

Entwicklung, Implementierung und Anwendung effizienter Methoden in der relativistischen Elektronenstrukturtheorie

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch–Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich–Wilhelms–Universität Bonn

Frank Rakowitz
aus
Crystal Brook

Bonn im Juli 1999

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Gutachter: Frau Priv.-Doz. Dr. C. M. Marian
Herr Prof. Dr. B. A. Heß

zum Gedenken meines Vaters

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Relativistische Effekte	1
1.2	Relativistische Elektronenstrukturtheorie	3
1.3	Gliederung dieser Arbeit	6
I	Theorie und Methoden	9
2	Spinfreie relativistische Effekte	11
2.1	No-pair Douglas-Kroll-Hamiltonoperator	11
2.2	No-pair Douglas-Kroll-AIMP-Methode	12
2.2.1	Intermediäre Basissätze	13
3	Spin-Bahn-Wechselwirkung	17
3.1	No-pair Douglas-Kroll-Hamiltonoperator	17
3.1.1	Die Mean-Field-Näherung	18
3.1.2	Die ECP-Mean-Field-Näherung	18
3.2	Spin-Bahn-Wechselwirkung und Elektronenkorrelation	19
3.2.1	Extrapolation von Spin-Bahn-CI-Energien auf störungstheoretischer Basis	19
3.2.2	Spin-free-state-shifted Spin-Bahn-CI	22
II	Programmentwicklung	25
4	Das Programm SOMF	27
4.1	Input für SOMF	30
4.2	Inputbeispiele	34
4.2.1	PtH: Allelektronen-Mean-Field-Einzentrennäherung	36
4.2.2	PtH: AIMP-Mean-Field-Einzentrennäherung	36
5	Testrechnungen mit SOMF	39
5.1	PtH	40
5.1.1	Basissätze und Modellpotential	40

5.1.2	Die Rechnungen	40
5.1.3	Ergebnisse und Diskussion	41
5.2	Pd_2^+	42
5.2.1	Basissätze und Modellpotential	42
5.2.2	Die Rechnungen	42
5.2.3	Ergebnisse und Diskussion	43
5.3	Schlußfolgerungen	44
III Ab initio Modellpotentiale		45
6	Einführung	47
7	Modellpotentiale und Valenzbasissätze	49
7.1	Anpassen von AIMP und Optimieren von Valenzbasissätzen . . .	49
7.2	Resultate für Übergangsmetallatome	51
8	Molekülrechnungen	53
8.1	Hartree-Fock-Rechnungen	53
8.1.1	Basissatzkalibrierungsrechnungen an NiO	53
8.1.2	„Herkömmliche“ AIMP-Rechnungen	55
8.1.3	Core-Valenz-Separation und Darstellungsbasissätze	58
8.2	Korrelationsrechnungen und Vergleich mit anderen theoretischen und experimentellen Arbeiten	63
IV Anwendungen		69
9	Spin-Bahn-CI-Extrapolation: TiH	71
9.1	Einführung	71
9.2	Methodische und rechentechnische Details	73
9.3	Resultate und Diskussion	75
9.3.1	ΛS -Zustände	75
9.3.2	Ω -Zustände	81
9.3.3	Spektroskopische Parameter: Theorie und Experiment . . .	89
10	Spin-free-state-shifted Spin-Bahn-CI: Ir⁺	99
10.1	Einführung	99
10.2	Methodische und rechentechnische Details	101
10.3	Resultate und Diskussion	102
11	Senkrechte Einschubreaktion von Ir⁺ in die σ-Bindung von H₂	111
11.1	Einführung	111
11.2	Methodische und rechentechnische Details	112

11.3 Resultate und Diskussion	113
12 Grund- und angeregte Zustände von PtCH_2^+: eine vergleichende Studie mit no-pair Douglas-Kroll Allelektronen- und ab initio Modellpotential-Methoden	123
12.1 Einführung	123
12.2 Methodische und rechentechnische Details	124
12.3 Resultate und Diskussion	126
Zusammenfassung	143
A Abbildungen zu Teil II	147
B Übergangsmetalle: Valenzorbitalenergien	153
C Übergangsmetalle: Radiale Aufenthaltserwartungswerte	161
Tabellenverzeichnis	170
Abbildungsverzeichnis	172
Literaturverzeichnis	173

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Relativistische Effekte

Die angemessene Theorie zur Beschreibung von Atomen, Molekülen und Festkörpern ist die Quantenmechanik, sie wird grundlegend durch die Schrödinger-Gleichung beschrieben. Die Lösungen der Schrödinger-Gleichung werden Wellenfunktionen genannt und enthalten sämtliche Informationen über das betrachtete Problem. Die analytische Bestimmung der Wellenfunktionen ist nur in wenigen Spezialfällen möglich, und die näherungsweise Lösung der Schrödinger-Gleichung gestaltet sich i.a. als sehr aufwendiges Unterfangen. So hat sich — durch diese Problemstellung motiviert — ein eigenständiges Forschungsgebiet entwickelt, dessen Ziel es ist, möglichst gute Näherungsmethoden zur Lösung der Schrödinger-Gleichung zu entwickeln und anzuwenden: die Quantenchemie.

Die Schrödinger-Gleichung stellt eine nichtrelativistische Theorie dar und ignoriert daher die Tatsache einer endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes und ist somit vielmehr als Beschreibung des Grenzfalles einer unendlichen hohen Lichtgeschwindigkeit zu verstehen. Der Erfolg von Berechnungen auf der Grundlage der Schrödinger-Gleichung liegt darin begründet, daß sie dennoch in vielen Fällen die Quantenphysik in ausgezeichneter Näherung beschreibt. Relativistische Effekte in der Quantenmechanik werden demnach als die Abweichungen von der nichtrelativistischen Näherung definiert — also Phänomene, die nicht durch die Schrödinger-Gleichung beschrieben werden. P.A.M. Dirac, Schöpfer der nach ihm benannten relativistischen Gleichung, war der Überzeugung, daß die Welt der Chemie umfassend durch die Schrödinger-Gleichung beschrieben wird.[1] Er begründete diese Annahme damit, daß die Elektronen in Atomen, Molekülen und Festkörpern Teilchen mit niedriger Energie sind, d.h. sich relativ zur Lichtgeschwindigkeit langsam bewegende Teilchen sind. Diese Aussage wurde lange Zeit akzeptiert, und erst in den Siebzigern setzte sich durch das zeitgleiche Erscheinen der Publikationen von Pyykkö und Desclaux [2] sowie Pitzer [3] die Meinung durch, daß die Berücksichtigung von relativistischen Effekten in der Chemie von

schweren Elementen unumgänglich ist. Relativistische Effekte skalieren mit $\alpha^2 Z^2$ und höheren Ordnungen.[4] Hierbei ist α die Feinstrukturkonstante (in atomaren Einheiten ist $\alpha \approx 1/137$) und Z die Kernladungszahl eines Atoms. Deswegen ist zu erwarten, daß relativistische Effekte mit steigender Kernladungszahl Z immer wichtiger werden. Tatsächlich würde man in Rechnungen an fiktiven, nichtrelativistischen Systemen, die Atome der 6. Reihe des Periodensystems enthalten, nicht nur quantitativ schlechte, sondern auch qualitativ völlig unbrauchbare und damit irreführende Resultate erhalten.

Es erweist sich als sehr praktikabel, relativistische Effekte in ihre wichtigsten Vertreter, nämlich kinematische und Spin-Bahn-Effekte, zu unterteilen. Die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung bricht die Symmetrie bezüglich des Spins in der bereits oben erwähnten Schrödingergleichung und kann aus diesem Grund auch für die leichtesten Elemente und deren Verbindungen entscheidende Bedeutung haben. Spin-Bahn-Kopplungseffekte zeigen sich verantwortlich für sogenannte „spinverbotene Übergänge“ und sind damit z.B. in der organischen Photochemie von großer Bedeutung. Da die Spin-Bahn-Wechselwirkung mit steigender Kernladungszahl Z quartisch wächst, beobachtet man für Elemente der 6. Reihe energetische Aufspaltungen der gleichen Größenordnung, wie sie auch durch die Coulombwechselwirkung verursacht werden. Somit ist für schwere Elemente dieser Art eine Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung i.a. nicht akzeptabel.

Für relativistische kinematische Effekte läßt sich noch eine weitere, physikalisch motivierte Unterteilung vornehmen. (1) Erreichen Elektronen Geschwindigkeiten, die an die Größenordnung der Lichtgeschwindigkeit heranreichen, muß dem mit einer relativistisch korrigierten Energie–Impuls–Beziehung Rechnung getragen werden.¹ (2) Die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen in einem Molekül erfolgt nicht instantan — wie in der nichtrelativistischen Näherung angenommen — sondern mit endlicher Lichtgeschwindigkeit und ist daher ebenfalls relativistischen Korrekturen unterworfen. Relativistische kinematische Effekte sind bei großer Kernladungszahl Z umso stärker, je näher die Elektronen sich in Kernnähe aufhalten. Da zur chemischen Beschreibung eines Systems den Valenzelektronen die entscheidende Bedeutung zukommt, könnte man fälschlicherweise annehmen, daß kinematische Effekte auf die äußeren Elektronen vernachlässigbar sind. Vielmehr weisen die äußeren s- und p-Elektronen jedoch endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in unmittelbarer Kernnähe auf und erfahren damit als direkten relativistischen Effekt eine energetische Stabilisierung. Dadurch wiederum erfolgt eine effektivere Abschirmung der Schalen mit höherem Drehimpuls, welche nicht in den inneren Core eines Atoms eindringen, und damit den indirekten relativistischen Effekt der energetischen Destabilisierung der d- und f-Schalen zur Folge hat. Als Konsequenz erhält man für Elektronen aus

¹In diesem Fall wird der nichtrelativistische Ausdruck $E = p^2/2m$ durch $E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} - mc^2$ ersetzt.

s- oder p-Schalen relativistisch erhöhte Ionisationspotentiale sowie Elektronenaffinitäten. Die Destabilisierung der äußeren d-Schalen kann auch indirekt zu einer weiteren Stabilisierung der nächsthöheren s- und p-Orbitale und damit zum sogenannten „Goldmaximum“ relativistischer Effekte führen, sowie den besonders starken relativistischen Effekten in den Elementen der Gruppen 10–12. In der Molekülbindung führen relativistische Effekte in den meisten Fällen zu Bindungslängenkontraktionen.

Nach dieser qualitativen Diskussion von relativistischen Effekten wird im nächsten Abschnitt ein Überblick über Methoden in der relativistischen Elektronenstrukturtheorie gegeben.

1.2 Relativistische Elektronenstrukturtheorie

Die Grundlage für alle Methoden zur Berechnung von relativistischen Effekten in der Elektronenstrukturtheorie wurde durch die Arbeiten von Dirac über die Quantentheorie des Elektrons („The quantum theory of the electron“)[5, 6, 7] geschaffen. Die Theorie von Dirac liefert die korrekte Beschreibung der relativistischen Quantenmechanik eines Elektrons und ist damit das relativistische Analogon zur entsprechenden nichtrelativistischen Schrödingergleichung. Die Dirac-Gleichung für ein Elektron in einem Coulomb-Potential ϕ , z.B. dem eines Atomkernes, lautet

$$\begin{aligned} h_D \Psi_D &= E \Psi_D, \\ h_D &= \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2 + e\phi. \end{aligned} \quad (1.1)$$

Genau ausgedrückt ist die Dirac-Gleichung (dies ist der übliche Sprachgebrauch) vielmehr ein Gleichungssystem von vier gekoppelten Differentialgleichungen erster Ordnung, deren Kopplung durch (4×4) -Matrizen bestimmt wird, die in der sogenannten „Standarddarstellung“ folgende Form annehmen.

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

Jeder dieser Einträge muß wiederum als (2×2) -Matrix aufgefaßt werden, wobei die Komponenten von $\vec{\sigma}$ nichts anderes als die Pauli-Matrizen sind

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (1.3)$$

Damit ist auch Ψ_D nicht lediglich eine herkömmliche, sondern eine vierkomponentige Wellenfunktion, die auch oft Spinor genannt wird. Die Dirac-Gleichung hat Lösungen positiver und negativer Energie, wobei erstere mit Elektronenzuständen und letztere mit Zuständen eines zum Elektron ladungskonjugierten Teilchens —

Positron genannt — identifiziert werden können. Für einen elektronenartigen Zustand erkennt man unter Annahme eines schwachen äußeren Feldes, daß die Zustände der Positronen mit einem Faktor $1/c^2$ gegenüber denen der Elektronen unterdrückt werden. Von diesem Standpunkt aus ist es berechtigt, zum Sprachgebrauch die Ausdrücke „große Komponenten“ für die Elektronenzustände und „kleine Komponenten“ für die Positronenzustände einzuführen.

Bisher wurde die Diskussion lediglich auf Systeme mit einem Elektron beschränkt. Es ist nicht möglich, die Dirac-Gleichung in geschlossener Form in eine Mehrelektronentheorie zu überführen. Durch eine Analogiebetrachtung mit der nichtrelativistischen Schrödingergleichung wird man zur Formulierung der Dirac-Coulomb(DC)-Gleichung geführt. Hier werden die Dirac-Gleichungen der einzelnen Elektronen aufsummiert und die nichtrelativistische Coulombwechselwirkung der Elektronen hinzugefügt. Relativistische Korrekturen zur interelektronischen Wechselwirkung erhält man aus der Quantenelektrodynamik in einem störungstheoretischen Ansatz. Hier kann eine sogenannte transversale Wechselwirkung abgeleitet werden, die durch den Breit-Operator genähert werden kann.[8, 9, 10, 11] Weder die DC-Gleichung noch die Dirac-Coulomb-Breit(DCB)-Gleichung sind jedoch Lorentz-kovariant² und sollten aus diesem Grunde eigentlich nicht als „vollrelativistische“ Gleichungen bezeichnet werden, wie es dennoch oft getan wird. Quantenelektrodynamische Prozesse wie die Elektronen-Positronen-Paarerzeugung werden üblicherweise in der relativistischen Elektronenstrukturtheorie nicht betrachtet, was man auch als „no-pair“-Näherung bezeichnen kann. [12, 13, 14, 15, 16] Der no-pair DCB-Hamiltonoperator stellt eine ausgezeichnete Näherung zur vollständigen Theorie relativistischer Effekte für neutrale und niedrig geladene Atome und Moleküle dar. Dies gilt i.a. nicht für hoch geladene Systeme, da die Anregungsenergien in diesen Systemen die Größenordnung der Paarerzeugungsenergie (≈ 1 MeV) erreichen kann.

Als relativistisches Analogon zur Hartree-Fock-Methode wurde erstmals von Swirls [17, 18] die Dirac-Fock(-Breit)-Methode formuliert. Lange Zeit traten in der Anwendung selbstkonsistenter Verfahren, wie beispielsweise in der Dirac-Fock-Methode, unphysikalische Lösungen unbekanntem Ursprungs auf und erst Anfang der achtziger Jahre wurde dieses Phänomen erstmals von McLean und Lee [19] als Basissatzproblem identifiziert. Die korrekte Berechnung von „außer-diagonalen“ Elementen der Dirac-Gleichung, sprich Matrixelementen zwischen den großen und kleinen Komponenten der Spinoren, erfordert die Einhaltung der „kinetischen Balance“ zwischen den entsprechenden Basisfunktionen. Dies hat zur Folge, daß Basissätze zur Darstellung der kleinen Komponente Funktionen mit um Eins erhöhten Drehimpulsquantenzahlen aufweisen müssen, wenn man sie mit den Basissätzen für die große Komponente vergleicht. Diese Anforderungen an die Basissätze, zusammen mit dem ohnehin schon erheblichen Mehraufwand

²Der Begriff Lorentz-Kovarianz bedeutet, daß eine *Gleichung* invariant unter Lorentztransformationen ist (was für die hier genannten DC- bzw. DCB-Gleichungen nicht gilt).

durch die Berücksichtigung der kleinen Komponente, machen vierkomponentige Methoden rechnerisch sehr aufwendig und beschränken damit ihre Anwendungsbereiche auf relativ kleine Systeme.

Wünschenswert ist es demnach, Näherungsmethoden zu finden, die es ermöglichen, auf die explizite Mitführung der positronischen Freiheitsgrade zu verzichten. Die „klassischen“ Methoden zur Reduktion der Dirac-Gleichung auf zwei Komponenten sind die „Methode zur Eliminierung der kleinen Komponente“ und die Foldy-Wouthuysen-Transformation.[20] Beide führen letztendlich zum Pauli-Operator, in dem relativistische Massen-Geschwindigkeits-, Darwin- und Spin-Bahn-Kopplungs-Korrekturterme auftreten. Mit diesen einzelnen Termen sind verschiedene Probleme verknüpft, die den Einsatz des Pauli-Operators in variationellen Verfahren unmöglich machen. Im Rahmen der Störungstheorie erster Ordnung ergeben die Erwartungswerte des Pauli-Operators jedoch sinnvolle relativistische Korrekturen und stellen somit die wohl kostengünstigste Möglichkeit dar, relativistische Effekte zu berücksichtigen. Da man auf diese Weise lediglich für die Übergangsmetalle der ersten und zweiten Reihe quantitativ befriedigende Resultate erhält, ist dieses Verfahren i.a. jedoch nicht ausreichend.

Ein anderer Ansatz einer störungstheoretischen Entwicklung der Dirac-Gleichung führt zu den „regulären Näherungen“, die von Chang, Péliissier und Durand [21] sowie Heully *et al.* [22] eingeführt wurden. Sie wurden von der Amsterdamer Gruppe zum Einsatz für relativistische Elektronenstrukturrechnungen ausgearbeitet [23, 24] und können in der „Zero-“ und „First-Order Regular Approximation“ (ZORA, FORA) [25] verwendet werden. Ihrem Namen zum Trotz enthält bereits die ZORA-Methode die wichtigsten relativistischen Korrekturen und ist damit eine der effizientesten heute gängigen relativistischen Methoden.

Die heute wahrscheinlich populärste zweikomponentige Methode basiert auf der Douglas-Kroll(DK)-Transformation [26] eines no-pair DCB-Hamiltonoperators und wurde in der Arbeitsgruppe von Hess zum Einsatz in der relativistischen Elektronenstrukturtheorie entwickelt.[27, 28] Die Douglas-Kroll-Transformation führt im Gegensatz zur Foldy-Wouthuysen-Transformation zu zweikomponentigen Operatoren, die in ihrem energetischen Spektrum nach unten beschränkt sind und damit in variationellen Verfahren eingesetzt werden können, ähnlich wie auch die ZORA- und FORA-Operatoren. Von den zweikomponentigen DK-Operatoren können die Spin-Bahn-Beiträge mit Hilfe der Dirac-Relation absepariert und auf diese Weise ein einkomponentiger Operator extrahiert werden. In den meisten Anwendungen kommt ein einkomponentiger DK-Hamiltonoperator zum Einsatz, der lediglich die nichtrelativistische Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen berücksichtigt. Darüberhinausgehende relativistische Korrekturen der spinfreien interelektronischen Wechselwirkung wurden von Samzow *et al.* [29] sowie Park und Almlöf [30] diskutiert. Zu den hier in recht komprimierter Weise angesprochenen und weiterführenden Themen sind in jüngerer Vergangenheit einige Übersichtsartikel erschienen,[4, 31, 32, 33] die einen hervorragenden Überblick über den aktuellen Stand der Forschung in der Methodenentwicklung auf dem

Gebiet der relativistischen Elektronenstrukturtheorie bieten.

Einer der bedeutendsten begrenzenden Faktoren bezüglich des rechnerischen Aufwandes in Elektronenstrukturrechnungen ist die Anzahl der zu berücksichtigenden Elektronen. In diesem Zusammenhang liegt es nahe, sich das grundlegende Konzept der Chemie zunutze zu machen, daß lediglich die Valenzelektronen das chemische Verhalten der Elemente bestimmen und die Elektronenstruktur der inneren Schalen (der Core) eine untergeordnete Rolle spielt. Aus diesem Grund ist nicht nur in der relativistischen Elektronenstrukturtheorie die Näherung des eingefrorenen Cores eine gebräuchliche Methode. Hier wird angenommen, daß die Wechselwirkung zwischen dem Core und den Valenzelektronen zustandsunabhängig ist und so durch Mean-Field-Terme ausgedrückt werden kann. In einem nächsten Schritt kann man das molekulare Mean-Field durch eine Summe von atomaren Beiträgen und diese schließlich durch effektive Corepotentiale (ECP) ersetzen. Dieser Ansatz, den man zunächst auf spinfreiem Niveau einführen kann, läßt sich auch auf den spinabhängigen Fall verallgemeinern. Sowohl auf diesen Themen als auch der effizienten simultanen Behandlung von Elektronenkorrelation und Spin-Bahn-Kopplungseffekten liegen die Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit, über die im folgenden ein Überblick gegeben wird.³

1.3 Gliederung dieser Arbeit

In dieser Arbeit werden verschiedene Methoden zur effizienten Berechnung von relativistischen Effekten in der Elektronenstrukturtheorie vorgestellt. Wie in vielen Bereichen der Quantenchemie geht es auch hier um die Optimierung des Verhältnisses von Aufwand zu Nutzen. Unverzichtbar ist es diesbezüglich, die

³Wesentliche Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht:

- Frank Rakowitz und Christel M. Marian,
An extrapolation scheme for spin-orbit configuration energies applied to the ground and excited electronic states of thallium hydride,
Chemical Physics 225 (1997) 223-238
- Frank Rakowitz, Marcos Casarrubios, Luis Seijo und Christel M. Marian,
Ab initio spin-free-state-shifted spin-orbit configuration interaction calculations on singly ionized iridium,
Journal of Chemical Physics 108 (1998) 7980-7987
- Frank Rakowitz, Christel M. Marian, Luis Seijo und Ulf Wahlgren,
Spin-free relativistic no-pair ab initio core model potentials and valence basis sets for the transition metal elements Sc to Hg. Part I,
Journal of Chemical Physics 110 (1999) 3678-3686
- Frank Rakowitz, Christel M. Marian und Luis Seijo
Spin-free relativistic no-pair ab initio core model potentials and valence basis sets for the transition metal elements Sc to Hg. Part II,
Journal of Chemical Physics, eingereicht

Leistungsfähigkeit der verschiedenen Verfahren in relevanten Elektronenstrukturechnungen auf den Prüfstand zu stellen. Aus diesem Grund liegt einer der Schwerpunkte auf der Anwendung der Methoden, die zum Teil auch im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurden.

In Teil I werden die wichtigsten Verfahren eingeführt, die in dieser Arbeit verwendet werden. Es werden fast ausschließlich relativistische no-pair Douglas-Kroll-Hamiltonoperatoren eingesetzt. Diese können in einen spinfreien und einen Spin-Bahn-Anteil aufgespalten werden. Der spinfreie Hamiltonoperator wird in Abschnitt 2.1 diskutiert, und in Abschnitt 3.1 werden nähere Details zum Spin-Bahn-Operator gegeben. Eine Klasse von effektiven Corepotentials (ECP), die sich als besonders geeignet für eine Verbindung mit no-pair Douglas-Kroll-Hamiltonoperatoren erweisen, sind *ab initio* Modellpotentiale. Den Ideen von Wittborn und Wahlgren [34] folgend wurde in Zusammenarbeit mit Luis Seijo und Ulf Wahlgren die spinfreie no-pair Douglas-Kroll *ab initio* Modellpotential-Methode formuliert, siehe auch Abschnitt 2.2. Den oben erwähnten Mean-Field-Ansatz kann man auch verallgemeinern, um einen effektiven Einelektronen-Mean-Field-Spin-Bahn-Operator zu definieren; [35] näheres hierzu findet man in Abschnitt 3.1.1. Schließlich läßt sich das Konzept der ECP auch mit der Spin-Bahn-Mean-Field-Methode verknüpfen, [36] wie in Abschnitt 3.1.2 erläutert wird. Eine der größten Herausforderungen in der relativistischen Elektronenstrukturtheorie liegt darin, Elektronenkorrelation und Spin-Bahn-Wechselwirkung in gleichermaßen hoher Qualität zu berücksichtigen. Eine neu entwickelte Methode hierzu stellt das in Abschnitt 3.2.1 vorgestellte Extrapolationsverfahren von Spin-Bahn-CI-Energien auf störungstheoretischer Basis dar. In einen ähnlichen Kontext fällt das Spin-Free-State-Shifted (SFSS)-Verfahren, [37] über das in Abschnitt 3.2.2 berichtet wird.

In Teil II wird ein im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes Programm zur Berechnung von Spin-Bahn-Mean-Field-Integralen für Moleküle eingeführt. Es wird detailliert auf Schnittstellen zu anderen Programmen, Leistungsmerkmale und Bedienung des Programmes eingegangen. Besonders interessant im Hinblick auf die Anwendung an schwerelementhaltigen Molekülen sind in diesem Zusammenhang die Einzentren- und die ECP-Näherungen, die erhebliche Effizienzsteigerungen zulassen. Hierzu wird an relevanten Anwendungsbeispielen die Güte der Mean-Field-, Einzentren- und ECP-Näherungen untersucht.

In Teil III werden spinfreie no-pair Douglas-Kroll AIMP und Valenzbasissätze für sämtliche Übergangsmetalle vorgestellt. Die Leistungsfähigkeit der Modellpotentiale wird durch Rechnungen auf Hartree-Fock-Niveau und mit Coupled-Pair-Functional (CPF)-Methoden an den zweiatomigen Oxiden VO, NbO, TaO, NiO, PdO und PtO einer ausgedehnten Überprüfung unterzogen. Weiterhin werden die Anforderungen an Valenz- und intermediäre Basissätze zur Darstellung der Austauschmodellpotentiale und der no-pair Douglas-Kroll-Hamiltonoperatoren untersucht.

Teil IV widmet sich den Anwendungen der oben angesprochenen Methoden in relativistischen Elektronenstrukturechnungen an Verbindungen mit schweren

Übergangs- und Hauptgruppenelementen. In Kapitel 9 wird die Leistungsfähigkeit des Verfahrens der störungstheoretischen Extrapolation von Spin-Bahn-CI-Energien anhand des Spektrums von TiH einem umfangreichen Test unterzogen. Die SFSS-Spin-Bahn-CI-Methode wird in Kapitel 10 auf das Spektrum von Ir^+ angewendet, welches experimentell sehr genau bekannt ist, und ist die erste systematische Untersuchung der Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens. Weiterhin dient sie als Ausgangspunkt zu Untersuchungen an der senkrechten Einschubreaktion von Ir^+ in die σ -Bindung von H_2 , über die in Kapitel 11 berichtet wird. Dies ist eines der einfachsten Modellsysteme für katalyserelevante Reaktionen mit Ir^+ , und man erhofft sich insbesondere Aufschlüsse über hier auftretende *Intersystem Crossings*. Hier kommt auch das in Teil II dieser Arbeit eingeführte Programm zur Berechnung von Spin-Bahn-Mean-Field-Integralen zum Einsatz, ebenso wie in der Studie zur Beeinflussung der Reaktion von Methylen mit Pt^+ -Ionen durch Spin-Bahn-Kopplung, die in Kapitel 12 vorgestellt wird. In letzteren Untersuchungen werden weiterhin zwei bereits oben angesprochene Methoden, die spinfreie no-pair DK-AIMP-Methode und das ECP-Spin-Bahn-Mean-Field-Verfahren, einem wichtigen Test anhand des Spektrums von PtCH_2^+ unterzogen. Hier sollte betont werden, daß sich die Untersuchungen auch über die wichtigsten relevanten angeregten Zustände erstrecken, was einen der wohl härtesten Prüfsteine für ECP-Verfahren darstellt.

Teil I

Theorie und Methoden

Kapitel 2

Spinfreie relativistische Effekte

2.1 No-pair Douglas-Kroll-Hamiltonoperator

Streng genommen sind lediglich die Eielektronenterme des hier verwendeten spinfreien Hamiltonoperators relativistische Douglas-Kroll-transformierte [26] no-pair Operatoren. Nach Samzow und Hess, [38] die beobachteten, daß spinfreie relativistische Korrekturen zur interelektronischen Wechselwirkung vernachlässigbar sind, wird lediglich die reine Coulombwechselwirkung angesetzt. Der molekulare Hamiltonoperator mit nel Elektronen und NUC Atomkernen ergibt sich damit zu

$$H_+^{sf1} = \sum_i^{nel} E_i + \sum_i^{nel} V^{sf}(i) + \sum_{i<j}^{nel} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I<J}^{NUC} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} . \quad (2.1)$$

Der erste Term in Gleichung 2.1

$$E_i = \sqrt{p_i^2 + m^2} \quad (2.2)$$

repräsentiert die relativistische kinetische Energie der Elektronen und der zweite

$$\begin{aligned} V^{sf}(i) = & -A_i(V_{ext}(i) + \vec{R}_i V_{ext}(i) \vec{R}_i) A_i \\ & -W_1^{sf}(i) E_i W_1^{sf}(i) - \frac{1}{2} \{(W_1^{sf}(i))^2, E_i\} \end{aligned} \quad (2.3)$$

berücksichtigt die relativistisch korrigierte Wechselwirkung zwischen den Atomkernen und Elektronen.

$V_{ext}(i)$ stellt die (nicht-relativistische) Coulombattraktion zwischen dem Elektron i und dem Kerngerüst dar, E_i ist die oben schon definierte kinetische Energie und

$$\vec{R}_i = \frac{\vec{p}_i}{E_i + m} \quad (2.4)$$

$$A_i = \sqrt{\frac{E_i + m}{2E_i}} \quad (2.5)$$

sind Faktoren, die aus der Douglas-Kroll Transformation stammen. Einem Vorschlag von Hess folgend werden diese Faktoren näherungsweise durch Matrizen im Impulsraum berechnet, die mit den Primitiven des molekularen Basissatzes dargestellt werden.[27] Dasselbe gilt für $W_1^{sf}(i)$, welcher ein Integraloperator mit dem Kern

$$W_1^{sf}(\vec{p}_i, \vec{p}_i') = A_i(\vec{R}_i - \vec{R}_i')A_i' \frac{V_{ext}(\vec{p}_i, \vec{p}_i')}{E_i + E_i'} . \quad (2.6)$$

ist. Dieser Hamiltonoperator ist in seinem Spektrum nach unten beschränkt [39] und kann deswegen in variationellen Verfahren angewandt werden.

2.2 No-pair Douglas-Kroll-AIMP-Methode

Der spinfreie no-pair *ab initio* Modellpotential(AIMP)-Hamiltonoperator für ein Molekül mit $nval$ Valenzelektronen und NUC Kernen kann als eine Summe von effektiven Einelektronenoperatoren, den Zweielektronenwechselwirkungen im Valenzraum und der internuklearen elektrostatischen Repulsion geschrieben werden.

$$H^{MP} = \sum_{i=1}^{nval} h(i) + \sum_{i<j}^{nval} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I>J}^{NUC} V_{IJ}(R_{IJ}) . \quad (2.7)$$

Die ersten beiden Terme im effektiven Hamiltonoperator für das Elektron i

$$h(i) = E_i + V^{sf}(i) + \sum_I^{NUC} \frac{Z_{core}^I}{r_{Ii}} + \sum_I^{NUC} V_{coul}^I(i) + \sum_I^{NUC} V_{exch}^I(i) + \sum_I^{NUC} P^I(i) \quad (2.8)$$

sind identisch zu den entsprechenden Ausdrücken auf Allelektronenniveau in den Gleichungen 2.2 und 2.3. $V_{coul}^I(i)$ ist ein radialabhängiger Operator, der die relativistisch korrigierte Coulomb-Wechselwirkung des Valenzelektrons i mit dem Core des Atoms I beschreibt.

$$V_{coul}^I(i) = V_{coul}^I(r_{Ii}) = -\frac{Z_{core}^I}{r_{Ii}} + 2 \sum_c^{core(I)} J_c(i) \quad (2.9)$$

Die Operatoren J_c sind vollkommen analog zu den entsprechenden effektiven Coulomboperatoren in der Hartree-Fock-Theorie definiert. Hier werden sie mit atomaren relativistischen no-pair Coreorbitalen bestimmt. Man sollte beachten, daß in dem Einelektronen-Hamiltonoperator (Gl. 2.8) durch Addieren und Subtrahieren von Z_{core}^I/r_{Ii} eine Null addiert wurde. Auf diese Weise kann $V_{coul}^I(i)$ wesentlich schneller asymptotisch zu Null konvergieren und damit einfacher durch eine Summe von Gaußfunktionen

$$V_{coul}^I(i) \approx V_{coul}^{I;MP}(i) = \sum_k C_{Ik} \frac{\exp(-\alpha_{Ik} r_{Ii}^2)}{r_{Ii}} \quad (2.10)$$

dargestellt werden. In dieser Arbeit werden die Parameter C_{Ik} und α_{Ik} durch einen least-squares-Fit an eine Darstellung des Potentials $V_{coul}^I(i)$ (Gl. 2.9) in der Allelektronen(AE)-Basis am Kern I bestimmt. Den Ideen von Huzinaga *et al.* [40] folgend, vorgeschlagen ursprünglich für nichtrelativistische AIMP, wird für das Austauschpotential

$$V_{exch}^I(i) = - \sum_c^{core(I)} K_c(i) \approx V_{exch}^{I,MP}(i) = \sum_{\ell} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \sum_{a,b} |alm; I\rangle S^{-1} K S^{-1} \langle blm; I| \quad (2.11)$$

eine nichtlokale Darstellung verwendet. Die Funktionen $|alm; I\rangle$ dienen als intermediärer Basissatz am Zentrum I . Jede der Funktionen wird als Produkt einer radialen primitiven Gaußfunktion und einer sphärischen Harmonischen angesetzt. S ist die Überlappmatrix und K die Matrixdarstellung von V_{exch} in dieser intermediären Basis. Im vorliegenden Fall werden die Funktionen $|alm; I\rangle$ so gewählt, daß sie mindestens aus allen Valenzprimitiven bestehen. Mit dieser Wahl erhält man in atomaren Rechnungen auch mit dem genäherten Austauschpotential V_{exch}^{MP} aus Gleichung 2.11 exakte Resultate, wie von Huzinaga *et al.* [40] gezeigt wurde. Der letzte Term in Gl. 2.8 schließlich, ist ein Level-Shifter

$$P^I(i) = - \sum_c^{core(I)} 2\epsilon_c |\phi_c\rangle \langle \phi_c| \quad (2.12)$$

in dem die Coreorbitale (ϕ_c) in AE-Basissätzen dargestellt werden. Die Operatoren P^I verschieben die Valenzorbitalenergien zu positiven Energien (ϵ_c), und damit in den virtuellen Raum. Somit ergeben sie einen positiven Beitrag zu einer bestimmten Valenzorbitalenergie, solange das betreffende Orbital nicht vollständig orthogonal zum Core ist. Dies hat zur Folge, daß der Überlapp der resultierenden Valenzorbitale mit den Coreorbitalen gerade so klein ist, wie der Basissatz erlaubt. Wie in allen Corepotentialmethoden wird die internukleare Repulsion auf die Wechselwirkung zweier effektiver Ladungen reduziert.

$$V_{IJ}(R_{IJ}) = \frac{(Z^I - Z_{core}^I)(Z^J - Z_{core}^J)}{R_{IJ}} \quad (2.13)$$

2.2.1 Intermediäre Basissätze

Zur Vereinfachung werden an dieser Stelle die Methoden zur Berechnung des Austauschmodellpotentials und der relativistischen no-pair Douglas-Kroll(DK)-Operatoren detaillierter diskutiert. In beiden Fällen werden intermediäre Basissätze eingesetzt.

In der AIMP-Methode wird die Austauschwechselwirkung V_{exch} zwischen den Valenz- und den Coreelektronen durch das Austauschmodellpotential V_{exch}^{MP} in

Gl. 2.11 genähert. Wie bereits oben erwähnt, wird V_{exch}^{MP} mit Hilfe von intermediären Basissätzen dargestellt. In dieser Arbeit werden zwei unterschiedliche Typen von intermediären Basissätzen verwendet. Einer von ihnen umfaßt alle primitiven Funktionen des molekularen Valenzbasissatzes und wird im folgenden mit *val* bezeichnet. Bisher wurde diese Auflösung der Identität zur Verwendung in AIMP-Rechnungen empfohlen. [40] Es kann gezeigt werden, daß Einzentrenbeiträge zum HF-Austauschpotential in dieser Basis exakt berechnet werden können.[40] Um die Auflösung der Identität zu verfeinern, könnte man daran denken, Allelektronenbasissätze anstatt der Valenzbasissätze zu verwenden. Es muß jedoch betont werden, daß die primitiven Funktionen des molekularen Valenzbasissatzes in jedem Fall in dem Darstellungsbasissatz enthalten sein sollten. Sonst treten in der Berechnung der Einzentren-Austauschpotentiale beträchtliche Fehler auf, wie in Computereperimenten gezeigt wurde.¹ Im zweiten Typ, der im folgenden mit *aug.val* bezeichnet wird, geht man somit vom Valenzbasissatz *val* aus und erweitert ihn mit ausgesuchten primitiven Funktionen der AE-Basissätze. Um Singularitätenprobleme in Matrixinversionen zu vermeiden, werden nur solche Funktionen gewählt, deren Exponenten denen der Basissätze *val* nicht zu nah kommen. Die ausgewählten primitiven Funktionen für alle Übergangsmetalle sind auf der Internet-Homepage des Autors [41] ersichtlich.

Die relativistischen no-pair DK-Operatoren, welche in die spinfreie AIMP-Methode eingehen, sind die relativistische kinetische Energie (Gl. 2.2) und die relativistisch korrigierte Wechselwirkung zwischen den Kernen und Elektron *i* (Gl. 2.3). Man betrachte beispielsweise die Berechnung des Matrixelementes *M* eines einzelnen Termes aus Gleichung (2.3)

$$M = \langle al_a(i) | A_i \vec{R}_i V_{ext}(i) \vec{R}_i A_i | bl_b(i) \rangle. \quad (2.14)$$

M wird durch den Einschub mehrerer intermediärer Basissätze $\{|\alpha_p(i)\rangle\}$ und $\{|k\ell_k(i)\rangle\}$ berechnet,[42]

$$\begin{aligned} M = & \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta,k,n} \langle al_a(i) | \alpha_p(i) \rangle \langle \alpha_p(i) | \frac{A_i}{E_i + m} | \beta_p(i) \rangle \langle \beta_p(i) | k\ell_k(i) \rangle \\ & \times \langle k\ell_k(i) | (-i\nabla_i) V_{ext}(i) (-i\nabla_i) | n\ell_n(i) \rangle \\ & \times \langle n\ell_n(i) | \gamma_p(i) \rangle \langle \gamma_p(i) | \frac{A_i}{E_i + m} | \delta_p(i) \rangle \langle \delta_p(i) | bl_b(i) \rangle \end{aligned} \quad (2.15)$$

wobei $\{\alpha_p(i)\}$ Funktionen aus dem Impulsraum sind und $\{k\ell_k(i)\}$ eine intermediäre Basis im gewöhnlichen Raum definieren. Die Basisfunktionen $\{\alpha_p(i)\}$ werden durch Diagonalisierung der Matrixdarstellung der nichtrelativistischen kinetischen Energie $p^2/2m$ in einer Basis von gewöhnlichen Funktionen erhalten. Man beachte, daß Integrale des Typs $\langle al_a(i) | \alpha_p(i) \rangle$ nicht einfache Überlappintegrale sondern Fouriertransformationen zwischen dem gewöhnlichen und dem

¹Unveröffentlichte Resultate des Autors.

Impulsraum darstellen. Analog zur Vorgehensweise beim Austauschmodellpotential kommen auch hier die intermediären Basissätze *val* und *aug.val* zum Einsatz.

Kapitel 3

Spin-Bahn-Wechselwirkung

3.1 No-pair Douglas-Kroll-Hamiltonoperator

Aus dem spinabhängigen Teil des no-pair DK-Operators kann ein Spin-Bahn-Operator H_+^{SO} [42, 29] gewonnen werden, der definitionsgemäß aus Termen besteht, die linear in $\vec{\sigma}$ sind. Es werden lediglich Beiträge zu den Eielektronentermen (3.1) und Zweielektronentermen von H_+^{SO} berücksichtigt, die aus der Freiteilchen-Foldy-Wouthuysen-Transformation stammen.[20] Der Zweielektronenanteil von H_+^{SO} besteht aus einem Spin-Same-Orbit-Operator (3.2), der von den Coulomb-Termen herrührt, und einem Spin-Other-Orbit-Operator (3.3), resultierend aus der Breit-Wechselwirkung.

$$H_+^{SO} = \sum_i \frac{A_i}{E_i + m} i\vec{\sigma}_i [(\vec{p}_i V_{ext}(i)) \times \vec{p}_i] \frac{A_i}{E_i + m} \quad (3.1)$$

$$+ \sum_{i \neq j} A_i A_j \left\{ \frac{i\vec{\sigma}_i}{E_i + m} \left[\left(\vec{p}_i \frac{e^2}{r_{ij}} \right) \times \vec{p}_i \right] \frac{1}{E_i + m} \right. \quad (3.2)$$

$$\left. - \frac{2i\vec{\sigma}_i}{E_i + m} \left[\left(\vec{p}_i \frac{e^2}{r_{ij}} \right) \times \vec{p}_j \right] \frac{1}{E_j + m} \right\} A_i A_j \quad (3.3)$$

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

$$\frac{A_i}{E_i + mc^2} = \frac{1}{2mc^2} - \frac{3p_i^2}{16m^3c^4} + \dots \quad (3.4)$$

und nur die Terme niedrigster Ordnung behält.

3.1.1 Die Mean-Field-Näherung

Die Mean-Field-Spin-Bahn-Näherung wurde von Hess *et al.* [35] eingeführt. Da die Breit-Pauli- und DK-Spin-Bahn-Operatoren in ihrer Struktur identisch sind, bleiben folgende Überlegungen für sie in gleicher Weise anwendbar. Das Matrixelement eines Spin-Bahn-Operators zwischen einem Paar von Slaterdeterminanten, welche sich durch eine Einfachanregung der Spinorbitale $i \rightarrow j$ unterscheiden, ist gegeben durch

$$H_{ij}^{SO} = \langle i | \mathcal{H}^{SO}(1) | j \rangle + \frac{1}{2} \sum_k n_k \left\{ \langle ik | \mathcal{H}^{SO}(1, 2) | jk \rangle - \langle ik | \mathcal{H}^{SO}(1, 2) | kj \rangle - \langle ki | \mathcal{H}^{SO}(1, 2) | jk \rangle \right\}. \quad (3.5)$$

Die Orbitale k , die sowohl in den Bra- als auch den Ketvektoren in Gleichung (3.5) vorkommen sind mit n_k Elektronen besetzt. Im Modell unabhängiger Teilchen werden durch Gleichung (3.5) Valenzelektronen beschrieben, die sich einem gemittelten Feld der Elektronen bewegen, welche die Orbitale k (die Summe läuft über Core- und Valenzorbitale) besetzen. In Analogie zur Hartree-Fock-Näherung liegt es nahe, einen Mean-Field-Spin-Bahn-Operator folgendermaßen zu definieren:

$$H_{ij}^{mean-field} = \langle i | \mathcal{H}^{SO}(1) | j \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k \\ \text{fixed } n_k}} n_k \left\{ \langle ik | \mathcal{H}^{SO}(1, 2) | jk \rangle - \langle ik | \mathcal{H}^{SO}(1, 2) | kj \rangle - \langle ki | \mathcal{H}^{SO}(1, 2) | jk \rangle \right\}. \quad (3.6)$$

Die Besetzungszahlen n_k sind nicht gezwungenermaßen ganzzahlig; vielmehr werden offene Schalen analog zu geschlossenen Orbitalen spingemittelt besetzt. Ihre volle rechentechnische Effizienz entfaltet die die Mean-Field-Näherung erst im Zusammenhang mit der Einzentrennäherung. Zu Details diesbezüglich wird auf Teil II dieser Arbeit verwiesen.

3.1.2 Die ECP-Mean-Field-Näherung

Will man zur Berechnung von Spin-Bahn-Kopplungseffekten die Mean-Field-Näherung zudem mit einer ECP-Methode verknüpfen, muß beachtet werden, daß durch die r^{-3} -Abhängigkeit des Spin-Bahn-Operators hohe Ansprüche an die Darstellung der kernnahen Bereiche der Orbitale gestellt werden. Dem wird man dadurch gerecht, daß man die Spin-Bahn-Integrale zunächst in einer AE-Basis berechnet (verwendet man die Einzentrennäherung ist dies in keiner Weise kostspielig, siehe auch Teil II dieser Arbeit). Ohnehin müssen die Orbitale k (siehe Gl. 3.6) in einer AE-Basis dargestellt werden, da sich die Mean-Field-Summation insbesondere über alle Atom-Cores (und über den Valenzbereich des Moleküls) erstreckt.

Diese Vorgehensweise wurde von Marian und Wahlgren [36] eingeführt und in einer vorläufigen Weise implementiert. Ausgangspunkt war die effektive Eielektronenmatrix $H_{ij}^{mean-field}$ aus Gl.(3.6) ausgedrückt in AE-Molekülorbitalen. Um den Basiswechsel in eine ECP-Basis zu vollziehen, mußte zunächst in die AE-Atomorbitalbasis rücktransformiert werden. In der in Teil II vorgestellten neuen Implementation wird dieses Verfahren erheblich vereinfacht. Hier dienen die Spin-Bahn-Integrale in der AE-Atomorbitalbasis \mathbf{V}_{AE}^{SO} , die ohnehin berechnet werden müssen, als Ausgangspunkt, um die Mean-Field-Summation unmittelbar an dieser Stelle auszuführen. Dazu können AE-Molekülorbitale dienen, auf deren relativ aufwendige Berechnung man aber nach Möglichkeit verzichten möchte. Dies ist im Rahmen der Einzentrennäherung möglich, hier können atomare Mean-Field-Orbitale verwendet werden, die man wesentlich kostengünstiger berechnen kann. Nach Durchführung der Mean-Field-Summation wird die so entstandene Matrix eines effektiven Eielektronenoperators durch einen Basiswechsel in die ECP-Basis überführt. Die Matrix in der ECP-Basis \mathbf{V}_{ECP}^{SO} ist somit gegeben als

$$\mathbf{V}_{ECP}^{SO} = (\mathbf{R}_{AE}^{ECP})^T \mathbf{S}_{AE}^{-1} \mathbf{V}_{AE}^{SO} \mathbf{S}_{AE}^{-1} \mathbf{R}_{AE}^{ECP}. \quad (3.7)$$

\mathbf{R}_{AE}^{ECP} ist die (rechteckige) Überlappmatrix zwischen den ECP- und AE-Basissätzen und \mathbf{S}_{AE}^{-1} ist die invertierte Überlappmatrix innerhalb des AE-Basissatzes. Die Matrixdarstellung des Spin-Bahn-Operators in der ECP-Basis ergibt sich zu

$$\mathcal{H}_{ECP}^{SO} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} |\chi_{\mu}\rangle (\mathbf{S}_{ECP}^{-1} \mathbf{V}_{ECP}^{SO} \mathbf{S}_{ECP}^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_{\nu}|. \quad (3.8)$$

Im Rahmen der hier diskutierten Methode werden die AE- und ECP-Basissätze stets so gewählt, daß ihre Valenzbereiche sehr ähnlich sind. Für beide Basissätze wird eine generelles Kontraktionsschema nach Raffanetti [43] gewählt. Unter dieser Annahme ist die Produktmatrix $\mathbf{R}_{AE}^{ECP} \mathbf{S}_{ECP}^{-1}$ einer Matrix mit den Elementen $\delta_{j\nu}$ sehr ähnlich. Diese Tatsache wird ausgenutzt, um die Berechnung der Matrixprodukte $\mathbf{R}_{AE}^{ECP} \mathbf{S}_{ECP}^{-1}$ zu vermeiden, und stattdessen eine einfache Zuordnung zwischen den ECP- und AE-Orbitalen zu treffen. Es stellt sich heraus, daß dieses Näherungsverfahren, mag es auch auf den ersten Blick recht grob erscheinen, nur kleine und in den meisten Fällen akzeptable Fehler nach sich zieht. Zu näheren Details hierzu wird auf Teil II dieser Arbeit verwiesen.

3.2 Spin-Bahn-Wechselwirkung und Elektronenkorrelation

3.2.1 Extrapolation von Spin-Bahn-CI-Energien auf störungstheoretischer Basis

Der MRD-CI-Ansatz von Buenker und Peyerimhoff [44, 45, 46] ist eine der kostengünstigsten Methoden der Wahl, wenn mehrere elektronische Zustände und

deren außerdiagonale Wechselwirkung, z.B. die Spin-Bahn-Kopplung, gleichzeitig behandelt werden müssen. Bereits bekannte Methoden, um die Spin-Bahn-Kopplung in Molekülen auf der Basis von MRD-CI-Wellenfunktionen zu untersuchen sind die quasientartete Störungstheorie und die Spin-Bahn-CI-Methode. Wie an den Untersuchungen des Spektrums von TIH (siehe Kapitel 9) deutlich wird, haben beide Methoden Vorteile unterschiedlicher Natur. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Methode entwickelt, welche die Vorteile beider eben genannter Methoden vereint: eine Extrapolationsmethode für Spin-Bahn-CI-Energien auf störungstheoretischer Basis. Im folgenden wird diese neue Methode vorgestellt und dabei mit dem störungstheoretischen und dem Spin-Bahn-CI-Ansatz in Zusammenhang gebracht.

In der MRD-CI-Methode werden Konfigurationen individuell auf der Basis eines Energiekriteriums selektiert, wobei der Beitrag vernachlässigter Konfigurationen zur Korrelationsenergie mit einer Extrapolationsvorschrift abgeschätzt wird. Einfachanregungen zur Hauptkonfiguration werden unabhängig von ihrem Energiebeitrag übernommen, da sie sehr wichtig zur korrekten Beschreibung der Spin-Bahn-Kopplung sind. Zur Vereinfachung der folgenden Diskussion wird an dieser Stelle die Selektion und Extrapolationsprozedur genauer beschrieben. Um die Erweiterung der Formeln auf den Fall des Spin-Bahn-gekoppelten Falles zu vereinfachen, werden gegebene Wellenfunktion $\Psi_m^{(k,l)}$ mit dreifachen Indizes versehen. Der erste Superindex k steht dafür, daß Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt wird ($k = 1$) oder nicht ($k = 0$), und ist deswegen in einer gewöhnlichen CI-Rechnung immer Null. Der zweite Superindex l zeigt die Länge der CI-Expansion an: $l = 0$ steht für einen gegebenen Referenzvektor während die MRD-CI-Wellenfunktion im Falle $l = 1$ aus allen selektierten Konfigurationen besteht. Der Subindex m schließlich wird benutzt, um die verschiedenen Lösungen entweder einer Referenz-CI- oder einer vollen MRD-CI-Rechnung zu bezeichnen.

Eine Konfiguration m_i wird in eine variationelle MRD-CI-Behandlung eines Zustandes m eingeschlossen, wenn die störungstheoretische Abschätzung der Energieerniedrigung des Referenzzustandes bezüglich dieser Konfiguration einen bestimmten, vorgegebenen Schwellwert T überschreitet.

$$\frac{|\langle \Psi_m^{(0,0)} | H_+^{sf1} | m_i \rangle|^2}{E(\Psi_m^{(0,0)}) - E(m_i)} \leq T \quad (3.9)$$

$|\Psi_m^{0,1}\rangle$ sind Eigenvektoren der Darstellungsmatrix von H_+^{sf1} (Gl. 2.1) in der Basis aller selektierten Konfigurationen. Die Korrelationsenergiebeiträge aller vernachlässigten Konfigurationen zur MRD-CI-Wellenfunktion werden als proportional zur Summe der Energieerniedrigungen des Referenzproblems angenommen.

$$\sum_{m_i}^{\text{disc.}} \frac{|\langle \Psi_m^{(0,1)} | H_+^{sf1} | m_i \rangle|^2}{E(\Psi_m^{(0,1)}) - E(m_i)} \approx \propto \sum_{m_i}^{\text{disc.}} \frac{|\langle \Psi_m^{(0,0)} | H_+^{sf1} | m_i \rangle|^2}{E(\Psi_m^{(0,0)}) - E(i)} \equiv L_m(T) \quad (3.10)$$

Es werden MRD-CI-Rechnungen bei zwei verschiedenen Schwellwerten T_1 and T_2 durchgeführt und die Energie folgendermaßen extrapoliert:

$$E_m(T = 0) \approx E_m^{ex} = E_m(T_1) + \lambda_m^{opt} L_m(T_1), \quad (3.11)$$

wobei λ^{opt} aus folgender Gleichung bestimmt wird.

$$E_m(T_1) + \lambda_m^{opt} L_m(T_1) \stackrel{!}{=} E_m(T_2) + \lambda_m^{opt} L_m(T_2) \quad (3.12)$$

Die MRD-CI-Methode wurde erfolgreich in zahlreichen Studien der elektronischen Spektren kleiner Moleküle angewendet (einen Überblick liefert Ref. [47]). Obwohl die Annahme eines linearen Extrapolationsverhaltens (Gl. 3.11) nicht immer gerechtfertigt ist, insbesondere für kleine Werte des Schwellwertes T , [48, 49] ist der MRD-CI-Ansatz weiterhin eine der effizientesten Methoden zur Berechnung angeregter Zustände.

Die einfachste Möglichkeit, Spin-Bahn-Kopplung zu berücksichtigen, ist die quasi-entartete Störungstheorie. Dies entspricht der Lösung des Eigenwertproblems einer Hamiltonschen Matrix in der Basis ungestörter MRD-CI-Wellenfunktionen $\{\Psi_m^{(0,1)}\}$. Zur Vereinfachung wird die folgende Diskussion auf eine einzige Lösung des Eigenwertproblems beschränkt. Ein Spin-Bahn-gestörter Zustand ist gegeben durch

$$\Psi^{(1,1)} = \sum_m^{\text{MRD-CI-states}} c_m^{(1,1)} \Psi_m^{(0,1)}. \quad (3.13)$$

Da die Spin-Bahn-Wechselwirkung eines Moleküls, welches schwere Elemente enthält, durch Matrixelemente dominiert wird, die Einfachanregungen beschreiben, sind die außerdiagonalen Elemente relativ unempfindlich auf Änderungen der Größe von CI-Wellenfunktionen. Andererseits ist wohlbekannt, daß die Korrelationsenergie bezüglich der Größe von CI-Wellenfunktion sehr langsam konvergiert und die elektronischen Anregungsenergien kritisch vom MRD-CI-Selektions-schwellwert abhängen. Die Freiheit der Wahl, extrapolierte MRD-CI-Energien als Diagonalelemente im störungstheoretischen Ansatz zu verwenden, erlaubt es, sehr genaue Anregungsenergien zu berechnen.

Die Diagonalisierung der Störmatrix ist weiterhin der erste Schritt einer Behandlung der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf CI-Niveau. Die erhaltenen Störwellenfunktionen dienen als Ausgangspunkt einer modifizierten Davidsonprozedur mit „root-homing“, welche auf die Matrixdarstellung von $H_+^{sf1} + H_+^{SO}$ in der Basis von Konfigurationszustandsfunktionen (CSF) angewendet wird.

Um die Dimensionen der Spin-Bahn-CI-Matrizen zu begrenzen, wird in den vorhergehenden MRD-CI-Schritten die energiebasierte Selektion der Konfigurationen (Gl. 3.9) benutzt. Trotz des Abschneidekriteriums des CI-Raumes werden die Säkulargleichungen sehr groß, da die Spin-Bahn-Kopplung die übliche Punktgruppensymmetrie des Moleküls aufhebt. Deswegen müssen die verschiedenen räumlichen Symmetrien und Feinstrukturkomponenten eines Multipletts

gleichzeitig behandelt werden (falls wie hier die Doppelgruppensymmetrie nicht ausgenutzt wird). Ausserdem sind die Matrixelemente im allgemeinen komplex, was die Dimension der Säkulargleichung noch verdoppelt. Da die momentane Implementation des Spin-Bahn-CI-Verfahrens erhebliche Teile der Hamiltonschen Matrix auf Festplatte speichert, ist die maximale Dimension auf ca. $3 \cdot 10^5$ CSF beschränkt. Zu weiteren Details wird auf Ref. [50] verwiesen.

Bei der Bestimmung der CSF-Koeffizienten in einem Spin-Bahn-CI werden Elektronenkorrelation und Spin-Bahn-Effekte auf dem gleichen Niveau behandelt. Dies hat den Vorteil, daß die Spinpolarisation der Molekülorbitale einfach beschrieben wird. Die Nachteile eines selektierenden CI sind, wie oben beschrieben, daß Korrelationsenergien erheblich unterschätzt werden und zu einer unausgewogenen Beschreibung verschiedener elektronischer Zustände führen. Auf der anderen Seite kann zur Zeit die Dimension der Säkulargleichung nicht erhöht werden. Deswegen wird eine Extrapolationsmethode für Spin-Bahn-gekoppelte CI-Energien vorgeschlagen, die in naher Verwandtschaft zur MRD-CI-Extrapolation steht. Damit die Extrapolationsmethode funktioniert, muß man annehmen, daß eine Testkonfiguration m_i die relativen Gewichte der explizit berücksichtigten Konfigurationen in einer Spin-Bahn-CI-Rechnung im wesentlichen unverändert läßt, wenn man sie mit den relativen Gewichten von Konfigurationen vergleicht, die man in einer spinfreien Rechnung erhält. Das heißt, daß Konfigurationen, die Spinpolarisations- oder statische Korrelationseffekte beschreiben, in der variationalen Beschreibung eingeschlossen sein sollten und damit die Testkonfigurationen m_i lediglich zur dynamischen Korrelationsenergie beitragen. Im spinabhängigen Fall kann die totale Energieerniedrigung bezüglich der vernachlässigten Konfigurationen folgendermassen approximiert werden.

$$\begin{aligned} \sum_{m_i}^{disc.} \frac{|\langle \Psi^{(1,1)} | (H_+^{sf1} + H_+^{SO}) | m_i \rangle|^2}{E(\Psi^{(1,1)}) - E(m_i)} &\approx \sum_m^{MRD-CI-states} |c_m^{(1,1)}|^2 \sum_{m_i}^{disc.} \frac{|\langle \Psi_m^{(0,1)} | H_+^{sf1} | m_i \rangle|^2}{E(\Psi_m^{(0,1)}) - E(m_i)} \\ &\approx \propto \sum_m^{MRD-CI-states} |c_m^{(1,1)}|^2 L_m(T) \equiv \tilde{L}(T) \end{aligned} \quad (3.14)$$

Hier sind $c_m^{(1,1)}$ die Koeffizienten der Spin-Bahn-gestörten Wellenfunktionen aus Gl. 3.13 und $L_m(T)$ die Energiesummen, die bereits in Gl. 3.10 definiert wurden. Mit Hilfe dieser neu definierten Energieerniedrigungen $\tilde{L}(T)$ kann die Spin-Bahn-CI-Extrapolation nun vollkommen analog zur MRD-CI-Extrapolation in den Gleichungen 3.11 und 3.12 durchgeführt werden.

3.2.2 Spin-free-state-shifted Spin-Bahn-CI

Die „spin-free-state-shifted“ (SFSS)-Spin-Bahn-CI-Methode wurde in Ref. [37] eingeführt. Sie dient dem Zweck, die Berechnung von Elektronenkorrelations- und Spin-Bahn-Effekten so weit wie möglich zu entkoppeln, und verfolgt damit einen ähnlichen Ansatz wie bereits frühere Arbeiten.[51, 52, 53, 54] Die Idee, welche

dahinter steht, wird im folgenden näher erläutert. Die Größe von Spin-Bahn-Aufspaltungen in einem gegebenen System wird durch die Stärke der Spin-Bahn-Kopplungen zwischen spinfreien Zuständen $\Phi(iSM_S\Gamma\gamma)$ sowie deren Energiedifferenzen bestimmt. Hier ist i eine Ordnungszahl, (S, M_S) sind Spinquantenzahlen und $\Gamma\gamma$ spezifiziert die Symmetrie innerhalb einer räumlichen Punktgruppe. Im allgemeinen werden jedoch an die Qualität der Wellenfunktionen bezüglich der Beschreibung von Anregungsenergien höhere Ansprüche gestellt als für die Reproduktion von Spin-Bahn-Kopplungen. Deswegen ist oft ein relativ kleiner CI-Raum \mathcal{P} ausreichend zur Berechnung der Spin-Bahn-Wechselwirkung, was auch dadurch deutlich wird, daß der Spin-Bahn-Kopplungsoperator in sehr guter Näherung durch effektive Einelektronenterme dargestellt werden kann (siehe Abschnitt 3.1.1). Dies ist möglich, da einfach angeregte Konfigurationen in vielen Fällen die dominierenden Beiträge zu den Spin-Bahn-Matrixelementen liefern. Eine genaue Beschreibung des spinfreien elektronischen Spektrums setzt andererseits eine umfangreiche Berücksichtigung von Elektronenkorrelationseffekten und damit die Verwendung eines ungleich größeren CI-Raumes \mathcal{G} voraus. Derartige spinfreie Wellenfunktionen und zugehörige Eigenwerte werden im folgenden mit $\Phi^{\mathcal{G}}(iSM_S\Gamma\gamma)$ bzw. $E^{\mathcal{G}}(iS\Gamma)$ bezeichnet, während $\Phi^{\mathcal{P}}(iSM_S\Gamma\gamma)$ und $E^{\mathcal{P}}(iS\Gamma)$ die Zustände und Eigenwerte des bereits oben angesprochenen kleinen CI-Raumes \mathcal{P} bezeichnen. Es erscheint ein vernünftiger Ansatz zu sein, den kleineren CI-Raum \mathcal{P} zur Berechnung der Spin-Bahn-Kopplungen und den größeren, \mathcal{G} , zur Bestimmung der spinfreien Energiedifferenzen zu verwenden. Im Rahmen der Spin-Bahn-CI-Methode wird dies durch die Matrixdarstellung eines SFSS-Spin-Bahn-CI-Hamiltonoperators H_{sfss}^{SO} im Raum \mathcal{P} erreicht, welcher zu einem herkömmlichen Spin-Bahn-Operator H^{SO} in folgender Relation steht.

$$H_{sfss}^{SO} = H^{SO} + \sum_{iSM_S\Gamma\gamma} \delta(iS\Gamma) |\Phi^{\mathcal{P}}(iSM_S\Gamma\gamma)\rangle \langle \Phi^{\mathcal{P}}(iSM_S\Gamma\gamma)| \quad (3.15)$$

Die Shift-Konstanten $\delta(iS\Gamma)$ sind durch

$$\delta(iS\Gamma) = [E^{\mathcal{G}}(iS\Gamma) - E^{\mathcal{G}}(G.S.)] - [E^{\mathcal{P}}(iS\Gamma) - E^{\mathcal{P}}(G.S.)] \quad (3.16)$$

definiert. Hier stehen $E^{\mathcal{G}}(G.S.)$ und $E^{\mathcal{P}}(G.S.)$ für die spinfreien CI-Energien eines gegebenen Zustandes (gewöhnlich der Grundzustand) innerhalb der CI-Räume \mathcal{G} bzw. \mathcal{P} . Die Konstruktion des Shift-Operators gemäß Gl. 3.15 setzt die Kenntnis von $E^{\mathcal{G}}(iS\Gamma)$ und $E^{\mathcal{G}}(G.S.)$ voraus, welche mit hochentwickelten spinfreien Methoden bestimmt werden können. Der Vorteil der SFSS-Methode liegt darin begründet, daß so die volle Spinsymmetrie ausgenutzt werden kann und dadurch wesentlich größere Probleme behandelbar sind als in herkömmlichen Spin-Bahn-CI-Methoden. In den meisten Fällen ist aus technischen Gründen selbst der Raum \mathcal{G} noch wesentlich zu klein, um sämtliche Korrelationseffekte zu berücksichtigen. Alternativ können spinfreie Referenzenergien $E^{\mathcal{G}}(iS\Gamma)$ experimentellen Spektren entnommen werden, vorausgesetzt Spin-Bahn-Effekte können vollständig aus ihnen entfernt werden. Dies ist für atomare Systeme möglich, wenn auch meist

nicht mit der bekannten Landéschen Regel, die eine einfache Vorschrift zur statistischen Mittelung von J -Eigenwerten angibt. Nähere Details hierzu findet man in Kapitel 10, in dem die Anwendung des SFSS-Verfahrens auf das Spektrum von Ir^+ besprochen wird.

In der Praxis muß die Summe in Gl. 3.15 auf eine bestimmte Anzahl von spinfreien Zuständen — abhängig vom jeweiligen Problem — beschränkt sein. Ein vernünftiger Ansatz ist es, alle von der Problemstellung her interessanten Zustände und einige der energetisch darüberliegenden unterhalb eines gegebenen Schwellwertes in Betracht zu ziehen. Es kann eine genau Analyse der Zusammensetzung der berechneten Spin-Bahn-CI-Wellenfunktionen im Raum \mathcal{P} durchgeführt werden, welche die Gewichte der spinfreien Funktionen sowie eines Residuums offenbart. Die Größe dieses Residuums läßt sich als Kriterium einführen, um zu entscheiden, ob die Anzahl der im Shift-Operator berücksichtigten Terme ausreichend war oder erweitert werden sollte.

Teil II

Programmmentwicklung

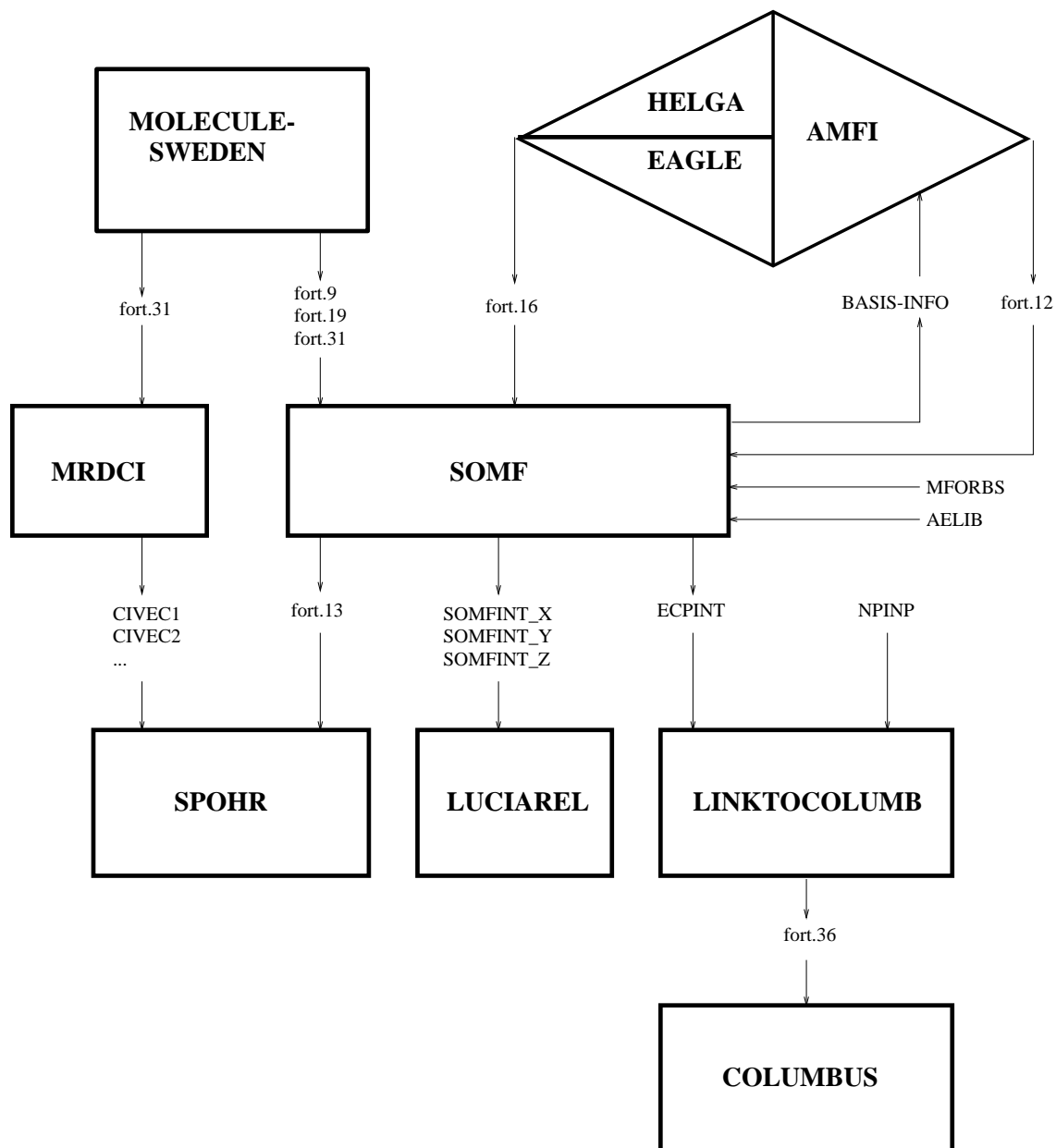
Kapitel 4

Das Programm SOMF

SOMF ist ein Programm zur Berechnung von Spin-Bahn-Mean-Field-Integralen für Moleküle. Es beruht auf den Vorläufern GENMFINT [55] und SOMFECF [56], dient aber nicht nur deren Vereinheitlichung, sondern bietet zudem noch einige neue Optionen. Weiterhin erfolgte der Anschluß an weitere Programmsysteme und es wurde Wert auf einen benutzerfreundlichen Schlüsselwort-gesteuerten Input gelegt.

In Abbildung 4.1 wird SOMF in ein Ablaufschema mit weiteren Programmen bzw. Programmsystemen eingeordnet, die notwendig sind, um Spin-Bahn-Kopplungen zu berechnen. Das Programmsystem MOLECULE-SWEDEN [57] berechnet nichtrelativistische oder relativistische spinfreie Integrale und optimiert Molekülorbitale. MOLECULE-SWEDEN übergibt SOMF die Dateien `fort.9`, `fort.19` und `fort.31`. In `fort.9` sind Informationen über die verwendeten Basissätze und Symmetrieorbitale enthalten. Die in selbstkonsistenten Verfahren optimierten Molekülorbitale werden in `fort.19` an SOMF übergeben. In `fort.31` sind sowohl Informationen enthalten, welche die Wahl eines eingefrorenen Cores für nachfolgende Elektronenkorrelationsrechnungen näher spezifizieren als auch spinfreie Integrale, welche auf eine Molekülorbitalbasis transformiert wurden. Elektronenkorrelationseffekte werden mit dem MRD-CI-Verfahren von Buenker und Peyerimhoff [44, 45, 46, 58, 59] berücksichtigt. Zur Berechnung von Spin-Bahn-Integralen mit beliebigen Mehrzentrenbeiträgen stehen entweder die Programme HAEGAR/HELGA [42] oder EAGLE [60] zur Verfügung. In beiden Fällen werden die berechneten Spin-Bahn-Integrale in der Datei `fort.16` an SOMF übergeben. Zu diesen Programmen ist grundsätzlich zu sagen, daß sie sehr lange Rechenzeiten bei großem Plattenplatzbedarf benötigen, und damit den zeitbestimmenden Schritt einer kompletten Berechnung der Elektronenstruktur eines Moleküls darstellen. Anders ist dies, wenn man die Einzentrennäherung verwenden kann. In diesem Fall steht mit AMFI [61] ein Spin-Bahn-Integralprogramm für Atome zur Verfügung. Da in diesem Programm die volle sphärische Symmetrie von Atomen ausgenutzt wird, ist es sehr ressourcensparend, und die Integralberechnung stellt somit nicht länger den zeitbestimmenden Faktor einer kompletten

Abbildung 4.1: Ablaufschema zur Berechnung von Spin-Bahn-Kopplungen in Mean-Field-Näherung



Berechnung von Spin-Bahn-Effekten dar. Sollen die Spin-Bahn-Integrale mit AMFI berechnet werden, werden die benötigten Informationen über die Basissätze von SOMF in der Datei `BASIS-INFO` an AMFI mitgeteilt und AMFI wird von SOMF aufgerufen. AMFI berechnet nun die Mean-Field-Integrale in der Atomorbitalbasis und schreibt diese in die Datei `fort.12`, die von SOMF gelesen wird, um die Mean-Field-Integrale daraufhin in eine Molekülorbitalbasis zu transformieren.

SOMF läßt verschiedene Möglichkeiten und Näherungen zu, molekulare Spin-Bahn-Mean-Field-Integrale auf Allelektronen(AE)-Niveau oder in einer Näherung mit effektiven Corepotentialen (ECP) zu berechnen.

- alle Integrale (inklusive Mehrzentrenintegrale),
molekulare Mean-Field-Orbitale,
AE- oder ECP-Niveau
- Zweielektronen-Einzentrennäherung,
atomare Mean-Field-Orbitale,
AE- oder ECP-Niveau
- Volle Einzentrennäherung,
atomare Mean-Field-Orbitale,
AE- oder ECP-Niveau

Werden atomare Mean-Field-Orbitale verwendet, müssen sie in einer Datei `MFORBS` zur Verfügung gestellt werden. Eine im Hinblick für Anwendungen auf Moleküle mit schweren Elementen besonders wichtige Neuerung stellt die ECP-Mean-Field-Einzentrennäherung dar. In diesem Fall müssen zur Durchführung der Mean-Field-Summation in einer Bibliothek `AELIB` entsprechende AE-Basissätze angegeben werden.

Für die konkrete Berechnung von Spin-Bahn-Kopplungseffekten stehen nun verschiedene Möglichkeiten bereit. Es können mit dem Programm `SPOHR` [62] Spin-Bahn-Matrixelemente zwischen MRD-CI-Wellenfunktionen berechnet werden. Hierzu werden `SPOHR` die berechneten MRD-CI-Wellenfunktionen (`CIVEC1`, `CIVEC2`, ...) und die Datei `fort.13` aus `SOMF` übergeben, welche Spin-Bahn-Mean-Field-Integrale in einer AE- oder ECP-Molekülorbitalbasis enthält. Weiterhin wurde `SOMF` auch an `LUCIAREL` [63] (ein zweikomponentiges Konfigurationswechselwirkungsprogramm) angeschlossen. In diesem Fall werden `LUCIAREL` Mean-Field-Integrale in einer Basis von symmetrieadaptierten Atomorbitalen in den Dateien `SOMFINT_X`, `SOMFINT_Y` und `SOMFINT_Z` übergeben. Schließlich wurde `SOMF` auch an das Programmpaket `COLUMBUS` [64] angeschlossen, welches ein Doppelgruppen-Spin-Bahn-CI-Programm enthält. In diesem Fall werden dem Programm `LINKTOCOLUMB` [65] (welches von `SOMF` aufgerufen wird) Spin-Bahn-Mean-Field-Integrale in einer ECP-Atomorbitalbasis in der Datei `ECPINT` übergeben, welches die Integrale in einem für `COLUMBUS` geeigneten Format in der Datei `fort.36` bereitstellt. In diesem Fall muß `LINKTOCOLUMB` eine

zusätzliche Eingabedatei NPINP zur Verfügung gestellt werden. In Abbildung A.1, die man im Anhang findet, ist eine entsprechende Beispieldatei mit Erläuterungen für eine Rechnung an PtH zu sehen.

Entscheidet man sich für die Berechnung von Spin-Bahn-Matrixelementen mit SPOHR, bleiben einige Möglichkeiten zur Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung offen. Ein Verfahren, das besonders erfolgreich bei Molekülen, die ausschließlich aus leichten Elementen bestehen, angewendet werden kann, ist die Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie in erster und zweiter Ordnung. Für Übergangsmetallverbindungen hat sich die Variationsstörungstheorie bewährt, die auch oft quasientartete Störungstheorie genannt wird. Spin-Bahn-Aufspaltungen in Verbindungen mit schweren Hauptgruppenelementen schließlich werden am genauesten mit Spin-Bahn-CI-Verfahren [50] berechnet. Als besonders erfolgreich in diesem Zusammenhang hat sich ein im Rahmen der vorliegenden Arbeit neu entwickeltes Verfahren erwiesen, welches die Extrapolation des konventionellen MRD-CI-Verfahrens auf den Fall von Spin-Bahn-gekoppelten Wellenfunktionen verallgemeinert. Für nähere Details sei auf Abschnitt 3.2.1 und Kapitel 9 verwiesen.

4.1 Input für SOMF

Der Input für SOMF wird schlüsselwortgetrieben angegeben. Hier wird die Bedeutung der Schlüsselwörter erklärt und der Aufbau des Inputs beschrieben. Im nächsten Abschnitt werden zur Vereinfachung zwei konkrete Input-Beispiele gegeben.

- **TITLE**
Hier kann ein Titel beliebiger Länge angegeben werden. Das Ende des Titels wird erkannt, wenn das nächste Schlüsselwort folgt.
- **MOLSWE**
Die vorhergehenden spinfreien Rechnungen wurden mit dem Programmpaket MOLECULE-SWEDEN durchgeführt.
- **AE**
Die vorhergehenden spinfreien Rechnungen wurden auf AE-Niveau durchgeführt.
- **AIMP**
Die vorhergehenden spinfreien Rechnungen wurden auf AIMP-Niveau durchgeführt.
- **AMFI**
Die Spin-Bahn-Integrale werden mit dem Programm AMFI in einer gegebenen Atomorbitalbasis berechnet.

- **ONEMC**

Dieses Schlüsselwort kann im Zusammenhang mit **AMFI** verwendet werden. In diesem Fall werden Mehrzentren-Einelektronenintegrale und Einzentren-Zweielektronenintegrale verwendet. Die Einelektronenintegrale müssen bei dieser Option vorher mit **EAGLE** oder **HELGA** berechnet werden.

- **MFAO**

In diesem Fall wird die Mean-Field-Summation mit Atomorbitalen durchgeführt. Hier werden für jedes Atom die Anzahl der besetzten Schalen und die Besetzungen der offenen Schalen angegeben. Ist die Kombination **AMFI** und **AIMP** gewählt, muß ein Allelektronenbasissatz zur Berechnung der Spin-Bahn-Integrale von einer Bibliothek gelesen werden.

Für jedes symmetrie-inäquivalente Atom erfolgt eine Schleife über folgenden Block von Angaben.

Zunächst wird die Anzahl der äquivalenten Atome **nSec** eingelesen.

```
Read(*,*) nSec
```

Falls in der nächsten Zeile

```
AELIB
```

folgt, wird in der darauffolgenden Zeile eine Bezeichnung für den zu verwendenden AE-Basissatz eingelesen.

```
Read(*,'(A)') AELIB_LABEL
```

Im Anhang (Abb. A.3) wird der Aufbau eines Eintrag in **AELIB** erläutert und ein entsprechendes Beispiel gegeben. In jedem Fall, ob ein AE-Basissatz eingelesen wird oder nicht, folgt die Angabe der Kernladungszahl **CHARGE**.

```
Read(*,*) CHARGE
```

Als nächstes wird mit (**NCSH_IN(j)**, $j=1,5$) angegeben, wieviele s-,p-,d-,f- und g-Schalen voll besetzt werden (g-Schalen können in der vorliegenden Version nicht verwendet werden, müssen aber formal mit 0 besetzt werden),

```
Read(*,*) (NCSH_IN(j),j=1,5)
```

was ebenso für die Besetzungen der offenen Schalen (**NOSHOC_IN(j)**, $j=1,5$) geschieht.

```
Read(*,*) (NOSHOC_IN(j),j=1,5)
```

- **AOHOLE**

Im Zusammenhang mit der Kombination **AMFI** und **AIMP** muß für jedes Atom angegeben werden, welche Elektronenschalen mit Modellpotentialen dargestellt werden.

Für jedes symmetrie-inäquivalente Atom erfolgt eine Schleife über folgenden Block von Angaben.

Zunächst wird die Anzahl der äquivalenten Atome **nSec** eingelesen.

```
Read(*,*) nSec
```

Als nächstes wird mit (**IAOSHEL(j)**, **j=1,5**) angegeben, wieviele s-,p-,d-,f- und g-Funktionen in der AE-Basis vorhanden sind.

```
Read(*,*) (IAOSHEL(j),j=1,5)
```

Nun folgt mit (**IAOHOLE(j)**, **j=1,5**), wieviele davon in ECP-Rechnungen von einem Corepotential dargestellt werden.

```
Read(*,*) (IAOHOLE(j),j=1,5)
```

- **MFORBS**

Dieses Schlüsselwort kann im Zusammenhang mit **AMFI** verwendet werden. In diesem Fall müssen in einer Inputdatei mit dem Namen **MFORBS** Atomorbitale für die Mean-Field-Summation bereitgestellt werden. Falls auf dieses Schlüsselwort verzichtet wird, werden dazu automatisch generierte triviale Einheitsvektoren verwendet.

Eine Datei **MFORBS** wird folgendermaßen aufgebaut: Für jedes symmetrie-inäquivalente Atom erfolgt ein Block, in dem mit folgendem Pseudocode zunächst die Kernladungszahl **CHARGE**

```
Read(*,*) CHARGE
```

und dann in einer Schleife über alle Mean-Field-Orbitale eines Atoms (in der Reihenfolge 1s,2s,...,2p,...) deren Koeffizienten eingelesen werden.

```
Do L=1,LMAX
```

```
  Read(*,*) (AOVEC(L,IELEM),IELEM=1,NANO(L,ICC))
```

```
End Do
```

NANO(L,ICC) enthält die Anzahl der Basisfunktionen mit dem Drehimpuls **L** für das Atom **ICC**. Ein Beispiel einer Datei **MFORBS** wird im Anhang gegeben (siehe Abb. A.2).

- **EAGLE**

Die Spin-Bahn-Integrale wurden mit dem Programm EAGLE in einer gegebenen Atomorbitalbasis berechnet.

- **HELGA**

Die Berechnung der Spin-Bahn-Integrale erfolgte mit dem Programm HELGA.

- **MFMO**

Soll die Mean-Field-Summation mit Molekülorbitalen durchgeführt werden, wird hier deren Besetzung angegeben. Dieses Schlüsselwort kann im Zusammenhang mit EAGLE oder HELGA verwendet werden.

Die Angabe der Nummer eines Valenzmolekülorbitals `NOCC_IN(Imforb)` und dessen Besetzung `SCCC_IN(Imforb)` erfolgt als Schleife über alle `Nmforb` Valenz-Mean-Field-Molekülorbitale.

```
Do Imforb=1,Nmforb
  Read(*,*) NOCC_IN(Imforb),SCCC_IN(Imforb)
End Do
```

- **MOHOLE**

Im Zusammenhang mit der Kombination AIMP und MFMO kann es vorkommen, daß man explizit angeben muß, welche AE-Molekülorbitale durch AIMP modelliert werden. Dieser Fall tritt auf, wenn die Molekülorbitale mit den niedrigsten Orbitalenergien nicht automatisch den Core-Orbitalen entsprechen.

Die Angabe erfolgt als Schleife über die Anzahl der irreduziblen Darstellungen `Nir`. Hier werden die Nummern der AE-Molekülorbitale angegeben, die durch ein AIMP dargestellt werden.

```
Do Ir=1,Nir
  Read(*,*) (ISKIP_IN(Ir,j),j=1,MXO)
End Do
```

`MXO` ist eine maximale Anzahl von Orbitalen, die nicht überschritten werden darf.

- **IRSOOP**

Hier wird angegeben, nach welchen irreduziblen Darstellungen sich die kartesischen Komponenten (x, y und z) des Bahndrehimpulses transformieren. Dies hängt sowohl von der Molekülgeometrie als auch der verwendeten Symmetriepunktgruppe ab.

```
Read(*,*) IROP_IN(1),IROP_IN(2),IROP_IN(3)
```

- **ONLYON**
Es werden nur Einelektronenintegrale berücksichtigt. So kann man in einfacher Weise Ein- und Zweielektronenbeiträge separieren.
- **SOX** oder **SOY** oder **SOZ**
Aus Kompatibilitätsgründen muß hier dem Programm SPOHR mitgeteilt werden von welchem Typ die nicht mehr verwendeten Zweielektronenintegrale sind.
- **PRINTL**
Dieses Schlüsselwort steuert die Menge des Outputs. Generell gilt: je höher der angegebene Wert ist, desto mehr Output erhält man.
- **COLUMB**
Es wird eine Übergabedatei für das Programmpaket COLUMBUS bereitgestellt. In diesem Fall ist es notwendig, eine zusätzliche Inputdatei NPINP für das Programm LINKTOCOLUMB anzugeben, das von SOMF aufgerufen wird. Ein Beispiel für eine Datei NPINP wird im Anhang zusammen mit entsprechenden Erläuterungen gegeben (siehe Abb. A.1).
- **LUCIAR**
Es werden Übergabedateien für das Programmpaket LUCIAREL bereitgestellt.
- **END**
Der Input wird hiermit beendet.

4.2 Inputbeispiele

Der Input für SOMF wird anhand von zwei Beispielen zur Berechnung von Spin-Bahn-Integralen an PtH erläutert, die zudem die wichtigsten Optionen zur Berechnung von Spin-Bahn-Kopplungseffekten in Molekülen mit schweren Elementen darstellen, wie aus nachfolgendem Kapitel 5 hervorgehen wird. Als erstes Beispiel wird ein Input für die Berechnung von Integralen in der Allelektronen-Mean-Field-Einzentrennäherung besprochen, als zweites wird zudem noch die ECP-Näherung unter Verwendung eines AIMP gewählt. Der Input ist Schlüsselwort-gesteuert, d.h. ein Schlüsselwort bestimmt die Auswahl bestimmter Optionen, dabei steht es entweder für sich selbst oder es folgen einige zusätzliche, in der Regel formatfreie Angaben. Die Schlüsselwörter bestehen aus sechs relevanten Stellen, Groß- oder Kleinschreibung ist beliebig, was ebenso für die Reihenfolge gilt, in der die Schlüsselwörter angegeben werden.

Abbildung 4.2: SOMF-Input: PtH in AE-Mean-Field-Einzentrennäherung

```
Title_
PtH in AE-Mean-Field-Einzentrennäherung
Amfi_
Molswe
AE_
Mfao_
1
78.0
5 4 2 1 0
1 0 9 0 0
1
1.0
0 0 0 0 0
1 0 0 0 0
Mforbs
Irsoop
3 2 4
Soz_
Printl
1
End_
```

4.2.1 PtH: Allelektronen-Mean-Field-Einzentrennäherung

In Abbildung 4.2 ist ein Input zur Berechnung von Spin-Bahn-Integralen für PtH in der Allelektronen-Mean-Field-Einzentrennäherung angegeben. Der Input wird eingeleitet durch einen Titel, der auch mehrere Zeilen umfassen könnte. `AmfiUU` bestimmt, daß das Integralberechnungsprogramm AMFI aufgerufen wird. Durch `AEUUUU` wird angegeben, daß zuvor eine spinfreie Allelektronenrechnung erfolgte, aus der Informationen zu den verwendeten Basissätzen u.ä. eingelesen werden. Mit `MfaoUU` werden nähere Angaben zu einer bestimmten Besetzung der Mean-Field-Orbitale für jedes Atom eingeleitet. Für jedes symmetrie-inäquivalente Atom wird nun die Anzahl der symmetrie-äquivalenten Zentren, die Kernladungszahl, die Anzahl der vollbesetzten sowie die Besetzung der offenen s-,p-,d-,f- und g-Schalen angegeben (g-Schalen können in der vorliegenden Version nicht verwendet werden, müssen aber formal mit 0 besetzt werden). Durch `Mforbs` wird SOMF mitgeteilt, atomare Mean-Field-Orbitale von einer Datei MFORBS zu lesen. Eine entsprechende Beispieldatei findet man im Anhang in Abbildung A.2. Unter `Irsoop` werden die irreduziblen Darstellungen angegeben, nach denen sich die kartesischen Komponenten des Bahndrehimpulsoperators in der hier verwendeten Punktgruppe C_{2v} transformieren. Wie bereits in 4.1 erwähnt, muß mit `SozUUUU` aus Kompatibilitätsgründen zu SPOHR die Angabe erfolgen von welchem Typ die nicht mehr verwendeten Zweielektronenintegrale sind. `Printl` steuert die Menge des Outputs, je höher die hier angegebene Zahl ist, desto mehr Output wird herausgeschrieben. Schließlich wird der Input durch `EndUUU` beendet.

4.2.2 PtH: AIMP-Mean-Field-Einzentrennäherung

Will man die auf spinfreiem Niveau eventuell sehr aufwendigen Allelektronenrechnungen durch den Einsatz von AIMP beschleunigen, müssen zusätzliche Angaben erfolgen wie aus Abbildung 4.3 ersichtlich ist. Das Schlüsselwort `AEUUUU` wurde durch `AIMPUU` ersetzt, was bedeutet, daß mindestens eins der Atome durch AIMP dargestellt wird. Da die Mean-Field-Summation über alle Orbitale, d.h. insbesondere die Coreorbitale durchgeführt werden muß, ist es notwendig die Spin-Bahn-Integrale in einer AE-Basis zu berechnen. Die Angabe der symmetrie-äquivalenten Anzahl von Pt-Atomen (hier: 1) unter dem Schlüsselwort `MfaoUU` wird gefolgt von `AELIB`, was signalisiert, daß in der nächsten Zeile die Bezeichnung für einen AE-Basissatz folgt, der von einer Bibliotheksdatei mit dem Namen AELIB gelesen wird. Als Beispiel wird im Anhang in Abbildung A.3 ein Bibliothekseintrag für Pt angegeben. Ein zusätzliches Schlüsselwort `Aohole` dient nun dazu nähere Angaben zu den Basisfunktionen zu machen, die bei Benutzung eines AIMP nicht mehr benötigt werden. Dies erfolgt für jedes symmetrie-inäquivalente Atom separat. Als nächstes wird die Information gegeben, daß die AE-Bibliotheksbasis aus 9s,6p,5d und 3f-Funktionen besteht. Hier wurde ein *medium-core* AIMP für Pt verwendet, d.h. Basisfunktionen, welche die 1s-5s,2p-4p,3d-4d sowie die 4f-

Abbildung 4.3: SOMF-Input: PtH in AIMP-Mean-Field-Einzentrennäherung

```
Title_
  PtH in AIMP-Mean-Field-Einzentrennäherung
Amfi_
Molswe
AIMP_
Mfao_
1
AELIB
Pt_basis_set_label
78.0
5 4 2 1 0
1 0 9 0 0
1
1.0
0 0 0 0 0
1 0 0 0 0
Aohole
1
9 6 5 3 0
5 3 2 1 0
1
4 3 1 0 0
0 0 0 0 0
Mforbs
Irsoop
3 2 4
Soz_
Printl
1
End_
```

Schalen repräsentieren, sind für die Valenzbasis überflüssig. Da für das Wasserstoffatom kein AIMP verwendet wird (geschweige denn verwendet werden kann!) bleibt die hier angegebene (4s,3p,1d)-Basis unberührt.

Kapitel 5

Testrechnungen mit SOMF

Mit dem Programm SOMF wurden Rechnungen an den Molekülen PtH und Pd_2^+ durchgeführt. Ein Grund für die Auswahl dieser Moleküle ist die direkte Vergleichsmöglichkeit mit Ergebnissen aus der Literatur (PtH [36], Pd_2^+ [35]), was eine ideale Testmöglichkeit für den Programmcode darstellt. Zudem sollte an dieser Stelle betont werden, daß die Berechnung von Zweielektronenintegralen mit den Programmen HAEGAR/HELGA oder AMFI, welche auch Mehrzentrenintegrale berücksichtigen können, bereits bei diesen Systemen an die Grenze des technisch Machbaren reicht, mit Rechenzeiten in der Größenordnung bis zu einem Tag und Plattenplatzbedarf von mehreren Gigabyte. Bei der Verwendung von AMFI hingegen, was die Einzentrennäherung erzwingt, verbleiben Rechenzeiten von wenigen Minuten bei marginalem Plattenplatzverbrauch. Weitere Einsparungen in der Rechenzeit können bereits bei der Berechnung der spinfreien Integrale durch den Einsatz von ECP erreicht werden. In der vorliegenden Arbeit kommen selbstentwickelte AIMP zum Einsatz, auf die in Teil III dieser Arbeit ausführlich eingegangen wird. Ein weiteres Ziel war es, SOMF unter der Verwendung von verschiedenen Punktgruppensymmetrien zu testen: C_{2v} für PtH und D_{2h} für Pd_2^+ . In letzterem Fall kommen „echte“ Symmetrieorbitale vor, d.h. nichttriviale Linearkombinationen von Atomorbitalen, was eine Überprüfung der entsprechenden Implementierung ermöglicht. In diesem Zusammenhang ist es interessant zu erwähnen, daß die Elektronenstruktur von Pd_2^+ eigentlich realistischer in C_{2v} -Symmetrie beschrieben wird, da das „Elektronenloch“ an einem der Kerne lokalisiert ist. Eine Abschätzung des durch die vernachlässigte Asymmetrie entstehenden Fehlers kann man [35] entnehmen. Weder Untersuchungen dieser Problematik, noch der Spektren von PtH und Pd_2^+ sind jedoch das Ziel der vorliegenden Arbeit. Es werden lediglich exemplarisch Spin-Bahn-Matrixelemente ausgewählt, um die Güte verschiedener Näherungen, wie z.B. die Einzentren- oder die ECP-Näherung, abschätzen zu können. In [35] wurde der Einfluß von verschiedenen Mean-Field-Besetzungen auf die Spin-Bahn-Kopplung untersucht. Er stellte sich als sehr gering heraus und wird aus diesem Grund hier nicht noch einmal überprüft.

5.1 PtH

5.1.1 Basissätze und Modellpotential

Die Allelektronenbasis für das Platinatom besteht aus (19s 16p 12d 7f) [66] Gauß-Primitiven (GTO), die zu [6s+3s 4p+2p 3d+2d 1f+2f] kontrahiert werden. Zum Beispiel bedeutet (19s) \rightarrow [6s+3s], daß nach dem Raffanetti-Schema [43] 19 s-Funktionen zu 6 Atomorbitalen kontrahiert und die 3 Primitiven mit den niedrigsten Exponenten zusätzlich als unkontrahierte Basisfunktionen verwendet werden. Die Kontraktionskoeffizienten wurden mit einer relativistischen no-pair Hartree-Fock-Rechnung am $d^9 s^1 - {}^3D$ -Zustand des Platinatoms bestimmt. Dieser Basissatz ist nahezu identisch mit dem von Marian und Wahlgren [36] verwendeten. Der einzige Unterschied besteht darin, daß Marian und Wahlgren nur die 16 s-Funktionen mit den höchsten Exponenten zu 6 Atomorbitalen kontrahieren (und entsprechend für die Atomorbitale mit höherem Drehimpuls).

Die relativistischen no-pair DK-AIMP-Rechnungen wurden mit einem in Teil III dieser Arbeit vorgestelltem Modellpotential für das Platinatom durchgeführt. Das AIMP ist vom Typ *medium-core*, d.h. es hat einen [Cd,4f]-Core und der Valenzraum umfaßt die 5p-,6s- und 5d-Schalen. Die Valenzbasis für das Platinatom wird aus [1s+3s 1p+2p 1d+2d +2f] Basisfunktionen gebildet. Die hierin enthaltenen unkontrahierten Basisfunktionen sind identisch mit den entsprechenden Basisfunktionen des AE-Basissatzes. Die kontrahierten Funktionen wurden nach dem Kontraktionsschema (13s 9p 9d) \rightarrow [1s 1p 1d] erhalten.

Für das Wasserstoffatom wurde in allen Fällen ein (7s 4p 1d) [66] \rightarrow [1s+3s 1p+2p 1d]-Basissatz verwendet. Auch in diesem Fall ist der Basissatz nahezu identisch mit der Wasserstoffbasis, die von Marian und Wahlgren [36] benutzt wurde. Im vorliegenden Fall setzt sich die kontrahierte s-Funktion aus allen 7 Primitiven zusammen; Marian und Wahlgren kontrahieren lediglich die 4 Primitiven mit den höchsten Exponenten.

5.1.2 Die Rechnungen

Die Berechnungen auf Allelektronen- und AIMP-Niveau wurden mit dem Douglas-Kroll-transformierten no-pair-Hamiltonoperator durchgeführt und Spin-Bahn-Matrixelemente in der Basis von spinfreien Wellenfunktionen bestimmt. Für das Platinhydridmolekül wurden Einzelpunktrechnungen bei einem internuklearen Abstand von $2.85a_0$ durchgeführt. Die Molekülorbitalbasis wurde mit CASSCF-Rechnungen für den ${}^2\Sigma^+$ -Grundzustand bestimmt; der aktive Raum bestand aus 3 Elektronen verteilt in 4 Orbitalen. Die Molekülorbitalbasis wurde in gleicher Weise bestimmt wie in den Arbeiten von Fleig und Marian [66] sowie Marian und Wahlgren [36]. Dynamische Elektronenkorrelationseffekte wurden mit der MRD-CI-Methode mit Konfigurationsselektion und Extrapolation berücksichtigt.[44, 58, 59] Die Wellenfunktionen für die ${}^2\Pi$ -Zustände wurden ausgehend von einem

Referenzraum, der aus den 4 wichtigsten Konfigurationen besteht, mit dem Selektionsschwellwert $10^{-6}E_H$ berechnet.

5.1.3 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5.1: PtH: Betrag des diagonalen $\langle {}^2\Pi_{3/2} | H_{DK}^{SO+} | {}^2\Pi_{3/2} \rangle$ Spin-Bahn-Matrixelementes (ME) [cm^{-1}] bei einem internuklearen Abstand von $2.85a_0$.

Programm	Niveau	Einelektron- integrale		Zweielektronen- integrale		ME	Fehler
		Zentren	Niveau	Zentren	MFO		
BMOLL	AE	alle	voll	alle	—	1995.2	—
SOMF	AE	alle	mf	alle	MO	1995.7	<0.1 %
SOMF	AE	alle	mf	1c	AO	1995.6	<0.1 %
SOMF	AE	1c	mf	1c	AO	1995.1	<0.1 %
SOMF	AIMP	alle	mf	alle	MO	2029.0	1.7 %
SOMF	AIMP	alle	mf	1c	AO	2028.9	1.7 %
SOMF	AIMP	1c	mf	1c	AO	2028.4	1.7 %

In Tabelle 5.1 sind die Ergebnisse aus Berechnungen der Spin-Bahn-Matrixelemente $\langle {}^2\Pi_{3/2} | H_{DK}^{SO+} | {}^2\Pi_{3/2} \rangle$ bei einem internuklearen Abstand $2.85a_0$ von PtH zusammengefaßt. Der erste Eintrag (1995.2 cm^{-1}) ist das Ergebnis einer Rechnung ohne jegliche Näherung im Rahmen der no-pair Douglas-Kroll-Theorie und deswegen der Referenzwert an dem die übrigen Ergebnisse gemessen werden sollten. Er weicht um nur zwei Wellenzahlen gegenüber einem vergleichbaren Ergebnis (1997 cm^{-1}) von Marian und Wahlgren [36] ab. Die geringfügigen Unterschiede lassen sich auf die leicht unterschiedlichen Basissätze und die in [36] durchgehend eingesetzte Zweielektroneneinzentrennäherung zurückführen. In der vorliegenden Arbeit wurden die Ein- und Zweizentrenbeiträge sowohl des Ein- als auch des Zweielektronenoperators im einzelnen untersucht. Wie erwartet, wird das Matrixelement von Einzentrenbeiträgen dominiert. Diese bestehen aus einem Einelektronenbeitrag von $\sim 2415 \text{ cm}^{-1}$ und einem Zweielektronenbeitrag, der ersteren mit $\sim -420 \text{ cm}^{-1}$ (17%) abschirmt. Die Zweizentrenbeiträge sind verglichen mit den Einzentrenwerten vernachlässigbar klein: $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ aus dem Einelektronen- und $\sim 0 \text{ cm}^{-1}$ aus dem Zweielektronenanteil. Die Mean-Field-Näherung unter Beibehaltung aller Mehrzentrenintegrale ergibt einen Fehler von lediglich 0.5 cm^{-1} . Dies bestätigt auch die Ergebnisse aus [36], in denen gezeigt wurde, daß die Mean-Field-Näherung keinen nennenswerten Qualitätsverlust mit sich bringt. Wie bereits erwähnt, sind die Zweizentrenbeiträge im hier vorliegenden Fall vernachlässigbar, deswegen ergibt die sukzessive Einführung der Einzentrennäherung auf Zweielektronen- und Einelektronenniveau keine merklichen

Fehler. Man erkennt hier sogar eine Fehlerkompensation zwischen der Mean-Field- und der Einzentrennäherung, die aber wohl nicht i.a. zutreffen wird. Merkbliche Abweichungen werden erst in der ECP-Näherung sichtbar, die aber mit einem relativen Fehler von 1.7% in den meisten Fällen akzeptabel sein werden. Die Einführung der Einzentrennäherung ergibt vollkommen analog zum AE-Niveau vernachlässigbare Fehler, so daß auch hier eine komplette Einzentrennäherung vollkommen gerechtfertigt ist. Alle hier angegebenen Resultate, die unter der Verwendung von atomaren Mean-Field-Orbitalen erzielt wurden, konnten auch mit automatisch generierten Mean-Field-Orbitalen reproduziert werden, die durch Einheitsmatrizen genähert wurden. Dieses Verfahren ist jedoch basissatzabhängig und damit beispielsweise unbrauchbar, falls segmentiert kontrahierte Basissätze verwendet werden.

5.2 Pd₂⁺

5.2.1 Basissätze und Modellpotential

Die Allelektronenbasis für das Palladiumatom besteht aus (17s 13p 9d) [35] Gauß-Funktionen (GTO), die zu [5s+3s 3p+3p 2d+3d] kontrahiert werden. Die Kontraktionskoeffizienten wurden mit einer relativistischen no-pair Hartree-Fock-Rechnung am $d^9s^1 - {}^3D$ -Zustand des Palladiumatoms bestimmt. Heß *et al.* [35] verwendeten denselben Satz von Primitiven, führten jedoch die Rechnungen mit einer segmentiert kontrahierten Basis durch. Die relativistischen no-pair DK-AIMP-Rechnungen wurden mit einem in Teil III vorgestelltem Modellpotential für das Palladiumatom durchgeführt. Das *medium-core*-AIMP hat einen [Zn]-Core, und die Valenzbasis für das Palladiumatom wird aus [1s+3s 1p+3p 1d+3d] Basisfunktionen gebildet. Die hierin enthaltenen unkontrahierten Basisfunktionen sind identisch mit den entsprechenden Basisfunktionen des AE-Basissatzes. Die kontrahierten Funktionen werden nach dem Kontraktionsschema (11s 7p 7d) → [1s 1p 1d] bestimmt, was näher in Teil III beschrieben wird.

5.2.2 Die Rechnungen

Für Pd₂⁺ wurden Einzelpunktrechnungen in D_{2h} -Symmetrie bei einem internuklearen Abstand von $4.70a_0$ durchgeführt. Die Molekülorbitalbasis wurde mit HF-Rechnungen bestimmt, bei denen ein Elektron dem σ_u -Valenzmolekülorbital entnommen wurde. Es wurden MRD-CI-Wellenfunktionen für die kartesischen Komponenten der ${}^2\Delta$ -Zustände berechnet, deren Hauptkonfigurationen durch ein doppelt besetztes σ_u -Orbital und ein Loch im δ -Orbital gegeben sind. Ausgehend von Referenzräumen, die neben der Hauptkonfiguration noch aus 7 weiteren Konfigurationen bestehen, wurden alle Konfigurationen selektiert, die mit mindestens $10^{-6}E_H$ zur Energieerniedrigung beitragen.

5.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5.2: Pd_2^+ : Betrag des diagonalen $\langle {}^2\Delta | H_{DK}^{SO+} | {}^2\Delta \rangle$ Spin-Bahn-Matrixelementes (ME) [cm^{-1}] bei einem internuklearen Abstand von $4.70a_0$.

Code	Niveau	Einelektron-	Zweielektronen-			ME	Fehler
		integrale	integrale		MFO		
		Zentren	Niveau	Zentren			
BMOLL	AE	alle	voll	alle	—	1369.2	—
SOMF	AE	alle	mf	alle	MO	1370.0	0.1 %
SOMF	AE	alle	mf	1c	AO	1371.3	0.2 %
SOMF	AE	1c	mf	1c	AO	1369.2	0.0 %
SOMF	AIMP	alle	mf	alle	MO	1394.7	1.9 %
SOMF	AIMP	alle	mf	1c	AO	1396.1	2.0 %
SOMF	AIMP	1c	mf	1c	AO	1393.7	1.8 %

In Tabelle 5.2 sind die Ergebnisse aus Berechnungen des Spin-Bahn-Matrixelementes $\langle {}^2\Delta | H_{DK}^{SO+} | {}^2\Delta \rangle$ bei einem internuklearen Abstand $4.70a_0$ von Pd_2^+ auf verschiedenen Approximationsniveaus zusammengefaßt. Der Referenzwert, mit dem im folgenden zu vergleichen ist, beträgt 1369.2 cm^{-1} . Die Mean-Field-Näherung hat eine Abweichung von lediglich 0.1% zur Folge. Der größte Anteil des gesamten Spin-Bahn-Matrixelementes stammt vom Einzentren-Einelektronenoperator ($\sim 2415 \text{ cm}^{-1}$), welcher durch Einzentren-Zweielektronenbeiträge mit beträchtlichen $\sim -420 \text{ cm}^{-1}$ (27%) abgeschirmt wird. Die zusätzlichen Mehrzentrenbeiträge, mit 2 cm^{-1} aus dem Ein- und -1 cm^{-1} aus dem Zweielektronenteil, kompensieren sich zum Teil und sind zudem vernachlässigbar klein. Es ist ersichtlich, daß auch in diesem Fall eine komplette Einzentrennäherung auf AE-Niveau mehr als gerechtfertigt ist. Wie für PtH ist auch hier eine Fehlerkompensation der Mean-Field- und der Einzentrennäherungen erkennbar.

In [35] wurde gezeigt, daß die Elektronenstruktur von Pd_2^+ nicht symmetrisch zu $D_{\infty h}$ ist, sondern vielmehr das Elektronenloch an einem der Pd-Atome lokalisiert ist. Aus diesem Grunde wurden in [35] vergleichende Rechnungen in D_{2h} und in C_{2v} -Symmetrie durchgeführt, die ergaben, daß das Spin-Bahn-Matrixelement $\langle {}^2\Delta | H^{SO} | {}^2\Delta \rangle$ in D_{2h} -Symmetrie um 30 cm^{-1} (2.2%) überschätzt wird. Legt man diese Fehlerabschätzung zugrunde, ist der hier berechnete Referenzwert von 1369.2 cm^{-1} in beeindruckender Übereinstimmung mit den 1339.0 cm^{-1} , die von Heß *et al.* [35] in C_{2v} -Symmetrie berechnet wurden.

Die ECP-Näherung ergibt auch hier einen Fehler nicht über 2% und dürfte damit in den meisten Anwendungen akzeptabel sein. Die vergleichsweise geringen Fehler, die man auf AE-Niveau durch sukzessive Einführung der Einzentrennäherung für die Ein- und Zweielektronenterme erhält, werden wiederum vollkommen systematisch in der ECP-Näherung reproduziert.

5.3 Schlußfolgerungen

Es wurde ein neues, flexibles Computerprogramm entwickelt, das Spin-Bahn-Integrale in Mean-Field-Näherung für Moleküle berechnet und an den Testsystemen PtH und Pd₂⁺ systematische Untersuchungen der Mean-Field-, Einzentren- und ECP-Näherungen durchgeführt. Die Leistungsfähigkeit der Mean-Field-Näherung [35, 36] wurde in den vorliegenden Rechnungen erwartungsgemäß bestätigt. Diese Näherung allein bringt allerdings noch keinerlei rechentechnische Einsparungen, sie entfaltet ihre volle Leistungsfähigkeit erst in Kombination mit der Einzentrennäherung. Die vorliegenden Ergebnisse sprechen bezüglich der Berechtigung der Einzentrennäherung eine eindeutige Sprache: die Abweichungen zum exakten Referenzwert liegen unterhalb von 0.1%, deswegen wird die Einzentrennäherung bei Molekülen, die schwere Elemente enthalten (auch wenn es mehrere sind, wie im Falle von Pd₂⁺) i.a. hervorragende Ergebnisse liefern. Als besonders vielversprechend für größere Anwendungen mit Schwermetallverbindungen hat sich eine neue Option herausgestellt, in der die Einzentren-Mean-Field-Näherung mit der ECP-Näherung verknüpft wird. Dies ist eine sehr effiziente Möglichkeit Spin-Bahn-Kopplungseffekte zu berechnen und kann unter Umständen die einzig durchführbare Alternative sein. Trotzdem soll nicht unerwähnt bleiben, daß in der ECP-Näherung erstmals merkliche Fehler sichtbar werden. Diese liegen für PtH bei 1.7 % und für Pd₂⁺ bei 1.9 %, wobei man beachten sollte, daß für PtH ein AIMP und für Pd₂⁺ zwei AIMP verwendet wurden. Fehler dieser Größenordnung wird man i.a. akzeptieren können, so daß für die Berechnung von Spin-Bahn-Kopplungseffekten in Schwermetallverbindungen die ECP-Einzentren-Mean-Field-Näherung grundsätzlich empfohlen werden kann; ist man auf genauere Ergebnisse angewiesen, kann auf die ECP-Näherung verzichtet werden.

In Systemen, die ausschließlich aus leichten Atomen bestehen, spielen Mehrzentrenbeiträge eine bedeutendere Rolle, da sie Werte von bis zu 15% [67] der entsprechenden Einzentrenbeiträge annehmen können. In vielen Fällen wird man von einer weitgehenden Fehlerkompensation der Ein- und Zweielektronenanteile der Mehrzentrenbeiträge profitieren können,[67] aber auch Ausnahmen wurden beobachtet.[68] Verlangt man spektroskopische Genauigkeit, kann man sich in letzteren Fällen auf die Mean-Field-Näherung beschränken. Für größere Systeme hingegen — beschrieben durch $\sim 10^3$ Basisfunktionen — wird die Einzentrennäherung unverzichtbar sein.

Teil III

Ab initio Modellpotentiale

Kapitel 6

Einführung

Die Verwendung von relativistischen einkomponentigen Corepotentialen ist eine weitverbreitete Methode zur Berücksichtigung spinunabhängiger kinematischer relativistischer Effekte in der Berechnung der elektronischen Struktur von Molekülen. Meistens werden relativistische Corepotentiale durch das Parametrisieren nichtrelativistischer effektiver Hamiltonoperatoren erzeugt, indem sie in optimierter Weise Eigenwerte and Eigenzustände einer relativistischen Referenzrechnung reproduzieren. In diesem Verfahren werden relativistische Effekte lediglich durch parametrisierte Core-Valenz-Wechselwirkungspotentiale berücksichtigt. Diese Näherung funktioniert zufriedenstellend, weil ein hoher Anteil der relativistischen Effekte in der Valenzschale indirekt durch die Änderungen der inneren Schalen (Orbitale) verursacht wird. Oft dienen die großen Komponenten von Dirac-Fock-Orbitalen [69] als Referenzen für Corepotentiale. Dies gilt für die zweikomponentigen relativistischen effektiven Potentiale von Ermiler, Ross, Christiansen und Mitarbeitern,[70] aus denen man gemittelte und Spin-Bahnaufgespaltene relativistische Corepotentiale extrahieren kann und für die Dirac-Fock-Pseudopotentiale der Stuttgarter Gruppe.[71] Alternativ können als Referenzwerte Ergebnisse aus Allelektronenrechnungen mit einkomponentigen relativistischen Hamiltonoperatoren verwendet werden. Die Pseudopotentiale von Hay und Wadt,[72] Barthelat und Durand, [73] die Wood-Boring-Pseudopotentiale der Stuttgarter Gruppe,[74] und die *ab initio* Modellpotentiale (AIMP) von Barandiarán and Seijo [75, 76] sind wohlbekannte Vertreter dieser Gruppe und gehen von atomaren Cowan-Griffin-Rechnungen [77] aus. Kürzlich haben Wittborn und Wahlgren relativistische AIMP für die Übergangsmetalle der dritten Reihe vorgestellt, die nur indirekte relativistische Effekte in den Corepotentialen parametrisieren.[34] Direkte relativistische Effekte auf die Valenzelektronen werden explizit durch die aus der Douglas-Kroll-Transformation hervorgehenden Terme der relativistischen kinetischen Energie und Wechselwirkung von Elektronen und Kernen berücksichtigt. Diese spinfreien relativistischen Operatoren erhält man durch oben genannte Transformation ausgehend von einem vierkomponentigen no-pair Hamiltonoperator, welcher Projektoren auf das Spektrum positiver

Energie eines Elektrons im externen Feld eines Kerns enthält.[26] Der Douglas-Kroll-Operator ist ein variationell stabiler einkomponentiger relativistischer Hamiltonoperator, der in der Behandlung aller Elektronen von Molekülen eingesetzt werden kann.[27] Dies eröffnet die Möglichkeit, die Güte von Coremodellpotentialen durch direkten Vergleich mit entsprechenden Allelektronen-Molekülrechnungen abzuschätzen, was auch für den Chang-Pelissier-Durand Operator [21] möglich ist. Im Gegensatz dazu ist eine variationelle Lösung der Cowan-Griffin Gleichungen auf Atome beschränkt. Die entsprechenden Massen-Geschwindigkeits- und Darwin-Terme sind in ihren Spektren negativer Energie nicht beschränkt. Es müssen spezielle Grenzwertbedingungen am Kern angenommen werden, um dieses Problem zu umgehen. In Molekülen können Cowan-Griffin-Operatoren nur in Störungstheorie erster Ordnung oder in Zusammenhang mit atomaren relativistischen Corepotentialen verwendet werden.[77]

Hier werden relativistische no-pair Douglas-Kroll AIMP und Valenzbasissätze sämtlicher Übergangsmetalle vorgestellt. Methodische Details hierzu werden in Abschnitt 2.2 dieser Arbeit diskutiert. Die Anzahl der verwendeten primitiven Basisfunktionen zur Beschreibung des Valenzraumes ist beträchtlich geringer als in der Arbeit von Wittborn and Wahlgren an den Übergangsmetallen der dritten Reihe.[34] Es werden zwei Typen von AIMP eingeführt, ersterer umfaßt Valenzräume bestehend aus den ns , $(n-1)d$ und $(n-1)p$ Schalen entsprechend den Atomrümpfen [Mg], [Zn] bzw. [Cd,4f]. Dieser Typ wird im folgenden als *medium-core* AIMP bezeichnet. Im zweiten Typ, die *small-core* AIMP genannt werden, wird die $(n-1)s$ -Schale in den Valenzraum hinzugenommen. Damit verbleiben den *small-core* AIMP die Atomrümpfe [Ne], [Ar,3d] bzw. [Kr,4d,4f]. Zu einer ersten Überprüfung der Qualität von AIMP und Valenzbasissätzen werden die Orbitalenergien und entsprechenden radialen Erwartungswerte der Übergangsmetallatome mit Ergebnissen aus AE-Rechnungen verglichen. Weiterhin wird die Leistungsfähigkeit der Modellpotentiale mit Rechnungen auf Hartree-Fock-Niveau und mit Coupled-Pair-Functional(CPF)-Methoden an den zweiatomigen Oxiden VO, NbO, TaO, NiO, PdO und PtO einer ausgedehnten Überprüfung unterzogen. Darüberhinaus werden die Anforderungen an Valenz- und intermediäre Basissätze zur Darstellung der Austauschmodellpotentiale und der no-pair Douglas-Kroll-Hamiltonoperatoren untersucht.¹ Schließlich werden die Ergebnisse der Molekülrechnungen auf korreliertem Niveau mit anderen theoretischen und experimentellen Arbeiten verglichen.

¹In dieser Arbeit werden intermediäre Basissätze der Typen *val* und *aug.val* verwendet, die in Abschnitt 2.2 eingeführt wurden.

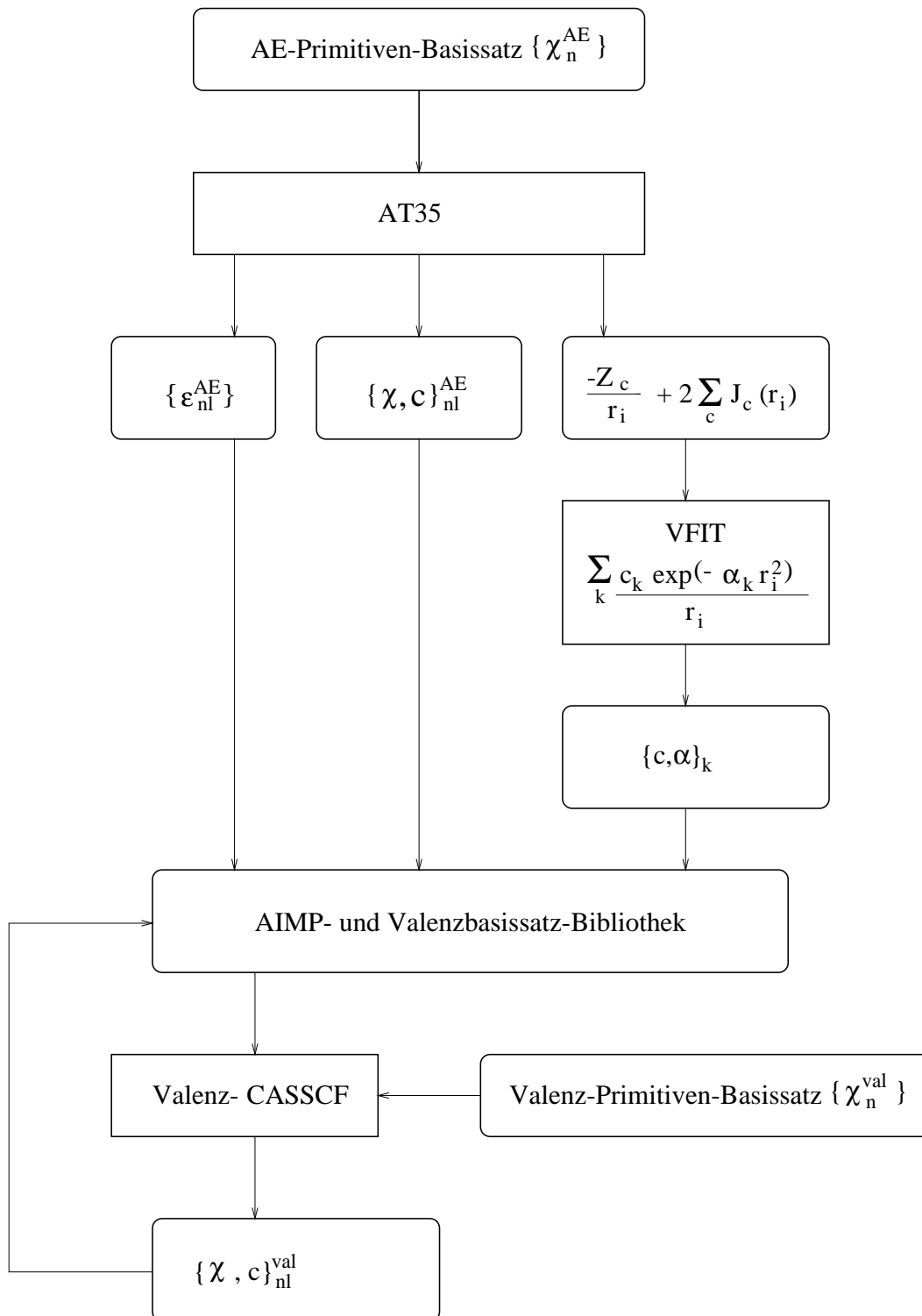
Kapitel 7

Modellpotentiale und Valenzbasissätze

7.1 Anpassen von AIMP und Optimieren von Valenzbasissätzen

In diesem Abschnitt wird die Vorgehensweise beim Anpassen von no-pair Douglas-Kroll-AIMP und Optimieren der entsprechenden Valenzbasissätze erläutert. In Abbildung 7.1 werden die einzelnen Schritte, die dazu nötig sind, schematisch dargestellt. Zunächst wählt man für ein gegebenes Element einen geeigneten Allelektronen(AE)-Primitiven-Basissatz $\{\chi_n^{\text{AE}}\}$, um eine relativistische no-pair Douglas-Kroll-AE-Rechnung mit dem Atom-Hartree-Fock-Programm AT35 [78] durchzuführen. Aus dieser Rechnung resultieren die Coreorbitalenergien $\{\varepsilon_{\text{nl}}^{\text{AE}}\}$, die optimierten AE-Basissatzkoeffizienten $\{c_{\text{nl}}^{\text{AE}}\}$ und das Hartree-Fock-Coulombpotential $2 \sum_c J_c(r_i)$. Die Coreorbitalenergien $\{\varepsilon_{\text{nl}}^{\text{AE}}\}$ werden zur Konstruktion des Level-Shift-Operators (siehe Gl. 2.12) benötigt und aus diesem Grund in einer AIMP- und Valenzbasissatz-Bibliothek gespeichert. Die Coreorbitale $\{\chi, c\}_{\text{nl}}^{\text{AE}}$ werden ebenfalls zur Konstruktion des Level-Shift-Operators und zudem des Austauschmodellpotentials (siehe Gl. 2.11) benötigt und gelangen somit ebenfalls in die AIMP-Bibliothek. Das Hartree-Fock-Coulombpotential $2 \sum_c J_c(r_i)$ wird zusammen mit dem Term $-Z_c/r_i$ (Z_c ist die Ladungszahl des gewählten Cores) mit dem Programm VFIT [79] an den analytischen Ausdruck $\sum_k c_k \exp(-\alpha_k r_i^2)/r_i$ angepaßt, und die resultierenden Parameter $\{c, \alpha\}_k$ werden an die AIMP-Bibliothek weitergeleitet. Mit den nun verfügbaren Modellpotentialen können bereits Valenzrechnungen durchgeführt werden. Zu einem geeigneten Valenz-Primitiven-Basissatz $\{\chi_n^{\text{val}}\}$ werden die Kontraktionskoeffizienten $\{c_{\text{nl}}^{\text{val}}\}$ in einer CASSCF-Atom-Rechnung mit dem relativistischen no-pair Douglas-Kroll-AIMP-Hamiltonoperator (siehe Gl. 2.7) optimiert und zusammen mit den Primitiven als Valenzbasissatz $\{\chi, c\}_{\text{nl}}^{\text{val}}$ in die AIMP- und Valenzbasissatz-Bibliothek geschrieben.

Abbildung 7.1: Ablaufschema zum Anpassen von AIMP und Optimieren von Valenzbasissätzen



7.2 Resultate für Übergangsmetallatome

In diesem Abschnitt werden Modellpotentiale und Valenzbasissätze für die Übergangsmetallelemente Sc – Hg vorgestellt. Desweiteren werden Eigenschaften von Valenzorbitalen aus AIMP-Rechnungen mit entsprechenden Allelektronenrechnungen an atomaren Systemen verglichen. Die Rechnungen wurden mit dem Programmpaket MOLECULE-SWEDEN [57] durchgeführt. Für die Übergangsmetallelemente wurden Allelektronenbasissätze von Fægri [80, 81] verwendet. Die nichtrelativistisch optimierten 16s11p8d Gaußschen Funktionen (GTF) der ersten und die 20s14p11d Basissätze der zweiten Übergangsmetallreihe wurden ohne Änderung verwendet. Den relativistischen Kontraktionen bzw. Expansionen der Orbitale wurde durch die relativistische Optimierung der Kontraktionskoeffizienten Rechnung getragen. Jeder Basissatz wurde durch eine diffuse d-Funktion erweitert, die zu einer genauen Beschreibung der s^1d^{x+1} und s^0d^{x+2} -Konfigurationen benötigt wird. Exponenten für die Elemente der ersten und zweiten Übergangsmetallreihe wurden den Arbeiten von Hay [82] und Walch *et al.* [83] entnommen. Die 22s16p13d8f-Basissätze der dritten Übergangsmetallreihe wurden hingegen modifiziert. Die Änderungen der Orbitale durch relativistische Effekte, insbesondere die der Valenzorbitale, lassen eine Justierung der Exponenten notwendig erscheinen: die beiden äußersten s-Exponenten wurden mit einem Faktor von 1.4 skaliert und die nächsten zwei, welche den 5s-Knoten beschreiben, mit 1.25. Weiterhin wurden zwei diffuse p-, ein d- und eine primitive f-Basisfunktion nach einem Schema hinzugefügt, das aus einer Veröffentlichung von Wittborn and Wahlgren [34] hervorgeht, so daß letztlich 22s18p14d9f primitive Basisfunktionen erhalten werden. Orbitale aus relativistischen atomaren Hartree-Fock-Rechnungen dienen als Referenz zur Konstruktion der Coulomb- und Austauschoperatoren. In den AIMP-Rechnungen wurden Atomrümpfe der Typen *medium-core* und *small-core* verwendet. Für alle Übergangsmetalle, mit Ausnahme von Pd, wurden Grundzustandswellenfunktionen generiert. Im Falle von Pd wurde der erste angeregte s^1d^9 -Zustand ausgewählt, da der d^{10} -Grundzustand keine sinnvollen Kontraktionskoeffizienten für die äußerste s-Schale garantiert. Die Parameter des lokalen Coulombpotentials sind auf der Homepage des Autors [41] ersichtlich. Die Exponenten der Valenzbasissätze wurden in früheren Arbeiten relativistisch in Cowan-Griffin Hartree-Fock-Rechnungen optimiert.[75, 76, 84] Den Valenzbasissätzen der Übergangsmetallelemente wurden dieselben diffusen d-Funktionen wie den Allelektronenbasissätzen hinzugefügt. Mit diesen primitiven Basissätzen wurden Kontraktionskoeffizienten in atomaren relativistischen no-pair Douglas-Kroll CASSCF-Rechnungen mit $x + 2$ aktiven Elektronen in den aktiven ns und $(n - 1)d$ Schalen optimiert, wobei x für die Besetzung der d-Schale in einer atomaren Konfiguration mit geschlossener s-Schale steht. Die Exponenten und Kontraktionskoeffizienten der Valenzbasissätze sind in [41] zu finden. Die nicht-lokale spektrale Darstellung des Austauschoperators wird in der vorliegenden

Implementierung während der Laufzeit der Eingabe-Routine einer Molekülrechnung bestimmt, da sie von dem verwendeten Molekülvalenzbasissatz abhängig ist. Deswegen wird hier auf eine Tabellierung der Matrixelemente des Austauschmodellpotentials V_{exch}^{MP} verzichtet. Coreorbitalenergien ϵ_c und generalisiert kontrahierte Coreorbitale, die zur Konstruktion des „Level-Shift“-Operators (Gl. 2.12) und der Darstellung des nichtlokalen Austauschoperators (Gl. 2.11) notwendig sind, werden in [41] explizit angegeben. Zur ersten Überprüfung der Qualität der Modellpotentiale wurden die Eigenschaften der atomaren Wellenfunktionen berechnet. Orbitalenergien ϵ und radiale Erwartungswerte ($\langle r^{-1} \rangle$, $\langle r \rangle$, and $\langle r^2 \rangle$) der Valenzorbitale aus AIMP-CASSCF-Rechnungen werden mit Allelektronen-Hartree-Fock-Resultaten in den Tabellen B.1-C.6 des Anhanges verglichen. Es sollte betont werden, daß weder die Energien der Orbitale noch ihr radialer Verlauf direkt in die Fit-Prozedur eingehen. Für die meisten Übergangselemente wird für beide AIMP-Typen — *medium-core* und *small-core* — sehr gute Übereinstimmung mit den AE-Resultaten beobachtet. Auf den ersten den Blick scheinen die Resultate weniger befriedigend für einige frühe Übergangsmetalle zu sein. Dies konnte jedoch auf in diesen Fällen vorliegende Multikonfigurationseffekte zurückgeführt werden, wie in den Tabellen B.1-C.6 durch die angegebenen Gewichte der Hauptkonfigurationen verdeutlicht wird. Zur Überprüfung wurden in diesen Fällen auch entsprechende AIMP-HF-Rechnungen durchgeführt. Die Resultate zeigen, daß die beobachteten Abweichungen zwischen den AIMP-CASSCF und AE-HF-Rechnungen nicht durch Unzulänglichkeiten in den Modellpotentialen, sondern durch die unterschiedliche Behandlung der Valenzschale verursacht wurden. Für die kompletten Serien der ersten, zweiten und dritten Übergangsmetallreihe unterscheiden sich die ns - und $(n-1)d$ -Orbitalenergien um weniger als $0.004 E_H$ oder $0.01 eV$. Bei den radialen Erwartungswerten stellt man vergleichbare Qualität fest. Besonders bemerkenswert ist die gute Übereinstimmung der $1/r$ -Erwartungswerte, da sie durch Beiträge aus der inneren Region dominiert werden.

Kapitel 8

Molekülrechnungen

Molekulare Testrechnungen wurden an den Monoxiden der Gruppen 5 und 10 mit dem Programmpaket MOLCAS-4 [85] durchgeführt. Die Sauerstoffbasis umfaßt (10s5p2d) primitive Funktionen, die nach dem Raffenetti-Schema zu [4s3p2d] kontrahiert werden.[86, 87] Die bisher beschriebenen Basissätze der Übergangsmetalle wurden mit jeweils einer p-Polarisationsfunktion [88] und einer f-Polarisationsfunktion erweitert. Die f-Polarisationsfunktion für die Basissätze der ersten und zweiten Übergangsmetallreihe bestehen aus einer Kontraktion von drei GTF.[89] Für die Elemente der dritten Übergangsmetallreihe diente jeweils die diffuseste primitive Funktion als Polarisationsfunktion. Die entsprechenden AIMP-Basissätze wurden mit einer Kontraktion von fünf primitiven f Funktionen [84] erweitert. Um eine flexiblere Darstellung der Valenzschalen der Übergangsmetalle zu erreichen, wurden einige der äußersten Exponenten jeder Raffenettkontraktion als einzelne Primitive zum Basissatz hinzugenommen. Die sich so ergebenden Kontraktionsschemata kann man Tabelle 8.2 entnehmen.

8.1 Hartree-Fock-Rechnungen

8.1.1 Basissatzkalibrierungsrechnungen an NiO

Tabelle 8.1 enthält die Gleichgewichtsabstände und harmonischen Frequenzen von NiO, die aus AIMP-HF-Rechnungen mit verschiedenen Basissätzen erhalten wurden. Wenn der komplette Allelektronenbasissatz in der AIMP-Rechnung verwendet wird, d.h. eine [6s/4p/4d/1f]-Kontraktion des Fægri-Basissatzes, treten nur vernachlässigbare Abweichungen zum Allelektronenergebnis auf. Die Werte verschlechtern sich deutlich, wenn man die Kontraktionen, welche die Coreorbitale der Allelektronenbasis repräsentieren, vom Valenbasissatz entfernt, wie aus dem dritten Eintrag in Tabelle 8.1 (Fægri [3s/3p/4d/1f]) deutlich wird. In diesem Fall ist die Potentialkurve zu repulsiv bei kurzen Bindungsabständen und zu flach bei großen Bindungsabständen. Das gleiche gilt für die entsprechende

[911/511/6111/3]-Kontraktion des Valenzbasissatzes von Casarrubios. [84] Die Ursache dieses Problems ist die folgende: Da die Coulomb- und Austauschpotentiale und die Coreprojektionsoperatoren für unterschiedliche Kontraktionen eines gegebenen Satzes von Primitiven identisch sind, müssen die Fehler von ungenügenden Orthogonalitätseigenschaften des Valenzbasissatzes zum Core stammen. Der deutlichste Effekt tritt durch die Nichtorthogonalität zum 2p-Coreorbital zutage: da der 2p-Rücken des 3p-Orbitals von Ni durch die drei innersten GTF dargestellt wird, erhält man eine deutliche Verbesserung (5. Eintrag in Tabelle 8.1), indem lediglich das p-Kontraktionsschema bei unveränderter Anzahl der kontrahierten Funktionen von [511] nach [521] geändert wird. Die Dekontraktion der vierten primitiven Funktion berichtigt den größten Teil des verbleibenden Fehlers. Wenn noch zusätzlich der Expansionskoeffizient einer weiteren s-Funktion variieren darf, erhält man fast identische Resulte verglichen mit dem vollständig unkontrahierten Basissatz sowie der Allelektronenbasis. Zusammenfassend gilt, daß eine AIMP-Rechnung mit einem [4s/4p/4d/1f]-Valenzbasissatz für Ni exzellente Übereinstimmung mit den AE-Resultaten von NiO liefert. Wenn es aus Gründen der Effizienz erforderlich ist, kann ein kleinerer Basissatz mit dem Kontraktionsschema [3s/3p/4d/1f] verwendet werden. Mit diesem Basissatz, der von Casarrubios und Seijo [84] empfohlen wird, erhält man Resultate von guter Qualität.

Tabelle 8.1: Gleichgewichtsabstände R_e , harmonische Frequenzen ω_e und Dissoziationsenergien D_e von NiO: Basissatzabhängigkeitem der *medium-core*-AIMP-Hartree-Fock-Ergebnisse und Vergleich mit Allelektronenresultaten

	Kontrahierter Basissatz ¹	$R_e[\text{Å}]$	$\omega_e[\text{cm}^{-1}]$	$D_e[\text{eV}]$
AE	F[16,16,16,16,1,1/11,11,1,1/9,1,1,1/3]	1.672	779	-1.66 ²
AIMP	F[16,16,16,16,1,1/11,11,1,1/9,1,1,1/3]	1.669	782	-1.64
AIMP	F[16,1,1/11,1,1/9,1,1,1/3]	1.694	730	-1.84
AIMP	V[9,1,1/5,1,1/6,1,1,1/3]	1.696	722	-1.81
AIMP	V[9,1,1/5,2,1/6,1,1,1/3]	1.684	737	-1.75
AIMP	V[9,1,1/5,1,1,1/6,1,1,1/3]	1.678	759	-1.68
AIMP	V[9,1,1,1/5,1,1,1/6,1,1,1/3]	1.673	769	-1.65
AIMP	V[1,1,1,1,1,1,1,1/1,1,1,1,1/1,1,1,1,1,1/3]	1.672	776	-1.63

¹F bezeichnet die Ni-Basis von Fægri [80] und V die Ni-Valenzbasis von Casarrubios und Seijo [84].

²Der negative Wert bedeutet, daß der ${}^3\Sigma^-$ -Zustand von NiO relativ zur Dissoziation in die Produkte Ni(3F) und O(3P) auf Hartree-Fock-Niveau metastabil ist.

8.1.2 „Herkömmliche“ AIMP-Rechnungen

Im Rahmen der Cowan-Griffin-AIMP-Methode war es bisher üblich [40, 84, 90] für Übergangsmetalle *medium-core*-AIMP und intermediäre Basissätze zu verwenden, welche aus den primitiven Basisfunktionen des Valenzbasissatzes bestehen. Dieser Typ intermediärer Basissätze wird mit *val* bezeichnet. Demzufolge wurde diese Vorgehensweise zunächst auch in dieser Arbeit verfolgt und wird in obiger Überschrift als „herkömmlicher“ Ansatz bezeichnet.

Im folgenden wurden alle Rechnungen an den Monoxiden der ersten und zweiten Übergangsmetallreihe mit AIMP entsprechend den [Mg] bzw. [Zn]-Rümpfen mit einer [4s/4p/4d/1f]-Kontraktion der Valenzbasissätze durchgeführt. Für die AIMP entsprechend dem [Cd,4f]-Core der dritten Übergangsmetallreihe wurden [4s/4p/4d/2f]-Kontraktionen verwendet. Um den Vergleich zwischen den AIMP- und AE-Resultaten transparenter zu machen, wurden die ursprünglichen dekontrahierten Funktionen aus den Allelektronenbasissätzen entfernt und durch die dekontrahierten Funktionen ersetzt, die bereits in den AIMP-Valenzbasissätzen Verwendung finden.

In Tabelle 8.2 sind Gleichgewichtsabstände, harmonische Frequenzen und Dissoziationsenergien der Grund- oder niedrigliegenden Zustände von VO, NbO und TaO sowie NiO, PdO und PtO zusammengefaßt. Wenn nicht anders vermerkt, wurden alle Rechnungen auf HF-Niveau durchgeführt. Für die Monoxide der fünften Gruppe wurde der $^4\Sigma^-$ -Zustand mit der elektronischen Konfiguration $\sigma_{O2s}^2\sigma^2\pi^4\sigma'^1\delta^2$ ausgewählt, dem elektronischen Grundzustand von VO [91] und NbO [92] entsprechend. NiO hat einen $^3\Sigma^-$ -Grundzustand mit der Elektronenkonfiguration $\sigma_{O2s}^2\sigma^2\pi^4\delta^4\sigma'^2\pi'^2$. [91] Der entsprechende Zustand von PdO ist auf HF-Niveau nicht gebunden. In diesem Fall wurden die Testrechnungen für den $\sigma_{O2s}^2\sigma^2\pi^4\delta^4\sigma'^1\pi'^3$ ($^3\Pi$)-Zustand durchgeführt. Wegen Konvergenzproblemen der Eindeterminantendarstellung des $^3\Sigma^-$ -Zustandes von PtO wurden „kleine“ CASSCF-Rechnungen mit 6 aktiven Elektronen in den π und π' -Orbitalen gewählt. Dissoziationsenergien wurden in einem supermolekularem Ansatz berechnet, d.h. als Energiedifferenzen zwischen (1) den molekularen Energien am Gleichgewichtsabstand und (2) den Energien eines Zustandes mit hoher Spinquantenzahl bei einem internuklearen Abstand von $1000 a_0$. Der supermolekulare Ansatz war notwendig, um zu einer ausgewogenen Matrixdarstellung der impulsabhängigen Terme im no-pair DK-Hamiltonoperator (Gl. 2.1) zu gelangen. Wird die Einheitsmatrix in unterschiedlicher Weise für das Molekül und im Grenzfall separierter Atome aufgelöst, sind die erhaltenen absoluten Energien nicht mehr vergleichbar und führen zu völlig abwegigen Resultaten.

Bezüglich Bindungsabständen, harmonischen Frequenzen und Dissoziationsenergien wird hervorragende Übereinstimmung zwischen AE- und AIMP-Resultaten für die späten Übergangsmetallmonoxide¹ der 10. Gruppe erhalten. Die

¹Die im Periodensystem rechts stehenden Übergangsmetalle werden bisweilen auch als „späte Übergangsmetalle“ bezeichnet.[93]

Gleichgewichtsabstände werden im AIMP-Verfahren mit einer Abweichung von weniger als 0.01 \AA reproduziert und die harmonischen Frequenzen stimmen innerhalb weniger cm^{-1} mit den entsprechenden AE-Werten überein. Im besten Fall sind sie deckungsgleich, während sie schlechtestenfalls um 20 cm^{-1} voneinander abweichen. In den Dissoziationsenergien sind Abweichungen von höchstens 0.07 eV zu beobachten. Etwas größere Fehler können für die Monoxide der Übergangsmetalle der 5. Gruppe auftreten. Interessanterweise werden die $^4\Sigma^-$ -Zustände von VO und TaO, die im Grenzfall separierter Atome mit $V-^4F_g(4s^2d^3)$ und $O-^3P_g$ korrelieren, im Rahmen der AIMP-Behandlung etwas zu stark gebunden wiedergegeben. Dies wird durch etwas zu kurzen Gleichgewichtsabstände deutlich. Im Gegensatz dazu wird die Dissoziationsenergie des entsprechenden Zustands in NbO, welcher vom 3P_g -Zustand des Sauerstoffatoms und Nb in seinem Grundzustand $^6D_g(5s^1d^4)$ herrührt, etwas unterschätzt. Die verschiedenen Ursachen, welche für die beobachteten Abweichungen verantwortlich sein könnten, werden im folgenden Abschnitt untersucht.

Tabelle 8.2: Gleichgewichtsabstände R_e , harmonische Frequenzen ω_e und Dissoziationsenergien D_e von energetisch niedrigliegenden elektronischen Zuständen der Übergangsmetall(TM)-Monoxide der 5. und 10. Gruppe erhalten auf Allelektronen- bzw. *medium-core*-AIMP-Hartree-Fock-Niveau unter Verwendung von intermediären Basissätzen des Typs *val.*

Molekülzustand	Rechn.	Kontrahierter TM-Basissatz	R_e [Å]	ω [cm ⁻¹]	D_e [eV]
VO $^4\Sigma^-(\sigma\delta^2)$	AE	[16,16,16,16,1,1,1/11,11,1,1,1/9,1,1,1,1/3]	1.555	1178	1.53
	AIMP	[9,1,1,1/5,1,1,1,1/6,1,1,1,1/3]	1.542	1199	1.72
NbO $^4\Sigma^-(\sigma\delta^2)$	AE	[20,20,20,20,20,1,1,1/14,14,14,1,1,1/12,12,1,1,1/3]	1.658	1105	3.51
	AIMP	[11,1,1,1/7,1,1,1,1/7,1,1,1,1/3]	1.657	1080	3.46
TaO $^4\Sigma^-(\sigma\delta^2)$	AE	[22,22,22,22,22,2,1,1/18,18,18,18,1,1,1/14,14,14,1,1,1/9,1]	1.693	1070	4.21
	AIMP	[13,1,1,1/9,1,1,1,1/9,1,1,1,1/5,1]	1.683	1068	4.42
NiO $^3\Sigma^-(\sigma^2\delta^4\pi^2)$	AE	[16,16,16,16,1,1,1/11,11,1,1,1/9,1,1,1,1/3]	1.674	773	-1.72 ²
	AIMP	[9,1,1,1/5,1,1,1,1/6,1,1,1,1/3]	1.673	769	-1.65
PdO $^3\Pi(\sigma^1\pi^1)^3$	AE	[20,20,20,20,20,1,1,1/14,14,14,1,1,1/12,12,1,1,1/3]	1.981	549	0.75
	AIMP	[11,1,1,1/7,1,1,1,1/7,1,1,1,1/3]	1.980	549	0.80
PtO $^3\Sigma^-(\sigma^2\delta^4\pi^2)^4$	AE	[22,22,22,22,22,2,1,1/18,18,18,18,1,1,1/14,14,14,1,1,1/9,1]	1.808	686	0.89
	AIMP	[13,1,1,1/9,1,1,1,1/9,1,1,1,1/5,1]	1.799	706	0.92

¹Der negative Werte bedeutet, daß der $^3\Sigma^-$ -Zustand von NiO relativ zur Dissoziation in die Produkte Ni(3F) und O(3P) auf Hartree-Fock(HF)-Niveau metastabil ist.

²Der $\sigma^2\delta^4\pi^2 - ^3\Sigma^-$ -Zustand von PdO ist auf HF-Niveau nicht gebunden.

³Da die HF-Rechnungen nicht konvergierten, wurden CASSCF-Rechnungen mit 6 aktiven Elektronen in den π - und π' -Orbitalen durchgeführt.

8.1.3 Core-Valenz-Separation und Darstellungsbasisätze

Die offensichtlichste Schwäche der *medium-core*-AIMP könnte in der Nichtberücksichtigung der $(n - 1)s$ -Schale im entsprechenden Valenzraum liegen, die bekanntermaßen eine nicht zu vernachlässigende Rolle in Verbindungen früher Übergangsmetalle spielt. In AIMP mit [Mg]-, [Zn]- beziehungsweise [Cd,4f]-Rümpfen können diese Effekte nicht miteinbezogen werden. Weiterhin sollte die näherungsweise Vollständigkeit der Matrixdarstellungen des Austauschoperators (Gl. 2.11) und der relativistischen kinematischen Faktoren (Gl. 2.4 und 2.5) überprüft werden. Zu diesem Zweck wurden AIMP mit kleineren Cores ([Ne], [Ar,3d] bzw. [Kr,4d,4f]) und entsprechende Basisätze konstruiert. Für die Übergangsmetallmonoxide der ersten und zweiten Reihe erhält man damit zu [5s/4p/4d/1f] kontrahierte Valenzbasisätze und für die dritte Reihe [5s/4p/4d/2f]-Kontraktionen. Es kamen sowohl intermediäre Basisätze zum Einsatz, die aus allen primitiven Funktionen des Valenzbasisatzes bestehen (*val*), als auch intermediäre Basisätze, bei denen die *val*-Basisätze mit zusätzlichen Funktionen erweitert werden (*aug.val*). Nähere Einzelheiten hierzu entnimmt man Abschnitt 2.2.1.

In Tabelle 8.3 sind Gleichgewichtsabstände, Vibrationsfrequenzen und Dissoziationsenergien der Grund- oder tiefliegenden Zustände der Übergangsmetallmonoxide der 5. und 10. Gruppe zusammengefaßt. Wenn nicht explizit anders angeben, wurden alle Rechnungen auf Hartree-Fock-Niveau durchgeführt.

Unbeschadet dessen, welche Art von Core oder intermediären Basisatzes verwendet wurde, liegen Bindungsenergien und Vibrationsfrequenzen in sehr guter Übereinstimmung mit den AE-Resultaten. Was die Dissoziationsenergien betrifft, sind die Abweichungen in einem Bereich, der für alle Typen von effektiven Corepotentialen (ECP) als akzeptabel betrachtet werden kann. Trotzdem werden einige interessante Trends in den Änderungen der spektroskopischen Parameter durch den Einsatz verschiedener AIMP-Typen erkennbar. Durch die Wahl kleinerer Cores werden typischerweise die Gleichgewichtsabstände verlängert und Dissoziationsenergien verkleinert, während Vibrationsfrequenzen im wesentlichen unverändert bleiben. Wie erwartet sind diese Effekte in den Monoxiden der frühen Übergangselemente am deutlichsten ausgeprägt. Wie aus Tabelle 8.3 deutlich wird, verschwinden die kleinen Abweichungen in den Dissoziationsenergien im Vergleich zu den AE-Resultaten, wenn die Matrixdarstellung der Austausch- und der relativistischen Operatoren verbessert wird. Ausgezeichnete Übereinstimmung läßt sich feststellen, wenn die spektroskopischen Parameter auf AE-Niveau mit den „besten“ AIMP-Rechnungen verglichen werden, d.h. Rechnungen mit *small-core*-AIMP und intermediären Basisätzen *aug.val*.

Um die Qualitätsanforderungen an die intermediären Basisätze zu überprüfen, wurden drei Serien von Testrechnungen durchgeführt. In der ersten Serie wurden sowohl der relativistische als auch der Austauschoperator mit intermediären Basisätzen des Typs *val* dargestellt, in der zweiten wurden *aug.val*-no-pair

¹CASSCF-Rechnungen mit 6 aktiven Elektronen in den π - und π' -Orbitalen.

Tabelle 8.3: Hartree-Fock-Rechnungen (wenn nicht anders vermerkt) unter der Verwendung von verschiedenen intermediären Basissätzen (siehe Text).

Molekül	Zustand	Core	Darstellung		$R_e[\text{Å}]$	$\omega[\text{cm}^{-1}]$	$D_e[\text{eV}]$
			Austausch	DKH			
VO	$^4\Sigma^-$	AIMP [Mg]	<i>val</i>	<i>val</i>	1.542	1199	1.72
		AIMP [Mg]	<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	1.545	1187	1.63
		AIMP [Ne]	<i>val</i>	<i>val</i>	1.551	1191	1.59
		AIMP [Ne]	<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	1.552	1185	1.54
		AE —	—	<i>ae</i>	1.555	1178	1.53
NbO	$^4\Sigma^-$	AIMP [Zn]	<i>val</i>	<i>val</i>	1.657	1080	3.46
		AIMP [Zn]	<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	1.655	1099	3.59
		AIMP [Ar,3d]	<i>val</i>	<i>val</i>	1.665	1089	3.35
		AIMP [Ar,3d]	<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	1.661	1110	3.53
		AE —	—	<i>ae</i>	1.658	1105	3.51
TaO	$^4\Sigma^-$	AIMP [Cd,4f]	<i>val</i>	<i>val</i>	1.683	1068	4.42
		AIMP [Cd,4f]	<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	1.686	1061	4.33
		AIMP [Kr,4d,4f]	<i>val</i>	<i>val</i>	1.686	1074	4.36
		AIMP [Kr,4d,4f]	<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	1.689	1066	4.26
		AE —	—	<i>ae</i>	1.693	1070	4.21
NiO	$^3\Sigma^-$	AIMP [Mg]	<i>val</i>	<i>val</i>	1.673	769	-1.65
		AIMP [Mg]	<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	1.675	771	-1.68
		AIMP [Ne]	<i>val</i>	<i>val</i>	1.677	768	-1.66
		AIMP [Ne]	<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	1.678	769	-1.70
		AE —	—	<i>ae</i>	1.674	773	-1.72
PdO	$^3\Pi$	AIMP [Zn]	<i>val</i>	<i>val</i>	1.980	549	0.80
		AIMP [Zn]	<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	1.974	548	0.81
		AIMP [Ar,3d]	<i>val</i>	<i>val</i>	1.987	547	0.78
		AIMP [Ar,3d]	<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	1.977	548	0.79
		AE —	—	<i>ae</i>	1.981	549	0.75
PtO	$^3\Sigma^-$	AIMP [Cd,4f]	<i>val</i>	<i>val</i>	1.799	706	0.92
		AIMP [Cd,4f]	<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	1.807	695	0.87
		AIMP [Kr,4d,4f]	<i>val</i>	<i>val</i>	1.801	701	0.91
		AIMP [Kr,4d,4f]	<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	1.812	685	0.83
		AE —	—	<i>ae</i>	1.808	686	0.89

Basissätze und *val*-Austauschmodellpotentialbasissätze verwendet und schließlich wurden in der dritten Serie für beide Operatoren Darstellungsbasissätze des Typs *aug.val* verwendet. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden die verschiedenen Testserien am gleichen internuklearen Abstand des jeweiligen Moleküls durchgeführt, welcher nah zum Bindungsabstand gewählt wurde.

Die in 8.4 tabellierten Dissoziationsenergien sind aus diesem Grund lediglich als Näherungswerte zu verstehen. Die verbesserte Darstellung der relativistischen Operatoren läßt die Resultate im wesentlichen unverändert, d.h. die Basissätze des Typs *val* sind bezüglich dieser Operatoren bereits näherungsweise vollständig. Dieses Phänomen liegt darin begründet, daß die kinematisch relativistischen Korrekturfaktoren R und A (Gln. 2.4 und 2.5) hauptsächlich Regionen mit großem Impuls, sprich Ortsbereiche nah beim Kern, berühren. Die deutlichsten relativistischen Korrekturen ergeben sich damit für die Coreelektronen und wurden bereits in den relativistischen Modellpotentialen berücksichtigt.

Wenn desweiteren die Darstellung des Austauschmodellpotentials verfeinert wird, treten in einigen Fällen beträchtliche Änderungen in den Dissoziationsenergien auf. Ähnliches wurde bereits in nichtrelativistischen Testrechnungen an den Übergangsmetallmonoxiden der ersten Reihe festgestellt.⁵ Da in diesen Fällen die intermediären Basissätze lediglich der Darstellung des Austauschmodellpotentials dienen, kann man mit Gewißheit annehmen, daß die Abhängigkeiten der Austausch- und relativistischen Operatoren vom Darstellungsbasissatz nicht gekoppelt sind. Dies bedeutet, daß die Änderungen in den Dissoziationsenergien hauptsächlich von der verbesserten Darstellung des Austauschmodellpotentials herrühren. Aus diesem Grund läßt sich feststellen, daß die intermediären Basissätze des Typs *val* bezüglich der Darstellung des Austauschmodellpotentials gewisse Unzulänglichkeiten aufweisen. In Abschnitt 2.2 wurde bereits erwähnt, daß beide Typen — *val* und *val.aug* — die exakte Berechnung der Beiträge des Einzentren-Austauschoperators erlauben. Daraus folgt, daß die verbesserte Darstellung der Zweizentrenbeiträge zum Austauschmodellpotential in *aug.val*-Rechnungen für die beobachteten Änderungen in den Dissoziationsenergien verantwortlich ist. Ob *medium-core*- bzw. *small-core*-AIMP verwendet werden, hat wenig Einfluß auf die Ergebnisse (siehe Tabelle 8.3). Dies bedeutet, daß die Darstellung der Austauschwechselwirkung der Valenzschale mit dem Semi-Core $(n-1)s$ in diesem Zusammenhang unkritisch ist, vielmehr spielen hier innere Coreorbitale eine Rolle.

In Tabelle 8.5 sind Resultate verschiedener AE- und *medium-core*-AIMP-Rechnungen auf HF bzw. CASSCF-Niveau zur Untersuchung der Leistungsfähigkeit von f-Valenzbasissätzen für Übergangsmetalle der dritten Reihe zusammengefaßt. Diese Frage ist von beträchtlicher technischer Bedeutung, da die Berechnung von Integralen in denen Schalen der Drehimpulsquantenzahl $\ell \geq 3$ involviert sind,

¹CASSCF-Rechnungen mit 6 aktiven Elektronen in den Orbitalen π und π' .

⁵unveröffentlichte Resultate des Autors

Tabelle 8.4: Untersuchung der Vollständigkeit der intermediären Basissätze *val* und *aug.val* zur Darstellung des Austauschmodellpotentials und der relativistischen no-pair DK-Operatoren. Die Rechnungen an den Übergangsmetall(TM)-Monoxiden der 5. und 10. Gruppe wurden auf Hartree-Fock-Niveau unter der Verwendung von *small-core-AIMP* durchgeführt. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden die Rechnungen an demselben Abstand nahe des tatsächlichen Gleichgewichtsabstandes des jeweiligen Moleküls durchgeführt. Deswegen können hier nur genäherte Dissoziationsenergien *D* angegeben werden.

Molekül	Zustand	d-Bes.	Core	Darstellung		D[eV] / Δ D [eV]	TM
				Austausch	DKH		
VO	$^4\Sigma^-$	3.2	[Ne]	<i>val</i>	<i>val</i>	1.549	$^4F(d^3s^2)$
				<i>val</i>	<i>aug.val</i>	+0.002	
				<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	-0.046	
NbO	$^4\Sigma^-$	3.3	[Ar,3d]	<i>val</i>	<i>val</i>	3.330	$^6D(d^4s^1)$
				<i>val</i>	<i>aug.val</i>	-0.003	
				<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	+0.184	
TaO	$^4\Sigma^-$	3.2	[Kr,4d,4f]	<i>val</i>	<i>val</i>	4.362	$^4F(d^3s^2)$
				<i>val</i>	<i>aug.val</i>	+0.005	
				<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	-0.099	
NiO	$^3\Sigma^-$	8.2	[Ne]	<i>val</i>	<i>val</i>	-1.668	$^3F(d^8s^2)$
				<i>val</i>	<i>aug.val</i>	+0.004	
				<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	-0.040	
PdO	$^3\Pi$	9.1	[Ar,3d]	<i>val</i>	<i>val</i>	0.776	$^3D(d^9s^1)$
				<i>val</i>	<i>aug.val</i>	+0.005	
				<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	+0.008	
PtO ¹	$^3\Sigma^-$	8.7	[Kr,4d,4f]	<i>val</i>	<i>val</i>	0.905	$^3D(d^9s^1)$
				<i>val</i>	<i>aug.val</i>	-0.005	
				<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	-0.072	

Tabelle 8.5: Untersuchung der Leistungsfähigkeit verschiedener f-Valenzbasissätze (f-VBS) von Übergangsmetallen der dritten Reihe mit Rechnungen auf HF- (TaO) bzw. CASSCF-Niveau (PtO).

Molekül		Core	Darstellung		f-VBS	$R_e[\text{Å}]$	$\omega[\text{cm}^{-1}]$	$D_e[\text{eV}]$	
			Austausch	DKH					
TaO	$^4\Sigma^-$	AE	—	—	<i>ae</i>	[9,1]	1.693	1070	4.21
		AIMP	[Cd,4f]	<i>val</i>	<i>val</i>	[5,1]	1.683	1068	4.42
		AIMP	[Cd,4f]	<i>val</i>	<i>val</i>	[1,1]	1.672	1058	4.54
		AIMP	[Cd,4f]	<i>val</i>	<i>val</i>	[-,1]	1.686	1078	4.52
		AIMP	[Cd,4f]	<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	[5,1]	1.686	1061	4.33
		AIMP	[Cd,4f]	<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	[1,1]	1.682	1059	4.34
		AIMP	[Cd,4f]	<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	[-,1]	1.687	1057	4.26
PtO	$^3\Sigma^-$	AE	—	—	<i>ae</i>	[9,1]	1.808	686	0.89
		AIMP	[Cd,4f]	<i>val</i>	<i>val</i>	[5,1]	1.799	706	0.92
		AIMP	[Cd,4f]	<i>val</i>	<i>val</i>	[1,1]	1.799	714	0.97
		AIMP	[Cd,4f]	<i>val</i>	<i>val</i>	[-,1]	1.793	720	0.99
		AIMP	[Cd,4f]	<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	[5,1]	1.807	695	0.87
		AIMP	[Cd,4f]	<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	[1,1]	1.810	692	0.84
		AIMP	[Cd,4f]	<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	[-,1]	1.812	691	0.84

höchste Ansprüche an Rechenzeit und Plattenplatz stellen. Die ursprünglichen f-Valenzbasisfunktionen bestehen aus einer Kontraktion von 5 Primitiven sowie einer Polarisationsfunktion ([5,1]). Die Exponenten und Kontraktionskoeffizienten der kontrahierten Funktion wurden an das entsprechende 4f-Allelektronen-Atomorbital angepaßt. [84] In einem ersten Schritt werden die ersten 4 Primitiven mit den größten Exponenten von der kontrahierten Funktion entfernt, woraus sich ein [1,1]-Valenzbasissatz ergibt. Als zweites wird die noch verbleibende primitive Funktion ebenfalls entfernt, womit nur die einzelne f-Polarisationsfunktion im Valenzbasissatz verbleibt ([-,1]).

Man beachte, daß sich auch die Darstellung der Austausch- und relativistischen Operatoren ändert, falls *val*-Basissätze zur Darstellung benutzt werden. Im Gegensatz dazu erfolgt die intermediäre Darstellung in allen *aug.val*-Rechnungen unverändert durch 7 primitive f-Funktionen. Wie aus Tabelle 8.5 ersichtlich, sind die Änderungen der spektroskopischen Parameter gering, wenn die f-Valenzbasissätze verkleinert werden und im gleichen Zuge die Darstellungsbasis unverändert bleibt (*aug.val*). In diesen Fällen scheint es vollkommen auszureichend zu sein, wenn lediglich die f-Polarisationsfunktion im Valenzbasissatz verbleibt. Da intermediäre Basissätze lediglich in der Berechnung von Einelektronenintegralen Verwendung finden, ist der zusätzlich benötigte Speicher- und Plattenbedarf vernachlässigbar. Im Gegensatz dazu können erhebliche Einsparungen in diesen technischen Erfordernissen durch die Verkleinerung der Valenzbasissätze erzielt werden, da hier darüber hinaus die Zweielektronenintegrale berührt sind. Es sollte betont werden, daß obiges Vorgehen nicht empfohlen werden kann, wenn lediglich die Primitiven des verwendeten Valenzbasissatzes als intermediärer Basissatz Verwendung finden (*val*). In diesen Fällen führt die Verkleinerung der f-Valenzbasis zu einer weiteren Erhöhung der Dissoziationsenergien und vergrößert die Abweichungen zu den AE-Resultaten.

8.2 Korrelationsrechnungen und Vergleich mit anderen theoretischen und experimentellen Arbeiten

Wenn nicht vermerkt, wurden alle Rechnungen auf korreliertem Niveau mit der „modified coupled-pair functional“ (MCPF)-Methode durchgeführt. [94] In Multi-referenzfällen wurde das „averaged coupled-pair functional“ (ACPF)-Verfahren [95, 96] verwendet. Für beide Fälle wurden Einfach- und Zweifachanregungen aus den *ns*- und $(n-1)d$ -Orbitalen zugelassen, während in der $(n-1)p$ -Schale nur Einfach-Löcher entstehen durften.

Bisher wurde für VO, NbO und TaO stets die gleiche Valenzelektronenkonfiguration ($\sigma^1 \delta^2, {}^4\Sigma^-$) berücksichtigt. Für die leichteren Homologe VO and NbO korrespondiert diese Konfiguration zu ihrem Grundzustand [91, 92], während sie

Tabelle 8.6: MCPF-Rechnungen (wenn nicht anders vermerkt) unter der Verwendung von verschiedenen intermediären Basissätzen (siehe Text).

Molekül	Zustand	Core	Darstellung		$R_e[\text{Å}]$	$\omega[\text{cm}^{-1}]$	$D_e[\text{eV}]$
			Austausch	DKH			
VO	$^4\Sigma^-$	AIMP [Mg]	<i>val</i>	<i>val</i>	1.565	1025	6.38
		AIMP [Mg]	<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	1.568	1017	6.31
		AIMP [Ne]	<i>val</i>	<i>val</i>	1.585	1010	6.12
		AIMP [Ne]	<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	1.586	1008	6.09
		AE —	—	<i>ae</i>	1.588	1003	6.06
NbO	$^4\Sigma^-$	AIMP [Zn]	<i>val</i>	<i>val</i>	1.665	1012	7.31
		AIMP [Zn]	<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	1.662	1031	7.42
		AIMP [Ar,3d]	<i>val</i>	<i>val</i>	1.685	998	7.05
		AIMP [Ar,3d]	<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	1.680	1022	7.21
		AE —	—	<i>ae</i>	1.676	1022	7.23
TaO	$^4\Sigma^-$	AIMP [Cd,4f]	<i>val</i>	<i>val</i>	1.692	992	7.33
		AIMP [Cd,4f]	<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	1.695	984	7.25
		AIMP [Kr,4d,4f]	<i>val</i>	<i>val</i>	1.703	989	7.19
		AIMP [Kr,4d,4f]	<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	1.706	981	7.11
		AE —	—	<i>ae</i>	1.710	990	7.03
NiO	$^3\Sigma^-$	AIMP [Mg]	<i>val</i>	<i>val</i>	1.595	997	3.55
		AIMP [Mg]	<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	1.597	995	3.51
		AIMP [Ne]	<i>val</i>	<i>val</i>	1.601	995	3.48
		AIMP [Ne]	<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	1.601	993	3.45
		AE —	—	<i>ae</i>	1.599	1010	3.49
PdO	$^3\Pi$	AIMP [Zn]	<i>val</i>	<i>val</i>	1.842	519	2.90
		AIMP [Zn]	<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	1.829	559	2.89
		AIMP [Ar,3d]	<i>val</i>	<i>val</i>	1.856	461	2.85
		AIMP [Ar,3d]	<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	1.834	543	2.86
		AE —	—	<i>ae</i>	1.836	542	2.80
PtO	$^3\Sigma^{-1}$	AIMP [Cd,4f]	<i>val</i>	<i>val</i>	1.792	1027	2.88
		AIMP [Cd,4f]	<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	1.799	1020	2.78
		AIMP [Kr,4d,4f]	<i>val</i>	<i>val</i>	1.797	1024	2.82
		AIMP [Kr,4d,4f]	<i>aug.val</i>	<i>aug.val</i>	1.803	1014	2.73
		AE —	—	<i>ae</i>	1.790	1039	2.90

¹ACPF-Rechnungen ausgehend von Referenzräumen, die man erhält, wenn man 6 aktive Elektronen in die π - und π' -Orbitale verteilt.

in TaO zu einem niedrigliegenden angeregten Zustand führt.[71] Wegen des relativistischen Effektes des inerten Elektronenpaares bevorzugt das schwerere TaO eine $\sigma^2\delta^1$ -Konfiguration, die zu einem ${}^2\Delta$ -Grundzustand mit ihren Spin-Bahnaufgespaltenen Komponenten $\Omega = 3/2$ und $\Omega = 5/2$ führt, deren gemittelte spektroskopische Parameter in diesem Abschnitt mit den experimentellen Referenzwerten verglichen werden.

Die Situation für NiO, PdO und PtO stellt sich etwas anders dar. Diese drei zweiatomigen Oxide weisen einen ${}^3\Sigma^-$ -Zustand, bzw. von ihm herrührende Feinstrukturkomponenten, als Grundzustand auf. Deswegen wird mit den experimentellen Werten bezüglich dieses Zustandes der Konfiguration $\sigma^2\pi^2$ verglichen.

Wenn Korrelationseffekte einbezogen werden, ändern sich die spektroskopischen Parameter deutlich gegenüber dem HF-Rechnenniveau. Sie sind in 8.6 tabelliert. Es ist nicht überraschend, daß die deutlichsten Effekte in den Dissoziationsenergien auftreten, welche auf HF-Niveau völlig unrealistisch wiedergegeben werden. Auf korreliertem Niveau weisen die Übergangsmetallmonoxide der 5. Gruppe Dissoziationsenergien von ca. 6 – 7 eV auf, während für die 10. Gruppe in etwa halb so große Dissoziationsenergien beobachtet werden.

Wenn man die Resultate der AIMP- mit denen der AE-Rechnungen vergleicht, wird ersichtlich, daß die Effekte durch die Einbeziehung der $(n-1)$ s-Schale etwas deutlicher als auf HF-Niveau ausgeprägt sind. Die Bindungsabstände der Monoxide der 5. Gruppe verlängern sich um ca. 0.01 – 0.02 Å, wenn *small-core*- statt *medium-core*-AIMP verwendet werden. Was die Erweiterung der intermediären Basissätze betrifft werden die gleichen Trends — sowohl in der Richtung als auch im Betrag — wie in den HF-Rechnungen beobachtet. Wiederum sind die *small-core*-AIMP-Resultate unter Verwendung von *aug.val*-Darstellungsbasissätzen in hervorragender Übereinstimmung mit dem Experiment. Die größten Abweichungen treten für PtO auf — mit 0.013 Å im Bindungsabstand, 25 cm^{-1} in der harmonischen Frequenz und 0.17 eV in der Dissoziationsenergie, was dennoch als sehr gute Übereinstimmung bezeichnet werden kann.

In Tabelle 8.7 werden die Resultate auf korreliertem Niveau dieser Arbeit mit anderen theoretischen und experimentellen Untersuchungen verglichen. Für alle Übergangsmetallmonoxide der 5. Gruppe wird sehr gute bis hervorragende Übereinstimmung mit experimentellen Resultaten gefunden. Die berechneten Dissoziationsenergien geben 91 – 95 % der experimentell bestimmten Beträge wieder, die Vibrationsfrequenzen und die Gleichgewichtsabstände werden mit einem Fehler von höchstens 23 cm^{-1} bzw. 0.015 Å reproduziert. Die verbleibenden Fehler sind sicherlich zum Teil Unzulänglichkeiten in der Sauerstoff-Basis zuzuschreiben, die aus [4s3p2d] generalisiert kontrahierten Gaußschen Funktionen besteht. Da Sauerstoff in den Oxiden negativ geladen ist, wird zur genauen Wiedergabe der Elektronenaffinität mindestens eine f-Polarisationsfunktion benötigt.[97] Dennoch werden im Vergleich zu den theoretischen Arbeiten von Bauschlicher und Langhoff [98, 99] sowie Dolg *et al.* [100, 71] in der vorliegenden Arbeit Resultate vergleichbarer oder besserer Qualität erzielt.

Etwas größere Abweichungen dieser Arbeit zu experimentellen Resultaten wird für die Monoxide der 10. Gruppe beobachtet. Dies ist nicht verwunderlich, da große Polarisationsbasissätze benötigt werden, um der differentiellen elektronischen Korrelation in den späten Übergangsmetallen Rechnung zu tragen.[101, 102] Für NiO wird der Gleichgewichtsabstand um 0.03 Å unterschätzt, die Vibrationsenergie um ca. 160 cm^{-1} überschätzt und es werden 88 % der experimentellen Dissoziationsenergie erhalten. Dolg *et al.* [100] finden eine vergleichbare Abweichung im Gleichgewichtsabstand, perfekte Übereinstimmung der Vibrationsenergie, aber nur 60 % der experimentellen Dissoziationsenergie. Bauschlicher *et al.* [103] führten Konfigurationswechselwirkungsrechnungen ausgehend von lediglich einer sowie von mehreren Referenzen durch, wobei in letzterem Fall der Gleichgewichtsabstand um 0.04 Å überschätzt und die Frequenz um 140 cm^{-1} unterschätzt wird, während die Resultate der Rechnungen unter Verwendung lediglich einer Referenz beträchtlich vom Experiment abweichen. Dies deutet darauf hin, daß sowohl große Basissätze als auch Multikonfigurationsmethoden für die Behandlung von Verbindungen mit späten Übergangsmetallen nötig zu sein scheinen. Die Resultate für PdO dieser Arbeit weichen erheblich von entsprechenden Ergebnissen der Arbeit von Bauschlicher *et al.* [103] ab. In der vorliegenden Arbeit wird die experimentelle Vibrationsfrequenz um 170 cm^{-1} unterschätzt, während der beste Wert in [103] das Experiment um 340 cm^{-1} verfehlt. Soweit bekannt haben die Experimentatoren den Gleichgewichtsabstand von PdO bisher nicht bestimmt, im Gegensatz zur Dissoziationsenergie, von der hier 77 % erhalten werden.

Lange Zeit wurde der Grundzustand von PtO wegen besonders stark ausgeprägten Spin-Bahn-Effekten fälschlicherweise als $^1\Sigma^+$ -Zustand identifiziert. [104, 108, 109] 1983 folgerten Sassenberg *et al.* [107] aus ihren Experimenten, daß die

¹Spinfreie relativistische no-pair DK-*small-core*-AIMP-Rechnung mit intermediären Basissätzen des Typs *aug.val.*

²Spinfreie relativistische no-pair DK-Allelektronenrechnungen.

³Massen-Geschwindigkeits- und Darwin-Beiträge wurden in erster Ordnung Störungstheorie berücksichtigt.

⁴Hier ist eine Dissoziationsenergie D_0 angegeben.

⁵Energiejustierte Pseudopotentiale, SEFIT-Ergebnisse für R_e und MEFIT-Resultate für D_e .

⁶CI-Rechnungen unter Berücksichtigung von Einfach- und Zweifachanregungen inklusive Davidson-Korrektur.

⁷Hier wird ein Gleichgewichtsabstand R_0 angegeben.

⁸Es handelt sich um eine Vibrationskonstante ω_0 .

⁹Relativistische effektive Corepotential-Methode.

¹⁰Quasirelativistische energiejustierte Pseudopotentialmethode.

¹¹MRCI-Rechnungen unter Berücksichtigung von Einfach- und Zweifachanregungen inklusive Davidson-Korrektur.

¹²Dissoziation in den angeregten s^1d^9 -Zustand von Pd.

¹³MRCI-Rechnungen unter Berücksichtigung von Einfach- und Zweifachanregungen.

¹⁴Gewichtet gemittelte Vibrationskonstanten der Spin-Bahn-aufgespaltenen Komponenten $w_e(\Omega = 0^+) = 851\text{ cm}^{-1}$ und $w_e(\Omega = 1) = 832\text{ cm}^{-1}$.

Tabelle 8.7: Spektroskopische Konstanten von Übergangsmetallmonoxiden

Molekül	4Σ ⁻	Methode	Niveau	Ref.	R_e [Å]	ω_e [cm ⁻¹]	D_e [eV]
VO	4Σ ⁻	NP-AIMP ¹	MCPF	hier	1.586	1008	6.09
		NP-AE ²	MCPF	hier	1.588	1003	6.06
		AE+R ³	CPF	[98]	1.604	969	5.68 ⁴
		PP ⁵ , non-rel.	CI(SD)+Q ⁶	[100]	1.578	890	5.32
		Experiment		[104]	1.589	1011	6.41 ⁴
		Experiment		[105]	—	1011	6.44±0.20
		Experiment		[91]	1.592 ⁷	1002 ⁸	—
NbO	4Σ ⁻	NP-AIMP ¹	MCPF	hier	1.680	1022	7.21
		NP-AE ²	MCPF	hier	1.676	1022	7.23
		RECP ⁹	MCPF	[99]	1.697	977	6.83
		QRPP ¹⁰	ACPF	[71]	1.675	1033	6.91
		Experiment		[105]	—	989	7.93±0.26
		Experiment		[104]	1.691	989	7.8 ⁴
TaO	4Σ ⁻	NP-AIMP ¹	MCPF	hier	1.706	981	7.11
		NP-AE ²	MCPF	hier	1.710	990	7.03
		QRPP ¹⁰	ACPF	[71]	1.701	1004	6.91
	2Δ	NP-AIMP ¹	MCPF	hier	1.689	1026	7.53
		QRPP ¹⁰	ACPF	[71]	1.691	1023	7.67
		Experiment		[104]	1.686	1030	8.2 ⁴
		Experiment		[105]	—	1030	8.24±0.13
		Experiment		[105]	—	1030	8.24±0.13
NiO	3Σ ⁻	NP-AIMP ¹	MCPF	hier	1.601	993	3.45
		NP-AE ²	MCPF	hier	1.599	1010	3.49
		PP ⁵ , non-rel.	CI(SD)+Q ⁶	[100]	1.591	848	2.33
	3Σ ⁻	AE, non-rel.	CI(SD)+Q ⁶	[103]	1.50	510	—
		AE, non-rel.	MRCI(SD)+Q ¹¹	[103]	1.67	690	—
		Experiment		[91]	1.631 ⁷	828 ⁸	—
		Experiment		[106]	1.627	839	3.81
		Experiment		[105]	—	838	3.91±0.18
		Experiment		[104]	—	—	3.87 ⁴
PdO	3Π	NP-AIMP ¹	MCPF	hier	1.834	543	2.86 ¹²
		NP-AE ²	MCPF	hier	1.836	542	2.80 ¹²
		AE, non-rel.	CI(SD)+Q ⁶	[103]	1.95	480	—
	3Σ ⁻	NP-AIMP ¹	MCPF	hier	1.808	636	2.15
		AE, non-rel.	CI(SD)+Q ⁶	[103]	1.70	380	—
		AE, non-rel.	MRCI(SD) ¹³	[103]	1.95	470	—
		Experiment		[104]	—	—	2.87 ⁴
		Experiment		[105]	—	810	—
PtO	3Σ ⁻	NP-AIMP ¹	ACPF	hier	1.803	1014	2.73
		NP-AE ²	ACPF	hier	1.790	1039	2.90
		Experiment		[107]	—	838 ¹⁴	—

niedrigsten Zustände der Symmetrie 0^+ und 1 zusammen einem $^3\Sigma^-$ -Zustand entsprechen. Sie bestimmten die Vibrationsfrequenzen der 0^+ und 1-Zustände zu 851 bzw. 832 cm^{-1} . Das gewichtete Mittel dieser Werte ergibt eine erste Näherung der Frequenz des $^3\Sigma^-$ -Zustandes mit 838 cm^{-1} im Vergleich zu den Werten 1014 cm^{-1} (AIMP) bzw. 1039 cm^{-1} (AE) der vorliegenden Arbeit. Obwohl wenig über die elektronisch angeregten Zustände von PtO bekannt ist, kann aus den Spektren der leichteren Homologe NiO und PdO gefolgert werden, daß auch in PtO ein energetisch niedrigliegender $^3\Pi$ -Zustand existieren sollte, der mit dem Grundzustand durch Spin-Bahn-Kopplung wechselwirken kann.

Wie bereits oben erwähnt, legen zudem die Resultate der Rechnungen an den Monoxiden der 10. Übergangsmetallgruppe die Vermutung nah, daß in diesen Fällen Multireferenzmethoden verwendet werden sollten.

Teil IV

Anwendungen

Kapitel 9

Spin-Bahn-CI-Extrapolation: TlH

9.1 Einführung

Die molekulare Bindung in Thalliumhydrid (TlH) wird stark durch relativistische Effekte beeinflusst, sowohl kinematischer als auch magnetischer Natur. Als zweiatomiges Molekül ist es aufwendigen und damit kostenintensiven relativistischen Methoden zugänglich und war schon immer ein beliebtes Anwendungsbeispiel zum Test der Leistungsfähigkeit verschiedenster Rechenmethoden zur Einbeziehung relativistischer Effekte in Molekülrechnungen [110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121].

In der vorliegenden Arbeit werden relativistische Effekte im Rahmen einer zweikomponentigen Näherung [26, 27, 29] berücksichtigt. Wenn man den Hamiltonoperator in einen spinfreien und einen spinabhängigen Teil aufspaltet, kann man Spin-Bahn-Kopplung am einfachsten in quasi-entarteter Störungstheorie in einer Basis von spinfreien CI-Wellenfunktionen betrachten. Mit diesem Ansatz wurden exzellente Resultate für Spin-Bahn-Aufspaltungen von Übergangsmetallverbindungen erzielt, wie z.B. für PtH [66] und LiHg [122].

Wird die eben genannte Methode auf den Thalliumatomgrundzustand angewendet, stellt sich heraus, daß die Spin-Bahn-Kopplung deutlich unterschätzt wird. Die berechneten Spin-Bahn-Aufspaltungen des Grundzustandes von Tl sind 0.21 eV kleiner als der experimentelle Wert. In [123] wurde perfekte Übereinstimmung mit dem Experiment in einer Spin-Bahn-CI-Behandlung erreicht, vorausgesetzt daß ausgedehnte CI-Rechnungen unter Einbezug von 5p-Orbitalen sowie Dreifachanregungen aus der Grundzustandskonfiguration durchgeführt wurden. Auf diese Weise erhält eine Wellenfunktion, die in *ls*-gekoppelten Atomorbitalen dargestellt wird, die notwendige Flexibilität, um die stark unterschiedliche räumliche Ausdehnung der *jj*-gekoppelten Tl-Atomorbitale $6p_{1/2}$ und $6p_{3/2}$ zu simulieren.

Bei der Anwendung der Spin-Bahn-CI-Methode auf das elektronische Spektrum von Thalliumhydrid treten neue Probleme auf. Die Energieaufspaltungen

zwischen dem Grundzustand und den angeregten Zuständen werden beträchtlich überschätzt und führen zu einer unphysikalischen Doppelminimumstruktur für den ersten angeregten Zustand. Wie sich herausstellt, werden diese Unzulänglichkeiten durch eine ungleichmässige Behandlung dynamischer Korrelation verursacht, welche wiederum durch das Abschneiden des CI-Raumes im Rahmen der Konfigurationsselektion bedingt ist. Eine mögliche Lösung dieses Problemes ist es, die Eigenwerte der Spin-Bahn-CI-Säkulargleichung *a posteriori* durch einen geschätzten Wert für die vernachlässigten Korrelationsenergiebeiträge zu korrigieren. Für spinunabhängige Hamiltonoperatoren wurde eine solche Prozedur schon in den siebziger Jahren von Buenker und Peyerimhoff [44] vorgeschlagen. Hier wird ihre Extrapolationsmethode auf den spinabhängigen Fall verallgemeinert. Eine verwandte Methode ist der CIPSO-Ansatz, der von Teichteil *et al.* [124] vorgeschlagen wurde. In der CIPSO-Methode werden störungstheoretische Korrelationsbeiträge vernachlässigter Konfigurationen durch einen effektiven Hamiltonoperator im Diagonalisierungsschritt berücksichtigt. Sowohl die CIPSO als auch die hier vorgestellte Methode vereinen in vorteilhafter Weise den Einbezug von Spinpolarisationseffekten und wesentlichen Anteilen dynamischer Korrelationsenergie zu vernünftigen Kosten.

Ein ernster Test einer Methode, welche Elektronenkorrelation und Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt, wird durch das Studium angeregter elektronischer Zustände eines schweren Moleküls gegeben. Das elektronische Spektrum von TIH stellt für einen Theoretiker eine große Herausforderung dar, weil die angeregten elektronischen Zustände ein schwierig zu beschreibendes Spektrum erzeugen. Der momentane Stand des Wissens über eben dieses Spektrum wird im folgenden kurz zusammengefaßt.

Mit Ausnahme der Arbeit von Christiansen *et al.* [116] behandeln alle theoretischen Arbeiten lediglich den elektronischen Grundzustand von TIH. Das erste Experiment zum Spektrum von TIH wurde bereits 1937 von Grundström and Valberg [125] durchgeführt. Diese Autoren nahmen an, daß die gemessenen Linien von fünf verschiedenen elektronischen Zuständen herrühren. In einer zweiten Veröffentlichung änderte Grundström die Zuordnung so, daß zwei der elektronischen Zustände, die sich ursprünglich unterschieden, nun zu ein und demselben Term gehören sollten.[126] Später begründeten Neuhaus and Muld [127], warum alle bis dahin beobachteten Linien der Anregung aus dem TIH-Grundzustand $0^+(I)$ in lediglich einen angeregten Zustand, nämlich dem $0^+(II)$ -Zustand, entstammen sollten. Zusätzlich erklärten diese Autoren den Ursprung bestimmter Prädissoziationsphänomene im $0^+(II)$ -Zustand durch dessen Wechselwirkung mit einem repulsiven ($\Omega = 1$)-Zustand. Ginter und Battino [128] extrahierten eine Potentialkurve für den $0^+(II)$ -Zustand mit Hilfe der Rydberg-Klein-Rees(RKR)-Methode. Dessen ungewöhnliche Form wurde qualitativ durch die quantenchemischen Studien von Christiansen *et al.* [116] bestätigt. Während der experimentelle Befund zweier 0^+ -Zustände unzweifelhaft ist, ist der Ursprung von vier Banden bei Energien von ca. 24000 cm^{-1} weniger sicher. Larsson und Neuhaus [129, 130]

haben diese Banden den Übergängen aus dem $0^+(I)$ -Grundzustand in zwei verschiedene angeregte Zustände mit den Ω -Quantenzahlen 2 und 1(*II*) zugeordnet.

9.2 Methodische und rechentechnische Details

Die relativistischen Rechnungen wurden in der folgenden Weise durchgeführt: Zunächst wurden Molekülorbitale in einem *LS*-Kopplungsschema optimiert, d.h. unter Verwendung eines spinfreien (einkomponentigen) Hamiltonoperators. In einem zweiten Schritt wurden MRD-CI-Rechnungen für alle spektroskopisch interessanten Zustände durchgeführt, wobei weiterhin lediglich der spinunabhängige Teil des Hamiltonoperators verwendet wurde. Schliesslich wurde die Spin-Bahn-Kopplung, die wichtigste der spinabhängigen relativistischen Wechselwirkungen in TH, durch eine der folgenden Methoden berücksichtigt: (a) quasientartete Störungstheorie, (b) in einem Spin-Bahn-CI-Verfahren oder (c) in einer neu entwickelten Spin-Bahn-CI-Energie-Extrapolationsmethode. Für eine detaillierte Beschreibung des Extrapolationsverfahrens wird auf Kapitel 3.2.1 verwiesen.

Der verwendete spinfreie relativistische Hamiltonoperator ist ein Douglas-Kroll-transformierter no-pair Hamiltonoperator mit externen Feldprojektoren [26] in der Implementation von Heß [27]. In diesem Hamiltonoperator, bezeichnet durch H_+^{sf1} , werden die kinetische Energie und die potentielle Einelektronenenergie relativistisch modifiziert, während die Zweielektronenwechselwirkungen als rein Coulomb-artig angenommen werden. Zu näheren Details hierzu sei auf Abschnitt 2.1 verwiesen. Alle Elektronen werden explizit behandelt, d.h. es werden keinerlei effektive Corepotentiale verwendet. Das MOLECULE-Sweden Programmpaket [57] wird für die Berechnung der spinfreien Zweielektronenintegrale und die Optimierung der Molekülorbitale durch ein selbstkonsistentes „complete active space“(CAS)-Verfahren [131] verwendet. Die Berechnung der Konfigurationswechselwirkung wird mit der Multireferenz-Einfach-und-Zweifachanregungsmethode (MRD-CI) von Buenker und Peyerimhoff [44, 45, 46] durchgeführt, ein konfigurationsgetriebenes, selektierendes CI-Verfahren.

Es wurden Spin-Bahn-Integrale des kompletten Ein- und Zweielektronenanteiles des no-pair DK-Spin-Bahn-Operators H_+^{SO} [29, 42] berechnet, welchen man aus der Dirac-Coulomb-Breit-Gleichung unter Verwendung von Freiteilchenprojektoren erhält. Einzelheiten hierzu findet man in Abschnitt 3.1. Der große Vorteil dieses Operators ist, daß sein Spektrum negativer Energie im Gegensatz zum schon länger bekannten Breit-Pauli-Hamiltonoperator nach unten beschränkt ist. Dies ist essentiell, wenn man variationelle Verfahren anwenden will.

Potentialenergiekurven werden mit kubischen Splines aus den berechneten Datenpunkten interpoliert, aus denen direkt die Gleichgewichtsabstände und Rotationsparameter B_e gewonnen werden können. Aus Genauigkeitsgründen und zur besseren Vergleichbarkeit mit experimentellen Werten werden die spektroskopischen Parameter ω_e , $\omega_e x_e$, and $\omega_e y_e$ nicht aus den Ableitungen der interpo-

lierten Potentialkurve bestimmt. Stattdessen werden ω_e , $\omega_e x_e$, and $\omega_e y_e$ aus einem Polynomfit einer Dunham-Funktion

$$\frac{E_\nu}{h} = \omega_e(\nu + 1/2) - \omega_e x_e(\nu + 1/2)^2 + \omega_e y_e(\nu + 1/2)^3 + \dots \quad (9.1)$$

bestimmt, in der die Energien E_ν durch numerische Integration der Vibrations-Schrödinger-Gleichung mit einem Numerov-Cooley-Ansatz erhalten werden.

Für das Thalliumatom wurden von Fægri optimierte (20s16p11d8f) primitive Gaußsche Basisfunktionen [132] verwendet. Dieser Satz primitiver Funktionen wurde dem Schema aus [123] folgend zu [8s8p5d2f] Basisfunktionen kontrahiert. Für das Wasserstoffatom wurde ein Gaußscher Basissatz mit dem Kontraktionschema (7s4p1d)/[4s3p1d] benutzt, der schon in einer Publikation über PtH [66] verwendet wurde. Aus technischen Gründen wurde nicht die vollständige $C_{\infty v}$ -Symmetrie des TLH-Moleküls ausgenutzt, sondern lediglich eine kartesische Darstellung der C_{2v} -Punktgruppe verwendet, wobei die z-Achse als Symmetrieachse ausgezeichnet wurde.

Molekülorbitale werden bevorzugt für den Zustand optimiert, in dessen Symmetrie die CI-Rechnungen selber durchgeführt werden (solche Molekülorbitale nennt man auch „Parent“-Orbitale). Für den Fall hingegen, daß außerdigonale Matrixelemente von CI-Zuständen berechnet werden, z.B. Spin-Bahn-Matrixelemente, führt dies jedoch zum Problem nicht-orthogonaler Basissätze. Diese Schwierigkeit wird durch die Verwendung eines einheitlichen Satzes von Molekülorbitalen für die Berechnung aller CI-Zustände vermieden. Um eine ausgewogene Beschreibung aller zu behandelnden Zustände zu erreichen, wurde ein Molekülorbitalbasissatz aus drei verschiedenen Rechnungen zusammengesetzt: Die Orbitale mit a_1 und a_2 -Symmetrie wurden einer Rechnung für den niedrigsten $^1\Sigma^+$ -Zustand entnommen, welcher sich wie A_1 in C_{2v} transformiert, die Orbitale mit b_1 -Symmetrie einer Rechnung der x -Komponente des $^3\Pi$ -Zustandes und analog stammen die b_2 -Orbitale aus $^3\Pi_y$ -Rechnungen. In all diesen Fällen wurden vier Elektronen in einem aktiven Raum aus fünf Orbitalen ($3a_1$, $1b_1$, $1b_2$) verteilt.

Die energetisch niedrigsten Atomzustände, $\text{Tl}(^2P_u)$ und $\text{H}(^2S_g)$, koppeln zu Singulett- und Triplett-Zuständen von Σ^+ - und Π -Symmetrie. Da der $^3\Sigma^+$ -Zustand eine vermiedene Kreuzung bei kurzen Bindungsabständen durchläuft, wurden für diese Symmetrie zwei Wurzeln berechnet. Die Referenzräume umfassen 12 Konfigurationen für den $^1\Sigma^+$ -Zustand, jeweils 21 für $^1\Pi_x$ und $^1\Pi_y$, 15 für $^3\Pi_x$ und $^3\Pi_y$ und 21 Konfigurationen für die zwei Zustände mit $^3\Sigma^+$ -Symmetrie. In den MRD-CI-Rechnungen wurden 14 Elektronen, i.e. die vier Valenzelektronen sowie die $5d$ -Schale des Thalliumatoms korreliert. Ein Vergleich mit den Resultaten von CI-Testrechnungen an den $^1\Sigma^+$ - und $^3\Pi$ -Zuständen mit einem eingefrorenen $5d$ -Core, in denen lediglich die vier Valenzelektronen korreliert wurden, lassen auf erhebliche Core-Valenz-Polarisationseffekte schließen. Die Vierelektronen-CI-Rechnung ergibt für den $^1\Sigma^+$ -Zustand einen um 0.02 Å längeren Gleichgewichtsab-

stand als das entsprechende Vierzehnelektronenresultat. Die Dissoziationsenergie hingegen ändert sich nur geringfügig. Die Core-Valenzpolarisation ist im schwachgebundenen $^3\Pi$ -Zustand noch deutlicher ausgeprägt, der Gleichgewichtsabstand wird um nahezu 0.2 Å länger wiedergegeben, wenn ein größerer Core eingefroren wird.

9.3 Resultate und Diskussion

9.3.1 ΛS -Zustände

In Abbildung 9.1 werden die Potentialenergiekurven der ΛS -Zustände $^1\Sigma^+$, $^3\Pi$, $^1\Pi$ und $^3\Sigma^+$ dargestellt. Auf diesem methodischen Niveau sind zwei der Zustände, i.e. $^1\Sigma^+$ und $^3\Pi$, relativ zur Dissoziation in atomare Fragmente gebunden. Der $^1\Pi$ -Zustand ist rein repulsiv, was noch stärker für den Molekülzustand mit $^3\Sigma^+$ -Symmetrie bei großen Kernabständen gilt. Bei kleinen Abständen durchläuft die $^3\Sigma^+$ -Wellenfunktion eine vermiedene Kreuzung mit einem zweiten Zustand gleicher Symmetrie und bildet einen quasigebundenen Zustand. Im ersten Dissoziationslimit $^2P(\text{Tl}) + ^2S(\text{H})$, liegen die berechneten Energiedifferenzen der idealerweise entarteten elektronischen Zustände in einem Bereich von $\pm 300 \text{ cm}^{-1}$.

Elektronische Struktur

Obwohl ein jj -Kopplungsschema bei sehr großen Thallium-Wasserstoff-Abständen sicherlich lehrreicher wäre, ist die Analyse der ΛS -Multireferenz-CI-Wellenfunktionen eher geeignet um die elektronische Struktur im molekularen Fall zu verstehen. Aus diesem Grunde sind natürliche Orbitale (NO) aus den Dichtematrizen erster Ordnung der MRD-CI-Rechnungen mit den Symmetrien $^1,^3\Sigma^+$ und $^1,^3\Pi$ erzeugt und damit Mulliken-Populationsanalysen erstellt worden. Die Populationen der Valenz-NO von $^1\Sigma^+$, $^3\Pi$ und $^1\Pi$ werden in 9.2 abgebildet.

Im $^1\Sigma^+$ -Zustand bleiben für alle internuklearen Abstände zwei Valenz-NO mit σ -Symmetrie nahezu doppelt besetzt. Bei großen Bindungsabständen wird das erste durch das $6s(\text{Tl})$ -Atomorbital charakterisiert während das zweite ein bindendes Orbital aus gleichen Anteilen des $1s$ -Atomorbitals von Wasserstoff und des $6p_z$ von Thallium ist. Über einen weiten Bereich internuklearer Abstände deuten die Mullikenpopulationen (Abb. 9.2) und das Dipolmoment (Abb. 9.3) eine leicht ionische Bindung infolge eines partiellen Ladungstransfers von $6p_z(\text{Tl})$ nach H an. Bei Abständen $\leq 2.5 \text{ Å}$ wird im ersten σ -NO eine Bindungsüberlagerung von $6s(\text{Tl})$ und kleineren Beträgen von $1s(\text{H})$ beobachtet, die für kleiner werdende TlH-Abstände ansteigen. Die $6s$ -Population im zweiten NO vergrößert sich in ähnlichem Verlauf wie es sich im ersten verringert. Seine Phase ist antibindend relativ zum Wasserstoff, was gleichermassen als Polarisation des $6p_z$ -Orbitals weg vom Wasserstoffatom interpretiert werden kann. Die bindenden und antibindenden Wechselwirkungen von $6s(\text{Tl})$ heben sich im $^1\Sigma^+$ -Zustand im

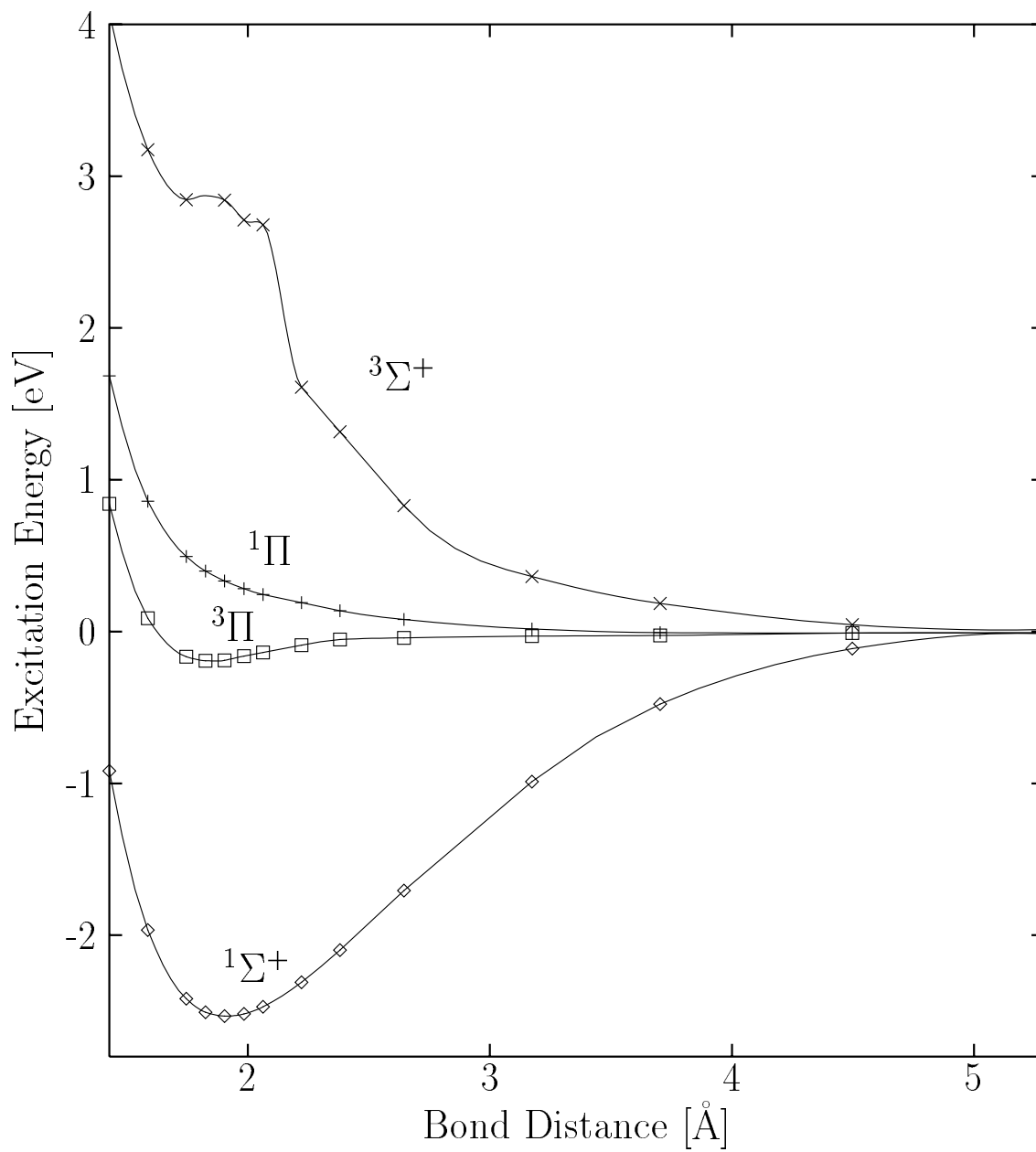
Abbildung 9.1: TH: ΛS -Zustände, extrapolierte Energien

Abbildung 9.2: Populationen der Valenzatomorbitale in folgenden elektronischen Zuständen von TlH: $^1\Sigma^+$ (oben), $^3\Pi$ (Mitte), $^1\Pi$ (unten)

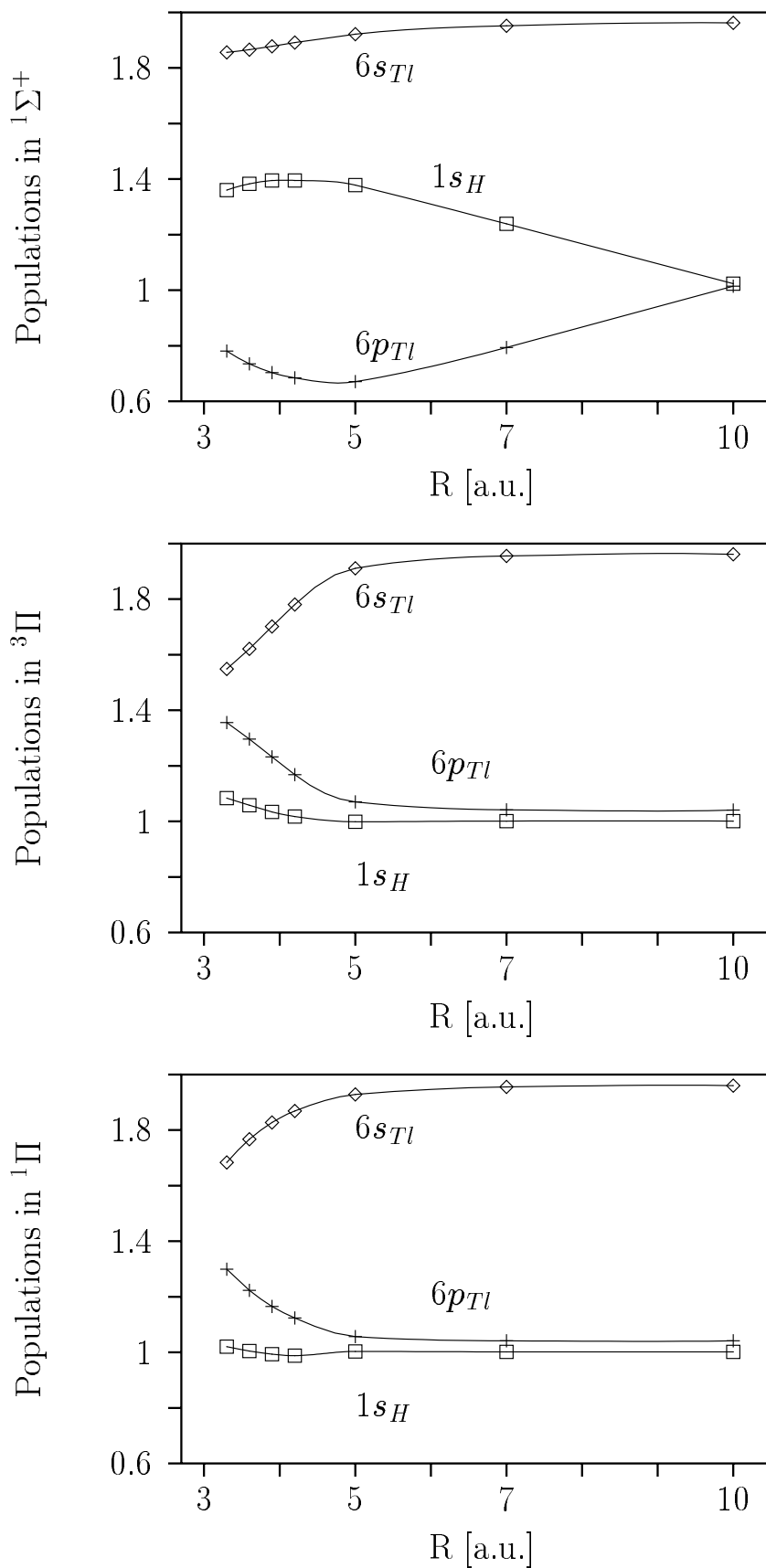
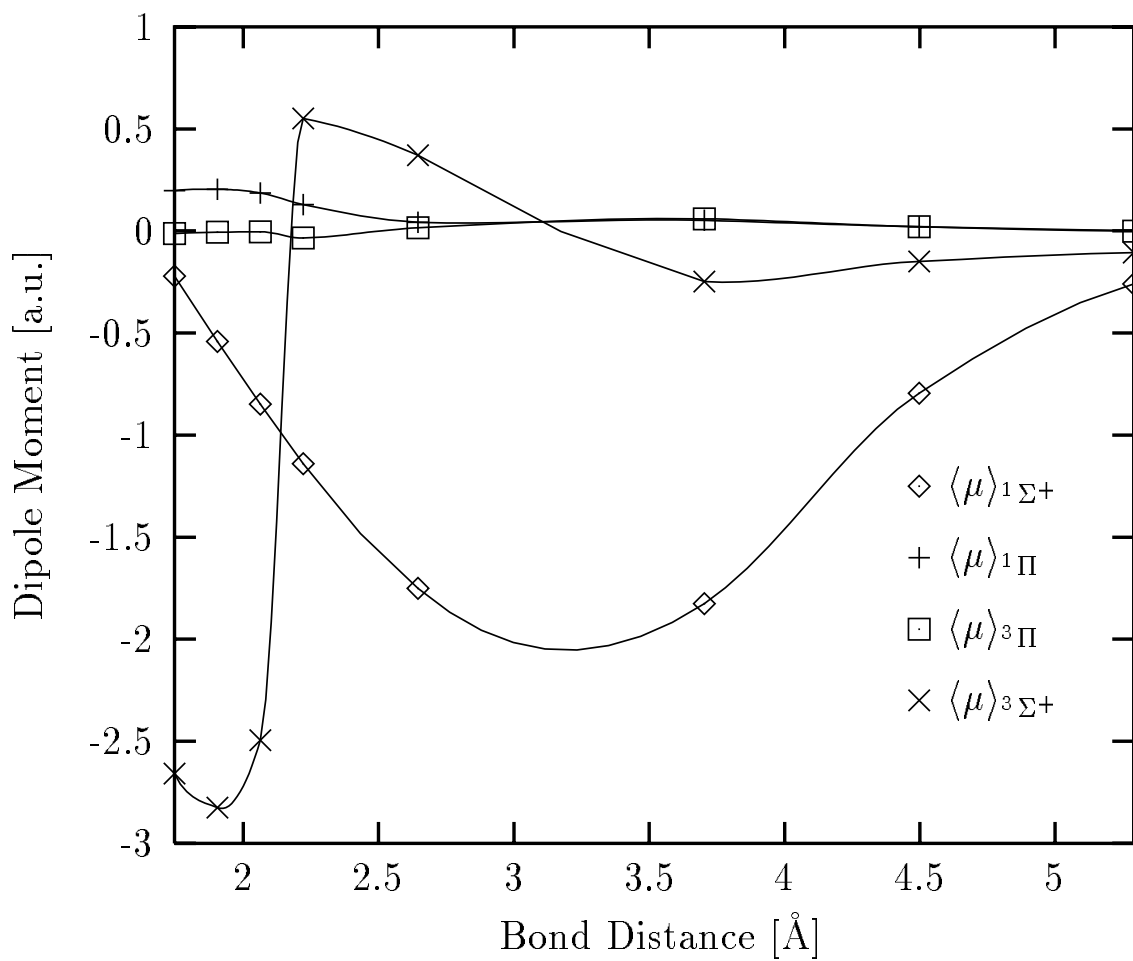


Abbildung 9.3: TLH: Dipolmomente aus MRD-CI-Wellenfunktionen $^1\Sigma^+$, $^3\Pi$ and $^1\Pi$ 

wesentlichen auf. Dieser Befund unterstützt das Bild eines inerten Paarcharakters des $6s$ -Orbitals von Thallium, was ein wohlbekannter — aber nicht immer angetroffener¹ — skalarer relativistischer Effekte schwerer Elemente ist.

In den Π -Zuständen bleibt ein Elektron immer im nichtbindenden π -NO, senkrecht zur Bindungsachse. Deswegen hat eine reine $6s^26p^1(\text{Tl})$ -Besetzung keine Möglichkeit eine bindende Wechselwirkung mit Wasserstoff einzugehen ohne das Ladung aus dem doppelt besetzten $6s$ -Orbital in ein anderes Orbital, sei es ein Orbital an Thallium selber oder ein Wasserstofforbital, übergeht. Das Ausmaß eine solchen Transfers wird sowohl von der Energie des angeregten Zustandes als auch von dem Energiegewinn durch die Bindung zum Wasserstoff abhängen. Sowohl im $^3\Pi$ als auch im $^1\Pi$ -Zustand von TlH kann ein Ladungstransfer vom $6s$ in das $6p_z$ -Orbital von Thallium beobachtet werden (siehe Abb. 9.2). Die größere $6p_z$ -Population und die daraus resultierende geringere bindende Wechselwirkung im $^3\Pi$ -Zustand kann man als Konsequenz der kleineren Anregungsenergie des $^4P(6s^16p^2)$ -Zustandes des Thalliumatoms im Vergleich zum $^2D(6s^16p^2)$ -Zustand interpretieren. Letzterer ist der niedrigste der atomaren Zustände von Tl mit einer einfach besetzten $6s$ -Schale, welcher zu einem molekularen $^1\Pi$ -Zustand korreliert.

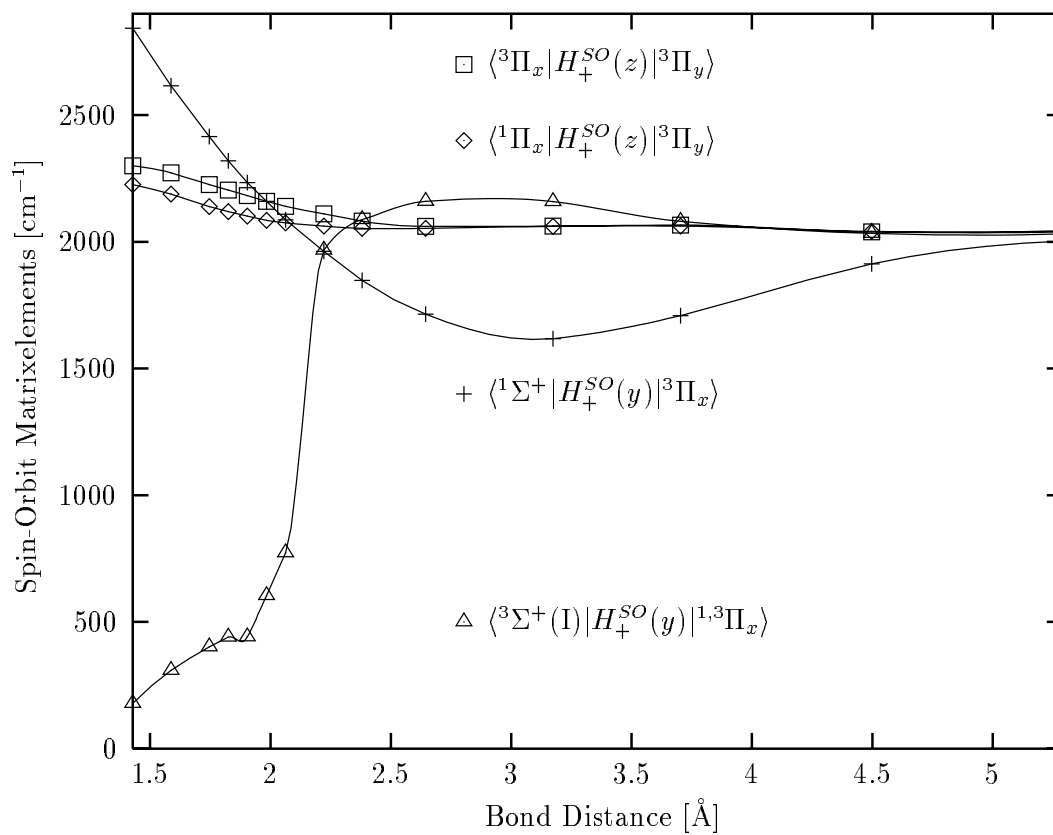
Eine sehr interessante Situation tritt beim $^3\Sigma^+$ auf, welcher eine vermiedene Kreuzung bei einem internuklearen Abstand von ca. 2 Å durchläuft. Rechts der Kreuzung, d.h. bei großen Abständen, findet man ein doppelt besetztes $6s(\text{Tl})$ -Orbital und zwei einfach besetzte σ -NO gebildet aus bindenden und antibindenden Linearkombinationen der $6p_z(\text{Tl})$ - und $1s(\text{H})$ -Orbitale. Insgesamt folgt daraus eine repulsive Wechselwirkung zwischen den Atomen. Bei kleineren Abständen, links der vermiedenen Kreuzung, hat ein kompletter Ladungstransfer vom $6p_z(\text{Tl})$ -Orbital in das $2s(\text{H})$ -Rydbergorbital stattgefunden. Die Änderung der Ladungsverteilung vom neutralen TlH hin zu ionischem Tl^+H^- -Charakter ist am eindrucksvollsten aus dem Verlauf des Dipolmomentes des $^3\Sigma^+$ -Zustandes ersichtlich (Abb. 9.3). Ebenso wird man diesen Effekt an den Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelementen zwischen den $^3\Sigma^+$ - und den Π -Zuständen erkennen können, was im folgenden Abschnitt diskutiert wird.

Spin-Bahn-Matrixelemente

Die Spin-Bahn-Matrixelemente (Abb. 9.4) wurden in einer Basis der kartesischen Komponenten der ΛS -gekoppelten MRD-CI-Wellenfunktionen berechnet. Sie werden beidseitig für die Spinkomponenten mit maximalem M_s berechnet und müssen zur Verwendung in der Störmatrix noch mit den entsprechenden $3j$ -Symbolen multipliziert werden. Es werden lediglich nichtredundante Matrixelemente angegeben, z.B. unterscheiden sich die Matrixelemente der Σ^+ -Zustände mit den $^1\Pi_x$ - und $^3\Pi_x$ -Komponenten lediglich um einen Phasenfaktor von denen mit $^1\Pi_y$ und $^3\Pi_y$.

¹In Elementen der dritten Übergangsmetallreihe, wie z.B. PtH und PtCH_2^+ , nimmt das $6s$ -Orbital stark an der Bindung teil.

Abbildung 9.4: TLH: Spin-Bahn-Matrixelemente zwischen MRD-CI-Wellenfunktionen



Die Abhängigkeit der Spin-Bahn-Matrixelemente vom internuklearen Abstand spiegelt — wie schon bei den elektrischen Dipolmomenten — deutlich die Änderung des Charakters der molekularen Wellenfunktionen wider. Im Grenzfall separierter Atome der ungekoppelten Zustände, ist die jeweilige kartesische Komponente des $6p$ -Orbitals von Thallium in jedem der Zustände einfach besetzt. Deren Wechselwirkungen bestimmen das Spin-Bahn-Kopplungsmatrixelement bei großen Thallium-Wasserstoff-Abständen. Wenn das Molekül gebildet wird, werden die Matrixelemente mit ${}^1\Sigma^+$, z.B. $\langle {}^1\Sigma^+ | H_+^{SO}(y) | {}^3\Pi_x \rangle$, kleiner und weisen bei einem Abstand um die 3.2 \AA ein Minimum auf, um dann allmählich zu beträchtlich größeren Werten als bei den separierten Atomen anzusteigen. Das absteigende Verhalten im mittleren Bereich kann in einem einfachen Orbitalbild verstanden werden. Das totale Matrixelement wird durch eine Einfachanregung zwischen $6p_z$ (${}^1\Sigma^+$) und $6p_x$ (${}^3\Pi_x$) dominiert. Während das $6p_x$ -Orbital in den Π -Zuständen einfach besetzt bleibt, wird Ladung aus $6p_z$ (${}^1\Sigma^+$) abgezogen. Da das $1s$ -Orbital des H-Atoms nicht zur Spin-Bahn-Wechselwirkung beiträgt, fällt das Matrixelement zunächst ab. Der umgekehrte Trend bei kurzen Abständen andererseits kann nicht auf einfache Weise durch Beiträge bestimmter Konfigurationen oder Orbitalbesetzungen erklärt werden. Die Stärkung der Spin-Bahn-Wechselwirkung bei kurzen Abständen wird bei vielen Hydriden beobachtet. Man kann diesen Effekt der steigenden effektiven Kernladung zuordnen, die von den Valenzelektronen „gesehen“ wird, und schließlich im Grenzfall vereinigter Atome gipfeln würde. In Einklang mit obiger Analyse sind die Matrixelemente zugehörig zur Mannigfaltigkeit der Π -Zustände, $\langle {}^3\Pi_x | H_+^{SO}(z) | {}^3\Pi_y \rangle$ und $\langle {}^1\Pi_x | H_+^{SO}(z) | {}^3\Pi_y \rangle$, nahezu unabhängig vom Abstand der Kerne, abgesehen von einem leichten Anstieg bei kurzen Abständen. Auffallend ist die deutliche Abnahme der Matrixelemente $\langle {}^3\Sigma^+ | H_+^{SO}(y) | {}^3\Pi_x \rangle$ und $\langle {}^3\Sigma^+ | H_+^{SO}(y) | {}^1\Pi_x \rangle$ bei Abständen kleiner als 2.2 \AA , welche durch die vermiedene Kreuzung des ${}^3\Sigma^+$ und dem begleitenden Ladungstransfer aus dem einfach besetzten $6p_z$ zu einem Wasserstofforbital erklärt werden kann.

9.3.2 Ω -Zustände

Unter Einbezug der Spin-Bahn-Kopplung bleiben die ΛS -Quantenzahlen nicht länger erhalten. Stattdessen kann man die Zustände gemäß der Quantenzahl Ω , welche die Projektion des totalen elektronischen Drehimpulses auf die internukleare Achse ist, charakterisieren. Wenn man zunächst den zweiten ${}^3\Sigma^+$ -Zustand ausser acht läßt, entstehen aus den bereits diskutierten ΛS -Zuständen acht Ω -Zustände, nämlich $0^+(I)$, $0^-(I)$, $0^+(II)$, $1(I)$, $2,1(II)$, $0^-(II)$ und $1(III)$. Insbesondere verursacht die Spin-Bahn-Kopplung im atomaren Grenzfall zwei energetisch separierte Zustände, die von der Abspaltung im Thalliumatom herrühren. Mit der Kenntnis, daß der ${}^2P_{1/2}$ -Zustand des Thalliumatoms niedriger in der Energie als ${}^2P_{3/2}$ liegt, kann man die Korrelation zwischen dem Grenzfall der Dissoziation und der molekularen Ω -Zustände allein aus gruppentheoretischen Betrachtungen folgern. Zu diesem Zweck müssen die Darstellungen der Rotati-

onsgruppe ${}^2P_{1/2} \otimes {}^2S_{1/2}$ und ${}^2P_{3/2} \otimes {}^2S_{1/2}$ bezüglich der geeigneten Punktgruppe für TIH, also $C_{\infty v}$, ausreduziert werden und mit den passenden Ω -Zuständen identifiziert werden. Es folgt, daß die Ω -Zustände $0^+(I), 0^-(I)$ und $1(I)$ der ersten und $0^+(II), 2, 1(II), 0^-(II)$ und $1(III)$ der zweiten Gruppe atomarer Zustände angehören.

Im folgenden werden die Resultate der störungs- und variationstheoretischen Rechnungen vorgestellt und diskutiert. Um den Vergleich der verschiedenen Methoden zu vereinfachen werden alle Energien relativ zum niedrigsten Dissoziationslimit ${}^2P_{1/2}(\text{TI}) + {}^2S_{1/2}(\text{H})$ angegeben, welches in allen Fällen auf Null gesetzt wurde.

Quasi-entartete Störungstheorie

In diesem Abschnitt wird die Zusammensetzung der Ω -Zustände als Linearkombinationen von ΛS -Termen analysiert und der Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung auf den Verlauf der Ω -Potentialkurven diskutiert. Dies ist nicht nur zum Verständnis der störungstheoretischen Resultate selber nützlich, sondern liefert auch einen vernünftigen Ausgangspunkt zum Verständnis der Ergebnisse der Spin-Bahn-CI-Methoden.

In Abb. 9.5 sind die Potentialkurven der auf störungstheoretischer Grundlage berechneten Ω -Zustände ersichtlich. In den Tabellen 9.1, 9.2 und 9.3 sind alle Linearkombination von ΛS -Zuständen für die Zustände mit $\Omega = 0^+, 0^-$ und 1 aufgelistet. Da $\Omega = 2$ ein ${}^3\Pi$ -Zustand mit den Drehimpulsprojektionen $M_L = 1$ and $M_S = 1$ ist, kann er mit keinem anderen der betrachteten Zustände koppeln.

Der Grundzustand $0^+(I)$ kann in der Nähe des Gleichgewichtabstandes im wesentlichen als ${}^1\Sigma^+$ charakterisiert werden, während bei größeren Kernabständen die ${}^3\Pi$ -Komponente an Wichtigkeit gewinnt und schließlich dominiert. Mit anderen Worten: die Spin-Bahn-Effekte werden im Bereich des Gleichgewichtabstandes nahezu unterdrückt, sind aber stark ausgeprägt bei großen Abständen, was insgesamt eine Schwächung der TIH-Bindung bewirkt. Der angeregte $0^+(II)$ -Zustand verhält sich genau umgekehrt. Da nur einer der 0^+ -Zustände mit dem niedrigsten Dissoziationskanal korrespondiert, durchläuft diese Komponente des ${}^3\Pi$ eine vermiedene Kreuzung mit ${}^1\Sigma^+$, was zu einem höheren gebundenen 0^+ -Zustand führt. Die vermiedene Kreuzung mit ${}^1\Sigma^+$ erklärt gleichfalls den ungewöhnlichen Verlauf dieser Potentialkurve im Bindungsbruchbereich.

Für kurze Abstände hat $0^-(I)$ hauptsächlich ${}^3\Pi$ -Charakter. Er weist ein flaches Minimum auf, vergleichbar mit dem reinen ΛS -Zustand. Die beträchtliche Beteiligung von ${}^3\Sigma^+$ bei größeren Abständen, wenngleich weiterhin dominiert durch die elektronische ${}^3\Pi$ -Struktur, bewirkt eine leicht repulsive Potentialkurve. Das Gegenteil trifft für $0^-(II)$ zu. Nicht unerwartet ist $0^-(II)$ rein repulsiv und dissoziiert in das obere Limit.

Da drei Zustände mit $\Omega = 1$ beteiligt sind, ist deren Kopplung etwas komplizierterer Natur. Für kleinere Kernabstände setzen sich die unteren $1(I)$ und

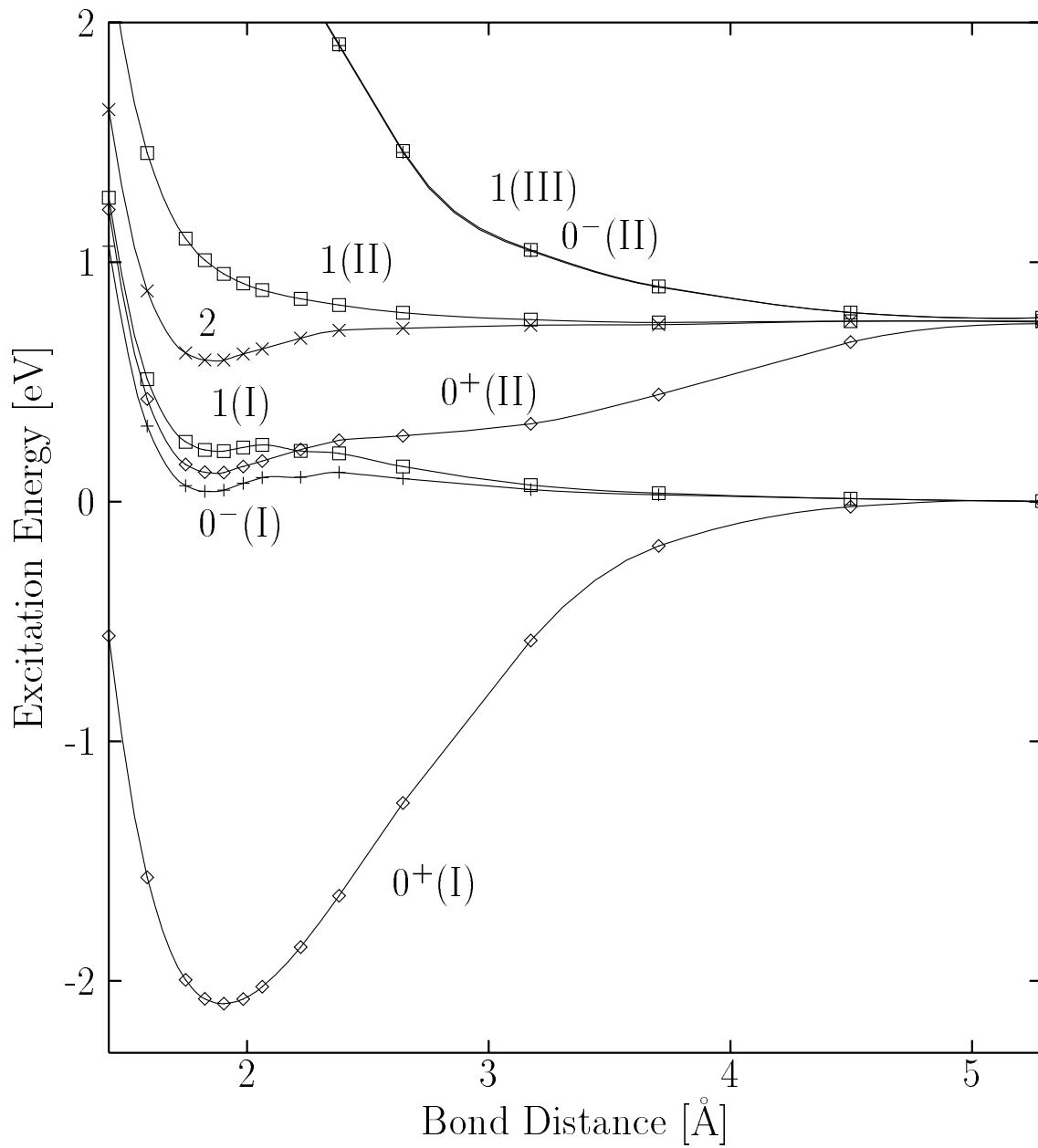
Abbildung 9.5: TIH: Ω -Zustände, quasientartete Störungstheorie

Tabelle 9.1: ΛS -Linearkombinationen der ($\Omega = 0^+$)-Zustände bei verschiedenen internuklearen Abständen.

$${}^3\Pi_{0^+} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ {}^3\Pi(M_L = 1, M_S = -1) - {}^3\Pi(M_L = -1, M_S = 1) \}$$

$R[a_0]$		${}^1\Sigma_{0^+}^+$	${}^3\Pi_{0^+}$
3.0	$0^+(I)$	0.97	-0.24
	$0^+(II)$	0.24	0.97
3.3	$0^+(I)$	0.98	-0.20
	$0^+(II)$	0.20	0.98
3.6	$0^+(I)$	0.98	-0.18
	$0^+(II)$	0.18	0.98
3.9	$0^+(I)$	0.99	-0.17
	$0^+(II)$	0.17	0.99
4.5	$0^+(I)$	0.98	-0.17
	$0^+(II)$	0.17	0.98
6.0	$0^+(I)$	0.94	-0.33
	$0^+(II)$	0.33	0.94
7.0	$0^+(I)$	0.81	-0.58
	$0^+(II)$	0.58	0.81
8.5	$0^+(I)$	0.63	-0.78
	$0^+(II)$	0.78	0.63
10.0	$0^+(I)$	$\sqrt{1/3}$	$-\sqrt{2/3}$
	$0^+(II)$	$\sqrt{2/3}$	$\sqrt{1/3}$

Tabelle 9.2: ΛS -Linearkombinationen der ($\Omega = 0^-$)-Zustände bei verschiedenen internuklearen Abständen.

$${}^3\Pi_{0^-} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ {}^3\Pi(M_L = 1, M_S = -1) + {}^3\Pi(M_L = -1, M_S = 1) \},$$

$${}^3\Sigma_{0^-}^+ = {}^3\Sigma^+(M_S = 0)$$

$R[a_0]$		${}^3\Sigma_{0^-}^+$	${}^3\Pi_{0^-}$
3.0	$0^-(I)$	0.02	-1.0
	$0^-(II)$	1.0	0.02
3.6	$0^-(I)$	0.02	-1.0
	$0^-(II)$	1.0	0.02
4.2	$0^-(I)$	0.17	-0.98
	$0^-(II)$	0.98	0.17
5.0	$0^-(I)$	0.29	-0.96
	$0^-(II)$	0.96	0.29
6.0	$0^-(I)$	0.41	-0.91
	$0^-(II)$	0.91	0.41
7.0	$0^-(I)$	0.48	-0.88
	$0^-(II)$	0.88	0.48
8.5	$0^-(I)$	0.55	-0.83
	$0^-(II)$	0.83	0.55
10.0	$0^-(I)$	$\sqrt{1/3}$	$-\sqrt{2/3}$
	$0^-(II)$	$\sqrt{2/3}$	$\sqrt{1/3}$

Tabelle 9.3: ΛS -Linearkombinationen der ($\Omega = 1$)-Zustände bei verschiedenen internuklearen Abständen.

$R[a_0]$		${}^3\Sigma_1^+$	${}^1\Pi_1$	${}^3\Pi_1$
3.0	1(I)	0.02	0.30	0.95
	1(II)	0.01	0.95	-0.30
	1(III)	1.0	-0.02	-0.01
3.6	1(I)	0.02	0.38	0.92
	1(II)	0.01	0.92	-0.38
	1(III)	1.0	-0.02	-0.02
3.9	1(I)	0.04	0.45	0.89
	1(II)	0.02	0.89	-0.45
	1(III)	1.0	-0.04	-0.03
4.2	1(I)	0.17	0.52	0.84
	1(II)	0.06	0.84	-0.54
	1(III)	0.98	-0.14	-0.11
4.5	1(I)	0.21	0.58	0.79
	1(II)	0.05	0.80	-0.60
	1(III)	0.97	-0.17	-0.14
5.0	1(I)	0.30	0.61	0.73
	1(II)	0.05	0.76	-0.65
	1(III)	0.95	-0.24	-0.20
6.0	1(I)	0.43	0.62	0.66
	1(II)	0.04	0.72	-0.70
	1(III)	0.90	-0.33	-0.28
7.0	1(I)	0.48	0.61	0.63
	1(II)	0.03	0.70	-0.71
	1(III)	0.87	-0.36	-0.32
8.5	1(I)	0.55	0.59	0.59
	1(II)	0.0	0.71	-0.70
	1(III)	0.84	-0.39	-0.39
10.0	1(I)	$\sqrt{1/3}$	$\sqrt{1/3}$	$\sqrt{1/3}$
	1(II)		$\sqrt{1/2}$	$-\sqrt{1/2}$
	1(III)	$\sqrt{2/3}$	$-\sqrt{1/6}$	$-\sqrt{1/6}$

1(*II*)-Zustände hauptsächlich aus $^1\Pi$ und $^3\Pi$ zusammen, wie auch in Tabelle 9.3 ersichtlich. 1(*III*) ist der einzige Zustand, der $^3\Sigma^+$ -Charakter aufweist. Für größer werdende Kernabstände steigt der $^3\Sigma^+$ -Beitrag zu 1(*I*), was die Dissoziation in den niedrigeren atomaren Produktzustand zur Folge hat. Die Eigenzustände 1(*II*) und 1(*III*) sind für separierte Atome entartet, ersterer weist eine ausgeglichen gewichtete Linearkombination von $^1\Pi$ und $^3\Pi$ auf, während letzterer durch $^3\Sigma^+$ -Charakter dominiert wird.

Bei Bindungsabständen von $10 a_0 (\approx 5.29 \text{ \AA})$ beträgt die gemittelte Energieseparation zwischen den Gruppen von Zuständen mit unterschiedlichem Dissoziationsverhalten ungefähr 6100 cm^{-1} . Die Abweichungen von der exakten Entartung innerhalb der atomaren Grenzfälle bei diesem Abstand sind klein (für den unteren Kanal $\pm 100 \text{ cm}^{-1}$ und für den oberen $\pm 200 \text{ cm}^{-1}$) aber nicht vernachlässigbar. Verglichen mit dem Experiment (7793 cm^{-1} [133]) ist der störungstheoretisch ermittelte Wert beträchtlich zu klein. Das ist nicht unerwartet, spiegelt es doch genau die Probleme wider, die bereits in der Bestimmung der Spin-Bahn-Aufspaltung des 2P -Zustandes des Thalliumatoms aufgetreten sind [123]. Wegen der nicht ausreichenden Reproduktion der Grundzustandsaufspaltung des Thalliumatoms und der nahen Verwandtschaft der elektronischen Strukturen des Atoms und der angeregten Molekülzustände wird geschlossen, daß die Spin-Bahn-Effekte des TIH-Spektrums im störungstheoretischem Ansatz unterschätzt werden.

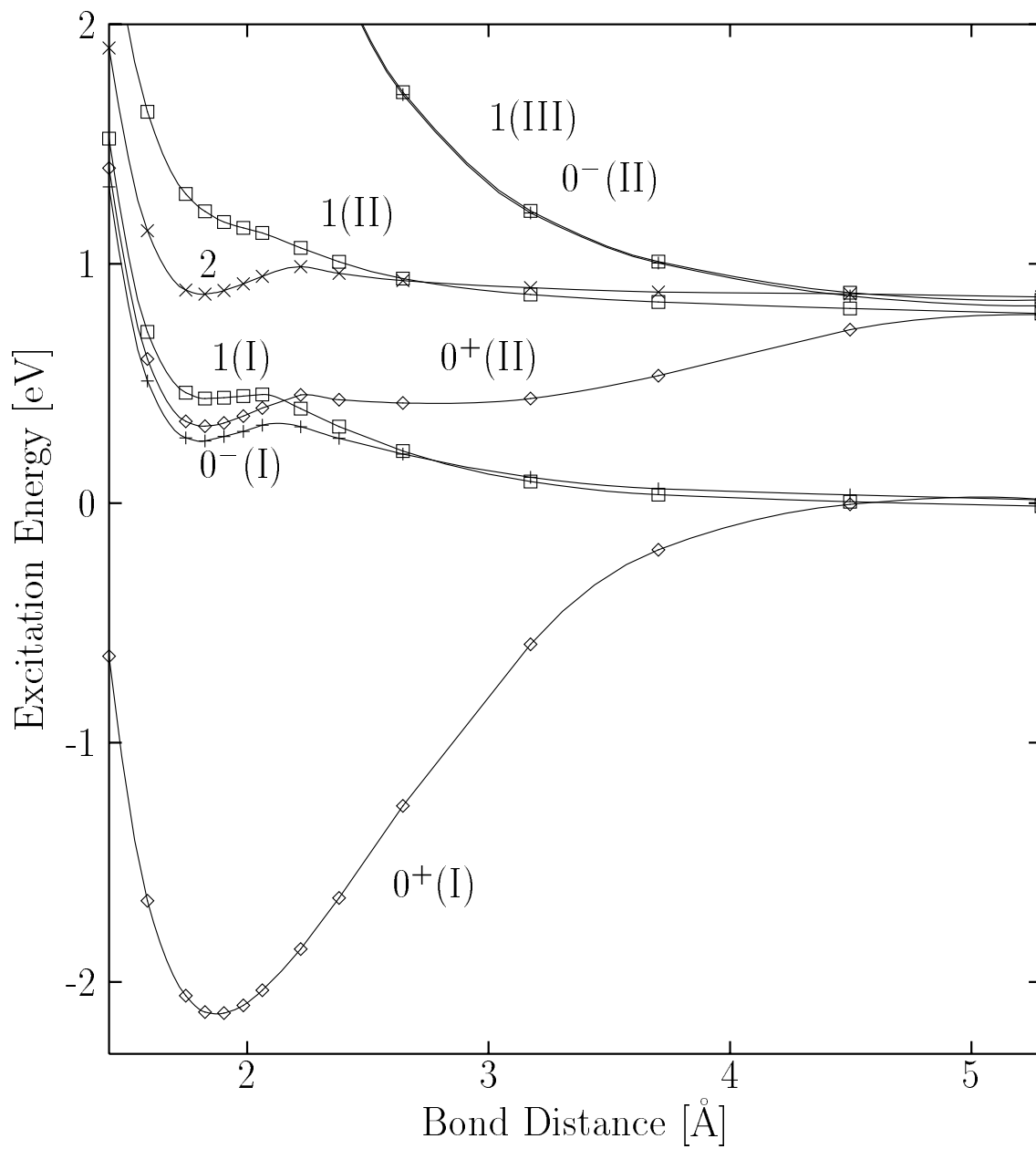
Spin-Bahn-CI

Abb. 9.6 stellt die auf Spin-Bahn-CI-Niveau — die Spin-Bahn-CI-Matrizen werden in einer Basis der selektierten CSF aller ΛS -Zustände aufgespannt — berechneten Ω -Potentialkurven dar. Verglichen mit den Resultaten des störungstheoretischen Ansatzes führt die Behandlung der Spin-Bahn-Kopplung auf CI-Niveau zu drei bedeutenderen Effekten.

Erstens wird die Energieseparation der Spin-Bahn-aufgespaltenen Dissoziationskanäle im Spin-Bahn-CI deutlich vergrößert. Das gleiche gilt für die Komponenten des $^3\Pi$ -Molekülzustandes bei kürzeren Abständen. Trotzdem ist die berechnete atomare Aufspaltung, gemittelt ungefähr 6600 cm^{-1} , verglichen mit dem Experiment immer noch zu klein. Die Referenzräume im molekularen Fall sind schon recht groß, auch durch die Verwendung eines universellen Satzes von Molekülorbitalen begründet. Die Ausdehnung der CI-Behandlung in ähnlicher Größenordnung wie beim isolierten Thalliumatom [123] wäre im vorliegenden Fall zu kostspielig. Deswegen verbleiben die genannten Fehler in der Bestimmung der Grundzustandsaufspaltung des Thalliumatoms.

Ein zweiter erwähnenswerter Effekt im Spin-Bahn-CI ist die beträchtliche Verkürzung des Grundzustandsgleichgewichtsabstandes (1.87 \AA) verglichen mit dem störungstheoretischem Resultat (1.90 \AA).

Drittens werden die Anregungsenergien der höheren elektronischen Zustände um ca. 0.25 eV relativ zum molekularen Grundzustand und zu den Dissoziati-

Abbildung 9.6: TLH: Ω -Zustände, Spin-Bahn-CI

onsprodukten vergrößert. Untersucht man beispielsweise die Zustände mit 0^+ -Symmetrie kann man feststellen, daß diese positive Verschiebung hauptsächlich durch die Selektion der ΛS -Konfigurationsräume bewirkt wird. Am Gleichgewichtsabstand zeigt der Grundzustand vorwiegend $^1\Sigma^+$ -Charakter während der angeregte Zustand hauptsächlich durch $^3\Pi$ bestimmt wird. Während die MRD-CI-Energie des $^1\Sigma^+$, berechnet mit einem Schwellwert von $T = 10^{-6}E_H$, fast die dieselbe Energie wie die zu $T = 0$ extrapolierte aufweist, ist für die $^3\Pi$ -Energien ein anderes Verhalten sichtbar. Da die Energiesummen $L_{3\Pi}(T = 10^{-6}E_H)$ im Mittel fünfmal größer als die entsprechenden $L_{1\Sigma^+}(T = 10^{-6}E_H)$ sind, ist ersichtlich, daß der Beitrag zur Korrelationsenergie im $^3\Pi$ -Zustand wesentlich größer ist. $^1\Pi$ und $^3\Sigma^+$ verhalten sich ähnlich zu $^3\Pi$. Die unausgewogene Beschreibung der Elektronenkorrelation der verschiedenen ΛS -Zustände verfälscht sogar den qualitativen Verlauf der $0^+(II)$ -Potentialkurve, da die Gewichte der ΛS -Komponenten deutlich vom Kernabstand abhängen. Zusätzlich zum globalen Minimum des $0^+(II)$ bei 1.83 Å tritt eine zweite Potentialmulde bei einem Bindungsabstand von ungefähr 2.6 Å auf.

Spin-Bahn-CI-Extrapolation

Abb. 9.7 zeigt die Potentialkurven, die durch die Spin-Bahn-CI-Extrapolationsmethode erhalten wurden. Nicht unerwartet hat die störungstheoretische Berücksichtigung bezüglich vernachlässigter Konfigurationen kaum eine Auswirkung auf den Molekülgrundzustand oder im Dissoziationslimit. Der Gleichgewichtsabstand des Grundzustandes verkürzt sich noch ein wenig relativ zum Wert des reinen Spin-Bahn-CI. Im Gegensatz dazu werden die Minima der (quasi-)gebundenen angeregten Zustände bei deutlich verlängerten Abständen gefunden. Differentielle Elektronenkorrelationseffekte, welche in dem Energieextrapolationsverfahren berücksichtigt werden, stabilisieren alle angeregten elektronischen Zustände relativ zum Grundzustand und den Dissoziationsprodukten. Das Spin-Bahn-CI-Extrapolationsverfahren ist die einzige Methode, die ein Minimum in der Potentialkurve des $1(II)$ -Zustandes liefert. Tatsächlich wurden im Experiment Bandenspektren beobachtet, die als Anregungen aus dem Grundzustand in einen $1(II)$ -Zustand interpretiert wurden. Die Details dazu werden im nächsten Abschnitt besprochen, in dem experimentelle und theoretische Resultate verglichen werden.

9.3.3 Spektroskopische Parameter: Theorie und Experiment

In Tabelle 9.4 werden die berechneten Dissoziationsenergien, harmonische Vibrationsfrequenzen und Gleichgewichtsabstände des Thalliumhydridgrundzustandes zusammengefasst und mit dem Experiment [125] sowie Resultaten früherer theoretischer Arbeiten verglichen. In einem sehr aktuellen Übersichtsartikel von Hess

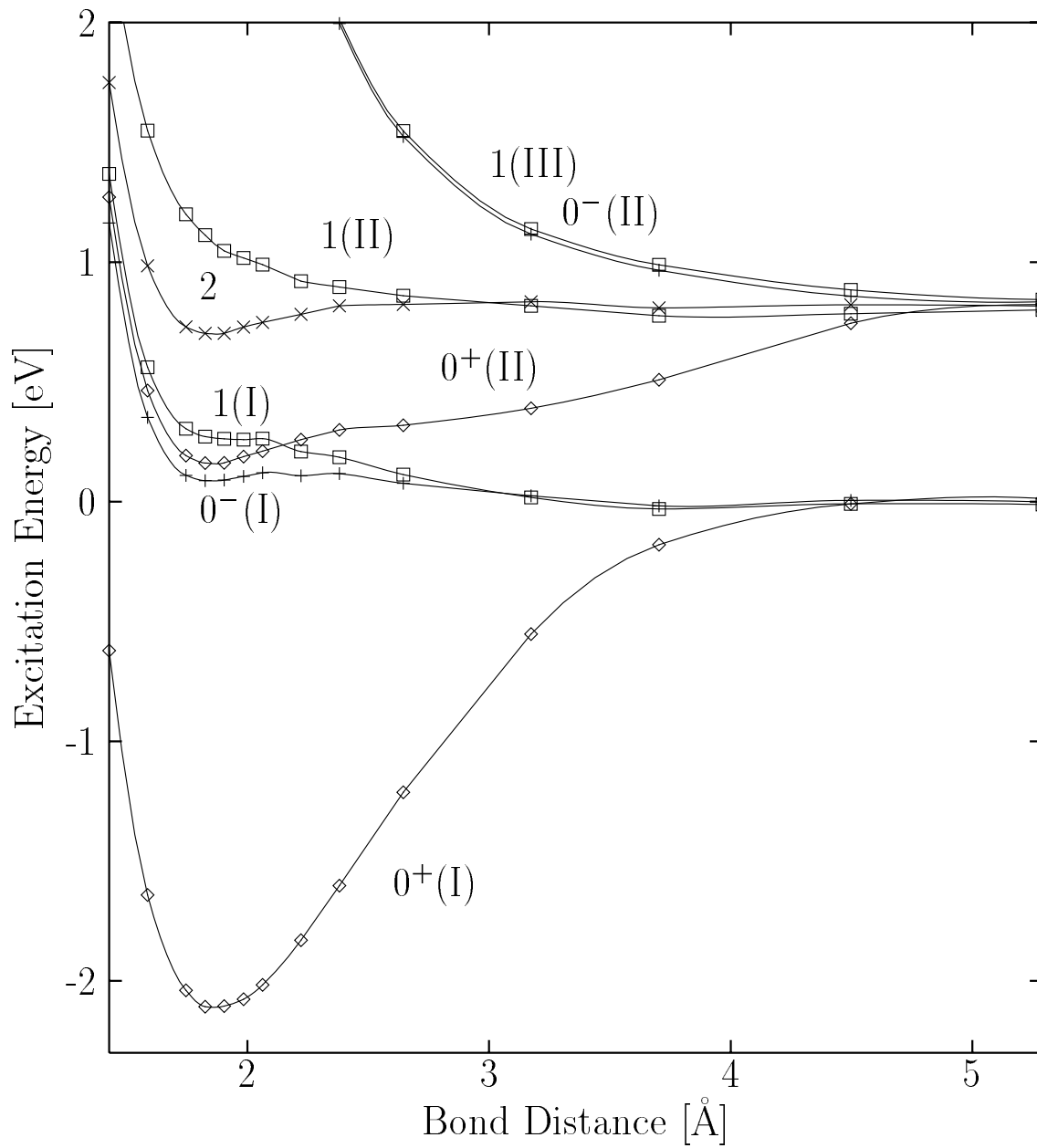
Abbildung 9.7: TLH: Ω -Zustände, Spin-Bahn-CI mit Extrapolation

Tabelle 9.4: Gleichgewichtsabstände, Dissoziationsenergien und harmonische Vibrationsfrequenzen des Grundzustandes $0^+(I)$ von TIH. Zur Erläuterung der Akronyme wird auf den Text verwiesen.

	ECP	Korrelation	SO	R_e [Å]	D_e [eV]	ω_e [cm^{-1}]
DF-OCE, $\omega-\omega$ [110]	—	—	inkl.	1.867	2.83	1510
REP13, $\omega-\omega$ [112]	Xe4f ¹⁴	—	inkl.	1.84	1.55	1450
QRPP, $\omega-\omega$ [115]	Xe4f ¹⁴ 5d ¹⁰	—	inkl.	1.879	1.26	1527
REP CI [116]	Xe4f ¹⁴	4e ⁻ CI	SOCI	1.99	1.81	1300
SOCI—RCI [117]	Xe4f ¹⁴	4e ⁻ CI	SOCI	1.95	2.08	—
DGCI+CNRC [119]	Xe4f ¹⁴	4e ⁻ CI	SOCI	1.891	2.09	1346
CIPSO+CNRC [119]	Xe4f ¹⁴	4e ⁻ CI	SOCI	1.909	1.97	1417
WB-AIMP CIDBG [118]	Xe4f ¹⁴	4e ⁻ CI	SOCI	1.928	2.37	1326
SO/SD [134]	Xe4f ¹⁴	4e ⁻ CI	SOCI	1.912	1.908	1341
RCI, $\omega-\omega$ [120]	Xe4f ¹⁴	14e ⁻ CI	SOCI	1.917	—	1380
REP-CCSD(T) [135]	Xe4f ¹⁴	14e ⁻ CCSD(T)	SOCI	1.910	2.02	1360
SR-ZORA [121]	—	GGA-DFT	—	1.931	2.66	1320
ZORA, $\omega-\omega$	—	GGA-DFT	inkl.	1.900	2.10	1320
Diese Arbeit	—	14e ⁻ CI	—	1.91	2.53	1193
	—	14e ⁻ CI	SOPT	1.90	2.08	1309
	—	14e ⁻ CI	SOCI	1.87	2.15	1388
	—	14e ⁻ CI	SOCIEX	1.86	2.13	1386
Experiment [125]				1.866	2.06	1391

und Marian [33] über relativistische Effekte in der Berechnung von elektronischen Energien dient u.a. das Spektrum von TIH als eine Fallstudie. Um eine kritische Betrachtung der Fülle von Daten zu ermöglichen, wird im folgenden ein knapper Überblick über die theoretischen Arbeiten gegeben, deren Resultate in Tabelle 9.4 zu finden sind.

Pyykkö und Desclaux [110] führten vierkomponentige Rechnungen am Grundzustand von TIH mit der Dirac-Fock(DF)-Einzentrenentwicklungs(OCE)-Methode durch. Während in dieser Studie alle Elektronen explizit berücksichtigt wurden, wird bei den meisten der zweikomponentigen Untersuchungen an TIH die Wechselwirkung der inneren Elektronenschalen mit den Valenzelektronen mit effektiven Corepotentialen (ECP) modelliert. Lee *et al.* führten relativistische ECP-Rechnungen auf Hartree-Fock-Niveau im $\omega\omega$ -Kopplungsbild [112] und Schwerdtfeger Rechnungen mit semiempirischen Pseudopotentialen (SEPP) durch.[115] Keine der bisher genannten Rechnungen berücksichtigte Elektronenkorrelationseffekte in irgendeiner Form. Während die Bindungsabstände dicht beim experimentellen Wert liegen, belegen die Dissoziationsenergien und harmonische Vibrationsfrequenzen, daß die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation unverzichtbar zur korrekten Beschreibung der Bindung des TIH-Moleküls ist.

Die im folgenden angesprochenen fünf Arbeitsgruppen korrelierten in ihren Rechnungen lediglich die vier Valenzelektronen von TIH. Christiansen *et al.* [116] führten relativistische ECP-Berechnungen unter Einbezug von Konfigurationswechselwirkung der molekularen Struktur von sechs TIH-Zuständen durch. Dies ist die einzige andere theoretische Studie die detailliert elektronisch angeregte Zustände von TIH behandelt. Balasubramanian und Tao [117] führten Rechnungen auf CASSCF-Niveau, Konfigurationswechselwirkung zweiter Ordnung und relativistische Konfigurationswechselwirkungsrechnungen (RCI) durch. Dolg *et al.* wandten Pitzers Doppelgruppen-CI (DGCI) sowie Spin-Bahn-Programme der Toulouser Gruppe (CIPSO) an und verwendeten die Core-Kern-Repulsionskorrektur (CNRC) V_{cc} [119]. Kürzlich untersuchten DiLabio und Christiansen [134] die Separabilität von Spin-Bahn- und Korrelationsenergien an TIH und weiteren Hydriden der 6. Hauptgruppe mit selektierenden CI-Methoden. Während in diesen Arbeiten die Pseudopotentiale an atomare Dirac-Fock-Rechnungen angepasst wurden, veröffentlichte Seijo [118] eine ab-initio Modelpotential(AIMP)-Studie an TIH, in der die Parameter des effektiven Spin-Bahn-Operators an atomare Wood-Boring Feinstrukturaufspaltungen angepasst wurden. Im Gegensatz zu den Pseudoorbitalen der vorher genannten Arbeiten, wird die vollständige Knotenstruktur der Orbitale im Rahmen der AIMP-Methode wiedergegeben. In dieser Gruppe theoretischer Studien fällt besonders die beträchtliche Überschätzung der Grundzustandsbindungslänge auf. Die Fehler sind nicht etwa in mangelnder Beschreibung relativistischer Effekte sondern in der Vernachlässigung der 5d-Semi-Core-Valenz-Korrelation zu suchen. Wie in Abschnitt 9.2 erwähnt wurde, treffen wir den gleichen Effekt an, wenn das CI lediglich auf die Valenzelektronen beschränkt wird.

Wenn die 5d-Schale in die Behandlung der Elektronenkorrelation einbezogen wird, entweder explizit oder mit Core-Valenz-Polarisationspotentialen, werden die Grundzustandsparameter deutlich verbessert. Eine Abschätzung des Core-Valenz-Polarisationseffektes auf die spektroskopischen Parameter des Molekülgrundzustandes kann der Arbeit von Dolg *et al.* [119] entnommen werden. Auf skalarrelativistischem Niveau finden sie eine Stärkung der TIH-Bindung, was in höhere Dissoziationsenergien (0.04 eV) und harmonischen Frequenzen (144 cm^{-1}) sowie in eine Verkürzung des Gleichgewichtsabstandes um 0.025 Å mündet. Eine neuere Veröffentlichung von Kim *et al.* [120] berichtet über RCI-Studien in einer Basis von $\omega\omega$ -gekoppelten molekularen Spinoren. Diese Studien ergeben Bindungsenergien und harmonische Frequenzen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment, aber die Gleichgewichtsabstände werden weiterhin etwas überschätzt ebenso wie in den Arbeiten von Lee *et al.* [135], in denen Spin-Bahn-Kopplungen variationell und Elektronenkorrelationseffekte auf Coupled-Cluster-Niveau CCSD(T) berücksichtigt werden. Die Parameter von van Lenthe *et al.* [121] liegen in demselben Genauigkeitsbereich. Diese Autoren arbeiten im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit einer relativistischen Näherung „nullter Ordnung“ (ZORA). Wir geben lediglich ihre Resultate mit Funktionalen des generalisierten Gradienten-Näherungstyps (GGA) an, die auf dem spineingeschränkten (SR-ZORA) und dem uneingeschränkten Niveau erzielt wurden, wobei lediglich in letzterer Methode Spin-Bahn-Effekte berücksichtigt werden. Von den bisher genannten theoretischen Arbeiten finden Dolg *et al.* die beste Übereinstimmung berechneter mit experimentellen Parametern, wobei sie die TIH-Bindungslänge um lediglich 0.02 Å überschätzen. In einer kürzlich veröffentlichten Studie von Han *et al.* [136] wird die Leistungsfähigkeit verschiedener relativistischer ECP-Methoden verglichen, in denen entweder lediglich die drei Valenzelektronen oder zusätzlich der 5d-Semicore von Tl explizit berücksichtigt werden.

Nun sollen die Resultate auf den verschiedenen Rechenniveaus der vorliegenden Arbeit diskutiert werden. Die Spin-Bahn-Kopplung verstärkt die TIH-Bindung, was sich einer Bindungsverkürzung und einem Anwachsen der harmonischen Kraftkonstante äußert. Hingegen wird die Bindung geschwächt, da die Spin-Bahn-Kopplung im Dissoziationslimit viel größer als in der Gleichgewichtsregion zum Tragen kommt. Während letzterer Effekt schon seit ca. zwei Jahrzehnten bekannt ist, wurde der bindungsverkürzende Effekt der Spin-Bahn-Kopplung in TIH erst kürzlich von van Lenthe *et al.* [121] erkannt. Vergleicht man ihre Resultate auf dem spingemittelten (SR-ZORA) und dem uneingeschränkten ZORA-Niveau (Tab. 9.4), beobachtet man eine Bindungsverkürzung von 0.03 Å. Im Gegensatz zu den Resultaten der vorliegenden Arbeit finden sie keinen Einfluß der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf die harmonische Vibrationsfrequenz. In diesem Zusammenhang ist es interessant, die störungstheoretischen und die Spin-Bahn-CI-Resultate zu vergleichen. Das SOCI-Energieminimum wird zu kürzeren Bindungsabständen verschoben und die harmonische Vibrationsfrequenz wird um ca. 80 cm^{-1} erhöht, was diese spektroskopischen Parameter in perfek-

te Übereinstimmung mit dem Experiment [125] bringt. Für die Verstärkung der Spin-Bahn-Effekte in den SOCI-Rechnungen im Vergleich zur störungstheoretischen Behandlung in der Basis der ΛS -Wellenfunktionen können Spinpolarisationseffekte verantwortlich gemacht werden. Unter Spinpolarisation versteht man in diesem Zusammenhang die Orbitalrelaxationen vermittelt durch Spin-Bahn-Kopplung, welche in einer Basis von $l s$ -Funktionen notwendig ist, um beispielsweise die unterschiedliche räumliche Ausdehnung der $6p_{1/2}$ und $6p_{3/2}$ -Orbitale zu beschreiben. Der Einbezug weiterer Elektronenkorrelation durch das Extrapolationsverfahren ändert die spektroskopischen Parameter des Grundzustandes nur geringfügig. Diese exzellente Übereinstimmung ist nicht nur auf die räumliche Region nahe des Gleichgewichtsabstandes beschränkt, sondern erstreckt sich über weite Teile der Potentialkurve. Dies wird aus dem Vergleich von berechneten und gemessenen Anregungsenergien zwischen den Vibrationszuständen in Tab. 9.5 deutlich. Die geringe Überschätzung der Dissoziationsenergie spiegelt die Tatsache wider, daß die Molekülrechnungen die Feinstrukturaufspaltung des Thalliumatoms nicht exakt reproduzieren sondern sie um einen Wert von etwa 0.1 eV unterschätzen.

Tabelle 9.5: Vibrationsanregungsenergien [cm^{-1}] im elektronischen Grundzustand $0^+(I)$ berechnet mit der SOCIEX-Methode.

	SOCIEX Diese Arbeit	Experiment Ref. [125]
$\nu_{0 \rightarrow 1}$	1336	1345.4
$\nu_{1 \rightarrow 2}$	1280	1299.9
$\nu_{2 \rightarrow 3}$	1242	1255.0
$\nu_{3 \rightarrow 4}$	1210	1209.1
$\nu_{4 \rightarrow 5}$	1175	
$\nu_{5 \rightarrow 6}$	1135	
$\nu_{6 \rightarrow 7}$	1095	
$\nu_{7 \rightarrow 8}$	1055	

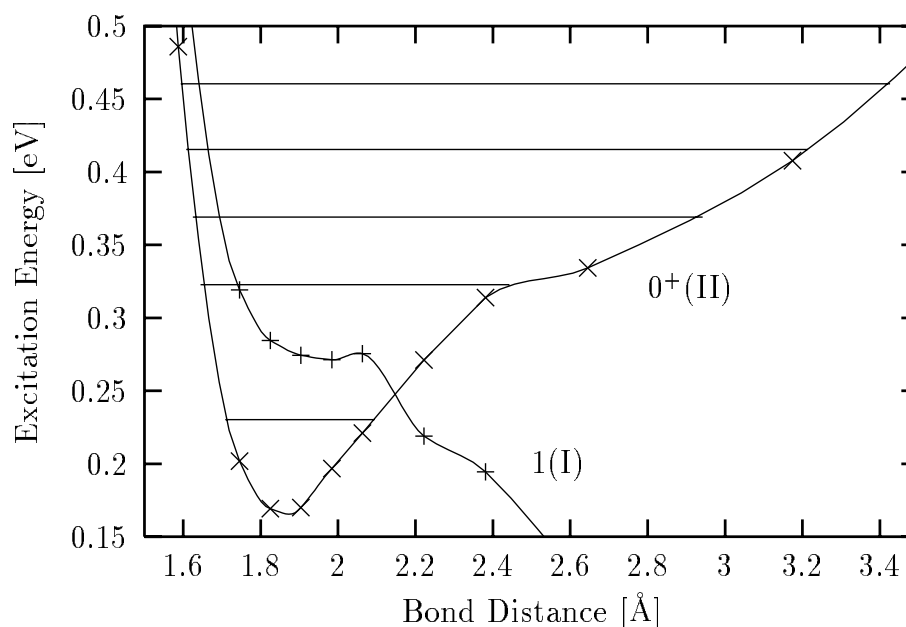
Adiabatische Anregungsenergien und Gleichgewichtsabstände der gebundenen oder quasigebundenen angeregten elektronischen Zustände von TLH werden in Tabelle 9.6 zusammengefaßt. Sie werden sowohl mit experimentellen Daten als auch mit den theoretischen Resultaten von Christiansen *et al.* [116] verglichen. Die störungstheoretisch ermittelte Anregungsenergie des $0^+(II)$ -Zustandes stimmt mit dem experimentellen Wert sehr gut überein. Die Güte der berechneten Gleichgewichtsabstände ist auf diesem Niveau weniger befriedigend. Andererseits führt, wie bereits erwähnt, die ungleichmäßig bessere Behandlung von Kor-

Tabelle 9.6: Adiabatische Anregungsenergien T_e und Gleichgewichtsabstände R_e berechnet mit folgenden Verfahren: Störungstheorie (SOPERT), Spin-Bahn-CI (SOCi) und das Spin-Bahn-CI-Extrapolationsverfahren (SOCiEX). Es wird mit experimentellen Daten [125, 128, 130, 133] und berechneten Werten von Christiansen *et al.* [116] verglichen.

Zustand	T_e [eV]				
	REP CI Ref. [116]	SOPERT	SOCI	SOCIEX	Experiment
$0^-(I)$	2.06	2.10	2.39	2.20	—
$0^+(II)$	2.12	2.20	2.45	2.27	2.18 [128]
2	2.70	2.66	3.01	2.81	—
$1(II)$	2.90	—	—	2.88	3.00 [130]
Zustand	R_e [Å]				
	REP CI Ref. [116]	SOPERT	SOCI	SOCIEX	Experiment
$(0^+(I))$	1.99	1.90	1.87	1.86	1.88 [125]
$(0^-(I))$	1.95	1.83	1.81	1.86	—
$(0^+(II))$	1.91	1.84	1.83	1.86	1.86 [128]
2	1.90	1.83	1.82	1.83	—
$1(II)$	3.1	—	—	≈ 3.9	—

relationseffekten im Grundzustand verglichen zu den angeregten Zuständen zu entsprechenden systematisch überschätzten T_e -Werten in der SOCI-Behandlung, während die Aufspaltung innerhalb der Mannigfaltigkeit angeregter Zustände korrekt wiedergegeben wird. Diese Unzulänglichkeiten werden durch die extrapolierten Spin-Bahn-CI-Resultate korrigiert, welche mit dem Experiment sowohl in Bezug auf Bindungslängen als auch Anregungsenergien sehr gut übereinstimmen. Es ist erwähnenswert, daß nur auf diesem methodischen Niveau ein gebundener $1(II)$ -Zustand erhalten wird. Was Anregungsenergien betrifft, stellt man auch eine nahe Übereinstimmung der theoretischen Werte von Christiansen *et al.* mit dem Experiment fest. Wie schon in Zusammenhang mit den spektroskopischen Grundzustandsparametern diskutiert wurde, sind hingegen ihre R_e -Werte systematisch zu groß infolge der Vernachlässigung der 5d-Semi-Core-Valenz-Korrelation.

Abbildung 9.8: TLH: Angeregte Ω -Zustände $0^+(II)$ und $1(I)$ auf SOCIEX-Niveau sowie berechnete Vibrationsniveaus im $0^+(II)$ -Zustand



Der zweite Zustand mit 0^+ -Symmetrie ist der einzige unter den angeregten Zuständen, der experimentell genauer untersucht wurde. In Abb. 9.8 sind die Potentialkurve des angeregten $0^+(II)$ -Zustandes, berechnet auf extrapoliertem Spin-Bahn-CI-Niveau, und dessen Vibrationsniveaus in höherer Auflösung dargestellt. Der qualitative Verlauf der $0^+(II)$ -Potentialkurve stimmt sehr gut mit der entsprechenden RKR-Potentialkurve überein. Experimentell bestimmte Abstände der Vibrationsniveaus aus Ref. [127] werden in Tab. 9.7 angegeben und mit den Werten der vorliegenden Arbeit verglichen. Der irreguläre Trend, hervor-

Tabelle 9.7: Vibrationsanregungsenergien [cm^{-1}] im angeregten elektronischen Zustand $0^+(II)$ berechnet auf SOCIEX-Rechnenniveau.

	SOCIEX Diese Arbeit	Experiment Ref. [127]
$\nu_{0 \rightarrow 1}$	713	759.1
$\nu_{1 \rightarrow 2}$	357	474.9
$\nu_{2 \rightarrow 3}$	356	393.0
$\nu_{3 \rightarrow 4}$	348	402.2
$\nu_{4 \rightarrow 5}$	353	416.0
$\nu_{5 \rightarrow 6}$	357	426.1

gerufen durch den ungewöhnlichen Verlauf der Potentialkurve, wird reproduziert. Wegen diesem irregulären Verhalten wird von der Berechnung einer harmonischen Frequenz für den $0^+(II)$ -Zustand abgesehen, da ein solches Verfahren in diesem Fall wenig sinnvoll ist. Die Tatsache, daß alle berechneten Energiedifferenzen in Tabelle 9.7 in systematischer Weise etwas zu klein sind, kann auf die unterschätzte Spin-Bahn-Aufspaltung im Dissoziationslimit zurückgeführt werden: eine verstärkte Spin-Bahn-Wechselwirkung würde zu einem steilerem Anstieg der Potentialkurve und damit zu größeren Abständen der Vibrationsniveaus führen. Aus dem gleichen Grund sind die störungstheoretisch berechneten Differenzen, welche hier nicht im einzelnen angegeben werden, noch etwas kleiner, spiegeln jedoch ebenfalls korrekt den Trend wider. Neuhaus und Muld [127] beobachteten starke Prädissoziationsphänomene in den Rotationstermen der $\nu = 0$ und ($\nu = 1$)-Vibrationsniveaus des $0^+(II)$ -Zustandes. Aus der Abhängigkeit der gemessenen Linienbreite von der Rotation schlossen sie, daß der störende Zustand von ($\Omega = 1$)-Symmetrie ist und die $0^+(II)$ -Potentialkurve zwischen dessen $\nu = 0$ und ($\nu = 1$)-Vibrationsniveaus kreuzt. Dies ist in voller Übereinstimmung mit den hier vorliegenden Resultaten, wie aus Abb. 9.8 ersichtlich wird. Obwohl im Rahmen dieser Arbeit keine Prädissoziationswahrscheinlichkeiten berechnet wurden, kann man erwarten, daß ein nichtadiabatischer Übergang zwischen den $0^+(II)$ und $1(I)$ -Zuständen durch Rotationskopplung sehr leicht vonstatten gehen wird.

Larsson und Neuhaus [129, 130] beobachteten Übergänge zwischen dem Grundzustand und zwei höher angeregten Zuständen, i.e. $1(II)$ und 2 . Sie finden im Zustand $\Omega = 1$ drei energetisch sehr dicht liegende Vibrationsniveaus mit dramatisch ansteigenden Rotationsparametern, was sie zu der Schlußfolgerung veranlaßt, daß die Niveaus energetisch bereits sehr nah am Dissoziationslimit liegen. Dies wird mit den vorliegenden Rechnungen qualitativ bestätigt. In den Spin-Bahn-CI-Extrapolationsrechnungen erhält man ein Potentialminimum im $1(II)$ -

Zustand bei einem Kernabstand von ungefähr 3.9 \AA . Larsson und Neuhaus haben die Dissoziationsenergie des $1(II)$ -Zustandes zu 229 cm^{-1} bestimmt, was sehr gut mit dem hier berechneten Wert von ca. 250 cm^{-1} übereinstimmt. Da bei diesen großen Abständen relativ wenige Daten vorliegen, wird davon abgesehen weitere spektroskopische Parameter anzugeben, da sie entscheidend von einer verlässlichen Interpolation eines solchen flachen Potentials abhängen. Eine genaue Betrachtung von Abb. 9.7 offenbart eine Kreuzung der $1(II)$ - und 2 -Potentialkurven bei einem Abstand von ungefähr 3 \AA . Die Rotationskopplung dieser Zustände könnte die experimentell festgestellten Störungen in den $1(II) \leftarrow 0^+(I)$ -Banden und die die Beobachtung der sonst verbotenen $2 \leftarrow 0^+(I)$ -Übergänge erklären.

Kapitel 10

Spin-free-state-shifted Spin-Bahn-CI: Ir⁺

10.1 Einführung

Die Bedeutung relativistischer Effekte in der Chemie schwerer Elemente einerseits und die generelle Wichtigkeit der Elektronenkorrelation andererseits treibt weiterhin die Entwicklung geeigneter Berechnungsmethoden in diesem Bereich voran. Es existieren einige Methoden, die Spin-Bahn-Kopplungseffekte in korrelierte Molekülberechnungen einschließen, sie reichen von aufwendigen vierkomponentigen Allelektronen-Konfigurationswechselwirkungsmethoden basierend auf dem Dirac-Hartree-Fock-Formalismus (DHF+CI) [137] zu eher pragmatischen effektiven Corepotentialmethoden (ECP) in Kombination mit Spin-Bahn-Konfigurationswechselwirkungsmethoden (Spin-Bahn-CI) [51, 138, 139]. Zu letzterer Gruppe gehört die auf den Wood-Boring-Hamiltonoperatoren basierende *ab initio* Modelpotentialmethode (WB-AIMP) [118], die nach den Ideen von Katsuki und Huzinaga [140, 141] implementiert wurde. Hier wird ein von Wood und Boring [142] vorgeschlagener spinabhängiger Hamiltonoperator mit atomaren effektiven Eielektronen-Spin-Bahn-Operatoren verwendet, der auf der Dirac-Gleichung für die großen Komponenten [143] basiert. Diese Operatoren beinhalten implizit Zweielektronenbeiträge, da sie aus atomaren Mean-Field-Potentialen hergeleitet werden. Obwohl es keine genauen Kenntnisse über die Größe dieser Beiträge gibt, wurde die Leistungsfähigkeit dieser Spin-Bahn-Operatoren untersucht [142, 144, 145, 146] und deren Überlegenheit in Vergleich zu einer Methode von Blume und Watson [147, 148] gezeigt.[149] Für praktische Berechnungen wurden diese atomaren effektiven Eielektronenoperatoren nach einem Vorschlag von Pitzer und Winter [138] modifiziert und für alle Elemente des Periodensystems bis hin zu Ba [150], die Elemente der dritten Übergangsmetallreihe [84, 151] und für Tl—Rn [118] produziert. Seijo [118] schlug vor, einen empirischen Skalierungsparameter einzuführen, der eine unzureichende Behandlung der Zweielek-

tronenbeiträge korrigieren sollte. Es stellte sich heraus, daß Berechnungen eines solchen Parameters systematisch Werte um Eins annehmen.[118, 151] Da aber sowohl die Größe der Korrelationseffekte als auch der Spin-Bahn-Kopplungen die zu beobachtenden Spin-Bahn-Aufspaltungen bestimmen, wird der eben erwähnte Skalierungsfaktor möglicherweise hauptsächlich Unzulänglichkeiten bezüglich der Elektronenkorrelation anstatt der Zweielektronen-Spin-Bahn-Beiträge korrigieren. Eine unzweifelhafte Untersuchung der Leistungsfähigkeit eines Spin-Bahn-Operators, z.B. des von Wood und Boring, kann nur in Rechnungen geschehen, die keinerlei Fehler in der Behandlung spinfreier Korrelationseffekte aufweisen.

Es ist ein erfolgversprechender Ansatz, Korrelations- und Spin-Bahn-Effekte näherungsweise zu entkoppeln. Dies ist in früheren Arbeiten auf störungstheoretischer Basis geschehen, indem spinfreie Energien aus hochentwickelten Korrelationsmethoden benutzt wurden. [51, 52, 53] Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Zweistufenmethode („spin-free-state-shifted“, SFSS) verwendet, die erstmals von Llusar et al. [37] vorgeschlagen wurde und sich günstig in die doppelgruppensymmetrieadaptierte Spin-Bahn-CI-Methode von Pitzer [138] implementieren läßt. In einem ersten Schritt wird das spinfreie Problem mit qualitativ hochwertigen Korrelationsmethoden, sprich in großen CI-Räumen, gelöst. In einem zweiten wird ein Spin-Bahn-Operator in einer CI-Rechnung kleinerer Dimension benutzt, welche zur Behandlung der Spin-Bahn-Kopplung, aber im allgemeinen nicht für die Korrelationseffekte ausreicht. Letztere Hamiltonmatrix wird durch einen Term ergänzt, der die spinfreien Zustände zu Energien verschiebt, die man im ersten Schritt erhalten hat. Auf diese Weise werden Elektronenkorrelation und Spin-Bahn-Kopplung zu einem großen Teil entkoppelt, was zwei nützliche Konsequenzen hat: Einerseits kann das Problem der Elektronenkorrelation vollständig auf spinfreiem Niveau ohne zusätzliche Begrenzungen der Spin-Bahn-Behandlung geschehen, auf der anderen Seite verspricht die Methode, verglichen mit dem störungstheoretischem Ansatz, größere Flexibilität in der Behandlung der Spin-Bahn-Kopplung. Dieser Methode erschließt sich eine alternative Anwendungsmöglichkeit: der erste Schritt läßt sich durch die Verwendung von empirischen, möglicherweise exakten spinfreien Anregungsenergien ersetzen. Im Kontext der SFSS-Methode würde dies einer vollständigen Berücksichtigung der Korrelationseffekte entsprechen. Dies würde bedeuten, daß die SFSS-Methode unter der Verwendung von exakten empirischen Shifts dazu in der Lage ist, die Qualität eines Spin-Bahn-Operators zweifelsfrei festzustellen, ohne dabei der Gefahr zu unterlaufen, daß die Ergebnisse durch eine unzulängliche Behandlung der Korrelation beeinträchtigt sind.

In der vorliegenden Arbeit wird ein empirischer SFSS-Hamiltonoperator in der Berechnung des Spektrums *gerader* Symmetrie von Ir^+ verwendet, um die Qualität von WB-Spin-Bahn-Operatoren in Anwendungen auf Elemente der dritten Übergangsmetallreihe zu überprüfen. Ferner soll die Leistungsfähigkeit der SFSS-Methode getestet werden. Diese Arbeit ist der erste Schritt von theoretischen Untersuchungen zu Ir^+ -vermittelten Aktivierungsreaktionen; die Fähigkeit

der genauen Beschreibung des atomaren Spektrums von Ir^+ ist wichtig um die Qualität molekularer Resultate abschätzen zu können.

10.2 Methodische und rechentechnische Details

Zur Berechnung von spinfreien relativistischen Effekten dient die die Cowan-Griffin(CG)-AIMP-Methode. Spin-Bahn-Effekte werden im Rahmen eines Wood-Boring(WB)-AIMP-Verfahrens berücksichtigt. Beide Methoden werden ausführlich in einem Artikel von Seijo diskutiert.[118] In Abschnitt 3.2.2 wurde der SFSS-Hamiltonoperator eingeführt als Möglichkeit, die Spin-Bahn-Wechselwirkung in praktischen Berechnungen separiert vom spinfreien Korrelationsproblem zu betrachten. Es ist möglich, das spinfreie Spektrum nicht Korrelationsrechnungen sondern experimentellen Daten zu entnehmen, vorausgesetzt der Einfluß von Spin-Bahn-Effekten kann aus dem Spektrum entfernt werden, was in atomaren Systemen realisiert werden kann. Man kann sich hier i.a. nicht auf die Landésche Intervallregel verlassen, in der man experimentelle spinfreie Referenzenergien mit einem einfachen statistischen Mittelungsverfahren gewinnen kann. Stattdessen kann man sich verallgemeinerte Verfahren der kleinsten Quadrate („general least-squares“, GLS) von Experimentatoren zunutze machen, die anhand dieser Methoden ihre experimentellen Daten mit Termen bestimmter Symmetrien identifizieren. Das experimentelle Spektrum des einfach ionisierten Iridiumions wurde in einer Veröffentlichung von Kleef und Metsch [152] publiziert. Sie selber [152] und Wyart et al. [153] führten zu diesem Spektrum GLS-Fits mit Modellhamiltonoperatoren durch. Die Parameter solcher Modellhamiltonoperatoren lassen sich strikt in spinfreie und spinabhängige Terme separieren. Die zuverlässigsten spinfreien Referenzanregungsenergien erhält man somit, wenn man alle GLS-optimierten spinfreien Parameter unverändert läßt und alle spinabhängigen Parameter gleich Null setzt. P.E.M. Uylings hat auf diese Weise empirische spinfreie Referenzwerte für Ir^+ berechnet [154].

Es wurden relativistische CG-AIMP und Valenzbasissätze aus Ref. [84] verwendet. Die WB-AIMP entsprechen dem eingefrorenen Core $[\text{Cd}, 4f]$ des Zustandes $5d^7 6s^2 \text{-}^4F$ von Ir. Ein Valenzbasissatz (13s9p8d) Gaußscher Funktionen mit genereller Kontraktion wurde in einer spinfreien CG-AIMP Hartree-Fock-Rechnung an $\text{Ir}(5d^7 6s^2 \text{-}^4F)$ optimiert und entsprechend einer Vorschrift „Spin-Bahn-korrigiert“, die näher in [118] diskutiert wird. Diese Basis wurde teilweise dekontrahiert und weiterhin eine p-Polarisationsfunktion (Exponent 0.081) [155], eine weitere primitive Funktion mit d-Drehimpuls (Exponent 0.0617), die durch Extrapolation der äußersten Exponenten gewonnen wurde, und zwei kontrahierte f-Funktionen hinzugefügt. Die fünf primitiven f-Funktionen und deren Kontraktionskoeffizienten wurden durch Maximierung des Überlapps einer vollständigen Kontraktion aller Primitiven und des numerischen 4f-Coreorbitales bestimmt. Schließlich wurde die diffuseste f-Primitive dekontrahiert, was insgesamt zu einem

kontrahierten Basissatz von [3s3p4d2f]-Funktionen führt, die nach dem Schema (11,1,1/8,1,1/6,1,1,1/4,1) erhalten werden. Alle spinfreien Rechnungen wurden mit dem MOLCAS-3-Programmpaket durchgeführt.[156] Für einige Atomzustände der (5d,6s)⁸-Manigfaltigkeit wurden CASSCF-Orbitale [157, 158, 159] mit der spinfreien CG-AIMP-Methode optimiert. Durch Verwendung von C_i -Symmetrie und Mittelung über alle entarteten Komponenten jedes Terms wurden sphärisch-symmetrische Atomorbitale erhalten. Mit diesen wurden „averaged coupled-pair functional“ (ACPF)-Rechnungen [95, 96] durchgeführt, eine näherungsweise größenkonsistente Multireferenz-CI(SD)-Methode.

Es wurden WB-AIMP Spin-Bahn-CI-Rechnungen in einer Basis von doppelgruppensymmetrieadaptierten Funktionen mit einer modifizierten Version des COLUMBUS-Programmpakets durchgeführt. [64] Weiterhin wurde \overline{D}_{2h} -Doppelgruppensymmetrie verwendet, dennoch waren die Abweichungen von exakter Entartung der Komponenten einer gegebenen J -Quantenzahl unterhalb 10^{-6} Hartree. Dadurch wird die Identifizierung der Drehimpulsquantenzahlen erheblich vereinfacht, da sich die Diagonalisierung der Blöcke mit A_g - bzw. B_{1g} -Symmetrie als ausreichend erweist. Im Integraltransformationsschritt wurden die s-, p-, d- und f-Schalen der höchsten Energie, die Corecharakter aufwiesen, vom virtuellen Raum entfernt. Mit dieser Einteilchenbasis wurden Spin-Bahn-CI-Rechnungen in drei Räumen verschiedener Größe, bezüglich der Basis von doppelgruppensymmetrieadaptierten Funktionen, ausgeführt: dem Referenzraum (5d,6s)⁸ (ref-CI), dem Referenzraum plus Einfachanregungen (CI(S)) und dem Referenzraum plus Einfach- und Zweifachanregungen (CI(SD)). Die Dimensionen der CI-Räume sind in Tabelle 10.1 angegeben.

Tabelle 10.1: Dimensionen von Spin-Bahn-CI-Matrizen in der Basis von \overline{D}_{2h} -doppelgruppen-symmetrieadaptierten Funktionen. In Klammern sind die CPU-Zeiten [Minuten] auf einer IBM RS/6000 365-Workstation angegeben, die zur Aufstellung und Diagonalisierung der Matrizen benötigt werden.

Rechnung	Symmetrieblock	
	A_g	B_{1g}
ref-CI	135 (<<1)	120 (<<1)
CI(S)	4491 (15)	4476 (15)
CI(SD)	102097 (2200)	101622 (2200)

10.3 Resultate und Diskussion

In Tabelle 10.2 sind die Resultate des spinfreien Spektrums mit *gerader* Symmetrie dargestellt, insbesondere Terme, die ihren Ursprung in den Konfiguratio-

nen $5d^8$, $5d^76s^1$ und $5d^66s^2$ haben. In der letzten Spalte sind die empirischen spinfreien Werte eingetragen. Die Spalten, die mit ACPF gekennzeichnet sind, enthalten die Anregungsenergien aus näherungsweise größenkonsistenten Rechnungen mit acht korrelierten Elektronen. Für die Korrelationsrechnungen wurden drei verschiedene Arten von Einteilchenbasissätzen verwendet: im ersten Fall wurden die Orbitale für jeden Term selber optimiert, im zweiten Fall wurden $5d^8$ - 3F -Orbitale für alle Terme verwendet und im dritten wurden durchgehend $5d^76s^1$ - 5F -Orbitale benutzt. Es lassen sich nur geringfügige Abhängigkeiten von der Wahl der Orbitale erkennen, offensichtlich sind Einfachanregungen ausreichend um Orbitalrelaxationen auf spinfreiem Niveau Rechnung zu tragen. In den weiteren zu besprechenden Rechnungen werden Atomorbitale verwendet, die für den $5d^76s^1$ - 5F -Zustand optimiert wurden. Die Abweichungen von den empirischen Energien liegen in einer bezüglich des verwendeten Basissatzes und der Art der Korrelationsbehandlung zu erwartenden Größenordnung. Die Resultate aus CI-Rechnungen, entweder lediglich im Referenzraum $(5d,6s)^8$, ref-CI, zusätzlich mit Einfachanregungen, CI(S), oder mit Ein- und Zweifachanregungen, CI(SD), sind ebenfalls angegeben. Sie stellen die Energien $E^P(iS\Gamma)$ dar, die notwendig sind, um die Energieshifts gemäß Gleichung 3.16 zu erhalten. Offensichtlich lassen sich die Resultate systematisch durch schrittweise Hinzunahme von Einfach- und Zweifachanregungen verbessern. Das auf CI(SD)-Niveau erhaltene Spektrum ist sehr ähnlich zum entsprechenden ACPF-Spektrum. Dies ist nicht überraschend, da durch lediglich acht korrelierte Elektronen zu erwartende Größenkonsistenzeffekte relativ klein sind.

Die Resultate der Spin-Bahn-CI-Rechnungen werden in Tabelle 10.3 und in Abb. 10.1 zusammen mit dem experimentellen Spektrum [152] dargestellt. Die reinen Spin-Bahn-CI(SD)-Resultate — die keinerlei Shift enthalten — weisen vernünftige Übereinstimmung mit dem Experiment auf. Die Qualität der Ergebnisse ist vergleichbar mit der aus vierkomponentigen DHF+CI-Rechnungen, wenn man ähnliche Systeme betrachtet, in denen lediglich die Valenzelektronen korreliert werden. [137] Ähnliche Beobachtungen wurden bereits früher gemacht. [118, 151] Die Ergebnisse der Spin-Bahn-CI-Rechnungen, in denen die spinfreien ACPF-Anregungsenergien (fünfte Spalte in Tabelle 10.2) mit allen Termen bis zu 5D gemäß Gl. 3.15 als Shiftparameter verwendet werden, sind in der Spalte ACPF-SFSS zu finden. Die ACPF-SFSS-CI(SD)-Ergebnisse unterscheiden sich kaum

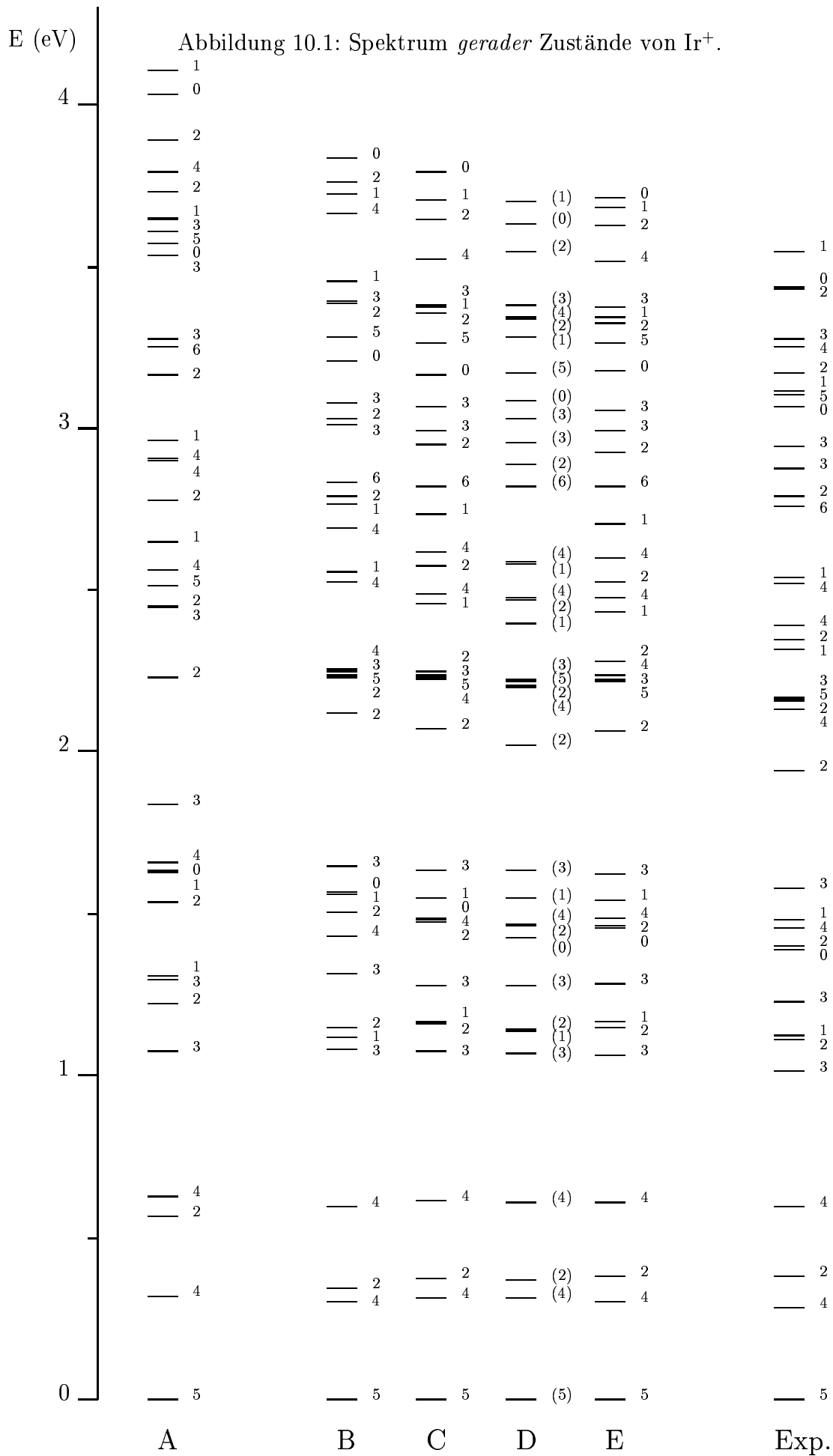
¹SFSS-Hamiltonoperator mit Shift-Parametern aus spinfreien ACPF-Rechnungen (siehe fünfte Spalte in Tabelle 10.2). Alle energetisch nicht über 5D liegenden spinfreien Zustände wurden in den Shift-Operator einbezogen.

²SFSS-Hamiltonoperator mit spinfreien empirisch erhaltenen Shift-Parametern (siehe letzte Spalte in Tabelle 10.2). Alle energetisch nicht über 5D liegenden spinfreien Zustände wurden in den Shift-Operator einbezogen. Bei den in Klammern angegebenen Ergebnissen wurden weitere Zustände bis hin zu b^3H berücksichtigt.

³Ref. [152]. Diese Zustände wurden nicht experimentell beobachtet; die Ergebnisse wurden einem GLS-Fit entnommen. Alle übrigen gefitteten Linien weisen Abweichungen in der Größenordnung von lediglich 0.01 eV zu den experimentell bekannten Werten auf.

Tabelle 10.3: Spin-Bahn-CI- und experimentelle Energien [eV] der niedrigsten geraden Zustände von Ir⁺.

J	Haupt- term	CI(SD)	ACPF-SFSS ¹			empirische SFSS-Methode ²			Experiment
			ref-CI	CI(S)	CI(SD)	ref-CI	CI(S)	CI(SD)	
5	⁵ F	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0 (0.0)	0.0	0.0
4	³ F	0.320	0.244	0.261	0.243	0.302	0.317 (0.314)	0.299	0.281
2	³ P	0.566	0.470	0.496	0.502	0.343	0.373 (0.371)	0.382	0.383
4	⁵ F	0.626	0.617	0.628	0.624	0.598	0.614 (0.609)	0.610	0.594
3	⁵ F	1.073	1.079	1.071	1.064	1.080	1.073 (1.067)	1.062	1.015
2		1.225	1.198	1.204	1.195	1.149	1.159 (1.144)	1.147	1.113
1	³ P	1.306	1.243	1.280	1.277	1.118	1.165 (1.137)	1.167	1.124
3	³ F	1.295	1.252	1.220	1.224	1.313	1.279 (1.280)	1.286	1.231
0	³ P	1.635	1.704	1.611	1.580	1.567	1.483 (1.426)	1.455	1.390
2		1.533	1.534	1.501	1.492	1.504	1.473 (1.460)	1.462	1.402
4		1.656	1.589	1.630	1.631	1.434	1.481 (1.461)	1.485	1.453
1	⁵ F	1.627	1.620	1.608	1.601	1.566	1.547 (1.546)	1.539	1.483
3	⁵ P	1.838	1.857	1.845	1.829	1.645	1.637 (1.636)	1.621	1.576
2	⁵ P	2.228	2.210	2.196	2.197	2.122	2.070 (2.019)	2.063	1.944
4		2.563	2.538	2.526	2.528	2.253	2.224 (2.198)	2.233	2.134
2		2.449	2.420	2.389	2.402	2.232	2.247 (2.205)	2.279	2.159
5	³ G	2.511	2.519	2.509	2.503	2.237	2.231 (2.215)	2.225	2.167
3	b ³ F	2.442	2.440	2.422	2.417	2.249	2.231 (2.226)	2.226	2.170
1	⁵ P	2.645	2.767	2.661	2.630	2.556	2.458 (2.393)	2.435	2.316
2		2.778	3.014	2.813	2.758	2.788	2.576 (2.468)	2.522	2.349
4	⁵ D	2.905	2.951	2.918	2.922	2.525	2.489 (2.475)	2.478	2.390
4	³ G	2.897	3.022	2.900	2.884	2.693	2.616 (2.586)	2.600	2.516
1	b ³ P	2.958	3.056	3.002	2.948	2.763	2.733 (2.581)	2.703	2.534
6	³ H	3.251	3.273	3.262	3.261	2.831	2.820 (2.821)	2.819	2.761
2		3.161	3.287	3.165	3.128	3.030	2.948 (2.889)	2.921	2.786
3	³ G	3.275	3.287	3.272	3.261	3.009	2.993 (2.952)	2.989	2.876
3	⁵ D	3.533	3.586	3.556	3.556	3.075	3.063 (3.030)	3.051	2.942
0	b ³ P	3.568	3.644	3.576	3.561	3.209	3.165 (3.081)	3.177	3.059 ³
5	³ H	3.603	3.634	3.611	3.610	3.282	3.262 (3.167)	3.263	3.101
1		3.649	3.784	3.657	3.640	3.450	3.376 (3.280)	3.340	3.109 ³
2	⁵ D	3.728	3.879	3.760	3.731	3.388	3.351 (3.336)	3.326	3.170
4	³ H	3.792	4.015	3.806	3.793	3.660	3.522 (3.339)	3.515	3.248 ³
3	³ D	3.642	3.635	3.626	3.617	3.388	3.381 (3.379)	3.374	3.272
2		3.886	3.961	3.900	3.880	3.762	3.644 (3.547)	3.622	3.425 ³
0	⁵ D	4.032	4.292	4.174	4.050	3.835	3.790 (3.628)	3.709	3.429 ³
1		4.105	4.164	4.144	4.118	3.720	3.705 (3.697)	3.681	3.546



von denen der reinen CI(SD)-Rechnungen. Im Gegensatz dazu scheinen durch den Einsatz der SFSS-Methode Einfachanregungen bereits ausreichend zu sein, um eine bereits vergleichbare Verbesserung zu erzielen (siehe die Resultate ACPF-SFSS-CI(S)). Das heißt, daß den Korrelationseffekten bereits auf spinfreiem ACPF-Niveau Rechnung getragen wurde, die darauf folgenden Spin-Bahn-CI(S)-Rechnungen dienen nur noch der Behandlung der Spin-Bahn-Wechselwirkung und berücksichtigen Spin-Bahn-Polarisationseffekte. Wenn Spin-Bahn-Polarisationseffekte vernachlässigt werden ((ACPF-SFSS-ref-CI) sind die Resultate schlechter, wenn auch nicht übermäßig. Die CI(SD)-Spin-Bahn-Aufspaltungen werden im Vergleich zum Experiment systematisch überschätzt. Da sie nicht nur von der Größe der Spin-Bahn-Kopplungen sondern auch von den relativen Energien der spinfreien Terme abhängen, ist mit diesen Werten allein nicht zu entscheiden, ob die systematischen Fehler durch mangelnde Behandlung von Korrelationseffekten oder durch mangelnde Qualität der verwendeten Spin-Bahn-Methode verursacht werden. Ein Hinweis ist allerdings, daß die relativen spinfreien Energien (siehe Tabelle 10.2) verglichen mit den Referenzwerten deutlich überschätzt werden, was im wesentlichen durch die nicht ausreichende Behandlung von Korrelationseffekten erklärt werden kann.

Zur endgültigen Klärung des eben erwähnten Sachverhalts, ist es notwendig, die Beiträge des Spin-Bahn-Operators isoliert zu untersuchen. Dies wird durch die SFSS-Spin-Bahn-CI-Methode ermöglicht, indem man als spinfreie relative Energien die empirischen Werte benutzt (letzte Spalte in Tabelle 10.2). Die Ergebnisse, die durch die Berücksichtigung von Shifts bis zu 5D in Gl. 3.15 erhalten wurden, findet man in Tabelle 10.3 sowie in Abbildung 10.1.¹ Die empirischen SFSS-ref-CI-Rechnungen (**B** in Abb. 10.1), welche keine Spin-Bahn-Polarisationseffekte enthalten, lassen bereits deutliche Verbesserungen verglichen mit den reinen CI(SD)-Rechnungen erkennen (**A** in Abb. 10.1). Die Spin-Bahn-Aufspaltungen werden bereits recht genau reproduziert und deuten auf die gute Qualität des verwendeten Spin-Bahn-Operators hin. Die Berücksichtigung weiterer Teile von Spin-Bahn-Polarisationseffekten durch Einfachanregungen (empirische-SFSS-CI(S), **C** in Abb. 10.1) verbessert das Resultat, korrigiert dabei die relative Position einiger Zustände, und führt letztendlich zu einer sehr guten Reproduktion des experimentellen Spektrums. Die Berücksichtigung von Doppelanregungen (empirische-SFSS-CI(SD), **E** in Abb. 10.1) verbessert die Resultate nicht mehr wesentlich, trotz der erheblich größeren Kosten. Man erkennt deutlich, daß dem Einfluß von Korrelationseffekten auf die Spin-Bahn-Aufspaltungen bereits durch die Shiftoperatoren Rechnung getragen wurde. Ein weiteres Indiz auf das systematisch korrekte Verhalten der Shiftoperatoren liefert die Tatsache, daß die Energien

¹Das Spektrum *gerader* Zustände von Ir^+ in Abbildung 10.1. **A**: Spin-Bahn-CI-Rechnungen CI(SD). **B**, **C**, **D** und **E**: Empirische SFSS-Spin-Bahn-CI-Rechnungen: **B**, **C** und **E** sind ref-CI-, CI(S)- bzw. CI(SD)-Rechnungen in denen Shift-Terme bis hin zum 5D -Zustand verwendet werden; **D** ist eine empirische CI(S)-Rechnung in der weitere Shift-Terme bis hin zu b^3H hinzugefügt werden.

der Spin-Bahn-Zustände bei höheren Energien zunehmend an Qualität einbüßen. Dies liegt im Abschneiden der Shiftterme nach dem 5D -Zustand bei einer Energie von 2.5 eV begründet. Die Hinzunahme von weiteren Termen sollte die Resultate weiter verbessern. Es wurden weitere Terme bis hin zum b^3H -Zustand addiert und eine empirische-SFSS-CI(S)-Rechnung durchgeführt. Die Resultate dieser Rechnung sind in Tabelle 10.3 in Klammern angegeben (**D** in Abb. 10.1). Die Energien unterhalb von 2 eV, im besonderen der Zustand $J=0$, werden noch leicht verbessert, die Energien oberhalb von 2 eV werden deutlich genauer, was für den guten, systematischen Charakter dieses Ansatzes spricht. Um die Konvergenz der Energien bezüglich der Anzahl im Shiftoperator berücksichtigten Terme und die Vollständigkeit des durch die spinfreien Zustände aufgespannten Raumes quantitativ beurteilen zu können, wurden die Beiträge und Residuen der spinfreien CI-Wellenfunktionen zu den empirischen SFSS-CI(S)-Wellenfunktionen analysiert (siehe Tabelle 10.5). Man sieht, daß große Residuen, d.h. große Beiträge des Raumes, welcher nicht von denen im Shiftoperator benutzten spinfreien CI-Wellenfunktionen aufgespannt wird, als Indikatoren dafür dienen, ob dem Shiftoperator weitere Terme hinzugefügt werden sollten.

Tabelle 10.5: Analyse der Beiträge [%] von spinfreien zu Spin-Bahn-gekoppelten Zuständen in empirischen SFSS-CI(S)-Rechnungen (siehe Tabelle 10.3) an Ir^+ .

J	Beiträge	Summe	Abweichungen vom Experiment [eV]	
5	89 (89) $^5\text{F} + 11 (11) ^3\text{G}$	100 (100)	0.0	(0.0)
4	94 (94) $^3\text{F} + 4 (4) ^1\text{G}$	100 (99)	0.036	(0.033)
2	62 (62) $^3\text{P} + 24 (23) ^1\text{D} + 6 (7) ^5\text{P}$	99 (100)	-0.010	(-0.012)
4	77 (76) $^5\text{F} + 11 (12) b^3\text{F} + 8 (8) ^3\text{G}$	99 (100)	0.004	(0.015)
3	75 (75) $^5\text{F} + 9 (9) ^3\text{D} + 8 (8) ^3\text{F} + 4 (4) ^5\text{P}$	98 (99)	0.058	(0.052)
2	36 (34) $^5\text{F} + 21 (21)^1\text{D} + 19(19) ^3\text{F} + 12 (12)^3\text{D} + 5 (4) ^3\text{P}$	97 (99)	0.046	(0.031)
1	54 (51) $^3\text{P} + 19 (19)^5\text{F} + 13 (14) ^3\text{D} + 8 (8) ^5\text{P} + (4) ^1\text{P}$	96 (100)	0.041	(0.013)
3	90 (90) $^3\text{F} + 7 (7) ^5\text{F}$	100 (100)	0.048	(0.049)
0	89 (87) $^3\text{P} + 4 (3) b^3\text{P} + (8) ^1\text{S}$	95 (100)	0.093	(0.036)
2	42 (43) $^5\text{F} + 19 (18) ^3\text{F} + 13 (13) ^5\text{P} + 12 (11) ^1\text{D} + 8 (7) ^3\text{P} + 4 (5) ^3\text{D}$	98 (100)	0.071	(0.058)
4	50 (49) $b^3\text{F} + 19 (20) ^5\text{F} + 18 (17) ^1\text{G} + 4 (4) ^3\text{G} + (4) c^3\text{P}$	97 (100)	0.028	(0.008)
1	57 (56) $^5\text{F} + 24 (26) ^3\text{P} + 10 (10) ^3\text{D} + 7 (7) ^5\text{P}$	99 (100)	0.064	(0.063)
3	79 (78) $^5\text{P} + 7 (7) ^5\text{F} + 5 (6) ^3\text{D} + 5 (6) b^3\text{F}$	98 (98)	0.061	(0.060)
2	60 (56) $^5\text{P} + 16 (16) ^3\text{F} + 5 (8) ^3\text{P} + 4 b^3\text{P} + (10) b^1\text{G}$	93 (99)	0.116	(0.075)
4	40 (38) $^1\text{G} + 32 (36) ^5\text{D} + 15 (13) b^3\text{F} + 6 (5) ^3\text{H} + (5) c^3\text{F}$	95 (97)	0.090	(0.064)
2	34 (31) $^3\text{F} + 23 (15) b^3\text{P} + 19 (20) ^1\text{D} + 8 (14) b^3\text{F} + 4 (5) ^3\text{P} + (8) b^1\text{D}$	95 (100)	0.088	(0.046)
5	66 (66) $^3\text{G} + 22 (20) ^3\text{H} + 10 (10) ^5\text{F} + (4) ^1\text{H}$	98 (100)	0.064	(0.048)
3	62 (62) $b^3\text{F} + 15 (14) ^3\text{D} + 11 (11) ^5\text{P} + 9 (9) ^3\text{G}$	99 (100)	0.061	(0.056)
1	72 (52) $^5\text{P} + 16 (19) ^3\text{P} + (9) b^3\text{P} + (11) b^1\text{G} + (5) ^1\text{P}$	94 (99)	0.142	(0.077)
2	33 (36) $b^3\text{P} + 26 (22) b^3\text{F} + 10 (6) ^3\text{P} + 6 (8) ^3\text{D} + 4 (4) ^5\text{D} + (11) b^1\text{G} + (7) b^1\text{D}$	86 (98)	0.227	(0.119)
4	56 (48) $^5\text{D} + 18 (21) ^1\text{G} + 15 (17) b^3\text{F}$	94 (95)	0.099	(0.085)
4	58 (55) $^3\text{G} + 17 (17) ^3\text{H} + 14 (14) ^1\text{G} + 5 (5) b^3\text{F}$	96 (100)	0.100	(0.070)
1	60 (38) $b^3\text{P} + 8 (25) ^5\text{P} + 6 ^5\text{D} + (6) ^5\text{F} + (26) ^1\text{P}$	79 (99)	0.199	(0.047)
6	100 (100) ^3H	100 (100)	0.059	(0.060)
2	31 (18) $b^3\text{F} + 18 (22) b^3\text{P} + 16 (17) ^1\text{D} + 11 (6) ^3\text{D} + 6 (7) ^3\text{F} + 4 (7) ^5\text{P} + (5) ^3\text{P} + (5) b^1\text{D} + (5) c^3\text{F}$	92 (98)	0.162	(0.103)
3	53 (73) $^3\text{G} + 34 (4) ^5\text{D} + 6 (8) ^3\text{D} + (6) ^1\text{F}$	96 (100)	0.117	(0.076)
3	58 (86) $^5\text{D} + 25 ^3\text{G} + 5 (4) b^3\text{F} + 4 ^3\text{D} + (4) c^3\text{F}$	94 (97)	0.121	(0.088)
0	61 (58) $b^3\text{P} + 31 (19) ^5\text{D} + (18) b^1\text{G}$	92 (99)	0.106	(0.022)
5	72 (66) $^3\text{H} + 15 (9) ^3\text{G} + (23) ^1\text{H}$	88 (100)	0.161	(0.066)
1	31 (30) $^5\text{D} + 29 (22) ^3\text{D} + 11 (10) ^5\text{F} + 5 (17) b^3\text{P} + (7) ^1\text{P} + (7) b^1\text{G}$	80 (96)	0.267	(0.171)
2	76 (71) $^5\text{D} + 9 (5) b^3\text{P} + (4) ^3\text{D}$	89 (90)	0.181	(0.166)
4	53 (31) $^3\text{H} + 24 (18) ^3\text{G} + (4) ^5\text{D} + (29) c^3\text{P} + (10) c^3\text{F}$	82 (98)	0.274	(0.091)
3	59 (61) $^3\text{D} + 26 (25) b^3\text{F} + 6 (6) ^5\text{F} + 6 (4) ^3\text{G}$	99 (99)	0.109	(0.107)
2	48 (37) $^3\text{D} + 16 (11) b^3\text{F} + 11 (10)^5\text{F} + 7 (12) b^3\text{P} (6) ^5\text{D} + (10) b^1\text{G} + (4) b^1\text{D} + (4) c^3\text{F}$	88 (98)	0.219	(0.122)
0	57 (56) $^5\text{D} + 21 b^3\text{P} + (31) b^1\text{G} + (5) ^1\text{S}$	81 (93)	0.361	(0.199)
1	51 (55) $^5\text{D} + 19 (14) ^3\text{D} + 17 (17) b^3\text{P} + 6 (5) ^5\text{F}$	93 (94)	0.159	(0.151)

Kapitel 11

Senkrechte Einschubreaktion von Ir^+ in die σ -Bindung von H_2

11.1 Einführung

Viele der bekannten katalytisch wirksamen Elemente sind schwere Übergangsmetalle wie etwa Iridium. Sogar in der Gasphase wird die Insertion nackter Übergangsmetall-Ionen der 3. Reihe in H–H und C–H-Bindungen beobachtet.[160, 161] In diesen Atomen bzw. Ionen sind die Zustände mit den elektronischen Konfiguration $6s^1 5d^{n+1}$, $6s^2 5d^n$ und $6s^0 5d^{n+2}$ energetisch eng benachbart, so daß sich die d-Orbitalbesetzung während einer chemischen Reaktion leicht ändern kann. Die Spin-Bahn-Aufspaltungen der atomaren Zustände liegen in derselben Größenordnung wie die Energiedifferenzen zwischen den unterschiedlichen Termwerten, so daß sie nicht vernachlässigt werden können. Während Ionen leichter Übergangsmetalle nur in *Low-Spin*-Zuständen in Bindungen insertieren, sind in der dritten Reihe zum Teil auch *High-Spin*-Zustände reaktiv; dies führt man darauf zurück, daß durch die Größe der Spin-Bahn-Kopplung *Intersystem Crossings* leicht möglich sein sollten. Darüberhinaus liegen die Spin-Bahn-Aufspaltungen der atomaren Zustände in derselben Größenordnung wie Energiedifferenzen zwischen den $6s^1 5d^{n+1}$, $6s^2 5d^n$ - und $6s^0 5d^{n+2}$ -Zuständen, so daß der Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung auf die Energetik einer Reaktion nicht vernachlässigt werden kann.

In dem senkrechten Einschub von Ir^+ in die σ -Bindung von H_2 nähert sich das Ion zunächst in seinem Quintett-Grundzustand an, doch in den meisten geometrischen Konfigurationen erweist sich ein Triplett-Zustand als die energetisch günstigere Gesamtsymmetrie des Systems. Diese Reaktion wird maßgeblich von den geometrieabhängigen Energiedifferenzen der $6s^1 5d^{n+1}$, $6s^2 5d^n$ - und $6s^0 5d^{n+2}$ -Zustände des Ir^+ -Ions sowie den Spin-Bahn-Kopplungen zwischen ihnen abhängen. Das Spektrum von Ir^+ wurde bereits mit Spin-Bahn-CI-Methoden genauestens untersucht, wie in Kapitel 10 diskutiert wurde. Außerdem wurden

bereits von Balasubramanian und Dai [162] Potentialenergieflächen der Reaktion $\text{Ir}^+ + \text{H}_2$ berechnet. Ziel der vorliegenden Untersuchungen ist es, den Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung auf die senkrechte Einschubreaktion von Ir^+ in die σ -Bindung von H_2 zu bestimmen. Zu diesem Zweck erfolgt die quantitative Bestimmung von Spin-Bahn-Kopplungseffekten an einigen ausgezeichneten Geometrien IrH_2^+ -Moleküls.

11.2 Methodische und rechentechnische Details

Das IrH_2^+ -Molekül wird in die YZ -Ebene gelegt, wobei die Z -Achse den (H–Ir–H)-Bindungswinkel symmetrisch teilt. Durch die Beschränkung auf lediglich symmetrische (Ir–H)-Bindungslängenänderungen wird der senkrechte Angriff des Ir^+ -Ions in die σ -Bindung des Wasserstoffmoleküls in der Punktgruppe C_{2v} beschrieben.

A. DFT-Geometrieoptimierungen

Geometrieoptimierungen wurden auf DFT-Niveau (Becke3LYP) mit dem Programmpaket GAUSSIAN98 [163] durchgeführt. Für Iridium wurden energiejustierte Pseudopotentiale entsprechend einem [Kr,4d,4f]-Core und die zugehörigen Valenzbasissätze verwendet, welche an Resultate von relativistischen Wood-Boring-Rechnungen angepaßt wurden.[164] Es wurden die niedrigsten Zustände der Singlett-, Triplet- und Quintett-Mannigfaltigkeiten untersucht. Da die Beschreibung eines Zustandes im Rahmen der DFT-Kohn-Sham-Theorie prinzipiell auf eine Ein-Determinanten-Näherung beschränkt ist, wurde von den Singulett-Zuständen lediglich die geschlossenschalige Näherung des 1A_1 -Zustandes berechnet.

B. Spinfreie AIMP-Rechnungen

Die Berechnung der spinfreien Integrale und die Optimierung von Molekülorbitalen wurde mit dem MOLECULE-Sweden-Programmpaket [57] durchgeführt. Für das Iridiumatom wurden die in Teil III vorgestellten, an den relativistischen no-pair Douglas-Kroll(DK)-Hamiltonoperator angepassten, Coremodellpotentiale mit dem eingefrorenen Core [Kr,4d,4f] von $\text{Ir}(5d^76s^2 -^4F)$ und die entsprechenden Valenzbasissätze verwendet. Ausgangspunkt für diesen Valenzbasissatz ist die Optimierung der Koeffizienten einer generellen Kontraktion $(13s9p9d) \rightarrow [2s1p1d]$ in einer relativistischen „Complete Active Space Self-Consistent Field“ (CASSCF)-Rechnung am $5d^76s^2 -^4F$ -Zustand des Iridiumatoms. Um eine größere Flexibilität im Valenzbereich zu gewährleisten wurden einige der primitiven Funktionen mit den kleinsten Exponenten dekontrahiert sowie eine p-Polarisationsfunktion (Exponent 0.081) [155] hinzugefügt. Zudem wurde die Basis um zwei f-Funktionen erweitert; eine aus fünf Primitiven bestehende Kontraktion [165] und eine Polarisationsfunktion.[34] Die resultierende Basis besteht somit aus [5s4p4d2f] kontrahierten Funktionen. Die beiden Wasserstoffatome wurden mit dem cc-pVTZ-Basissatz von Dunning beschrieben.[86] Zur Berechnung der rela-

tivistischen spinfreien Integrale wurde die in Abschnitt 2.2 vorgestellte no-pair Douglas-Kroll AIMP-Methode verwendet.

Als CAS-Orbitale dienten die Molekülorbitale, welche in die atomaren Valenzorbitale Ir(6s), Ir(5d) sowie $H_A(1s)$ und $H_B(1s)$ korrelieren. In C_{2v} -Symmetrie werden somit 10 aktive Elektronen in vier a_1 -, ein b_1 -, zwei b_2 - und ein a_2 -Orbital verteilt und Molekülorbitale für alle räumlichen Symmetrien der Singlett-, Triplet und Quintett-Spinzustände optimiert. Effekte der dynamischen Elektronenkorrelation wurden mit der MRD-CI-Methode von Buenker und Peyerimhoff [44, 45, 46] sowie der Davidson-„Full-CI“-Extrapolation [166] berücksichtigt. Alle MRD-CI-Rechnungen an den noch näher anzugebenden Zuständen wurden mit demselben Satz an Molekülorbitalen durchgeführt, welche in 3A_2 -Symmetrie optimiert wurden. Es wurden alle Molekülzustände berücksichtigt, welche in die Produkte der vier niedrigstliegenden Zustände (5F , 3F , 3P und 1D) von Ir^+ und den Grundzustand ${}^1\Sigma_g^+$ von H_2 dissoziieren. Dies sind insgesamt folgende Zustände: 1A_1 (zwei Wurzeln), 1A_2 , 1B_1 , 1B_2 (jeweils eine Wurzel), 3A_1 (eine Wurzel), 3A_2 , 3B_1 , 3B_2 (drei Wurzeln jeweils), 5A_1 (eine Wurzel) sowie 5A_2 , 5B_1 und 5B_2 (zwei Wurzeln jeweils).

C. Spin-Bahn-Rechnungen

Zunächst war geplant, die Untersuchungen an IrH_2^+ wie bei der Berechnung des Spektrums von Ir^+ (siehe Kapitel 10) mit der „Spin-Free-State-Shifted“-Spin-Bahn-CI-Methode durchzuführen. Es stellte sich jedoch heraus, daß die zur Zeit verfügbare Implementation des COLUMBUS-Programmpaketes in der Anwendung auf sehr kleine Probleme beschränkt ist, und damit für den vorliegenden Fall unpraktikabel war. Stattdessen wurden Spin-Bahn-Kopplungseffekte im Rahmen einer quasi-entarteten Störungstheorie berechnet. Hier werden in einem ersten Schritt die außerdiagonalen Spin-Bahn-Matrixelemente zwischen allen kopelnden Paaren von MRD-CI-Wellenfunktionen bestimmt. Als Diagonalelemente werden die oben bereits näher diskutierten, extrapolierten MRD-CI-Energien verwendet. Die zur Bestimmung der Spin-Bahn-Matrixelemente benötigten Integrale werden wie im spinfreien Fall im Rahmen der no-pair Douglas-Kroll-Theorie berechnet. Der entsprechende Spin-Bahn-Hamiltonoperator wurde bereits in Abschnitt 3.1 eingeführt. In den vorliegenden Untersuchungen kommt die AIMP-Mean-Field-Einzentren-Näherung (Abschnitt 3.1.2) zum Einsatz. In Kapitel 5 wurde an ähnlichen Systemen (PtH und Pd_2^+) die sehr gute Qualität dieser Näherung gezeigt.

11.3 Resultate und Diskussion

Die energetisch niedrigsten Singulett-, Triplet- und Quintett-Potentialhyperflächen von IrH_2^+ wurden ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung auf CASSCF-Niveau berechnet. Abbildung 11.1 zeigt die Konturlinien einer Potentialhyperfläche für die senkrechte Annäherung von Ir^+ an H_2 bei einem variablen

Abbildung 11.1: CASSCF-Minimalpfad der senkrechten Einschubreaktion von Ir^+ in die σ -Bindung von H_2

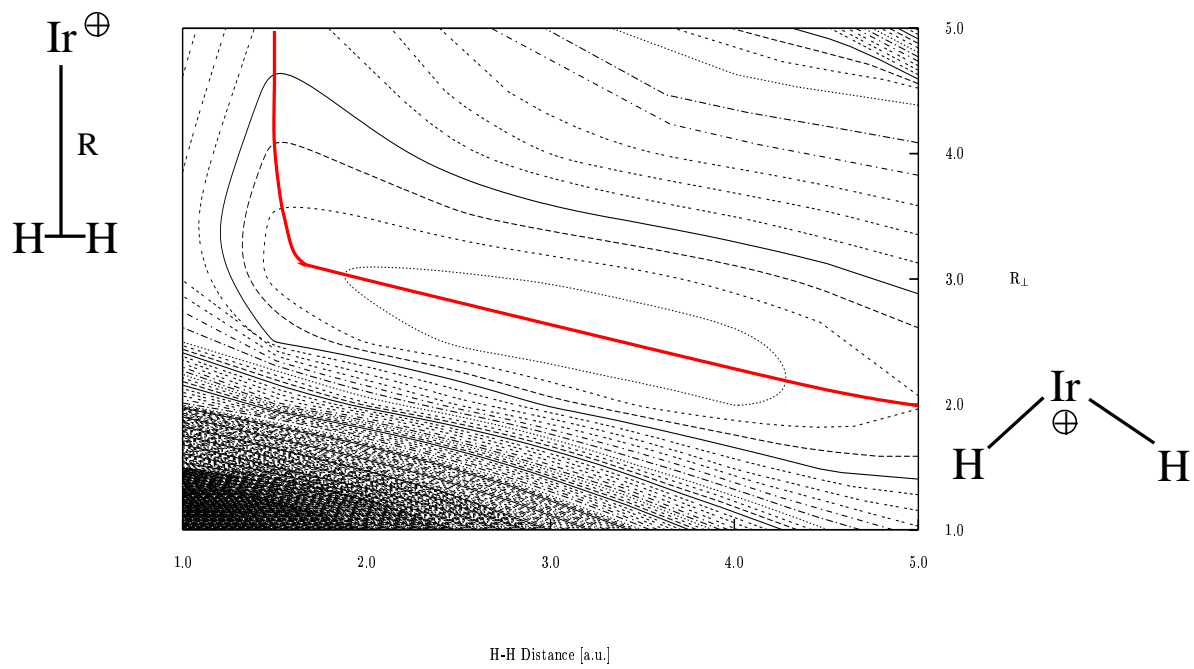
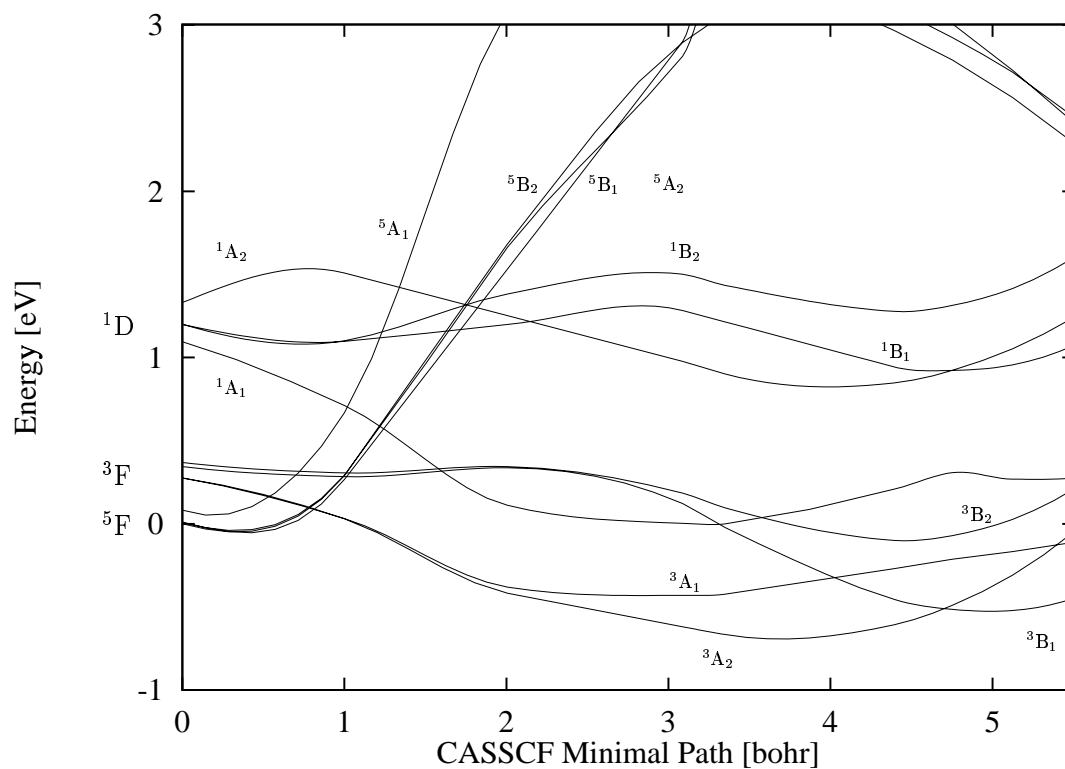


Abbildung 11.2: CASSCF-Potentialenergiekurven von IrH_2 entlang des CASSCF-Minimalpfades. Der Nullpunkt des Minimalpfades entspricht dabei $R=5.0$ a.u. und dem H-H-Abstand 1.45 a.u. und das Ende des Pfades $R=2.0$ und dem H-H-Abstand 5.0 a.u.



H–H-Bindungsabstand und den zugehörigen resultierenden Minimalpfad. Die Potentialfläche wurde so konstruiert, daß der IrH_2^+ -Komplex an jedem Punkt die günstigste Energie einnimmt, unabhängig von der Spin- oder Raumsymmetrie des Molekülzustandes. Abbildung 11.2 zeigt einen Schnitt aller berücksichtigten Potentialenergiehyperflächen entlang des Minimalpfades.

Beim senkrechten Angriff des Iridiumions auf das Wasserstoffmolekül weisen die Quintettzustände mit Ausnahme von 5A_1 , der in diesem Geometriebereich nicht gebunden ist, flache Potentialminima auf. Bei einer weiteren Annäherung wird die Quintett-Symmetrie energetisch immer ungünstiger, was sich in den steil ansteigenden Potentialkurven widerspiegelt. In Richtung lineare Molekülgeometrien fallen die Quintett-Potentialkurven energetisch wieder ab, diese Situation ist jedoch in der vorliegenden Untersuchung von geringem Interesse, insbesondere wegen der Beschränkung auf symmetrische (Ir–H)-Bindungslängenänderungen. In der Nähe linearer Geometrie weisen die Quintett-Zustände Minima auf, die von Balasubramanian und Dai [162] bestimmt wurden. Hinsichtlich dieses Falles wäre es jedoch weitaus interessanter den kollinearen Angriff von Ir^+ auf H_2 ohne die Beschränkung auf symmetrische (Ir–H)-Bindungslängenänderungen zu untersuchen, was jedoch über die Ziele der vorliegenden Arbeit hinausgeht.

Nähert sich Ir^+ entlang des Minimalpfades dem H_2 -Molekül in einem Triplett-Zustand, stabilisiert sich das Molekül energetisch und nimmt, je nach Raumsymmetrie, verschiedene gewinkelte Gleichgewichtsgeometrien an. Die Gleichgewichtsbindungswinkel sind in den 3B_1 - und 3B_2 -Zuständen etwas größer als in 3A_1 und 3A_2 . 3A_2 stellt über weite Geometriebereiche den globalen Grundzustand des Systems dar. Bei einer weiteren Annäherung des Ir^+ -Ions entlang des Minimalpfades kreuzt schließlich der 3B_1 -Zustand und nimmt damit die niedrigste Energie an. Mit Ausnahme von 1A_1 weisen die Singulett-Zustände die geringsten Änderungen der Energie in Abhängigkeit von der Position auf dem Minimalpfad auf. 1A_1 liegt insbesondere in der Nähe der Grundzustands-Gleichgewichtsgeometrie recht tief und ist deswegen von besonderem Interesse, da Spin-Bahn-Kopplungseffekte mit dem Grundzustand zu erwarten sind.

Aufgrund der Kenntnis der elektronischen Konfigurationen der Zustände ist es bereits an dieser Stelle möglich, qualitative Voraussagen über Stärke und Auswirkungen der Spin-Bahn-Kopplung zu treffen. Während die Zustände mit Quintett-Symmetrie ihre d-Population von 7 Elektronen beibehalten, ändern die Singulett- bzw. Triplett-Zustände, ausgehend von einer d^8 -Konfigurationen, ihren Charakter im Laufe der Annäherung an das Wasserstoffmolekül und nehmen ebenfalls einen Zustand mit d^7 -Besetzung an. Dieser Wechsel der Elektronenkonfiguration wird eine im Vergleich zu den Verhältnissen im Dissoziationsbereich erheblich stärkere Spin-Bahn-Kopplung mit dem Quintett-Zustand zur Folge haben und damit die Wahrscheinlichkeit eines *Intersystem Crossings* erhöhen, die für reine d^8 -Konfigurationen gering sein sollte. Die Wahrscheinlichkeit eines *Intersystem Crossings* wird demnach entscheidend von der Lage des Kreuzungspunktes der Quintett- und Triplett-Flächen auf dem Minimalpfad abhängen. Um dies-

bezüglich verlässliche Aussagen zu treffen, muß man über das Valenz-CASSCF-Rechnenniveau hinausgehen und dynamische Korrelationseffekte erfassen.

Mit Hilfe von Geometrieoptimierungen auf DFT-Niveau wurden die lokalen Minima der Quintett-Zustände bei kleinen Bindungswinkeln und die globalen Minima der Triplett-Zustände sowie des totalsymmetrischen Singulett-Zustandes bestimmt. In Tabelle 11.1 werden die Gleichgewichtsgeometrien und die Anregungsenergien von IrH_2^+ zusammengefasst und mit Ergebnissen aus Multireferenz-Konfigurationswechselwirkungs(MRCI)-Rechnungen von Balasubramanian und Dai [162] verglichen. In 11.2 werden die DFT-Vibrationsfrequenzen der berücksichtigten elektronischen Zustände von IrH_2^+ tabelliert.

Tabelle 11.1: Gleichgewichtsgeometrien und Anregungsenergien der gebundenen elektronischen Zustände von IrH_2^+ .

Zustand	DFT, diese Arbeit			MRSDCI, Ref.[162]		
	Θ_e , Grad	R_e , Å	E , eV	Θ_e , Grad	R_e , Å	E , eV
3A_2	68.4	1.555	0.00	70.2	1.551	0.00
3B_1	98.5	1.559	0.13	92.4	1.552	0.04
3A_1	51.6	1.571	0.21	53.6	1.554	0.19
3B_2	83.5	1.578	0.57	82.0	1.566	0.55
1A_1	72.9	1.537	0.93	59.0	1.538	0.66
5B_2	18.0	2.436	1.77			
5B_1	19.1	2.313	1.93			
5A_2	19.3	2.286	1.96			

Für sämtliche Triplett-Zustände läßt sich eine bemerkenswert gute Übereinstimmung zwischen den optimierten DFT-Gleichgewichtsgeometrien und Anregungsenergien dieser Arbeit mit den entsprechenden MRCI-Ergebnissen von Balasubramanian und Dai feststellen. In den Bindungswinkeln und besonders den Anregungsenergien des 1A_1 -Zustandes sind jedoch etwas deutlichere Abweichungen erkennbar. Diese Diskrepanz läßt sich darauf zurückführen, daß die Triplett-Zustände in ihren Gleichgewichtsregionen von lediglich einer Konfiguration dominiert werden, während 1A_1 echten Multireferenzcharakter aufweist. Dies konnte aus der Analyse von Wellenfunktionen geschlossen werden, die mit der MRD-CI-Methode an der DFT-Gleichgewichtsgeometrie des 3A_2 -Zustandes berechnet wurden. Die zugehörigen MRD-CI-Anregungsenergien werden zusammen mit weiteren Ergebnissen, die an der DFT-Gleichgewichtsgeometrie des 5B_2 -Zustandes erhalten wurden, in Tabelle 11.3 angegeben. Wie bereits oben erwähnt wurde, wäre die Kenntnis der genauen Lage der Kreuzung zwischen den energetisch niedrigsten Triplett- und Quintett-Zuständen wichtig. Mit Hilfe der Berechnung der Spin-Bahn-Kopplung zwischen diesen Zuständen ist es möglich, die Wahrscheinlichkeit

Tabelle 11.2: Auf DFT-Niveau berechnete harmonische Vibrationsfrequenzen der gebundenen Zustände von IrH_2^+ .

Elektronischer Zustand	Vibrationszustand		
	A_1	B_2	A_1
3A_2	715.4	2311.6	2336.1
3B_1	840.1	2284.8	2326.7
3A_1	400.1	2271.4	2262.7
3B_2	772.4	2221.6	2259.2
1A_1	579.9	2399.0	2404.5
5B_2	350.5	405.0	4137.6
5B_1	410.2	411.4	4058.1
5A_2	419.0	330.9	4085.7

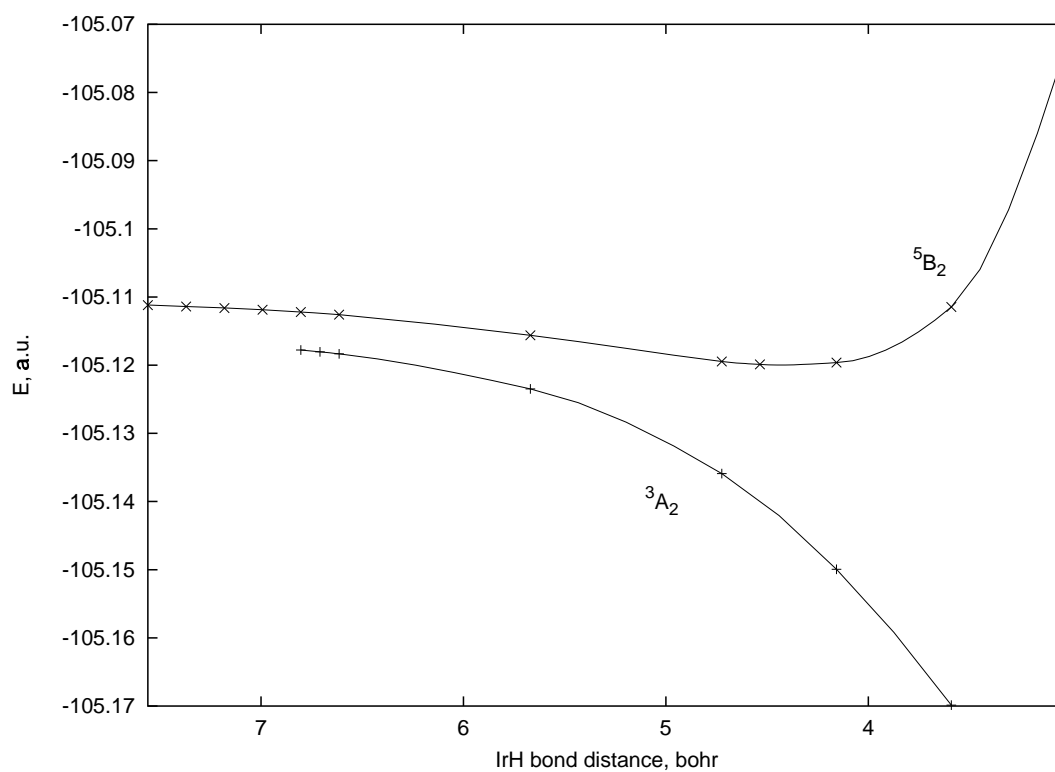
eines Übergangs von der Quintett- auf die Triplet-Fläche abzuschätzen. In Abbildung 11.2 erkennt man, daß auf CASSCF-Niveau die Kreuzung der Triplet- und Quintett-Flächen stattfindet, nachdem das Ir^+ -Ion das Quintett-Minimum passiert hat. Schon die Ergebnisse, die man an dem nackten Ir^+ -Ion erhalten hat, (Kapitel 10) lassen erhebliche Zweifel zu, daß die Lage der Kreuzung auf CASSCF-Niveau korrekt wiedergegeben werden kann. Auf CASSCF-Niveau liegt der angeregte 3F -Zustand mit 1.05 eV über dem 5F -Grundzustand, während auf korreliertem Niveau Werte von 0.13 eV (CI(SD)) bzw. 0.05 eV (ACPF) erhalten werden. Die atomare Aufspaltung wurde auch auf DFT-Niveau nachgerechnet und liegt mit 0.08 eV fast exakt an einem empirisch ermittelten experimentellen Wert von 0.09 eV (siehe Kapitel 10).

Allein diese Ergebnisse lassen vermuten, daß die Kreuzung der Quintett- und Triplet-Flächen bei erheblich größeren Abständen stattfindet als in Abbildung 11.2 ersichtlich ist. Tatsächlich ergibt sich auf DFT-Rechniveau ein anderes Bild als auf CASSCF-Niveau, wie aus Abbildung 11.3 deutlich wird. Ziel der DFT-Rechnungen war es, unter Einbezug von Korrelationseffekten näherungsweise die Kreuzung des 3A_2 und 5B_2 -Zustandes auf einem DFT-Minimalpfad zu finden. Zu diesem Zweck wurden bei festen IrH-Bindungsabständen die Bindungswinkel relaxiert und auf diese Weise Potentialenergieflächen extrahiert. Bei größer werdenden IrH-Abständen lassen sich die Rechnungen an 3A_2 jedoch nicht mehr zur Konvergenz bringen. Obwohl es mit der hier diskutierten Vorgehensweise nicht möglich war die Triplet-Quintett-Kreuzung näher zu bestimmen, ist es wahrscheinlich, daß der auf CASSCF-Niveau bestimmte Kreuzungspunkt unrealistisch ist und die Kreuzung bei sehr großen IrH-Abständen stattfindet. Zur Abschätzung der Wahrscheinlichkeit eines Quintett-Triplet-Überganges können aus diesem Grund nur die Rechnungen an der Gleichgewichtsgeometrie des 5B_2 -Zustandes

Tabelle 11.3: Davidson-full-CI-extrapolierte vertikale MRD-CI-Anregungsenergien T_v an den DFT-Gleichgewichtsgeometrien von IrH_2^+ : I. im 3A_2 -Zustand ($\Theta_e = 68.4$ deg; $R_e = 1.555\text{\AA}$) und II. im 5B_2 -Zustand ($\Theta_e = 18.0$ deg; $R_e = 2.436\text{\AA}$). An beiden Gleichgewichtsgeometrien wurde die Energie im 3A_2 -Zustand jeweils auf Null gesetzt. Der 3A_2 -Zustand an Gleichgewichtsgeometrie I liegt 1.096 eV unter der Energie des 3A_2 -Zustandes an Gleichgewichtsgeometrie II.

Gleichgewichtsgeometrie I		Gleichgewichtsgeometrie II	
Zustand	T_v [eV]	Zustand	T_v [eV]
$1\ {}^3A_2$	0.000	$1\ {}^3A_2$	0.000
$1\ {}^1A_1$	0.751	$1\ {}^3A_1$	0.039
$1\ {}^3B_2$	0.827	$1\ {}^3B_2$	0.180
$1\ {}^3B_1$	0.834	$1\ {}^3B_1$	0.187
$1\ {}^1A_2$	1.529	$2\ {}^3B_1$	0.211
$1\ {}^1B_1$	1.763	$2\ {}^3B_2$	0.222
$1\ {}^1B_2$	2.074	$2\ {}^3A_2$	0.297
$2\ {}^1A_1$	2.158	$1\ {}^1A_1$	0.835
$2\ {}^3B_2$	3.731	$3\ {}^3B_1$	0.856
$2\ {}^3B_1$	4.163	$3\ {}^3A_2$	0.869
$1\ {}^5B_2$	4.564	$3\ {}^3B_2$	0.879
$2\ {}^3A_2$	4.626	$1\ {}^1B_1$	1.037
$1\ {}^5A_1$	4.790	$1\ {}^1B_2$	1.109
$1\ {}^3A_1$	4.929	$1\ {}^5B_2$	1.260
$3\ {}^3A_2$	5.272	$1\ {}^5A_2$	1.293
$3\ {}^3B_1$	6.005	$1\ {}^5B_1$	1.313
$3\ {}^3B_2$	6.193	$1\ {}^1A_2$	1.321
$1\ {}^5A_2$	6.338	$2\ {}^1A_1$	1.353
$2\ {}^5A_2$	6.852	$2\ {}^5B_1$	1.417
$1\ {}^5B_1$	6.934	$2\ {}^5A_2$	1.423
$2\ {}^5B_1$	7.357	$2\ {}^5B_2$	1.485
$2\ {}^5B_2$	7.383	$1\ {}^5A_1$	1.561

Abbildung 11.3: DFT-Potentialenergiekurven von IrH_2^+ berechnet bei festen IrH-Abständen mit relaxierten Bindungswinkeln.



zur Hilfe genommen werden. Die Spin-Bahn-Matrixelemente, die an dieser Gleichgewichtsgeometrie berechnet wurden, können bereits wichtige Aufschlüsse geben. Das Quintett-Triplett-Übergangsmatrixelement $\langle 1^3A_2 | H^{SO}(y) | 1^5B_2 \rangle$ ist mit 507 cm^{-1} relativ klein, vergleicht man es beispielsweise mit $\langle 1^3A_2 | H^{SO}(z) | 1^3A_1 \rangle = 3492 \text{ cm}^{-1}$. Dies ist ein Indiz dafür, daß die Wahrscheinlichkeit eines Quintett-Triplett-Überganges recht gering sein sollte, wenn zudem die Kreuzung bei noch größeren IrH-Abständen stattfindet. Die Analyse des Spin-Bahn-gekoppelten B_2 -Grundzustandes an der 5B_2 -Gleichgewichtsgeometrie ergibt, daß er aus folgenden spinfreien Komponenten zusammengesetzt ist: 46% 1^3A_2 , 34% 1^3A_1 , 12% 1^3B_1 , 6% 2^3B_1 und 2% 1^1B_2 . Die energetische Absenkung des Grundzustandes durch Spin-Bahn-Kopplung ist mit 4911 cm^{-1} sehr stark. Dies kann man insbesondere durch das bereits oben angegebene große $\langle 1^3A_2 | H^{SO}(z) | 1^3A_1 \rangle$ -Spin-Bahn-Matrixelement erklären.

An der Gleichgewichtsgeometrie des 3A_2 -Grundzustandes sind die Spin-Bahn-Kopplungseffekte erwartungsgemäß weniger stark ausgeprägt. Hier wird der Spin-Bahn-gekoppelte Grundzustand mit A_1 -Symmetrie um 2178 cm^{-1} energetisch abgesenkt. Er setzt sich aus den folgenden spinfreien Komponenten zusammen: 84% 1^3A_2 , 11% 1^3B_2 , 2% 1^1A_1 und 2% 2^1A_1 . An dieser Geometrie ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung zwischen den Quintett- und Triplett-Zuständen durch den Konfigurationswechsel von d^8 auf d^7s^1 in den Triplett-Zuständen tatsächlich erheblich stärker geworden. Das Spin-Bahn-Matrixelement $\langle 1^3A_2 | H^{SO}(y) | 1^5B_2 \rangle$ ist hier mit 1866 cm^{-1} auf fast den vierfachen Wert gestiegen. Da 1^5B_2 hier aber mit 4.5 eV erheblich über dem Grundzustand 1^3A_2 liegt, ist die resultierende Kopplung letztlich äußerst schwach.

Ausblickend ist ein alternatives Verfahren vorstellbar, das die Kreuzung der Quintett- und Triplett-Flächen näher bestimmen kann. Aus den DFT-Rechnungen geht (wie erwartet) hervor, daß sich die HH-Bindungsabstände bei größer werdenden IrH-Abständen kaum noch ändern. Läßt man nun den HH-Bindungsabstand konstant, kann man in MRD-CI-Rechnungen den IrH-Abstand des Quintett-Triplett-Kreuzungspunktes berechnen.

Kapitel 12

Grund- und angeregte Zustände von PtCH_2^+ : eine vergleichende Studie mit no-pair Douglas-Kroll Allelektronen- und ab initio Modellpotential-Methoden

12.1 Einführung

In Reaktionen von Metallionen M^+ mit Methan entstehen unter geeigneten Bedingungen als Produkte MCH_2^+ und ein Wasserstoffmolekül. Die entsprechende Gasphasenreaktion für Übergangsmetallionen der dritten Reihe wurde experimentell u.a. von Irikura und Beauchamp [161] sowie speziell für Platin von Schwarz und Mitarbeitern [160] untersucht. Irikura und Beauchamp diskutieren die Bindungsverhältnisse in den MCH_2^+ -Ionen qualitativ mit Hilfe der Orbitalradien sowie der notwendigen Anregung des Übergangsmetalls in einen zur Ausbildung einer Doppelbindung geeigneten Zustand. Sie kommen zu der Schlußfolgerung, daß für die Bindung an eine Methylengruppe ein Modell mit einer $d^{n-1}s^1$ -Konfiguration für das Metallion (d^8s^1 für Pt^+) die Reaktivität gut erklärt. Im Rahmen dieses Modelles liegt Methylen im angeregten Singulett-Zustand vor und bildet eine Donor-Akzeptor-Doppelbindung zum Metallion aus, was auch als Fischer-Tropsch-Komplex bezeichnet wird.[167] Denkbar ist aber auch ein alternatives Modell, indem Methylen in seinem Triplett-Grundzustand eine rein kovalente Doppelbindung mit der d^n -Konfiguration des Metallions (d^9 für Pt^+) ausbildet. Verbindungen dieser Art werden auch Schrock-Komplexe genannt.[167]

Heinemann *et al.* haben ergänzend zur Bestimmung der Gleichgewichtsgeometrien verschiedener Zwischen- und Endprodukte Dichtefunktionalrechnungen unter Verwendung relativistisch angepaßter einkomponentiger Pseudopotential-

le durchgeführt.[168, 169] Den Einfluß der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf die spektroskopischen Konstanten mehrerer Platinverbindungen und ihrer Kationen haben sie auf CASSCF-Niveau mit Hilfe eines semiempirischen Ein-Elektronen-Spin-Bahn-Operators abgeschätzt.[170] Die bisher detaillierteste Studie von Auswirkungen relativistischer Effekte auf die Geometrie und Stabilität von PtCH_2^+ in seinem elektronischen Grundzustand vergleicht Resultate verschiedener vierkomponentiger und einkomponentiger Methoden.[171]

In dieser Arbeit wird eine vergleichende Studie der Grund- und angeregten Zustände von PtCH_2^+ mit relativistischen no-pair Douglas-Kroll Allelektronen(AE)- und *ab initio* Modellpotential(AIMP)-Methoden durchgeführt. Insbesondere wird die Qualität untersucht, mit welcher die no-pair Douglas-Kroll AIMP-Methode das auf AE-Niveau berechnete Spektrum angeregter Zustände von PtCH_2^+ reproduziert. Zudem wird die elektronische Struktur der PtCH_2^+ -Doppelbindung in Hinblick auf die oben angesprochenen Modelle zur Komplexbildung und der Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung in dieser Reaktion analysiert.

12.2 Methodische und rechentechnische Details

Im Rahmen der Untersuchungen an PtCH_2^+ wurden Rechnungen auf Allelektronen(AE)-Niveau durchgeführt und mit Resultaten verglichen, die man erhält, wenn man den eingefrorenen Core des Platinatoms durch ein *ab initio* Modellpotential ersetzt (AIMP). Den Ausgangspunkt der AE-Basis für Pt bildet ein (22s 18p 14d 9f)-Satz von primitiven Gaußschen Funktionen (GTF), der in [34] näher beschrieben wird. Diese GTF wurden in einer relativistischen Hartree-Fock-Rechnung an dem Grundzustand (d^9s^1)- 3D von Pt nach dem Raffanetti-Schema [43] zu [6s 4p 3d 1f]-Funktionen generalisiert kontrahiert. Das relativistische no-pair Douglas-Kroll(DK)-*medium-core*-AIMP für den [Cd,4f]-Core und der (13s 9p 9d) \rightarrow [1s 1p 1d]-Valenzbasissatz für das Pt-Atom wurden in Teil III eingeführt. Sowohl der AE- als auch der AIMP-Valenz-Basissatz wurden mit weiteren unkontrahierten Basisfunktionen ergänzt. Diese sind im einzelnen drei s- (Exponenten: 0.757833, 0.122941, 0.045302), vier p- (Exponenten: 1.366324, 0.514997, 0.109800, 0.034110), drei d- (Exponenten: 0.545479, 0.176393, 0.057000) und zwei f-Funktionen (Exponenten: 1.144943, 0.465941). Daraus resultieren insgesamt ein AE-Basissatz mit [9s 8p 6d 3f]- und ein AIMP-Valenzbasissatz mit [4s 5p 4d 2f]-Funktionen. Hier sollte betont werden, daß die 2 f-Funktionen des Valenzbasissatzes lediglich primitive GTF und somit in Rechnungen weitaus kostengünstiger als die entsprechende AE-Basis sind, in der die 4f-Schale mit 9 GTF dargestellt wird. Für das Kohlenstoff- und die Wasserstoffatome werden cc-pVTZ-Basissätze [86] mit den Kontraktionsschemata (10s 5p 2d 1f) \rightarrow [4s 3p 2d 1f] bzw. (5s 2p 1d) \rightarrow [3s 2p 1d] verwendet.

In den Rechnungen wird der PtC-Bindungsabstand unter Annahme von C_{2v} -Symmetrie variiert. Die internukleare PtC-Achse wurde entlang der Z -Achse und

die Molekülebene senkrecht zur X -Achse gewählt. Die Geometrie des CH_2 -Molekülgerüsts wurde eingefroren; als entsprechende Parameter diente die Gleichgewichtsgeometrie von Ethen (CH-Bindungsabstand = 1.086 Å (2.0522 bohr), HCH-Winkel = 117.6°)[172]. Diese Werte liegen sehr dicht an Gleichgewichtsgeometrieparametern, die von Heinemann et al. [168] mit Hilfe von Dichtefunktionalmethoden optimiert wurden.

Mit dem Programmpaket MOLECULE-SWEDEN [57] wurden Molekülorbitale mit „Complete Active Space Self-Consistent Field“ (CASSCF)-Rechnungen [131] an dem Grundzustand von PtCH_2^+ optimiert. Der CAS-Raum bestand aus 11 Elektronen verteilt in vier a_1 -, zwei b_1 -Orbitalen, und jeweils einem b_2 - und a_2 -Orbital. Es wurden keine Anregungen aus den Valenzmolekülorbitalen $1a_1[d_\delta^{\text{Pt}}]$ und $1b_2[1b_2^{\text{CH}_2}]$ zugelassen, die damit doppelt besetzt blieben. Dieser Zustand mit 2A_1 -Symmetrie wird nahe der Gleichgewichtsgeometrie von der Valenzelektronenkonfiguration

$$1a_1^2[d_\delta^{\text{Pt}}] \ 2a_1^2[2a_1^{\text{CH}_2}] \ 3a_1^2[(sd_\sigma)^{\text{Pt}} + 3a_1^{\text{CH}_2}] \ 4a_1^1[(sd_\sigma)^{\text{Pt}}] \ 5a_1^0[(sd_\sigma)^{\text{Pt}} - 3a_1^{\text{CH}_2}] \\ 1b_1^2[d_\pi^{\text{Pt}} + 1b_1^{\text{CH}_2}] \ 2b_1^0[d_\pi^{\text{Pt}} - 1b_1^{\text{CH}_2}] \ 1b_2^2[1b_2^{\text{CH}_2}] \ 2b_2^2[d_\pi^{\text{Pt}}] \ 1a_2^2[d_\delta^{\text{Pt}}]$$

dominiert. In eckigen Klammern wird angegeben wie die einzelnen Molekülorbitale näherungsweise charakterisiert werden können; die Besetzungen der Molekülorbitale werden fett gedruckt. Spinfreie relativistische Effekte wurden mit einem no-pair Hamiltonoperator berücksichtigt, der einer Douglas-Kroll(DK)-Transformation unterzogen wurde. Den no-pair DK-Operator kann man sowohl in Allelektronenrechnungen (Abschnitt 2.1) als auch im Rahmen der AIMP-Methode (Abschnitt 2.2) einsetzen.

Spinfreie Wellenfunktionen wurden mit einer selektierenden Multireferenz-Einfach-und-Zweifach-Anregungs-Konfigurationswechselwirkungsmethode (MRD-CI) erzeugt.[44, 45, 46] Alle molekularen Zustände von PtCH_2^+ , die in die Produkte $d^9 - ^2D(\text{Pt}^+) + ^3B_1(\text{CH}_2)$ und $d^9 - ^2D(\text{Pt}^+) + ^1A_1(\text{CH}_2)$ dissoziieren, wurden berücksichtigt. Insgesamt sind dies zehn Duplett- ($1\ ^2A_1$, $2\ ^2A_1$, $3\ ^2A_1$, $1\ ^2A_2$, $2\ ^2A_2$, $1\ ^2B_1$, $2\ ^2B_1$, $3\ ^2B_1$, $1\ ^2B_2$, $2\ ^2B_2$) und fünf Quartett-Zustände ($1\ ^4A_1$, $1\ ^4A_2$, $1\ ^4B_1$, $2\ ^4B_1$, $1\ ^4B_2$). Entsprechende MRD-CI-Energien werden nach einer Extrapolationsvorschrift erhalten, in der Beiträge von vernachlässigten Konfigurationen störungstheoretisch abgeschätzt und addiert werden. In den MRD-CI-Rechnungen wurden alle 15 Valenzelektronen in die Korrelationsbehandlung eingeschlossen; die Referenzsätze der (2A_1 , 2A_2 , 2B_1 , 2B_2 , 4A_1 , 4A_2 , 4B_1 , 4B_2)-Zustände bestehen aus (44, 44, 59, 39, 21, 37, 45, 27) Konfigurationen.

Der im Rahmen der no-pair Douglas-Kroll-Theorie zu verwendende Spin-Bahn-Hamiltonoperator wurde in Abschnitt 3.1 vorgestellt. Die Berechnung der Integrale dieses Spin-Bahn-Hamiltonoperators ist sehr aufwendig; er besteht aus einem Ein- und einem Zweielektronenanteil, in denen wiederum auch Mehrzentrenbeiträge vorkommen. Man kann ihn in sehr guter Näherung (siehe Kapitel 5)

durch einen Mean-Field-Hamiltonoperator ersetzen, der ihn Abschnitt 3.1.1 diskutiert wurde. In Kapitel 5 wurde gezeigt, daß die zusätzlich eingeführte Einzentrennäherung bei Systemen, die schwere Elemente enthalten, eine enorme Rechenzeiterparnis ohne merklichen Qualitätsverlust mit sich bringt. Weiterhin wurde in Abschnitt 3.1.2 erläutert wie die ECP-Näherung mit der Spin-Bahn-Mean-Field-Näherung kombiniert werden kann. Diese Näherung verursacht erstmals merkbare aber akzeptable Fehler (siehe Kapitel 5). Für die Untersuchungen an PtCH_2^+ wird die Spin-Bahn-Wechselwirkung in Einzentren-Mean-Field-Näherung berücksichtigt; hierbei kommt sowohl in der Allelektronen-Version als auch in Kombination mit der ECP-Näherung das in Teil II eingeführte Programm SOMF zum Einsatz.

Spin-Bahn-gekoppelte Potentialenergiekurven wurden in quasi-entarteter Störungstheorie berechnet. In einem ersten Schritt wurden Spin-Bahn-Matrixelemente zwischen allen koppelnden Paaren von MRD-CI-Wellenfunktionen bestimmt. Da die räumlichen und Spin-Komponenten des Spin-Bahn-Hamiltonoperators sich nach den irreduziblen Darstellungen A_2 , B_1 und B_2 der hier angemessenen Doppelgruppe \bar{C}_{2v} transformieren, erhält man ausschließlich außerdiagonale Matrixelemente. Als Diagonalelemente werden extrapolierte MRD-CI-Energien verwendet, die mit einer Davidson-„Full-CI“-Korrektur [166] modifiziert wurden. Die Energien und Wellenfunktionen der Spin-Bahn-gekoppelten Zustände erhält man schließlich durch Diagonalisierung der eben beschriebenen Matrix, welche im hier vorliegenden Fall von der Dimension 40 ist.

12.3 Resultate und Diskussion

Die Potentialenergiekurven der berücksichtigten spinfreien elektronischen Zustände von PtCH_2^+ wurden sowohl auf Allelektronen- (Abb. 12.1) als auch AIMP-Niveau (Abb. 12.2) berechnet. Alle Zustände sind relativ zur Dissoziation in die Produkte Pt^+ und CH_2 gebunden. Berechnete adiabatische Anregungsenergien und PtC-Gleichgewichtsabstände sind in 12.1 tabelliert. Um einen Vergleich mit einer theoretischen Arbeit von Heinemann *et al.* [170] zu ermöglichen, werden zusätzlich vertikale Anregungsenergien angegeben.

Betrachtet man das Verhalten der spinfreien Potentialkurven für große Abstände lassen sich zwei deutlich separierte Gruppen erkennen: eine energetisch niedrigliegende Gruppe von fünf Duplett-Zuständen und darüber eine Gruppe von weiteren fünf Duplett- sowie fünf Quartett-Zuständen. Um nähere Aussagen über die Elektronenstrukturen der Dissoziationsprodukte zu machen, wurden die d-Populationen des Platin-Zentrums bei einem PtC-Abstand von $6.44 a_0$ untersucht. Sämtliche d-Population der untersuchten MRD-CI-Zustände weisen hier Werte von 8.95 ± 0.02 auf. Damit läßt sich die untere Gruppe zwanglos mit dem Dissoziationskanal $d^9 - {}^2D(\text{Pt}^+) + {}^1A_1(\text{CH}_2)$ und die obere mit $d^9 - {}^2D(\text{Pt}^+) + {}^3B_1(\text{CH}_2)$ identifizieren. Weiterhin kann man bezüglich der unteren

Tabelle 12.1: Spektroskopische Parameter der spinfreien elektronischen Zustände

Zustand	no-pair Douglas-Kroll-MRD-CI, diese Arbeit						CASSCF, [170]	
	d-Bes.	$R_e[a_0]$		$T_e[\text{eV}]$		$T_v[\text{eV}]$		$T_v[\text{eV}]$ RECP
		AE	AIMP	AE	AIMP	AE	AIMP	
1^2A_1	8.6	3.46	3.45	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1^2A_2	8.2	3.57	3.57	0.89	0.94	0.92	0.98	0.70
2^2A_1	8.3	3.56	3.56	1.01	1.08	1.04	1.13	0.87
1^2B_2	8.3	3.56	3.55	1.30	1.37	1.34	1.38	1.36
1^2B_1	8.7	3.58	3.60	1.72	1.74	1.76	1.79	—
2^2B_1	8.5	3.95	3.94	2.11	2.28	2.82	2.78	—
1^4B_1	8.2	3.71	3.71	2.67	2.75	2.87	2.99	1.81
1^4B_2	8.2	3.68	3.66	2.75	2.77	2.91	2.96	1.81
2^2B_2	8.1	3.66	3.67	2.83	2.85	2.97	3.09	—
2^2A_2	8.2	3.77	3.79	2.85	2.90	3.20	3.26	—
3^2B_1	8.2	3.76	3.75	3.02	3.04	3.31	3.50	—
1^4A_2	8.3	3.74	3.70	3.10	3.16	3.32	3.39	—
1^4A_1	8.3	3.86	3.84	3.47	3.55	4.00	4.11	—
3^2A_1	8.2	4.08	4.10	3.73	3.70	4.29	4.42	—
2^4B_1	8.7	4.30	4.32	4.79	4.79	6.07	6.15	—

Gruppe eine interessante Analogie zu dem Spektrum von PtH erkennen, wenn man $1\ ^2A_1$ mit $2\ ^2\Sigma^+$, $2\ ^2A_1$ und $1\ ^2A_2$ als quasi-entartete Komponenten des $2\ ^2\Delta$ sowie $1\ ^2B_1$ und $1\ ^2B_2$ als Komponenten des $2\ ^2\Pi$ -Zustandes identifiziert.

Mit Ausnahme von $2\ ^2B_1$ und $3\ ^2A_1$ können die Elektronenstrukturen der Duplett-Zustände durch eine Pt=C-Doppelbindung charakterisiert werden. Das σ -artige bindende Molekülorbital $3a_1$ ist eine Linearkombination des $(sd_\sigma)^{\text{Pt}}$ -Hybridorbitals mit dem $3a_1^{\text{CH}_2}$ -Orbital. Das senkrecht zur Ebene liegende d_π^{Pt} - und das $1b_1^{\text{CH}_2}$ -Orbital bilden das π -artige bindene Molekülorbital $1b_1$.

Im $1\ ^2A_1$ -Grundzustand ist das nicht-bindene $4a_1[(sd_\sigma)^{\text{Pt}}]$ einfach besetzt, relativ dazu erhält man $2\ ^2A_1$ durch eine Anregung aus $1a_1[d_\delta^{\text{Pt}}]$ in $4a_1[(sd_\sigma)^{\text{Pt}}]$. Diese dem Grundzustand sehr ähnliche Elektronenstruktur erklärt die energetisch tiefe Lage von $2\ ^2A_1$. Der nächste, energetisch erheblich höher liegende $3\ ^2A_1$ -Zustand läßt sich relativ zum Grundzustand durch eine Anregung aus dem bindenden $1b_1[d_\pi^{\text{Pt}} + 1b_1^{\text{CH}_2}]$ - in das antibindende $2b_1[d_\pi^{\text{Pt}} - 1b_1^{\text{CH}_2}]$ -Molekülorbital beschreiben.

Der $1\ ^2A_2$ - verhält sich sehr ähnlich zu dem $2\ ^2A_1$ -Zustand, was durch seine nahezu äquivalente elektronische Struktur verständlich wird. Von $2\ ^2A_1$ unterscheidet sich $1\ ^2A_2$ lediglich dadurch, daß anstatt des a_1 - das a_2 -symmetrische nicht-bindende d_δ^{Pt} -Orbital einfach besetzt wird. Da nur ein Valenzmolekülorbital in a_2 -Symmetrie zur Verfügung steht, ist eine erhebliche Umstrukturierung notwendig, um den nächsthöheren $2\ ^2A_2$ -Zustand zu bilden, der mit den nicht-bindenden $4a_1[(sd_\sigma)^{\text{Pt}}]$ und $2b_2[d_\pi^{\text{Pt}}]$ sowie dem anti-bindenden $2b_1[d_\pi^{\text{Pt}} - 1b_1^{\text{CH}_2}]$ drei einfach besetzte Orbitale aufweist.

Wie in den Abbildungen 12.1 und 12.2 erkennbar, treten in der Mannigfaltigkeit der $2B_1$ -Zustände vermiedene Kreuzungen auf. Dies führte für die beiden angeregten Zustände $2\ ^2B_1$ und $3\ ^2B_1$ zum Zusammenbruch der MRD-CI-Extrapolation bei einem Abstand von $3.44\ a_0$. Aus diesem Grund wurden die entsprechenden beiden Punkte dieses Abstandes bei der Interpolation der Potentialkurven nicht berücksichtigt. An seinem PtC-Gleichgewichtsabstand kann man den $1\ ^2B_1$ -Zustand durch ein einfach besetztes antibindendes $2b_1[d_\pi^{\text{Pt}} - 1b_1^{\text{CH}_2}]$ charakterisieren. Relativ dazu erhält man $2\ ^2B_1$ durch die elektronische Umstrukturierung von $1b_1^2[d_\pi^{\text{Pt}} + 1b_1^{\text{CH}_2}]2b_1^1[d_\pi^{\text{Pt}} - 1b_1^{\text{CH}_2}]$ nach $4a_1^2[(sd_\sigma)^{\text{Pt}}]1b_1^1[d_\pi^{\text{Pt}} + 1b_1^{\text{CH}_2}]$. Bei Abständen um $4\ a_0$ hingegen tritt eine vermiedene Kreuzung auf und $1\ ^2B_1$ und $2\ ^2B_1$ tauschen ihre Hauptkonfigurationen. In $3\ ^2B_1$ werden die nicht-bindenden $1a_1[d_\delta^{\text{Pt}}]$ und $4a_1[(sd_\sigma)^{\text{Pt}}]$ sowie das anti-bindende $2b_1[d_\pi^{\text{Pt}} - 1b_1^{\text{CH}_2}]$ einfach besetzt. Im $1\ ^2B_2$ -Zustand ist das nicht-bindende $2b_2[d_\pi^{\text{Pt}}]$ einfach besetzt. Den zweiten Zustand dieser Symmetrie, $2\ ^2B_2$, erhält man durch folgende zweifache elektronische Anregung aus der Hauptkonfiguration von $1\ ^2B_2$.

$$4a_1^2[(sd_\sigma)^{\text{Pt}}]1a_2^2[d_\delta^{\text{Pt}}]2b_2^1[d_\pi^{\text{Pt}}] \rightarrow 2b_2^2[d_\pi^{\text{Pt}}]4a_1^1[(sd_\sigma)^{\text{Pt}}]1a_2^1[d_\delta^{\text{Pt}}]2b_1^1[d_\pi^{\text{Pt}} - 1b_1^{\text{CH}_2}]$$

In den Quartett-Zuständen $1\ ^4B_1$, $1\ ^4B_2$ und $1\ ^4A_2$ sind die bindenden Molekülorbitale $3a_1[(sd_\sigma)^{\text{Pt}} + 3a_1^{\text{CH}_2}]$ und $1b_1[d_\pi^{\text{Pt}} + 1b_1^{\text{CH}_2}]$ doppelt besetzt. Die elektronischen Strukturen dieser drei Zustände sind sehr ähnlich; das nicht-bindende

$4a_1[(sd_\sigma)^{\text{Pt}}]$ und das anti-bindende $2b_1[d_\pi^{\text{Pt}} - 1b_1^{\text{CH}_2}]$ -Molekülorbital sind jeweils einfach besetzt. Die Zustände unterscheiden sich lediglich dadurch, daß ein weiteres nicht-bindendes $(sd_\sigma)^{\text{Pt}}$ - oder d_π^{Pt} -Orbital einfach besetzt wird, welches geeignet ist, die entsprechende Gesamtsymmetrie zu erhalten. Die einfache Besetzung des anti-bindenden π -artigen $2b_1[d_\pi^{\text{Pt}} - 1b_1^{\text{CH}_2}]$ -Orbitals schwächt die Bindung, was an den größeren Gleichgewichtsabständen in diesen Quartett-Zuständen deutlich wird. Im 1^4A_1 ist eine ähnliche Konfiguration hingegen nicht möglich, hier wird muß dem bindenden Molekülorbital $1b_1[d_\pi^{\text{Pt}} + 1b_1^{\text{CH}_2}]$ ein Elektron entnommen werden, womit lediglich eine $3a_1[(sd_\sigma)^{\text{Pt}} + 3a_1^{\text{CH}_2}]$ -Einfachbindung verbleibt. Im Gegensatz dazu wird die Einfachbindung in 2^4B_1 durch das doppelt besetzte π -artige $1b_1[d_\pi^{\text{Pt}} + 1b_1^{\text{CH}_2}]$ vermittelt, was die sehr schwache Bindung in diesem Zustand erklärt. Wie schon im 2^2B_1 -Zustand treten auch im 4^4B_1 vermiedene Kreuzungen auf, was bei einem Abstand von $4.44 a_0$ zum einem Versagen der MRD-CI-Extrapolation führte. Die entsprechenden Punkte der zwei betrachteten Wurzeln des 4^4B_1 wurden aus diesem Grund nicht in die Interpolation der Potentialkurven eingeschlossen.

Im Grundzustand 1^2A_1 und vier weiteren angeregten Duplett-Zuständen (2^2A_1 , 1^2A_2 , 2^2B_1 und 1^2B_2) kann man einen deutlichen Elektronentransfer von Methylen zum Pt^+ -Ion beobachten. Eine Mulliken-Populationsanalyse der 1^2A_1 -Grundzustandswellenfunktion ergibt eine partielle positive Ladung von $+0.62$ am Platin-Zentrum sowie mit -0.03 ein weitestgehend neutral gebliebenes Kohlenstoff-Zentrum. Heinemann *et al.*[171] erhalten in Dirac-Fock-, einkomponentigen relativistischen Hartree-Fock- sowie Dichtefunktionalrechnungen ein ähnliches Bild mit den partiellen Ladungen $+0.85(\text{Pt})$ und $-0.20(\text{C})$. Weiterhin sind die Populationen der Pt-Valenzorbitale erwähnenswert, die im Grundzustand 1^2A_1 8.6 d- sowie 0.7 s-Elektronen betragen. Dieses Ergebnis für den Grundzustand steht teilweise im Widerspruch zu einem Modell von Irikura und Beauchamp [161], die postulierten, daß ein Übergangsmetallion in einem $d^{n-1}s^1$ -Zustand (hier d^8s^1) präpariert werden muß, um eine Doppelbindung mit Methylen einzugehen. Für die meisten angeregten Zustände hingegen trifft das Modell von Irikura und Beauchamp bezüglich des $d^{n-1}s^1$ -Zustandes zu, wie man an den d-Populationen erkennen kann, die in Tabelle 12.1 angegeben werden. Andererseits sieht das Modell von Irikura und Beauchamp vor, daß Methylen zur Ausbildung eines Fischer-Tropsch-Komplexes in seinem angeregten Singulett-Zustand vorliegen muß, was in den vorliegenden Untersuchungen bestätigt wird. Es sollte nicht unerwähnt bleiben, daß in diesen Rechnungen eine eingefrorene CH_2 -Geometrie verwendet wird. Eine Relaxierung dieser Freiheitsgrade würde über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen. Der (Ethen-)Bindungswinkel liegt mit 117.6° zwischen den Bindungswinkeln des Triplett- (102°) und des Singulett-Zustandes (136°) von Methylen.[173] Für Methylen in dieser Geometrie beträgt die vertikale Triplett-Singulett-Anregungsenergie ca. 0.4 eV . [173] Zusammenfassend kann wohl sagen, daß eine klare Trennung zwischen einer Fischer-Tropsch- und einer Schrock-Komplexbildung im vorliegenden Fall nicht möglich ist. Ohnehin führen

beide Modellvorstellungen zum gleichen Resultat, nämlich einer Doppelbindung in PtCH_2^+ .

Vergleicht man die auf AE- und AIMP-Niveau berechneten Anregungsenergien in Tabelle 12.1, stellt man durchgehend hervorragende Übereinstimmungen fest. Die Anregungsenergien T_e weisen eine mittlere Abweichung von 0.07 eV mit einem maximalen Fehler unterhalb von 0.2 eV auf. Für die Gleichgewichtsabstände R_e sind ebenso sehr gute Übereinstimmungen sichtbar. Hier erhält man eine mittlere Abweichung von 0.01 a_0 bei einem maximalen Fehler von 0.04 a_0 .

Abbildung 12.1: PtCH_2^+ : spinfreie AE-Potentialkurven der energetisch tiefliegenden elektronischen Duplett- und Quartett-Zustände in Abhängigkeit vom PtC-Bindungsabstand.

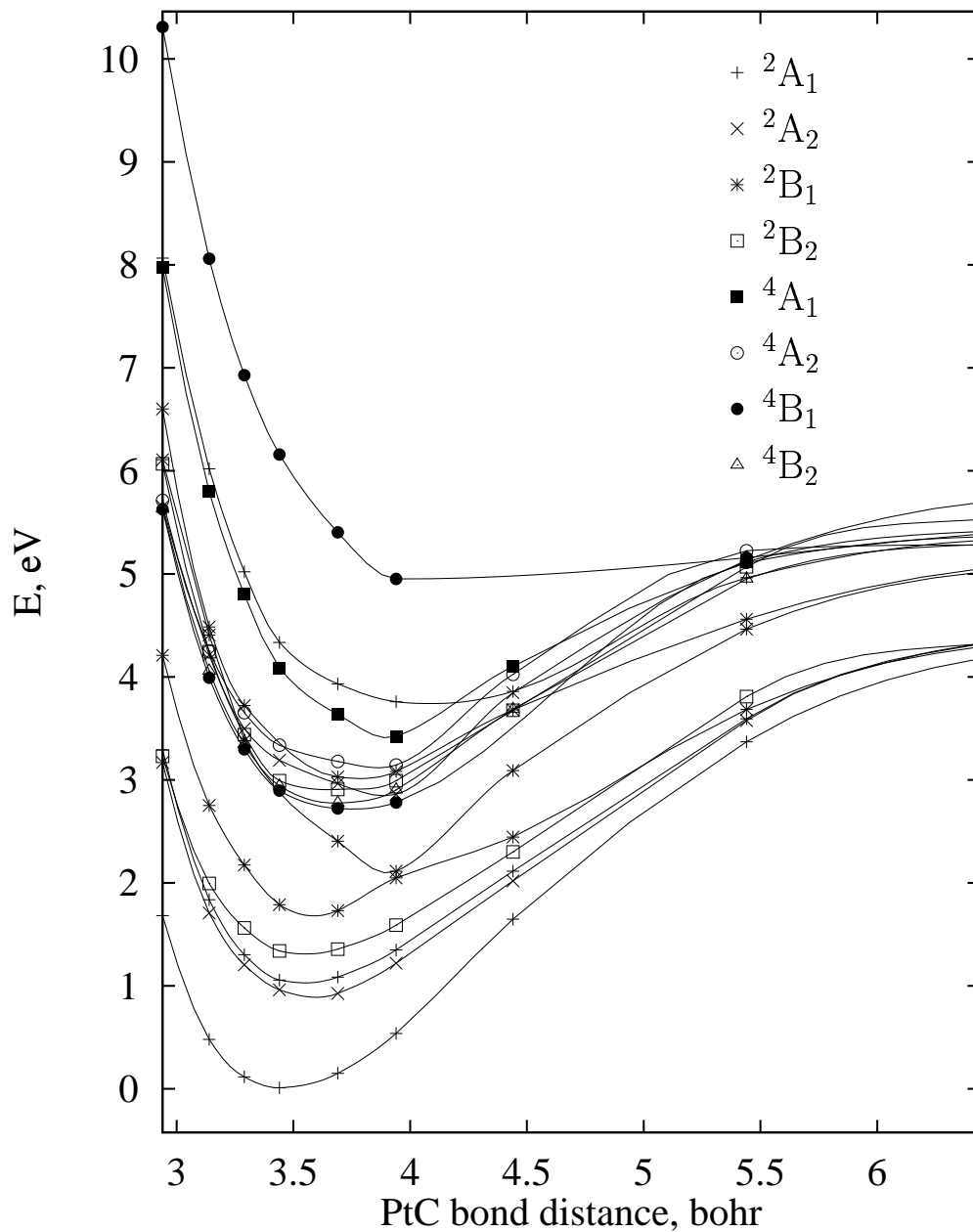


Abbildung 12.2: PtCH_2^+ : spinfreie AIMP-Potentialkurven der energetisch tief-
liegenden elektronischen Duplett- und Quartett-Zustände in Abhängigkeit vom
PtC-Bindungsabstand.

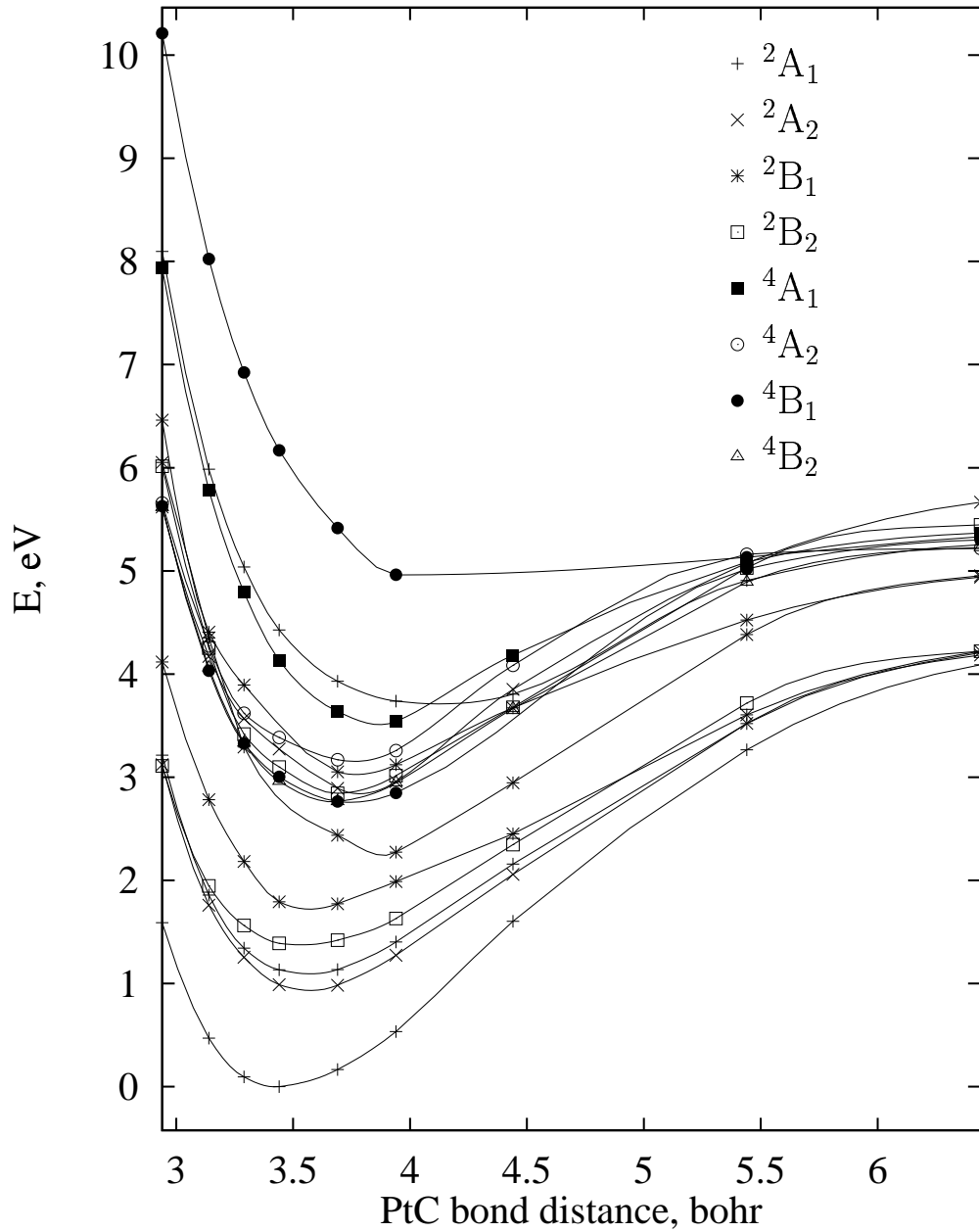


Tabelle 12.2: Spektroskopische Parameter der Spin-Bahn-gekoppelten Zustände

Zustand	Spin-Bahn-Kopplung in quasi-entarteter Störungstheorie			
	$R_e[a_0]$		$T_e[\text{eV}]$	
	AE	AIMP	AE	AIMP
1E	3.48	3.46	0.0	0.0
2E	3.56	3.56	0.57	0.61
3E	3.59	3.58	1.13	1.18
4E	3.62	3.64	1.74	1.76
5E	3.58	3.57	1.87	1.93
6E	3.70	3.70	2.37	2.41
7E	3.72	3.72	2.44	2.49
8E	3.86	3.82	2.57	2.64
9E	3.81	3.80	2.66	2.71
10E	3.82	3.76	2.74	2.76
11E	3.76	3.76	2.85	2.90
12E	3.85	3.79	3.25	3.26
13E	3.83	3.72	3.37	3.41
14E	3.80	3.72	3.52	3.54
15E	3.84	3.77	3.67	3.70
16E	3.92	3.84	3.79	3.86
17E	3.92	3.84	3.93	4.01
18E	3.92	3.89	4.20	4.21
19E	4.12	4.12	5.09	5.12
20E	4.12	4.12	5.12	5.16

In 12.3 und 12.4 sind Potentialenergiekurven unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplungseffekten abgebildet. Die entsprechenden spektroskopischen Parameter sind in Tabelle 12.2 zusammengefasst. Wegen der ungeraden Anzahl von Elektronen in PtCH_2^+ weisen sämtliche Zustände E -Symmetrie auf. Unter Ein-schluß der Spin-Bahn-Wechselwirkung verschwinden die Kreuzungen in den Potentialkurven und gehen stattdessen in vermiedene Kreuzungen über. Vergleicht man die spektroskopischen Parameter mit den entsprechenden spinfreien Werten, stellt man einen erheblichen Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung auf die energetische Lage der elektronischen Zustände fest. Im Dissoziationslimit war dies von vornherein zu erwarten, aber auch in der Gleichgewichtsregion sind deutliche Energieverschiebungen sichtbar. Im elektronischen Grundzustand bewirkt die Spin-Bahn-Kopplung eine energetische Absenkung von 0.14 eV (AE) bzw. 0.15 eV (AIMP). Vergleichbare Werte sind in der Literatur mit 0.14 eV und

0.17 eV gegeben, die auf CASSCF-Niveau unter Verwendung eines semiempirisch angepaßten Spin-Bahn-Operators [170] bzw. auf Dirac-Fock plus Møller-Plesset-Störungstheorie-Niveau [171] berechnet wurden.

Im Dissoziationslimit der Spin-Bahn-gekoppelten Potentialkurven sind drei deutlich voneinander separierte Kanäle zu erkennen. Bei der Untersuchung der spinfreien Zustände wurde bereits festgestellt, daß in der Dissoziation von PtCH_2^+ die Produkte $d^9-^2D(\text{Pt}^+) + ^1A_1(\text{CH}_2)$ und $d^9-^2D(\text{Pt}^+) + ^3B_1(\text{CH}_2)$ entstehen. Aber schon allein das Aufspaltungsmuster verursacht durch Spin-Bahn-Kopplung deutet darauf hin, daß ausschließlich Komponenten des Dissoziationsproduktes $^2D(\text{Pt}^+)$ und nicht zudem Komponenten des energetisch tiefliegenden $^4F(\text{Pt}^+)$ vorliegen, da in letzterem Fall wesentlich mehr Dissoziationskanäle sichtbar sein sollten. Da die Spin-Bahn-Kopplung in Methylen im Vergleich zu Pt^+ vernachlässigbar ist, sollte man demnach bei großen PtC-Abständen die Spin-Bahn-Aufspaltung des 2D -Zustandes von Pt^+ erhalten. Tatsächlich kann man die unteren drei quasi-entarteten Zustände einem ($J = 5/2$)-Zustand zuordnen. Die Komponenten des ($J = 3/2$)-Zustandes, die in der mittleren Gruppe liegen, lassen sich in Tabelle 12.4 als die Zustände 13E und 14E bzw. in Tabelle 12.6 als 12E und 13E identifizieren. Die Aufspaltung zwischen $J = 5/2$ und $J = 3/2$ liegt bei 1.1 ± 0.1 eV und reproduziert damit sehr genau den experimentellen Wert 1.04 eV aus den Tabellen von Moore.[133] Damit verbleiben in der mittleren Gruppe neun (3×3) Zustände, die von $J = 5/2(\text{Pt}^+)$ und $^3B_1(\text{CH}_2)$ herrühren. Folgerichtig besteht die obere Gruppe aus sechs (2×3) Zuständen, die zum Dissoziationskanal $J = 3/2(\text{Pt}^+) + ^3B_1(\text{CH}_2)$ gehören.

Der Grundzustand und fünf weitere angeregte Zustände werden in der Gleichgewichtsregion weitestgehend von einem einzigen spinfreien Zustand dominiert, während die weiteren 14 betrachteten angeregten Zustände stark durchmischt sind, wie aus den Tabellen 12.3 und 12.5 ersichtlich ist. Damit läßt sich die Analyse der d-Population des spinfreien Grundzustandes 1^2A_1 direkt auf den Spin-Bahn-gekoppelten Grundzustand 1E übertragen. Die Aussage von Irikura und Beauchamp, daß Pt^+ in einem d^8s^1 -Zustand vorliegen muß, um eine Doppelbindung mit Methylen einzugehen ist nicht haltbar, da sie im Grundzustand eher einer d^9 -Besetzung gleicht. Bei größeren Bindungsabständen werden die Spin-Bahn-Kopplungseffekte erwartungsgemäß stärker und keiner der resultierenden Zustände wird weiterhin durch lediglich eine spinfreie Komponente charakterisiert wie aus den Tabellen 12.4 und 12.6 deutlich wird. Besonders erwähnenswert ist, daß die spinfreien Komponenten 1^2B_1 und 1^2B_2 bei größer werdenden Abständen deutlich zum Spin-Bahn-gekoppelten Grundzustand beitragen. Weiterhin fällt auf, daß im dritten und vierten angeregten Zustand eine adiabatische Änderung von reinem Duplett-Charakter zu merklichen Quartett-Beiträgen zu beobachten ist.

Ein Vergleich der auf AE- und AIMP-Niveau berechneten Anregungsenergien der Spin-Bahn-gekoppelten Zustände liefert eine noch beeindruckendere Übereinstimmung als schon für die spinfreien Zustände beobachtet wurde. Die mittlere

Abweichung liegt bei lediglich 0.04 eV, wobei der maximale Fehler stets unterhalb von 0.1 eV bleibt. In den Gleichgewichtsabständen für höher angeregte Zustände sind teilweise merkliche Abweichungen zu beobachten. Diese Unterschiede zwischen den auf AE- und auf AIMP-Niveau bestimmten Werten lassen sich auf den Selektions- und Extrapolationsprozeß der MRD-CI-Methode zurückführen, der sich in den AE-Rechnungen bei einem Abstand von 3.94 (Abb. 12.1) empfindlicher als in den entsprechenden AIMP-Rechnungen (Abb. 12.2) erweist. Insbesondere aufgrund der hervorragenden Reproduktion der entsprechenden AE-Anregungsenergien kann man bezüglich der Qualität der AIMP-Spin-Bahn-Mean-Field-Einzentren-Näherung sehr zuversichtlich sein.

Abbildung 12.3: PtCH_2^+ : Spin-Bahn-gekoppelte AE-Potentialkurven der energetisch tiefliegenden Zustände in Abhängigkeit vom PtC-Bindungsabstand. Wegen der ungeraden Elektronenzahl des Moleküls haben sämtliche Zustände E -Symmetrie.

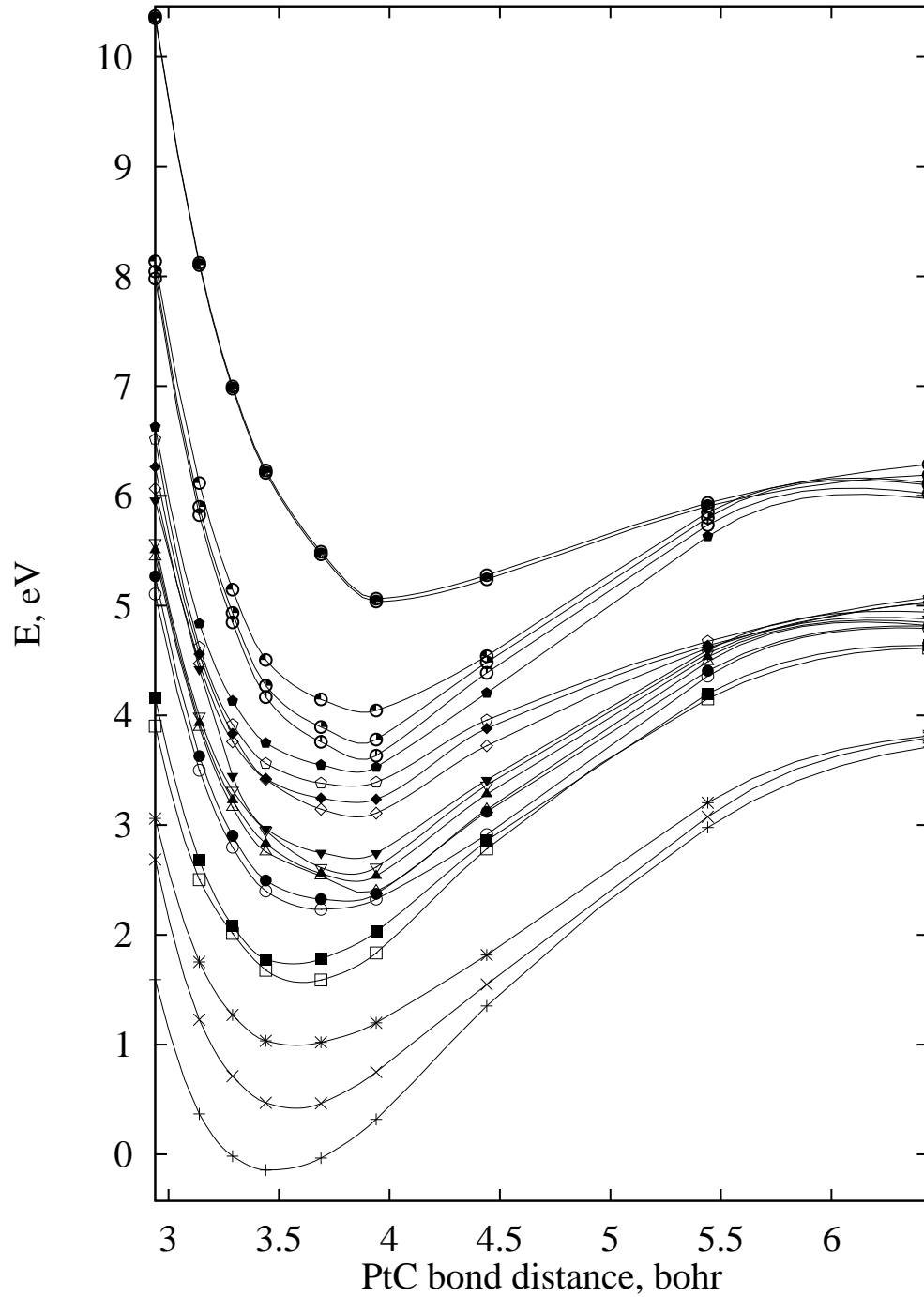


Abbildung 12.4: PtCH_2^+ : Spin-Bahn-gekoppelte AIMP-Potentialkurven der energetisch tiefliegenden Zustände in Abhängigkeit vom PtC-Bindungsabstand. Wegen der ungeraden Elektronenzahl des Moleküls haben sämtliche Zustände E -Symmetrie.

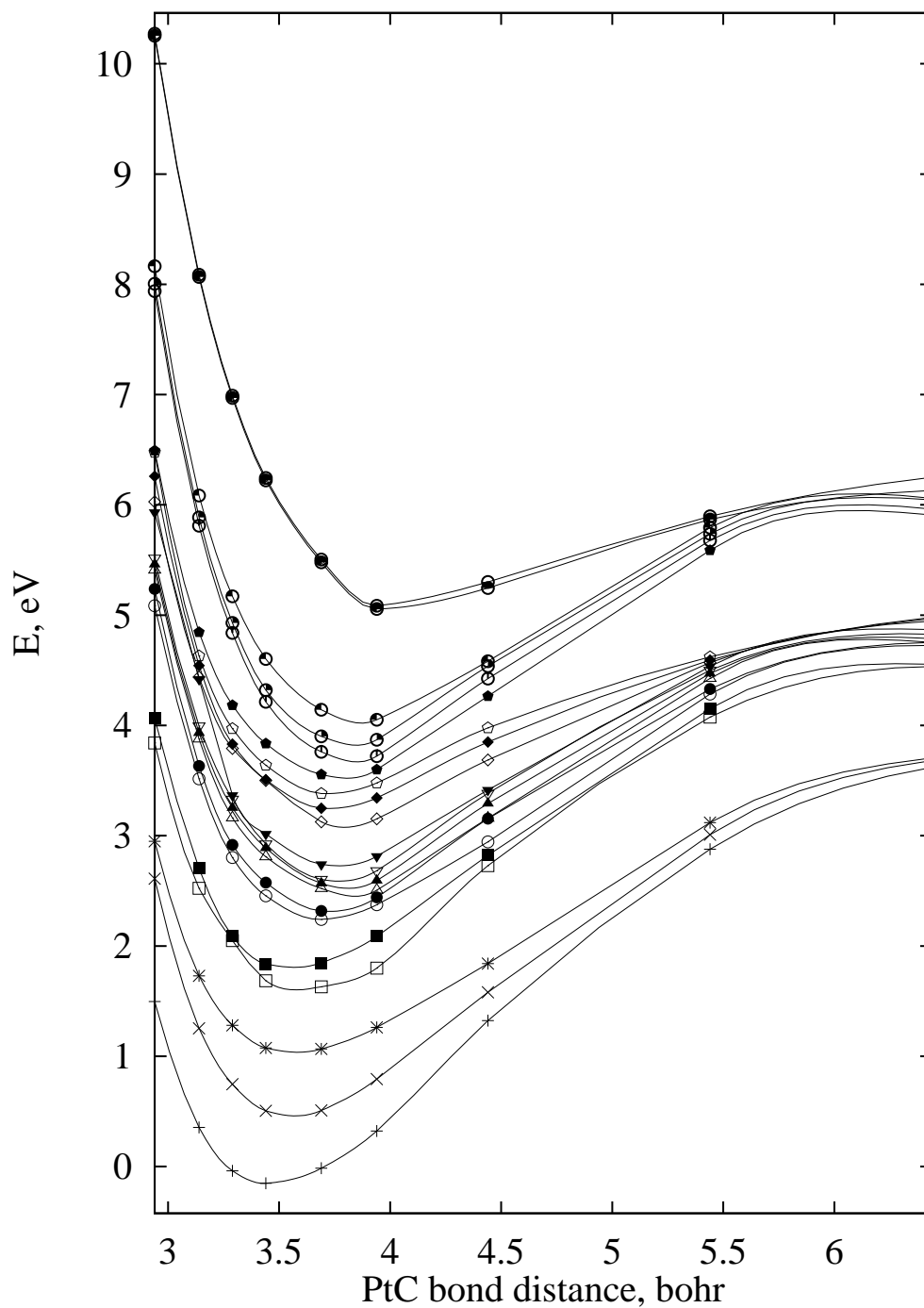


Tabelle 12.3: Dominierende Beiträge der spinfreien Komponenten ($|c|^2 \geq 0.1$) zu den Spin-Bahn-gekoppelten AE-Zuständen bei einem PtC-Bindungsabstand von $3.44a_0$

Zustand	Gewichte der spinfreien Komponenten	
1E	.92	$1^2A_1(+1/2)$
2E	.57	$1^2A_2(-1/2)$
3E	.48	$1^2B_2(-1/2)$
4E	.92	$1^2B_1(-1/2)$
5E	.44	$1^2B_2(-1/2)$
6E	.52	$1^4B_1(+3/2)$
7E	.38	$1^4B_1(-1/2)$
8E	.41	$1^4B_2(+1/2)$
9E	.29	$1^4B_1(+1/2)$
10E	.32	$1^4A_2(-1/2)$
11E	.90	$2^2B_1(+1/2)$
12E	.30	$3^2B_1(-1/2)$
13E	.22	$1^4A_2(+3/2)$
14E	.44	$1^4A_2(+3/2)$
15E	.30	$1^4A_2(-1/2)$
16E	.45	$1^4A_1(-3/2)$
17E	.43	$1^4A_1(-3/2)$
18E	.81	$3^2A_1(+1/2)$
19E	.95	$2^4B_1(-3/2)$
20E	.94	$2^4B_1(-1/2)$
	.40	$2^2A_1(-1/2)$
	.30	$2^2A_1(+1/2)$
	.13	$1^2A_2(+1/2)$
	.26	$1^2A_2(+1/2)$
	.47	$1^4B_2(+3/2)$
	.28	$2^2B_2(-1/2)$
	.24	$2^2B_2(+1/2)$
	.21	$1^4B_2(-1/2)$
	.16	$2^2A_2(-1/2)$
	.14	$1^4A_2(+3/2)$
	.22	$2^2A_2(+1/2)$
	.10	$1^4B_2(+3/2)$
	.16	$2^2B_2(-1/2)$
	.21	$2^2A_2(-1/2)$
	.12	$1^4B_2(+1/2)$
	.13	$1^4B_2(+3/2)$
	.34	$1^4A_1(+1/2)$
	.39	$1^4A_1(+1/2)$
	.13	$1^4A_2(-1/2)$
	.17	$1^4A_2(-1/2)$
	.11	$3^2B_1(+1/2)$
	.13	$3^2B_1(-1/2)$
	.16	$1^4B_1(+1/2)$
	.12	$1^4B_1(+3/2)$

Tabelle 12.4: Dominierende Beiträge der spinfreien Komponenten ($|c|^2 \geq 0.1$) zu den Spin-Bahn-gekoppelten AE-Zuständen bei einem PtC-Bindungsabstand von $6.44a_0$

Zustand	Gewichte der spinfreien Komponenten	
1E	.65 $1^2A_1(+1/2)$.18 $1^2B_1(-1/2)$.17 $1^2B_2(-1/2)$
2E	.59 $1^2A_2(+1/2)$.16 $2^2A_1(+1/2)$.14 $1^2B_2(-1/2)$.12 $1^2B_1(-1/2)$
3E	.44 $2^2A_1(-1/2)$.27 $1^2B_1(+1/2)$.27 $1^2B_2(+1/2)$
4E	.65 $2^2B_1(+1/2)$.17 $1^4A_2(+3/2)$
5E	.64 $3^2B_1(-1/2)$.23 $1^4B_2(-1/2)$
6E	.33 $1^4A_2(+1/2)$.27 $1^4B_2(+3/2)$.24 $3^2A_1(+1/2)$
7E	.28 $2^4B_1(-3/2)$.24 $1^4B_2(-3/2)$.14 $1^4B_2(+1/2)$.11 $1^4A_2(+3/2)$
8E	.23 $1^4A_2(-3/2)$.17 $1^4A_2(+1/2)$.15 $1^4B_1(-1/2)$.13 $2^4B_1(+3/2)$
9E	.28 $1^4B_1(+3/2)$.27 $3^2A_1(+1/2)$.12 $1^4A_1(-3/2)$
10E	.36 $1^4A_1(-1/2)$.26 $1^4B_1(+1/2)$.15 $2^4B_1(+1/2)$.11 $1^4B_1(-3/2)$
11E	.48 $2^2B_2(-1/2)$.31 $2^4B_1(-1/2)$
12E	.45 $2^2A_2(-1/2)$.18 $1^4B_1(-3/2)$.10 $1^4A_1(-1/2)$
13E	.35 $1^2A_1(-1/2)$.33 $1^2B_2(+1/2)$.32 $1^2B_1(+1/2)$
14E	.41 $2^2A_1(+1/2)$.39 $1^2A_2(+1/2)$.11 $1^2B_1(-1/2)$
15E	.31 $1^4B_2(-1/2)$.22 $3^2B_1(-1/2)$.20 $1^4A_2(-3/2)$.12 $1^4A_2(+1/2)$
16E	.30 $1^4A_1(-3/2)$.20 $2^2B_1(-1/2)$.10 $1^4B_2(-1/2)$.10 $3^2A_1(+1/2)$
17E	.37 $2^4B_1(-3/2)$.32 $1^4B_2(-3/2)$.10 $1^4A_1(-1/2)$
18E	.27 $1^4B_1(-1/2)$.21 $1^4A_2(+1/2)$.18 $3^2A_1(+1/2)$.13 $1^4B_1(+3/2)$
19E	.40 $2^2B_2(-1/2)$.30 $2^4B_1(-1/2)$.11 $1^4A_1(-3/2)$.11 $1^4A_1(+1/2)$
20E	.51 $2^2A_2(+1/2)$.19 $1^4B_1(+3/2)$.10 $1^4A_1(+1/2)$

Tabelle 12.5: Dominierende Beiträge der spinfreien Komponenten ($|c|^2 \geq 0.1$) zu den Spin-Bahn-gekoppelten AIMP-Zuständen bei einem PtC-Bindungsabstand von $3.44a_0$

Zustand	Gewichte der spinfreien Komponenten	
1E	.92	$1^2 A_1(+1/2)$
2E	.59	$1^2 A_2(-1/2)$
3E	.48	$1^2 B_2(-1/2)$
4E	.93	$1^2 B_1(-1/2)$
5E	.44	$1^2 B_2(+1/2)$
6E	.51	$1^4 B_2(+3/2)$
7E	.35	$1^4 B_1(+1/2)$
8E	.36	$1^4 B_2(-1/2)$
9E	.83	$2^2 B_1(+1/2)$
10E	.25	$1^4 B_1(-1/2)$
11E	.31	$1^4 A_2(+1/2)$
12E	.26	$1^4 A_2(+1/2)$
13E	.28	$1^4 A_2(+3/2)$
14E	.37	$1^4 A_2(+3/2)$
15E	.26	$1^4 A_2(+1/2)$
16E	.46	$1^4 A_1(-3/2)$
17E	.41	$1^4 A_1(-3/2)$
18E	.80	$3^2 A_1(-1/2)$
19E	.94	$2^4 B_1(+3/2)$
20E	.93	$2^4 B_1(+1/2)$
	.38	$2^2 A_1(-1/2)$
	.32	$2^2 A_1(+1/2)$
	.12	$1^2 A_2(+1/2)$
	.26	$1^2 A_2(-1/2)$
	.47	$1^4 B_1(+3/2)$
	.31	$1^4 B_2(+1/2)$
	.24	$2^2 B_2(-1/2)$
	.16	$2^2 A_2(+1/2)$
	.19	$2^2 B_2(-1/2)$
	.24	$2^2 A_2(+1/2)$
	.22	$3^2 B_1(-1/2)$
	.15	$1^4 B_1(+1/2)$
	.18	$3^2 B_1(+1/2)$
	.16	$1^4 A_2(-3/2)$
	.12	$1^4 B_1(+3/2)$
	.18	$2^2 A_2(+1/2)$
	.12	$2^2 A_2(-1/2)$
	.11	$2^2 B_1(+1/2)$
	.10	$1^4 B_1(-3/2)$
	.12	$1^4 B_1(+3/2)$
	.12	$3^2 B_1(-1/2)$
	.18	$3^2 B_1(+1/2)$
	.39	$1^4 A_1(+1/2)$
	.40	$1^4 A_1(+1/2)$
	.10	$3^2 B_1(+1/2)$
	.11	$2^2 A_2(+1/2)$

Tabelle 12.6: Dominierende Beiträge der spinfreien Komponenten ($|c|^2 \geq 0.1$) zu den Spin-Bahn-gekoppelten AIMP-Zuständen bei einem PtC-Bindungsabstand von $6.44a_0$

Zustand	Gewichte der spinfreien Komponenten	
1E	.65 $1^2A_1(-1/2)$.18 $1^2B_1(+1/2)$.17 $1^2B_2(+1/2)$
2E	.59 $1^2A_2(+1/2)$.36 $2^2A_1(+1/2)$
3E	.37 $1^2B_1(+1/2)$.37 $1^2B_2(+1/2)$.24 $2^2A_1(-1/2)$
4E	.56 $3^2B_1(-1/2)$.16 $1^4B_2(-1/2)$.14 $2^2B_1(-1/2)$.11 $1^4A_2(-3/2)$
5E	.56 $2^2B_1(-1/2)$.14 $3^2B_1(-1/2)$
6E	.36 $1^4A_2(-1/2)$.26 $3^2A_1(-1/2)$.23 $1^4B_2(-3/2)$
7E	.43 $2^4B_1(-3/2)$.36 $1^4B_2(-3/2)$.12 $1^4A_2(-1/2)$
8E	.33 $1^4A_2(-3/2)$.15 $1^4B_1(-1/2)$.15 $1^4B_2(-1/2)$.10 $1^4A_1(-3/2)$
9E	.28 $1^4B_1(-3/2)$.24 $3^2A_1(-1/2)$.13 $1^4A_1(+3/2)$
10E	.34 $1^4A_1(+1/2)$.25 $1^4B_1(-1/2)$.18 $2^4B_1(-1/2)$.11 $1^4B_1(+3/2)$
11E	.48 $2^2B_2(-1/2)$.25 $2^4B_1(-1/2)$.12 $1^4A_1(-3/2)$
12E	.35 $1^2A_1(-1/2)$.34 $1^2B_1(+1/2)$.31 $1^2B_2(+1/2)$
13E	.40 $2^2A_1(-1/2)$.39 $1^2A_2(-1/2)$.12 $1^2B_2(+1/2)$
14E	.44 $2^2A_2(+1/2)$.17 $1^4B_1(+3/2)$.10 $1^4A_1(+1/2)$
15E	.34 $1^4B_2(+1/2)$.23 $2^4B_1(-1/2)$.19 $1^4A_2(+3/2)$.10 $1^4A_2(-1/2)$
16E	.29 $1^4A_1(+3/2)$.22 $2^2B_1(+1/2)$.11 $3^2A_1(-1/2)$
17E	.36 $2^4B_1(-3/2)$.32 $1^4B_2(-3/2)$.12 $3^2A_1(-1/2)$.10 $1^4A_1(-1/2)$
18E	.28 $1^4B_1(+1/2)$.22 $1^4A_2(-1/2)$.13 $3^2A_1(-1/2)$.11 $1^4A_1(-1/2)$
19E	.38 $2^2B_2(+1/2)$.30 $2^4B_1(+1/2)$.11 $1^4A_1(-1/2)$
20E	.52 $2^2A_2(-1/2)$.18 $1^4B_1(-3/2)$.10 $1^4A_1(-1/2)$

Zusammenfassung

Einer der wichtigsten Ansätze zur Effizienzsteigerung, der in dieser Arbeit verfolgt wird, liegt in der Ausnützung des grundlegenden Konzepts der Chemie, daß die Valenzelektronen das chemische Verhalten der Elemente bestimmen und die inneren Elektronenschalen (der Core) eine untergeordnete Rolle spielen. In der Näherung des eingefrorenen Cores wird angenommen, daß die Wechselwirkung zwischen den Valenz- und Core-Elektronen zustandsunabhängig ist und durch Mean-Field-Terme ausgedrückt werden kann. Ersetzt man das molekulare Mean-Field durch atomare Beiträge, lassen sich effektive Corepotentiale (ECP) einführen. Ein spezieller Typ von ECP, der sich als besonders geeignet für eine Verbindung mit no-pair Douglas-Kroll-Hamiltonoperatoren erweist, ist die *ab initio* Modellpotential(AIMP)-Methode. Sie wurde im Rahmen dieser Arbeit formuliert, und weiterhin wurden no-pair Douglas-Kroll AIMP für sämtliche Übergangsmetalle vorgestellt. Energien und radiale Erwartungswerte der Atom-Valenzorbitale aus AIMP-Hartree-Fock(HF)-Rechnungen weisen sehr gute Übereinstimmung mit entsprechenden Allelektronenresultaten auf. Sowohl auf HF- als auch auf korreliertem Niveau werden für Gleichgewichtsabstände und Vibrationsfrequenzen von Übergangsmetallmonoxiden hervorragende Übereinstimmungen zwischen AIMP- und AE-Resultaten erzielt. Wie erwartet, erwies sich die explizite Berücksichtigung des $(n - 1)s$ -Semi-Cores im Valenzraum für frühe Übergangsmetalle wichtiger als für späte. Die Untersuchung der Leistungsfähigkeit intermediärer Basissätze zur Darstellung der relativistischen no-pair Douglas-Kroll-Hamiltonoperatoren ergab, daß Valenzbasissätze zur Auflösung der Identität ausreichen. Die Erweiterung der Darstellungsbasissätze für das Austauschmodellpotential hingegen verbessert die Resultate für Dissoziationsenergien, vor allem der frühen Übergangselemente, und bringt sie in sehr nahe Übereinstimmung mit den entsprechenden AE-Ergebnissen. In diesem Fall ist es weiterhin möglich, die ursprünglichen f-Valenzbasissätze der dritten Übergangsmetallreihe zu verkleinern und damit erhebliche rechentechnische Einsparungen ohne Qualitätsverlust zu erzielen. Die Resultate für die Übergangsmetallmonoxide der 5. Gruppe stimmen sehr gut mit experimentellen Ergebnissen überein, für die 10. Gruppe sollten zusätzliche statische und dynamische Korrelations- und Spin-Bahn-Effekte berücksichtigt werden.

Die oben angesprochene Mean-Field-Näherung läßt sich auch auf den spi-

nabhängigen Fall verallgemeinern. Es wurde ein neues, flexibles Computerprogramm (SOMF) entwickelt, das Spin-Bahn-Integrale in Mean-Field-Näherung für Moleküle berechnet. Anhand von Testrechnungen an schwerelementhaltigen Molekülen wurde bestätigt, daß die Mean-Field-Näherung keinerlei Qualitätsverlust mit sich bringt. Zudem wurde gezeigt, daß eine zusätzlich eingeführte Einzentren-Näherung in diesen Fällen ebenfalls vollkommen gerechtfertigt ist und damit zu einer enormen Effizienzsteigerung führt. Weiterhin wurde mit der Verknüpfung der ECP- und Einzentren-Mean-Field-Näherungen eine neue effiziente Möglichkeit implementiert, Spin-Bahn-Kopplungen auszuwerten. Auf dieser Approximationsstufe werden erstmals merkliche Fehler sichtbar, die aber weiterhin in den meisten Fällen akzeptabel sein dürften.

Eine der größten Herausforderungen der relativistischen Elektronenstrukturtheorie ist es, Elektronenkorrelation und Spin-Bahn-Wechselwirkung auf gleichermaßen hohem Niveau in möglichst effizienter Weise zu berücksichtigen. Dieses Ziel verfolgt ein in dieser Arbeit vorgestelltes Verfahren (SOCIEX), in dem die Beiträge vernachlässigter Konfigurationen eines selektierenden Spin-Bahn-Konfigurationswechselwirkungs(CI)-Verfahrens störungstheoretisch abgeschätzt werden. Das SOCIEX-Verfahren wird auf den Grundzustand und die wichtigsten angeregten Zustände des Thalliumhydridmoleküls angewendet und Resultaten gegenübergestellt, die im Rahmen von quasi-entarteter Störungstheorie und mit selektierenden Spin-Bahn-CI-Methoden erhalten wurden. Das störungstheoretische Verfahren unterschätzt die Orbitalrelaxationseffekte bezüglich der Spin-Bahn-Wechselwirkung beträchtlich. Diese Effekte können in dem selektierenden Spin-Bahn-CI-Verfahren berücksichtigt werden, jedoch werden wesentliche Beiträge zur dynamischen Korrelationsenergie vernachlässigt, was zu einer unausgewogenen Beschreibung des Grundzustandes und der angeregten Zustände führt. Die SOCIEX-Methode vereinigt die Vorteile des störungstheoretischen und des CI-Verfahrens und reproduziert effizient und in hoher Präzision die spektroskopischen Parameter von TIH.

Ein weiteres Verfahren, daß in den eben genannten Kontext fällt, ist die Spin-Free-State-Shifted(SFSS)-Spin-Bahn-CI-Methode. Das SFSS-Verfahren wurde auf das experimentell wohlbekanntes Spektrum des einfach geladenen Iridiumions angewendet und damit einem ersten systematischen Test unterworfen. Es wurde gezeigt, daß Elektronenkorrelations- und Spin-Bahn-Effekte im Rahmen der SFSS-Methode weitestgehend entkoppelt werden können, was die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation mit den hochentwickelten Methoden der spinfreien Quantenchemie und die Ausnützung höherer Symmetrien ermöglicht. Spin-Bahn-Aufspaltungen werden dann in einem zweiten Schritt mit dem SFSS-Spin-Bahn-CI-Verfahren sehr genau reproduziert, wenn lediglich Einfachanregungen zu einem Referenzraum berücksichtigt werden, der die chemisch relevanten Konfigurationen enthält.

Die Rechnungen am „nackten“ Ir^+ dienen weiterhin als Vorstudie zur senkrechten Einschubreaktion von Ir^+ in die σ -Bindung von H_2 , in der insbesondere

der Einfluß von *Intersystem Crossings* untersucht wurde. Hier kamen neben Dichtefunktionalmethoden no-pair Douglas-Kroll-AIMP und das Programm SOMF im Rahmen der AIMP-Mean-Field-Einzentren-Näherung zum Einsatz. Die Untersuchungen ergaben, daß die Kreuzung der energetisch niedrigsten Quintett- und Triplett-Zustände bereits bei sehr großen Abständen während der senkrechten Annäherung von Ir^+ an H_2 stattfindet. Die Kreuzung ist äußerst ineffektiv, da sich die Elektronenkonfigurationen der entsprechenden Zustände durch eine Einfachanregung von einem s- in ein d-Orbital unterscheiden. Diese Wechselwirkung kann nur von einem Spin-Bahn-Operator erfaßt werden, der auch Zweielektronenterme berücksichtigt.

Weiterhin wurde eine vergleichende Studie des Grundzustandes und von angeregten Zuständen des PtCH_2^+ -Moleküls mit relativistischen no-pair Allelektronen- und AIMP-Methoden durchgeführt. Es wurde gezeigt, daß die no-pair Douglas-Kroll-AIMP-Methode das auf AE-Niveau berechnete elektronische Spektrum insbesondere der angeregten Zustände von PtCH_2^+ hervorragend reproduziert. Spin-Bahn-Kopplungseffekte wurden mit dem Programm SOMF in der AIMP-Mean-Field-Einzentren-Näherung berechnet, was die Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens auch für ein Spektrum von mehreren elektronischen Zuständen bestätigt. Untersuchungen der elektronischen Struktur des Grundzustandes von PtCH_2^+ ergaben, daß ein Übergangsmetallion nicht notwendigerweise in einem $d^{n-1}s^1$ -Zustand präpariert sein muß um eine Doppelbindung mit Methylen einzugehen, wie von Irikura und Beauchamp postuliert wurde.

Ausblickend sind insbesondere zwei Projektpunkte herauszustreichen. Zum einen wäre es sicherlich von allgemeinerem Interesse, no-pair Douglas-Kroll AIMP für weitere Elemente des Periodensystems zur Verfügung zu stellen. Als Fernziel sollten sämtliche Elemente (aus naheliegenden Gründen mit Ausnahme von H und He) berücksichtigt werden, von besonderem Interesse sind aber zunächst schwere Hauptgruppenelemente sowie Lanthanoiden- und Actinoiden-Elemente; besonders letztere sind in jüngster Vergangenheit immer mehr in den Brennpunkt theoretischer Studien gelangt, um kernenergie-technisch relevante chemische Reaktionen zu untersuchen. Als zweiter wichtiger Punkt ist die Weiterentwicklung des Computerprogramms SOMF zu nennen. Von besonderem Interesse wäre die Programmierung von Schnittstellen zu weiteren Programmpaketen wie MOLCAS-4 [85] und TURBOMOLE. [174] Weiterhin wird SOMF die Spin-Bahn-Mean-Field-Integrale zu einem „DFT/SCI-Verfahren mit Spin-Bahn-Kopplung“ liefern, das in den Arbeitsgruppen von Christel M. Marian und Stefan Grimme entwickelt wird.[175]

Anhang A

Abbildungen zu Teil II

Abbildung A.1: Eine Input-Datei NPINP zum Programm LINKTOCOLUMB

```
C2V / symmetry point group (C2V or D2H)
2 / number of symmetry inequivalent atoms
1 4 / number of sym eq. atoms and reduction sets for sym. ineq. atom 1
4 3 3 2 / number of basis functions in these reductions sets
1 3 6 10/ degeneracy in these reduction sets
1 / s normalization
1 1 1 / p normalization
3 3 3 1 1 1 / d normalization
15 15 15 3 3 3 3 3 3 1 / f normalization
1 3 / number of sym eq. atoms and reduction sets for sym. ineq. atom 2
4 3 1 / number of basis functions in these reductions sets
1 3 6 / degeneracy in these reduction sets
1 / s normalization
1 1 1 / p normalization
3 3 3 1 1 1 / d normalization
```

Abbildung A.2: Die Input-Datei MFORBS zum Programm SOMF

```
78.0
1.0001 -.0003 .0015 -.0043 -.0128 .0248 -.0013 -.0223 -.0060
.0001 .9991 .0031 -.0088 -.0262 .0508 -.0027 -.0456 -.0124
.0002 -.0015 1.0049 -.0145 -.0435 .0843 -.0045 -.0756 -.0206
-.0003 .0020 -.0068 -.9797 .0606 -.1173 .0063 .1052 .0286
-.0002 .0013 -.0044 .0132 1.0389 -.0749 .0043 .0672 .0183
-.0001 .0005 -.0015 .0046 .0131 .9756 .0021 .0219 .0057
1.0000 .0000 .0000 .0000 .0000 .0000
.0000 -1.0000 .0000 .0000 .0000 .0000
.0000 .0000 1.0000 .0001 .0000 .0000
.0000 .0000 .0000 1.0003 -.0013 .0004
1.0000 .0001 .0000 .0000 .0000
-.0001 1.0000 .0006 -.0010 .0003
.0000 .0003 1.0088 -.0035 -.0140
1.0001 -.0003 -.0001
1.0
1.0000 .0000 .0000 .0000
```

Abbildung A.3: Aufbau eines Eintrages in der Bibliothek AELIB und ein entsprechendes Beispiel für Pt.

Ein Eintrag in die Bibliothek AELIB wird mit dessen Bezeichnung AELIB_LABEL eingeleitet.

```
Read (*, '(A)') AELIB_LABEL
```

Die Eingaben (nsh_val(1),l=1,5) und (nsh_ae(1),l=1,5) spezifizieren die Anzahl der Basisfunktionen (s-,p-,d-,f- und g-Funktionen) eines Valenzbasissatzes bzw. eines Allelektronenbasissatzes. Die g-Funktionen können in der vorliegenden Version nicht benutzt werden; aus diesem Grund ist deren Anzahl stets mit 0 anzugeben.

```
Read(*,*) (nsh_val(1),l=1,5)
Read(*,*) (nsh_ae(1),l=1,5)
```

Danach werden die Kernladungszahl chrg_aelib und der maximale Drehimpuls+1 lmaxat_aelib angegeben.

```
Read(*,*) chrg_aelib,lmaxat_aelib
```

Nun erfolgt in einer Schleife über die Drehimpulsquantenzahlen:

```
Do la=1,lmaxat_aelib
```

die Angabe der Anzahl der Exponenten und generalisiert kontrahierten Basisfunktionen pro Drehimpulsquantenzahl,

```
    Read(lu_aelib_in,*) nr_exppc_aelib(la),icol_aelib(la)
```

der entsprechenden Exponenten

```
    Do ln=1,nr_exppc_aelib(la)
      Read(*,*) alpha_aelib(ln,la)
    End Do
```

und Koeffizienten

```
    Do ln=1,nr_exppc_aelib(la)
      Read(*,*) (cblock_aelib(lc,ln,la),lc=1,icol_aelib(la))
    End Do
```

```
End Do
```



```

    16    6
10966.4275
46279.6503
3557.75623
1356.67652
572.850000
258.808580
122.264312
57.006484
28.165958
13.339697
6.427060
3.008275
1.240517
0.468518
0.1098
0.03411
.011530 -.006038 .002998 -.001176 /
.003485 -.001803 .000893 -.000351 /
.038364 -.020367 .010153 -.004000 /
.111379 -.061222 .030737 -.012073 /
.258097 -.148041 .075262 -.029841 /
.397353 -.242466 .124885 -.049091 /
.307272 -.101901 .037926 -.014664 /
.074636 .414889 -.327567 .144775 /
-.001946 .568732 -.454228 .190200 /
.001910 .154056 .316096 -.188702 /
-.001118 -.000696 .721947 -.505444 /
.000483 .002821 .205141 .094537 /
-.000182 -.000991 .004877 .772742 /
.000063 .000290 .000621 .319200 /
-.000017 -.000086 -.000107 .007108 1.0 /
.000006 .000031 .000039 .000213 0.0 1.0

```

12 5
 2025.36241
 611.546718
 236.021725
 102.386979
 47.093218
 22.310957
 10.254835
 4.593132
 1.749329
 0.663254
 0.213593
 0.1
 .004802 -.002487 .000709 /
 .031410 -.016336 .004697 /
 .128134 -.068480 .019617 /
 .322157 -.172433 .049966 /
 .443765 -.217972 .060551 /
 .250520 .085203 -.036868 /
 .038013 .530888 -.194510 /
 .000656 .448546 -.106774 /
 .000244 .077073 .328922 /
 -.000081 -.005401 .550429 /
 .000022 .003408 .324210 1.0 /
 -.000014 -.001352 .041011 0.0 1.0
 7 3
 127.684769
 42.334235
 16.369378
 6.391013
 2.287154
 1.0
 0.2
 .030572 /
 .161549 /
 .387507 /
 .480053 /
 .253740 /
 .027671 1.0 /
 .006333 0.0 1.0

Anhang B

Übergangsmetalle: Valenzorbitalenergien

Tabelle B.1: Valenzorbitalenergien [E_H] von Übergangsmetallen der ersten Reihe: *medium-core*-AIMP- und Allelektronen-Resultate.

	Wellenfunktion	% ¹	Konfiguration	$-\varepsilon(3p)$	$-\varepsilon(4s)$	$-\varepsilon(3d)$
Sc	AIMP-CAS ²	99.0	$4s^2 3d^1 - {}^2D$	1.5710	0.2115	0.3310
	AIMP-HF ³	100.0		1.5706	0.2103	0.3343
	AE-HF ⁴	100.0		1.5746	0.2113	0.3356
Ti	AIMP-CAS	99.9	$4s^2 3d^2 - {}^3F$	1.7926	0.2218	0.4298
	AIMP-HF	100.0		1.7926	0.2214	0.4305
	AE-HF	100.0		1.7970	0.2223	0.4315
V	AIMP-CAS	99.9	$4s^2 3d^3 - {}^4F$	2.0185	0.2317	0.4981
	AIMP-HF	100.0		2.0185	0.2315	0.4984
	AE-HF	100.0		2.0233	0.2324	0.4992
Cr	AIMP-CAS	100.0	$4s^1 3d^5 - {}^7S$	2.0555	0.2246	0.3638
	AE-HF	100.0		2.0619	0.2260	0.3664
Mn	AIMP-CAS	100.0	$4s^2 3d^5 - {}^6S$	2.4835	0.2496	0.6251
	AE-HF	100.0		2.4892	0.2505	0.6255
Fe	AIMP-CAS	100.0	$4s^2 3d^6 - {}^5D$	2.7498	0.2605	0.6321
	AE-HF	100.0		2.7558	0.2614	0.6324
Co	AIMP-CAS	100.0	$4s^2 3d^7 - {}^4F$	3.0180	0.2703	0.6593
	AE-HF	100.0		3.0256	0.2713	0.6570
Ni	AIMP-CAS	100.0	$4s^2 3d^8 - {}^3F$	3.2945	0.2798	0.6895
	AE-HF	100.0		3.3010	0.2806	0.6893
Cu	AIMP-CAS	100.0	$4s^1 3d^{10} - {}^2S$	3.3502	0.2425	0.4758
	AE-HF	100.0		3.3607	0.2443	0.4789
Zn	AIMP-CAS	100.0	$4s^2 3d^{10} - {}^1S$	3.8682	0.2974	0.7615
	AE-HF	100.0		3.8757	0.2982	0.7610

¹Gewicht der Hartree-Fock-Konfiguration²AIMP $3p$, $4s$, $3d$ -Valenzrechnungen auf CASSCF-Niveau³AIMP $3p$, $4s$, $3d$ -Valenzrechnungen auf Hartree-Fock-Niveau⁴Allelektronenrechnungen auf Hartree-Fock-Niveau

Tabelle B.2: Valenzorbitalenergien [E_H] von Übergangsmetallen der ersten Reihe: *small-core*-AIMP- und Allelektronen-Resultate.

	Wellenfunktion	% ¹	Konfiguration	$-\varepsilon(3s)$	$-\varepsilon(3p)$	$-\varepsilon(4s)$	$-\varepsilon(3d)$
Sc	AIMP-CAS ²	99.0	$4s^2 3d^1 - {}^2D$	2.5827	1.5717	0.2115	0.3317
	AIMP-HF ³	100.0		2.5822	1.5715	0.2104	0.3350
	AE-HF ⁴	100.0		2.5908	1.5746	0.2113	0.3356
Ti	AIMP-CAS	99.9	$4s^2 3d^2 - {}^3F$	2.8949	1.7934	0.2217	0.4305
	AIMP-HF	100.0		2.8948	1.7934	0.2214	0.4312
	AE-HF	100.0		2.9048	1.7970	0.2223	0.4315
V	AIMP-CAS	99.9	$4s^2 3d^3 - {}^4F$	3.2123	2.0192	0.2317	0.4988
	AIMP-HF	100.0		3.2121	2.0192	0.2317	0.4991
	AE-HF	100.0		3.2237	2.0233	0.2324	0.4992
Cr	AIMP-CAS	100.0	$4s^1 3d^5 - {}^7S$	3.3265	2.0560	0.2245	0.3641
	AE-HF	100.0		3.3405	2.0619	0.2260	0.3664
Mn	AIMP-CAS	100.0	$4s^2 3d^5 - {}^6S$	3.8656	2.4843	0.2495	0.6258
	AE-HF	100.0		3.8801	2.4892	0.2505	0.6255
Fe	AIMP-CAS	100.0	$4s^2 3d^6 - {}^5D$	4.2315	2.7507	0.2604	0.6328
	AE-HF	100.0		4.2475	2.7558	0.2614	0.6324
Co	AIMP-CAS	100.0	$4s^2 3d^7 - {}^4F$	4.6012	3.0188	0.2703	0.6600
	AE-HF	100.0		4.6203	3.0256	0.2713	0.6570
Ni	AIMP-CAS	100.0	$4s^2 3d^8 - {}^3F$	4.9818	3.2951	0.2797	0.6900
	AE-HF	100.0		5.0013	3.3010	0.2806	0.6893
Cu	AIMP-CAS	100.0	$4s^1 3d^{10} - {}^2S$	5.1282	3.3507	0.2424	0.4762
	AE-HF	100.0		5.1527	3.3607	0.2443	0.4789
Zn	AIMP-CAS	100.0	$4s^2 3d^{10} - {}^1S$	5.7730	3.8689	0.2973	0.7621
	AE-HF	100.0		5.7965	3.8757	0.2982	0.7610

¹Gewicht der Hartree-Fock-Konfiguration

²AIMP $3s, 3p, 4s, 3d$ -Valenzrechnungen auf CASSCF-Niveau

³AIMP $3s, 3p, 4s, 3d$ -Valenzrechnungen auf Hartree-Fock-Niveau

⁴Allelektronenrechnungen auf Hartree-Fock-Niveau

Tabelle B.3: Valenzorbitalenergien [E_H] von Übergangsmetallen der zweiten Reihe: *medium-core*-AIMP- und Allelektronen-Resultate.

	Wellenfunktion	% ¹	Konfiguration	$-\varepsilon(4p)$	$-\varepsilon(5s)$	$-\varepsilon(4d)$
Y	AIMP-CAS ²	92.0	$s^2d^1 - {}^2D$	1.2980	0.2086	0.2239
	AIMP-HF ³	100.0		1.3033	0.2005	0.2302
	AE-HF ⁴	100.0		1.3045	0.2012	0.2314
Zr	AIMP-CAS	97.5	$s^2d^2 - {}^3F$	1.4930	0.2165	0.3109
	AIMP-HF	100.0		1.4954	0.2130	0.3160
	AE-HF	100.0		1.4954	0.2136	0.3161
Nb	AIMP-CAS	100.0	$s^1d^4 - {}^6D$	1.5782	0.2284	0.2870
	AE-HF	100.0		1.5784	0.2287	0.2871
Mo	AIMP-CAS	100.0	$s^1d^5 - {}^7S$	1.7501	0.2373	0.3422
	AE-HF	100.0		1.7506	0.2377	0.3423
Tc	AIMP-CAS	100.0	$s^2d^5 - {}^6S$	2.0631	0.2399	0.5152
	AE-HF	100.0		2.0645	0.2407	0.5155
Ru	AIMP-CAS	100.0	$s^1d^7 - {}^5F$	2.1398	0.2374	0.3929
	AE-HF	100.0		2.1414	0.2383	0.3932
Rh	AIMP-CAS	100.0	$s^1d^8 - {}^4F$	2.3374	0.2370	0.4284
	AE-HF	100.0		2.3392	0.2379	0.4284
Pd	AIMP-CAS	100.0	$s^1d^9 - {}^3D$	2.5382	0.2365	0.4660
	AE-HF	100.0		2.5404	0.2375	0.4658
Ag	AIMP-CAS	100.0	$s^1d^{10} - {}^2S$	2.7409	0.2358	0.5113
	AE-HF	100.0		2.7428	0.2367	0.5106
Cd	AIMP-CAS	100.0	$s^2d^{10} - {}^1S$	3.1153	0.2800	0.7217
	AE-HF	100.0		3.1180	0.2808	0.7211

¹Gewicht der Hartree-Fock-Konfiguration²AIMP $4p$, $5s$, $4d$ -Valenzrechnungen auf CASSCF-Niveau³AIMP $4p$, $5s$, $4d$ -Valenzrechnungen auf Hartree-Fock-Niveau⁴Allelektronenrechnungen auf Hartree-Fock-Niveau

Tabelle B.4: Valenzorbitalenergien [E_H] von Übergangsmetallen der zweiten Reihe: *small-core*-AIMP- und Allelektronen-Resultate.

	Wellenfunktion	% ¹	Konfiguration	$-\varepsilon(4s)$	$-\varepsilon(4p)$	$-\varepsilon(5s)$	$-\varepsilon(4d)$
Y	AIMP-CAS ²	92.0	$s^2d^1 - {}^2D$	2.2258	1.2986	0.2085	0.2240
	AIMP-HF ³	100.0		2.2307	1.3039	0.2007	0.2304
	AE-HF ⁴	100.0		2.2384	1.3045	0.2012	0.2314
Zr	AIMP-CAS	97.5	$s^2d^2 - {}^3F$	2.4962	1.4935	0.2164	0.3112
	AIMP-HF	100.0		2.4984	1.4960	0.2131	0.3163
	AE-HF	100.0		2.5057	1.4954	0.2136	0.3161
Nb	AIMP-CAS	100.0	$s^1d^4 - {}^6D$	2.6423	1.5783	0.2280	0.2868
	AE-HF	100.0		2.6511	1.5784	0.2287	0.2871
Mo	AIMP-CAS	100.0	$s^1d^5 - {}^7S$	2.8863	1.7501	0.2369	0.3419
	AE-HF	100.0		2.8967	1.7506	0.2377	0.3423
Tc	AIMP-CAS	100.0	$s^2d^5 - {}^6S$	3.2863	2.0636	0.2399	0.5153
	AE-HF	100.0		3.2986	2.0645	0.2407	0.5155
Ru	AIMP-CAS	100.0	$s^1d^7 - {}^5F$	3.4239	2.1402	0.2372	0.3929
	AE-HF	100.0		3.4378	2.1414	0.2383	0.3932
Rh	AIMP-CAS	100.0	$s^1d^8 - {}^4F$	3.6962	2.3378	0.2368	0.4285
	AE-HF	100.0		3.7114	2.3392	0.2379	0.4284
Pd	AIMP-CAS	100.0	$s^1d^9 - {}^3D$	3.9725	2.5388	0.2364	0.4662
	AE-HF	100.0		3.9897	2.5404	0.2375	0.4658
Ag	AIMP-CAS	100.0	$s^1d^{10} - {}^2S$	4.2520	2.7416	0.2357	0.5116
	AE-HF	100.0		4.2702	2.7428	0.2367	0.5106
Cd	AIMP-CAS	100.0	$s^2d^{10} - {}^1S$	4.7220	3.1157	0.2799	0.7218
	AE-HF	100.0		4.7432	3.1180	0.2808	0.7211

¹Gewicht der Hartree-Fock-Konfiguration

²AIMP $4s, 4p, 5s, 4d$ -Valenzrechnungen auf CASSCF-Niveau

³AIMP $4s, 4p, 5s, 4d$ -Valenzrechnungen auf Hartree-Fock-Niveau

⁴Allelektronenrechnungen auf Hartree-Fock-Niveau

Tabelle B.5: Valenzorbitalenergien [E_H] von Übergangsmetallen der dritten Reihe: *medium-core*-AIMP- und Allelektronen-Resultate.

	Wellenfunktion	% ¹	Konfiguration	$-\varepsilon(5p)$	$-\varepsilon(6s)$	$-\varepsilon(5d)$
Hf	AIMP-CAS ²	97.7	$s^2d^2 - {}^3F$	1.5980	0.2418	0.2609
	AIMP-HF ³	100.0		1.6007	0.2357	0.2638
	AE-HF ⁴	100.0		1.6038	0.2365	0.2630
Ta	AIMP-CAS	96.0	$s^2d^3 - {}^4F$	1.7624	0.2540	0.3166
	AIMP-HF	100.0		1.7670	0.2485	0.3219
	AE-HF	100.0		1.7705	0.2493	0.3207
W	AIMP-CAS	93.0	$s^2d^4 - {}^5D$	1.9273	0.2664	0.3651
	AIMP-HF	100.0		1.9351	0.2599	0.3746
	AE-HF	100.0		1.9391	0.2608	0.3733
Re	AIMP-CAS	100.0	$s^2d^5 - {}^6S$	2.1028	0.2694	0.4356
	AE-HF	100.0		2.1072	0.2703	0.4342
Os	AIMP-CAS	100.0	$s^2d^6 - {}^5D$	2.2883	0.2831	0.4532
	AE-HF	100.0		2.2932	0.2840	0.4517
Ir	AIMP-CAS	100.0	$s^2d^7 - {}^4F$	2.4725	0.2946	0.4859
	AE-HF	100.0		2.4780	0.2957	0.4844
Pt	AIMP-CAS	100.0	$s^1d^9 - {}^3D$	2.5553	0.2892	0.4147
	AE-HF	100.0		2.5621	0.2910	0.4138
Au	AIMP-CAS	100.0	$s^1d^{10} - {}^2S$	2.7372	0.2877	0.4547
	AE-HF	100.0		2.7445	0.2895	0.4538
Hg	AIMP-CAS	100.0	$s^2d^{10} - {}^1S$	3.0397	0.3240	0.6066
	AE-HF	100.0		3.0466	0.3257	0.6043

¹Gewicht der Hartree-Fock-Konfiguration²AIMP $5p, 6s, 5d$ -Valenzrechnungen auf CASSCF-Niveau³AIMP $5p, 6s, 5d$ -Valenzrechnungen auf Hartree-Fock-Niveau⁴Allelektronenrechnungen auf Hartree-Fock-Niveau

Tabelle B.6: Valenzorbitalenergien [E_H] von Übergangsmetallen der dritten Reihe: *small-core*-AIMP- und Allelektronen-Resultate.

	Wellenfunktion	% ¹	Konfiguration	$-\varepsilon(5s)$	$-\varepsilon(5p)$	$-\varepsilon(6s)$	$-\varepsilon(5d)$
Hf	AIMP-CAS ²	97.7	$s^2d^2 - {}^3F$	2.9199	1.5977	0.2528	0.2615
	AIMP-HF ³	100.0		2.9331	1.6009	0.2364	0.2638
	AE-HF ⁴	100.0		2.9398	1.6038	0.2365	0.2630
Ta	AIMP-CAS	96.0	$s^2d^3 - {}^4F$	3.1621	1.7623	0.2637	0.3170
	AIMP-HF	100.0		3.1764	1.7673	0.2487	0.3218
	AE-HF	100.0		3.1863	1.7705	0.2493	0.3207
W	AIMP-CAS	93.0	$s^2d^4 - {}^5D$	3.4121	1.9272	0.2750	0.3655
	AIMP-HF	100.0		3.4288	1.9353	0.2601	0.3744
	AE-HF	100.0		3.4368	1.9391	0.2608	0.3733
Re	AIMP-CAS	100.0	$s^2d^5 - {}^6S$	3.6788	2.1030	0.2708	0.4355
	AE-HF	100.0		3.6885	2.1072	0.2703	0.4342
Os	AIMP-CAS	100.0	$s^2d^6 - {}^5D$	3.9531	2.2884	0.2832	0.4530
	AE-HF	100.0		3.9626	2.2932	0.2840	0.4517
Ir	AIMP-CAS	100.0	$s^2d^7 - {}^4F$	4.2270	2.4727	0.2948	0.4858
	AE-HF	100.0		4.2375	2.4780	0.2957	0.4844
Pt	AIMP-CAS	100.0	$s^1d^9 - {}^3D$	4.3782	2.5558	0.2890	0.4146
	AE-HF	100.0		4.3975	2.5621	0.2910	0.4138
Au	AIMP-CAS	100.0	$s^1d^{10} - {}^2S$	4.6565	2.7377	0.2879	0.4547
	AE-HF	100.0		4.6736	2.7445	0.2895	0.4538
Hg	AIMP-CAS	100.0	$s^2d^{10} - {}^1S$	5.0713	3.0399	0.3242	0.6064
	AE-HF	100.0		5.0917	3.0466	0.3257	0.6043

¹Gewicht der Hartree-Fock-Konfiguration

²AIMP $5s, 5p, 6s, 5d$ -Valenzrechnungen auf CASSCF-Niveau

³AIMP $5s, 5p, 6s, 5d$ -Valenzrechnungen auf Hartree-Fock-Niveau

⁴Allelektronenrechnungen auf Hartree-Fock-Niveau

Anhang C

Übergangsmetalle: Radiale Aufenthaltserwartungswerte

Tabelle C.1: Radiale Erwartungswerte $[a_0]$ von Übergangsmetallen der ersten Reihe: *medium-core-AIMP-* und *Allelektronen-Resultate*.

Wellenfunktion	%	Konfiguration	3p			4s			3d		
			$\langle 1/r \rangle$	$\langle r \rangle$	$\langle r^2 \rangle$	$\langle 1/r \rangle$	$\langle r \rangle$	$\langle r^2 \rangle$	$\langle 1/r \rangle$	$\langle r \rangle$	$\langle r^2 \rangle$
Sc	99.0	$4s^2 3d^1 - {}^2D$	1.153	1.171	1.603	0.321	3.938	17.857	0.783	1.720	3.841
AIMP-CAS											
AIMP-HF	100.0		1.153	1.171	1.604	0.320	3.951	17.989	0.792	1.695	3.719
AE-HF	100.0		1.155	1.172	1.615	0.323	3.937	17.850	0.793	1.691	3.701
Ti	99.9	$4s^2 3d^2 - {}^3F$	1.241	1.090	1.390	0.337	3.762	16.344	0.899	1.476	2.803
AIMP-CAS											
AIMP-HF	100.0		1.241	1.090	1.390	0.337	3.766	16.384	0.901	1.473	2.790
AE-HF	100.0		1.244	1.091	1.400	0.339	3.753	16.260	0.902	1.470	2.780
V	99.9	$4s^2 3d^3 - {}^4F$	1.328	1.021	1.221	0.352	3.608	15.069	0.991	1.335	2.293
AIMP-CAS											
AIMP-HF	100.0		1.328	1.021	1.221	0.352	3.610	15.089	0.992	1.334	2.288
AE-HF	100.0		1.331	1.022	1.229	0.354	3.597	14.974	0.993	1.332	2.279
Cr	100.0	$4s^1 3d^5 - {}^7S$	1.399	0.972	1.111	0.349	3.639	15.406	0.997	1.378	2.531
AIMP-CAS											
AE-HF	100.0		1.402	0.974	1.121	0.352	3.622	15.249	0.998	1.378	2.541
Mn	100.0	$4s^2 3d^5 - {}^6S$	1.497	0.909	0.969	0.379	3.358	13.117	1.160	1.139	1.668
AIMP-CAS											
AE-HF	100.0		1.500	0.910	0.976	0.381	3.347	13.020	1.162	1.137	1.661
Fe	100.0	$4s^2 3d^6 - {}^5D$	1.583	0.861	0.870	0.394	3.231	12.163	1.230	1.081	1.515
AIMP-CAS											
AE-HF	100.0		1.587	0.862	0.876	0.397	3.220	12.076	1.232	1.079	1.509
Co	100.0	$4s^2 3d^7 - {}^4F$	1.668	0.818	0.786	0.409	3.121	11.378	1.303	1.024	1.366
AIMP-CAS											
AE-HF	100.0		1.671	0.820	0.792	0.411	3.111	11.292	1.304	1.023	1.362
Ni	100.0	$4s^2 3d^8 - {}^3F$	1.752	0.780	0.715	0.423	3.023	10.694	1.376	0.972	1.236
AIMP-CAS											
AE-HF	100.0		1.756	0.781	0.720	0.425	3.014	10.622	1.378	0.970	1.231
Cu	100.0	$4s^1 3d^{10} - {}^2S$	1.824	0.750	0.661	0.391	3.267	12.534	1.383	0.998	1.352
AIMP-CAS											
AE-HF	100.0		1.827	0.753	0.670	0.391	3.260	12.505	1.386	1.000	1.350
Zn	100.0	$4s^2 3d^{10} - {}^1S$	1.918	0.714	0.599	0.448	2.854	9.569	1.523	0.881	1.022
AIMP-CAS											
AE-HF	100.0		1.923	0.715	0.604	0.451	2.846	9.506	1.525	0.880	1.018

Tabelle C.2: Radiale Erwartungswerte [a_0] von Übergangsmetallen der ersten Reihe: *small-core-AIMP-* und *Allelektronen-* Resultate.

Wellenfunktion	% Konfiguration	3s		3p		4s		3d					
		$\langle 1/r \rangle$	$\langle r \rangle$	$\langle 1/r \rangle$	$\langle r^2 \rangle$	$\langle 1/r \rangle$	$\langle r \rangle$	$\langle 1/r \rangle$	$\langle r^2 \rangle$				
Sc AIMP-CAS	99.0 $4s^2 3d^1 - {}^2D$	1.282	1.079	1.340	1.153	1.170	1.602	0.325	3.935	17.850	0.784	1.718	3.829
AIMP-HF	100.0	1.281	1.079	1.340	1.153	1.171	1.603	0.323	3.948	17.981	0.792	1.693	3.710
AE-HF	100.0	1.295	1.073	1.325	1.155	1.172	1.615	0.323	3.937	17.850	0.793	1.691	3.701
Ti AIMP-CAS	99.9 $4s^2 3d^2 - {}^3F$	1.372	1.011	1.177	1.242	1.090	1.390	0.339	3.760	16.339	0.900	1.475	2.799
AIMP-HF	100.0	1.372	1.011	1.177	1.242	1.090	1.390	0.339	3.764	16.380	0.901	1.472	2.786
AE-HF	100.0	1.387	1.006	1.165	1.244	1.091	1.400	0.339	3.753	16.260	0.902	1.470	2.780
V AIMP-CAS	99.9 $4s^2 3d^3 - {}^4F$	1.463	0.951	1.040	1.329	1.021	1.221	0.352	3.608	15.072	0.992	1.335	2.290
AIMP-HF	100.0	1.460	0.953	1.048	1.329	1.021	1.221	0.355	3.607	15.083	0.992	1.334	2.285
AE-HF	100.0	1.476	0.948	1.036	1.331	1.022	1.229	0.354	3.597	14.974	0.993	1.332	2.279
Cr AIMP-CAS	100.0 $4s^1 3d^5 - {}^7S$	1.539	0.907	0.948	1.399	0.972	1.111	0.350	3.640	15.415	0.997	1.377	2.528
AE-HF	100.0	1.553	0.904	0.944	1.402	0.974	1.121	0.352	3.622	15.249	0.998	1.378	2.541
Mn AIMP-CAS	100.0 $4s^2 3d^5 - {}^6S$	1.647	0.849	0.831	1.497	0.909	0.969	0.369	3.364	13.129	1.161	1.138	1.666
AE-HF	100.0	1.652	0.852	0.837	1.500	0.910	0.976	0.381	3.347	13.020	1.162	1.137	1.661
Fe AIMP-CAS	100.0 $4s^2 3d^6 - {}^5D$	1.724	0.813	0.761	1.583	0.861	0.869	0.395	3.231	12.166	1.231	1.080	1.514
AE-HF	100.0	1.741	0.811	0.758	1.587	0.862	0.876	0.397	3.220	12.076	1.232	1.079	1.509
Co AIMP-CAS	100.0 $4s^2 3d^7 - {}^4F$	1.811	0.776	0.693	1.668	0.818	0.786	0.409	3.122	11.381	1.304	1.023	1.365
AE-HF	100.0	1.830	0.774	0.690	1.671	0.820	0.792	0.411	3.111	11.292	1.304	1.023	1.362
Ni AIMP-CAS	100.0 $4s^2 3d^8 - {}^3F$	1.889	0.747	0.648	1.752	0.780	0.714	0.432	3.018	10.681	1.377	0.972	1.235
AE-HF	100.0	1.918	0.740	0.631	1.756	0.781	0.720	0.425	3.014	10.622	1.378	0.970	1.231
Cu AIMP-CAS	100.0 $4s^1 3d^{10} - {}^2S$	1.975	0.715	0.589	1.824	0.750	0.661	0.391	3.267	12.541	1.384	0.998	1.351
AE-HF	100.0	1.995	0.713	0.587	1.827	0.753	0.670	0.391	3.260	12.505	1.386	1.000	1.350
Zn AIMP-CAS	100.0 $4s^2 3d^{10} - {}^1S$	2.071	0.682	0.537	1.919	0.714	0.599	0.449	2.854	9.570	1.523	0.881	1.021
AE-HF	100.0	2.093	0.681	0.535	1.923	0.715	0.604	0.451	2.846	9.506	1.525	0.880	1.018

Tabelle C.4: Radiale Erwartungswerte [a_0] von Übergangsmetallen der zweiten Reihe: *small-core-AIMP-* und *Allelektronen-* Resultate.

Wellenfunktion	% Konfiguration	4s		4p		5s		4d					
		$\langle 1/r \rangle$	$\langle r \rangle$	$\langle 1/r \rangle$	$\langle r \rangle$	$\langle 1/r \rangle$	$\langle r \rangle$	$\langle 1/r \rangle$	$\langle r \rangle$				
Y AIMP-CAS	92.0 $s^2d^1 - {}^2D$	1.026	1.295	1.904	0.899	1.461	2.442	0.306	4.140	19.593	0.500	2.679	8.868
AIMP-HF	100.0	1.026	1.295	1.904	0.899	1.461	2.442	0.300	4.217	20.371	0.529	2.521	7.822
AE-HF	100.0	1.039	1.287	1.874	0.901	1.462	2.451	0.298	4.210	20.247	0.531	2.513	7.773
Zr AIMP-CAS	97.5 $s^2d^2 - {}^3F$	1.088	1.227	1.705	0.959	1.376	2.168	0.319	3.962	17.934	0.607	2.184	5.808
AIMP-HF	100.0	1.087	1.227	1.705	0.958	1.376	2.168	0.316	3.996	18.260	0.614	2.155	5.641
AE-HF	100.0	1.101	1.220	1.685	0.961	1.376	2.168	0.315	3.993	18.249	0.616	2.152	5.625
Nb AIMP-CAS	100.0 $s^1d^4 - {}^6D$	1.144	1.169	1.547	1.009	1.312	1.970	0.326	3.851	16.991	0.635	2.117	5.546
AE-HF	100.0	1.156	1.167	1.541	1.011	1.313	1.976	0.328	3.841	16.915	0.637	2.112	5.515
Mo AIMP-CAS	100.0 $s^1d^5 - {}^7S$	1.202	1.117	1.412	1.064	1.248	1.782	0.341	3.697	15.697	0.701	1.911	4.488
AE-HF	100.0	1.215	1.115	1.408	1.067	1.248	1.788	0.343	3.684	15.573	0.703	1.907	4.467
Tc AIMP-CAS	100.0 $s^2d^5 - {}^6S$	1.263	1.068	1.289	1.126	1.181	1.595	0.354	3.578	14.755	0.803	1.645	3.249
AE-HF	100.0	1.277	1.065	1.283	1.129	1.182	1.598	0.355	3.566	14.633	0.805	1.643	3.241
Ru AIMP-CAS	100.0 $s^1d^7 - {}^5F$	1.314	1.029	1.198	1.173	1.138	1.481	0.354	3.571	14.745	0.815	1.654	3.362
AE-HF	100.0	1.329	1.027	1.194	1.177	1.138	1.484	0.356	3.558	14.626	0.816	1.653	3.358
Rh AIMP-CAS	100.0 $s^1d^8 - {}^4F$	1.369	0.991	1.111	1.226	1.091	1.362	0.359	3.528	14.434	0.869	1.553	2.960
AE-HF	100.0	1.386	0.989	1.106	1.230	1.091	1.364	0.361	3.513	14.293	0.870	1.551	2.956
Pd AIMP-CAS	100.0 $s^1d^9 - {}^3D$	1.423	0.956	1.034	1.279	1.048	1.258	0.363	3.492	14.178	0.923	1.465	2.631
AE-HF	100.0	1.442	0.953	1.029	1.283	1.048	1.260	0.365	3.473	14.004	0.923	1.464	2.628
Ag AIMP-CAS	100.0 $s^1d^{10} - {}^2S$	1.478	0.923	0.964	1.331	1.009	1.166	0.366	3.465	13.996	0.972	1.387	2.354
AE-HF	100.0	1.498	0.920	0.960	1.335	1.010	1.168	0.369	3.443	13.780	0.974	1.386	2.351
Cd AIMP-CAS	100.0 $s^2d^{10} - {}^1S$	1.541	0.888	0.891	1.392	0.967	1.069	0.410	3.099	11.160	1.054	1.267	1.935
AE-HF	100.0	1.562	0.886	0.888	1.396	0.967	1.071	0.412	3.088	11.052	1.056	1.266	1.931

Tabelle C.5: Radiale Erwartungswerte $[a_0]$ von Übergangsmetallen der dritten Reihe: *medium-core-AIMP-* und *Allelektronen-Resultate*.

Wellenfunktion	%	Konfiguration	5p		6s		5d	
			$\langle 1/r \rangle$	$\langle r \rangle$	$\langle 1/r \rangle$	$\langle r \rangle$	$\langle 1/r \rangle$	$\langle r \rangle$
Hf AIMP-CAS	97.7	$s^2d^2 - ^3F$	0.958	1.355	0.340	3.684	0.552	2.380
AIMP-HF	100.0		0.958	1.355	0.336	3.725	0.561	2.342
AE-HF	100.0		0.963	1.354	0.339	3.705	0.560	2.343
Ta AIMP-CAS	96.0	$s^2d^3 - ^4F$	0.996	1.306	0.355	3.533	0.610	2.146
AIMP-HF	100.0		0.996	1.306	0.352	3.570	0.616	2.122
AE-HF	100.0		1.001	1.305	0.355	3.549	0.616	2.123
W AIMP-CAS	93.0	$s^2d^4 - ^5D$	1.033	1.262	0.371	3.340	0.657	1.986
AIMP-HF	100.0		1.033	1.261	0.367	3.437	0.664	1.965
AE-HF	100.0		1.039	1.261	0.369	3.418	0.664	1.966
Re AIMP-CAS	100.0	$s^2d^5 - ^6S$	1.070	1.220	0.380	3.329	0.709	1.836
AE-HF	100.0		1.076	1.219	0.383	3.309	0.709	1.836
Os AIMP-CAS	100.0	$s^2d^6 - ^5D$	1.108	1.181	0.395	3.207	0.746	1.752
AE-HF	100.0		1.115	1.180	0.398	3.188	0.746	1.753
Ir AIMP-CAS	100.0	$s^2d^7 - ^4F$	1.146	1.145	0.409	3.105	0.784	1.671
AE-HF	100.0		1.153	1.144	0.412	3.088	0.784	1.671
Pt AIMP-CAS	100.0	$s^1d^9 - ^3D$	1.177	1.116	0.407	3.118	0.797	1.662
AE-HF	100.0		1.185	1.115	0.411	3.099	0.797	1.662
Au AIMP-CAS	100.0	$s^1d^{10} - ^2S$	1.214	1.085	0.413	3.084	0.834	1.585
AE-HF	100.0		1.222	1.084	0.416	3.066	0.835	1.584
Hg AIMP-CAS	100.0	$s^2d^{10} - ^1S$	1.256	1.050	0.445	2.864	0.894	1.470
AE-HF	100.0		1.265	1.049	0.451	2.844	0.895	1.470

Tabelle C.6: Radiale Erwartungswerte [a_0] von Übergangsmetallen der dritten Reihe: *small-core-AIMP-* und *Allelektronen-* Resultate.

Wellenfunktion	% Konfiguration	5s		5p		6s		5d					
		$\langle 1/r \rangle$	$\langle r \rangle$	$\langle 1/r \rangle$	$\langle r \rangle$	$\langle 1/r \rangle$	$\langle r \rangle$	$\langle 1/r \rangle$	$\langle r \rangle$				
Hf AIMP-CAS	97.7 $s^2d^2 - {}^3F$	1.168	1.142	1.479	0.958	1.355	2.083	0.324	3.698	15.550	0.553	2.378	6.891
AIMP-HF	100.0	1.147	1.163	1.526	0.958	1.355	2.083	0.341	3.717	15.867	0.561	2.342	6.674
AE-HF	100.0	1.160	1.155	1.500	0.963	1.354	2.086	0.339	3.705	15.678	0.560	2.343	6.682
Ta AIMP-CAS	96.0 $s^2d^3 - {}^4F$	1.206	1.106	1.384	0.996	1.306	1.934	0.340	3.548	14.335	0.610	2.145	5.549
AIMP-HF	100.0	1.187	1.123	1.421	0.996	1.306	1.934	0.355	3.566	14.608	0.616	2.122	5.424
AE-HF	100.0	1.201	1.118	1.406	1.001	1.305	1.936	0.355	3.549	14.401	0.616	2.123	5.428
W AIMP-CAS	93.0 $s^2d^4 - {}^5D$	1.247	1.073	1.298	1.033	1.261	1.803	0.357	3.409	13.262	0.658	1.986	4.727
AIMP-HF	100.0	1.231	1.088	1.329	1.033	1.261	1.802	0.369	3.434	13.556	0.664	1.965	4.619
AE-HF	100.0	1.243	1.084	1.321	1.039	1.261	1.804	0.369	3.418	13.374	0.664	1.966	4.622
Re AIMP-CAS	100.0 $s^2d^5 - {}^6S$	1.266	1.062	1.271	1.071	1.220	1.685	0.387	3.319	12.709	0.709	1.836	4.006
AE-HF	100.0	1.286	1.052	1.244	1.076	1.219	1.686	0.383	3.309	12.555	0.709	1.836	4.009
Os AIMP-CAS	100.0 $s^2d^6 - {}^5D$	1.286	1.057	1.291	1.108	1.181	1.578	0.425	3.171	11.708	0.746	1.752	3.655
AE-HF	100.0	1.329	1.022	1.172	1.115	1.180	1.578	0.398	3.188	11.666	0.746	1.753	3.656
Ir AIMP-CAS	100.0 $s^2d^7 - {}^4F$	1.286	1.083	1.433	1.146	1.145	1.482	0.482	3.015	10.774	0.784	1.671	3.321
AE-HF	100.0	1.372	0.993	1.107	1.153	1.144	1.482	0.412	3.088	10.951	0.784	1.671	3.322
Pt AIMP-CAS	100.0 $s^1d^9 - {}^3D$	1.391	0.972	1.059	1.177	1.116	1.410	0.408	3.118	11.238	0.797	1.662	3.327
AE-HF	100.0	1.410	0.969	1.055	1.185	1.115	1.410	0.411	3.099	11.066	0.797	1.662	3.326
Au AIMP-CAS	100.0 $s^1d^{10} - {}^2S$	1.435	0.946	1.004	1.214	1.085	1.331	0.414	3.082	11.007	0.835	1.584	3.013
AE-HF	100.0	1.453	0.944	1.001	1.222	1.084	1.331	0.416	3.066	10.851	0.835	1.584	3.012
Hg AIMP-CAS	100.0 $s^2d^{10} - {}^1S$	1.481	0.918	0.945	1.256	1.050	1.246	0.447	2.862	9.470	0.894	1.470	2.560
AE-HF	100.0	1.503	0.916	0.942	1.265	1.049	1.246	0.451	2.844	9.324	0.895	1.470	2.561

Tabellenverzeichnis

5.1	PtH: Spin-Bahn-Matrixelementes $\langle {}^2\Pi_{3/2} H_{DK}^{SO^+} {}^2\Pi_{3/2} \rangle$	41
5.2	Pd_2^+ : Spin-Bahn-Matrixelementes $\langle {}^2\Delta H_{DK}^{SO^+} {}^2\Delta \rangle$	43
8.1	Valenzbasissatzkalibrierungsrechnungen an NiO	54
8.2	Übergangsmetallmonoxide: „Traditionelle“ AIMP- und Allelektronen-Rechnungen auf Hartree-Fock-Niveau	57
8.3	Übergangsmetallmonoxide: Hartree-Fock-Rechnungen	59
8.4	Untersuchung der Vollständigkeit von intermediären Basissätzen	61
8.5	Übergangsmetalle der dritten Reihe: f-Valenzbasissätze	62
8.6	Übergangsmetallmonoxide: Rechnungen auf Korrelationsniveau	64
8.7	Spektroskopische Konstanten von Übergangsmetallmonoxiden	67
9.1	TlH: ΛS -Linearkombinationen der $(\Omega = 0^+)$ -Zustände	84
9.2	TlH: ΛS -Linearkombinationen der $(\Omega = 0^-)$ -Zustände	85
9.3	TlH: ΛS -Linearkombinationen der $(\Omega = 1)$ -Zustände	86
9.4	TlH: Spektroskopische Parameter des Grundzustandes $0^+(I)$	91
9.5	TlH: Vibrationsniveaus des Grundzustandes $0^+(I)$	94
9.6	TlH: Anregungsenergien und Gleichgewichtsabstände angeregter Zustände	95
9.7	TlH: Vibrationsanregungsenergien im elektronischen Zustand $0^+(II)$	97
10.1	Ir^+ : Dimensionen und CPU-Zeiten der Spin-Bahn-CI-Rechnungen	102
10.2	Ir^+ : berechnete und empirische spinfreie Anregungsenergien.	103
10.3	Ir^+ : Spin-Bahn-CI- und experimentelle Energien	105
10.5	Ir^+ : Analyse von Spin-Bahn-gekoppelten Zuständen	109
11.1	Gleichgewichtsgeometrien und Anregungsenergien der gebundenen elektronischen Zustände von IrH_2^+	117
11.2	Auf DFT-Niveau berechnete harmonische Vibrationsfrequenzen der gebundenen Zustände von IrH_2^+	118
11.3	Davidson-full-CI-extrapolierte vertikale MRD-CI-Anregungsenergien T_v an den DFT-Gleichgewichtsgeometrien von IrH_2^+	119
12.1	Spektroskopische Parameter der spinfreien elektronischen Zustände	127
12.2	Spektroskopische Parameter der Spin-Bahn-gekoppelten Zustände	133

12.3	Dominierende Beiträge der spinfreien Komponenten ($ c ^2 \geq 0.1$) zu den Spin-Bahn-gekoppelten AE-Zuständen bei einem PtC-Bindungsabstand von $3.44a_0$	138
12.4	Dominierende Beiträge der spinfreien Komponenten ($ c ^2 \geq 0.1$) zu den Spin-Bahn-gekoppelten AE-Zuständen bei einem PtC-Bindungsabstand von $6.44a_0$	139
12.5	Dominierende Beiträge der spinfreien Komponenten ($ c ^2 \geq 0.1$) zu den Spin-Bahn-gekoppelten AIMP-Zuständen bei einem PtC-Bindungsabstand von $3.44a_0$	140
12.6	Dominierende Beiträge der spinfreien Komponenten ($ c ^2 \geq 0.1$) zu den Spin-Bahn-gekoppelten AIMP-Zuständen bei einem PtC-Bindungsabstand von $6.44a_0$	141
B.1	Valenzorbitalenergien [E_H] von Übergangsmetallen der ersten Reihe: <i>medium-core</i> -AIMP- und Allelektronen-Resultate.	154
B.2	Valenzorbitalenergien [E_H] von Übergangsmetallen der ersten Reihe: <i>small-core</i> -AIMP- und Allelektronen-Resultate.	155
B.3	Valenzorbitalenergien [E_H] von Übergangsmetallen der zweiten Reihe: <i>medium-core</i> -AIMP- und Allelektronen-Resultate.	156
B.4	Valenzorbitalenergien [E_H] von Übergangsmetallen der zweiten Reihe: <i>small-core</i> -AIMP- und Allelektronen-Resultate.	157
B.5	Valenzorbitalenergien [E_H] von Übergangsmetallen der dritten Reihe: <i>medium-core</i> -AIMP- und Allelektronen-Resultate.	158
B.6	Valenzorbitalenergien [E_H] von Übergangsmetallen der dritten Reihe: <i>small-core</i> -AIMP- und Allelektronen-Resultate.	159
C.1	Radiale Erwartungswerte [a_0] von Übergangsmetallen der ersten Reihe: <i>medium-core</i> -AIMP- und Allelektronen-Resultate.	162
C.2	Radiale Erwartungswerte [a_0] von Übergangsmetallen der ersten Reihe: <i>small-core</i> -AIMP- und Allelektronen-Resultate.	163
C.3	Radiale Erwartungswerte [a_0] von Übergangsmetallen der zweiten Reihe: <i>medium-core</i> -AIMP- und Allelektronen-Resultate.	164
C.4	Radiale Erwartungswerte [a_0] von Übergangsmetallen der zweiten Reihe: <i>small-core</i> -AIMP- und Allelektronen-Resultate.	165
C.5	Radiale Erwartungswerte [a_0] von Übergangsmetallen der dritten Reihe: <i>medium-core</i> -AIMP- und Allelektronen-Resultate.	166
C.6	Radiale Erwartungswerte [a_0] von Übergangsmetallen der dritten Reihe: <i>small-core</i> -AIMP- und Allelektronen-Resultate.	167

Abbildungsverzeichnis

4.1	Ablaufschema zur Berechnung von Spin-Bahn-Kopplungen in Mean-Field-Näherung	28
4.2	SOMF-Input: PtH in AE-Mean-Field-Einzentrennäherung	35
4.3	SOMF-Input: PtH in AIMP-Mean-Field-Einzentrennäherung	37
7.1	Ablaufschema zum Anpassen von AIMP und Optimieren von Valenzbasissätzen	50
9.1	TIH: ΛS -Zustände, extrapolierte Energien	76
9.2	TIH: Populationen der Valenzatomorbitale in den elektronischen Zuständen $^1\Sigma^+$ (oben), $^3\Pi$ (Mitte), $^1\Pi$ (unten)	77
9.3	TIH: Dipolmomente aus MRD-CI-Wellenfunktionen $^1\Sigma^+$, $^3\Pi$ and $^1\Pi$	78
9.4	TIH: Spin-Bahn-Matrixelemente zwischen MRD-CI-Wellenfunktionen	80
9.5	TIH: Ω -Zustände, quasientartete Störungstheorie	83
9.6	TIH: Ω -Zustände, Spin-Bahn-CI	88
9.7	TIH: Ω -Zustände, Spin-Bahn-CI mit Extrapolation	90
9.8	TIH: Angeregte Ω -Zustände $0^+(II)$ und $1(I)$ auf SOCIEX-Niveau sowie berechnete Vibrationsniveaus im $0^+(II)$ -Zustand	96
10.1	Spektrum <i>gerader</i> Zustände von Ir^+	106
11.1	CASSCF-Minimalpfad der senkrechten Einschubreaktion von Ir^+ in die σ -Bindung von H_2	114
11.2	CASSCF-Potentialenergiekurven von IrH_2 entlang des CASSCF-Minimalpfades	115
11.3	DFT-Potentialenergiekurven von IrH_2^+ berechnet bei festen IrH-Abständen mit relaxierten Bindungswinkeln.	120
12.1	PtCH_2^+ : spinfreie AE-Potentialkurven	131
12.2	PtCH_2^+ : spinfreie AIMP-Potentialkurven	132
12.3	PtCH_2^+ : Spin-Bahn-gekoppelte AE-Potentialkurven	136
12.4	PtCH_2^+ : Spin-Bahn-gekoppelte AIMP-Potentialkurven	137
A.1	Eine Input-Datei NPINP zum Programm LINKTOCOLUMB	147
A.2	Die Input-Datei MFORBS zum Programm SOMF	148

A.3 Eintrag eines AE-Basissatzes in die Bibliothek AELIB	149
--	-----

Literaturverzeichnis

- [1] P A M Dirac. *Proc. Soc. London A*, 123:714, 1929.
- [2] P Pyykkö and J P Desclaux. *Acc. Chem. Res.*, 12:276, 1979.
- [3] K S Pitzer. *Acc. Chem. Res.*, 12:271, 1979.
- [4] B A Hess. *Ber. Bunsenges. Physik. Chemie*, 101:1, 1997.
- [5] P A M Dirac. *Proc. Roy. Soc. London A*, 117:610, 1928.
- [6] P A M Dirac. *Proc. Roy. Soc. London A*, 118:351, 1928.
- [7] P A M Dirac. *Proc. Roy. Soc. London A*, 126:360, 1930.
- [8] G Breit. *Phys. Rev.*, 34:553, 1929.
- [9] G Breit. *Phys. Rev.*, 36:383, 1930.
- [10] G Breit. *Phys. Rev.*, 39:616, 1932.
- [11] J B Mann and W R Johnson. *Phys. Rev. A*, 4:41, 1971.
- [12] M H Mittleman. *Phys. Rev. A*, 4:893, 1971.
- [13] M H Mittleman. *Phys. Rev. A*, 5:2395, 1972.
- [14] W Buchmüller and K Dietz. *Z. Phys. C*, 5:45, 1980.
- [15] J Sucher. *Phys. Rev. A*, 22:348, 1980.
- [16] M H Mittleman. *Phys. Rev. A*, 24:1167, 1981.
- [17] B Swirles. *Proc. Roy. Soc. London A*, 152:625, 1935.
- [18] B Swirles. *Proc. Roy. Soc. London A*, 157:680, 1936.
- [19] A D McLean and Y S Lee. *J. Chem. Phys.*, 76:735, 1982.
- [20] L L Foldy and S A Wouthuysen. *Phys. Rev.*, 78:29, 1950.

- [21] C Chang, M Pélissier, and P Durand. *Phys. Scr.*, 34:394, 1986.
- [22] J L Heully, I Lindgren, E Lindroth, S Lundquist, and A M Mårtensson-Pendrill. *J. Phys. B*, 19:2799, 1986.
- [23] E van Lenthe, R van Leeuwen, E J Baerends, and J G Snijders. In R Broer, P J C Aerts, and P S Bagus, editors, *New Challenges in Computational Quantum Chemistry*, page 93. 1995.
- [24] E van Lenthe, J G Snijders, and E J Baerends. *Int. J. Quantum Chem.*, 57:281, 1996.
- [25] E van Lenthe, E J Baerends, and J G Snijders. *J. Chem. Phys.*, 99:4597, 1993.
- [26] M Douglas and N M Kroll. *Ann. of Phys.*, 82:89, 1974.
- [27] B A Heß. *Phys. Rev. A*, 33:3742, 1986.
- [28] G Jansen and B A Hess. *Phys. Rev. A*, 39:6016, 1989.
- [29] R Samzow, B A Heß, and G Jansen. *J. Chem. Phys.*, 96:1227, 1992.
- [30] C-Y Park and J E Almlöf. *Chem. Phys. Lett.*, 231:269, 1994.
- [31] B A Heß, C M Marian, and S D Peyerimhoff. *Advanced Series in Physical Chemistry — Vol.2, Modern Structure Theory Part I*, pages 152 – 278. C-Y Ng and D R Yarkony, The World Scientific Publishing Company, 1995.
- [32] J Almlöf and O Gropen. Relativistic effects in chemistry. In K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, editors, *Reviews in Computational Chemistry*, volume 8. VCH, New York, 1996.
- [33] B A Hess and C M Marian. Relativistic effects in the calculation of electronic energies, 1999. erscheint in „Computational Molecular Spectroscopy“, Ed. P Jensen und P R Bunker, John Wiley & Sons, Sussex, 2000.
- [34] C Wittborn and U Wahlgren. *Chem. Phys.*, 201:357, 1995.
- [35] B A Heß, C M Marian, U Wahlgren, and O Gropen. *Chem. Phys. Lett.*, 251:365, 1996.
- [36] C M Marian and U Wahlgren. *Chem. Phys. Lett.*, 251:357, 1996.
- [37] R Llusar, M Casarrubios, Z Barandiarán, and L Seijo. *J. Chem. Phys.*, 105:1, 1996.
- [38] R Samzow and B A Heß. *Chem. Phys. Lett.*, 184:491, 1991.

- [39] G Hardekopf and J Sucher. *Phys. Rev. A*, 30:703, 1984.
- [40] S Huzinaga, L Seijo, Z Barandiarán, and M Klobukowski. *J. Chem. Phys.*, 86:2132, 1987.
- [41] <http://www.thch.uni-bonn.de/tc/people/rakowitz.frank/index.html>.
- [42] R Samzow. *Die Zweielektronenterme des no-pair-Hamiltonoperators*. Dissertation, Universität Bonn, 1991.
- [43] R C Raffinetti. *J. Chem. Phys.*, 58:4452, 1973.
- [44] R J Buenker and S D Peyerimhoff. *Theor. Chim. Acta*, 35:33, 1974.
- [45] R J Buenker. Current aspects of quantum chemistry. ed. R Carbo (Elsevier, Amsterdam), 1982.
- [46] R J Buenker and R A Phillips. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 123:291, 1985.
- [47] P J Bruna and S D Peyerimhoff. *Ab initio methods in quantum chemistry*, volume 1, pages 1 – 97. ed. K P Lawley, John Wiley & Sons Ltd., New York, 1987.
- [48] C F Jackels and I Shavitt. *Theor. Chim. Acta*, 58:81, 1981.
- [49] J Jenderek and C M Marian. *Theor. Chim. Acta*, 88:13, 1994.
- [50] S J Hutter. *Methodologische Aspekte der Behandlung der Spin-Bahn-Kopplung zweiatomiger Moleküle*. Dissertation, Universität Bonn, 1994.
- [51] C Teichteil, M Pelissier, and F Spiegelmann. *Chem. Phys.*, 81:273, 1983.
- [52] C M Marian. *J. Chem. Phys.*, 94:5574, 1991.
- [53] C M Marian. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 99:254, 1995.
- [54] F Rakowitz and C M Marian. *Chem. Phys.*, 225:223, 1997.
- [55] GENMFINT ist ein Programm zur Berechnung von Spin-Bahn-Integralen in Einzentren-Mean-Field-Näherung für Moleküle in deren Allelektronen-Molekülorbitalbasis, geschrieben von C M Marian.
- [56] SOMFECF ist ein Programm zur Berechnung von Spin-Bahn-Integralen in Mean-Field-Näherung für Moleküle in deren AE- oder AIMP-Molekülorbitalbasis, geschrieben von F Rakowitz.

- [57] MOLECULE-SWEDEN ist ein Elektronenstrukturprogrammpaket, geschrieben von J Almlöf, M R A Blomberg, L G M Petterson, B O Roos und P E M Siegbahn. Programmmodifikationen bezüglich der Berücksichtigung von relativistischen no-pair Douglas-Kroll-transformierten Integralen von B A Hess, C M Marian, and U Wahlgren.
- [58] R J Buenker and S D Peyerimhoff. *Theor. Chim. Acta*, 39:217, 1975.
- [59] R J Buenker, S D Peyerimhoff, and W Butscher. *Mol. Phys.*, 35:771, 1978.
- [60] EAGLE ist ein Programm zur Berechnung von Spin-Bahn-Integralen für Moleküle in deren Allelektronen-Atomorbitalbasis, geschrieben von P Chandra.
- [61] AMFI ist ein Integralprogramm zur Berechnung von Spin-Bahn-Integralen für Atome geschrieben von B Schimmelpfennig.
- [62] SPOHR ist ein Programm zur Berechnung von Spin-Bahn-Matrixelementen für MRD-CI-Wellenfunktionen, geschrieben von B A Hess.
- [63] T Fleig. *Konfigurationswechselwirkung und Spinoroptimierung in der zweikomponentigen relativistischen Quantentheorie von Vielteilchensystemen*. Dissertation, Universität Bonn, 1998.
- [64] Programmpaket COLUMBUS. (ARGOS, CNVRT, SCFPQ, LSTRN, CGDBG, und CIDBG.) R M Pitzer (Verantwortlicher Autor). Programmbeschreibung: A H H Chang and R M Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 2500 (1989), Schnittstelle von ECPAIMP[176] zu CNVRT und LSTRN geschrieben von L Seijo, Implementierung der „Spin-Free-State-Shifted“-Methode in CIDBG von M Casarrubios.
- [65] LINKTOCOLUMB ist ein Schnittstellenprogramm zur Verwendung von Integralen aus SOMF in dem Programmpaket COLUMBUS [64], geschrieben von F Rakowitz.
- [66] T Fleig and C M Marian. *Chem. Phys. Lett.*, 222:267, 1994.
- [67] J Tatchen and C M Marian. *On the performance of approximate spin-orbit Hamiltonians in light conjugated molecules: The fine-structure splitting of HC_6H^+ , NC_5H^+ , and NC_4N^+* , 1999. eingereicht zur Veröffentlichung in *Chem. Phys. Lett.*
- [68] D Danovich, C M Marian, T Neuheuser, S D Peyerimhoff, and S Shaik. *J. Phys. Chem. A*, 102:5923, 1998.
- [69] J P Desclaux. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 12:311, 1973.

- [70] W C Ermler, R B Ross, and P A Christiansen. *Adv. Quant. Chem.*, 19:139, 1988.
- [71] M Dolg, H Stoll, H Preuss, and R M Pitzer. *J. Chem Phys.*, 97:5857, 1993.
- [72] P J Hay and W R Wadt. *J. Chem. Phys.*, 82:299, 1985.
- [73] J C Barthelat and Ph Durand. *Gazz. Chim. Ital.*, 108:225, 1978.
- [74] D Andrae, U Häußermann, M Dolg, and H Preuss. *Theor. Chim. Acta*, 77:123, 1990.
- [75] Z Barandiarán and L Seijo. *J. Chem. Phys.*, 93:5843, 1990.
- [76] Z Barandiarán and L Seijo. *Can. J. Chem.*, 70:409, 1991.
- [77] R D Cowan and D C Griffin. *J. Opt. Soc. Am.*, 66:1010, 1976.
- [78] AT35 ist ein Hartree-Fock-Programm für Atome, das von B O Roos und geschrieben und später von L Gianolio modifiziert wurde. Relativistische no-pair Douglas-Kroll-Operatoren wurden von B A Hess implementiert.
- [79] VFIT ist ein Programm zum Anpassen von Coulomb- und Spin-Bahn-Modellpotentialen, geschrieben von L Seijo.
- [80] K Faegri. Private Mitteilung von J Laerdahl.
- [81] K Fægri and J Almlöf. *J. Comp. Chem.*, 7:396, 1986.
- [82] P J Hay. *J. Chem. Phys.*, 66:4377, 1977.
- [83] S P Walch, C W Bauschlicher, Jr., and C J Nelin. *J. Chem. Phys.*, 79:3600, 1983.
- [84] M Casarrubios and L Seijo. *J. Chem. Phys.*, 110:784, 1999.
- [85] MOLCAS Version 4, K Andersson, M R A Blomberg, M P Fülcher, G Karlström, R Lindh, P-ÅMalmqvist, P Neogrády, J Olsen, B O Roos, A J Sadlej, M Schütz, L Seijo, L Serrano-Andrés, P E M Siegbahn, P-O Widmark, Universität Lund, Schweden (1997).
- [86] T H Dunning. *Jr.*, *J. Chem. Phys.*, 90:1007, 1989.
- [87] R C Raffanetti. *J. Chem. Phys.*, 58:4452, 1973.
- [88] J Andzelm, M Klobukowski, E Radzio-Andzelm, Y Sakai, and H Tatewaki. *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*. edited by S Huzinaga, Elsevier, Amsterdam, 1984.

- [89] C W Bauschlicher, Jr., S R Langhoff, H Partridge, and L A Barnes. *J. Chem. Phys.*, 91:2399, 1989.
- [90] Z Barandiarán and L Seijo. *Can. J. Chem.*, 70:409, 1992.
- [91] A J Merer. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 40:407, 1989.
- [92] J M Brom, C H Durhann, and W Weltner. *J. Chem. Phys.*, 61:970, 1974.
- [93] C Elschenbroich and A Salzer. *Organometallchemie*, 1993. Seite 230, Teubner, Stuttgart.
- [94] D P Chong and S R Langhoff. *J. Chem. Phys.*, 84:5606, 1986.
- [95] R Ahlrichs, P Scharf, and C Ehrhardt. *J. Chem. Phys.*, 82:890, 1985.
- [96] R J Gdanitz and R Ahlrichs. *Chem. Phys. Lett.*, 143:413, 1988.
- [97] R A Kendall, Jr. T H Dunning, and R J Harrison. *J. Chem. Phys.*, 96:6796, 1992.
- [98] C W Bauschlicher, Jr. and S R Langhoff. *J. Chem Phys.*, 85:5936, 1986.
- [99] S R Langhoff and C W Bauschlicher, Jr. *J. Chem Phys.*, 89:2160, 1988.
- [100] M Dolg, U Wedig, H Stoll, and H Preuss. *J. Chem Phys.*, 86:2123, 1987.
- [101] B H Botch, Jr. T H Dunning, and J F Harrison. *J. Chem. Phys.*, 75:3466, 1981.
- [102] Jr. C W Bauschlicher and S P Walch. *J. Chem. Phys.*, 76:1033, 1982.
- [103] C W Bauschlicher, Jr., C J Nelin, and P S Bagus. *J. Chem. Phys.*, 82:3265, 1985.
- [104] K P Huber and G Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure, IV. Constants of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- [105] J B Pedley and E M Marshall. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 12:967, 1983.
- [106] V I Srdanov and D O Harris. *J. Chem Phys.*, 89:2748, 1988.
- [107] U Sassenberg and R Scullman. *Physica Scripta*, 28:139, 1983.
- [108] R Scullman, U Sassenberg, and C Nilsson. *Can. J. Phys.*, 53:1991, 1975.
- [109] C Nilsson, R Scullman, and N Mehendalé. *J. of Mol. Spec.*, 35:177, 1970.
- [110] P Pyykkö and J P Desclaux. *Chem. Phys. Lett.*, 42:545, 1976.

- [111] J G Snijders and P Pyykkö. *Chem. Phys. Lett.*, 75:5, 1980.
- [112] Y S Lee, W C Ermler, and K S Pitzer. *J. Chem. Phys.*, 73:360, 1980.
- [113] N C Pyper. *Chem. Phys. Lett.*, 73:385, 1980.
- [114] K S Pitzer and P A Christiansen. *Chem. Phys. Lett.*, 77:589, 1981.
- [115] P Schwerdtfeger. *Physica Scripta*, 36:453, 1987.
- [116] P A Christiansen, K Balasubramanian, and K S Pitzer. *J. Chem. Phys.*, 76:5087, 1982.
- [117] K Balasubramanian and J X Tao. *J. Chem. Phys.*, 94:3000, 1991.
- [118] L Seijo. *J. Chem. Phys.*, 102:8078, 1995.
- [119] M Dolg, W Küchle, H Stoll, and H Preuss. *Mol. Phys.*, 74:1265, 1991.
- [120] M C Kim, S Y Lee, and Y S Lee. *Chem. Phys. Lett.*, 253:216, 1996.
- [121] E. van Lenthe, J G Snijders, and E J Baerends. *J. Chem. Phys.*, 105:6505, 1996.
- [122] M M Gleichmann and B A Heß. *J. Chem. Phys.*, 101:9691, 1994.
- [123] F Rakowitz and C M Marian. *Chem. Phys. Lett.*, 257:105, 1996.
- [124] C H Teichteil, M Pelissier, and F Spiegelmann. *Chem. Phys.*, 81:273, 1983.
- [125] B Grundström and P Valberg. *Z. Phys.*, 108:326, 1937.
- [126] B Grundström. *Z. Phys.*, 115:120, 1940.
- [127] H Neuhaus and V Muld. *Z. Phys.*, 153:412, 1959.
- [128] M L Ginter and R Battino. *J. Chem. Phys.*, 42:3222, 1965.
- [129] T Larsson and H Neuhaus. *Arkiv för Fysik*, 23:416, 1963.
- [130] T Larsson and H Neuhaus. *Arkiv för Fysik*, 31:299, 1966.
- [131] B O Roos, P R Taylor und P E M Siegbahn. *Chem. Phys.*, 48:158, 1980;
P E M Siegbahn, J Almlöf, A Hejberg und B O Roos. *J. Chem. Phys.*,
74:2384, 1981.
- [132] *Approximate GTO Wavefunctions*. Institut für Chemie, Universität Oslo,
Theoretische Chemie, Februar 1987. Technischer Bericht.

- [133] C E Moore. *Atomic Energy Levels*. Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ. No. 467 (U.S. GPO, Washington, DC) Vol III (1985).
- [134] G A DiLabio and P A Christiansen. *J. Chem. Phys.*, 108:7527, 1998.
- [135] H-S Lee, Y-K Han, M C Kim, C Bae, and Y S Lee. *Chem. Phys. Lett.*, 293:97, 1998.
- [136] Y-K Han, C Bae, and Y S Lee. *J. Chem. Phys.*, 110:1, 1999.
- [137] L Visscher, T Saue, W C Nieuwpoort, K Faegri, and O Gropen. *J. Chem. Phys.*, 99:6704, 1993.
- [138] R M Pitzer and N W Winter. *J. Phys. Chem.*, 92:3061, 1988.
- [139] A B Alekseyev, R J Buenker, H-P Liebermann, and G Hirsch. *J. Chem. Phys.*, 100:2989, 1994.
- [140] S Katsuki and S Huzinaga. *Chem. Phys. Lett.*, 147:597, 1988.
- [141] S Huzinaga. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 80:51, 1991.
- [142] J H Wood and A M Boring. *Phys. Rev. B*, 18:2701, 1978.
- [143] R E Moss. *Advanced Molecular Quantum Mechanics*. Studies in Chemical Physics. Chapman and Hall, London, 1973.
- [144] A M Boring and J H Wood. *J. Chem. Phys.*, 71:32, 1979.
- [145] J-L Heully. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 15:4079, 1982.
- [146] J-L Heully and S Salomonson. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 15:4093, 1982.
- [147] M Blume and R E Watson. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 270:127, 1962.
- [148] M Blume and R E Watson. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 271:565, 1963.
- [149] W Küchle, M Dolg, H Stoll, and H Preuss. *Mol. Phys.*, 74:1245, 1991.
- [150] M Casarrubios and L Seijo. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 426:59, 1998.
- [151] M Casarrubios and L Seijo. *Chem. Phys. Lett.*, 236:510, 1995.
- [152] Th A M van Kleef and B C Metsch. *Physica*, 95C:251, 1978.
- [153] J-F Wyart, A J J Raassen, P H M Uylings, and Y N Joshi. *Physica Scripta*, T47:59, 1993.
- [154] P H M Uylings. Private Mitteilung.

- [155] S Huzinaga, editor. *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*. Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [156] MOLCAS Version 3. K Andersson, M R A Blomberg, M P Fülcher, V Kellö, R Lindh, P-Å Malmqvist, J Noga, J Olsen, B O Roos, A J Sadlej, P E M Siegbahn, M Urban, P-O Widmark, Universität Lund, Schweden (1994). Relativistische no-pair Integrale implementiert von U Wahlgren.
- [157] B O Roos, P R Taylor, and P E M Siegbahn. *Chem. Phys.*, 48:157, 1980.
- [158] P E M Siegbahn, A Heiberg, B O Roos, and B Levy. *Phys. Scr.*, 21:323, 1980.
- [159] P E M Siegbahn, A Heiberg, J Almlöf, and B O Roos. *J. Chem. Phys.*, 74:2384, 1981.
- [160] R Wesendrup, D Schröder, and H Schwarz. *Angew. Chem.*, 106:1232, 1994.
- [161] K K Irikura and J L Beauchamp. *J. Phys. Chem.*, 95:8344, 1991.
- [162] K Balasubramanian and D Dai. *J. Chem. Phys.*, 93:7243, 1990.
- [163] Gaussian 98 (Revision A.6), M J Frisch, G W Trucks, H B Schlegel, G E Scuseria, M A Robb, J R Cheeseman, V G Zakrzewski, J A Montgomery, R E Stratmann, J C Burant, S Dapprich, J M Millam, A D Daniels, K N Kudin, M C Strain, O Farkas, J Tomasi, V Barone, M Cossi, R Cammi, B Mennucci, C Pomelli, C Adamo, S Clifford, J Ochterski, G A Petersson, P Y Ayala, Q Cui, K Morokuma, D K Malick, A D Rabuck, K Raghavachari, J B Foresman, J Cioslowski, J V Ortiz, B B Stefanov, G Liu, A Liashenko, P Piskorz, I Komaromi, R Gomperts, R L Martin, D J Fox, T Keith, M A Al-Laham, C Y Peng, A Nanayakkara, C Gonzalez, M Challacombe, P M W Gill, B G Johnson, W Chen, M W Wong, J L Andres, M Head-Gordon, E S Replogle und J A Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [164] D Andrae, U Häusermann, M Dolg, H Stoll, and H Preuß. *Theor. Chim. Acta*, 77:123, 1990.
- [165] M Casarrubios and L Seijo. *J. Chem. Phys.*, 110:784, 1999.
- [166] S R Langhoff and E R Davidson. *Int. J. Quantum Chem.*, 8:61, 1974.
- [167] D G Musaev and K Morokuma. *Israel J. Chem.*, 33:307, 1993.
- [168] C Heinemann, R H Hertwig, R Wesendrup, W Koch, and H Schwarz. *J. Am. Chem. Soc.*, 117:495, 1995.
- [169] C Heinemann, R Wesendrup, and H Schwarz. *Chem. Phys. Lett.*, 239:75, 1995.

- [170] C Heinemann, W Koch, and H Schwarz. *Chem. Phys. Lett.*, 245:509, 1995.
- [171] C Heinemann, , H Schwarz, W Koch, and K G Dyall. *J. Chem. Phys.*, 104:4642, 1996.
- [172] P R Bunker and P Jensen. *J. Chem. Phys.*, 89:1327, 1988.
- [173] S-K Shih, S D Peyerimhoff, R J Buenker, and M Perić. *Chem. Phys. Lett.*, 55:206, 1978.
- [174] R Ahlrichs, M Bär, M Häser, H Horn, and C Kölmel. *Chem. Phys. Lett.*, 162:165, 1989.
- [175] C M Marian. Private Mitteilung.
- [176] ECPAIMP ist ein Integralprogramm für ECP- und AIMP-Integrale geschrieben von L G M Pettersson, L Seijo und M A Nygren.

Danksagung

Diese Arbeit ist unter der Leitung von Frau Priv.-Doz. Dr. Christel M. Marian am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn entstanden. Ich danke ihr für die Unterstützung, die sie mir immer gab, wenn es nötig war, und das mir entgegengebrachte Vertrauen. Von ihr habe ich sicherlich das meiste über die Quantenchemie und deren Umsetzung auf dem Computer gelernt. Nicht zuletzt danke ich ihr auch, daß sie die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogrammes „Relativistische Effekte“ und des Sonderforschungsbereiches 334 ermöglicht hat.

Zudem unterstützte sie mein Vorhaben Auslandserfahrung zu sammeln und knüpfte den ersten Kontakt zu Herrn Prof. Dr. Luis Seijo an der Universidad Autónoma de Madrid in Spanien. Ihm habe ich zu danken, daß meine Forschungsaufenthalte in Madrid zu einem vollen Erfolg nicht nur meines wissenschaftlichen Fortkommens wurden. Für die gute Zusammenarbeit in diesem Projekt danke ich weiterhin Herrn Marcos Casarrubios, der zu einem guten Freund wurde. Ausserdem danke ich Frau Prof. Dr. Zoila Barandiarán, den weiteren Mitarbeitern der Arbeitsgruppe und den „Leuten aus C-IX“ für ihre Gastfreundschaft.

Obwohl unser gemeinsames, erfolgreich abgeschlossenes Projekt nicht den Weg in diese Arbeit gefunden hat, möchte ich Herrn David Edvardsson von der Uppsala Universität in Schweden an dieser Stelle für die angenehme Zusammenarbeit danken.

Meinem Kollegen und Freund Herrn Marcus Gastreich danke ich, daß er stets ein offenes Ohr für Fragen aller Art hatte und nie um eine hilfreiche Antwort verlegen war.

Herrn Frank Schneider sei für die Realisierung des „klickbaren“ Periodensystems auf meiner Homepage gedankt.

Herrn Prof. Dr. Bernd A. Heß danke ich für die Bereitschaft diese Arbeit zu begutachten und die Anreise aus Erlangen zur Prüfung auf sich zu nehmen.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitsgruppe in Bonn und insbesondere meinen Bürogenossen danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre der letzten Jahre.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Frank Rakowitz
Geburtsdatum	11.02.1970
Geburtsort	Crystal Brook/Australien

Schulbildung

1976-1980	Gemeinschaftsgrundschule Jahnschule Bonn
1980-1986	Tannenbusch-Gymnasium Bonn
1986-1989	Friedrich-Ebert-Gymnasium Bonn
Mai 1989	Abitur

Zivildienst

Sept. 1989 – Okt. 1990

Studium

1990-1995	Studium der Physik an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
Nov. 1995	Diplom in Physik, Diplomarbeit „Relativistische <i>ab initio</i> Berechnungen am Thalliumatom und am Thalliumhydridmolekül“ am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn, betreut von Frau Priv.-Doz. Dr. Christel M. Marian
seit Dez. 1995	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn
Feb. – Juli 1997	Forschungsaufenthalte bei Herrn Prof. Dr. Luis Seijo an der Universidad Autónoma de Madrid in Spanien, Stipendien der European Science Foundation und des Deutschen Akademischen Austauschdienstes
März – April 1998	
Juni – Aug. 1998	