frac{e^2}{r_{ij}} R_i \beta_i + \beta_j R_j \frac{e^2}{r_{ij}} R_j \beta_j \right. \\ & + \beta_i \beta_j R_i R_j \frac{e^2}{r_{ij}} R_i R_j \beta_i \beta_j + B_{ij} R_i R_j \beta_i \beta_j + \beta_i R_i B_{ij} R_j \beta_j \\ & \left. + \beta_j R_j B_{ij} R_i \beta_i + \beta_i \beta_j R_i R_j B_{ij} \right\} A_i A_j \beta_i^{(+)} \beta_j^{(+)} =: V(i, j) \end{aligned} \quad (1.74)$$

1.6.3 Reduktion auf zwei Komponenten

Die Reduktion der transformierten no-pair-Gleichung auf eine Gleichung für zweikomponentige Spinoren ist jetzt ohne Schwierigkeiten ausführbar. Die Summe der Einteilchenoperatoren 1.67 enthält ausschließlich gerade Operatoren, die Summe der Zweiteilchenoperatoren wirkt lediglich auf die großen Komponenten der Wellenfunktion. Damit erhält man einen Hamilton-Operator, der lediglich auf die großen Komponenten der Wellenfunktion wirkt:

$$\mathcal{H}_+ = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}(i) + \sum_{i \neq j}^N V(i, j) \quad (1.75)$$

mit

$$\mathcal{H}(i) = E_i + V_{eff}(i) \quad (1.76)$$

$$E_i = \sqrt{p_i^2 + m^2} \quad (1.77)$$

$$V_{eff}(i) = A_i(V_{ext}(i) + \mathcal{R}_i V_{ext}(i) \mathcal{R}_i) A_i - \mathcal{W}_1(i) E_i \mathcal{W}_1(i) - \frac{1}{2} \{ \mathcal{W}_1^2(i), E_i \} \quad (1.78)$$

$$\mathcal{R}(i) = \frac{\vec{\sigma}_i \cdot \vec{p}_i}{E_i + m} \quad (1.79)$$

$$\mathcal{W}_1(\vec{p}_i, \vec{p}_i') = A_i(\mathcal{R}_i - \mathcal{R}_i') A_i' \frac{V_{ext}(\vec{p}_i, \vec{p}_i')}{E_i + E_i'} \quad (1.80)$$

1.6.4 Der spinfreie no-pair-Hamiltonoperator

Mit Hilfe der Dirac-Relation

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{u})(\vec{\sigma} \cdot \vec{v}) = \vec{u} \cdot \vec{v} + i \vec{\sigma} \cdot (\vec{u} \times \vec{v}) \quad (1.81)$$

kann man \mathcal{H}_+ in einen spinunabhängigen und einen spinabhängigen Anteil zerlegen. Weil die Operatoren $\vec{\sigma}$ nur in der Weise wie in 1.81 auftreten, erhält man den spinunabhängigen Teil einfach durch Ersetzen jeder Pauli-Matrix $\vec{\sigma}$ durch die zweidimensionale Einheitsmatrix. Daraus resultiert der sogenannte spinfreie no-pair-Hamiltonoperator mit Externfeldoperatoren korrekt bis zur zweiten Ordnung im Potential H^{sf2}

$$H^{sf2} = \sum_i E_i + \sum_i V_{eff}^{sf}(i) + \sum_{i < j} V_{eff}^{sf}(i, j), \quad (1.82)$$

$$V_{eff}^{sf}(i) = -A_i(V_{ext}(i) + \vec{R}_i V_{ext}(i) \vec{R}_i) A_i - W_1^{sf}(i) E_i W_1^{sf}(i) - \frac{1}{2} \{ (W_1^{sf}(i))^2, E_i \}, \quad (1.83)$$

$$V_{eff}^{sf}(i, j) = A_i A_j \left(\frac{e^2}{r_{ij}} + \vec{R}_i \frac{e^2}{r_{ij}} \vec{R}_i + \vec{R}_j \frac{e^2}{r_{ij}} \vec{R}_j + \vec{R}_i \vec{R}_j \frac{e^2}{r_{ij}} \vec{R}_i \vec{R}_j \right) A_i A_j, \quad (1.84)$$

$$\vec{R}_i = \frac{\vec{p}_i}{E_i + m}.$$

$W_1^{sf}(i)$ ist ein Integraloperator mit dem Integralkern

$$W_1^{sf}(\vec{p}_i, \vec{p}'_i) = A_i(\vec{R}_i - \vec{R}'_i)A'_i \frac{V_{ext}(\vec{p}_i, \vec{p}'_i)}{E_i + E'_i}. \quad (1.85)$$

Die spinfreien Terme, die aus der Foldy-Wouthuysen-Transformation des Breit-Operators resultieren, werden nicht berücksichtigt. Eine weitere Näherung besteht darin, lediglich das nichtrelativistische Coloumbpotential als spinfreien Zweielektronenterm zu übernehmen:

$$H_+^{sf1} = \sum_i E_i + \sum_i V_{eff}^{sf}(i) + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.86)$$

Diese Näherung beinhaltet eine enorme Rechenzeiterparnis, da der dominierende, zeitbestimmende Faktor die Berechnung der Zweielektronenintegrale ist. Numerische Tests haben gezeigt, daß H_+^{sf1} für $Z < 137$ variationell stabil ist [11], und es wurden sehr gute Ergebnisse bei der Berechnung von Spektren schwerer Atome und Moleküle erzielt [12, 14, 15]. Park und Almlöf stellen fest, daß die Vernachlässigung relativistisch korrigierter spinfreier Zweielektronenterme in H_+^{sf1} lediglich bei Hydriden schwerer Atome gültig ist, nicht aber bei ihren Dimeren [44].

1.6.5 Der no-pair-Spin-Bahn-Operator

Aus dem spinabhängigen Teil des no-pair-Operators wird nun ein Spin-Bahn-Operator H_+^{SO} [16] gewonnen, der definitionsgemäß aus Termen besteht, die linear in $\vec{\sigma}$ sind. Es werden lediglich Beiträge zu den Einelektronentermen (1.87) und Zweielektronentermen von H_+^{SO} berücksichtigt, die aus der Freiteilchen-Foldy-Wouthuysen-Transformation stammen. Der Zweielektronenanteil von H_+^{SO} besteht aus einem spin-same-orbit-Operator (1.88), der von den Coulomb-Termen herrührt, und einem spin-other-orbit-Operator (1.89), resultierend aus den Breit-Termen.

$$H_+^{SO} = \sum_i \frac{A_i}{E_i + m} i\vec{\sigma}_i [(\vec{p}_i V_{ext}(i)) \times \vec{p}_i] \frac{A_i}{E_i + m} \quad (1.87)$$

$$+ \sum_{i \neq j} A_i A_j \left\{ \frac{i\vec{\sigma}_i}{E_i + m} \left[\left(\vec{p}_i \frac{e^2}{r_{ij}} \right) \times \vec{p}_i \right] \frac{1}{E_i + m} \right. \quad (1.88)$$

$$\left. - \frac{2i\vec{\sigma}_i}{E_i + m} \left[\left(\vec{p}_i \frac{e^2}{r_{ij}} \right) \times \vec{p}_j \right] \frac{1}{E_j + m} \right\} A_i A_j \quad (1.89)$$

Zusätzliche Terme, die mehr als eine $\vec{\sigma}$ -Matrix enthalten, tragen unter anderem zur Spin-Spin-Kopplung bei und werden nicht weiter berücksichtigt. Man erhält den Breit-Pauli-Spin-Bahn-Operator (1.17) wieder, wenn man die impulsabhängigen Operatoren $A_i(E_i + m)^{-1}$ - nach der Wiedereinführung von c - in Potenzen von c^{-2} entwickelt

$$\frac{A_i}{E_i + mc^2} = \frac{1}{2mc^2} - \frac{3p_i^2}{16m^3c^4} + \dots \quad (1.90)$$

und nur die Terme niedrigster Ordnung behält.

1.7 Gruppentheoretische Hilfsmittel

1.7.1 Auswahlregel für Matrixelemente

Mit Hilfe des Orthogonalitätstheorems erhält man die Auswahlregel für Matrixelemente [26]. Ein Matrixelement

$$\langle i^{(\lambda)} | O_k^{(\mu)} | j^{(\nu)} \rangle \quad (1.91)$$

ist nur dann von Null verschieden, wenn die Reduktion des direkten Produkts

$$\Gamma^{(\lambda)} \otimes \Gamma^{(\mu)} \otimes \Gamma^{(\nu)} \quad (1.92)$$

der irreduziblen Darstellungen, nach denen sich die Wellenfunktionen und der Operator transformieren, die totalsymmetrische irreduzible Darstellung enthält.

1.7.2 Irreduzible Tensoroperatoren

Ein irreduzibler Tensoroperator $T^{(k)}$ der Stufe k ist eine $(2k+1)$ -dimensionale Größe, die sich nach den irreduziblen Darstellungen der Rotationsgruppe $O^+(3)$ transformiert. Die Definition und weitere Eigenschaften von irreduziblen Tensoroperatoren findet man in [22]. Es gibt den Zusammenhang

$$\begin{aligned} T_{+1} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(T_x + iT_y) \\ T_0 &= T_z \\ T_{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(T_x - iT_y) \end{aligned} \quad (1.93)$$

zwischen irreduziblen Tensoroperatoren erster Stufe $T^{(1)}$ und kartesischen Vektoroperatoren. Natürlich gibt es auch die Umkehrung

$$\begin{aligned} T_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}(T_{-1} - T_{+1}) \\ T_y &= \frac{i}{\sqrt{2}}(T_{-1} + T_{+1}). \end{aligned} \quad (1.94)$$

Es gilt die Identität

$$\vec{T} \cdot \vec{U} = -T_{+1}U_{-1} + T_0U_0 - T_{-1}U_{+1} \quad (1.95)$$

zwischen dem Skalarprodukt zweier Tensoroperatoren erster Stufe $T^{(1)}$ und $U^{(1)}$, und dem Skalarprodukt zweier kartesischer Vektoren \vec{T} und \vec{U} .

1.7.3 Das Wigner-Eckart-Theorem

$$\langle \alpha j m | T_q^{(k)} | \alpha' j' m' \rangle = (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & k & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \langle \alpha j || T^{(k)} || \alpha' j' \rangle \quad (1.96)$$

Ein Matrixelement eines irreduziblen Tensoroperators $T_q^{(k)}$ und zweier Zustände, die durch die beliebigen Quantenzahlen α und α' und ihren verallgemeinerten Drehimpulsquantenzahlen j, m bzw. j', m' charakterisiert sind, läßt sich mit Hilfe des Wigner-Eckart-Theorems [22] in ein reduziertes Matrixelement und einen Drehimpulskopplungskoeffizienten zerlegen. Das reduzierte Matrixelement enthält den physikalischen Anteil, und der Drehimpulskopplungskoeffizient, hier in der Form eines Wignerschen $3j$ -Symbols, hängt allein von Symmetrieeigenschaften ab. Mit Hilfe des Wigner-Eckart-Theorems läßt sich die Berechnung von Matrixelementen $\langle j_1 m_1 | T_q^{(k)} | j_2 m_2 \rangle$ stark vereinfachen. Es genügt beispielsweise, das Matrixelement mit maximalen m_j -Werten zu berechnen; alle weiteren Matrixelemente lassen sich durch

$$\langle j_1 m_1 | T_q^{(k)} | j_2 m_2 \rangle = (-1)^{j_1 - m_1} \frac{\begin{pmatrix} j_1 & k & j_2 \\ -m_1 & q & m_2 \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} j_1 & k & j_2 \\ -j_1 & k & j_2 \end{pmatrix}} \langle j_1 j_1 | T_q^{(k)} | j_2 j_2 \rangle \quad (1.97)$$

darauf zurückführen. Man kann die Matrixelemente eines Spin-Bahn-Operators, der eigentlich wie jeder Hamiltonoperator ein skalarer Operator ist, als Matrixelemente eines Doppeltensoroperators auffassen. Da der Bahndrehimpuls und der Spin nichtgekoppelte Operatoren sind, kann man deren Matrixelemente getrennt auswerten

$$\langle l m_l s m_s | L_q^{(1)} S_p^{(1)} | l' m'_l s' m'_s \rangle = \langle l m_l | L_q^{(1)} | l' m'_l \rangle \langle s m_s | S_p^{(1)} | s' m'_s \rangle. \quad (1.98)$$

Damit ist es möglich, die Symmetrieeigenschaften von Orts- und Spinfunktionen getrennt auszunutzen und mit Hilfe der Auswahlregel für Matrixelemente zu entscheiden, ob bestimmte Matrixelemente berechnet werden müssen, oder aus Symmetriegründen verschwinden.

Kapitel 2

Anwendungen

2.1 Thalliumhydrid

2.1.1 Überblick

Thallium hat die Valenzgrundzustandskonfiguration $6s^26p^1$ und Wasserstoff $1s^1$. Daraus ergeben sich eindeutig die Atomzustände $^2P(Tl)$ und $^2S(H)$. Unter der Annahme, daß die beiden Atome zunächst unendlich weit voneinander entfernt sind und dann aufeinander zu bewegt werden, koppeln die Atomzustände zu Molekülzuständen. Mit Hilfe der elementaren Drehimpulskopplungsregeln stellt man fest, zu welchen Molekülzuständen die beiden Atomzustände koppeln können. Zwei Dublettspinfunktionen koppeln zu einem Singulett und zu einem Triplett. Die Bahndrehimpulse $l_{Tl} = 1$ und $l_H = 0$ koppeln zu $L = 1$. Der Betrag der Projektion des Drehimpulsoperators auf die Kernverbindungsachse, welche konventionsgemäß als z -Achse vereinbart wird, nimmt die Werte $\Lambda = \Sigma, \Pi$ an. Insgesamt ergeben sich die Molekülzustände $^1\Sigma^+, ^3\Pi, ^1\Pi$ und $^3\Sigma$.

2.1.2 Basis für das Thalliumatom

Die Basissätze von Thallium und von Wasserstoff entstehen durch eine generalisierte Kontraktion [47]. Die Exponenten der Thallium-Basis sind von K. Fægri optimiert worden [48]. Die 20 primitiven s-Gaußfunktionen werden in einer HF-Rechnung mit dem spinfreien no-pair-Hamiltonoperator H_+^{sf1} zu 6 s-Orbitalen kontrahiert, 16 p-primitive zu 5 p-Orbitalen, 11 d-primitive zu 3 d-Orbitalen und 8 f-primitive zu einem f-Orbital. Zur flexibleren Valenzbeschreibung werden die Kontraktionen einer diffusen s-Funktion, einer diffusen p-Funktion, zweier d-Polarisationsfunktionen und von drei f-Polarisationsfunktionen aufgelöst, so daß sich das generalisierte Kontraktionsschema $(20s16p11d8f)/[7s6p5d2f]$ ergibt. Damit stehen 75 atomare kartesische Basisfunktionen zur Verfügung.

Exponent	Kontraktionskoeffizienten der s-Gaußfunktionen						
15143632.8	-0.002865	-0.001123	-0.000540	0.000271	0.000120	0.000038	
2268268.99	-0.006731	-0.002650	-0.001275	0.000641	0.000284	0.000090	
516213.021	-0.015343	-0.006094	-0.002935	0.001476	0.000654	0.000207	
146202.220	-0.031398	-0.012619	-0.006093	0.003066	0.001359	0.000430	
47689.3289	-0.062474	-0.025859	-0.012526	0.006314	0.002798	0.000886	
17213.9673	-0.118246	-0.050486	-0.024675	0.012443	0.005519	0.001747	
6714.35718	-0.209183	-0.097820	-0.048251	0.024468	0.010852	0.003435	
2787.65276	-0.311090	-0.158759	-0.080645	0.040943	0.018212	0.005768	
1220.91352	-0.311783	-0.204603	-0.106303	0.054974	0.024437	0.007740	
557.998003	-0.144229	0.027139	0.027462	-0.017128	-0.007774	-0.002479	
221.845041	-0.013918	0.576200	0.527485	-0.307777	-0.142048	-0.045258	
104.048531	0.002486	0.461023	0.481667	-0.315011	-0.148014	-0.047440	
42.7774088	-0.001346	0.076349	-0.659688	0.720840	0.382246	0.125298	
22.8785852	0.000955	-0.020652	-0.653382	0.797151	0.457120	0.151305	
9.43972822	-0.000527	0.009632	-0.097814	-0.817770	-0.727295	-0.259503	
4.88682170	0.000318	-0.005858	0.022776	-0.698099	-0.808661	-0.319764	
1.95705751	-0.000134	0.002452	-0.008194	-0.040229	0.777663	0.434070	
.932885741	0.000055	-0.000991	0.003297	0.001842	0.727003	0.473546	
.201195526	-0.000012	0.000221	-0.000704	-0.000298	0.040220	-0.642312	
.076805576	0.000005	-0.000088	0.000279	0.000095	-0.010611	-0.585661	1.0

Exponent	Kontraktionskoeffizienten der p-Gaußfunktionen					
62619.3364	0.003142	-0.001637	-0.000820	0.000338	0.000074	
14834.8122	0.009359	-0.004925	-0.002478	0.001021	0.000223	
4814.63456	0.030562	-0.016315	-0.008216	0.003400	0.000743	
1837.80763	0.086637	-0.047463	-0.024146	0.009953	0.002175	
777.481683	0.209658	-0.119890	-0.061300	0.025532	0.005577	
352.452703	0.362125	-0.218499	-0.114411	0.047212	0.010334	
167.667185	0.356413	-0.187722	-0.090493	0.038172	0.008298	
81.5938420	0.135780	0.209470	0.167620	-0.079597	-0.017546	
40.8189612	0.009115	0.590304	0.506997	-0.227920	-0.050763	
20.6987477	0.000991	0.316575	0.060392	-0.013774	-0.001838	
9.76193710	-0.000581	0.034306	-0.699001	0.502420	0.116904	
4.75130222	0.000204	-0.000788	-0.446965	0.215308	0.049179	
1.83559056	-0.000074	0.000310	-0.035978	-0.715628	-0.223727	
.757221652	0.000032	-0.000161	0.003165	-0.480181	-0.128725	
.183141719	-0.000008	0.000032	-0.000726	-0.030616	0.436010	
.054173477	0.000003	-0.000011	0.000249	0.004559	0.697273	1.0

Exponent	d-Kontraktion				
1670.53162	0.008273	-0.004357	0.001429		
503.826276	0.052027	-0.027972	0.009247		
193.137650	0.195798	-0.106768	0.035206		
82.7160934	0.413689	-0.226807	0.075475		
37.4410158	0.416455	-0.141896	0.038887		
16.5594838	0.129442	0.365149	-0.154450		
7.35567800	0.001328	0.591671	-0.240768		
3.09878827	0.002395	0.194559	0.157196		
1.20630340	-0.000903	0.001984	0.608407		
.406629260	0.000343	0.002055	0.405588	1.0	
.137100000	-0.000113	-0.000689	0.045416		1.0

Exponent	f-Kontraktion	
224.539841	0.012082	
76.7515355	0.076257	
31.2007961	0.242336	
13.4712197	0.415312	
5.75140792	0.404767	
2.23739098	0.166587	0.362735
.871600000	0.011843	0.599799
0.33000000		0.225550

Tabelle 2.1: Basissatz des Thalliumatoms

Exponent	s-Kontraktion			
82.63637	0.002006			
12.40956	0.015345			
2.823854	0.075577			
0.797670	0.256922			
0.258053		1.0	0.0	0.0
0.089891		0.0	1.0	0.0
0.03		0.0	0.0	1.0
Exponent	d-Kontraktion			
0.3		1.0		

Exponent	p-Kontraktion		
1.798261	0.17705		
0.466262	0.88556		
0.164372		1.0	0.0
0.065439		0.0	1.0

Tabelle 2.2: Basissatz des Wasserstoffatoms

2.1.3 Basis für das Wasserstoffatom

Ein Satz von sechs primitiven s-Gaußfunktionen von v. Duijnefeldt [23] wird folgendermaßen kontrahiert: Die vier kompaktesten Funktionen werden zum 1s-Orbital kontrahiert, die restlichen und eine weitere diffuse Funktion bleiben unkontrahiert. Von vier primitiven p-Funktionen werden die beiden kompaktesten kontrahiert. Sie dienen zur Beschreibung von Polarisierungseffekten [24]. Es wird eine d-Funktion hinzugefügt und man erhält als Kontraktionsschema (7s4p1d)/[4s3p1d]. Das sind insgesamt 19 atomare kartesische Basisfunktionen. Diese vergleichsweise aufwendige Basis ist in der Lage, eventuell auftretende Partiaalladungsverschiebungen gut zu beschreiben. Diese Basis wurde bereits bei Berechnungen am Platinhydridmolekül verwendet [25]. Tabelle 2.2 zeigt die Basis des Wasserstoffatoms.

2.1.4 CASSCF-Rechnungen

Alle Berechnungen mit spinfreien Operatoren auf HF- und CASSCF-Niveau werden mit dem Programmpaket STOCKHOLM-Sweden [21] durchgeführt. Zur Berechnung der relativistischen Einelektronenintegrale des spinfreien no-pair-Hamilton-Operators H_+^{sf1} ist das Programm entsprechend modifiziert worden. In dieser Näherung werden als spinfreie Zweielektronenintegrale lediglich die nichtrelativistischen Coulomb-Wechselwirkungsintegrale berechnet. Da der zeitbestimmende Faktor in der Integralberechnung die Berechnung der Zweielektronenintegrale ist, bedeutet die Berechnung der Matrixelemente von H_+^{sf1} bei nicht allzu großen Basissätzen einen geringen zeitlichen Mehraufwand im Vergleich zur Berechnung von nichtrelativistischen Integralen. Die Atomkerne werden als Punktladungen approximiert, was in der Atom- und Molekülphysik meist eine sehr gute Näherung darstellt. Die Lage des Thalliumatomkerns definiert den Ursprung in einem kartesischen Koordinatensystem. Die einem linearen heterogenen Molekül wie Thalliumhydrid zugrundeliegende Symmetriepunktgruppe ist $C_{\infty v}$. Aus technischen Gründen kann aber nur die Symmetrie der abelschen Untergruppe C_{2v} genutzt werden. Tabelle 2.3 zeigt das Transformationsverhalten der kartesischen primitiven Gaußfunktionen bezüglich der Symmetriepunktgruppe C_{2v} . Zur punktweisen Berechnung

I.D.	Gaußfunktionen
A_1	$s, p_z, d_{x^2}, d_{y^2}, d_{z^2}, f_{z^3}, f_{zx^2}, f_{zy^2}$
B_1	$p_x, d_{xz}, f_{x^3}, f_{xy^2}, f_{xz^2}$
B_2	$p_y, d_{yz}, f_{y^3}, f_{yx^2}, f_{yz^2}$
A_2	d_{xy}, f_{xyz}

Tabelle 2.3: Transformationsverhalten der primitiven, kartesischen Gaußfunktionen nach den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe C_{2v}

von Potentialkurven verschiebt man den Wasserstoffkern auf der z-Achse und berechnet zunächst die Integrale über die primitiven Gaußfunktionen, welche an ihrem zugehörigen Kern zentriert sind. Es werden CASSCF-Rechnungen im Grundzustand $^1\Sigma^+$ zur Erzeugung einer einheitlichen Molekülorbitalbasis durchgeführt, welche für die nachfolgenden MRD-CI-Berechnungen der Molekülzustände $^1\Sigma^+, ^3\Pi, ^1\Pi$ und $^3\Sigma^+$ benötigt wird. CASSCF-Orbitale beschreiben, im Gegensatz zu HF-Orbitalen, korrekt die Dissoziation des Thalliumhydridmoleküls in das Thalliumatom und das Wasserstoffatom. Nahe der Gleichgewichtsgeometrie sind HF-Orbitale jedoch im allgemeinen eine relativ gute Einteilchenbasis. Deswegen wird als Ausgangspunkt der CASSCF-Rechnung zunächst eine HF-Rechnung am erwarteten Gleichgewichtsabstand durchgeführt, da eine CASSCF-Rechnung ohne guten Startvektor oft nicht

konvergiert. Als Startvektor für die HF-Rechnung dient die MO-Basis, welche man aus der Lösung des Problems nicht wechselwirkender Elektronen erhält. Dies stellt eine recht grobe Näherung dar, führt aber meist für HF-Rechnungen zum Erfolg, wenn auch manchmal sehr viele Iterationen zur selbstkonsistenten Konvergenz nötig sind. Die HF-optimierte MO-Basis dient als Startvektor für die CASSCF-Optimierung mit dem gleichen Atomabstand. Für die weiteren Abstände ist eine solche Prozedur nicht nötig, denn als Startvektor für die CASSCF-Rechnungen kann jeweils die optimierte MO-Basis des nächstliegenden Abstands angenommen werden, was eine sehr gute Wahl bedeutet und schnell zur Konvergenz führt, falls man eine nicht zu große Schrittweite zur Berechnung der einzelnen Punkte der Potentialkurve wählt. Aus den atomaren Basisfunktionen können 94 Molekülorbitale gebildet werden. Für die CASSCF-Optimierung der Einelektronenbasis wird ein aktiver Raum von fünf Orbitalen ($3a_1, 1b_1, 1b_2$) gewählt, in dem die vier Valenzelektronen variabel verteilt werden können. Die verbleibenden 78 Elektronen werden auf 39 inaktive, voll besetzte Orbitale der zugehörigen irreduziblen Darstellungen verteilt. Der virtuelle Raum wird unter Ausschluß der 6 s-artigen Linearkombinationen der d-Funktionen und der 6 p-artigen Linearkombinationen der f-Funktionen von den verbleibenden 37 Orbitalen aufgespannt. Tabelle 2.4 zeigt, wie die fünf aktiven Orbitale charakterisiert werden. Es werden lediglich die relativen Phasen und nicht die Wichtungen der wichtigsten beitragenden Atomorbitale angegeben. Im Dissoziationslimit von Thalliumhydrid erhält man die Atomvalenzor-

Symmetrie	MO	Beiträge	Charakter	Dissoziation
$1a_1$	σ	$6s_{Tl} + 6p_{zTl} + 1s_H$	bindend	$6s_{Tl}$
$2a_1$	σ'	$-6s_{Tl} + 6p_{zTl} + 1s_H$	schwach bindend	$6p_{zTl}$
$3a_1$	σ^*	$-6s_{Tl} + 6p_{zTl} - 1s_H$	antibindend	$1s_H$
$1b_1$	π_x	$6p_{xTl}$	nicht bindend	$6p_{xTl}$
$1b_2$	π_y	$6p_{yTl}$	nicht bindend	$6p_{yTl}$

Tabelle 2.4: Charakter der aktiven MO

bitale wieder. Die mit CASSCF optimierte attraktive $^1\Sigma^+$ -Potentialkurve ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

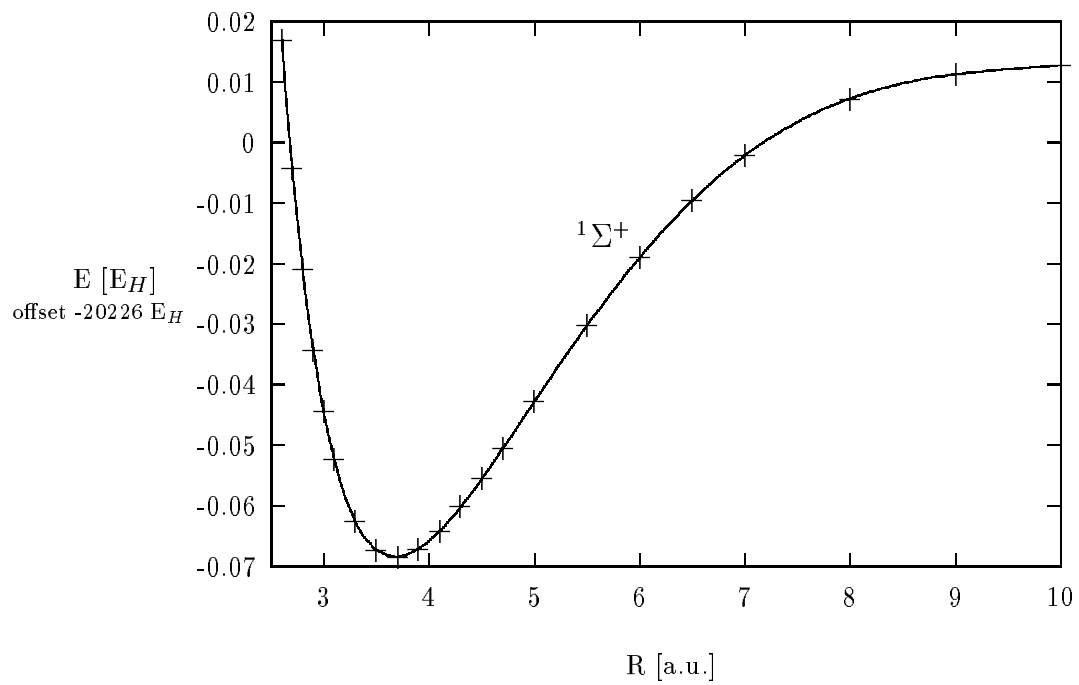


Abbildung 2.1: Einkomponentige relativistische CASSCF-Rechnung der Potentialkurve des Zustands $1\Sigma^+$ mit 5 aktiven Orbitalen.

2.1.5 MRD-CI-Rechnungen

Die Potentialkurven der in Betracht gezogenen Zustände $^1\Sigma^+$, $^3\Pi$, $^1\Pi$ und $^3\Sigma^+$ werden auf MRD-CI-Niveau berechnet. Dabei werden die Molekülorbitale verwendet, welche durch CASSCF-Rechnungen mit fünf aktiven Orbitalen in $^1\Sigma^+$ -Symmetrie optimiert sind. Es werden MRD-CI-Rechnungen durchgeführt, in denen vier beziehungsweise 14 Elektronen explizit in die Korrelationsbehandlung einbezogen werden. Die übrigen Elektronen besetzen paarweise die Molekülorbitale, aus denen keine Anregungen erlaubt werden. Dann stehen für vier explizit in die Korrelationsbehandlung einbezogene Elektronen 43 Molekülorbitale zur Verfügung und die CI-Wellenfunktionen werden mit einem Schwellwert von $10^{-7} E_H$ erzeugt. Bei der Berücksichtigung von 14 Elektronen in der Korrelationsbehandlung stehen 48 Molekülorbitale zur Verfügung, und es wird ein Schwellwert von $10^{-6} E_H$ gewählt. In den Abbildungen 2.2 und 2.3 sind die Potentialkurven der betrachteten Molekülzustände dargestellt.

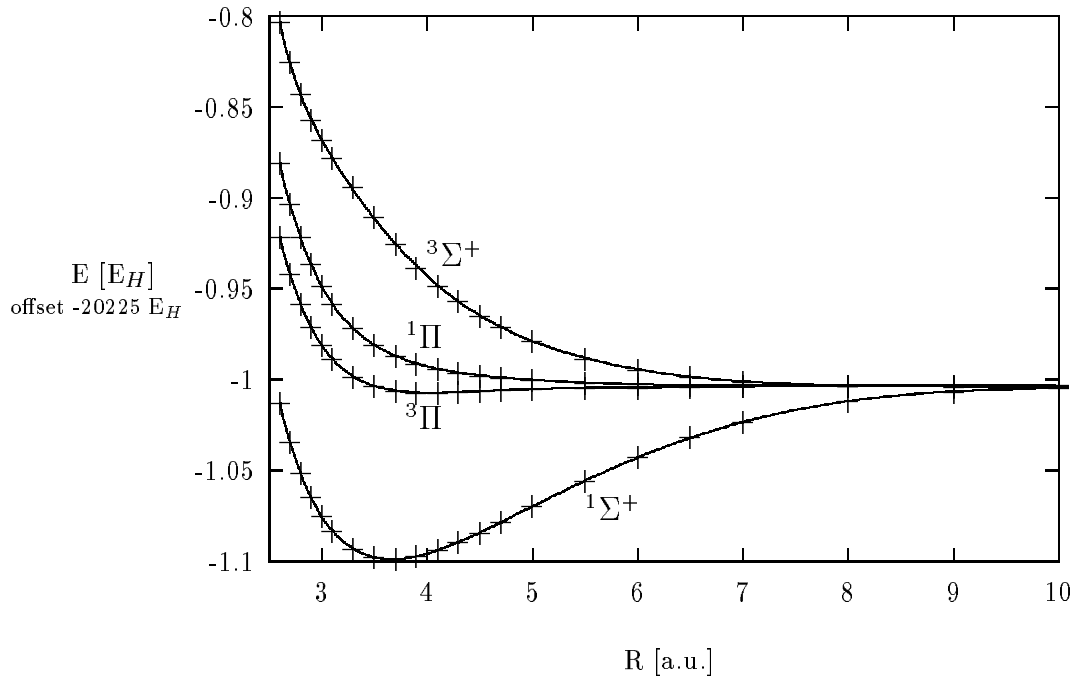


Abbildung 2.2: Einkomponentige relativistische MRD-CI-Rechnungen von Potentialkurven der Zustände $^1\Sigma^+$, $^3\Pi$, $^1\Pi$ und $^3\Sigma^+$ mit 4 korrelierten Elektronen.

Es sind sowohl die Davidson-korrigierten Energieeigenwerte von H_+^{sf1} , als auch jeweils ein Polynomfit der Potentialkurven abgebildet. Mit Ausnahme des Zustandes $^3\Sigma^+$ erhält man glatte Potentialkurven, was auf eine gute Darstellung der entsprechenden Zustände schließen lässt. Schon in Abbildung 2.2 lässt sich bei genauer Betrachtung der $^3\Sigma^+$ -Potentialkurve bei einem Kernabstand

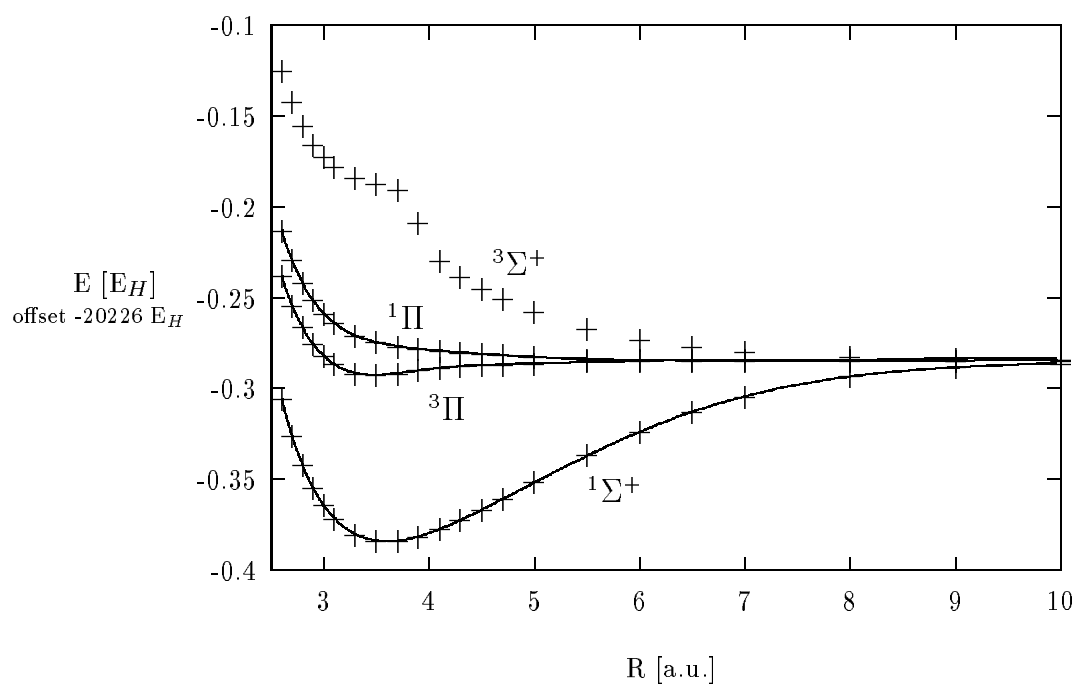


Abbildung 2.3: Einkomponentige relativistische MRD-CI-Rechnungen von Potentialkurven der Zustände $^1\Sigma^+$, $^3\Pi$, $^1\Pi$ and $^3\Sigma^+$ mit 14 korrelierten Elektronen.

von 3.9 a.u. eine leichte Abweichung vom glatten Potentialverlauf feststellen. Bei der Korrelation von 14 Elektronen, abgebildet in 2.3, wird deutlich, daß hier eine vermiedene Kreuzung stattfindet. Zur Untersuchung der vermiedenen Kreuzung ist es demnach nötig, im MRD-CI-Verfahren den zweiten Zustand dieser Symmetrie ebenfalls zu berechnen. Der $^1\Sigma^+$ -Zustand bildet in der Näherung ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung eindeutig den Grundzustand und ist stark attraktiv. Der $^3\Pi$ -Zustand ist schwach attraktiv, und sowohl $^1\Pi$ als auch $^3\Sigma^+$ sind repulsive Zustände. Tabelle 2.5 zeigt die spektroskopischen Konstanten der ΛS -gekoppelten gebundenen Zustände. Die Bindungsabstände im Grundzustand $^1\Sigma^+$ werden durch den Einbezug

Zustand	Methode	R_e [Å]	T_e [eV]	D_e [eV]
$^1\Sigma^+$	CAS 5	1.95		2.234
$^1\Sigma^+$	MRDCI 4	1.94	0	2.609
$^1\Sigma^+$	MRDCI 14	1.90	0	2.722
$^3\Pi$	MRDCI 4	2.12	2.491	0.119
$^3\Pi$	MRDCI 14	1.83	2.496	0.226

Tabelle 2.5: Spektroskopische Konstanten der gebundenen Zustände von TH

der dynamischen Korrelation verkürzt. Dies ist ein typisches Verhalten, da CASSCF-Rechnungen die Bindungsabstände oft überschätzen, eben durch das Fehlen eines großen Teils der dynamischen Korrelation. Den größten Teil dieser Verkürzung erhält man erst durch den Einbezug der 5d-Elektronen in die Korrelationsbehandlung. Noch deutlicher tritt dieser Effekt bei dem Zustand $^3\Pi$ auf. Die Dissoziationsenergie wächst bei beiden Zuständen um mehr als 0.1 eV. Man sieht, daß die Korrelationsrechnungen unter Einbezug der Valenzelektronen noch nicht konvergiert sind, da die zusätzliche Berücksichtigung des äußeren Cores noch erheblichen Einfluß auf die Valenzschale hat. Es ist also wichtig, Core-Valenz-Korrelation einzubeziehen.

2.1.6 Spin-Bahn-Kopplung

Zur Berechnung der Matrixelemente des Spin-Bahn-Operators H_+^{SO} wird die gleiche generalisiert kontrahierte Basis verwendet wie für den spinfreien Operator H_+^{sf1} . Dabei wird eine zusätzliche Näherung verwendet: Es werden lediglich die Einzentrenintegrale der Zweielektronenintegrale berechnet. Dies ist für ein Molekül mit lediglich einem schweren Atom wie Thalliumhydrid eine berechnete Näherung, denn man kann erwarten, daß das Thalliumatom selbst den größten Teil zur Spin-Bahn-Wechselwirkung beitragen wird. Dieser Schritt reduziert die störungstheoretisch zu berechnenden Spin-Bahn-Matrixelemente erheblich. Das heißt, daß die Spin-Bahn-Matrixelemente in der Basis der CI-Wellenfunktionen bestimmt werden, welche genäherte Eigenfunktionen des ungestörten, spinfreien no pair-Operators H_+^{sf1} sind. Symmetrieüberlegungen zeigen, welche Spin-Bahn-Matrixelemente nichtverschwindend sind. Dazu benötigt man die Auswahlregel für Matrixelemente (1.7.1). Mit Hilfe der Gleichung 1.98 kann man ein Spin-Bahn-Matrixelement in ein räumliches und ein spinabhängiges Matrixelement zerlegen. Weiterhin liegen die CI-Wellenfunktionen, welche Linearkombinationen von SAF sind, lediglich mit maximaler Quantenzahl $M_S = S$ vor, was einige Überlegung bei der Auswahl der zu berechnenden Matrixelemente erfordert. In Tabelle 2.6 ist die Charaktertafel der Doppelgruppe C_{2v} und das Transformationsverhalten des räumlichen und spinabhängigen Anteils der Molekülzustände sowie der kartesischen Komponenten der Drehimpulsoperatoren zu sehen. \mathcal{S} bezeichnet die Sin-

C_{2v}	E	R	C_2	σ_y	σ_x			
A_1	1	1	1	1	1	Σ^+	\mathcal{S}	
B_1	1	1	-1	1	-1	Π_x	\mathcal{T}_y	L_y, S_y
B_2	1	1	-1	-1	1	Π_y	\mathcal{T}_x	L_x, S_x
A_2	1	1	1	-1	-1		\mathcal{T}_z	L_z, S_z
$E_{1/2}$	2	-2	0	0	0		\mathcal{D}	

Tabelle 2.6: Die Charaktertafel der Doppelgruppe C_{2v} . Die zusätzlichen Symmetrieoperationen einer Doppelgruppe erhält man durch Anwenden von R auf alle Elemente. Zum Beispiel bilden $\{C_2, RC_2\}$ eine Klasse, die hier mit C_2 bezeichnet wird. Aufgeführt sind das Transformationsverhalten der räumlichen Anteile der Molekülzustände, der Spinanteile der Molekülzustände und der Drehimpulsoperatoren nach den irreduziblen Darstellungen der Doppelgruppe C_{2v} .

gulettspinfunktion, \mathcal{D} die Dublettspinfunktion und \mathcal{T} die Triplettspinfunktion. Zwei Singulettmolekülzustände können unabhängig von der zugrundeliegenden Symmetriepunktgruppe kein Spin-Bahn-Matrixelement erzeugen. Als nächstes

wird untersucht, welche räumlichen Matrixelemente aus Symmetriegründen zugelassen werden. Es sind jeweils die Bahndrehimpulsmatrixelemente und die direkten Produkte der irreduziblen Darstellungen der Molekülzustände und der kartesischen Komponenten des Bahndrehimpulses dargestellt:

$$\langle \Sigma^+ | L_x | \Pi_y \rangle \neq 0 \quad (2.1)$$

$$A_1 \otimes B_2 \otimes B_2 = A_1 \quad (2.2)$$

$$\langle \Sigma^+ | L_y | \Pi_x \rangle \neq 0 \quad (2.3)$$

$$A_1 \otimes B_1 \otimes B_1 = A_1 \quad (2.4)$$

$$\langle \Pi_x | L_z | \Pi_y \rangle \neq 0 \quad (2.5)$$

$$B_1 \otimes A_2 \otimes B_2 = A_1 \quad (2.6)$$

Weil sich keine kartesische Komponente des Bahndrehimpulses nach der totalsymmetrischen Darstellung transformiert, sind keine Matrixelemente mit zwei gleichen räumlichen Anteilen der Molekülzustände möglich. Damit sind die Spin-Bahn-Matrixelemente

$$\langle {}^1\Sigma^+ | H_+^{SO}(y) | {}^3\Pi_x \rangle \quad (2.7)$$

$$\langle {}^3\Sigma^+ | H_+^{SO}(y) | {}^1\Pi_x \rangle \quad (2.8)$$

$$\langle {}^3\Sigma^+ | H_+^{SO}(y) | {}^3\Pi_x \rangle \quad (2.9)$$

$$\langle {}^1\Pi_y | H_+^{SO}(z) | {}^3\Pi_x \rangle \quad (2.10)$$

$$\langle {}^3\Pi_x | H_+^{SO}(z) | {}^3\Pi_y \rangle \quad (2.11)$$

zu berechnen. Die übrigen Matrixelemente, die man durch Vertauschung von x und y erhält, hängen auf einfache Weise mit diesen Matrixelementen zusammen und brauchen nicht berechnet zu werden. Dies soll am Beispiel von $\langle {}^1\Sigma^+ | H_+^{SO}(x) | {}^3\Pi_y \rangle$ gezeigt werden.

$$L_y | {}^3\Pi_x \rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} (L_{-1} + L_{+1}) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ | {}^3\Pi_{-1} \rangle - | {}^3\Pi_{+1} \rangle \} = \quad (2.12)$$

$$\frac{i}{2} \{ \underbrace{L_{-1} | {}^3\Pi_{-1} \rangle}_{=0} + L_{+1} | {}^3\Pi_{-1} \rangle - L_{-1} | {}^3\Pi_{+1} \rangle - \underbrace{L_{+1} | {}^3\Pi_{+1} \rangle}_{=0} \} = \quad (2.13)$$

$$\frac{i}{2} \{ L_{+1} | {}^3\Pi_{-1} \rangle - L_{-1} | {}^3\Pi_{+1} \rangle \} = \quad (2.14)$$

$$-\frac{i}{2} \{ -L_{+1} | {}^3\Pi_{-1} \rangle + L_{-1} | {}^3\Pi_{+1} \rangle \} = \quad (2.15)$$

$$-\frac{i}{2} \{ \underbrace{L_{-1} | {}^3\Pi_{-1} \rangle}_{=0} - L_{+1} | {}^3\Pi_{-1} \rangle + L_{-1} | {}^3\Pi_{+1} \rangle - \underbrace{L_{+1} | {}^3\Pi_{+1} \rangle}_{=0} \} = \quad (2.16)$$

$$-\frac{1}{\sqrt{2}} (L_{-1} - L_{+1}) \frac{i}{\sqrt{2}} \{ | {}^3\Pi_{-1} \rangle + | {}^3\Pi_{+1} \rangle \} = -L_x | {}^3\Pi_y \rangle \quad (2.17)$$

Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß die CI-Wellenfunktionen nur mit maximalem $M_S = S$ vorliegen. Diese Tatsache bereitet bei Berechnung der Matrixelemente

$$\langle {}^3\Sigma^+ | H_+^{SO}(y) | {}^3\Pi_x \rangle \quad (2.18)$$

$$\langle {}^1\Pi_y | H_+^{SO}(z) | {}^3\Pi_x \rangle \quad (2.19)$$

die Schwierigkeit, daß die Matrixelemente für maximale $M_S = S$ aus Spinsymmetriegründen verschwinden, denn für die direkten Produkte der zugehörigen irreduziblen Darstellungen gilt

$$\{B_1, B_2\} \otimes B_1 \otimes \{B_1, B_2\} \neq A_1 \quad (2.20)$$

$$A_1 \otimes A_2 \otimes \{B_1, B_2\} \neq A_1. \quad (2.21)$$

Man behilft sich damit, zunächst das Matrixelement

$$\langle {}^3\Sigma^+, M_S = 1 | S_0 L_x | {}^3\Pi_x, M_S = 1 \rangle \quad (2.22)$$

zu berechnen. Mit Hilfe der Gleichung 1.98 kann man das Matrixelement in ein reduziertes Matrixelement, welches nicht mehr abhängig von den M_S -Quantenzahlen ist, und ein Wignersches 3j-Symbol zerlegen. Das reduzierte Matrixelement RME läßt sich dann durch

$$RME := \frac{\langle {}^3\Sigma^+, M_S = 1 | S_0 L_x | {}^3\Pi_x, M_S = 1 \rangle}{\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}} \quad (2.23)$$

definieren. Daraus lassen sich dann mit dem Wigner-Eckart-Theorem und mit Symmetrieeigenschaften der Wignerschen 3j-Symbole die nichtverschwindenden Matrixelemente

$$\langle {}^3\Pi^+, M_S = 0 | S_x L_x | {}^3\Pi_y, M_S = 1 \rangle \quad (2.24)$$

$$\langle {}^3\Pi^+, M_S = -1 | S_x L_x | {}^3\Pi_y, M_S = 0 \rangle \quad (2.25)$$

$$\langle {}^3\Pi^+, M_S = 1 | S_x L_x | {}^3\Pi_y, M_S = 0 \rangle \quad (2.26)$$

$$\langle {}^3\Pi^+, M_S = 0 | S_x L_x | {}^3\Pi_y, M_S = -1 \rangle \quad (2.27)$$

bestimmen. Analog geht man vor, um die Matrixelemente von $\langle {}^1\Pi_y | H_+^{SO}(z) | {}^3\Pi_x \rangle$ zu berechnen.

2.1.7 Dissoziationslimit

Der experimentelle Wert der Spin-Bahn-Aufspaltung des 2P -Grundzustandes des Thalliumatoms beträgt 7793 cm^{-1} [27]. Die Spin-Bahn-Aufspaltung von Thalliumhydrid im Dissoziationslimit ist direkt mit diesem Ergebnis vergleichbar, da man das Molekül in zwei Atome separiert hat, und das Thalliumatom den einzigen Beitrag zur Spin-Bahn-Aufspaltung liefert. Zur störungstheoretischen Bestimmung der Spin-Bahn-Aufspaltung im Dissoziationslimit werden zunächst die Spin-Bahn-Matrixelemente mit den CI-Wellenfunktionen des spinfreien Operators H_+^{sf1} bei einem Kernabstand von 1000 a.u. berechnet. Die Matrixelemente

$$\begin{aligned}
 \langle {}^1\Sigma^+ | H_+^{SO}(y) | {}^3\Pi_x \rangle &= -\langle {}^1\Sigma^+ | H_+^{SO}(x) | {}^3\Pi_y \rangle = 2081 \text{ cm}^{-1} \\
 \langle {}^3\Sigma^+ | H_+^{SO}(y) | {}^1\Pi_x \rangle &= -\langle {}^3\Sigma^+ | H_+^{SO}(x) | {}^1\Pi_y \rangle = 2092 \text{ cm}^{-1} \\
 \langle {}^3\Sigma^+ | H_+^{SO}(y) | {}^3\Pi_x \rangle &= -\langle {}^3\Sigma^+ | H_+^{SO}(x) | {}^3\Pi_y \rangle = -2091 \text{ cm}^{-1} \\
 \langle {}^1\Pi_y | H_+^{SO}(z) | {}^3\Pi_x \rangle &= -\langle {}^1\Pi_x | H_+^{SO}(z) | {}^3\Pi_y \rangle = -2075 \text{ cm}^{-1} \\
 \langle {}^3\Pi_x | H_+^{SO}(z) | {}^3\Pi_y \rangle &= -2075 \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

sind in der Basis von CI-Wellenfunktionen mit vier korrelierten Elektronen bestimmt. Die Beträge der Matrixelemente sind erwartungsgemäß nahezu identisch. Die kleinen Abweichungen sind auf die Näherungen in den CI-Wellenfunktionen zurückzuführen. Die Störmatrix in der Basis der CI-Wellenfunktionen wird mit einem gemittelten Wert von 2083 cm^{-1} für alle Matrixelemente aufgestellt. Dann wird die Matrix in Ω -Eigenzustände transformiert, was bei vorliegender starker Spin-Bahn-Wechselwirkung die geeignete Darstellung ist und letztlich erst den Vergleich mit dem Experiment ermöglicht. Die Diagonalisierung der Matrix in der Basis der Ω -Eigenzustände ergibt die Eigenzustände und Eigenwerte in Tabelle 2.7. Man sieht, daß die Eigenräume zu den Eigenwerten $\pm\Omega$ entartet sind, deswegen charakterisiert $|\Omega|$ eindeutig die Zustände eines linearen Moleküls. Dies gilt jedoch nur, wenn man die Kopplung an die Molekülrotation vernachlässigt und von starken Magnetfeldern absieht. Die Spin-Bahn-Aufspaltung im Dissoziationslimit von Thalliumhydrid ist 6249 cm^{-1} . Dies ist der dreifache Wert des Betrages der Spin-Bahn-Matrixelemente, was seine Ursache in der hier angewendeten Störungstheorie erster Ordnung für entartete Zustände hat. Die Eigenwerte werden nämlich größenmäßig relativ zur Dimension ihrer Entartung verschoben, was die resultierende Aufspaltung zur Folge hat. Die große Abweichung der berechneten Aufspaltung zur experimentellen, bezogen auf spektroskopische Genauigkeit, ist ein unbefriedigendes Ergebnis. Deswegen wird der Einfluß von verschiedenen Änderungen der AO-Basis und MO-Basis auf die Größe der Aufspaltung untersucht. Aus obengenanntem Grund reicht es aus, lediglich ein Spin-Bahn-Matrixelement zu berechnen, um die Spin-Bahn-Aufspaltung zu bestimmen.

Ω	Linearkombination von ΛS -Zuständen	EW
2	$ \ ^3\Pi, M_L=1, M_S=1 \rangle$	2083
1	$-0.577 \ ^3\Pi, M_L=1, M_S=0 \rangle - 0.577 \ ^1\Pi, M_L=1, M_S=0 \rangle +$ $-0.577 \ ^3\Sigma^+, M_L=0, M_S=1 \rangle$	-4166
1	$-0.408 \ ^3\Pi, M_L=1, M_S=0 \rangle - 0.408 \ ^1\Pi, M_L=1, M_S=0 \rangle +$ $-0.816 \ ^3\Sigma^+, M_L=0, M_S=1 \rangle$	2083
1	$0.707 \ ^3\Pi, M_L=1, M_S=0 \rangle - 0.707 \ ^1\Pi, M_L=1, M_S=0 \rangle$	2083
0^-	$0.577 \ ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1 \rangle + 0.577 \ ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1 \rangle +$ $0.577 \ ^3\Sigma^+, M_L=0, M_S=0 \rangle$	-4166
0^+	$0.577 \ ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1 \rangle - 0.577 \ ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1 \rangle +$ $0.577 \ ^1\Sigma^+, M_L=0, M_S=0 \rangle$	-4166
0^+	$-0.408 \ ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1 \rangle - 0.408 \ ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1 \rangle +$ $0.816 \ ^1\Sigma^+, M_L=0, M_S=0 \rangle$	2083
0^-	$0.408 \ ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1 \rangle - 0.408 \ ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1 \rangle +$ $-0.816 \ ^3\Sigma^+, M_L=0, M_S=0 \rangle$	2083
-1	$0.577 \ ^3\Pi, M_L=-1, M_S=0 \rangle - 0.577 \ ^1\Pi, M_L=-1, M_S=0 \rangle +$ $-0.577 \ ^3\Sigma^+, M_L=0, M_S=-1 \rangle$	-4166
-1	$-0.408 \ ^3\Pi, M_L=-1, M_S=0 \rangle + 0.408 \ ^1\Pi, M_L=-1, M_S=0 \rangle +$ $0.816 \ ^3\Sigma^+, M_L=0, M_S=-1 \rangle$	2083
-1	$0.707 \ ^3\Pi, M_L=-1, M_S=0 \rangle + 0.707 \ ^1\Pi, M_L=-1, M_S=0 \rangle +$	2083
-2	$ \ ^3\Pi, M_L=-1, M_S=-1 \rangle$	2083

Tabelle 2.7: Ω -Eigenzustände und Eigenwerte [cm^{-1}] der Dissoziation von Thalliumhydrid in $\text{Tl}(^2P_{1/2}) + \text{H}(^2S_{1/2})$ und $\text{Tl}(^2P_{3/2}) + \text{H}(^2S_{1/2})$

Alle Rechnungen werden mit denselben AO-Basissätzen von Thallium und Wasserstoff wie bereits beschrieben durchgeführt; in einer Modifikation werden dem Thalliumbasissatz zwei weitere p-Gaußfunktionen mit hohen Exponenten zugefügt. Diese haben in der durchgeführten Kontraktion zwar kleine Kontraktionskoeffizienten, man erwartet aber sehr große Spin-Matrixelemente von ihnen, die möglicherweise die resultierende Spin-Bahn-Aufspaltung vergrößern. Die HF-Beschreibung liefert durch die Nichtberücksichtigung der Elektronenkorrelation zu große radiale Aufenthaltserwartungswerte. Dies ist insbesondere für die äußeren Core-Orbitale von Bedeutung, die in der anschließenden Korrelationsbehandlung nicht relaxieren können. Deswegen wird die Kontraktion der Thalliumbasis für Tl^+ durchgeführt, denn diese Kontraktion sollte den Verhältnissen des Thalliumatoms eher angepaßt sein. Die dadurch erhaltenen kompakteren Atomorbitale können größere Spin-Bahn-Matrixelemente erzeugen. Außerdem kann man die Flexibilität der s- und p-Thalliumvalenzorbitale vergrößern, indem man weitere primitive Gaußfunktion, welche die äußerste Valenzschale beschreiben, nicht in die Kontraktion einbezieht, sondern ihre Koeffizienten frei variieren läßt. Aus dem obengenannten Grund werden die Molekülorbitale für TlH^+ in $^2\Sigma^+$ -Symmetrie optimiert, wovon man ebenfalls kompaktere MO erwartet, welche die Aufspaltung vergrößern können. Man kann eine MO-Basis aus A_1 und A_2 -Symmetrieblocken, die in $^1\Sigma^+$ -Symmetrie optimiert werden, einem B_1 -Block, der aus einer $^3\Pi_x$ -Optimierung stammt und einem B_2 -Block, der in $^3\Pi_y$ -Symmetrie optimiert wird, zusammenfügen. Die Basis wird dadurch für die Beschreibung von Π -Zuständen verbessert und kann damit genauere Ergebnisse der Spin-Bahn-Aufspaltung liefern. Eine MO-Optimierung in 5A_2 -Symmetrie liefert eine gute Basis für die Π -Zustände, aber eine schlechte für die Σ^+ -Zustände.

Diskussion

Tabelle 2.8 zeigt den Einfluß der verschiedenen Basissätze auf die Spin-Bahn-Aufspaltung im Dissoziationslimit von Thalliumhydrid. Die verschiedenen Basissätze ändern nichts an der Tatsache, daß die Spin-Bahn-Aufspaltung störungstheoretisch mit H_+^{SO} zu klein bestimmt wird. Bestenfalls erhält man eine Aufspaltung von 6500 cm^{-1} , was um 1300 cm^{-1} und damit erheblich vom experimentellen Wert abweicht. Jedoch zeigt es sich, daß das Kontraktionsschema $(20s16p11d8f)/[8s8p5d2f]$ bevorzugt werden kann, eine weitere Aufweitung der p-Kontraktion jedoch ohne Auswirkung auf die Aufspaltung bleibt. Ebenso zeigt der Einbezug von zwei weiteren p-Funktionen mit hohen Exponenten keine Auswirkung auf die Aufspaltung. Die Rechnungen mit der AO-Basis des Tl^+ -Ions beziehungsweise der MO-Basis von TlH^+ deuten nicht darauf hin, daß eine mangelnde Kompaktheit der Basis die zu kleine Aufspaltung verursacht. Die Spin-Bahn-Aufspaltung, berechnet mit dem Breit-Pauli-Operator H_{BP}^{SO} (1.17), wird erwartungsgemäß wegen dessen Singularität überschätzt. In den untersten Zeilen sind, neben der experimentellen Aufspaltung, Ergebnisse von Berechnungen der Spin-Bahn-Aufspaltung des Thal-

Basis	CASSCF	MRD-CI	Aufspaltung (H_+^{SO})
$(20s16p11d8f) / [7s6p5d2f]$ (T1)	$^1\Sigma^+$ (TIH)	CI 4	6243 cm^{-1}
	$^1\Sigma^+$ (TIH)	CI 14	6153 cm^{-1}
	$^2\Sigma^+$ (TIH ⁺)	CI 4	6132 cm^{-1}
$[8s8p5d2f]$ (T1)	$^1\Sigma^+$ (TIH)	CI 4	6237 cm^{-1}
	$^1\Sigma^+$ (TIH)	CI 14	6435 cm^{-1}
$[8s9p5d2f]$ (T1)	$^1\Sigma^+$ (TIH)	CI 4	6237 cm^{-1}
	$^1\Sigma^+$ (TIH)	CI 14	6432 cm^{-1}
$(20s\{16p + 2p\}11d8f) / [8s8p5d2f]$ (T1)	$^1\Sigma^+$ (TIH)	CI 4	6237 cm^{-1}
	$^1\Sigma^+$ (TIH)	CI 14	6432 cm^{-1}
$[8s8p5d2f]$ (T1 ⁺)	$^1\Sigma^+$ (TIH)	CI 4	6288 cm^{-1}
	$^1\Sigma^+$ (TIH)	CI 14	6504 cm^{-1}
$[8s8p5d2f]$ (T1)	$^1\Sigma^+ / ^3\Pi$ (TIH)	CI 14	6222 cm^{-1}
$[8s8p5d2f]$ (T1)	5A_2 (TIH)	CI 14	6453 cm^{-1}

Basis	CASSCF	MRD-CI	Aufspaltung (H^{BP})
$[8s8p5d2f]$ (T1)	$^1\Sigma^+$ (TIH)	CI 4	9825 cm^{-1}
	$^1\Sigma^+$ (TIH)	CI 14	10230 cm^{-1}

DF-Rechnung (T1) 7640 cm^{-1}

REP-HF (T1) [28] 7864 cm^{-1}

experimentelle Aufspaltung (T1) [27] 7793 cm^{-1}

Tabelle 2.8: Der Einfluß verschiedener Basissätze auf die Spin-Bahn-Aufspaltung im Dissoziationslimit. Wenn es nicht explizit anders angegeben ist, wird immer der primitive Basissatz $(20s16p11d8f)$ verwendet.

liumatoms auf DF-Niveau angegeben. Die DF-Rechnung wird mit dem Programmpaket GRASP [17] durchgeführt. Darauf wird in einem folgenden Abschnitt eingegangen. Die zweite ist eine Rechnung mit relativistischen effektiven Core-Potentialen (REP). Die Potentiale sind an Resultate aus Dirac-Fock-Rechnungen angepaßt. Beide zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Diese Ergebnisse lassen folgende Schlüsse zu:

- Aus der GRASP-Rechnung kann man folgern, daß Multikonfigurationseffekte keinen Einfluß auf die Spin-Bahn-Aufspaltung des Thalliumatoms im Grundzustand haben.
- Die Übereinstimmung mit dem Experiment kann sich aber auch auf eine Fehlerkompensation der durchgeführten Näherungen zurückführen lassen.
- Spin-Bahn-Kopplung muß in die Optimierung der Molekülorbitalbasis einbezogen werden (siehe 1.2).
- Die störungstheoretische Behandlung der Spin-Bahn-Kopplung versagt.
- Der no-pair-Spin-Bahn-Operator H_+^{SO} ist für schwere Elemente mit offener p-Schale nicht geeignet.

In den folgenden Abschnitten wird der Einfluß von Multikonfigurationseffekten auf spinabhängigem Niveau untersucht.

2.2 Untersuchungen mit GRASP

2.2.1 Einleitung

Der Einfluß von Multikonfigurationseffekten auf die 2P -Spin-Bahn-Aufspaltung des Thalliumatoms wird mit dem Programmpaket GRASP (General-Purpose Relativistic Structure Program) [17] untersucht. GRASP generiert vierkomponentige Dirac-Orbitale, welche Eigenfunktionen des Drehimpulses \vec{j}^2 , seiner Projektion auf die z -Achse j_z und des Paritätsoperators P sind. Eine Mehrteilchenbasis wird durch Bilden von Slaterdeterminanten aus diesen Einteilchenfunktionen erhalten. Da Slaterdeterminanten im allgemeinen keine Eigenfunktionen des Gesamtdrehimpulsoperators \vec{J}^2 sind, werden Linearkombinationen der Slaterdeterminanten gebildet, welche diese Eigenschaft erfüllen. Diese Linearkombinationen werden als CSF (configuration state functions) bezeichnet, welche Eigenfunktionen des Paritätsoperators P und der Gesamtdrehimpulsoperatoren \vec{J}^2 und J_z sind.

$$\begin{aligned} P|\gamma PJM\rangle &= P|\gamma PJM\rangle. \\ \vec{J}^2|\gamma PJM\rangle &= J(J+1)|\gamma PJM\rangle. \\ J_z|\gamma PJM\rangle &= M|\gamma PJM\rangle \quad , \quad M = -J, \dots, J \end{aligned} \quad (2.28)$$

Die Bezeichnung γ repräsentiert alle Informationen wie Besetzungszahl, Kopplung, Seniorität u.s.w, die einen Zustand eindeutig charakterisieren. In der Multikonfigurationsoptimierung werden orthogonale ASF (atomic state functions) erzeugt, die Linearkombinationen von CSF mit gemeinsamen J -, M - und P -Quantenzahlen sind. Der Dirac-Coloumb-Operator beinhaltet die dominierenden Wechselwirkungen in einem N -Elektronen-Atom:

$$H^{DC} = \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.29)$$

Im ersten Term wird über die Einteilchen-Diracoperatoren in dem skalaren Potential eines Atomkerns (1.45) summiert. Der zweite Term repräsentiert die nichtrelativistische Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Die Breit-Wechselwirkung und Strahlungskorrekturen können störungstheoretisch berücksichtigt werden. Die stationären Atomzustände werden approximativ mit der MCDF-Methode (Multiconfiguration Dirac-Fock) unter Ausnutzung der vollen sphärischen Symmetrie berechnet. Ausgehend von der Variationsmethode wird nach stationären Punkten eines Energiefunktional gesucht. Es können bestimmte ASF ausgewählt werden, die zum Energiefunktional beitragen sollen (OL: optimized-level), oder alle vorhanden ASF tragen gewichtet nach ihrem Drehimpuls zum Energiefunktional bei (AL: average-level).

Von I.P. Grant wird empfohlen, die AL-Option zu verwenden [49]. Aus den später durchgeführten Rechnungen wird deutlich, daß die OL-Methode zu

bevorzugen ist, will man die Aufspaltung zweier bestimmter Energieniveaus berechnen. Die AL-Option bietet die Möglichkeit, einen Satz von Orbitalen zu bestimmen, welcher der mittleren Energie aller betrachteten ASF optimal angepaßt ist.

2.2.2 Rechnungen

Zunächst wird untersucht, welchen Einfluß die Auswahl verschiedener Kernmodelle hat. Der endlichen Ausdehnung eines Atomkerns kann durch verschiedene Ladungsverteilungen Rechnung getragen werden: einer Fermi-, Gauß- oder homogenen Ladungsverteilung. Ebenso kann man den Atomkern als Punktladung approximieren. Es werden Rechnungen mit OL auf die zwei energetisch tiefstliegenden Zustände (ASF) $1/2(I)$ und $3/2(I)$ durchgeführt. AL-Rechnungen sind in diesem Fall identisch, da lediglich die Konfigurationen $6s^26p_{1/2}^1$ und $6s^26p_{3/2}^1$ einbezogen werden. Tabelle 2.9 zeigt die Gesamtenergien und Grundzustandsaufspaltungen der DF-Rechnungen. Die Annahme ver-

Kernmodell	Aufspaltung	Gesamtenergie
Punktladung	7641 cm ⁻¹	-20280.17 a.u.
Fermi	7640 cm ⁻¹	-20274.85 a.u.
Gauß	7640 cm ⁻¹	-20272.24 a.u.
Homogen	7640 cm ⁻¹	-20274.83 a.u.

Tabelle 2.9: Gesamtenergie und Aufspaltung des Thallium-Grundzustands $6P$ mit den Konfigurationen $6s^26p_{1/2}^1$ und $6s^26p_{3/2}^1$

schiedener Kernmodelle hat offensichtlich keinen Einfluß auf die Aufspaltung des Thallium-Grundzustands $6P$, jedoch selbstverständlich erheblichen Einfluß auf die Gesamtenergie des Systems. Da die atomare Aufspaltung untersucht werden soll, werden alle folgenden Rechnungen unter der Annahme des Fermi-Kernmodells durchgeführt, was gegenüber der Approximation des Kerns als Punktladung numerisch höhere Stabilität bietet. Berücksichtigt man störungstheoretisch die transversale elektromagnetische Wechselwirkung, so gelangt man zur Korrektur niedrigster Ordnung der Coulomb-Wechselwirkung, nämlich der Breit-Wechselwirkung. Diese Korrektur ist in dem no-pair-Spin-Bahn-Operator ebenfalls enthalten; deswegen erhält man den konsistentesten Vergleich der no-pair- und Dirac-Fock-Methode bei Einschluß der Breit-Wechselwirkung. Tabelle 2.10 zeigt die Korrekturen zu den Energien nullter Ordnung verursacht durch die Breit-Wechselwirkung. Auch dieser Untersuchung liegen die Konfigurationen $6s^26p_{1/2}^1$ und $6s^26p_{3/2}^1$ zugrunde. Die auf OL-Niveau erhaltene Aufspaltung unter Einbezug der Breit-Wechselwirkung zeigt in bezug

		Energie 0. Ordnung	0. Ordnung + Breit
OL	1/2(I)	-20274.8512028 a.u.	-20251.6885055 a.u.
	3/2(I)	-20274.8163919 a.u.	-20251.6543377 a.u.
	Aufspaltung	7640 cm ⁻¹	7499 cm ⁻¹
AL	1/2(I)	-20274.8512028 a.u.	-20251.6885055 a.u.
	3/2(I)	-20274.8163919 a.u.	-20251.6543377 a.u.
	Aufspaltung	7640 cm ⁻¹	7499 cm ⁻¹

Tabelle 2.10: DF-Energien der untersten Zustände, ungestört und unter Einbezug der Breit-Wechselwirkung als Störung, und die daraus resultierende Aufspaltung auf OL- und AL-Niveau

auf die experimentell gemessene des $6P$ -Grundzustands von 7793 cm^{-1} eine Abweichung von $3,8 \%$. Man könnte zu dem Schluß gelangen, daß Multi-konfigurationseffekte keinen wesentlichen Einfluß auf die Grundzustandsaufspaltung des Thalliumatoms haben. Die AL-Rechnung ist auch hier identisch, denn es wird über die gleichen Konfigurationen gemittelt, auf die mit OL optimiert wird. Weitere Aufklärung erhält man mit MCDF-Rechnungen durch Einbezug von weiteren Konfigurationen. Naheliegender ist es, Konfigurationen zu berücksichtigen, die aus der Anregung $6s^2 \rightarrow 6p^2$ entstehen. Damit erhält man die fünf zusätzliche Konfigurationen:

$$\begin{aligned}
&6p_{1/2}^2 6p_{3/2}^1 (j = 3/2), \\
&6p_{1/2}^1 6p_{3/2}^2 (j = 1/2), \\
&6p_{1/2}^1 6p_{3/2}^2 (j = 3/2), \\
&6p_{1/2}^1 6p_{3/2}^2 (j = 5/2) \quad \text{und} \\
&6p_{3/2}^3 (j = 3/2)
\end{aligned}$$

Diese jj -gekoppelten Zustände kann man durch eine lineare Transformation in LS -gekoppelte Zustände überführen:

$$\begin{aligned}
{}^2P_{3/2} &= 3/2 \left(6s^2 6p_{3/2}^1 \right) \\
{}^2P_{1/2} &= 1/2 \left(6s^2 6p_{1/2}^1 \right) \\
{}^2D_{5/2} &= 5/2 \left(6p_{1/2}^1 6p_{3/2}^2 \right) \\
{}^4S_{3/2} &= 3/2 \left(0.471 \left(6p_{1/2}^2 6p_{3/2}^1 \right) - 0.527 \left(6p_{1/2}^1 6p_{3/2}^2 \right) + 0.707 \left(6p_{3/2}^3 \right) \right) \\
{}^2D_{3/2} &= 3/2 \left(0.745 \left(6p_{1/2}^2 6p_{3/2}^1 \right) + 0.667 \left(6p_{1/2}^1 6p_{3/2}^2 \right) \right) \\
{}^2P_{3/2} &= 3/2 \left(-0.471 \left(6p_{1/2}^2 6p_{3/2}^1 \right) + 0.527 \left(6p_{1/2}^1 6p_{3/2}^2 \right) + 0.707 \left(6p_{3/2}^3 \right) \right) \\
{}^2P_{1/2} &= 1/2 \left(6p_{1/2}^1 6p_{3/2}^2 \right)
\end{aligned}$$

Tabelle 2.11 zeigt die deutliche Abnahme der Aufspaltung bei Einbezug von sieben Konfigurationen. Die auf AL-Niveau ermittelten Aufspaltungen liegen

		Energie 0. Ordnung	0. Ordnung + Breit
OL	1/2(I)	-20274.8640869 a.u.	-20251.7013053 a.u.
	3/2(I)	-20274.8328308 a.u.	-20251.6707775 a.u.
	Aufspaltung	6860 cm ⁻¹	6700 cm ⁻¹
AL	1/2(I)	-20274.8585042 a.u.	-20251.6946650 a.u.
	3/2(I)	-20274.8289135 a.u.	-20251.6658312 a.u.
	Aufspaltung	6495 cm ⁻¹	6328 cm ⁻¹

Tabelle 2.11: Aufgeführt sind die MCDF-Energien mit sieben Konfigurationen auf OL- und AL-Niveau der untersten Zustände, ungestört und unter Einbezug der Breitwechselwirkung als Störung, und die daraus resultierende Aufspaltung.

erheblich tiefer, als die mit OL berechneten Aufspaltungen. Dieser Effekt ist der über alle Konfigurationen gemittelten Optimierung des Energiefunktional zuzuschreiben. Noch deutlicher wird dies bei der Hinzunahme von weiteren 141 Konfigurationen (Tabelle 2.12), entstehend aus der Anregung $5d^2 \rightarrow 6p^2$. Hier sieht man, daß die AL-Rechnungen bei Einbezug von vielen Konfigura-

		Energie 0. Ordnung	0. Ordnung + Breit
OL	1/2(I)	-20274.8648074 a.u.	-20251.7020110 a.u.
	3/2(I)	-20274.8337213 a.u.	-20251.6716647 a.u.
	Aufspaltung	6823 cm ⁻¹	6660 cm ⁻¹
AL	1/2(I)	-20274.6520455 a.u.	-20251.4769993 a.u.
	3/2(I)	-20274.6373040 a.u.	-20251.4632590 a.u.
	Aufspaltung	3235 cm ⁻¹	3016 cm ⁻¹

Tabelle 2.12: MCDF-Energien der untersten Zustände mit 148 Konfigurationen, ungestört und unter Einbezug der Breitwechselwirkung als Störung, und die daraus resultierende Aufspaltung

tionen nicht dazu geeignet sind, die Grundzustandsaufspaltung zu bestimmen. Die Absenkung der Aufspaltung auf OL-Niveau ist nur noch minimal, und man erwartet selbstverständlich bei Erweiterung des Konfigurationsraumes bis hin zum full CI einen Anstieg in den Bereich der experimentell gemessenen Aufspaltung. Allerdings ist es nicht möglich, dies mit GRASP zu prüfen, denn Rechnungen mit nochmals erweiterten Konfigurationsräumen konnten nicht zur Konvergenz geführt werden.

2.3 Thalliumatom

Die störungstheoretische Berechnung der Spin-Bahn-Aufspaltung im Dissoziationslimit von Thalliumhydrid liefert unbefriedigende Ergebnisse. Eine variationstheoretische Berechnung der Spin-Bahn-Aufspaltung am Thalliumatom soll zeigen, ob die Ergebnisse auf den Zusammenbruch der Anwendbarkeit der Störungstheorie zurückzuführen sind und ob Elektronenkorrelation sowie Spin-Bahn-Wechselwirkung gekoppelt sind. Dazu wird ein von S. Hutter entwickeltes Spin-Bahn-CI Programm verwendet [18]. Die Matrixdarstellung des Hamiltonoperators $H_+^{sf1} + H_+^{SO}$ wird in der Basis von symmetrieadaptierten Funktionen (SAF) aufgestellt, welche Eigenfunktionen von \vec{S}^2 sind. Der Raum der SAF wird aus MRD-CI-Berechnungen mit dem spinfreien, relativistisch kinematisch korrigierten Hamiltonoperator H_+^{sf1} bestimmt. Bei diesem Vorgehen ist Vorsicht geboten, denn die Selektion der SAF erfolgt lediglich nach dem Kriterium der Energieabsenkung der Eigenwerte des spinfreien Operators H_+^{sf1} . Falls eine bestimmte Anregung diesem Kriterium nicht genügt und ausselektiert wird, ist nicht auszuschließen, daß sie einen nicht vernachlässigbaren Beitrag zu den Matrixelementen des Spin-Bahn-Operators liefert. Die erfahrungsgemäß besonders wichtigen Beiträge durch Einfachanregungen bezüglich der jeweiligen Hauptkonfiguration eines bestimmten Zustands können berücksichtigt werden, indem man die Einfachanregungen vollständig ohne Selektion übernimmt. Die Matrixelemente des Hamiltonoperators H^{sf1} sind bereits aus den vorhergehenden Berechnungen bekannt, die des Spin-Bahn-Operators H_+^{SO} werden berechnet, und es wird die Matrix des gesamten Hamiltonoperators in der Basis der SAF aufgestellt. Dabei liefern die Beiträge des spinfreien Hamiltonoperators ausschließlich Diagonalelemente, die von H_+^{SO} bei den meisten zugrundeliegenden Punktgruppen ($C_{2v}, D_{2h}, C_{\infty v}, D_{\infty h}, \dots$) lediglich Außerdiagonalelemente, weil sich keine der Komponenten des Bahndrehimpulses in diesen Punktgruppen nach der totalsymmetrischen irreduziblen Darstellung transformiert. Ausnahmen bilden zum Beispiel die Punktgruppen mit sehr geringer Symmetrie (C_s, C_i). Man hat es mit einer komplexwertigen Matrix zu tun, aber da der Spin-Bahn-Operator rein imaginäre beziehungsweise reelle und der spinfreie Hamiltonoperator rein reelle Werte liefert, kann man das Problem auf die Diagonalisierung einer rein reellwertigen doppelt dimensionierten Matrix zurückführen, dessen Eigenwerte zweifach entartet sind. Es werden nur Matrixelemente von SAF mit $M_S = S$ berechnet, die weiteren Matrixelemente können mit Hilfe des Wigner-Eckart-Theorems, Gleichung 1.96, bestimmt werden. Die Diagonalisierung der Matrix erfolgt mit dem Davidson-Algorithmus [19] in einer Modifikation von Butscher und Kammer [20] genau wie im MRD-CI-Verfahren. Die Ergebnisse der Vordagonalisierung, in der die Koeffizienten der CI-Wellenfunktion der Diagonalisierung des spinfreien Hamiltonoperators entstammen, entsprechen der störungstheoretischen Behandlung, und somit ist unmittelbar ein Vergleich von störungstheoretisch und variationell berechneten

Energieniveaus möglich.

2.3.1 CASSCF-Rechnungen

Die Rechnungen bis hin zum CASSCF-Niveau werden mit dem Programmpaket STOCKHOLM-Sweden [21] durchgeführt. Es wird folgende generalisierte Kontraktion verwendet: (20s16p11d8f)/[8s8p5d2f]. Aus technischen Gründen wird nicht die volle sphärische Symmetrie des Atoms $O(3)$ genutzt, sondern lediglich die Symmetrie der abelschen Untergruppe D_{2h} . Zunächst werden die Matrixelemente von H^{sf1} in der Basis der Gaußfunktionen berechnet. Tabelle 2.13 zeigt das Transformationsverhalten der kartesischen Gaußfunktionen. Dann folgt die Transformation der Matrix in die kontrahierte Basis.

I.D.	Gaußfunktionen
A_g	$s, d_{x^2}, d_{y^2}, d_{z^2}$
B_{3u}	$p_x, f_{x^3}, f_{xy^2}, f_{xz^2}$
B_{2u}	$p_y, f_{y^3}, f_{yx^2}, f_{yz^2}$
B_{1g}	d_{xy}
B_{1u}	$p_z, f_{z^3}, f_{zx^2}, f_{zy^2}$
B_{2g}	d_{xz}
B_{3g}	d_{yz}
A_u	f_{xyz}

Tabelle 2.13: Transformationsverhalten der primitiven, kartesischen Gaußfunktionen nach den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe D_{2h}

Um eine optimierte Eielektronenbasis zu erhalten, wird für die CASSCF-Rechnung ein aktiver Raum von vier Orbitalen ($a_g, b_{3u}, b_{2u}, b_{1u}$) gewählt, in dem die drei Valenzelektronen variabel verteilt werden können. Die übrigen 78 Elektronen werden auf 39 inaktive, voll besetzte Orbitale der betreffenden irreduziblen Darstellungen verteilt. Die verbleibenden Atomorbitale bilden den virtuellen Raum. Unter Ausschluß der s-artigen Linearkombinationen der kartesischen d-Funktionen und der p-artigen Linearkombinationen der kartesischen f-Funktionen werden drei Eielektronenbasissätze optimiert, und zwar die Atomzustände 2P_z , 2P_y und 2P_x in den entsprechenden Symmetrien B_{1u} , B_{2u} und B_{3u} . Aus diesen drei verschiedenen Basisoptimierungen wird eine einzige Eielektronenbasis zusammengesetzt: Die Symmetrieblocks A_g, B_{1g}, B_{1u} und A_u entnimmt man der Optimierung des 2P_z -Zustands, die Symmetrieblocks B_{2u} und B_{2g} kommen aus der 2P_y -Optimierung und die Blöcke B_{3u} und B_{3g} aus der 2P_x -Optimierung. Anschließend wird über die kartesischen Komponenten gemittelt, so daß die resultierende Eielektronenbasis volle sphärische Symmetrie aufweist. Dieses Vorgehen ist aus zweierlei Gründen sinnvoll:

- Die drei verschiedenen Basisoptimierungen werden durchgeführt, damit man alle drei kartesischen Komponenten der $6p$ -Atomorbitale gleichermaßen gut beschreibt und in einer nachfolgenden CI-Rechnung nicht darauf angewiesen ist, Referenzkonfigurationen mit relaxierenden virtuellen p -Orbitalen einzubeziehen.
- Die Mittelung über alle kartesischen Komponenten wird durchgeführt, damit man die sphärische Symmetrie zurückerhält, die man durch die Beschränkung auf die Symmetriepunktgruppe D_{2h} verloren hat. Dies ist besonders im Hinblick auf die Berechnung der Spin-Bahn-Matrixelemente sehr wichtig, da dessen Güte von der exakten Entartung der kartesischen Komponenten der 2P - und 2D -Zustände abhängt.

Dann werden die Integrale in die optimierte, sphärisch symmetrische Einteilchenbasis transformiert und sind in dieser Form für die MRD-CI-Rechnungen verwendbar.

2.3.2 MRD-CI-Rechnungen

In den folgenden MRD-CI-Rechnungen werden Zustände berechnet, die aus den Valenzkonfigurationen s^2p und p^3 ungerader Parität stammen. Aus diesen Konfigurationen ergeben sich die Zustände

$$\begin{aligned} s^2p &\rightarrow {}^2P \\ p^3 &\rightarrow {}^2P, {}^2D, {}^4S . \end{aligned}$$

Aus der Konfiguration s^2p entsteht eindeutig der Atomzustand 2P . Allgemeine Methoden zur Konstruktion von N-Elektronen-Zuständen werden ausführlich in [22] beschrieben. Das Bilden von Zuständen aus Konfigurationen mit N Elektronen kann eine schwierige Angelegenheit sein. Der Grund dafür ist, daß für Elektronen das Pauli-Prinzip gilt, welches besagt, daß sich mehrere Fermionen nicht in einem Zustand befinden dürfen, der in allen Quantenzahlen identisch ist. Folgt man den bekannten Regeln für die Kopplung von Drehimpulsen, kann man zunächst alle daraus entstehenden Zustände problemlos finden. Beispielsweise entstehen aus einer $pp'p''$ -Konfiguration 21 Atomzustände. Enthält diese Konfiguration jedoch äquivalente p -Elektronen, werden durch die Drehimpulskopplung Zustände erzeugt, welche das Pauli-Prinzip verletzen. Das führt für den Fall einer p^3 -Konfiguration dazu, daß lediglich drei Zustände erlaubt sind, nämlich ${}^2P, {}^2D$ und 4S . Dies soll im folgenden erläutert werden, da es sich um ein instruktives und noch überschaubares Beispiel für das Bilden von Mehrelektronenzuständen handelt. Jedes der äquivalenten p -Elektronen kann die Werte

$$m_l = 1, 0, -1 ; \quad m_s = 1/2, -1/2$$

annehmen. Tabelle 2.14 zeigt die sechs verschiedenen Möglichkeiten die m_l - und m_s -Quantenzahlen zu kombinieren und erklärt die verwendete Nomenklatur. Falls $1^+, 0^+$ und 1^- je ein Elektron enthalten, wird diese Verteilung mit $1^+0^+1^-$ bezeichnet. Weil Elektronen ununterscheidbar sind, ändern beliebige Permutationen der Elektronen nicht die Verteilung. Beachtet man

$$M_L = \sum_i m_{l_i} \quad (2.30)$$

$$M_S = \sum_i m_{s_i}, \quad (2.31)$$

so stellt man fest, daß die Verteilung $1^+0^+1^-$ die Werte $M_L = 2$ und $M_S = 1/2$ annimmt. Es ist nicht möglich, eine Verteilung mit $M_L = \pm 3$ zu erzeugen, da in jedem Fall das Pauli-Prinzip verletzt wird, denn es müssen Orbitale mit extremalem m_l besetzt werden und es stehen lediglich zwei unterschiedliche m_s zur Verfügung. Insgesamt sind $\binom{6}{3} = 20$ verschiedene Verteilungen möglich. Abbildung 2.4 zeigt die Anzahl der unterschiedlichen Verteilungen mit den entsprechenden Werten von M_L und M_S .

m_l	m_s	Notation
1	1/2	1 ⁺
0	1/2	0 ⁺
-1	1/2	-1 ⁺
1	-1/2	1 ⁻
0	-1/2	0 ⁻
-1	-1/2	-1 ⁻

Tabelle 2.14: Notation für die sechs Orbitale mit gleichem $l(=1)$, und unterschiedlichen m_l und m_s

$M_L \backslash M_S$	2	1	0	-1	-2
3/2	—	—	1	—	—
1/2	1	2	3	2	1
-1/2	1	2	3	2	1
-3/2	—	—	1	—	—

Abbildung 2.4: Anzahl der möglichen Kombinationen mit den Quantenzahlen M_L und M_S

Nun kann man die Einträge in Abbildung 2.4 den verschiedenen Atomzuständen zuordnen. Die Einträge, welche mit durchgezogenen Linien umrahmt sind, gehören zu einem 2D , die mit gestrichelten Linien zu einem 2P und schließlich die mit gepunkteten Linien zu einem 4S -Zustand. Durch dieses Abzählschema [45] erhält man aus einer p^3 -Konfiguration die Zustände 2P , 2D und 4S . Die kartesischen Komponenten dieser Zustände transformieren sich, wie in Tabelle 2.17 ersichtlich, nach den irreduziblen Darstellungen von D_{2h} . Es transformiert sich jeweils eine kartesische Komponente des 2P und des 2D -Zustandes nach derselben irreduziblen Darstellung. Für diese Zustände wird jeweils eine MRD-CI-Rechnung durchgeführt, die durch die irreduzible Darstellung bezeichnet wird, nach der sich die Zustände transformieren. Beispielsweise steht die Bezeichnung ${}^2B_{1u}$ für die Berechnung der Wurzel des Zustandes 2P_z , bei der man nach drei Wurzeln selektiert, und damit sicherstellt, daß man die Konfigurationen des ${}^2D_{xy}$ -Zustandes für die nachfolgende Spin-Bahn-CI-Rechnung zur Verfügung hat. Um zu einer einheitlichen Notation zu gelangen, kann man den 4S auch als 4A_u und die beiden sich nach A_u transformierenden Linearkombinationen kartesischer Komponenten von 2D als 2A_u bezeichnen. In den MRD-CI-Rechnungen stellt man fest, daß die drei 2B -Zustände, die den Grundzustand bilden, energetisch ca. $15eV$ tiefer liegen als die 4A_u - und 2A_u -Zustände. Deswegen liegt die Vermutung nah, daß diese beiden energetisch hoch liegenden Zustände wenig Einfluß auf die Spin-Bahn-Aufspaltung des Grundzustandes haben. Zu diesem Zweck werden Spin-Bahn-CI-Rechnungen sowohl im Raum, der von allen berechneten CI-Zuständen aufgespannt wird, als auch in dem Raum der unter Ausschluß der 4A_u - und 2A_u -Zustände aufgespannt wird, durchgeführt. Die Spin-Bahn-Aufspaltung des Grundzustandes ändert sich nur um ca. 0.1 %. Deswegen finden die weiteren Untersuchungen nur noch in dem kleineren Raum statt, da keine Auswirkung auf die Aufspaltung des Grundzustands zu erwarten ist. Es werden MRD-CI-Rechnungen mit jeweils drei Referenzkonfigurationen für die betrachteten 2B -Zustände durchgeführt. 13 Elektronen werden explizit in die Korrelationsbehandlung einbezogen. Dabei wird jeweils nach drei Wurzeln bei einem Schwellwert von $10^{-6} E_H$ selektiert. Es werden alle Einfachanregungen der jeweiligen wichtigsten Referenzkonfiguration ohne Selektion übernommen. In Tabelle 2.15 sind die wichtigsten Größen zusammengefasst. E_{MRD-CI} ist die extrapolierte MRD-CI-Energie des Zustands, E_{Dav} beinhaltet die Davidson-Korrektur, welche eine einfache Abschätzung der vollständigen Korrelationsenergie darstellt. Man sieht die nahe Entartung der verschiedenen Zustände, die im Idealfall perfekt sein sollte. Die Energien stimmen bis zu $10^{-4} E_H$ exakt überein. Dies ist ein Indiz für die gute Qualität der Einteilchenbasis. Außerdem trägt die jeweils wichtigste Referenzkonfiguration mit einem sehr hohen Gewicht zur CI-Wellenfunktion bei, was ebenfalls auf eine gute Einteilchenbasis schließen läßt. Die Qualität der Basis läßt sich noch besser prüfen, wenn man vollständig alle Einfach- und Zweifachanregungen übernimmt. Man kann die exakte Ent-

I.D.	#SAF	E_{Dav} [H]	E_{MRD-CI} [H]	c_i^2	Referenzen
$^2B_{1u}$	10205	-20225.812290	-20225.790893	0.9225	$s^2 p_z^1$
				0.0046	$p_x^2 p_z^1$
				0.0046	$p_y^2 p_z^1$
$^2B_{2u}$	10185	-20225.812275	-20225.790883	0.9225	$s^2 p_y^1$
				0.0046	$p_x^2 p_y^1$
				0.0046	$p_z^2 p_y^1$
$^2B_{3u}$	10187	-20225.812269	-20225.790877	0.9225	$s^2 p_x^1$
				0.0046	$p_y^2 p_x^1$
				0.0046	$p_z^2 p_x^1$

Tabelle 2.15: 13 Elektronen werden in die Korrelationsbehandlung einbezogen; es wird nach drei Wurzeln bei einem Schwellwert von $10^{-6} E_H$ selektiert; alle Einfachanregungen der wichtigsten Referenzkonfiguration werden unselektiert übernommen.

I.D.	#SAF	E_{Dav} [H]	E_{MRD-CI} [H]	c_i^2	Referenzen
$^2B_{1u}$	17007	-20225.812446	-20225.790989	0.9223	$s^2 p_z^1$
				0.0046	$p_x^2 p_z^1$
				0.0046	$p_y^2 p_z^1$
$^2B_{2u}$	17007	-20225.812446	-20225.790989	0.9223	$s^2 p_y^1$
				0.0046	$p_x^2 p_y^1$
				0.0046	$p_z^2 p_y^1$
$^2B_{3u}$	17007	-20225.812446	-20225.790989	0.9223	$s^2 p_x^1$
				0.0046	$p_y^2 p_x^1$
				0.0046	$p_z^2 p_x^1$

Tabelle 2.16: 13 Elektronen werden in die Korrelationsbehandlung einbezogen; alle Einfach- und Zweifachanregungen der jeweils drei Referenzkonfigurationen werden berücksichtigt.

artung der drei Zustände in Tabelle 2.16 erkennen. Der erzeugte Raum in der Basis der SAF hat bei allen Zuständen die gleiche Dimension, und die Energieeigenwerte stimmen bis $10^{-6} E_H$ überein.

2.3.3 Spin-Bahn-CI

Um die Spin-Bahn-CI-Rechnungen durchzuführen, muß man zunächst alle Spin-Bahn-Matrixelemente berechnen. Gruppentheoretische Überlegungen zeigen, welche Matrixelemente im allgemeinen nichtverschwindende Beiträge liefern. Tabelle 2.17 zeigt die Charaktertafel der Doppelgruppe D_{2h} und die Transformationseigenschaften der räumlichen Anteile der betrachteten Atomzustände, der Dublett-Spinfunktion und der kartesischen Komponenten der Drehimpulsoperatoren \vec{S} und \vec{L} . Die Atomzustände transformieren sich sämtlich nach irreduziblen Darstellungen ungerader Parität, weil Sie aus Konfigurationen ungerader Parität entstehen. Mit Hilfe der Gleichung 1.98 läßt sich ein

D_{2h}	E	R	C_{2z}	C_{2y}	C_{2x}	I	RI	σ_z	σ_y	σ_x		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
B_{3u}	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	P_x, D_{yz}	
B_{2u}	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	P_y, D_{xz}	
B_{1g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		L_z, S_z
B_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	P_z, D_{xy}	
B_{2g}	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1		L_y, S_y
B_{3g}	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1		L_x, S_x
A_u	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	S, D_{x^2, y^2, z^2}	
$E_{1/2g}$	2	-2	0	0	0	2	-2	0	0	0		
$E_{1/2u}$	2	-2	0	0	0	-2	2	0	0	0	\mathcal{D}	

Tabelle 2.17: Charaktertafel der Doppelgruppe D_{2h} ; das Transformationsverhalten der räumlichen Anteile der Atomfunktionen, der Dublett-Spinfunktion und der Drehimpulsoperatoren nach den irreduziblen Darstellungen der Doppelgruppe D_{2h}

Spin-Bahn-Matrixelement in ein räumliches und ein spinabhängiges Matrixelement zerlegen, was ermöglicht, beide Probleme getrennt zu behandeln. Es wird zunächst die Kopplung von zwei Dublett-Spinfunktionen betrachtet. Die Reduktion des direkten Produkts der zugehörigen irreduziblen Darstellungen ist

$$E_{1/2u} \otimes E_{1/2u} = A_g \oplus B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus B_{3g}, \quad (2.32)$$

wie man anhand der Charaktertafel 2.17 leicht nachvollziehen kann. Vergleicht man dies mit den Transformationseigenschaften sämtlicher kartesischer Komponenten des Spinoperators, stellt man fest, daß jede irreduzible Darstellung, nach der sich die einzelnen kartesischen Komponenten des Spinoperators transformieren, in der Reduktion des direkten Produkts vorkommt. Das bedeutet, daß die Spinsymmetrie kein Matrixelement mit zwei Dublettzuständen verbietet. Als nächstes werden die Matrixelemente des Bahndrehimpulsopera-

tors untersucht. Das direkte Produkt einer irreduziblen Darstellung mit sich selbst gibt immer die totalsymmetrische Darstellung. Da sich keine Komponente des Bahndrehimpulsoperators nach der totalsymmetrischen Darstellung transformiert, entstehen auf diese Weise nur verschwindende Spin-Bahn-Matrixelemente. Um festzustellen, welche kartesischen Komponenten von \vec{L} die Atomzustände zu nichtverschwindenden Spin-Bahn-Matrixelementen koppeln, bildet man die direkten Produkte der zugehörigen irreduziblen Darstellungen:

$$B_{1u} \otimes B_{2u} = B_{3g} \quad (2.33)$$

$$B_{1u} \otimes B_{3u} = B_{2g} \quad (2.34)$$

$$B_{2u} \otimes B_{3u} = B_{1g} \quad (2.35)$$

Da keine Kopplungen durch Spinsymmetrie verboten sind, verbleiben nun für den Spin-Bahn-Operator folgende Matrixelemente:

$$\langle {}^2B_{1u} | L_x S_x | {}^2B_{2u} \rangle \quad (2.36)$$

$$\langle {}^2B_{1u} | L_y S_y | {}^2B_{3u} \rangle \quad (2.37)$$

$$\langle {}^2B_{2u} | L_z S_z | {}^2B_{3u} \rangle \quad (2.38)$$

Es werden die Spin-Bahn-Matrixelemente der in Tabelle 2.15 dargestellten CI-Wellenfunktionen berechnet, deren Anregungen bezüglich der Referenzkonfigurationen bei einem Schwellwert von $10^{-6}E_H$ selektiert werden.

$$\langle {}^2B_{1u} | H_+^{SO}(x) | {}^2B_{2u} \rangle = 2061.3 \text{ cm}^{-1}$$

$$\langle {}^2B_{1u} | H_+^{SO}(y) | {}^2B_{3u} \rangle = 2061.0 \text{ cm}^{-1}$$

$$\langle {}^2B_{2u} | H_+^{SO}(z) | {}^2B_{3u} \rangle = 2061.1 \text{ cm}^{-1}$$

Die Spin-Bahn-Matrixelemente sind erwartungsgemäß wegen der sphärischen Symmetrie bis auf 1 cm^{-1} genau entartet. Damit erhält man die Matrixdarstellung des gesamten Hamiltonoperators in der Basis der CI-Wellenfunktionen. Tabelle 2.18 zeigt die Ergebnisse der Vordagonalisierung und der Diagonalisierung des Hamiltonoperators $H_+^{sf1} + H_+^{SO}$.

Aus der Vordagonalisierung, welche der störungstheoretischen Behandlung der Spin-Bahn-Wechselwirkung entspricht, erhält man als Aufspaltung des 2P -Grundzustandes 6183 cm^{-1} . Dieses Ergebnis entspricht der störungstheoretisch berechneten Aufspaltung im Dissoziationslimit von Thalliumhydrid. Die Diagonalisierung der gesamten Hamiltonmatrix in der Basis der SAF, die eine nochmalige Variation der Koeffizienten der SAF ist, liefert eine um fast 1000 cm^{-1} größere Aufspaltung von 7131 cm^{-1} . Bezogen auf den experimentellen Wert 7793 cm^{-1} ist dies eine Abweichung von 9 %. Hier sei noch einmal darauf hingewiesen, wie wichtig es ist, die Einfachanregungen bezüglich der jeweils wichtigsten Referenzkonfiguration unselektiert zu übernehmen. Ein Großteil

Vordiag.	Diag.
-4120.9 cm ⁻¹	-5606.0 cm ⁻¹
-4120.9 cm ⁻¹	-5606.0 cm ⁻¹
2061.8 cm ⁻¹	1524.3 cm ⁻¹
2061.8 cm ⁻¹	1524.3 cm ⁻¹
2063.3 cm ⁻¹	1525.7 cm ⁻¹
2063.3 cm ⁻¹	1525.7 cm ⁻¹

Tabelle 2.18: Es sind die ersten sechs Energieeigenwerte der Vordiagonalisierung, die der störungstheoretischen Behandlung entspricht, und der Diagonalisierung von $H_+^{sf1} + H_+^{SO}$ angegeben. Die Einfach- und Zweifachanregungen bezüglich der Referenzkonfigurationen werden mit einem Schwellwert von $10^{-6} E_H$ selektiert.

des Anstiegs der Aufspaltung in der Spin-Bahn-CI-Rechnung läßt sich auf die Beiträge der Matrixelemente bezüglich der Einfachanregungen zurückführen. Diesen Effekt kann man auch als Spinrelaxation bezeichnen. Aus Rechnungen ohne Einbezug aller Einfachanregungen erhält man lediglich einen Anstieg von ca. 150 cm^{-1} . Es soll geprüft werden, ob die Festsetzung des Schwellwertes auf $10^{-6} E_H$ für die MRD-CI-Rechnungen eine ausreichende Genauigkeit der berechneten Aufspaltung zuläßt. Dazu wird die Hamiltonmatrix in der Basis der CI-Wellenfunktionen mit allen Einfach- und Zweifachanregungen bezüglich der Hauptkonfigurationen diagonalisiert. Dies entspricht der Festsetzung des Schwellwertes auf Null. Dazu werden die Matrixelemente des Spin-Bahn-Operators benötigt:

$$\begin{aligned} \langle {}^2 B_{1u} | H_+^{SO}(x) | {}^2 B_{2u} \rangle &= 2062.7 \text{ cm}^{-1} \\ \langle {}^2 B_{1u} | H_+^{SO}(y) | {}^2 B_{3u} \rangle &= 2062.4 \text{ cm}^{-1} \\ \langle {}^2 B_{2u} | H_+^{SO}(z) | {}^2 B_{3u} \rangle &= 2062.7 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Auch sie sind bis zu einer Genauigkeit von 1 cm^{-1} entartet und unterscheiden sich geringfügig von den vorher berechneten Matrixelementen. Das legt die Vermutung nahe, das die Spin-Bahn-CI-Rechnung keine erheblichen Änderungen zeigen wird. Tabelle 2.19 zeigt die störungstheoretisch und variations-theoretisch ermittelten Resultate der energetisch niedrigsten Zustände. Die störungstheoretisch berechnete Aufspaltung ist 6187 cm^{-1} und variationstheoretisch erhält man 7141 cm^{-1} . Diese Ergebnisse stimmen mit sehr geringer Abweichung mit den Resultaten überein, die mit CI-Wellenfunktionen bei einem Schwellwert von $10^{-6} E_H$ erzielt worden sind. Eine Herabsetzung des Schwellwertes ist demnach nicht notwendig, wägt man zwischen Aufwand und Nutzen der Rechnungen ab, denn der Aufwand steigt mit der Größe der CI-

Vordiag.	Diag.
-4125.3 cm ⁻¹	-5621.7 cm ⁻¹
-4125.3 cm ⁻¹	-5621.7 cm ⁻¹
2062.4 cm ⁻¹	1520.3 cm ⁻¹
2062.4 cm ⁻¹	1520.3 cm ⁻¹
2062.9 cm ⁻¹	1520.8 cm ⁻¹
2062.9 cm ⁻¹	1520.8 cm ⁻¹

Tabelle 2.19: Es sind die ersten sechs Energieeigenwerte der Vordagonalisierung, welche der störungstheoretischen Behandlung entspricht, und der Diagonalisierung von $H_+^{sf1} + H_+^{SO}$ angegeben. Die CI-Wellenfunktionen enthalten alle Einfach- und Zweifachanregungen bezüglich der Referenzkonfigurationen.

Wellenfunktionen. Dies ist ein sehr wichtiges Ergebnis, denn für den betrachteten Fall des Thalliumatoms lassen sich die Spin-Bahn-CI-Rechnungen bewältigen, denen CI-Wellenfunktionen mit allen Einfach- und Zweifachanregungen zugrundeliegen, aber die weitaus aufwendigeren Rechnungen an Thalliumhydrid sind mit solch einer Genauigkeit schwer durchführbar.

Außerdem wird der Einfluß einer aufwendigen MO-Basis auf die Aufspaltung getestet, bei der Anregungen in virtuelle d-Orbitale zugelassen werden. Damit soll eine flexiblere Ladungsverteilung im Valenzbereich ermöglicht werden. Insgesamt wird die MO-Optimierung mit 13 Elektronen in 14 aktiven Orbitalen durchgeführt. Zur Ermöglichung dieser extrem aufwendigen Rechnung wird die Anzahl der möglichen Anregungen in der Weise reduziert, daß die Orbitale in Gruppen eingeteilt werden, denen eine minimale und maximale Anzahl an Elektronen zugestanden wird. Die innerhalb dieser MO-Basis berechnete Aufspaltung des 2P -Grundzustandes weicht jedoch nur geringfügig von obigen Ergebnissen ab.

Die Ergebnisse der variationstheoretischen Methode zeigen, daß der Raum der ΛS -Zustände nicht ausreichend ist, die Spin-Bahn-Aufspaltung, nach einer Transformation auf Ω -Zustände, mit Hilfe der Störungstheorie zu bestimmen. Mit dem Spin-Bahn-CI erhält man Ergebnisse, die näher an der experimentellen Aufspaltung im Thalliumatom liegen. Es sind einige Möglichkeiten denkbar, diese Situation weiter zu verbessern:

- Man berücksichtigt die Spin-Bahn-Kopplung bereits in der Optimierung der Molekülorbitalbasis. Darauf wurde bereits auf Seite 41 hingewiesen.
- Man verwendet ein Selektionskriterium für Anregungen, das auch den Beitrag zu Spin-Bahn-Matrixelementen berücksichtigt.
- Einen entscheidenden Beitrag zu den Spin-Bahn-Matrixelementen liefern

Einfachanregungen. Deswegen sollten auch dazu relative Zweifachanregungen, also Dreifachanregungen bezüglich der Referenzkonfigurationen, Berücksichtigung finden.

2.4 Thalliumhydrid im Ω -Zustandsbild

In den vorangegangenen Abschnitten ist ausführlich beschrieben worden, wie eine Molekülorbitalbasis optimiert wird. Es hat sich bewährt, die generalisiert kontrahierte Atomorbitalbasis (20s16p11d8f)/[8s8p5d2f] zu verwenden. Daraus erhält man mit der CASSCF-Methode eine gemischte Molekülorbitalbasis $^1\Sigma^+/^3\Pi$, die am besten geeignet ist, als einheitliche Basis der Korrelationsbehandlung der Σ^+ - und Π -Zustände zu dienen. Der aktive Raum ($3a_1, 1b_1, 1b_2$) bleibt unverändert. Es werden Mulliken-Populationsanalysen der CASSCF($^1\Sigma^+$)-optimierten Molekülorbitale durchgeführt. Abbildung 2.5 zeigt die Elektronenpopulationen der atomaren Valenzorbitale im Bereich von 3.0 bis 7.0 a.u. .

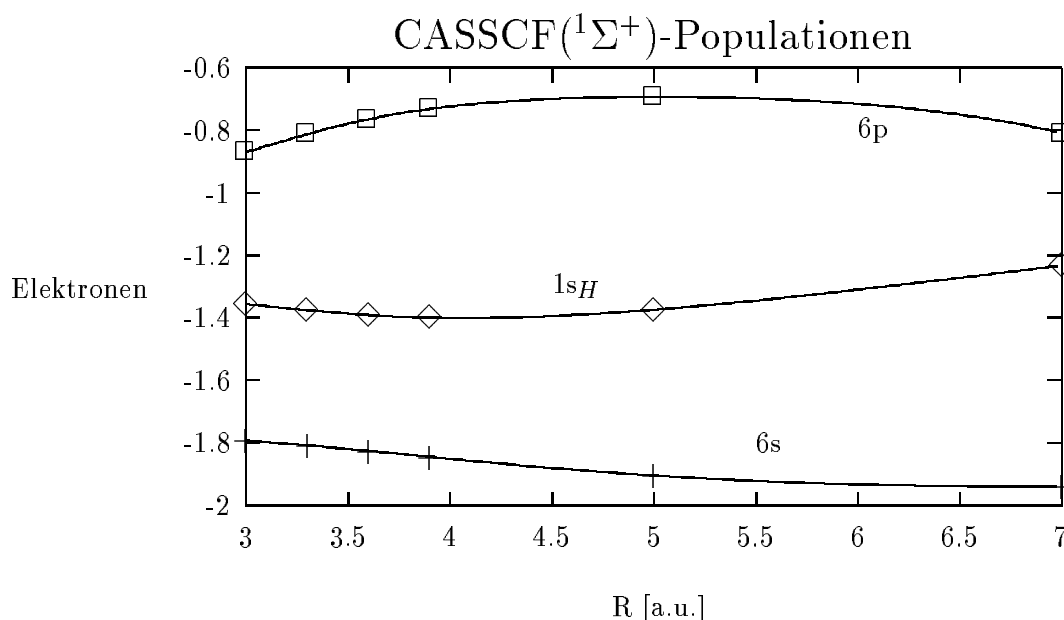


Abbildung 2.5: Mulliken-Populationsanalysen der atomaren Valenzorbitale

Für große Abstände streben die Populationen der atomaren Valenzorbitale den Grundzustandskonfigurationen $6s^2 6p^1$ (Tl) und $1s^1$ (H) entgegen. Im Bereich des Gleichgewichtsabstandes geht Ladung der Thalliumvalenzorbitale auf das $1s$ -Orbital von Wasserstoff über, das heißt es findet eine Ladungspolarisation in Richtung des Wasserstoffatoms statt. Noch deutlicher wird dies beim Verlauf des Dipolmoments, der in Abbildung 2.6 dargestellt ist.

Das für die $^1\Sigma^+$ -CASSCF-Wellenfunktion berechnete Dipolmoment kann lediglich qualitativ den Charakter der Bindung beschreiben. Um quantitativ verlässliche Werte zu erhalten, muß man die dynamische Korrelation ebenfalls erfassen. Das Molekül kann im Bindungsbereich als Tl^+H^- beschrieben wer-

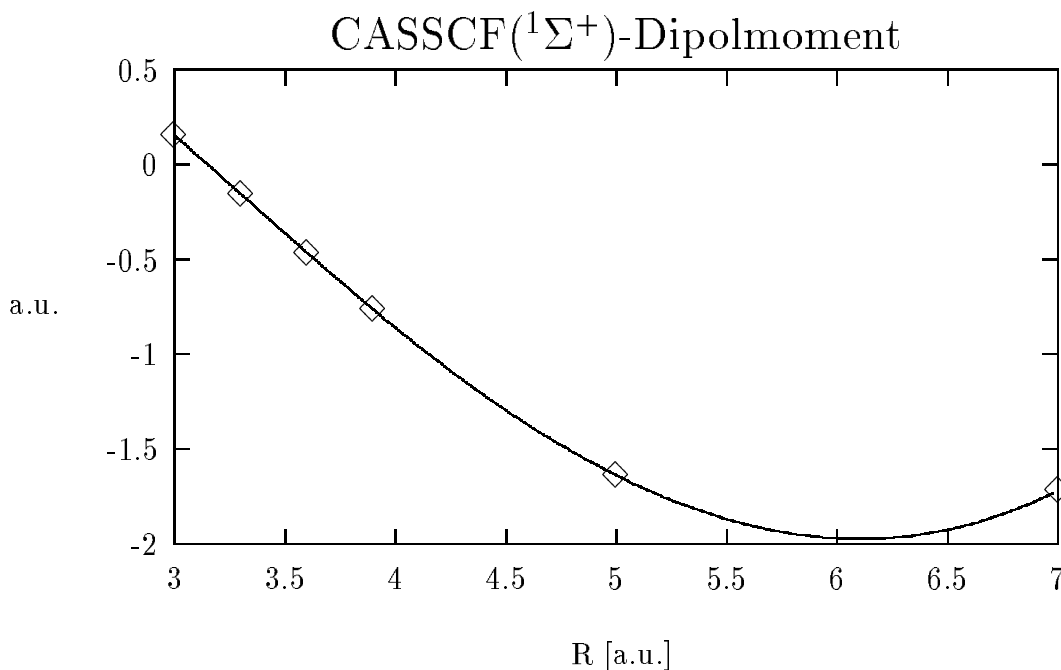


Abbildung 2.6: Dipolmoment von TIH

den. Dies deckt sich mit der Erfahrung, daß Thallium im allgemeinen ionische Bindungen eingeht. Im Bindungsbereich erhält man einen nahezu linearen Verlauf des Dipolmoments, was beispielsweise auch beim Platinhydrid der Fall ist [25]. Jedoch geht Platin im Gegensatz zu Thallium im allgemeinen kovalente Bindungen ein. Für große Abstände strebt das Dipolmoment selbstverständlich dem Wert Null entgegen.

Die Korrelationsbehandlung des $^1\Sigma^+$ -, $^3\Pi$ - und $^1\Pi$ -Zustandes wird bei einem Selektionsschwellwert von $10^{-6} E_H$ und die der $^3\Sigma^+$ -Zustände bei einem Schwellwert von $5 \cdot 10^{-6} E_H$ durchgeführt. Die Potentialkurven in Abbildung 2.7 entsprechen qualitativ denen aus Abbildung 2.3, nur wird hier zusätzlich die vermiedene Kreuzung genauer untersucht.

Die zwei verschiedenen $^3\Sigma^+$ -Zustände unterscheiden sich in ihren Konfigurationen im wesentlichen durch die verschiedene einfache Besetzung eines Orbitals: ein schwach antibindendes kompaktes und ein Rydberg-artiges diffuses Molekülorbital. Bei der Berechnung dieser Zustände mit Hilfe des MRD-CI-Verfahrens ist es notwendig, den Wurzeln zu folgen, die den so klassifizierten Konfigurationsgruppen entsprechen. Bei kurzen Bindungsabständen dominieren die Konfigurationen mit dem diffuseren Molekülorbital den energetisch tieferliegenden Zustand. Hier ist aber damit zu rechnen, daß die beiden angegebenen $^3\Sigma^+$ -Zustände durch weitere in diesem energetischen Bereich liegende Zustände gleicher Symmetrie gestört werden. Bei der vermiedenen Kreuzung

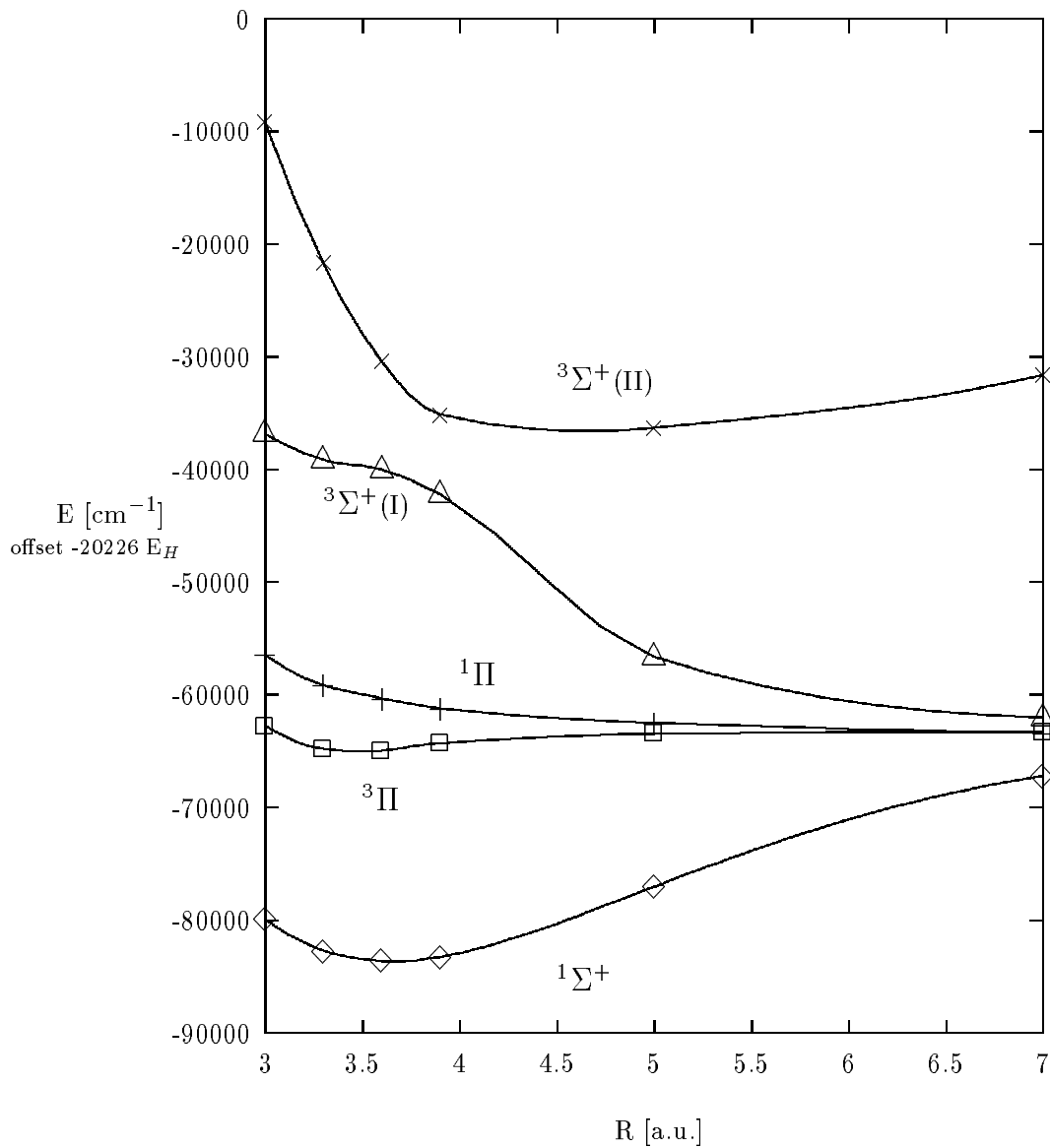


Abbildung 2.7: Extrapolierte MRD-CI-Energien mit 14 korrelierten Elektronen bei einem Schwellwert von $1 \cdot 10^{-6} E_H$ für $1\Sigma^+$, 3Π und $1\Sigma^+$ beziehungsweise $5 \cdot 10^{-6} E_H$ für die $3\Sigma^+$ -Zustände

in dem Bereich zwischen 3.6 und 3.9 a.u. kommt es zu einer Mischung der beiden Konfigurationsgruppen. Bei größeren Abständen wird der energetisch tieferliegende Zustand durch das kompaktere Molekülorbital bestimmt.

Die Spin-Bahn-Matrixelemente von H_+^{SO} werden in der Basis der einkomponentigen CI-Wellenfunktionen berechnet. In Abbildung 2.8 sind die Beträge der Matrixelemente in Abhängigkeit vom Bindungsabstand von Thalliumhydrid dargestellt.

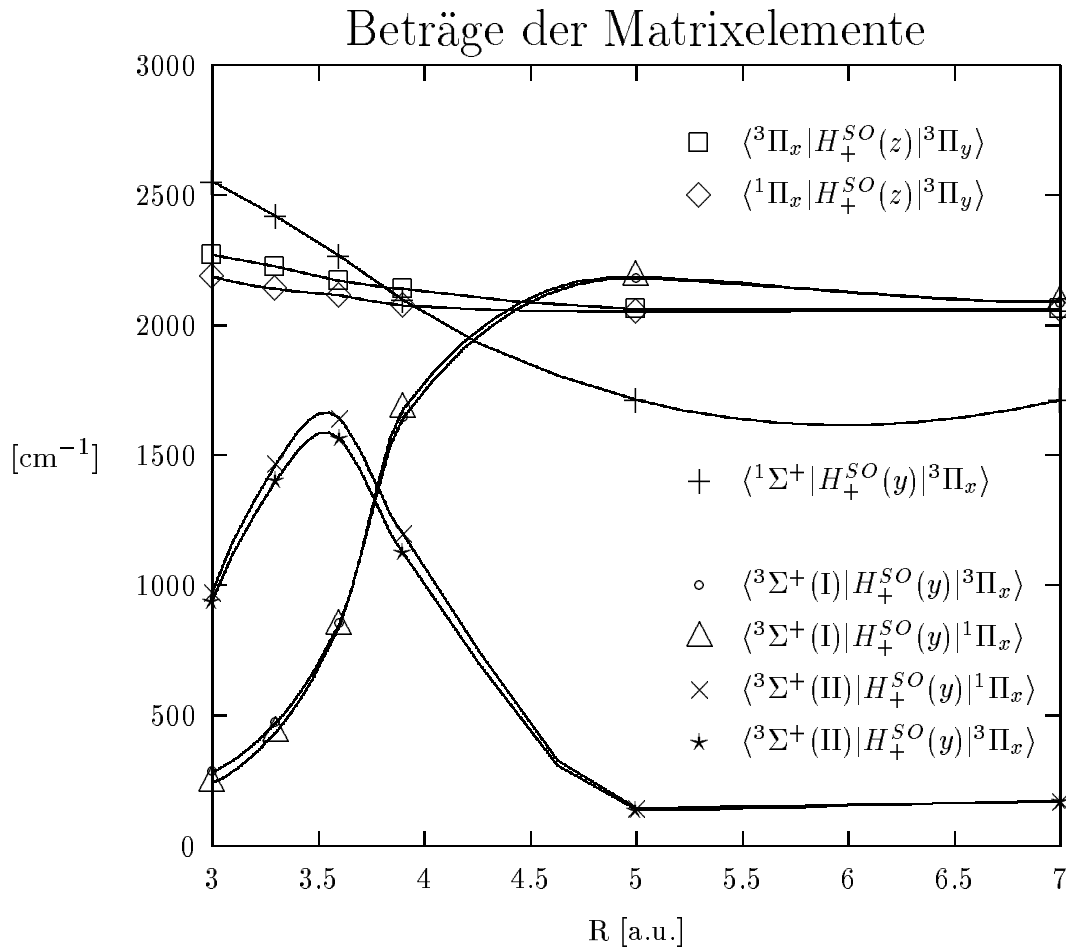


Abbildung 2.8: Beträge der Matrixelemente von H_+^{SO} in Abhängigkeit des Bindungsabstandes von TlH

Die Beträge der Matrixelemente, die man durch die Vertauschung von x und y erhält, sind identisch unter der Annahme, daß die kartesischen Komponenten der Π -Zustände exakt entartet sind. Tatsächlich treten manchmal Differenzen von wenigen Wellenzahlen auf, da in konkreten Rechnungen diese exakte Entartung nicht gegeben ist. Die r^{-3} -Abhängigkeit des Spin-Bahn-

Operators bewirkt, daß die Größe der Spin-Bahn-Matrixelemente abhängig von der Ladungskonzentration am Thalliumatom ist. ${}^3\Pi$ ist ein kovalent und ${}^1\Sigma^+$ ein ionisch gebundener Zustand. Bei großen Abständen erfolgt natürlich auch für ${}^1\Sigma^+$ ein Ladungstransfer zurück zum Thalliumatom, so daß hier das Matrixelement $\langle {}^1\Sigma^+ | H_+^{SO} | {}^3\Pi \rangle$ gleich groß wie die übrigen Matrixelemente außer $\langle {}^3\Sigma^+(\text{II}) | H_+^{SO} | \Pi \rangle$ wird. Für Abstände bis hin zu 6 a.u. macht sich bemerkbar, daß Spin-Bahn-Matrixelemente mit einem kovalenten und einem ionischen Zustand klein sind. Der Anstieg für kleinere Abstände erfolgt durch die damit verbundene steigende Ladungskonzentration am Thalliumatom. Die Matrixelemente $\langle {}^3\Pi | H_+^{SO}(z) | {}^3\Pi \rangle$ und $\langle {}^1\Pi | H_+^{SO}(z) | {}^3\Pi \rangle$ sind nahezu unabhängig vom Bindungsabstand, denn der kovalent gebundene ${}^3\Pi$ ändert kaum den Ladungsbetrag am Thalliumatom. Das Verhalten der Matrixelemente $\langle {}^3\Sigma^+ | H_+^{SO} | \Pi \rangle$ ist nahezu unabhängig von der Multiplizität des Π -Zustandes, denn auch im repulsiven ${}^1\Pi$ stellt man keine bedeutende Änderung der Ladungskonzentration am Thalliumatom fest. Der Konfigurationstausch der ${}^3\Sigma^+$ -Zustände bei der vermiedenen Kreuzung erklärt das Kreuzen der Matrixelemente $\langle {}^3\Sigma^+(\text{I}) | H_+^{SO} | \Pi \rangle$ und $\langle {}^3\Sigma^+(\text{II}) | H_+^{SO} | \Pi \rangle$. Für das Matrixelement $\langle {}^3\Sigma^+(\text{II}) | H_+^{SO} | \Pi \rangle$ wird eigentlich ein Anstieg auf ungefähr 2000 cm^{-1} bei kurzen Bindungsabständen erwartet. Dieser Anstieg bleibt aber wegen der Störung des ${}^3\Sigma^+(\text{II})$ -Zustandes durch weitere in diesem energetischen Bereich liegenden Zustände gleicher Symmetrie aus.

Mit Hilfe der Spin-Bahn-Matrixelemente und der Anregungsenergien der MRD-CI-Zustände als Diagonalelemente wird eine Matrix für jeden Bindungsabstand aufgebaut. Es ist notwendig, die extrapolierten MRD-CI-Energien zu verwenden, da die Rechnungen bei unterschiedlichen Schwellwerten durchgeführt worden sind. Es erfolgt die Transformation in eine Basis von Ω -Eigenzuständen und die Diagonalisierung dieser Matrix. Diese Verfahren nennt man Störungstheorie für quasi-entartete Zustände, das seinen Ursprung in der Störungstheorie erster Ordnung für exakt entartete Zustände hat. Letztere Bedingung erfüllen die vier niedrigsten Λ S-Zustände aber nur im Dissoziationslimit. Die Störungstheorie für quasi-entartete Zustände ist im Raum der berücksichtigten Λ S-Zustände exakt. Ein Problem kann dadurch entstehen, daß dieser Raum nicht groß genug ist, um die Ω -Zustände gut zu beschreiben. Abhilfe würde eine variationstheoretische Behandlung der Spin-Bahn-Kopplung schaffen, die zur Störungstheorie in dem Raum aller (!) Λ S-Zustände, die sich aus dem vorgegebenen Raum der SAF bilden lassen, äquivalent ist. Aus technischen Gründen läßt sich das Spin-Bahn-CI an Thalliumhydrid zur Zeit jedoch nicht durchführen.

Man kann mit Hilfe der Charaktertafel der Punktgruppe $C_{\infty v}$ (Tabelle 2.20) den Zusammenhang zwischen Ω -Zuständen und Λ S-gekoppelten Zuständen klären. Die irreduziblen Darstellungen von $C_{\infty v}$ werden üblicherweise durch die Λ -Quantenzahlen bezeichnet. Die direkten Produkte der irreduziblen Darstellungen der räumlichen Molekülzustände und der Molekülspinfunktionen geben

$C_{\infty v}$	Λ	E	$2C(\Phi)$	$\infty\sigma_v$	S	Ω	$ M_J $
A_1	Σ^+	1	1	1	\mathcal{S}	0^+	
A_2	Σ^-	1	1	-1	\mathcal{T}^0	0^-	
E_1	Π	2	$2\cos\Phi$	0	\mathcal{T}^\pm	1	
E_2	Δ	2	$2\cos 2\Phi$	0		2	
...							
...							
$E_{1/2}$		2	$2\cos(\Phi/2)$	0	\mathcal{D}		1/2
$E_{3/2}$		2	$2\cos(3\Phi/2)$	0			3/2
...							
...							

Tabelle 2.20: Die Charaktertafel der Doppelgruppe $C_{\infty v}$; Transformationsverhalten der Λ - und Ω -Zustände sowie der Spinzustände S und der M_J -Zustände

Auskunft über die Zuordnung zu den Ω -Zuständen:

$${}^1\Sigma^+ : \quad \Sigma^+ \otimes \Sigma^+ = \Sigma^+ \quad (2.39)$$

$${}^1\Pi : \quad \Sigma^+ \otimes \Pi = \Pi \quad (2.40)$$

$${}^3\Sigma^+ : \quad (\Sigma^- \oplus \Pi) \otimes \Sigma^+ = \Sigma^- \oplus \Pi \quad (2.41)$$

$${}^3\Pi : \quad (\Sigma^- \oplus \Pi) \otimes \Pi = (\Sigma^- \otimes \Pi) \oplus (\Pi \otimes \Pi) = \Pi \oplus (\Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus \Delta) \quad (2.42)$$

Bei der Reduktion des direkten Produkts (2.42) wird die Identität

$$4\cos^2\Phi = 2 + 2\cos 2\Phi \quad (2.43)$$

genutzt.

Durch die in Abbildung 2.20 dargestellten Transformationseigenschaften der Ω -Zustände kann man nun folgende Zuordnung treffen:

$${}^1\Sigma^+ \leftrightarrow 0^+ \quad (2.44)$$

$${}^1\Pi \leftrightarrow 1 \quad (2.45)$$

$${}^3\Sigma^+ \left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 0^- \end{array} \right. \quad (2.46)$$

$${}^3\Pi \left\{ \begin{array}{l} 2 \\ 1 \\ 0^+ \\ 0^- \end{array} \right. \quad (2.47)$$

Da sich der Hamiltonoperator nach der totalsymmetrischen Darstellung transformiert, können nur Zustände koppeln, die das gleiche Transformationsver-

halten aufweisen. Aus diesem Grund besitzen nur Zustände mit

$$\Delta\Omega = 0 \quad (2.48)$$

ein koppelndes Matrixelement und verschwindet das Matrixelement

$$\langle 0^+ | H | 0^- \rangle. \quad (2.49)$$

Die aus der Diagonalisierung resultierenden Ω -Eigenwerte sind in Tabelle 2.21 aufgelistet. Es sind absolute Energien mit einem Inkrement von $-20226 E_H$

Ω	Abstand [a.u.]					
	3.0	3.3	3.6	3.9	5.0	7.0
2	-60493	-62590	-62731	-62118	-61347	-61197
1(I)	-63457	-65560	-65796	-65527	-66054	-67088
1(II)	-55790	-58534	-59664	-60285	-60874	-61260
1(III)	-36854	-39145	-39965	-41975	-55581	-60300
1(IV)	-9068	-21563	-30223	-35020	-36269	-31586
0 ⁺ (I)	-80691	-83449	-84130	-83761	-77484	-68820
0 ⁻ (I)	-65068	-67139	-67278	-66696	-66433	-67043
0 ⁺ (II)	-64199	-66324	-66505	-65888	-64976	-63640
0 ⁻ (II)	-36854	-39146	-39971	-42000	-55630	-60286
0 ⁻ (III)	-9074	-21585	-30260	-35044	-36270	-31586

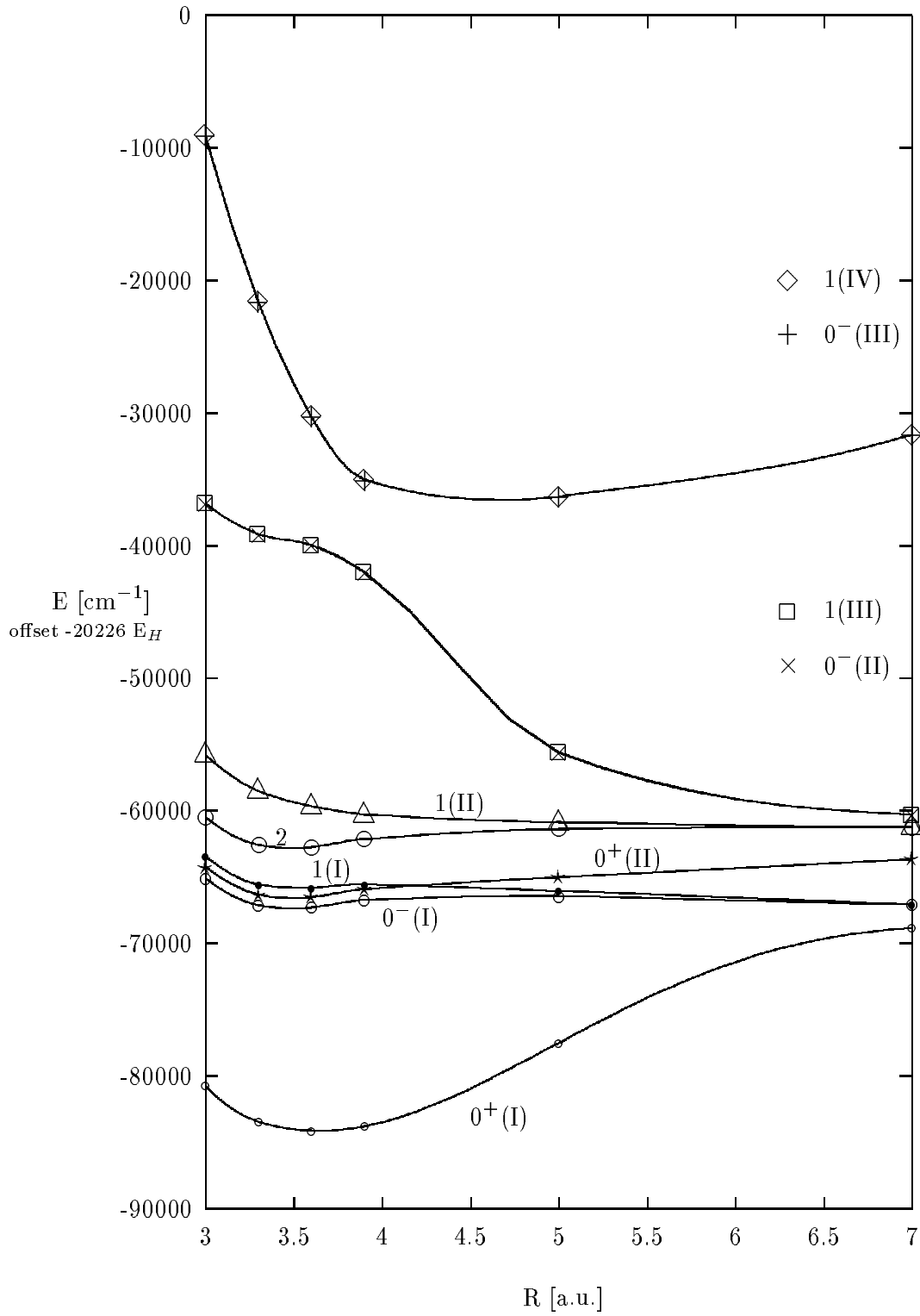
Tabelle 2.21: Ω -Eigenwerte [cm^{-1}] von Thalliumhydrid bei verschiedenen Bindungsabständen [a.u.]

in der Einheit cm^{-1} angegeben. Die Potentialkurven aller berücksichtigten Ω -Zustände sind in Abbildung 2.9 im Überblick dargestellt.

Hier kann man im Vergleich mit Abbildung 2.7 schon qualitativ erkennen, daß einige ΛS -Zustände durch die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Aufspaltung relativ ungestört bleiben, sich für andere aber ein komplett neues Bild ergibt. Abbildung 2.10 zeigt die energetisch tiefstliegenden Ω -Zustände in einer besseren Auflösung.

Qualitativ gilt, daß die Stärke der Vermischung von ΛS -Zuständen abhängig von deren Energieabstand ist. ΛS -Zustände, die deutlich energetisch voneinander getrennt sind, behalten im wesentlichen ihren Charakter bei und naheentartete Zustände werden nur noch sinnvoll im Ω -Zustandsbild wiedergegeben. Das trifft auch für die Aufspaltung im Dissoziationslimit, dem Übergang des Ω -Zustandsbildes in das J -Zustandsbild, in die atomaren Zustände

$${}^2P_{1/2} + {}^2S_{1/2} \quad \text{und} \quad {}^2P_{3/2} + {}^2S_{1/2} \quad (2.50)$$

Abbildung 2.9: Potentialkurven der Ω -Zustände von Thalliumhydrid

zu, deren Aufspaltung 6200 cm^{-1} beträgt. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Resultaten, die in Tabelle 2.8 dargestellt sind. In der absoluten Skala der Abbildungen 2.9 und 2.10 liegen diese beiden Energieniveaus bei ungefähr -67700 cm^{-1} und -61500 cm^{-1} , wobei diese Energieniveaus mit einer Genauigkeit von 20 cm^{-1} beziehungsweise 100 cm^{-1} angegeben werden können. Dies entspricht den relativen Abweichungen der entsprechenden Potentialkurven voneinander bei der Dissoziation in Tl und H. Die direkten Produkte der irreduziblen Darstellungen der J-Zustände der separierten Atome geben Auskunft darüber, in welchen Kanal die einzelnen Ω -Molekülzustände dissoziieren:

$${}^2P_{1/2} + {}^2S_{1/2} \quad : \quad E_{1/2} \otimes E_{1/2} = \Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus \Pi \quad (2.51)$$

$$\begin{aligned} {}^2P_{3/2} + {}^2S_{1/2} \quad : \quad & (E_{3/2} \oplus E_{1/2}) \otimes E_{1/2} = \\ & (E_{3/2} \otimes E_{1/2}) \oplus (E_{1/2} \otimes E_{1/2}) = \\ & (\Pi \oplus \Delta) \oplus (\Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus \Pi) \end{aligned} \quad (2.52)$$

Dabei wird in Gleichung 2.51 die Identität 2.43 verwendet. In Gleichung 2.52 nutzt man den Zusammenhang

$$\cos(\Phi/2)\cos(3\Phi/2) = \frac{1}{2}(\cos(\Phi) + \cos(2\Phi)). \quad (2.53)$$

Nun kann man wiederum mit Hilfe der Abbildung 2.20 das Dissoziationsverhalten der Ω -Zustände durch ihre Transformationseigenschaften identifizieren:

$${}^2P_{1/2} + {}^2S_{1/2} \quad \left\{ \begin{array}{l} 0^+ \\ 0^- \\ 1 \end{array} \right. \quad (2.54)$$

$${}^2P_{3/2} + {}^2S_{1/2} \quad \left\{ \begin{array}{l} 2 \\ 1 \\ 1 \\ 0^+ \\ 0^- \end{array} \right. \quad (2.55)$$

Allein diese gruppentheoretischen Überlegungen reichen aus, um das Dissoziationsverhalten der verschiedenen Ω -Zustände zu verstehen.

Die $\Lambda\Sigma$ -Zustände, die zu einem bestimmten Ω -Zustand beitragen, besitzen im Dissoziationslimit feste Koeffizienten gleicher Größenordnung. Die weitere Diskussion der Ω -Zustände erfolgt für den Bereich des atomaren Abstandes von 3.0 bis 7.0 a.u .

In der Tabelle 2.23 sind die Ω -Zustände als Linearkombinationen der $\Lambda\Sigma$ -Zustände für die berücksichtigten Bindungsabstände mit ihren zugehörigen Eigenwerten aufgelistet. Der $0^+(\text{I})$ -Zustand hat starken ${}^1\Sigma^+$ -Charakter im Bereich des Potentialminimums und schwachen ${}^3\Pi$ -Charakter aufgrund des

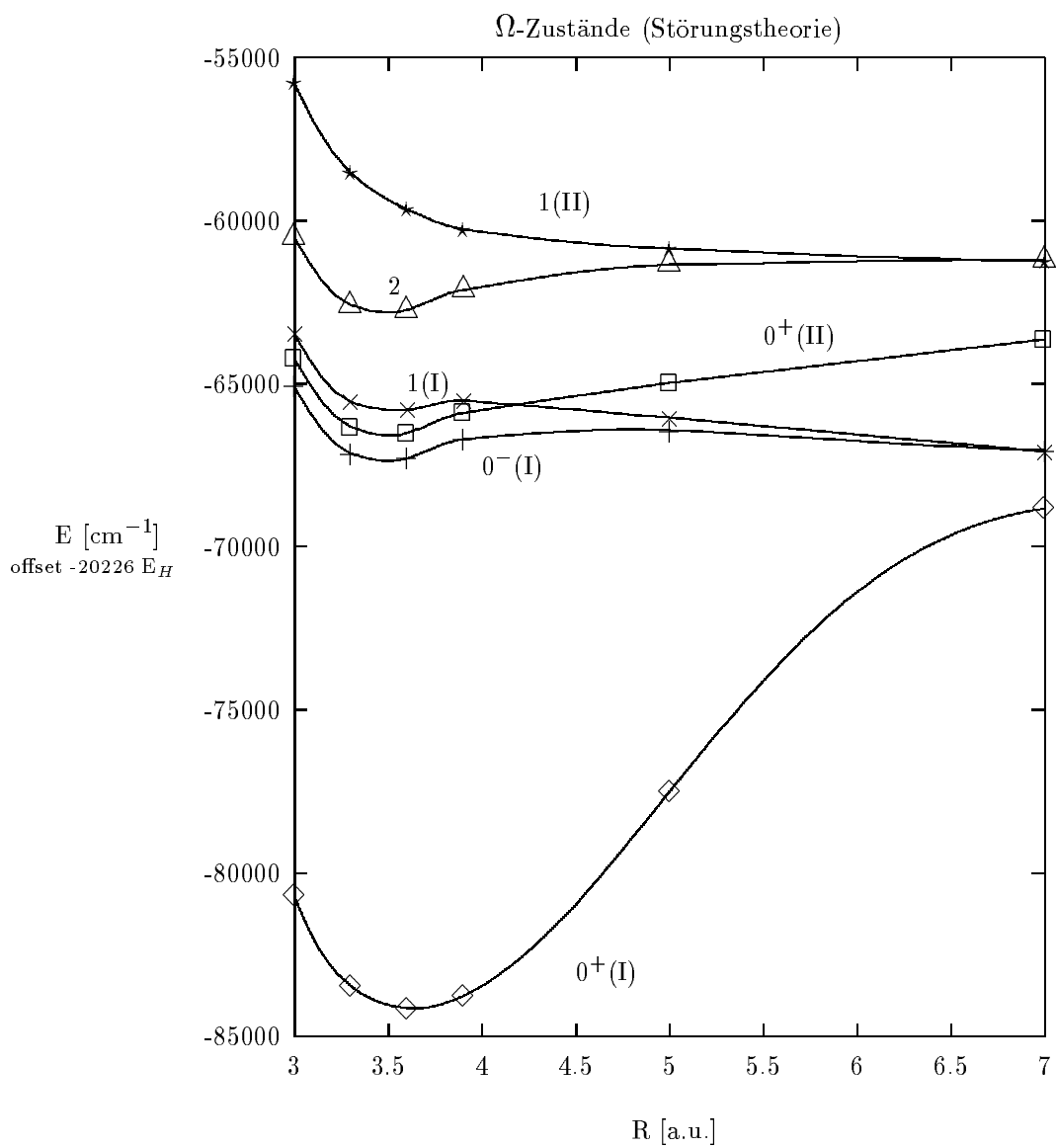


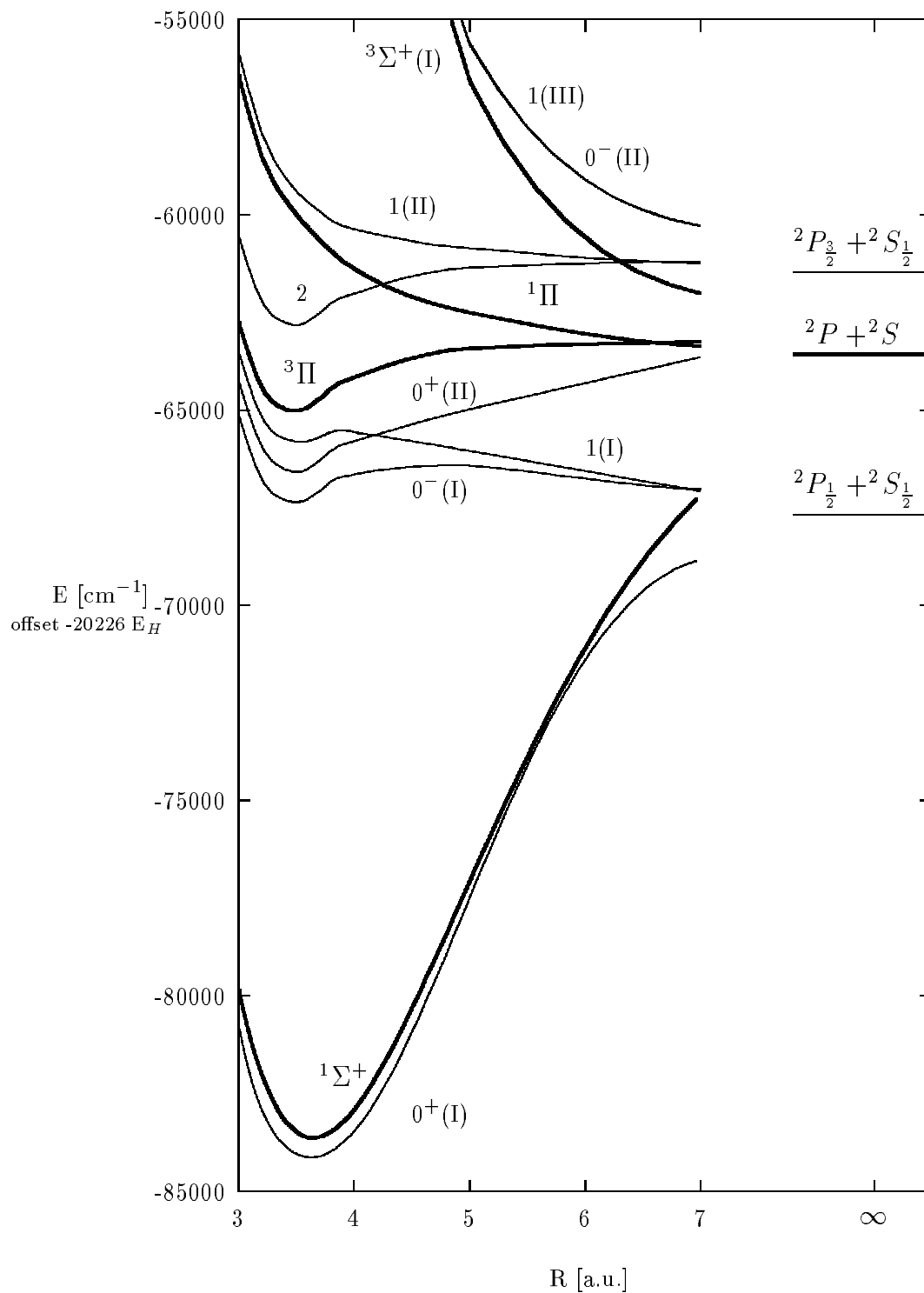
Abbildung 2.10: Potentialkurven der niedrigsten Ω -Zustände von Thalliumhydrid

großen Energieabstands von ca. 2,4 eV zwischen dem $^1\Sigma^+$ - und dem $^3\Pi$ -Zustand. Bei sehr großen Abständen ändert sich dieses Bild, und der $^3\Pi$ dominiert. Der $0^+(\text{II})$ -Zustand hat entsprechend starken $^3\Pi$ - und schwachen $^1\Sigma^+$ -Charakter in der Bindungsregion. Bei sehr großen Abständen bestimmt $^1\Sigma^+$ den angeregten Zustand. Die 0^- -Zustände behalten über einen weiten Bereich des Bindungsabstandes ihren $\Lambda\Sigma$ -Charakter bei. Der $0^-(\text{I})$ -Zustand hat überwiegend $^3\Pi$ -Charakter und erfährt erst ab einem Abstand von 5,0 a.u. einen nennenswerten $^3\Sigma^+(\text{I})$ -Beitrag. Genau entgegengesetzt verhält es sich für den $0^-(\text{II})$ -Zustand. Der $0^-(\text{III})$ - und der $1(\text{IV})$ -Zustand behalten als einzige ihren $^3\Sigma^+(\text{II})$ -Charakter vollständig bei allen Abständen bei, denn $^3\Sigma^+(\text{II})$ dissoziiert bei einer höheren Energie als die übrigen Zustände. $1(\text{I})$ hat bei kleinen Abständen starken $^3\Pi$ -Charakter und einen recht kleinen $^1\Pi$ -Anteil. Für größer werdende Abstände nähern sich die Größen dieser Anteile und leisten schon bei 5 a.u. einen ungefähr gleich großen Beitrag. Für den Zustand $1(\text{II})$ verhält es sich entsprechend umgekehrt. Ein etwas komplizierteres Bild ergibt sich dadurch, daß ab 5 a.u. auch $^3\Sigma^+(\text{I})$ merklich zu diesen beiden Zuständen beiträgt. Entsprechend hat $1(\text{III})$, der zunächst im wesentlichen als $^3\Sigma^+(\text{I})$ beschrieben werden kann, ab diesem Abstand Anteile von $^3\Pi$ und $^1\Pi$. Am einfachsten verhält es sich für den Zustand 2, der eindeutig mit $^3\Pi$ zusammenhängt.

Abbildung 2.11 zeigt die $\Lambda\Sigma$ - und Ω -Zustände im direkten Vergleich. Die stark durchgezogenen Linien geben die $\Lambda\Sigma$ -Potentialkurven wieder, und die dünneren Linien sind die Potentialkurven der Ω -Zustände. Die Aufspaltung im Dissoziationslimit erfolgt gewichtet nach der Dimension der Entartung, was man störungstheoretisch auch erwartet. Die Bindung des Grundzustands wird durch die Spin-Bahn-Aufspaltung geschwächt. Das Erscheinungsbild der Ω -Zustände 2, $1(\text{I})$, $0^+(\text{II})$ und 0^- kann man durch einen Zweistufenprozeß erklären: In erster Ordnung Störungstheorie spaltet $^3\Pi$ in seine Ω -Komponenten auf, die in folgender energetischen Reihenfolge auftreten:

$$^3\Pi_2 > ^3\Pi_1 > ^3\Pi_{0\pm} \quad (2.56)$$

In dieser Näherung ist $^3\Pi_1$ mit dem Ausgangszustand $^3\Pi$ entartet. In den höheren Ordnungen der Störungstheorie können nun die entsprechen Ω -Komponenten der anderen $\Lambda\Sigma$ -Zustände koppeln, und es ergibt sich das vorliegende Bild. Die Entartung von $0^-(\text{I})$ und $0^+(\text{II})$ wird aufgehoben, denn letzterer wird angehoben und entsprechend dazu wird $0^+(\text{I})$ abgesenkt. $1(\text{I})$ wird energetisch abgesenkt und entsprechend erfolgt eine Verschiebung von $1(\text{II})$ und $1(\text{III})$ nach oben. In der gleichen Weise verhält sich es sich für $0^-(\text{I})$ und $0^-(\text{II})$. In erster Ordnung Störungstheorie sind die Komponenten $^3\Sigma_1^+$ und $^3\Sigma_{0-}^+$ entartet. Daß die entsprechenden Ω -Zustände auch in höherer Ordnung Störungstheorie nahe-entartet bleiben, läßt sich folgendermaßen erklären: Für kleine Abstände sind die koppelnden Zustände energetisch sehr weit voneinander entfernt, und für große Abstände ist es hilfreich, die Koeffizienten der beitragenden un-

Abbildung 2.11: Λ - und Ω -Zustände im Vergleich

gestörten Zustände zu $1(\text{III})$ und $0^-(\text{II})$ in Tabelle 2.23 zu vergleichen. Die hier bereits nahe-entarteten $^1\Pi$ und $^3\Pi$ tragen mit gleich großen Anteilen zu den entsprechen Ω -Zuständen bei, und auch die Spin-Bahn-Matrixelemente in Abbildung 2.8 unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander. Da nur ein Zustand der Symmetrie 2 berücksichtigt wird, ist sein Verhalten rein aus der Störungstheorie erster Ordnung erklärbar. Im Vergleich zu $^3\Pi$ ändert er nicht seinen Charakter, sondern erfährt lediglich eine Verschiebung nach oben.

		R_e [Å]	D_0 [eV]	ω_e [cm^{-1}]	T_e [cm^{-1}]
$0^+(\text{I})$	Exp.	1.87	1.97	1391	0
	hier	1.91	1.97	1271	0
	REP	1.99	1.81	1300	0
$0^-(\text{I})$	Exp.	---	---	---	---
	hier	1.85	0.03	1230	16750
	REP	1.95	0.24	795	16600
$1(\text{I})$	Exp.	---	---	---	---
	hier	1.84	16750
	REP	---	---	---	---
$0^+(\text{II})$	Exp.	1.91	0.74	759	17723
	hier	1.85	0.55	1246	17500
	REP	1.91	0.61	~ 1000	17100
2	Exp.	3.31	---	---	24344
	hier	1.85	0.11	1251	21300
	REP	1.90	0.035	740	21800
$1(\text{II})$	Exp.	2.88	...	98	24181
	hier	---	---	---	---
	REP	3.1	...	~ 200	23400

Tabelle 2.22: spektroskopische Konstanten von $\text{TIH}(\Omega)$, Vergleich von experimentellen Werten [50], der vorliegenden Arbeit und Rechnungen mit relativistischen Core-Potentialen (REP) [51]

In Tabelle 2.22 werden spektroskopische Konstanten dieser Arbeit mit experimentellen Ergebnissen [50] und einer anderen theoretischen Untersuchung [51] verglichen. Letztere unterscheidet sich durch folgende Merkmale von dieser Arbeit: Die Rechnungen werden mit relativistischen Core-Potentialen (REP) durchgeführt. Die Spin-Bahn-Kopplung wird auf dem gleichen Niveau mit der Elektronenkorrelation berücksichtigt. Es werden sehr kleine CI-Räume verwendet und lediglich die Valenzelektronen in die Korrelationsbehandlung einbezogen.

Der Bindungsabstand im Grundzustand wird um 0.04 \AA zu groß bestimmt. Das ist eine relative Abweichung von 2 %. Der Bindungsabstand ist um 0.01 \AA

größer als der des AS -Grundzustandes in Tabelle 2.5. Es ist aber möglich, daß man bei der relativ geringen Anzahl an berechneten Punkten mit einem Fehler dieser Größenordnung rechnen muß. Aus dem gleichen Grund und vor allem durch die Nichtberücksichtigung der Spinpolarisation können die spektroskopischen Konstanten der angeregten Zustände nicht mit großer Genauigkeit bestimmt werden. Es ist anzunehmen, daß sich der Gleichgewichtsabstand von $0^+(I)$ durch eine Erweiterung des Thalliumbasissatzes und die damit verbundene Vergrößerung der Korrelationsenergie verkürzt. Die Dissoziationsenergie stimmt mit dem experimentellen Wert exakt überein, und die Schwingungsfrequenz ist gut 100 cm^{-1} zu klein. Im Vergleich mit der Dissoziationsenergie ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung in Tabelle 2.5 ergibt sich eine Schwächung der Bindung von nahezu 0.7 eV . Die REP-Rechnung ergibt vergleichsweise schlechte Ergebnisse für den Bindungsabstand und die Dissoziationsenergie. Dies ist auf die Nichtberücksichtigung der Core-Valenz-Korrelation der $5d$ -Schale zurückzuführen, wie man aus Tabelle 2.5 entnehmen kann. In Übereinstimmung mit der anderen theoretischen Arbeit stellt man ein Maximum der Potentialkurve von 0^- bei ungefähr 5 a.u fest. Im Gegensatz zum Experiment und der REP-Rechnung wird ein Potentialminimum für $1(I)$ gefunden. Dieser angeregte Zustand ist jedoch so schwach gebunden, daß kein nulltes Schwingungsniveau für ihn bestimmt werden kann und er damit unbeobachtbar bleibt. Die Ergebnisse für die spektroskopischen Konstanten von $0^+(II)$ werden aus obengenanntem Grund ungenauer, und Potentialminima bei großen Bindungsabständen für 2 und $1(II)$ können nicht gefunden werden. Die REP-Rechnung erzielt teilweise recht gute Resultate bei der Bestimmung der spektroskopischen Konstanten der angeregten Zustände. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Core-Potentiale Dirac-Fock-Resultaten angepaßt sind.

Man muß beachten, daß auf experimenteller Seite relativ wenige Meßergebnisse für die Zustände mit $\Omega \neq 0^+$ zur Verfügung stehen und deswegen Fehlinterpretationen derselben möglich sind. Wie beim Thalliumatom erwartet man eine größere Spin-Bahn-Kopplung im Spin-Bahn-CI und damit eine erhebliche Beeinflussung der dichtbeieinanderliegenden angeregten Zustände. Deswegen sollen weitere Untersuchungen durch Berechnung von zusätzlichen Punkten und Einbezug spinabhängiger Korrelation ermöglichen, die spektroskopischen Konstanten der angeregten Zustände genauer zu bestimmen.

R	Ω	Linearkombination von ΛS -Zuständen	EW
3.0	2	$ ^3\Pi, M_L=1, M_S=1\rangle$	-60493
	1	$-0.018 ^3\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle - 0.021 ^1\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle +$ $-0.999 ^3\Sigma^+(\text{II})\rangle$	-9067
	1	$-0.010 ^3\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle + 0.011 ^1\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle +$ $-0.999 ^3\Sigma^+(\text{I})\rangle$	-36854
	1	$-0.296 ^3\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle - 0.955 ^1\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle +$ $+0.008 ^3\Sigma^+(\text{I})\rangle - 0.026 ^3\Sigma^+(\text{II})\rangle$	-55790
	1	$0.955 ^3\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle - 0.296 ^1\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle +$ $+0.013 ^3\Sigma^+(\text{I})\rangle + 0.011 ^3\Sigma^+(\text{II})\rangle$	-63457
	0^-	$-0.017 ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1\rangle - 0.017 ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1\rangle +$ $+0.999 ^3\Sigma^+(\text{II})\rangle$	-9074
	0^-	$-0.010 ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1\rangle - 0.010 ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1\rangle +$ $+0.999 ^3\Sigma^+(\text{I})\rangle$	-36854
	0^+	$-0.687 ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1\rangle + 0.691 ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1\rangle +$ $+0.225 ^1\Sigma^+\rangle$	-64199
	0^-	$-0.709 ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1\rangle - 0.705 ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1\rangle +$ $-0.014 ^3\Sigma^+(\text{I})\rangle - 0.024 ^3\Sigma^+(\text{II})\rangle$	-65068
	0^+	$0.159 ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1\rangle - 0.159 ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1\rangle +$ $+0.974 ^1\Sigma^+\rangle$	-80691
3.3	2	$ ^3\Pi, M_L=1, M_S=1\rangle$	-62590
	1	$0.034 ^3\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle + 0.041 ^1\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle +$ $+0.999 ^3\Sigma^+(\text{II})\rangle$	-21563
	1	$0.017 ^3\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle - 0.020 ^1\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle +$ $+0.999 ^3\Sigma^+(\text{I})\rangle$	-39145
	1	$-0.313 ^3\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle - 0.948 ^1\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle +$ $-0.014 ^3\Sigma^+(\text{I})\rangle + 0.050 ^3\Sigma^+(\text{II})\rangle$	-58534
	1	$0.949 ^3\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle - 0.314 ^1\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle +$ $-0.022 ^3\Sigma^+(\text{I})\rangle - 0.020 ^3\Sigma^+(\text{II})\rangle$	-65560
	0^-	$0.031 ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1\rangle + 0.031 ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1\rangle +$ $+0.999 ^3\Sigma^+(\text{II})\rangle + 0.001 ^3\Sigma^+(\text{I})\rangle$	-21585
	0^-	$-0.017 ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1\rangle - 0.017 ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1\rangle +$ $+0.999 ^3\Sigma^+(\text{I})\rangle + 0.003 ^3\Sigma^+(\text{II})\rangle$	-39146
	0^+	$-0.693 ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1\rangle + 0.692 ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1\rangle +$ $+0.204 ^1\Sigma^+\rangle$	-66324
	0^-	$0.706 ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1\rangle - 0.706 ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1\rangle +$ $-0.024 ^3\Sigma^+(\text{I})\rangle - 0.044 ^3\Sigma^+(\text{II})\rangle$	-67139
	0^+	$0.144 ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1\rangle - 0.144 ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1\rangle +$ $+0.979 ^1\Sigma^+\rangle$	-83449

R	Ω	Linearkombination von ΛS -Zuständen	EW
3.6	2	$ ^3\Pi, M_L=1, M_S=1\rangle$	-62731
	1	$-0.048 ^3\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle - 0.058 ^1\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle + 0.997 ^3\Sigma^+(II)\rangle - 0.001 ^3\Sigma^+(I)\rangle$	-30223
	1	$-0.031 ^3\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle + 0.038 ^1\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle + 0.999 ^3\Sigma^+(I)\rangle + 0.001 ^3\Sigma^+(II)\rangle$	-39965
	1	$-0.356 ^3\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle - 0.932 ^1\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle + 0.025 ^3\Sigma^+(I)\rangle - 0.071 ^3\Sigma^+(II)\rangle$	-59664
	1	$0.933 ^3\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle - 0.357 ^1\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle + 0.043 ^3\Sigma^+(I)\rangle + 0.025 ^3\Sigma^+(II)\rangle$	-65796
	0^-	$-0.043 ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1\rangle - 0.043 ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1\rangle + 0.998 ^3\Sigma^+(II)\rangle + 0.007 ^3\Sigma^+(I)\rangle$	-30260
	0^-	$-0.031 ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1\rangle - 0.031 ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1\rangle + 0.999 ^3\Sigma^+(I)\rangle - 0.010 ^3\Sigma^+(II)\rangle$	-39971
	0^+	$0.695 ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1\rangle - 0.695 ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1\rangle + 0.182 ^1\Sigma^+\rangle$	-66505
	0^-	$0.705 ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1\rangle + 0.705 ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1\rangle + 0.044 ^3\Sigma^+(I)\rangle + 0.060 ^3\Sigma^+(II)\rangle$	-67278
	0^+	$-0.129 ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1\rangle + 0.129 ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1\rangle + 0.983 ^1\Sigma^+\rangle$	-84130
3.9	2	$ ^3\Pi, M_L=1, M_S=1\rangle$	-62118
	1	$-0.042 ^3\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle - 0.049 ^1\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle + 0.998 ^3\Sigma^+(II)\rangle - 0.002 ^3\Sigma^+(I)\rangle$	-35020
	1	$-0.066 ^3\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle + 0.080 ^1\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle + 0.995 ^3\Sigma^+(I)\rangle + 0.003 ^3\Sigma^+(II)\rangle$	-41975
	1	$-0.461 ^3\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle - 0.884 ^1\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle + 0.040 ^3\Sigma^+(I)\rangle - 0.063 ^3\Sigma^+(II)\rangle$	-60285
	1	$0.884 ^3\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle - 0.457 ^1\Pi, M_L=1, M_S=0\rangle + 0.095 ^3\Sigma^+(I)\rangle + 0.015 ^3\Sigma^+(II)\rangle$	-65527
	0^-	$-0.037 ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1\rangle - 0.037 ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1\rangle + 0.998 ^3\Sigma^+(II)\rangle + 0.017 ^3\Sigma^+(I)\rangle$	-35044
	0^-	$-0.066 ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1\rangle - 0.066 ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1\rangle + 0.995 ^3\Sigma^+(I)\rangle - 0.022 ^3\Sigma^+(II)\rangle$	-42000
	0^+	$0.695 ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1\rangle - 0.699 ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1\rangle + 0.168 ^1\Sigma^+\rangle$	-65888
	0^-	$-0.705 ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1\rangle - 0.701 ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1\rangle + 0.095 ^3\Sigma^+(I)\rangle - 0.050 ^3\Sigma^+(II)\rangle$	-66696
	0^+	$-0.119 ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1\rangle + 0.119 ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1\rangle + 0.986 ^1\Sigma^+\rangle$	-83761

R	Ω	Linearkombination von ΛS -Zuständen	EW
5.0	2	$ \ ^3\Pi, M_L=1, M_S=1 \rangle$	-61347
	1	$0.006 \ ^3\Pi, M_L=1, M_S=0 \rangle + 0.006 \ ^1\Pi, M_L=1, M_S=0 \rangle + 0.999 \ ^3\Sigma^+(II) \rangle$	-36269
	1	$0.202 \ ^3\Pi, M_L=1, M_S=0 \rangle - 0.240 \ ^1\Pi, M_L=1, M_S=0 \rangle + 0.950 \ ^3\Sigma^+(I) \rangle$	-55581
	1	$0.655 \ ^3\Pi, M_L=1, M_S=0 \rangle + 0.754 \ ^1\Pi, M_L=1, M_S=0 \rangle + 0.051 \ ^3\Sigma^+(I) \rangle - 0.008 \ ^3\Sigma^+(II) \rangle$	-60874
	1	$-0.728 \ ^3\Pi, M_L=1, M_S=0 \rangle + 0.611 \ ^1\Pi, M_L=1, M_S=0 \rangle + 0.309 \ ^3\Sigma^+(I) \rangle$	-66054
	0^-	$0.005 \ ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1 \rangle + 0.005 \ ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1 \rangle + 0.999 \ ^3\Sigma^+(II) \rangle + 0.001 \ ^3\Sigma^+(I) \rangle$	-36270
	0^-	$0.211 \ ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1 \rangle + 0.211 \ ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1 \rangle + 0.954 \ ^3\Sigma^+(I) \rangle - 0.003 \ ^3\Sigma^+(II) \rangle$	-55630
	0^+	$-0.693 \ ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1 \rangle + 0.693 \ ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1 \rangle + 0.198 \ ^1\Sigma^+ \rangle$	-64976
	0^-	$-0.675 \ ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1 \rangle - 0.675 \ ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1 \rangle + 0.299 \ ^3\Sigma^+(I) \rangle + 0.006 \ ^3\Sigma^+(II) \rangle$	-66433
	0^+	$0.140 \ ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1 \rangle - 0.140 \ ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1 \rangle + 0.980 \ ^1\Sigma^+ \rangle$	-77484
7.0	2	$ \ ^3\Pi, M_L=1, M_S=1 \rangle$	-61197
	1	$-0.006 \ ^3\Pi, M_L=1, M_S=0 \rangle - 0.006 \ ^1\Pi, M_L=1, M_S=0 \rangle + 0.999 \ ^3\Sigma^+(II) \rangle$	-31586
	1	$-0.378 \ ^3\Pi, M_L=1, M_S=0 \rangle + 0.334 \ ^1\Pi, M_L=1, M_S=0 \rangle + 0.864 \ ^3\Sigma^+(I) \rangle$	-60300
	1	$-0.701 \ ^3\Pi, M_L=1, M_S=0 \rangle - 0.712 \ ^1\Pi, M_L=1, M_S=0 \rangle + 0.032 \ ^3\Sigma^+(I) \rangle - 0.008 \ ^3\Sigma^+(II) \rangle$	-61260
	1	$-0.605 \ ^3\Pi, M_L=1, M_S=0 \rangle + 0.618 \ ^1\Pi, M_L=1, M_S=0 \rangle + 0.503 \ ^3\Sigma^+(I) \rangle$	-67088
	0^-	$-0.005 \ ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1 \rangle - 0.005 \ ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1 \rangle + 0.999 \ ^3\Sigma^+(II) \rangle + 0.001 \ ^3\Sigma^+(I) \rangle$	-31586
	0^-	$-0.358 \ ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1 \rangle - 0.358 \ ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1 \rangle + 0.862 \ ^3\Sigma^+(I) \rangle - 0.004 \ ^3\Sigma^+(II) \rangle$	-60286
	0^+	$-0.582 \ ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1 \rangle + 0.582 \ ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1 \rangle + 0.568 \ ^1\Sigma^+ \rangle$	-63640
	0^-	$-0.610 \ ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1 \rangle - 0.610 \ ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1 \rangle + 0.506 \ ^3\Sigma^+(I) \rangle - 0.006 \ ^3\Sigma^+(II) \rangle$	-67043
	0^+	$-0.401 \ ^3\Pi, M_L=1, M_S=-1 \rangle + 0.402 \ ^3\Pi, M_L=-1, M_S=1 \rangle + 0.823 \ ^1\Sigma^+ \rangle$	-68820

Tabelle 2.23: Ω -Eigenzustände und Eigenwerte [cm^{-1}] für verschiedene Bindungsabstände [a.u.] von TH

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit werden elektronische Strukturrechnungen unter Berücksichtigung kinematisch-relativistischer Effekte und der Feinstrukturaufspaltung am Thalliumatom und am Thalliumhydridmolekül durchgeführt.

Aus der Kopplung der Atom-Grundzustände $^2P(Tl)$ und $^2S(H)$ erhält man die tiefstliegenden ΛS -Molekülzustände $^1\Sigma^+$, $^3\Pi$, $^1\Pi$ und $^3\Sigma^+$. Die Optimierung der Molekülorbitale in den Symmetrien $^1\Sigma^+$ und $^3\Pi$ wird mit Hilfe der CASSCF-Methode durchgeführt, die korrekt die Dissoziation in die atomaren Grundzustände beschreiben kann. Zur relativistisch-kinematischen Korrektur der spinfreien Matrixelemente wird ein einkomponentiger Hamiltonoperator H_+^{sf1} aus der no-pair-Näherung verwendet, der lediglich die Eielektronenterme korrigiert.

Aufgrund der hohen Spin-Bahn-Aufspaltung im Thalliumatom von nahezu einem eV muß die Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt und der Übergang in das Ω -Zustandsbild vollzogen werden, um einen Vergleich mit dem Experiment zu ermöglichen. Die spinabhängigen Matrixelemente werden mit einem zweikomponentigen Spin-Bahn-Operator H_+^{SO} bestimmt, der aus der no-pair-Näherung unter Einschluß der Breit-Wechselwirkung bestimmt werden kann. Es wird festgestellt, daß die Spin-Bahn-Aufspaltung im Dissoziationslimit, die der Aufspaltung im Thalliumatom entspricht, störungstheoretisch erheblich zu gering wiedergegeben wird. Umfangreiche Testrechnungen schließen aus, daß Basissatzfehler für dieses Phänomen verantwortlich sind.

Es ist anzunehmen, daß der Einbezug der Spin-Bahn-Kopplung in die Optimierung der Molekülorbitalbasis eine Verbesserung mit sich bringen würde. Dies ist zur Zeit jedoch nicht möglich; entsprechende Programme stehen allerdings in der Entwicklung. Weiterhin ist es möglich, daß der no-pair-Spin-Bahn-Operator H_+^{SO} für schwere Elemente mit offener p-Schale nicht geeignet ist. Diese Frage läßt sich jedoch erst abschließend beantworten, wenn alle anderen vorhandenen negativen Einflüsse auf die Wiedergabe der Spin-Bahn-Aufspaltung ausgeschaltet sind. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine weitere Möglichkeit untersucht: Der Einfluß von spinabhängigen Multikonfigurationseffekten auf die Spin-Bahn-Aufspaltung. Dabei wird festgestellt, daß es innerhalb einer ΛS -Molekülorbitalbasis notwendig ist, die Spin-Bahn-Wechselwirkung und die Elektronenkorrelation auf dem gleichen Niveau zu behandeln.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich zudem mit dem Spin-Bahn-aufgespaltenen Spektrum von Thalliumhydrid. Es ist aus technischen Gründen zur Zeit nicht möglich, am Thalliumhydridmolekül Multikonfigurationseffekte auf spinabhängigem Niveau einzubeziehen.

Es werden der Grundzustand 0^+ und neun angeregte Zustände berücksichtigt, wobei vor allem die spektroskopischen Konstanten des Grundzustands mit einer hohen Genauigkeit bestimmt werden. Ein Vergleich dieser Resultate mit denen eines Verfahrens mit relativistischen Core-Potentialen offenbart die Überlegenheit der vorliegenden Rechnung, die vor allem auf die erheblich ausgedehntere Behandlung von Korrelationseffekten zurückzuführen ist.

Außerdem kann diese Arbeit dazu beitragen, die experimentelle Molekülspektroskopie am bisher wenig untersuchten Thalliumhydridmolekül zu unterstützen.

Tabellenverzeichnis

2.1	Basissatz des Thalliumatoms	26
2.2	Basissatz des Wasserstoffatoms	27
2.3	Transformationsverhalten von Gaußfunktionen in C_{2v}	28
2.4	Charakter der aktiven MO	29
2.5	Spektroskopische Konstanten von TlH (AS)	33
2.6	Charaktertafel der Doppelgruppe C_{2v}	34
2.7	Ω -Eigenzustände und Eigenwerte	38
2.8	Spin-Bahn-Aufspaltung im Dissoziationslimit von TlH	40
2.9	DF-Energien	43
2.10	DF-Energien mit Breit-Wechselwirkung	44
2.11	MCDF-Energien mit sieben Konfigurationen	45
2.12	MCDF-Energien mit 148 Konfigurationen	45
2.13	Transformationsverhalten in D_{2h}	47
2.14	Notation der Orbitale	50
2.15	MRD-CI mit Schwellwert $10^{-6} E_H$	52
2.16	MRD-CI mit allen Anregungen	52
2.17	Charaktertafel der Doppelgruppe D_{2h}	54
2.18	Spin-Bahn-Aufspaltung, Schwellwert $10^{-6} E_H$	56
2.19	Spin-Bahn-Aufspaltung, alle Anregungen	57
2.20	Charaktertafel der Doppelgruppe $C_{\infty v}$	64
2.21	Ω -Eigenwerte von TlH	65
2.22	spektroskopische Konstanten von TlH (Ω)	71
2.23	Ω -Eigenzustände und Eigenwerte von TlH	75

Abbildungsverzeichnis

2.1	$^1\Sigma^+$ -CASSCF-Potentialkurve	30
2.2	MRD-CI-Potentialkurven, vier Elektronen	31
2.3	MRD-CI-Potentialkurven, 14 Elektronen	32
2.4	Abzählschema, p^3 -Konfiguration	50
2.5	Mulliken-Populationsanalysen der atomaren Valenzorbitale	59
2.6	Dipolmoment von TlH	60
2.7	Extrapolierte MRD-CI-Energien, 14 Elektronen	61
2.8	Matrixelemente von H_+^{SO}	62
2.9	Potentialkurven der Ω -Zustände von TlH	66
2.10	Potentialkurven der niedrigsten Ω -Zustände von TlH	68
2.11	Λ S- und Ω -Zustände im Vergleich	70

Literaturverzeichnis

- [1] C.M. Marian, *J. Chem. Phys.*, **93**, 1176 (1990)
- [2] C.M. Marian, *J. Chem. Phys.*, **94**, 5574 (1991)
- [3] T. Fleig, C.M. Marian, *Chem. Phys. Lett.*, **222**, 267 (1994)
- [4] M.M. Gleichmann, B.A. Hess, *J. Chem. Phys.*, **101**, 9691 (1994)
- [5] R. Samzow, B.A. Hess, *Chem. Phys. Lett.*, **184**, 491 (1991)
- [6] J. Sucher, *Phys.Rev.A*, **22**, 348 (1980)
- [7] W. Buchmüller, K. Dietz, *Z. Phys. C*, **5**, 45 (1980)
- [8] L.H. Ryder, *Quantum Field Theory*, Cambridge University Press, Cambridge 1985
- [9] L.L. Foldy, S.A. Wouthuysen, *Phys. Rev.*, **78**, 29 (1950)
- [10] M. Douglas, N.M. Kroll, *Ann. Phys. (N.Y.)*, **82**, 89 (1974)
- [11] B.A.Heß, R.J. Buenker und P. Chandra, *Int. J. Quantum Chem.*, **29**,737 (1986)
- [12] B.A. Heß, *Phys. Rev. A*, **33**, 3742 (1986)
- [13] G. Jansen, *Diplomarbeit*, Relativistische ab initio CI-Rechnungen am Goldhydridmolekül, Bonn 1988
- [14] G. Jansen und B.A. Heß, *Chem. Phys. Lett.*, **160**, 507 (1989)
- [15] G. Jansen und B.A. Heß, *Z. Phys. D*, **13**, 363 (1989)
- [16] R. Samzow, *Dissertation*, Die Zweielektronenterme des no-pair-Hamiltonoperators, Bonn 1991
- [17] K.G. Dyall, I.P. Grant, C.T. Johnson, F.A. Parpria and E.P.Plummer, *Computer Physics Communications*, **55**, 425 (1989)

- [18] S. Hutter. *Dissertation*, Methodologische Aspekte der Behandlung der Spin-Bahn-Kopplung zweiatomiger Moleküle, Bonn 1994
- [19] E.R. Davidson, *J. Comp. Phys.*, **17**, 87 (1975)
- [20] W. Butscher und W.E. Kammer, *J. Comp. Phys.*, **20**, 313 (1976)
- [21] STOCKHOLM-Sweden ist ein Elektronenstruktur-Programmpaket, geschrieben von J. Almlöf, M.R.A. Blomberg, L.G.M. Pettersson B.O. Roos und P.E.M. Siegbahn.
- [22] M. Weissbluth, *Atoms and Molecules*, Academic Press, San Diego 1978
- [23] v. Duijnfeldt, *IBM Res. Rep.*, RJ 945
- [24] D.P. Chong, S.R. Langhoff, *J. Chem. Phys.*, **84**, 5606 (1986)
- [25] T. Fleig, *Diplomarbeit*, Relativistische ab initio Berechnungen am Platinhydridmolekül, Bonn 1993
- [26] V. Heine, *Group theory in quantum mechanics*, Pergamon Press, London 1964
- [27] C.E. Moore, National Bureau of Standards, Atomic Energy Levels (1958)
- [28] Y.S. Lee, W.C. Ermler, K.S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **73**, 360 (1980)
- [29] G. Breit, *Phys. Rev.*, **34**, 553 (1929)
- [30] T. Itoh, *Rev. Mod. Phys.*, **37**, 159 (1965)
- [31] C. Itzykson, J.-B. Zuber, *Quantum Field Theory*, Mc Graw-Hill, 1980
- [32] C.C. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951)
- [33] G.G. Hall, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A205**, 541 (1951)
- [34] W. Pauli, *Phys. Rev.*, **58**, 716 (1940)
- [35] R.J. Buenker, S.D. Peyerimhoff, *Theoret. Chim. Acta*, **35**, 33 (1974)
R.J. Buenker, S.D. Peyerimhoff, *Theoret. Chim. Acta*, **39**, 217 (1975)
R.J. Buenker, S.D. Peyerimhoff, W. Butscher, *Mol. Phys.*, **35 (3)**, 771 (1978)
R.J. Buenker, *Quantum Chemistry in the 80's*, edited by P. Burton, University Press, Wollongong 1980
R.J. Buenker, *Current Aspects of Quantum Chemistry*, edited by R. Carbo, Elsevier, Amsterdam 1982
R.J. Buenker, R.A. Phillips, *J. Mol. Struct.*, THEOCHEM, **123**, 291 (1985)

- [36] T. Fleig, private Mitteilung
- [37] P.A. Christiansen, W.C. Ermler, K.S. Pitzer, *Ann. Rev. Chem. Phys.*, **36**, 407 (1985)
- [38] P.A.M. Dirac, *Proc. Soc. (London) Ser. A*, **117**, 610 (1928)
- [39] W. Kutzelnigg, *Phys. Scr.*, **36**, 416 (1987)
- [40] P. Pyykkö, *Adv. Quantum Chem.*, **11**, 353 (1978)
- [41] P. Pyykkö, J.P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 276 (1979)
- [42] K.S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 271 (1979)
- [43] B.A. Heß, C.M. Marian und S.D. Peyerimhoff, eingereicht zur Veröffentlichung in *Advanced Series in Physical Chemistry: Modern Electronic Structure Theory*, C.-Y. Ng und D.R. Yarkony (Hrsg.), The World Scientific Publishing Company
- [44] C. Park, J.E. Almlöf, *Chem. Phys. Letters*, **231**, 269 (1994)
- [45] W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie (Band 1)*, Verlag Chemie, Weinheim 1975
- [46] B.L. Silver, *Irreducible Tensor Methods*, Physical Chemistry, Academic Press, New York 1976
- [47] R.C. Raffanetti, *J. Chem. Phys.*, **58**, 4452 (1973)
- [48] K. Fægri, private Mitteilung
- [49] M. Dolg, private Mitteilung
- [50] K.P. Huber, G. Herzberg, *Constants of diatomic molecules*, van Nostrand Reinhold Company, 1979
- [51] P.A. Christiansen, K. Balasubramanian, K.S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **76**, 5087 (1982)

Danksagung

Diese Arbeit entstand am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn unter der Leitung von Frau Priv.-Doz. Dr. Christel Marian. Für die Anleitung und Betreuung möchte ich mich bei ihr sehr herzlich bedanken. Sie nahm sich immer Zeit, wenn es galt, Verständnisprobleme aus dem Weg zu räumen.

Herrn Prof. Dr. W. Urban gilt mein Dank für die freundliche Unterstützung.

Timo Fleig möchte ich für die stete Diskussionsbereitschaft und das Korrekturlesen dieser Arbeit danken. Thomas Beyer war immer bereit, mir bei den alltäglich aufkommenden fachlichen Fragen auf die Sprünge zu helfen. Allen weiteren Mitarbeitern am Lehrstuhl der Theoretischen Chemie danke ich für ihre Zusammenarbeit und die freundschaftliche Atmosphäre.

Daniela Thoma war immer für mich da, wenn ich Hilfe und Aufmunterung brauchte.

Bei dem Sonderforschungsbereich 334 „Wechselwirkungen in Molekülen“ bedanke ich mich für die finanzielle Unterstützung.