

Anwendung von
mean-field-Operatoren
zur Beschreibung von
Spin-Bahn-Effekten
in organischen Molekülen

Diplomarbeit

von
Jörg Tatchen
aus
Quakenbrück

Bonn, im August 1999

Anwendung von
mean-field-Operatoren
zur Beschreibung von
Spin-Bahn-Effekten
in organischen Molekülen

von
Jörg Tatchen

Diplomarbeit in Chemie

angefertigt am
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

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

August 1999

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

Bonn, den 09.08.1999

Referentin: Frau Priv.-Doz. Dr. Christel M. Marian
Korreferenten: Frau Prof. Dr. Sigrid D. Peyerimhoff
Herr Priv.-Doz. Dr. Stefan Grimme

Für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
I Theorie	3
1 Nichtrelativistische Quantenchemie	5
1.1 Grundlagen: Die Born-Oppenheimer-Näherung	5
1.2 Variationsmethoden	7
1.3 Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie	11
2 Die Spin-Bahn-Wechselwirkung	13
2.1 Spin-Bahn-Operatoren	13
2.2 Die Einzentrennäherung	15
3 Spin und Gruppentheorie	17
3.1 Die Doppelgruppen	17
II Anwendungen	19
4 Dublettaufspaltungen	21
4.1 Problemstellung	21
4.2 Basissatz	22
4.3 Geometrie-Optimierung	24
4.4 Gruppentheoretische Vorüberlegungen	27
4.5 MCSCF- und CI-Rechnungen	30
4.6 Spin-Bahn-Rechnung	33
4.7 Diskussion	36
5 Phosphoreszenz des Dithiosuccinimids	39
5.1 Überblick	39
5.2 Geometrie-Optimierung	40
5.3 Angeregte elektronische Zustände	45
5.4 Qualitative Diskussion der Übergangsmomente	48
5.5 CASSCF- und MRD-CI-Rechnungen	54
5.6 Spin-Bahn-Matrixelemente und Dipolübergangsmomente	60

5.7	Abschätzung der Lebensdauern	64
5.8	Diskussion	65
	Zusammenfassung	67
	Tabellenverzeichnis	69
	Abbildungsverzeichnis	71
	Literaturverzeichnis	76
	Danksagung	77

Einleitung

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung erreicht in organischen Verbindungen ohne Schweratome bei weitem nicht die Größenordnung elektronischer Anregungsenergien, wie dies für Elemente der sechsten Periode gefunden wird [38]. Photophysikalisch und photochemisch verhalten sich elektronisch angeregte Singulett- und Triplettzustände organischer Moleküle dennoch völlig unterschiedlich. Ein bekanntes Beispiel ist die Addition des Methylen an Alkene [36]: Singulett-Methylen wird in einer stereospezifischen *syn*-Addition angelagert, während Triplett-Methylen über einen nicht stereospezifischen radikalischen Mechanismus reagiert. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung ermöglicht nun Übergänge — Intersystemcrossings und Phosphoreszenzen — zwischen den Zuständen mit unterschiedlicher Spinmultiplizität. Die Übergangswahrscheinlichkeiten für diese spinverbotenen Prozesse wiederum beeinflussen die Konkurrenz der verschiedenen photophysikalischen und photochemischen Prozesse untereinander. Die Kenntnis der Übergangswahrscheinlichkeiten ist also wichtig, wenn man bestimmte spektroskopische Befunde oder photochemische Reaktionen verstehen will. Überdies ist eine Vorhersage der Größe der Spin-Bahn-Aufspaltung selbst in organischen Molekülen für die Spektroskopie von Bedeutung.

Um effiziente quantenchemische Berechnungen der Spin-Bahn-Wechselwirkung in Viel-elektronensystemen anstellen zu können, wurde von Heß, Marian, Wahlgren und Gropen ein Spin-Bahn-*mean-field*-Operator [27] entwickelt. Er stellt eine Approximation an vollständige Ein- und Zweielektronenoperatoren wie den Breit-Pauli-Operator oder den spinabhängigen *no-pair*-Operator [42, 43] dar. In Verbindung mit einer Einzentren-Näherung sind mit diesem Operator sehr schnelle und wenig Computerressourcen beanspruchende Berechnungen möglich. Die Einzentren-Näherung wurde von Schimmelpfennig in Gestalt des Programms AMFI [46] realisiert, das in das Bonner Spin-Bahn-Paket BNSOC [13] integriert ist. Für Schwermetallverbindungen hat sich diese *1c-mean-field*-Näherung gut bewährt, z.B. [38]. Für organische Verbindungen liegen jedoch erst relativ wenig Erfahrungen vor.

In dieser Arbeit werden daher einige Testrechnungen mit *mean-field*-Operatoren an organischen Systemen ohne Schwerelemente durchgeführt. Zunächst wird für das Triacetylenkation HC_6H^+ und zwei isoelektronische Stickstoffderivate die Dublettaufspaltung des Grundzustands mit dem *no-pair*- und verschiedenen *mean-field*-Operatoren bestimmt. Die Effekte der einzelnen Näherungen werden analysiert, indem der Beitrag von Ein- und Mehrzentrentermen sowie Ein- und Zweielektronentermen separat untersucht wird. Für das Triacetylenkation liegt auch ein experimenteller Wert für die Dublettaufspaltung vor [48].

Im zweiten Teil wird die Phosphoreszenz des Dithiosuccinimids mit dem *1c-mean-field*-

Operator untersucht. Beim gegenwärtigen Stand der Programmentwicklung ist dies durch die Kombination zweier Methoden möglich: Die Spin-Bahn-Matrixelemente werden mit Programmen aus dem Paket BNSOC [13] in Verbindung mit dem MRD-CI-Paket [11, 12] berechnet. Für die ebenfalls benötigten Matrixelemente des Dipoloperators und die Zustandsenergien wird das Dichtefunktional-MRCI von Grimme [22] verwendet. Experimentell wurde die Phosphoreszenz des Dithiosuccinimids von Meskers et al. [33] studiert.

Die Resultate der Rechnungen sollen auch als Vergleich und Orientierungsmöglichkeit die zukünftige Programmentwicklung unterstützen.

Teil I
Theorie

Kapitel 1

Nichtrelativistische Quantenchemie

1.1 Grundlagen: Die Born-Oppenheimer-Näherung

In der Chemie hat sich spätestens seit den Arbeiten von Lewis im Jahr 1916 die Überzeugung durchgesetzt, daß chemische Phänomene wie Bindung und Reaktion auf mikroskopischer Ebene als Prozesse in der Elektronenhülle von Atomen verstanden werden können. Die Physik der mikroskopischen Welt unterscheidet sich jedoch von der klassischen Physik der Alltagserfahrung: Die Elektronen gehorchen wie andere Elementarteilchen den Gesetzen der von Heisenberg, Schrödinger und anderen in den zwanziger Jahren geschaffenen Quantenmechanik. Die Quantenchemie will diese physikalische Theorie benutzen, um Problemstellungen aus der Chemie zu untersuchen. Die grundlegende Bewegungsgleichung der Quantenmechanik ist die zeitabhängige Schrödingergleichung:

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

Sie beschreibt die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion $|\Psi\rangle$ eines quantenmechanischen Systems, das durch den Hamiltonoperator \hat{H} charakterisiert wird. Für nicht explizit zeitabhängige Hamiltonoperatoren gibt es stationäre Zustände, die eine scharfe Energie E haben und die Eigenzustände dieses Hamiltonoperators sind. Ihre Zeitentwicklung wird nur durch einen Phasenfaktor beschrieben. Er läßt sich separieren, was auf die zeitunabhängige Schrödingergleichung führt:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (1.2)$$

Für ein abgeschlossenes molekulares System mit rein elektrostatischen Wechselwirkungen lautet der Hamiltonoperator in atomaren Einheiten

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \Delta_A - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.3)$$

Dabei bezeichnen die Indices i, j die Elektronen und die Indices A, B die Atomkerne des Moleküls. Der Operator enthält die kinetische Energie der Elektronen und Kerne, die

Wechselwirkungsenergie zwischen Kernen und Elektronen sowie die Wechselwirkungsenergie der Elektronen bzw. der Kerne untereinander. Da die Koordinaten aller Elektronen und Kerne sowie Ableitungen nach diesen Koordinaten auftauchen, ist die Lösung der zugehörigen Gl. 1.2 für größere molekulare Systeme nicht mehr exakt möglich, sondern nur noch näherungsweise. Fundamental ist hier die Born-Oppenheimer-Näherung [7]. Dabei wird für die Wellenfunktion ein Produktansatz gemacht:

$$|\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\})\rangle = |\Psi_{elec}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\})\rangle |\Psi_{nucl}(\{\vec{R}_A\})\rangle \quad (1.4)$$

Unter Vernachlässigung gewisser Terme in Gl 1.2, begründet durch die verglichen mit den Kernmassen sehr geringen Elektronenmassen, ist mit diesem Ansatz eine Separation in eine elektronische Schrödingergleichung

$$\hat{H}_{elec} |\Psi_{elec}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\})\rangle = E_{elec} |\Psi_{elec}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\})\rangle \quad (1.5)$$

$$\text{mit } \hat{H}_{elec} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.6)$$

und eine Kernschrödingergleichung

$$\hat{H}_{nucl} |\Psi_{nucl}(\{\vec{R}_A\})\rangle = E_{nucl} |\Psi_{nucl}(\{\vec{R}_A\})\rangle \quad (1.7)$$

$$\text{mit } \hat{H}_{nucl} = E_{elec} - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \Delta_A + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.8)$$

möglich. Die elektronische Wellenfunktion hängt damit nur noch parametrisch von den Kernkoordinaten ab. Im physikalischen Bild bewegen sich die Elektronen soviel schneller als die Kerne, daß die Anpassung der Elektronen an eine veränderte Kerngeometrie praktisch instantan abläuft. Die Kerne bewegen sich daher in einem effektiven Potential E_{tot} , das gegeben ist durch:

$$E_{tot} = E_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.9)$$

Dies führt auf das Konzept der Potentialhyperflächen, das für die Spektroskopie von Molekülen und die Aufklärung von Reaktionsmechanismen konzeptionell grundlegend ist, wenn man auch nicht alle Probleme innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung behandeln kann. Das zentrale Problem der molekularen Quantenchemie besteht nun in der näherungsweisen Lösung der elektronischen Schrödingergleichung. In Abschnitt 1.2 werden dazu einige Verfahren, die auf dem Variationsprinzip basieren und in dieser Arbeit angewendet werden, kurz skizziert. Abschnitt 1.3 erläutert die Störungstheorie, ein allgemeines Näherungsverfahren in der Quantentheorie, das hier benutzt wird, um die Spin-Bahn-Wechselwirkung zu erfassen.

1.2 Variationsmethoden

Das Variationsprinzip

Bildet man den Erwartungswert des Hamiltonoperators mit einer beliebigen, aber normierbaren Testfunktion, so bildet dieser eine obere Schranke für die Grundzustandsenergie. Dieser schlichte Satz ist eine Form des Variationsprinzips von Ritz ¹, auf dem aber die nachfolgend diskutierten Näherungsmethoden beruhen. Wenn man nämlich den Erwartungswert in Abhängigkeit von der Testfunktion betrachtet, ihn also als Funktional dieser Funktion auffasst, wird man nach dessen Minimum fragen. Dafür steht die Funktionalableitung als mathematisches Werkzeug zur Verfügung. Allerdings ist diese Extremwertaufgabe praktisch nur in begrenzten Funktionenräumen lösbar. Denn die Funktionen werden in Abhängigkeit von Parametern wie Orbitalexponenten oder Linearkoeffizienten dargestellt. Die Aufgabe besteht nun darin, den Satz von Parametern zu finden, für den der Erwartungswert minimal wird. Dabei ist allerdings die Wahl des Raums der Testfunktionen, gegeben durch die gewählte Basis, von entscheidender Bedeutung. Variationsmethoden können nach Messiah [34] dann benutzt werden, „wenn man vom allgemeinen Verlauf der gesuchten Eigenlösungen bereits eine Vorstellung hat“.

Das Hartree-Fock-Verfahren ²

Das Hartree-Fock-Verfahren ist das grundlegende Verfahren der *ab initio*-Quantenchemie. Es basiert auf einem Ein-Determinanten-Ansatz. Die elektronische Wellenfunktion wird also nur durch eine einzelne Slater-Determinante von Spin-Orbitalen dargestellt, die einfachste Mehrelektronenwellenfunktion, die noch antisymmetrisch unter Teilchenvertauschung ist und somit dem Pauli-Prinzip genügt. Der Ausgangspunkt ist, den Erwartungswert der elektronischen Energie des Systems als Funktional des Satzes von Spin-Orbitalen, die die Determinante bilden, zu beschreiben. Die Eindeterminantenfunktion sei:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_a\chi_b \cdots \chi_N\rangle \quad (1.10)$$

Für den Erwartungswert der elektronischen Energie erhält man in der Matrixdarstellung der Spin-Orbitale :

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_a h_{aa} + \frac{1}{2} \sum_{ab} (J_{ab} - K_{ab}) \quad (1.11)$$

$$\text{mit } h_{aa} = \langle \chi_a(1) | -\frac{1}{2}\Delta_1 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} | \chi_a(1) \rangle \quad (1.12)$$

¹Allgemeiner gilt: Jeder Vektor des *vollständigen* Hilbertraums, für den der Erwartungswert stationär ist, ist ein Eigenvektor des Hamiltonoperators. [34]

²Die folgende Darstellung hält sich eng an Ostlund, Szabo [50]

$$J_{ab} = \langle \chi_a(1)\chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a(1)\chi_b(2) \rangle \quad (1.13)$$

$$K_{ab} = \langle \chi_a(1)\chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_b(1)\chi_a(2) \rangle \quad (1.14)$$

Dabei ist h_{aa} der Einelektronenterm, J_{ab} beschreibt die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen und K_{ab} die klassisch nicht erklärbare Austauschwechselwirkung. Man bestimmt nun durch Funktionalableitung den Satz von Spin-Orbitalen, für den die Energie stationär wird. Dabei wird die Nebenbedingung, daß die Orbitale orthonormal sein sollen, durch einen Satz von Lagrangeschen Multiplikatoren berücksichtigt. Man gelangt so zu einem System von gekoppelten Integro-Differential-Gleichungen, den Hartree-Fock-Gleichungen, deren Lösungen die gesuchten Spin-Orbitale sind:

$$\hat{f}(1)|\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ab}|\chi_b\rangle \quad (1.15)$$

$$\text{mit } \hat{f}(1) = h(1) + \sum_b (\hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1)) \quad (1.16)$$

$$\hat{J}_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(2) \right] \chi_a(1) \quad (1.17)$$

$$\hat{K}_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_b(1) \quad (1.18)$$

Der Fock-Operator $\hat{f}(1)$ enthält den üblichen Einelektronenoperator $\hat{h}(1)$ und die Coulomb- und Austausch-Operatoren $\hat{J}_b(1)$ und $\hat{K}_b(1)$. Es besteht noch die Freiheit, eine beliebige unitäre Transformation durchzuführen. Transformiert man so, daß die Matrix der ϵ_{ab} Diagonalgestalt annimmt, erhält man die kanonischen Hartree-Fock-Gleichungen:

$$\hat{f}(1)|\chi_a\rangle = \epsilon_a|\chi_a\rangle \quad (1.19)$$

Die ϵ_a geben dabei die Orbitalenergien der kanonischen HF-Orbitale an. Nach Koopmanns' Theorem lassen sich aus der Differenz zweier Orbitalenergien Anregungsenergien in erster Näherung bestimmen. Die Summe der ϵ_a ist allerdings nicht gleich dem Erwartungswert der elektronischen Energie.

Die kanonische HF-Gleichung ist keine wirkliche Eigenwertgleichung, weil die Coulomb- und Austausch-Operatoren Summen über alle Orbitale beinhalten. In der Praxis wird daher ein Iterationsverfahren (self consistent field, SCF) benutzt. Symmetrieadaptierte Orbitale werden durch Linearkombination aus einer endlichen Basis von Gauß- oder Slater-Atomorbitalen erzeugt. Mit diesen wird ein Fock-Operator erzeugt, die zugehörigen Fock-Gleichungen werden gelöst, dann wird mit den Lösungen ein neuer Fock-Operator erzeugt. Das ganze wird fortgesetzt, bis die Lösungen aufeinander folgender Iterationen praktisch identisch sind. Eine algebraisierte Variante dieser SCF-Prozedur ist das Roothaan-Hall-Verfahren [41] für closed-shell-Systeme. Die Determinante besteht hier aus $2N$ Spinorbitalen, die aus N Raumorbitalen durch Hinzufügen von α - oder β -Spinfunktion erzeugt werden.

Konfigurationswechselwirkung

Das Hartree-Fock-Verfahren liefert für die Energie nicht den exakten Wert, sondern immer nur Näherungswerte, die nach dem Variationsprinzip über dem exakten Wert liegen. Das liegt daran, daß die benutzte Basis endlich ist. Wenn man die Basis der Spin-Orbitale vergrößert und dadurch flexibler macht, erhält man eine bessere Hartree-Fock-Energie. Allerdings erhält man selbst mit einer vollständigen Einteilchenbasis nicht den exakten Wert. Statt dessen konvergiert die Hartree-Fock-Energie im Limes einer vollständigen Basis gegen ein sogenanntes Hartree-Fock-Limit. Unter Umständen liefert das Hartree-Fock-Verfahren auch völlig falsche Ergebnisse. Das ist z. B. für das *closed-shell* Hartree-Fock bei großen Kernabständen der Fall, wenn radikalische Dissoziation auftritt. Das Wasserstoffmolekül ist hier das Paradebeispiel. Das Verfahren arbeitet mit einer einzigen Determinante aus symmetrieadaptierten Einteilchenfunktionen, was zur Konsequenz hat, daß z. B. beim Wasserstoffmolekül jedes einzelne Elektron auch bei großen Kernabständen an beiden Kernen lokalisiert ist. Das hat zur Folge, daß die Elektron-Elektron-Wechselwirkung für unendlich großen Kernabstand nicht verschwindet. Sie strebt statt dessen einem endlichen Wert zu. Das Hartree-Fock-Verfahren liefert hier also schon qualitativ ein falsches Bild. Ein anderer Fall für ein Versagen des Hartree-Fock-Verfahrens ist die Behandlung energetisch dicht beieinander liegender Zustände gleicher Symmetrie. Hier tritt eine vermiedene Kreuzung auf, weil die Zustände wechselwirken. Ein Eindeterminantenverfahren kann das nicht korrekt beschreiben.

Die Differenz zwischen exakter Energie \mathcal{E}_0 und dem Hartree-Fock-Limit E_{HF-Lim} bezeichnet man als Korrelationsenergie. Sie ist aufgrund des Variationsprinzips immer negativ:

$$E_{corr} = \mathcal{E}_0 - E_{HF-Lim} \quad (1.20)$$

Diese Definition impliziert, daß das Hartree-Fock-Verfahren als effektive Einteilchentheorie an der Beschreibung der Elektronenkorrelation versagt. Die Elektronen sind ja nicht unabhängig voneinander. Einmal gibt es die Pauli-Repulsion, die verhindert, daß sich Elektronen gleichen Spins zu nahe kommen. Dieser Effekt wird bereits durch die antisymmetrisierte Wellenfunktion berücksichtigt. Aber auch Elektronen mit unterschiedlichem Spin können sich infolge der Coulombabstoßung nicht beliebig einander annähern. Dieser Effekt wird als Coulomb-Korrelation bezeichnet zur dynamischen Korrelation gerechnet. Als statische Korrelation [40] gilt hingegen die Wechselwirkung verschiedener Zustände wie sie bei vermiedener Kreuzung und Dissoziation auftreten. Um die im Hartree-Fock-Verfahren nicht berücksichtigte Elektronenkorrelation zu erfassen, wurden die Konfigurationswechselwirkungs-Verfahren oder CI-Verfahren (*configuration interaction*) entwickelt. Sie bauen auf dem Hartree-Fock-Verfahren auf. Ein elektronischer Zustand wird hier nicht durch eine einzelne Slater-Determinante beschrieben, sondern durch eine Linearkombination von Slaterdeterminanten oder, anders gesagt, durch mehrere Konfigurationen. Diese sind die HF-Grundzustandskonfiguration und angeregte Konfigurationen, in denen Elektronen in virtuellen Orbitalen des HF-Grundzustands zu finden sind. Kennzeichnet man die Anregung mit tiefgestellten Indices für die nicht mehr besetzten Ausgangsorbitale und hochgestellten für die im

Vergleich zum Grundzustand neu besetzten, so hat eine CI-Wellenfunktion allgemein folgende Gestalt:

$$|\Phi\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{a,r} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a<b,r<s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots \quad (1.21)$$

Die Koeffizienten werden ermittelt, indem die Hamiltonmatrix in der Basis der einzelnen Konfigurationen aufgestellt wird und anschließend diagonalisiert wird. Die Koeffizienten bilden dann die Eigenvektoren. Auf diese Weise kann man auch angeregte Zustände behandeln.

Ein Problem der CI-Verfahren ist der hohe Rechenaufwand. Berücksichtigt man alle Konfigurationen, die sich mit N Elektronen in $2k$ Spinorbitalen erzeugen lassen, so erhält man für die Anzahl Z möglicher Determinanten:

$$Z = \binom{2K}{N} \quad (1.22)$$

Ein solches *full-CI* ist nur bei sehr kleinen Systemen möglich. Für größere Systeme muß die Zahl der berücksichtigten Determinanten sinnvoll reduziert werden. Ansatzpunkte sind hier die Slater-Condon-Regeln und das Brillouin-Theorem, die angeben, welche Elemente der Hamilton-Matrix überhaupt von Null verschieden sind. Weitere Aussagen sind möglich, wenn man von Determinanten zu Linearkombinationen von Determinanten (CSF, *configuration state functions*) übergeht, die Eigenfunktionen des Gesamtspinoperators \hat{S}^2 und seiner z -Komponente \hat{S}_z sind. Dann verschwinden alle Matrixelemente zwischen CSF mit unterschiedlichen Spin-Eigenwerten. Man gelangt so durch Vernachlässigung von Matrixelementen zwischen höheren Anregungen zum *singles-doubles-CI* (SDCI), bei dem nur Einfach- und Doppelanregungen zur Hartree-Fock-Grundzustandskonfiguration mitgenommen werden. Insbesondere für angeregte Zustände ist aber im SDCI nicht gewährleistet, daß wirklich alle wichtigen Konfigurationen in die CI-Entwicklung eingehen. Aus der Hamilton-Matrix wird ja von vornher-ein ein Teil ausgeschnitten.

Hier ist das *multi-reference double-excitation CI* (MRD-CI) von Peyerimhoff und Buenker ([9], [10], [11]) überlegen. Es werden nicht nur Einfach- und Doppelanregungen im Bezug auf eine Konfiguration berücksichtigt, sondern im Bezug auf mehrere Referenzkonfigurationen. Diese Referenzkonfigurationen erhält man, indem man die Konfigurationszustandsfunktionen eines SDCI mit den größten Koeffizienten auswählt. Alternativ kann man den Referenzraum auch, der jeweiligen Fragestellung angepaßt, von Hand erzeugen. Im MRD-CI werden aber nicht alle Einfach- und Doppelanregungen zu den Referenzkonfigurationen in die CI-Entwicklung aufgenommen, sondern nur diejenigen, deren störungstheoretisch abgeschätzter Einfluß auf die Gesamtenergie einen bestimmten Schwellwert überschreitet. Dies reduziert den Rechenaufwand erheblich. Der Effekt dieser Selektion wird, nachdem die CI-Matrix diagonalisiert worden ist, durch ein Extrapolationsverfahren abgeschätzt: Die Rechnung wird mit größeren Selektions-schwellwerten wiederholt, was kaum Aufwand bedeutet, weil die Hamiltonmatrix für den niedrigen Schwellwert bereits existiert. Mit Energien zu mehreren Schwellwerten ist

es dann möglich, auf einen Schwellwert von Null zu extrapolieren. Ein anderes Problem ist die Größenkonsistenz (*size-consistency*). Ein Verfahren ist größenkonsistent, wenn es für die gemeinsame Behandlung zweier nicht wechselwirkender Systeme dieselbe Energie liefert, wie man sie aus der Summe der isoliert behandelten Systeme erhält. Das ist für das *full-CI* der Fall, jedoch nicht für ein Verfahren, das nur bestimmte Anregungsklassen einschließt, weil hier für die getrennten Systeme immer summarisch höhere Anregungen als für die vereinten Systeme möglich sind. Mit der Davidson-Korrektur [18] ist eine Extrapolation der MRD-CI-Energie auf das *full-CI* wenigstens für kleine Systeme möglich.

Wenn man den Ansatz des Hartree-Fock-Verfahrens erweitert und mehrere Konfigurationen zulässt, für die man simultan die Orbital- und CI-Koeffizienten in einer SCF-Prozedur optimiert, gelangt man zu den MCSCF-Methoden (*multi-configuration-SCF*, [47]). Eine Variante ist das CASSCF (*complete active space-SCF*, [40]). Hier wird ein Raum mit aktiven Orbitalen festgelegt, innerhalb dessen sich eine feste Zahl von Elektronen befindet. Darin werden alle einem *full-CI* entsprechenden Konfigurationen erzeugt und im MCSCF berücksichtigt. Die Größe des aktiven Raums ist in der Praxis auf etwa 12 Orbitale beschränkt, die aus den Valenzorbitalen und den niedrigeren virtuellen Orbitalen gewählt werden. Die energetisch niedrigeren inaktiven besetzten Orbitale bilden dann einen *Core*, und es bleiben völlig unbesetzte virtuelle Orbitale. Auf diese Weise wird ein Teil der im Hartree-Fock-Verfahren unberücksichtigten statischen Korrelation in die SCF-Prozedur eingeschlossen. Die erhaltenen MCSCF-Orbitale sind daher „besser“, und eine nachfolgende CI-Entwicklung kommt mit weniger Konfigurationen aus. MCSCF-Verfahren sind daher als Vorstufe zu Konfigurationswechselwirkungsmethoden wie MRD-CI bewährt [40].

1.3 Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie

Ist für ein System mit einem gegebenen, zeitunabhängigen Hamiltonoperator \hat{H}_0 ein vollständiges System von Eigenfunktionen bekannt, so können mit Hilfe des Rayleigh-Schrödingerschen Formalismus [50], der hier skizziert wird, Wellenfunktion und Energie für ein System, das sich nur um einen kleinen Störterm \hat{H}' im Hamiltonoperator von diesem System unterscheidet, systematisch angenähert werden. Schreibt man den Störterm in der Form $\hat{H}' = \lambda V$ mit reellem λ , so lautet die Schrödinger-Gleichung des gestörten Systems:

$$\hat{H}|\Psi_i\rangle = (\hat{H}_0 + \lambda V)|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle \quad (1.23)$$

Für das ungestörte System gelte:

$$\hat{H}_0|\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (1.24)$$

Dabei sei der Eigenwert i von \hat{H}_0 nicht entartet. Wenn der Störparameter λ gegen den Wert 0 strebt, gehen Energieeigenwerte und Eigenfunktionen des gestörten Systems in

die des ungestörten über. Es erscheint daher sinnvoll, für nicht zu großes λ die $|\Psi_i\rangle$ und E_i als Potenzreihen in λ darzustellen:

$$\begin{aligned} E_i &= E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \lambda^3 E_i^{(3)} + \dots \\ |\Psi_i\rangle &= |\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\Psi_i^{(3)}\rangle + \dots \end{aligned}$$

Die $E_i^{(n)}$ bzw. $|\Psi_i^{(n)}\rangle$ in der Reihenentwicklung werden als Korrekturen n-ter Ordnung zur Energie bzw. Wellenfunktion bezeichnet. Man wählt die nützliche intermediäre Normierung, die bewirkt, daß die ungestörte Funktion orthogonal auf alle Korrekturen höherer Ordnung zur Wellenfunktion ist:

$$\langle i|\Psi_i\rangle = 1 \quad \text{mit} \quad |i\rangle \equiv |\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (1.25)$$

Setzt man die Reihenentwicklungen ein, sortiert nach Potenzen von λ und benutzt die intermediäre Normierung sowie die Hermitezität von \hat{H}_0 und V , so erhält man Ausdrücke für die Korrekturen n-ter Ordnung. Insbesondere ergibt sich für die Korrekturen erster Ordnung eines nicht entarteten Eigenwerts:

$$E_i^{(1)} = \langle i|\hat{H}'|i\rangle \quad (1.26)$$

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{n \neq i} \frac{\langle n|\hat{H}'|i\rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} |n\rangle \quad (1.27)$$

Dabei sind $|n\rangle$ die Eigenfunktionen zu den Eigenwerten $E_n^{(0)}$ des ungestörten Operators. Ist der Eigenwert i im ungestörten System hingegen entartet, so muß man die Matrix des Störoperators im Raum der entarteten Eigenfunktionen diagonalisieren und erhält dann in erster Ordnung Störungstheorie zur Energie eine teilweise Aufhebung der Entartung, es sei denn, die Störung bewirkt wie der Fermi-Kontakt-Term der Spin-Spin-Wechselwirkung einen gleichmäßigen Shift aller Zustände [30].

Kapitel 2

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung

2.1 Spin-Bahn-Operatoren

Für Mehrelektronensysteme läßt sich die Spinbahnwechselwirkung auf einen Einelektronenanteil und einen Zweielektronenanteil zurückführen. In diesem Abschnitt werden zunächst zwei Operatoren — der Breit-Pauli-Operator [8, 49, 6] und der spinabhängige *no-pair*-Douglas-Kroll-Operator [42, 43] — vorgestellt, die Ein- und Zweielektronenterme explizit beinhalten. Dann werden für diese Operatoren Regeln zur Auswertung von Matrixelementen zwischen Slaterdeterminanten kurz skizziert. Dies sind die modifizierten Slater-Condon-Regeln. Mit ihrer Hilfe läßt sich die Approximation der vollständigen Ein- und Zweielektronenoperatoren durch einen effektiven Einelektronenoperator, den abschließend dargestellten *mean-field*-Operator, motivieren.

Der Breit-Pauli-Operator und der spinabhängige *no-pair*-Douglas-Kroll-Operator

Der Breit-Pauli-Operator [8, 49, 6] ergibt sich durch eine Foldy-Wouthuysen-Transformation [31] aus der Dirac-Coulomb-Breit-Gleichung. In einer gebräuchlichen Formulierung, die allerdings die Symmetrie des Operators unter Teilchenvertauschung etwas verschleiert, lautet er:

$$\mathcal{H}_{SO}^{BP} = \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c^2} \left\{ \underbrace{\sum_{i,\alpha} Z_\alpha \left(\frac{\vec{r}_{i\alpha}}{r_{i\alpha}^3} \times \vec{p}_i \right) \cdot \vec{s}_i}_{\mathcal{H}_{SO}(1)} - \underbrace{\sum_{i \neq j} \left(\frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \times \vec{p}_i \right) \cdot (\vec{s}_i + 2\vec{s}_j)}_{\mathcal{H}_{SO}(1,2)} \right\} \quad (2.1)$$

Anschaulich kann man sich den Ursprung der einzelnen Terme wie folgt vorstellen: Der Bahndrehimpuls des Elektrons im Feld der Kerne verursacht ein Magnetfeld, das mit dem Spinmoment des Elektrons wechselwirkt. Dies ist der Einelektronenanteil $\mathcal{H}_{SO}(1)$. Zusätzlich erzeugt jedoch der eigene Bahndrehimpuls eines Elektrons im Feld der anderen Elektronen ein Magnetfeld, das ebenfalls mit dessen eigenem Spinmoment wechselwirkt. Dieser Wechselwirkung entsprechen die Terme

$$-\frac{e^2 \hbar}{2m^2 c^2} \sum_{i \neq j} \left(\frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \times \vec{p}_i \right) \cdot \vec{s}_i$$

des Zweielektronenoperators $\mathcal{H}_{SO}(1, 2)$. Zusammen mit dem Einelektronenterm $\mathcal{H}_{SO}(1)$ bilden sie den *spin-same-orbit*-Anteil des Operators. Die verbleibenden *spin-other-orbit*-Terme im Zweielektronenoperator beschreiben die Wechselwirkung des Spins mit dem Magnetfeld, das durch den Drehimpuls der anderen Kerne hervorgerufen wird.

Der Breit-Pauli-Operator hat, weil er eine Kopplung elektronischer und positronischer Zustände beinhaltet, den Nachteil, nicht nach unten beschränkt zu sein [31]. Er kann deshalb nur in Störungsrechnungen niedriger Ordnung verwendet werden, jedoch nicht in variationellen Verfahren wie dem Spin-Bahn-CI. Ein Operator, für den diese Beschränkung nicht gilt, ist der spinabhängige *no-pair*-Douglas-Kroll-Operator [42, 43]:

$$H_{SO}^+ = e^2 \hbar^2 \left\{ \sum_i \sum_\alpha Z_\alpha \frac{A_i}{E_i + mc^2} \vec{\sigma}_i \left(\frac{\vec{r}_{i\alpha}}{r_{i\alpha}^3} \times \vec{p}_i \right) \frac{A_i}{E_i + mc^2} - \sum_{i \neq j} \frac{A_i A_j}{E_i + mc^2} \left(\frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \times \vec{p}_i \right) \cdot (\vec{\sigma}_i + 2\vec{\sigma}_j) \frac{A_i A_j}{E_i + mc^2} \right\} \quad (2.2)$$

mit

$$E_i = \sqrt{m^2 c^4 + p_i^2 c^2} \quad A_i = \sqrt{\frac{E_i + mc^2}{2E_i}} \quad (2.3)$$

Strukturell entspricht er dem Breit-Pauli-Operator. Die kinematischen Faktoren E_i und A_i/A_j dämpfen die Singularitäten in $\frac{1}{r_{ij}^3}$ und $\frac{1}{r_{i\alpha}^3}$ und bewirken, daß der Operator nach unten beschränkt ist [31].

Modifizierte Slater-Condon-Regeln

Die beiden oben vorgestellten Operatoren enthalten Einelektronen- und Zweielektronenoperatoren. Von Null verschiedene Matrixelemente zwischen Slaterdeterminanten erwartet man also nur, wenn diese sich in nicht mehr als zwei Spinorbitalen unterscheiden.

In der Praxis werden üblicherweise reelle Basisfunktionen benutzt. Dann ist es zweckmäßig, statt \vec{p}_i den reellen Operator $\hbar \vec{\nabla}_i$ während der Rechnungen zu verwenden und nachträglich den Faktor i wieder einzuführen [31]. Außerdem wird der Zweielektronenoperator symmetrisiert bezüglich Vertauschung der beiden Elektronen [31]:

$$\hat{O}_{12} \rightarrow \frac{1}{2}(\hat{O}_{12} + \hat{O}_{21}) \quad (2.4)$$

Aus den Symmetrien dieser Operatoren ergeben sich die modifizierten Slater-Condon-Regeln [31, 27]:

- $D = D'$:

$$\langle D | \mathcal{H}_{SO} | D' \rangle = 0 \quad (2.5)$$

Matrixelemente zwischen identischen Determinanten verschwinden.

- Relative Einfachanregung (i nur in D ; j nur in D'):

$$\langle D | \mathcal{H}_{SO} | D' \rangle = \langle i | \mathcal{H}_{SO}(1) | j \rangle + \frac{1}{2} \sum_k \{ \langle ik | \mathcal{H}_{SO}(1,2) | jk \rangle + 0 - \langle ki | \mathcal{H}_{SO}(1,2) | jk \rangle - \langle ik | \mathcal{H}_{SO}(1,2) | kj \rangle \} \quad (2.6)$$

Dabei läuft k über alle gemeinsamen Spinorbitale von D und D' . Der Faktor $\frac{1}{2}$ vor dem Zweielektronenterm stammt von der Symmetrisierung des Operators. Das Integral $\langle ki | \mathcal{H}_{SO}(1,2) | kj \rangle$ verschwindet aus Symmetriegründen.

- Relative Doppelanregung (i, j nur in D ; k, l nur in D'):

$$\langle D | \mathcal{H}_{SO} | D' \rangle = \frac{1}{2} \{ \langle ij | \mathcal{H}_{SO}(1,2) | kl \rangle + \langle ji | \mathcal{H}_{SO}(1,2) | lk \rangle - \langle ji | \mathcal{H}_{SO}(1,2) | kl \rangle - \langle ij | \mathcal{H}_{SO}(1,2) | lk \rangle \} \quad (2.7)$$

Der *mean-field*-Operator

Vernachlässigt man die Matrixelemente zwischen Determinanten, die sich in zwei Spinorbitalen unterscheiden, so setzt sich das Matrixelement zwischen zwei korrelierten Wellenfunktionen also nur noch aus Matrixelementen zwischen Determinanten zusammen, die relativ zueinander einfach angeregt sind. Die Idee des *mean-field*-Operators ist nun, die gemeinsamen Spinorbitale (Index k) dieser relativ zueinander einfach angeregten Determinanten nicht individuell für jedes Determinantenpaar zu behandeln, sondern eine mittlere Besetzung mit gleichen Besetzungszahlen n_k für alle Determinanten festzulegen. Dann braucht die Integration für die Spinorbitale k nur einmal durchgeführt zu werden, und man erhält einen effektiven Eielektronenoperator. In einer Matrixdarstellung in Spinorbitalen i, j lautet dieser *mean-field*-Operator [27, 32]:

$$\begin{aligned} \langle i | \mathcal{H}_{SO}^{mf} | j \rangle = \langle i | \mathcal{H}_{SO}(1) | j \rangle + \frac{1}{4} \sum_{k, m_s = \pm \frac{1}{2}} n_k \{ & + \langle i(k_{m_s}) | \mathcal{H}_{SO}(1,2) | j(k_{m_s}) \rangle \\ & - \langle (k_{m_s})i | \mathcal{H}_{SO}(1,2) | j(k_{m_s}) \rangle \\ & - \langle i(k_{m_s}) | \mathcal{H}_{SO}(1,2) | (k_{m_s})j \rangle \} \end{aligned}$$

Dabei wird auch über die beiden Einteilchenspinfunktionen gemittelt, weshalb der Faktor $\frac{1}{4}$ anstatt des Faktors $\frac{1}{2}$ in der modifizierten Slater-Condon-Regel für relative Einfachanregungen resultiert.

2.2 Die Einzentrennäherung

Für den Eielektronenoperator $\mathcal{H}_{SO}(1)$ sind neben 1- und 2-Zentren-Integralen maximal 3-Zentren-Integrale möglich:

$$\langle \chi_A(1) | \frac{Z_B}{r_{1B}^3} \cdot \vec{r}_{1B} \times \vec{p}_1 | \chi_C(1) \rangle$$

Für den Zweielektronenoperator $\mathcal{H}_{SO}(1,2)$ erhält man entsprechend maximal 4-Zentren-Integrale:

$$\langle \chi_A(1) \chi_B(2) | \frac{\vec{r}_{12} \times \vec{p}_1}{r_{12}^3} | \chi_C(1) \chi_D(2) \rangle$$

In der Einzentrennäherung werden nur diejenigen Orbitale verwendet, für die gilt:

$$A = B = C \quad \text{bzw.} \quad A = B = C = D$$

Ein Programm, das Spin-Bahn-Integrale in der Einzentrennäherung erzeugt, ist das Programm AMFI von B. Schimmelpfennig [46]. Durch die Einzentrennäherung wird zum einen die Zahl der zu berechnenden Integrale reduziert. Zum anderen läßt sich die sphärische Symmetrie des Atoms zusätzlich ausnutzen, um den Rechenaufwand zu reduzieren. Insbesondere läßt sich, wenn die Drehimpulsoperatoren als sphärische Tensoroperatoren erster Stufe formuliert werden, das Wigner-Eckart-Theorem [53] ausnutzen.

Kapitel 3

Spin und Gruppentheorie

3.1 Die Doppelgruppen

Es ergibt sich die Frage, wie sich Spinfunktionen unter den Symmetrietransformationen der Punktgruppe eines Moleküls transformieren. Die α - und β - Spinfunktionen eines Fermions mit Spin $\frac{1}{2}$ sind als Vektoren in einem zweidimensionalen Spinraum darstellbar. Zwischen der Gruppe der Rotationen in drei Dimensionen $O(3)^+$, der die Drehungen aus der Molekülpunktgruppe angehören, und der Gruppe der Speziellen Unitären Transformationen in zwei Dimensionen $SU(2)$, die auf den Raum der Spinfunktionen wirkt, gibt es einen Zusammenhang. Dieser ist allerdings nicht eineindeutig, sondern jedem Element aus $O(3)^+$ entsprechen zwei Elemente in der Gruppe $SU(2)$ [31]. Das hat z.B. zur Konsequenz, daß einer Rotation im dreidimensionalen Raum um den Winkel 2π , was dort nichts anderes als die Identität ist, nicht die Identität in der Gruppe $SU(2)$ entspricht. Die Identität in $SU(2)$ bedeutet statt dessen eine Rotation um 4π im dreidimensionalen Raum.

Deswegen wird den Elementen der Punktgruppen eine Rotation um 2π um die Hauptdrehachse hinzugefügt und die Rotation um 4π als Identität festgesetzt. Die Ordnung der Gruppen verdoppelt sich dadurch, denn jedes Element der herkömmlichen Punktgruppe kann in dieser Doppelgruppe [31] mit der zusätzlich eingeführten Rotation um 2π verknüpft werden. Zu den Operationen der Doppelgruppen lassen sich dann Darstellungen im Spinraum formulieren, anhand derer das Transformationsverhalten der Spinfunktionen untersucht werden kann. Dabei finden sich aber auch irreduzible Darstellungen, die in der Punktgruppe nicht vorkommen. Dies sind die fermionischen irreduziblen Darstellungen, nach denen sich die Spinfunktionen mit halbzahligem Gesamtspin transformieren. Die irreduziblen Darstellungen, die auch in der Punktgruppe vorkommen, sind die bosonischen Darstellungen, nach denen sich Spinfunktionen mit ganzzahligem Gesamtspin transformieren.

Die Doppelgruppen werden in dieser Arbeit benutzt, um zu entscheiden, welche Matrixelemente des Spin-Bahn-Operators zwischen Singulett- und Triplettzuständen von Null verschieden sind (Abschn.5.4).

Teil II

Anwendungen

Kapitel 4

Dublettaufspaltung des Grundzustandes für das Triacetylen-Kation $C_6H_2^+$ und isoelektronische N-Verbindungen

4.1 Problemstellung

Astronomen untersuchen seit geraumer Zeit die Zusammensetzung interstellarer Gaswolken mit spektroskopischen Methoden. Aus den Messungen wird geschlossen, daß eine Reihe von Polyacetylen-Abkömmlingen Bestandteile dieser Gaswolken sein könnten. Um möglichst genaue Aussagen über die Zusammensetzung dieser Gaswolken und auch die in ihnen ablaufenden Prozesse machen zu können, werden die Spektren dieser Spezies experimentell und theoretisch untersucht. Hier werden, im Zusammenhang mit experimentellen Arbeiten von Sinclair et al. [48] für $C_6H_2^+$, NC_5H^+ und $C_4N_2^+$ die Spin-Bahn-Aufspaltungen im Grundzustand theoretisch bestimmt.

$C_6H_2^+$, NC_5H^+ und $C_4N_2^+$ sind isoelektronische Radikal-Kationen, die im Grundzustand ein ungepaartes Elektron besitzen, dessen Spinmoment mit einem nichtverschwindenden Bahnmoment wechselwirken kann. Zustände mit unterschiedlicher Orientierung des Spins zum Bahndrehimpuls sind, wenn man die Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt, also nicht mehr entartet, so daß eine Dublett-Aufspaltung des Grundzustandes resultiert. Dabei ist auch von Interesse, wie sich die Spin-Bahn-Aufspaltung bei Austausch einer CH-Gruppe durch ein isoelektronisches N-Atom ändert.

Die Spin-Bahn-Aufspaltung wird hier in Störungstheorie erster Ordnung berechnet. Dazu werden zuerst die Geometrien der drei Radikal-Kationen im Grundzustand mit Dichtefunktionalmethoden bestimmt. Für die gefundenen Kernanordnungen wird dann eine single-point-Rechnung mit MCSCF- und MRD-CI-Verfahren durchgeführt. Die elektronischen Wellenfunktionen aus diesen Rechnungen werden zur Bestimmung des Matrix-Elements des Störoperators $\langle \Psi | H' | \Psi \rangle$ verwendet. Dabei dienen als Störoperator der spinabhängige *no-pair*-Operator [42, 43] und verschiedene *mean-field*-Operatoren [27], so daß die Rechnungen gleichzeitig einen Test für die Güte der einzelnen Näherungen bei Verbindungen aus Elementen der ersten und zweiten Periode darstellen.

4.2 Basissatz

Bei der Wahl der Basis sind zwei Kriterien wichtig: Die Basis soll zum einen in der Lage sein, die räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit oder die räumliche Wellenfunktion der Elektronen akkurat zu beschreiben, von der die Spin-Bahn-Konstante letztlich abhängt. Zum anderen darf die Basis nicht zu groß sein, da sonst die Kapazität der Programme, insbesondere für den exakten *no-pair*-Operator überschritten wird. Die beiden Kriterien sind zwar nicht unvereinbar, aber in gewissem Sinne gegenläufig. Im Kompromiß, der letztendlich gefunden werden muß, sollte die Programmkapazität bestmöglich ausgenutzt werden.

Die Wahl fällt für Kohlenstoff und Stickstoff auf eine TZVP-Basis. Sie besteht aus der TZV-Basis von Ahlrichs (Ahlrichs et al. [45]), der als Polarisationsfunktion eine *d*-Funktion hinzugefügt wird. Das Kürzel TZV steht für *triple zeta valence*, was bedeutet, daß die Orbitale der Valenzschale durch drei STO's (Slater-type orbital, Orbitalexponent ζ !) oder drei Kontraktionen primitiver Gauß-Funktionen als Fit an eine Slater-Funktion beschrieben werden. Die Orbitalexponenten dieser STO's haben etwa die Größenordnung des optimalen Exponenten in einer HF-Rechnung für das jeweilige Atom mit einer STO-NG-Basis. Die Idee der *double* und *triple zeta valence* Basissätze ist nun, in gewissen Grenzen das nichtlineare Problem der Optimierung der Orbitalexponenten durch das lineare Problem der Optimierung von Koeffizienten zu ersetzen, indem die Valenzorbitale durch eine Linearkombination kompakterer und diffuserer Kontraktionen von Gauß-Funktionen beschrieben werden. Die *double* und *triple zeta valence* Basissätze beschreiben daher gegenüber den STO-NG-Basen mit nur einer Kontraktion primitiver Gauß-Funktionen je Valenzorbital auch Anisotropien z. B. von *p*-Orbitalen oder Expansionen und Kontraktionen von Orbitalen in Abhängigkeit von der molekularen Umgebung. Eine *triple zeta valence*-Basis sollte eigentlich für die *inner shell*-Orbitale eine einzige kontrahierte Funktion aus üblicherweise sechs primitiven Gauß-Funktionen für Elemente der zweiten Periode besitzen und damit etwa die Form 6-311G haben. Eine solche Basis von Pople et al. [24] hat aber nach [20] eher *double zeta*-Qualität, da die Kontraktion aus drei Gauß-Funktionen eher das *1s*- als das *2s*-Orbital beschreibt und somit die Klassifikation 63-11G-Basis angebrachter ist. Die TZV-Basis von Ahlrichs benutzt daher eine weitere Kontraktion von zwei Gauß-Funktionen zur Beschreibung der *1s*-Orbitale und außerdem wird eine (6)/[3]-Kontraktion für die *p*-Orbitale verwendet, so daß eine {62111/411}-Basis resultiert. Die als Polarisationsfunktion zugefügte *d*-Funktion soll die Beschreibung anisotroper Effekte weiter verbessern. Hier wird eine einzelne unkontrahierte Gauß-Funktion verwendet. Das vollständige Kontraktionsschema der TZVP-Basis lautet damit $(11s, 6p, 1d) \rightarrow [5s, 3p, 1d]$.

Die Basis für Wasserstoff stammt ursprünglich von v. Duijnefeldt [52], ist aber um eine diffuse *s*-Funktion erweitert. Vier der insgesamt sieben primitiven Gauß-Funktionen werden zu einer Funktion kontrahiert. Die restlichen bleiben unkontrahiert. Die *p*-Funktionen dienen als Polarisationsfunktionen. Hier werden zwei der vier primitiven kontrahiert. Die anderen bleiben unkontrahiert. Da die Basis mit mehreren *p*-Polarisationsfunktionen für Wasserstoff schon recht komfortabel ist, wird auf eine *d*-Polarisationsfunktion verzichtet, um die Zahl der Basis-Funktionen unter dem durch die Programmkapazität gegebenen Limit zu halten. Das Kontraktionsschema lautet

$(7s, 4p,) \rightarrow [4s, 3p]$. Die Basis für die beteiligten Elemente ist in der Tabelle 4.1 dargestellt.

C-Basis (11s, 6p, 1d) \rightarrow [5s, 3p, 1d]				N-Basis (11s, 6p, 1d) \rightarrow [5s, 3p, 1d]				H-Basis (7s, 4p) \rightarrow [4s, 3p]			
		Exponent	Koeffizient			Exponent	Koeffizient			Exponent	Koeffizient
s_1	1	13575.3497	.0002225	s_1	1	19730.8006	.0002189	s_1	1	82.636370	.0020060
	2	2035.23337	.0017233		2	2957.89587	.0016961		2	12.409560	.0153450
	3	463.225624	.0089256		3	673.221336	.0087955		3	2.823854	.0755770
	4	131.200196	.0357280		4	190.682495	.0353594		4	.797670	.2569220
	5	42.8530159	.1107626		5	62.2954419	.1109579	s_2	1	.258053	1.0000000
	6	15.5841858	.2429563		6	22.6541612	.2498297	s_3	1	.089891	1.0000000
s_2	1	6.20671385	.4144026	s_2	1	8.97914774	.4062390	s_4	1	.030000	1.0000000
	2	2.57648965	.2374497		2	3.68630024	.2433822				
s_3	1	0.57696339	1.0000000	s_3	1	0.84660077	1.0000000				
s_4	1	0.22972831	1.0000000	s_4	1	0.33647134	1.0000000				
s_5	1	0.09516444	1.0000000	s_5	1	0.13647654	1.0000000				
p_1	1	34.6972322	.0053334	p_1	1	49.2003805	.0055552	p_1	1	1.798261	.1770500
	2	7.95826228	.0358641		2	11.3467905	.0380524		2	.466262	.8855600
	3	2.37808269	.1421587		3	3.42739724	.1495367	p_2	1	.164372	1.0000000
	4	0.81433208	.3427047		4	1.17855251	.3494931	p_3	1	.065439	1.0000000
p_2	1	0.28887547	1.0000000	p_2	1	0.41642205	1.0000000				
p_3	1	0.10056824	1.0000000	p_3	1	0.14260826	1.0000000				
d_1	1	.80000000	1.0000000	d_1	1	1.00000000	1.0000000				

Tabelle 4.1: (11s6p1d/7s4p)/[5s3p1d/4s3p]-Basis

4.3 Geometrie-Optimierung

Methodik

Um ökonomisch die Geometrie für die drei Molekül-Ionen zu optimieren, also jeweils die Struktur minimaler Gesamtenergie zu finden, bedarf es eines Verfahrens, das bei moderatem Rechenaufwand dennoch die Elektronenkorrelation gut beschreibt. Methode der Wahl sind hier Dichtefunktionalrechnungen, die zwar einen Ein-Determinanten-Ansatz benutzen, aber die Elektronenkorrelation über Austauschkorrelationsfunktionale mit erfassen. Hier wird der UDFT-Algorithmus mit dem B3LYP-Funktional [3] aus dem Programm-Paket GAUSSIAN 94 [16] verwendet. Als Basis dient die (11s6p1d/7s4p)/[5s3p1d/4s3p]-Basis, die in Abschn. 1.2 beschrieben worden ist. Die Strukturen werden aus einer nichtplanaren, willkürlichen Ausgangsgeometrie für einen Zustand mit der Spinmultiplizität $M = 2$ ohne jede Symmetrievorgabe (C1-Symmetrie) in kartesischen Koordinaten optimiert. Die Symmetrie wird bewußt nicht vorgegeben, um auch nichtlineare Strukturen zu erfassen, in denen, chemisch-intuitiv gedacht, das ungepaarte Elektron und die positive Ladung an je einem Zentrum (randständige CH-Gruppe) lokalisiert wären und die man daher als distonische Radikal-Kationen bezeichnet.

Wegen Konvergenzproblemen wird das Newton-Raphson-Verfahren, das die komplette Berechnung der Hesse-Matrix erfordert, anstatt des standardmäßigen, weniger aufwendigen Rational Function Model zur Bestimmung des Minimums der Potentialhyperfläche verwendet. Anhand der Hesse-Matrix in der Endgeometrie läßt sich gleichzeitig überprüfen, daß tatsächlich ein Minimum und nicht etwa ein Sattelpunkt vorliegt, da ein Sattelpunkt wenigstens eine negative Kraftkonstante und somit eine imaginäre Frequenz für eine Normalschwingung mit sich brächte.

Resultate

Für alle drei Radikal-Kationen ergibt die Geometrie-Optimierung Strukturen, deren sämtliche Bindungswinkel größer als 179.6° sind. Bedenkt man, daß die Strukturen nicht exakt, sondern nur soweit optimiert werden, bis die Kräfte zwischen den Kernen und die Schrittweiten innerhalb der Optimierungsprozedur einen bestimmten Schwellenwert (Threshold) unterschreiten, so kann man die Strukturen innerhalb der Rechengenauigkeit als linear bezeichnen. Dies stimmt überein mit der Intuition des Chemikers, die sagt, daß Polyacetylen-Systeme linear sind.

Die Tabellen 4.2, 4.3 und 4.4 zeigen die SCF-Energie, die Rotationskonstanten B_0 für Rotationen senkrecht zur Molekülachse und die Bindungslängen der Gleichgewichtsstrukturen. Die gewählte Konnektivität und Bezeichnung der Atome ist in Abb. 4.1 dargestellt.

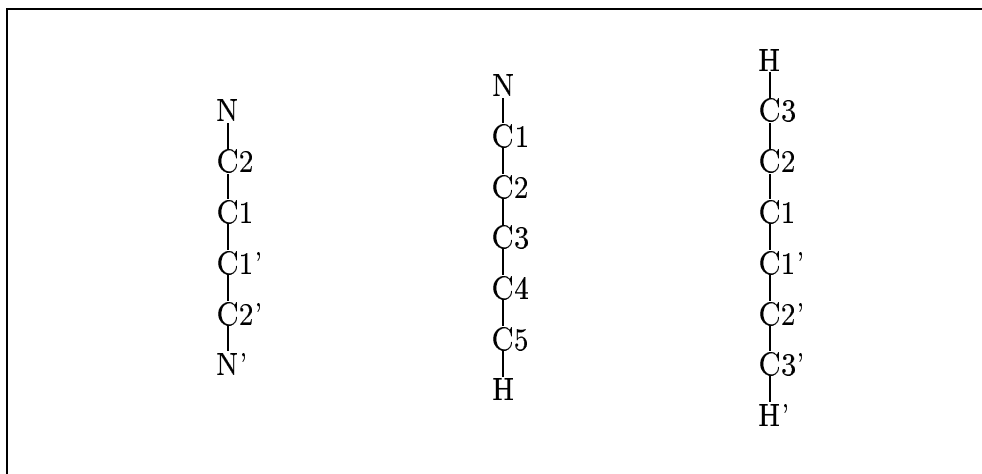


Abbildung 4.1: Strukturen der Radikalkationen

HC_5N^+ hat im Gleichgewicht nach dieser Optimierung im Rahmen der Rechengenauigkeit $C_{\infty v}$ -Symmetrie. C_6H_2^+ und C_4N_2^+ haben eine zusätzliche Spiegelebene σ_h senkrecht zur Molekülachse, die ungestrichene Atome auf die entsprechenden gestrichenen Atome abbildet, so daß die höhere Symmetrie-Gruppe $D_{\infty h}$ resultiert. Experimentelle Rückschlüsse auf die Geometrie ergeben sich aus der Rotationsstruktur des Spektrums. Zwar hat man aus dem Experiment nicht genügend Informationen, um vollständig alle Bindungslängen angeben zu können, jedoch kann man die Symmetrie angeben und spektroskopische Konstanten, hier die Rotationskonstante, mit theoretisch bestimmten vergleichen. Für C_6H_2^+ stimmt die theoretische Rotationskonstante $B_0 = 0.044774 \text{ cm}^{-1}$ gut mit dem experimentellen Wert $B_0'' = 0.0445943(34) \text{ cm}^{-1}$ aus dem rotationsaufgelösten Spektrum von Sinclair et al. [48] überein. Die Rotationskonstante für Rotationen senkrecht zur Hauptdrehachse hängt für ein starres, lineares Molekül aus N Kernen mit Massen m_i umgekehrt quadratisch von den einzelnen Kernkoordinaten r_i relativ zum Schwerpunkt ab [19]:

$$B_0 = \frac{h}{8\pi^2} \left(\sum_{i=1}^N m_i r_i^2 \right)^{-1} \quad (4.1)$$

Die Rotationskonstante sollte daher eine gute Größe sein, um festzustellen, inwiefern die errechneten Strukturen mit den tatsächlichen übereinstimmen, so daß die Geometrie als Fehlerquelle in der Berechnung der Spin-Bahn-Konstante weitgehend ausscheidet. Die geringen Abweichungen des theoretischen Werts vom experimentellen dürften darauf zurückzuführen sein, daß das Experiment über den Schwingungsgrundzustand mittelt und die Kerne aufgrund von Anharmonizitäten des Potentials einen anderen mittleren Aufenthaltsort haben als die Gleichgewichtslage, für die der theoretische Wert bestimmt wird.

SCF-Energie	[a.u.]	-229.3914
Rotationskonstante	[GHz]	1.3423
Rotationskonstante	[1/cm]	0.044774
Abstand C1 – C1'	[Å]	1.24
Abstand C1 – C2, C1' – C2'	[Å]	1.32
Abstand C2 – C3, C2' – C3'	[Å]	1.22
Abstand C3 – H, C3' – H'	[Å]	1.07

Tabelle 4.2: Geometrie-Optimierung für $C_6H_2^+$

SCF-Energie	[a.u.]	-245.4423
Rotationskonstante	[GHz]	1.3455
Rotationskonstante	[1/cm]	0.044882
Abstand N – C1	[Å]	1.17
Abstand C1 – C2	[Å]	1.34
Abstand C2 – C3	[Å]	1.24
Abstand C3 – C4	[Å]	1.32
Abstand C4 – C5	[Å]	1.23
Abstand C5 – H	[Å]	1.07

Tabelle 4.3: Geometrie-Optimierung für HC_5N^+

SCF-Energie	[a.u.]	-261.4821
Rotationskonstante	[GHz]	1.3484
Rotationskonstante	[1/cm]	0.044976
Abstand C1 – C1'	[Å]	1.24
Abstand C1 – C2, C1' – C2'	[Å]	1.33
Abstand C2 – N, C2' – N'	[Å]	1.18

Tabelle 4.4: Geometrie-Optimierung für $C_4N_2^+$

4.4 Gruppentheoretische Vorüberlegungen

$C_6H_2^+$ und $C_4N_2^+$ haben nach den Ergebnissen aus Abschn. 4.2. also $D_{\infty h}$ -Symmetrie, während HC_5N^+ $C_{\infty v}$ -Symmetrie hat. Indem man diese Symmetrie-Informationen benutzt, kann man nicht nur den Rechenaufwand zur Bestimmung der elektronischen Wellenfunktionen mit den Programmen aus dem Spin-Bahn-Paket [13] beträchtlich reduzieren, indem die Anzahl der zu bestimmenden Integrale sich drastisch reduziert, sondern auch entscheiden, welche Matrix-Elemente des Störoperators überhaupt von Null verschieden sind. Die Programme rechnen allerdings nicht mit der vollen Symmetrie, sondern mit endlichen Punktgruppen, die abelsche Untergruppen der kontinuierlichen Gruppen sind. Für $D_{\infty h}$ wird die größte zur Verfügung stehende Untergruppe D_{2h} und für $C_{\infty v}$ entsprechend C_{2v} verwendet. Die Hauptdrehachse der Moleküle wird immer in z-Richtung gelegt.

Abb. 4.2 zeigt qualitativ das Orbital-Niveau-Schema mit der Besetzung im Grundzustand für C_6H_2 , wie es sich aus einer reinen SCF-Rechnung oder auch nur aus gruppentheoretischen Überlegungen mit etwas Intuition ergibt. (Ein gleiches qualitatives Schema ergibt sich übrigens auch aus den Kohn-Sham-Orbitalen der UDFT-Rechnung in Abschn. 4.2.). Dabei sind nur die Valenzelektronen berücksichtigt — also keine 1s-Elektronen. Weiterhin sind nur die ersten virtuellen π -MOs dargestellt, die auch in einem *minimal-basis*-Ansatz auftraten. Die Niveaus sind nach den irreduziblen Darstellungen der Gruppe D_{2h} und auch $D_{\infty h}$ bezeichnet. Das Kation $C_6H_2^+$ besitzt also ein ungepaartes Elektron in einem der entarteten π -Orbitale $2b_{2u}$ oder $2b_{3u}$, so daß die elektronische Wellenfunktion insgesamt B_{2u} - oder B_{3u} -Symmetrie besitzt. Dies entspricht Π_u -Symmetrie in der vollen Punktgruppe $D_{\infty h}$. (Die zweidimensionale irreduzible Darstellung Π_u aus $D_{\infty h}$ zerfällt, wenn die Symmetrie erniedrigt wird, in die eindimensionalen Darstellungen B_{2u} und B_{3u} .) Für $C_4N_2^+$ sind die Verhältnisse völlig analog. Bei HC_5N^+ fallen wegen der geringeren Symmetrie lediglich einige irreduzible Darstellungen zusammen. Tabelle 4.5 zeigt, wie die irreduziblen Darstellungen aus $D_{\infty h}$ und $C_{\infty v}$ bei Symmetrierniedrigung in die von D_{2h} und C_{2v} übergehen [25] :

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

Tabelle 4.5: Zusammenhang irreduzibler Darstellungen aus $D_{\infty h}$, $C_{\infty v}$ mit D_{2h} , C_{2v} ($D_{\infty h}$: $(g)/(u)$ -Indices)

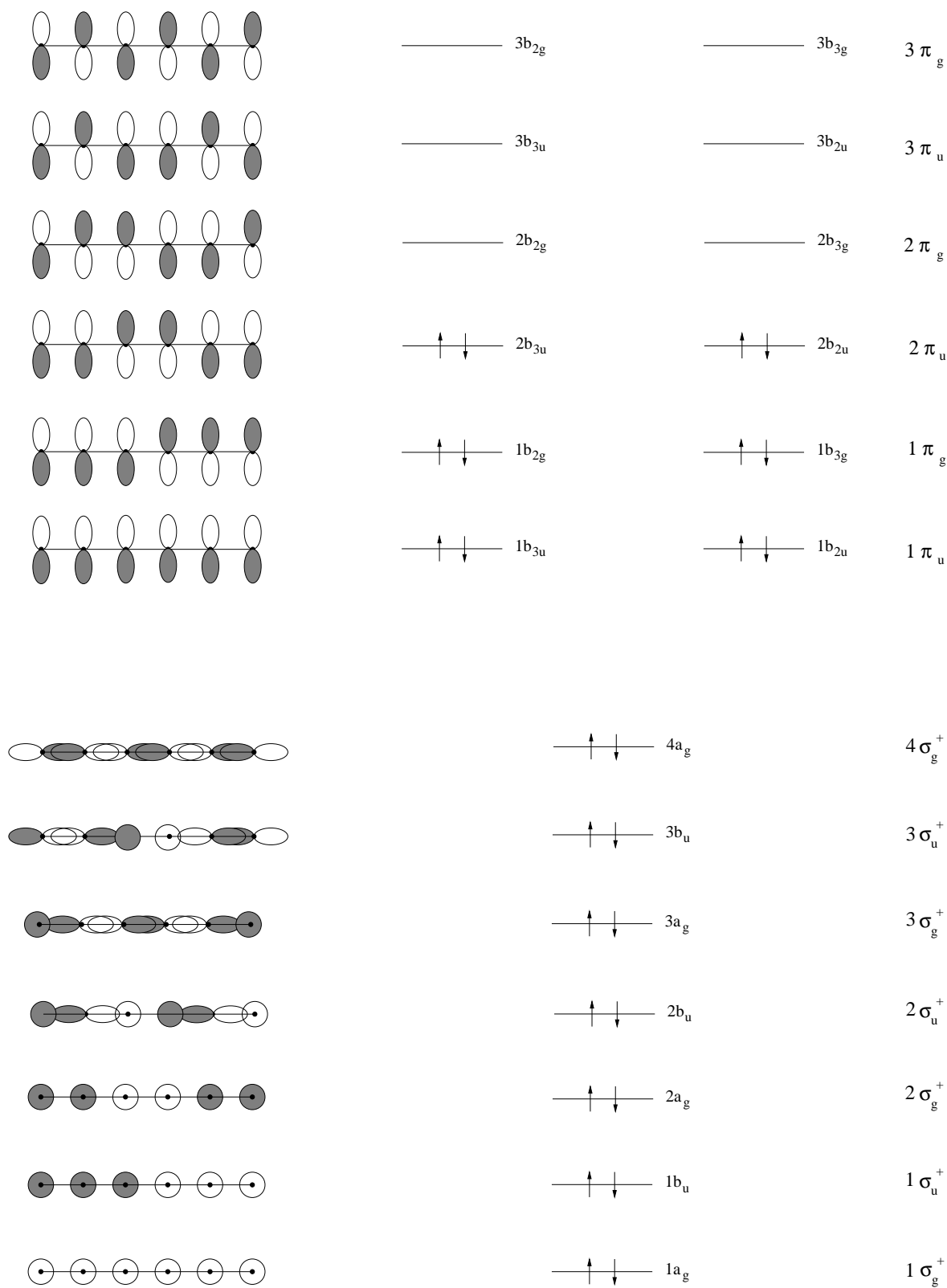


Abbildung 4.2: Qualitatives MO-Schema der Valenzelektronen für C₆H₂ im Grundzustand

Da Π_u eine zweidimensionale irreduzible Darstellung ist, ist der Grundzustand $|\tilde{X}^2\Pi_u\rangle$ des Kations ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung zweifach räumlich entartet (es ist egal, ob das ungepaarte Elektron in einem π_x - oder einem π_y -Orbital ist). Wird die Spin-Bahn-Kopplung nun mitberücksichtigt, so ergibt sich ein neues Bild. Die Situation entspricht schematisch dem Hundsches Fall (a) [39]. Der Gesamtdrehimpuls \vec{L} ist an die Molekülachse (z -Achse) gekoppelt. Er koppelt durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung den Gesamtspin \vec{S} ebenfalls an diese Achse. Gute Quantenzahlen sind die Projektionen von \vec{L} und \vec{S} auf die Achse, die mit Λ und Σ bezeichnet werden, und zusätzlich die Projektion des elektronischen Gesamtdrehimpulses $\Omega = \Lambda + \Sigma$. Die Störungstheorie führt auf das Eigenwertproblem:

$$\mathbf{H}_{SO} \vec{c}_i = E_{SO,i}^{(1)} \vec{c}_i \quad (i = 1, 2, 3, 4) \quad (4.2)$$

Dabei ergeben sich vier Eigenvektoren. Jeder der beiden räumlich entarteten Zustände ist nämlich durch die möglichen Eigenwerte der Projektion des Gesamtspins auf die z -Achse $\Sigma = \pm\frac{1}{2}$ noch zweifach entartet. Als Basis für die Vektoren \vec{c}_i werden die Zustände $|1^2B_{2u}, \Sigma=\pm\frac{1}{2}\rangle$ und $|1^2B_{3u}, \Sigma=\pm\frac{1}{2}\rangle$ gewählt.

Die Diagonalelemente der Störmatrix verschwinden, weil das direkte Produkt zweier gleicher Zustände totalsymmetrisch ist, der räumliche Anteil des Spin-Bahn-Operators selbst aber keine totalsymmetrische Komponente hat. Wenn man noch das direkte Produkt der beiden irreduziblen Darstellungen der räumlichen elektronischen Zustände bildet, findet man, daß die z -Komponente einen Beitrag zum Spin-Bahn-Matrixelement liefert:

$$\langle a|\tilde{O}|b\rangle \neq 0 \quad \Leftrightarrow \quad \Gamma(a) \otimes \Gamma(\tilde{O}) \otimes \Gamma(b) = \Gamma_{tot} (+ \dots) \quad (4.3)$$

$$\Gamma_{B_{2u}} \otimes \Gamma_{B_{3u}} = \Gamma_{B_{1g}} \quad \Gamma_{B_{1g}} = \Gamma(\hat{L}_z) \quad (4.4)$$

Die Lösung des Eigenwertproblems ist¹:

$$E_{SO;|\Omega|=1\pm\frac{1}{2}}^{(1)} = \mp \left| \langle 1^2B_{2u}, \Sigma=\pm\frac{1}{2} | \hat{H}_{SO;z} | 1^2B_{3u}, \Sigma=\pm\frac{1}{2} \rangle \right| \quad (4.5)$$

Die Entartung wird nicht vollständig beseitigt. Das Vorzeichen von Ω und damit die Orientierung des elektronischen Gesamtdrehimpulses längs der Achse sind beliebig. Diese Kramers-Entartung [26] wird erst durch die Wechselwirkung des elektronischen Gesamtdrehimpulses mit Molekülrotationen beseitigt. Die Eigenvektoren erhält man, wenn man bedenkt, daß das Spin-Bahn-Matrixelement rein imaginär ist:

$$\left| \Omega = \pm\frac{3}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left| 1^2B_{3u}, \Sigma=\pm\frac{1}{2} \right\rangle \pm i \left| 1^2B_{2u}, \Sigma=\pm\frac{1}{2} \right\rangle \right\} \quad (4.6)$$

$$\left| \Omega = \pm\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left| 1^2B_{3u}, \Sigma=\mp\frac{1}{2} \right\rangle \pm i \left| 1^2B_{2u}, \Sigma=\mp\frac{1}{2} \right\rangle \right\} \quad (4.7)$$

Für die Spin-Bahn-Konstante A_{SO} folgt:

$$A_{SO} = 2 E_{SO;|\Omega|=\frac{3}{2}}^{(1)} = -2 \left| \langle 1^2B_{2u}, \Sigma=\pm\frac{1}{2} | \hat{H}_{SO;z} | 1^2B_{3u}, \Sigma=\pm\frac{1}{2} \rangle \right| \quad (4.8)$$

¹ $\Sigma = \pm\frac{1}{2}$ soll andeuten, daß beide Zustände gleiche Σ -Werte haben.

4.5 MCSCF- und CI-Rechnungen

Wie in 1.4 schon erläutert, wird die MCSCF-Rechnung als *single-point*-Rechnung mit der Kerngeometrie aus der DFT-Optimierung für die neutralen Moleküle durchgeführt. Die elektronische Struktur der Kationen wird dann durch eine CI-Rechnung bestimmt, bei der aus dem HOMO der neutralen Moleküle jeweils ein Elektron entfernt wird. Dadurch behalten die π_x - und π_y -Orbitale unabhängig vom elektronischen Zustand dieselbe Gestalt.

Constrained CASSCF

Alle hier beschriebenen SCF-Rechnungen sind mit dem Programmpaket MOLECULE-Sweden [2] erstellt. Damit die MCSCF-Rechnung schneller konvergiert, wird als Ausgangspunkt eine HF-SCF-Rechnung des totalsymmetrischen Singulett-Grundzustands für die drei Moleküle durchgeführt. Die Kerngeometrie wird dabei so festgelegt, daß die Molekülachse mit der z-Achse des Koordinatensystems zusammenfällt und die Bindungsabstände denen aus Tab. 4.2 bis 4.4 entsprechen. Für HC_6H^+ und NC_4N^+ wird die Symmetriegruppe D_{2h} , für HC_5N^+ die Symmetriegruppe C_{2v} spezifiziert. Die Besetzungszahlen der Orbitale in den einzelnen irreduziblen Darstellungen werden wie in Tab. 4.6 gewählt. Die so erhaltenen Energien sind in Tab. 4.7 zusammengestellt. Abbildung 4.2 gibt auch schematisch die Molekülorbitale der HF-SCF-Rechnung für HC_6H^+ wider. Dabei sind die energetisch hochliegenden virtuellen MOs allerdings nicht abgebildet. Die Rechnung wird mit relativistischen kinematischen Korrekturen durchgeführt. Diese sind für leichte Elemente zwar klein, so daß der Vergleichswert $E_{HF,nonrel}$ ohne relativistische kinematische Korrekturen für HC_6H^+ keine signifikanten Unterschiede jenseits des numerischen Rauschens zeigt, allerdings ist für Rechnungen mit dem *no-pair*-Spin-Bahn-Operator die Einbeziehung der Korrekturen aus Kompatibilitätsgründen erforderlich und der zusätzliche Rechenaufwand ist moderat.

Doppelt besetzte Orbitale in						
	A_g	B_{1u}	B_{2u}	B_{2g}	B_{3u}	B_{3g}
HC_6H^+	7	6	2	1	2	1
NC_4N^+						
	A_1	B_1	B_2			
HC_5N^+	13	3	3			

Tabelle 4.6: Besetzungszahlen im Grundzustand

Anschließend an die HF-Rechnung wird, um eine möglichst gute Beschreibung der elektronischen Wellenfunktion mit einer technisch noch realisierbaren CI-Entwicklung

zu erreichen, ein *constrained* CASSCF im Raum aus den sechs besetzten und sechs energetisch niedrigsten virtuellen π -Orbitalen der HF-Rechnung durchgeführt. Ohne *constraints* (Nebenbedingungen) hätte man ein (12,12)-CASSCF, was wegen der ungeheuren Anzahl von möglichen Konfigurationen nicht mehr realisierbar wäre, oder man müßte sich alternativ auf einen wesentlich kleineren CAS-Raum beschränken. Wenn Vielfachanregungen nur eine geringe Rolle spielen, scheint die Wahl eines größeren MCSCF-Raums, innerhalb dessen dann allerdings kein *full-CI* durchgeführt werden kann, günstiger. Daher werden die berücksichtigten Konfigurationen im MCSCF auf Einfach- und Doppelanregungen relativ zur HF-Grundzustandskonfiguration eingegrenzt, indem der MCSCF-Raum in zwei Unterräume mit nur in gewissen Grenzen variablen Besetzungszahlen eingeteilt wird (Abb. 4.3). Die Zahl der Konfigurationen ist damit auf 191 für HC₆H und NC₄N bzw. 271 für HC₅N (wegen C_{2v} -Symmetrie) reduziert. Als Startvektor dient der MO-Vektor aus der HF-Rechnung, da die MCSCF-Rechnung relativ langsam konvergiert und der HF-Vektor schon in der Nähe des Minimums ist. Die besetzten π -Orbitale, die in der MCSCF-Rechnung erhalten werden, haben im Gegensatz zu den HF-Orbitalen praktisch keinen Beitrag der H-Polarisationsfunktionen mehr. Die in der MCSCF-Rechnung erhaltenen Gesamtenergien sind in Tab. 4.7 aufgeführt.

		C_{2v}	D_{2h}		
0 - 2 Elektr.	}	_____	_____	6 π	3 π_g
		_____	_____	5 π	3 π_u
		_____	_____	4 π	2 π_g

10 - 12 Elektr.	}	_____	_____	3 π	2 π_u
		_____	_____	2 π	1 π_g
		_____	_____	1 π	1 π_u

Abbildung 4.3: Mögliche Besetzungen im CASSCF-Raum

		HC ₆ H	NC ₄ N	HC ₅ N
E_{HF}	[a.u.]	-228.3182	-260.4403	-244.3828
E_{MCSCF}	[a.u.]	-228.5045	-260.6538	-244.5807

Tabelle 4.7: HF- und MCSCF-Energien

CI-Rechnung

Die Rechnungen werden mit dem MRD-CI-Paket [11, 12] durchgeführt. Für hochkorrelierte Systeme wie die hier betrachteten stellt die Erzeugung einer guten MRD-CI-Wellenfunktion ein gewisses Problem dar. Für lineares C₆ benötigt man zum Beispiel eine CI-Entwicklung mit u. U. hunderttausenden von CSFs, um die angeregten elektronischen Zustände zu beschreiben [23]. Bei der Aufsummierung des Spin-Bahn-Matrixelements der CI-Wellenfunktionen aus Matrixelementen von einzelnen CSF spielen jedoch vor allem (relative) Einfachanregungen in den CI-Funktionen eine Rolle, und dabei aufgrund des großen Koeffizienten besonders die Einfachanregungen zur HF-Grundzustandskonfiguration. Daher werden alle Einfachanregungen zur HF-Grundzustandskonfiguration ohne störungstheoretische Abschätzung ihres Energiebeitrags in den CI-Raum aufgenommen. Eine Testrechnung mit einem hohen Schwellwert für die Selektion von Konfigurationen in den CI-Raum und der HF-Grundzustandskonfiguration als einziger Referenzkonfiguration zeigt, daß der Referenzraum wesentlich aufgebläht werden müßte, um eine verbesserte Beschreibung des Systems zu erhalten. Es sind nämlich neben der Referenzkonfiguration kaum Konfigurationen mit nennenswerten Koeffizienten vorhanden. Und die Referenzkonfiguration selbst hat ein $c^2 < 0.9$. Die HF-Grundzustandskonfiguration bleibt daher einzige Referenzkonfiguration, so daß faktisch ein SDCI und kein MRDCI durchgeführt wird. Doppelanregungen relativ zu ihr werden mit einem Schwellwert von 10 μH selektiert. Die sechs tiefstliegenden, von 1s-Atomorbitalen herührenden MOs werden als *Core* eingefroren und im CI nicht verwendet. Sechs energetisch sehr hochliegende MOs mit σ -Charakter, die hauptsächlich aus s-AOs aufgebaut sind, jedoch mehrere radiale Knotenflächen zwischen den an einem Atom zentrierten kontrahierten Gaußfunktionen haben, und die sechs linear abhängigen, redundanten d-Funktionen werden aus dem MO-Vektor entfernt, um die Zahl möglicher Konfigurationen nicht unnötig zu vergrößern. Damit ergeben sich CI-Entwicklungen mit bis zu 15000 CSF, die technisch noch zu bewältigen sind. Tabelle 4.8 zeigt die Energie der jeweils niedrigsten CI-Wurzel E_{SDCI} , die extrapolierte *full*-CI-Energie E_{FCI} , das Koeffizientenquadrat c^2 der Referenzkonfiguration in der CI-Entwicklung, die Summe der störungstheoretisch bestimmten Energiebeiträge nicht selektierter Konfigurationen $\Sigma \delta E$, die Zahl selektierter Konfigurationen und die Zahl der automatisch einbezogenen Einfachanregungen zur Referenzkonfiguration. Für HC₅N⁺ bekommt man mehr automatisch selektierte Einfachanregungen als für die anderen beiden Kationen, da seine Symmetrie niedriger ist und somit in eine irreduzible Darstellung entsprechend mehr Konfigurationen fallen.

Zustand	HC ₆ H ⁺		NC ₄ N ⁺		HC ₅ N ⁺	
	1 ² B _{3u}	1 ² B _{2u}	1 ² B _{3u}	1 ² B _{2u}	1 ² B ₁	1 ² B ₂
E_{SDCI} [a.u.]	-228.62995	-228.62989	-260.69978	-260.69915	-244.66330	-244.66286
E_{FCI} [a.u.]	-228.73744	-228.73736	-260.81679	-260.81674	-244.77404	-244.77348
c^2	0.8344	0.8344	0.8294	0.8294	0.8334	0.8335
$\Sigma \delta E$ [μH]	302	302	240	240	326	326
# CSF	13411	13414	15175	15178	14427	14411
# Singles	273	273	206	206	482	482

Tabelle 4.8: SDCI bei einem Schwellwert von 10 μH

4.6 Spin-Bahn-Rechnung

Mit den elektronischen Wellenfunktionen aus der CI-Rechnung werden nun die Spin-Bahn-Matrixelemente $\langle {}^2\Pi_x | H_{SO} | {}^2\Pi_y \rangle$ berechnet. Dabei werden unterschiedliche Spin-Bahn-Operatoren verwendet, die eine Hierarchie von Näherungen darstellen. Dies sind der spinabhängige *no-pair*-Operator [42, 43], ein *molecular mean-field*-Operator [27] und ein *atomic mean-field*-Operator [27]. Abb. 4.4 zeigt schematisch, wie die Matrixelemente mit den einzelnen Operatoren berechnet werden und welche Größen eingehen. Die Resultate sind in Tab. 4.9 zusammengestellt.

Als „bester“ Operator wird der *no-pair*-Operator verwendet, wobei bis auf die 1s-Elektronen, die im CI als *frozen-core* behandelt werden, alle Elektronen explizit behandelt werden. Die Berechnung der einzelnen Integrale und des Matrixelements erfolgt mit Programmen aus dem Bonner Spin-Bahn-Paket BNSOC [13]. Um den Einfluß von Ein- und Zweielektronenbeiträgen sowie Ein- und Mehrzentrenbeiträgen zu erfassen, werden auch die Matrixelemente des reinen Einelektronen-Teils des *no-pair*-Operators, des reinen Einzentrenanteils und des Operators unter Vernachlässigung der Zweielektronen-Mehrzentrenbeiträge gebildet. Damit lassen sich, gegebenenfalls durch Differenzbildung, alle Beiträge separat erfassen.

Als hierarchisch nächste Näherung zum *no-pair*-Operator wird ein Operator mit einem molekularen *mean-field* verwendet. Dies ist ein effektiver Einelektronenoperator, der aus dem *no-pair*-Operator durch Einführen einer gemittelten Besetzung (*mean-field*) im Zweielektronenterm entsteht. Als *mean-field* dient dabei die Hartree-Fock-Grundzustandsbesetzung des neutralen Moleküls oder des Kations. In Tab. 4.9 ist dies anhand der Besetzung des HOMO gekennzeichnet.

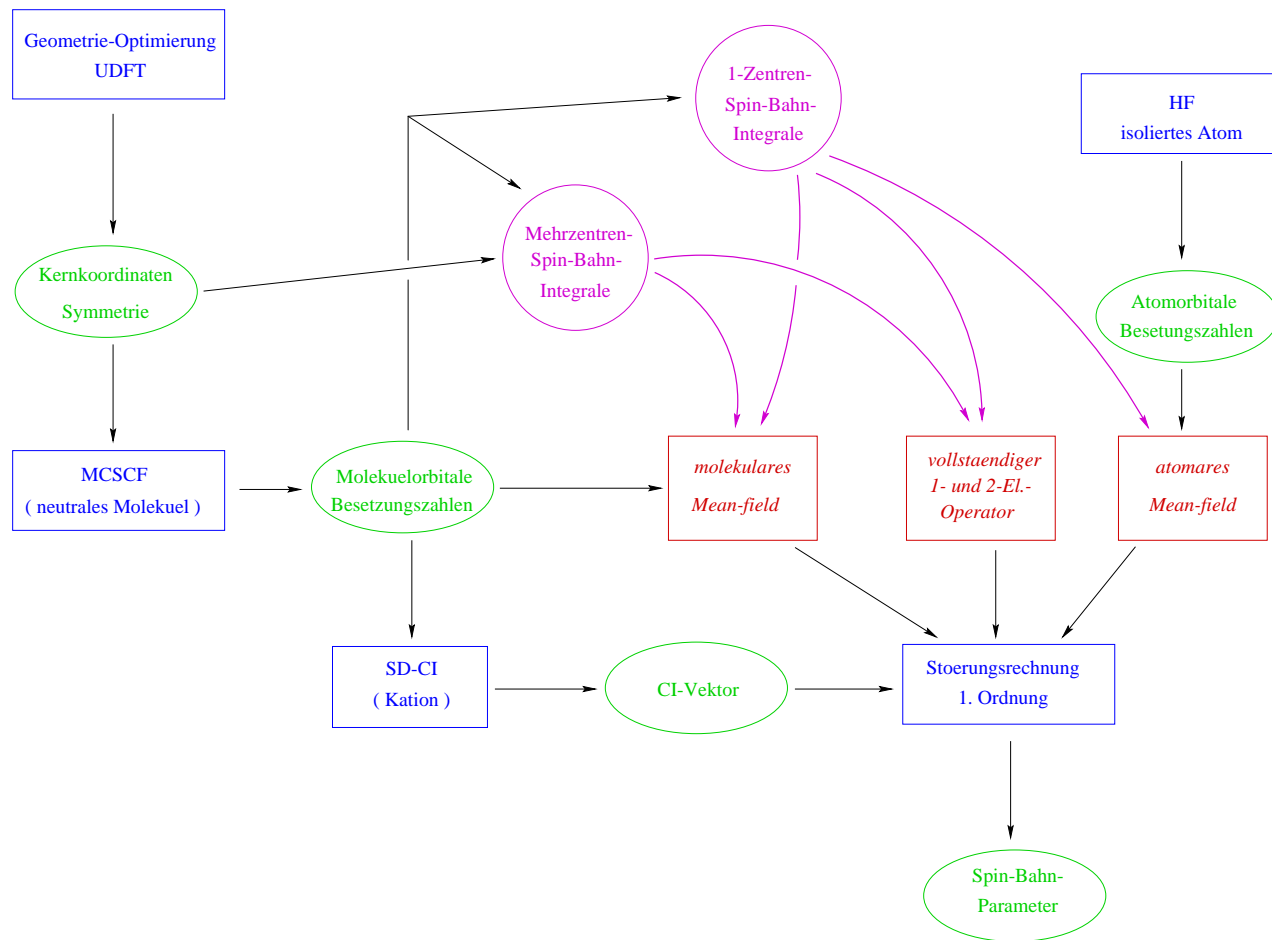


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Berechnung der Spin-Bahn-Parameter

<i>mean-field</i>	SO-Integrale				SO-Konstante		
	$1e^-$		$2e^-$		$A_{SO,e} [cm^{-1}]$		
	1c	mc	1c	mc	HC ₆ H ⁺	HC ₅ N ⁺	NC ₄ N ⁺
–	+	+	+	+	-31.03	-40.79	-49.64
–	+	+	–	–	(-64.16)	(-79.48)	(-93.30)
–	–	–	+	+	(+33.13)	(+38.69)	(+43.66)
–	+	+	+	–	-36.66	-46.68	-56.68
–	+	–	+	–	-28.35	-37.65	-46.12
–	+	–	–	–	(-55.85)	(-70.45)	(-83.50)
–	–	–	+	–	(+27.50)	(+32.80)	(+37.38)
molec. ($\dots 3\pi^3$)	+	+	+	+	-31.27	-41.05	-49.90
molec. ($\dots 3\pi^4$)	+	+	+	+	-31.38	-41.18	-50.04
molec. ($\dots 3\pi^4$)	+	+	+	–	-38.69	-48.58	-57.65
atomic HF	+	+	+	–	-38.01	-48.23	-57.55
atomic HF	–	–	+	–	(+26.16)	(+31.25)	(+35.74)
atomic HF	+	–	+	–	-29.69	-39.20	-47.76
<i>Experiment</i> $A_{SO,0} [cm^{-1}]$ [48]					-31.40		

Tabelle 4.9: Spin-Bahn-Parameter

Die unterschiedlichen Besetzungen sollen zeigen, wie empfindlich das Spin-Bahn-Matrixelement gegen Veränderungen des *mean-field* ist, und einen Vergleich zur atomaren *mean-field*-Näherung möglich machen, die aus technischen Gründen nur mit ganzzahligen Besetzungen an Atomen möglich ist, weswegen die kationische Besetzung hier nicht vernünftig realisierbar ist. In dieser reinen Einzentren-Näherung wird das *mean-field* mit Orbitalen und Besetzungen aus atomaren Hartree-Fock-Rechnungen gebildet. Die verwendeten Orbitale in der Basis der kontrahierten Funktionen aus Tab. 4.1 sind in Tab. 4.10 dargestellt. Die gewählten Besetzungen entsprechen denen der Atome im Grundzustand. Das Matrixelement des reinen Einelektronenteils in der atomaren *mean-field*-Näherung wird ebenfalls berechnet, um auch hier die Ein- und Zweielektronenbeiträge separat erfassen zu können. Die Berechnung der Integrale erfolgt hier mit dem Programm AMFI [46].

Da das *mean-field*, also die gemittelte Besetzung, nur den Zweielektronenoperator be-

trifft, kann man durch Vernachlässigung der Zweielektronen-Mehrzentren-Integrale in allen Stufen der Näherungshierarchie den Effekt, der allein aus einer atomar oder molekular definierten mittleren Besetzung resultiert, untersuchen. Deswegen wird auch eine *atomic mean-field*-Rechnung mit Einelektronen-Mehrzentren-Integralen durchgeführt, obwohl das dem Geist der Methode als reine Einzentren-Näherung widerspricht.

Kohlenstoff					
	s_1	s_2	s_3	s_4	s_5
1s	.4679	.6135	.0157	-.0056	.0018
2s	-.1079	-.2429	.4062	.5348	.1870
	p_1	p_2	p_3		
2p	.4709	.4645	.2495		

Stickstoff					
	s_1	s_2	s_3	s_4	s_5
1s	.4491	.6307	.0183	-.0060	.0020
2s	-.1071	-.2522	.3929	.5373	.2018
	p_1	p_2	p_3		
2p	.4852	.4584	.2443		

Wasserstoff				
	s_1	s_2	s_3	s_4
1s	.3247	.4991	.2916	.0042

Tabelle 4.10: Atomorbitale für *1c mean-field*

4.7 Diskussion

Zunächst läßt sich für HC_6H^+ eine gute Übereinstimmung des mit dem *no-pair*-Operator ermittelten Spin-Bahn-Parameters ($A_{SO,e} = -31.03\text{cm}^{-1}$) mit dem experimentellen Wert ($A_{SO,0} = -31.40\text{cm}^{-1}$) feststellen. Grund für die geringen Abweichungen könnte neben Limitierungen in der Rechnung sein, daß das Experiment über das un-

terste Schwingungsniveau mittelt, während die Rechnung nur für die Gleichgewichtsgeometrie durchgeführt wird.

Die beste Übereinstimmung erhält man mit dem molekularen *mean-field*-Operator, der hierarchisch allerdings unter dem *no-pair*-Operator anzusiedeln ist. Der atomare *mean-field*-Operator ergibt mit einem Wert von $A_{SO,e} = -29.69 \text{ cm}^{-1}$ eine Abweichung von nur etwa 5.5% vom experimentellen Wert.

Die genauere Analyse für den *no-pair*-Operator zeigt, daß die Zweielektronenterme etwa 51% des Betrags der Einelektronenterme ausmachen. Sie gehen allerdings mit einem positiven Vorzeichen ein, schirmen also die Einelektronenterme teilweise ab. Ähnliches wurde für Ethen gefunden [15]. Diese Abschirmung beträgt für NC_4N^+ nur noch etwa 47%, wofür die höhere Kernladung der beiden Stickstoffatome verantwortlich sein dürfte. Bis zu 13% des Einelektronen-Matrixelements sind auf Mehrzentrenintegrale zurückzuführen. Für den Zweielektronenoperator erreichen Mehrzentrenbeiträge einen Anteil von bis zu 17%.

Ersetzt man den *no-pair*-Operator durch ein molekulares *mean-field*, stellt man nur geringe Unterschiede von bis zu 0.4 cm^{-1} in den Spin-Bahn-Parametern fest. Die Besetzung des HOMO im *mean-field* hat kaum einen Einfluß: Die Spin-Bahn-Wechselwirkung wird eher von den inneren Elektronen dominiert. Um den Effekt festzustellen, der durch die Einführung eines atomaren *mean-field* hervorgerufen wird, kann man die Werte heranziehen, die unter Vernachlässigung allein der Zweielektronen-Mehrzentren-Integrale ermittelt worden sind. Diese stimmen zwar schlecht mit dem Experiment überein, jedoch zeigt ihr Verlauf, daß ein atomares *mean-field* für den Zweielektronenoperator keine größere Änderung bedeutet als ein molekulares.

Obwohl Mehrzentren-Beiträge, anders als in Schweratomverbindungen, eine erhebliche Rolle spielen, ergibt die atomare *mean-field*-Näherung nur bis zu 5% Abweichung vom Wert des *no-pair*-Operators. Diese relativ gute Übereinstimmung liegt daran, daß sich die Mehrzentren-Beiträge des Ein- und Zweielektronen-Operators weitgehend kompensieren. Ließe sich das auf andere organische Moleküle übertragen, so könnte der atomare *mean-field*-Operator deren Spin-Bahn-Effekte in der Größenordnung richtig beschreiben, wenn er auch nicht in der Lage ist, hochaufgelöste Spektren zu simulieren. Der Rechenaufwand liegt für die hier untersuchten Systeme mit dem *no-pair*-Operator im Bereich von Stunden bis Tagen mit einem IBM Power PC. Die Integrale brauchen bis zu 1 GByte Festplattenspeicher. Wesentlich reduziert wird dieser Aufwand erst durch die Einzentren-Näherung. Denn das molekulare *mean-field* vereinfacht nur die Berechnung des Matrixelements selbst. Man braucht dennoch alle Ein- und Mehrzentren-Integrale, deren Berechnung am aufwendigsten ist. Die atomare *mean-field*-Näherung verzichtet auf die Mehrzentren-Integrale und nutzt außerdem die hohe atomare Symmetrie aus. Die Rechenzeit beträgt dann nur noch Minuten, und der nötige Festplattenspeicher beläuft sich auf einige MByte.

Der Spin-Bahn-Parameter nimmt in der Reihe von HC_6H^+ bis NC_4N^+ , wenn man eine CH-Gruppe durch ein Stickstoffatom ersetzt, jeweils um ungefähr 10 cm^{-1} zu. Leider sind für die stickstoffhaltigen Kationen keine experimentellen Ergebnisse verfügbar. Abb. 4.5 zeigt für die drei Systeme die einfach besetzten π -artigen Orbitale. Die Elektronendichte an Kohlenstoffatomen, die dem Stickstoff benachbart sind, ist geringer als in den stickstofffreien Homologen.

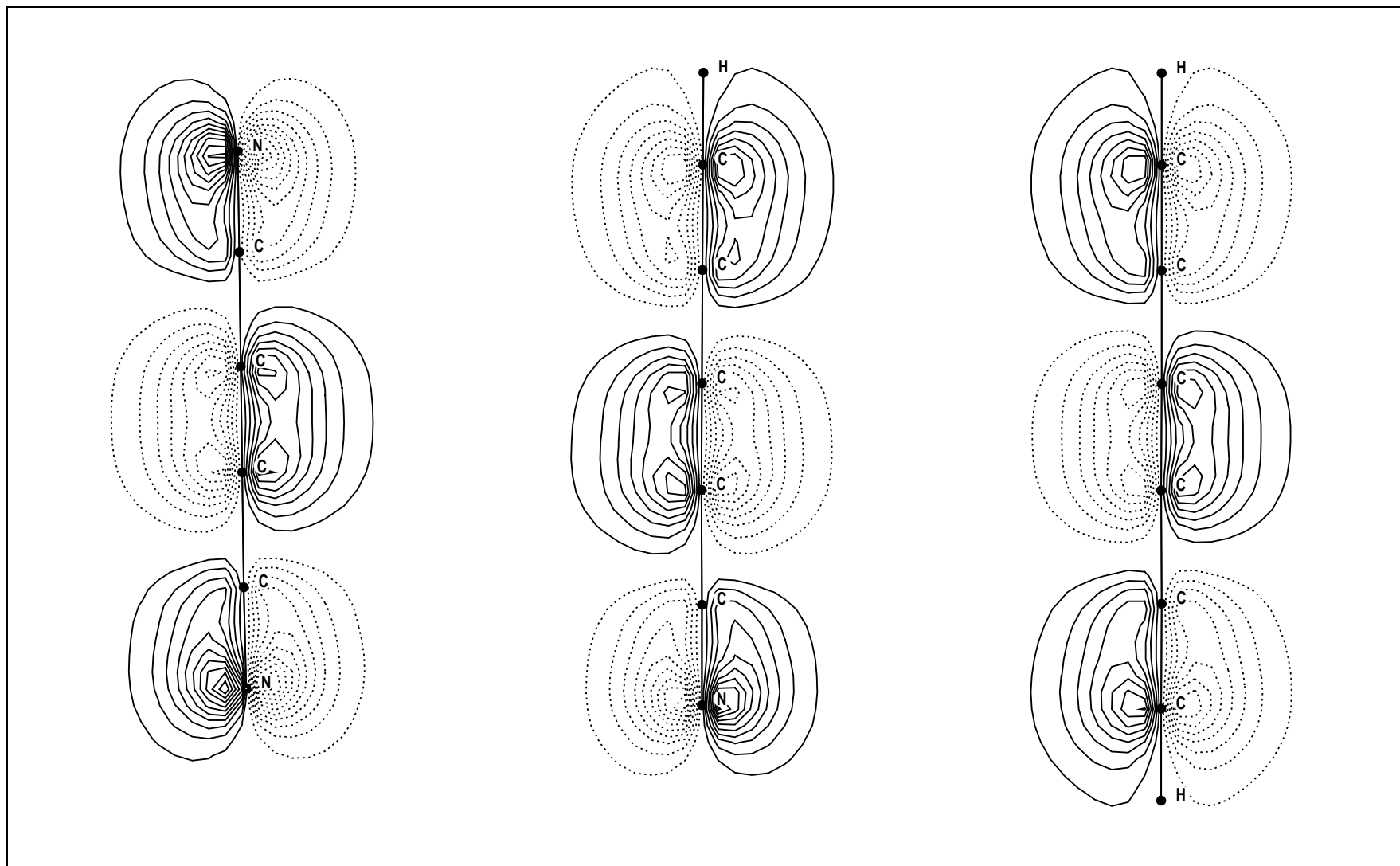


Abbildung 4.5: π -artige HOMOs für $C_4N_2^+$, C_5NH^+ und $C_6H_2^+$

Kapitel 5

Phosphoreszenz: Die Lebensdauer der ersten drei Triplettzustände des Dithiosuccinimids

5.1 Überblick

Das Dithiosuccinimid (Abb. 5.1), das Schwefelanalogue des bekannten Succinimids, zeigt als Thiocarbonylverbindung eine intensive Phosphoreszenz. Diese wurde von Meskers et al. [33] mit Absorptions- und Phosphoreszenzanregungsspektroskopie sowie MCD-Methoden untersucht. Hier sollen die Lebensdauern der drei energetisch tiefstliegenden Triplettzustände theoretisch untersucht werden.

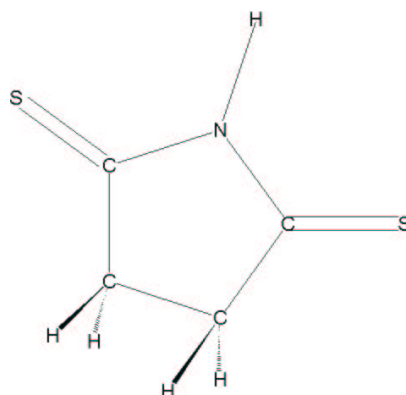


Abbildung 5.1: Das Dithiosuccinimid

Mit einer Störentwicklung für die Wellenfunktion soll dabei die Mischung von Zuständen unterschiedlicher Multiplizität unter dem Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung beschrieben werden. Die benötigten Spin-Bahn-Matrixelemente werden in Anlehnung an die Ergebnisse des letzten Abschnitts ausschließlich mit *mean-field*-Operatoren errechnet. Außerdem braucht man die Energien der Zustände, die in die Störreihe eingehen sol-

len, und eine Reihe von Dipolübergangsmomenten. Die Energien der Zustände lassen sich jedoch mit dem MRD-CI-Paket [11, 12] wegen der Größe des Moleküls nur schwer bestimmen, die Dipolübergangsmomente sind gar nicht erhältlich. Diese Größen werden daher mit dem DFT/MRCI-Paket [22] berechnet. Allerdings entsteht damit das Problem, die mit den beiden unterschiedlichen Methoden berechneten Zustände miteinander zu identifizieren. Sowohl die verwendeten SCF-Algorithmen (CASSCF vs. Kohn-Sham-DFT) als auch die Art der Konfigurationsmischung (MRD-CI vs. MRCI) unterscheiden sich. So könnte sogar die prinzipielle Frage nach der Legitimität solcher Vorgehensweise aufkommen. Hier wird pragmatisch versucht, in beiden Rechnungen möglichst gleich vorzugehen. Und nur diejenigen Zustände werden in der Störreihe berücksichtigt, die mit beiden Methoden noch weitgehend äquivalent beschrieben werden, deren CI-Wellenfunktion also im MRD-CI und im MRCI gleich strukturiert sind — soweit sich das überprüfen läßt. Dies ist bei den energetisch niedrigen Zuständen mit gewissen Abstrichen noch möglich.

5.2 Geometrie-Optimierung

Die Geometrie-Optimierung wird mit dem Programmpaket Turbomole [1, 51, 17] durchgeführt. Angenommen wird in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen ein Singulett-Grundzustand mit C_{2v} -Symmetrie. Das kartesische Koordinatensystem wird so gewählt, daß der Fünfring in der yz -Ebene liegt und die N—H-Bindung in positive z -Richtung zeigt. Die Optimierung erfolgt mit Kohn-Sham-DFT unter Verwendung des BHLYP-Funktional [4].

Als Basis dient für Schwefel, Kohlenstoff und Stickstoff die TZVP-Basis von Ahlrichs ([45], Tab. 5.1 und 4.1). Für Wasserstoff wird die v. Duijnefeldt-Basis [52] aus Tab. 4.1 ohne die jeweils diffusesten s - und p -Funktionen verwendet. Motivation bei der Wahl der Basis ist, daß Dipolübergangsmomente mit ihr noch gut beschrieben werden können, jedoch auch die Kapazität der Spin-Bahn-Programme nicht überschritten wird. Die gefundene optimale Grundzustandsgeometrie ist in Abb. 5.2 dargestellt. Die einzige als Vergleich verfügbare Bindungslänge für die C—S-Bindung beträgt 156 pm in OCS [35]. Die Bindungswinkel an den Kohlenstoffatomen sind kleiner als der ideale Tetraederwinkel von 109.5° bzw. kleiner als der ideale Winkel von 120° für einfach ungesättigte Zentren, bedingt durch die gespannte Fünfring-Struktur.

(14s 9p 1d) → [5s 4p 1d]										
s-Funktionen				p-Funktionen				d-Funktionen		
	Exponent	Koeffizient			Exponent	Koeffizient			Exponent	Koeffizient
s_1	1	60700.9281	.00054696	p_1	1	564.367160	.00247968	d_1	1	0.55000000
	2	9102.61069	.00422972		2	133.426244	.01967793			
	3	2071.41660	.02174782		3	42.4682712	.08998001			
	4	586.024768	.08510005		4	15.6165276	.25705881			
	5	190.553950	.24799128		5	6.10939885	.43515167			
	6	67.6303843	.46703640		6	2.44041602	.34883241			
	7	25.1273069	.36434588	p_2	1	0.83882201	1.0000000			
s_2	1	112.574630	.00000000	p_3	1	0.31288747	1.0000000			
	2	34.7955542	.09360230	p_4	1	0.10770109	1.0000000			
	3	6.51155562	-0.260680							
s_3	1	3.23990323	1.2842089							
	2	1.54771609	.66036417							
s_4	1	0.40541030	1.0000000							
s_5	1	0.14550651	1.0000000							

Tabelle 5.1: TZVP-Basis für Schwefel

Die DFT-Rechnung dient nicht nur der Geometrie-Optimierung, sondern sie liefert auch die Einelektronenwellenfunktionen für das MRCI [22]. Dies ist auch der Grund für die Wahl des B3LYP-Funktional, denn für dieses ist das MRCI parametrisiert [22]. Die Abbildungen 5.3 und 5.4 zeigen einige Valenzorbitale und virtuelle Orbitale, die für das MRCI relevant sind. Das HOMO und das direkt unter ihm liegende Orbital sind an den Schwefelatomen lokalisierte n -Orbitale. Darunter liegen zwei π -Orbitale, die über die Thioimid-Gruppe delokalisiert sind. Das LUMO und das zu höherer Energie folgende Orbital sind die zugehörigen π^* -Orbitale.

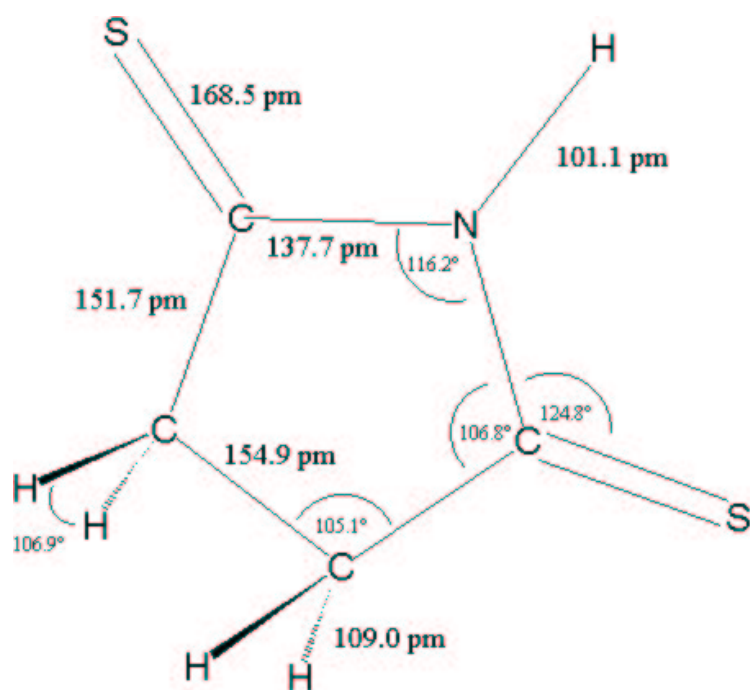


Abbildung 5.2: Optimierte Struktur des Dithiosuccinimids

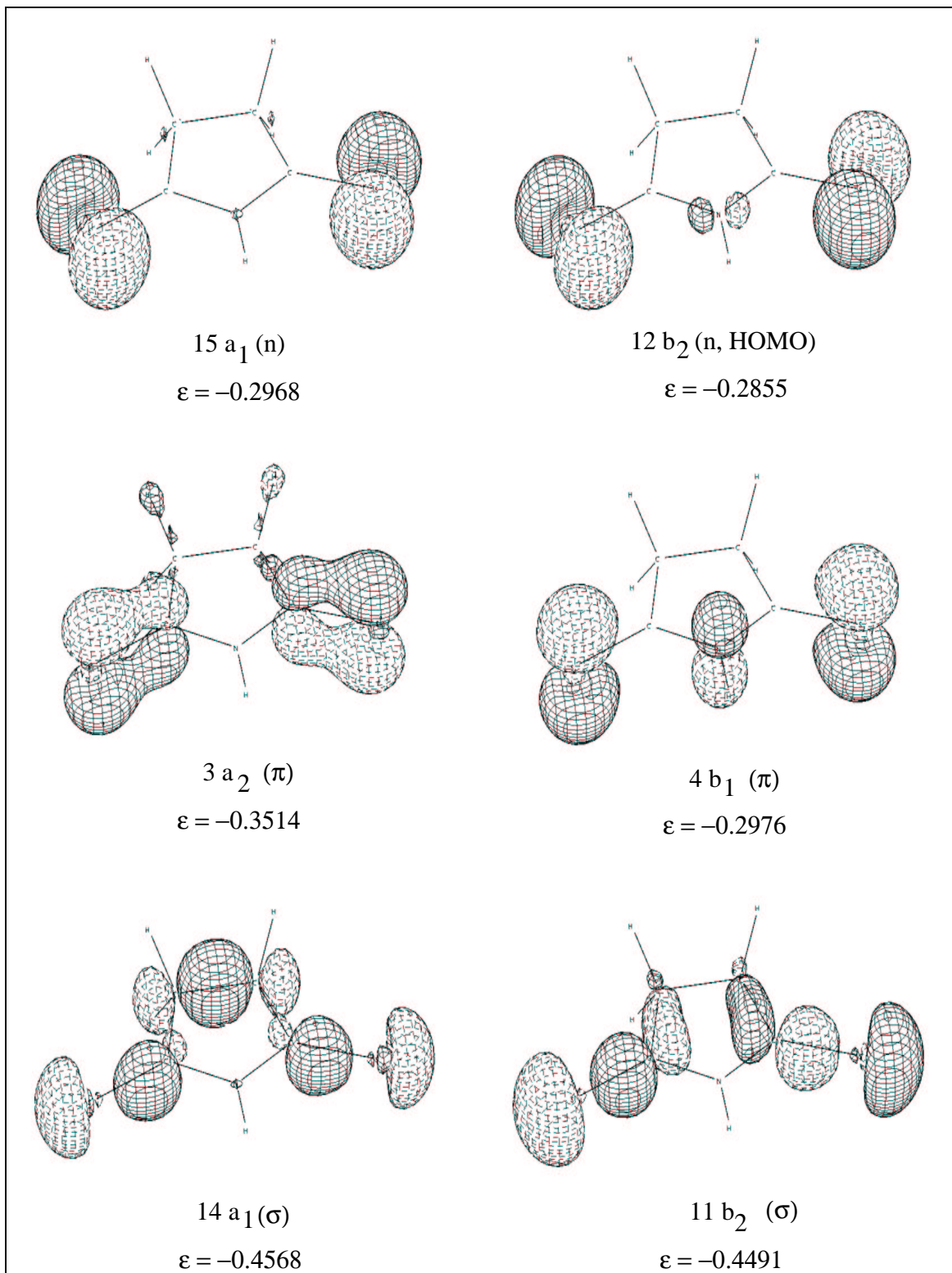


Abbildung 5.3: HOMO und nächstliegende Valenzorbitale

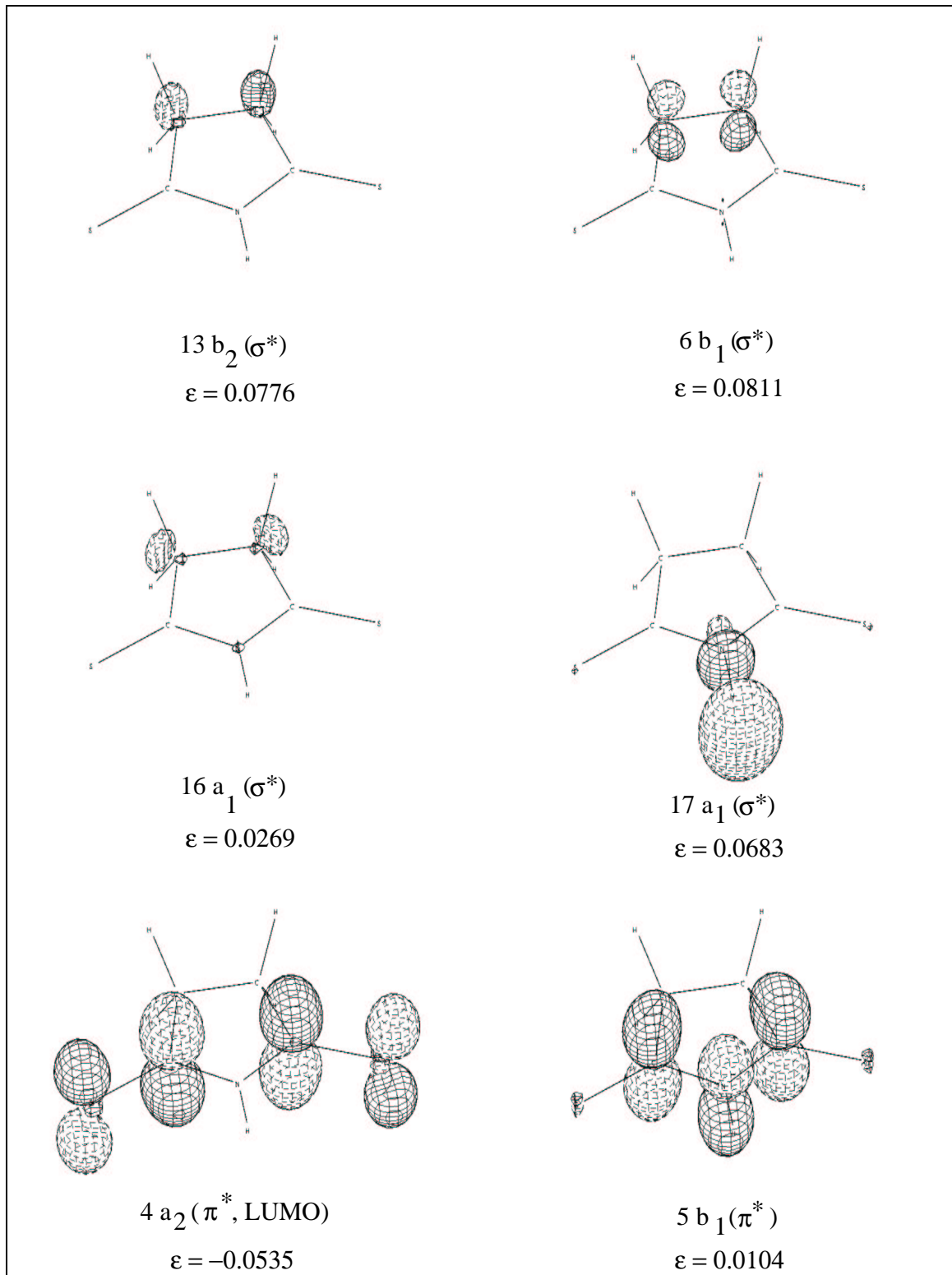


Abbildung 5.4: Die energetisch niedrigsten virtuellen Orbitale

5.3 Berechnung der angeregten elektronischen Zustände mit DFT/MRCI

Die Rechnungen werden mit dem DFT/MRCI-Paket [22] durchgeführt. Es werden nur vertikale Anregungsenergien berechnet. Sowohl für die Singulett- als auch die Triplettzustände werden die Molekülorbitale der *closed-shell*-Rechnung aus Abschn. 5.2 verwendet. Insgesamt 15 Molekülorbitale, die Orbitalenergien unterhalb $-6a.u.$ haben, werden als *core* eingefroren. Sie entsprechen $1s$ -Orbitalen von Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel sowie $2s$ - und $2p$ -Orbitalen von Schwefel. So werden von den insgesamt 68 Elektronen 38 korreliert. Außerdem werden Orbitale mit einer Energie oberhalb von $4a.u.$ als *anti-core* behandelt, also aus dem CI ausgeschlossen. In jeder irreduziblen Darstellung werden die untersten sechs Triplett- und Singulettzustände berechnet. Der Referenzraum besteht bei den Triplets und auch bei den Singulets aus insgesamt etwa 20 Konfigurationen je irreduzibler Darstellung. Einfach- und Doppelanregungen zu diesen Referenzkonfigurationen werden selektiert, wenn ihre Energie nicht mehr als $0.9a.u.$ über der Energie der höchsten Wurzel der Prädiagonalisierung liegt. So werden in jeder irreduziblen Darstellung etwa 5000 Konfigurationen selektiert. In den Tabellen 5.2 und 5.3 sind die Energien der berechneten Zustände angegeben, relativ zur Grundzustandsenergie:

$$E(X^1A_1) = -1006.528832 a.u. \quad (5.1)$$

Ein Vergleich mit den experimentell [33] bestimmten Zuständen zeigt Abb. 5.5. Hier sind allerdings nur die untersten theoretisch bestimmten Zustände eingezeichnet.

Zustand	$E [ev]$	$E [cm^{-1}]$	$E [nm]$	Zustand	$E [ev]$	$E [cm^{-1}]$	$E [nm]$
X^1A_1	0.000000	0	0.0	1^1A_2	2.879038	23221	430.6
2^1A_1	4.917606	39663	252.1	2^1A_2	4.689411	37823	264.4
3^1A_1	5.189722	41858	238.9	3^1A_2	6.356449	51268	195.1
4^1A_1	5.466098	44087	226.8	4^1A_2	7.311391	58970	169.6
5^1A_1	6.177502	49825	200.7	5^1A_2	7.514010	60605	165.0
6^1A_1	6.207369	50066	199.7	6^1A_2	7.535848	60781	164.5

Zustand	$E [ev]$	$E [cm^{-1}]$	$E [nm]$	Zustand	$E [ev]$	$E [cm^{-1}]$	$E [nm]$
1^1B_1	2.688542	21685	461.2	1^1B_2	4.181423	33725	296.5
2^1B_1	4.886240	39410	253.7	2^1B_2	5.936953	47885	208.8
3^1B_1	6.343533	51164	195.4	3^1B_2	6.779424	54680	182.9
4^1B_1	6.353854	51247	195.1	4^1B_2	6.876269	55461	180.3
5^1B_1	7.087550	57165	174.9	5^1B_2	7.684254	61978	161.3
6^1B_1	7.218175	58218	171.8	6^1B_2	7.763094	62614	159.7

Tabelle 5.2: Berechnete Singulettzustände

Zustand	E [ev]	E [cm^{-1}]	E [nm]	Zustand	E [ev]	E [cm^{-1}]	E [nm]
1^3A_1	3.491734	28163.	355.1	1^3A_2	2.670943	21543.	464.2
2^3A_1	4.843244	39063.	256.0	2^3A_2	4.723989	38102.	262.5
3^3A_1	5.277025	42562.	235.0	3^3A_2	6.193262	49952.	200.2
4^3A_1	6.013978	48506.	206.2	4^3A_2	6.716964	54176.	184.6
5^3A_1	6.765872	54570.	183.2	5^3A_2	6.886352	55542.	180.0
6^3A_1	7.173801	57861.	172.8	6^3A_2	7.374068	59476.	168.1

Zustand	E [ev]	E [cm^{-1}]	E [nm]	Zustand	E [ev]	E [cm^{-1}]	E [nm]
1^3B_1	2.472243	19940.	501.5	1^3B_2	2.811896	22679.	440.9
2^3B_1	4.901465	39533.	253.0	2^3B_2	4.666995	37642.	265.7
3^3B_1	6.140595	49527.	201.9	3^3B_2	5.783045	46643.	214.4
4^3B_1	6.256513	50462.	198.2	4^3B_2	5.816100	46910.	213.2
5^3B_1	6.517094	52564.	190.2	5^3B_2	6.360889	51304.	194.9
6^3B_1	6.854938	55289.	180.9	6^3B_2	6.585257	53114.	188.3

Tabelle 5.3: Berechnete Triplettzustände

Die energetische Reihenfolge der MRCI-Zustände stimmt mit dem Experiment überein. Allerdings sind die experimentellen Energien durchweg niedriger. Nach Grimme [22] ist eine Abweichung von $0.2 - 0.3 eV$ zwischen experimentellen Werten und MRCI-Resultaten für einfach angeregte Zustände nicht ungewöhnlich. Für alle experimentell identifizierten Zustände, abgesehen vom Zustand 1^1B_2 ($\pi \rightarrow \pi^*$) mit einer Abweichung von $0.38eV$, bleiben die Differenzen zu den theoretischen Werten in diesem Rahmen. Gründe für solche Diskrepanzen sind zum einen Solvenseffekte. Zum anderen ist die Identifikation von Bandenmaxima in Absorptionsspektren mit vertikalen Anregungsenergien nicht immer zutreffend. Für aliphatische Thioketone ist zum Beispiel bekannt, daß im niedrigsten $n \rightarrow \pi^*$ Triplettzustand die Gleichgewichtsgeometrie der C—S-Gruppe nicht mehr planar ist [33]. Im Falle des Dithiosuccinimids gehen die Experimentatoren aufgrund des geringen Stokes-Shift zwischen Singulett-Triplett-Absorption und Phosphoreszenzbande aber davon aus, daß der 1^3B_1 -Zustand zumindest bei tiefen Temperaturen geometrisch nicht wesentlich von der Grundzustandsgeometrie abweicht [33]. Eine genauere Charakterisierung der Zustände mit Angabe der wichtigsten Konfigurationen findet sich in Abschn. 5.5, wo die MRCI-Zustände den MRD-CI-Zuständen zugeordnet werden. In Abschn. 5.4 wird zunächst qualitativ und gruppentheoretisch diskutiert, wie spinverbotene Übergänge für die untersten drei Triplettzustände zustandekommen.

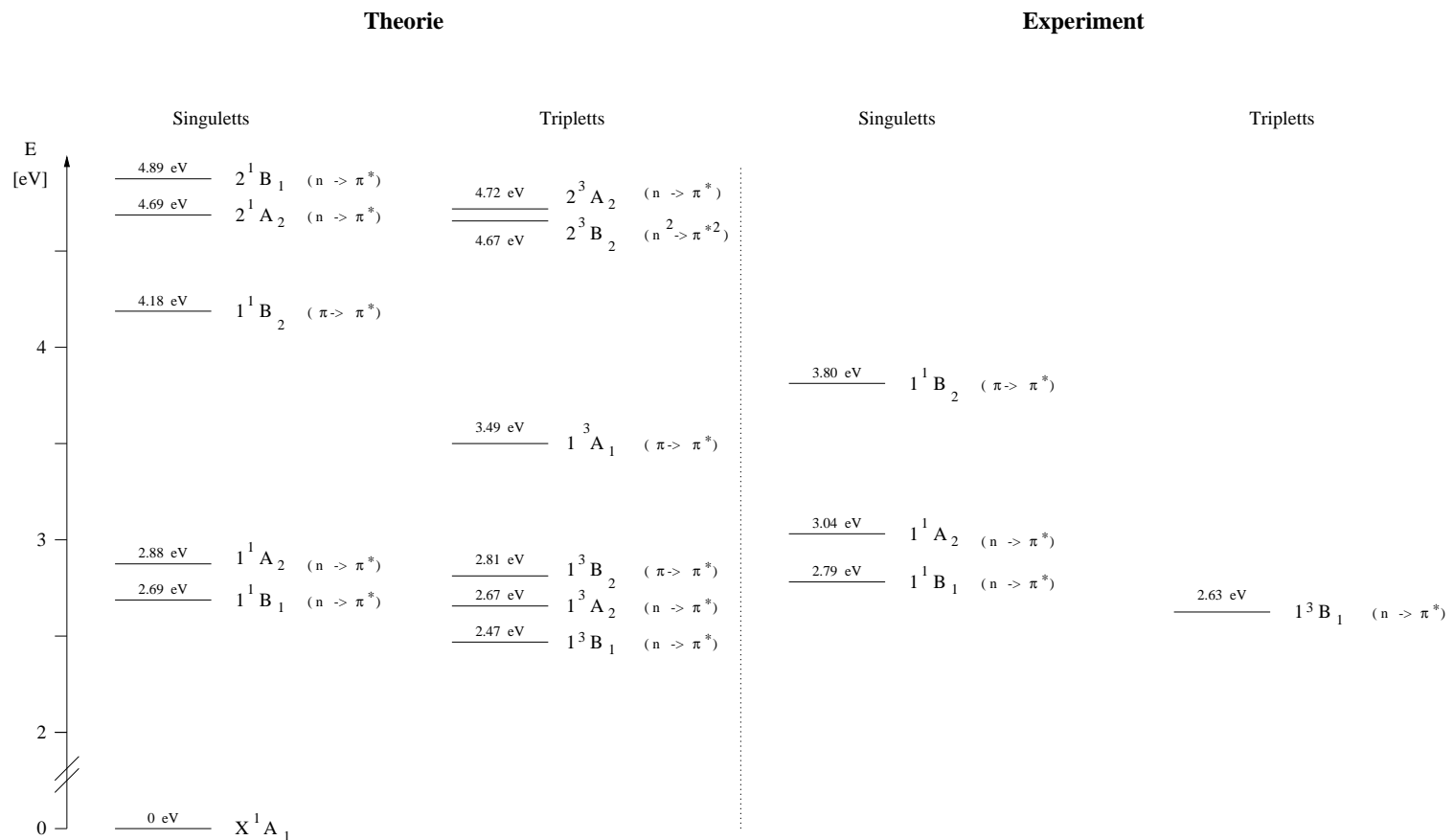


Abbildung 5.5: Vergleich der theoretisch und experimentell [33] bestimmten Zustände

5.4 Qualitative Diskussion der Übergangsmomente

Die in diesem Abschnitt angestellten Überlegungen folgen C. M. Marian: Fine and hyperfine structure: Spin properties of molecules [31]. Sogenannte spinverbotene Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Spinmultiplizität werden dadurch ermöglicht, daß „die Spin-Bahn-Kopplung ... Zustände mit unterschiedlicher Multiplizität mischt“ [28]. Die Quantenzahl des Gesamtspins S ist also bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung¹ keine gute Quantenzahl mehr. Allerdings klassifiziert man die Zustände noch durch die Multiplizität, obwohl sie nicht mehr exakt gilt. Eine Methode, diese Beimischung von Zuständen anderer Multiplizität zu berechnen, ist die Störungstheorie. Wir schreiben für das Matrixelement des Dipoloperators für einen verbotenen Übergang:

$$\langle \vec{\mu}_{el} \rangle = \langle \Psi_0^{(0)} + \Psi_0^{(1)} | \vec{\mu}_{el} | \Psi_1^{(0)} + \Psi_1^{(1)} \rangle \quad (5.2)$$

Dabei seien $\Psi_0^{(0)}$ eine reine Singulettfunktion, $\Psi_1^{(0)}$ eine reine Triplettfunktion. Die Störterme $\Psi_0^{(1)}$ und $\Psi_1^{(1)}$ sind die Korrekturen erster Ordnung entsprechend Gl. (1.27) mit dem Spin-Bahn-Operator als Störoperator, wenn man nur Singulett-Triplett-Kopplungen berücksichtigt. Durch Ausmultiplizieren erhält man, weil der Term mit den ungestörten Wellenfunktionen bei der Spin-Integration Null ergibt:

$$\langle \vec{\mu}_{el} \rangle = \langle \Psi_0^{(1)} | \vec{\mu}_{el} | \Psi_1^{(0)} \rangle + \langle \Psi_0^{(0)} | \vec{\mu}_{el} | \Psi_1^{(1)} \rangle + O(2) \quad (5.3)$$

Terme höherer Ordnung $O(2)$ kann man vernachlässigen, solange die koppelnden Zustände nicht beinahe entartet sind, so daß die Störterme groß werden. Die Gruppentheorie klärt nun welche Matrixelemente beitragen. In Tab. 5.4 sind die irreduziblen Darstellungen der relevanten Operatoren und Spineigenfunktionen sowie die Kopplung der einzelnen Triplettkomponenten mit Singulettfunktionen über die Spin-Bahn-Wechselwirkung beschrieben.

ID	Operator	Spinfunktion	3A_1	3A_2	3B_1	3B_2
A_1	$\hat{\mu}_z$	S^0	—	z	y	x
A_2	\hat{l}_z, \hat{s}_z	T^z	z	—	x	y
B_1	$\hat{l}_y, \hat{s}_y, \hat{\mu}_x$	T^y	y	x	—	z
B_2	$\hat{l}_x, \hat{s}_x, \hat{\mu}_y$	T^x	x	y	z	—

Tabelle 5.4: Transformationsverhalten der Operatoren und Spineigenfunktionen unter Operationen aus C_{2v} (links), Singulett-Triplett-Kopplung in C_{2v} mit Angabe der koppelnden Triplettkomponente (rechts)

Nutzt man die gruppentheoretischen Informationen aus und führt die Störungsrechnung durch, erhält man für das Matrixelement des Dipoloperators gewichtete Summen

¹exakter: Spin-Bahn-Kopplung zweiter Ordnung [31]

von Dipolübergangsmomenten und Dipolmomenten. Dabei sind die Wichtungskoeffizienten die Spin-Bahn-Kopplungskoeffizienten. Im folgenden wird das Resultat für die verbotenen Übergänge von den drei untersten Triplettzuständen in den Singulett-Grundzustand dargestellt.

Der Zustand 1^3B_1

Man erhält für die Komponenten des Dipolübergangs-Matrixelements:

$$\mu_x = 0 \quad (5.4)$$

$$\mu_y = \sum_i c_i^* \langle i^3A_2^{(0)} | \mu_y | 1^3B_1^{(0)} \rangle + \sum_j t_j \langle X^1A_1^{(0)} | \mu_y | j^1B_2^{(0)} \rangle \quad (5.5)$$

$$\mu_z = b_1^* \mu_z(1^3B_1^{(0)}) + \sum_{i<1} b_i^* \langle i^3B_1^{(0)} | \mu_z | 1^3B_1^{(0)} \rangle + \quad (5.6)$$

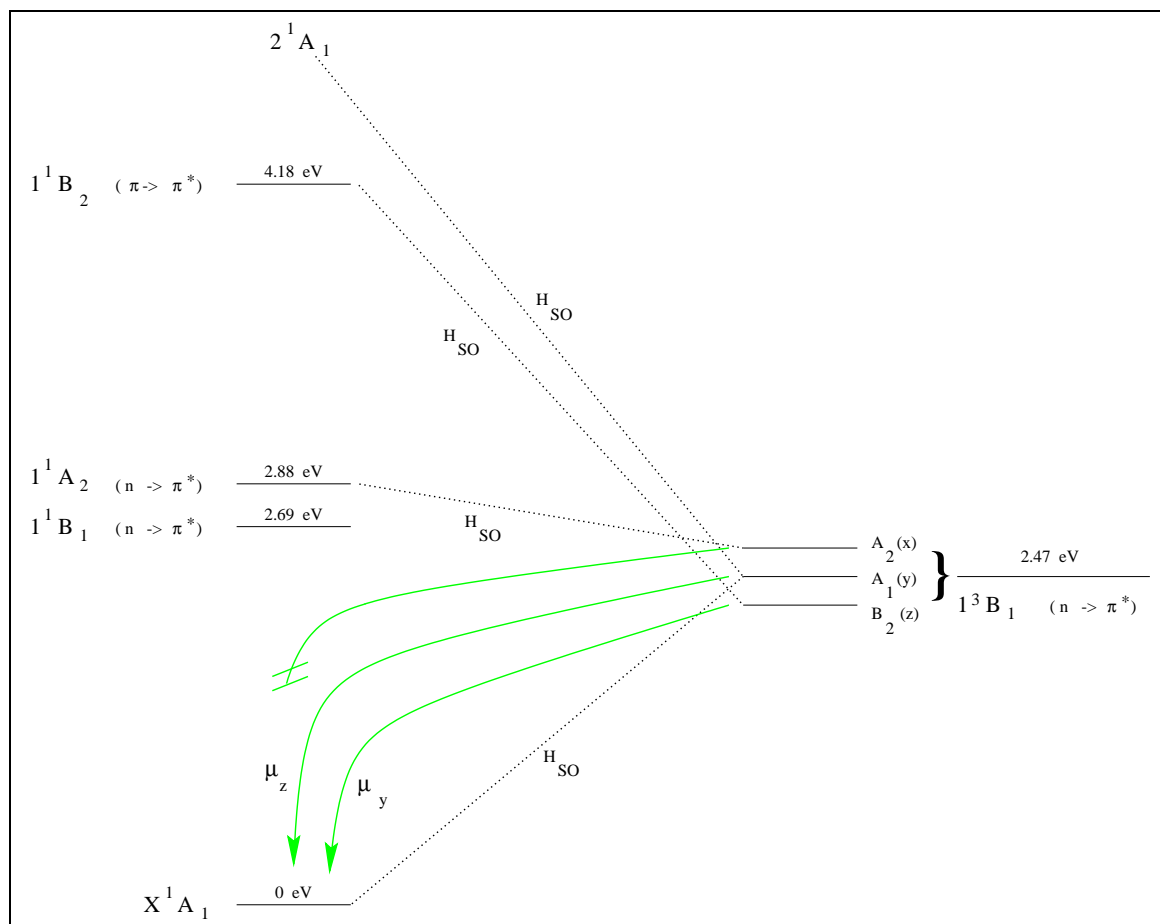
$$s_1 \mu_z(X^1A_1^{(0)}) + \sum_{j<1} s_j \langle X^1A_1^{(0)} | \mu_z | j^1A_1^{(0)} \rangle \quad (5.7)$$

Mit:

$$c_i^* = \frac{\langle i^3A_2^{(0)}, z | H_{SO} | X^1A_1^{(0)} \rangle^*}{E_{(X^1A_1)}^{(0)} - E_{(i^3A_2)}^{(0)}} \quad t_j = \frac{\langle j^1B_2^{(0)} | H_{SO} | 1^3B_1^{(0)}, z \rangle}{E_{(1^3B_1)}^{(0)} - E_{(j^1B_2)}^{(0)}} \quad (5.8)$$

$$b_i^* = \frac{\langle i^3B_1^{(0)}, y | H_{SO} | X^1A_1^{(0)} \rangle^*}{E_{(X^1A_1)}^{(0)} - E_{(i^3B_1)}^{(0)}} \quad s_j = \frac{\langle j^1A_1^{(0)} | H_{SO} | 1^3B_1^{(0)}, y \rangle}{E_{(1^3B_1)}^{(0)} - E_{(j^1A_1)}^{(0)}} \quad (5.9)$$

Bei der z-Komponente treten auch Dipolmomente der ungestörten Zustände auf. In Abb. 5.6 ist das Resultat schematisch dargestellt, indem die Spin-Bahn-Wechselwirkung der Triplettkomponenten mit den niedrigsten Singulettzuständen und die möglichen verbotenen Übergänge angedeutet sind. Die Kopplung des Grundzustands mit Triplettzuständen ist nicht dargestellt. Außerdem ist die angedeutete Nullfeldaufspaltung des Triplets rein schematisch und soll nur die Übersichtlichkeit des Schemas verbessern. Den größten Beitrag würde man aufgrund der geringen Energieseparation zum koppelnden 1^2A_2 -Zustand von der x-Komponente des Triplets erwarten. Der zugehörige Übergang ist aber dipolverboten. Man erkennt auch, daß die energetische Lage der Zustände nicht ohne weiteres rechtfertigt, die Kopplung des Grundzustands mit Triplets einfach aufgrund großer Energienenner in den Wichtungskoeffizienten zu vernachlässigen. Der Zustand 1^3B_1 liegt ja von X^1A_1 und 2^1A_1 energetisch etwa gleich weit entfernt.

Abbildung 5.6: Der Zustand 1^3B_1

Der Zustand 1^3A_2

Hier ergeben sich für alle Polarisationsrichtungen nichtverschwindende Beiträge:

$$\mu_x = \sum_i a_i^* \langle i^3B_2^{(0)} | \mu_x | 1^3A_2^{(0)} \rangle + \sum_j r_j \langle X^1A_1^{(0)} | \mu_x | j^1B_1^{(0)} \rangle \quad (5.10)$$

$$\mu_y = \sum_i b_i^* \langle i^3B_1^{(0)} | \mu_y | 1^3A_2^{(0)} \rangle + \sum_j s_j \langle X^1A_1^{(0)} | \mu_y | j^1B_2^{(0)} \rangle \quad (5.11)$$

$$\mu_z = c_1^* \mu_z(1^3A_2^{(0)}) + \sum_{i<1} c_i^* \langle i^3A_2^{(0)} | \mu_z | 1^3A_2^{(0)} \rangle + \quad (5.12)$$

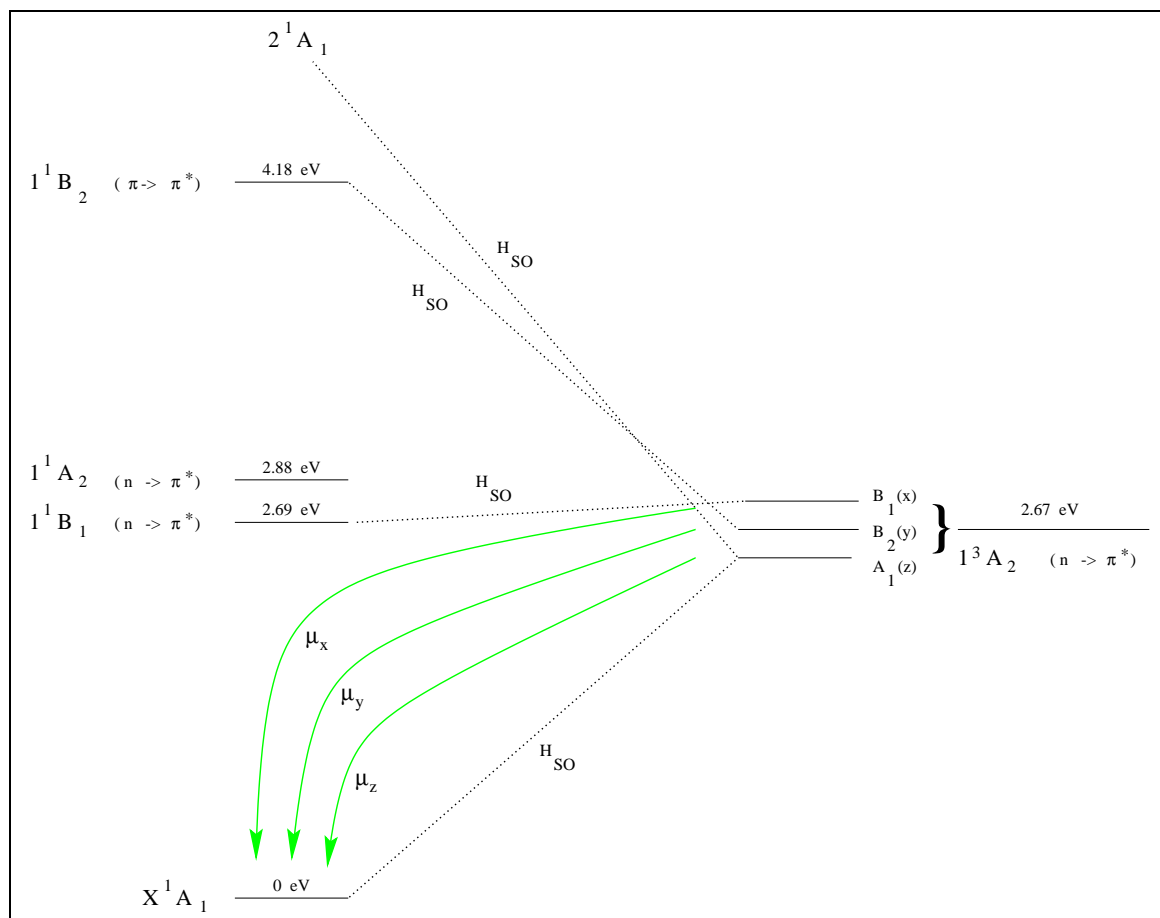
$$t_1 \mu_z(X^1A_1^{(0)}) + \sum_{j<1} t_j \langle X^1A_1^{(0)} | \mu_z | j^1A_1^{(0)} \rangle \quad (5.13)$$

$$a_i^* = \frac{\langle i^3B_2^{(0)}, x | H_{SO} | X^1A_1^{(0)} \rangle^*}{E_{(X^1A_1)}^{(0)} - E_{(i^3B_2)}^{(0)}} \quad r_j = \frac{\langle j^1B_1^{(0)} | H_{SO} | 1^3A_2^{(0)}, x \rangle}{E_{(1^3A_2)}^{(0)} - E_{(j^1B_1)}^{(0)}} \quad (5.14)$$

$$b_i^* = \frac{\langle i^3B_1^{(0)}, y | H_{SO} | X^1A_1^{(0)} \rangle^*}{E_{(X^1A_1)}^{(0)} - E_{(i^3B_1)}^{(0)}} \quad s_j = \frac{\langle j^1B_2^{(0)} | H_{SO} | 1^3A_2^{(0)}, y \rangle}{E_{(1^3A_2)}^{(0)} - E_{(j^1B_2)}^{(0)}} \quad (5.15)$$

$$c_i^* = \frac{\langle i^3A_2^{(0)}, z | H_{SO} | X^1A_1^{(0)} \rangle^*}{E_{(X^1A_1)}^{(0)} - E_{(i^3A_2)}^{(0)}} \quad t_j = \frac{\langle j^1A_1^{(0)} | H_{SO} | 1^3A_2^{(0)}, z \rangle}{E_{(1^3A_2)}^{(0)} - E_{(j^1A_1)}^{(0)}} \quad (5.16)$$

Problematisch ist, daß die Zustände 1^3A_2 und 1^1B_1 beinahe entartet sind (Abb. 5.7). Die Differenz ihrer MRCI-Energien liegt in der Größenordnung, die auch die Spin-Bahn-Wechselwirkung hat. Daher ist eine Aussage über die Lebensdauer ohne weitergehende Untersuchungen in diesem Fall unmöglich.

Abbildung 5.7: Der Zustand 1^3A_2

Der Zustand 1^3B_2

Man erhält:

$$\mu_x = \sum_i c_i^* \langle i^3A_2^{(0)} | \mu_x | 1^3B_2^{(0)} \rangle + \sum_j t_j \langle X^1A_1^{(0)} | \mu_x | j^1B_1^{(0)} \rangle \quad (5.17)$$

$$\mu_y = 0 \quad (5.18)$$

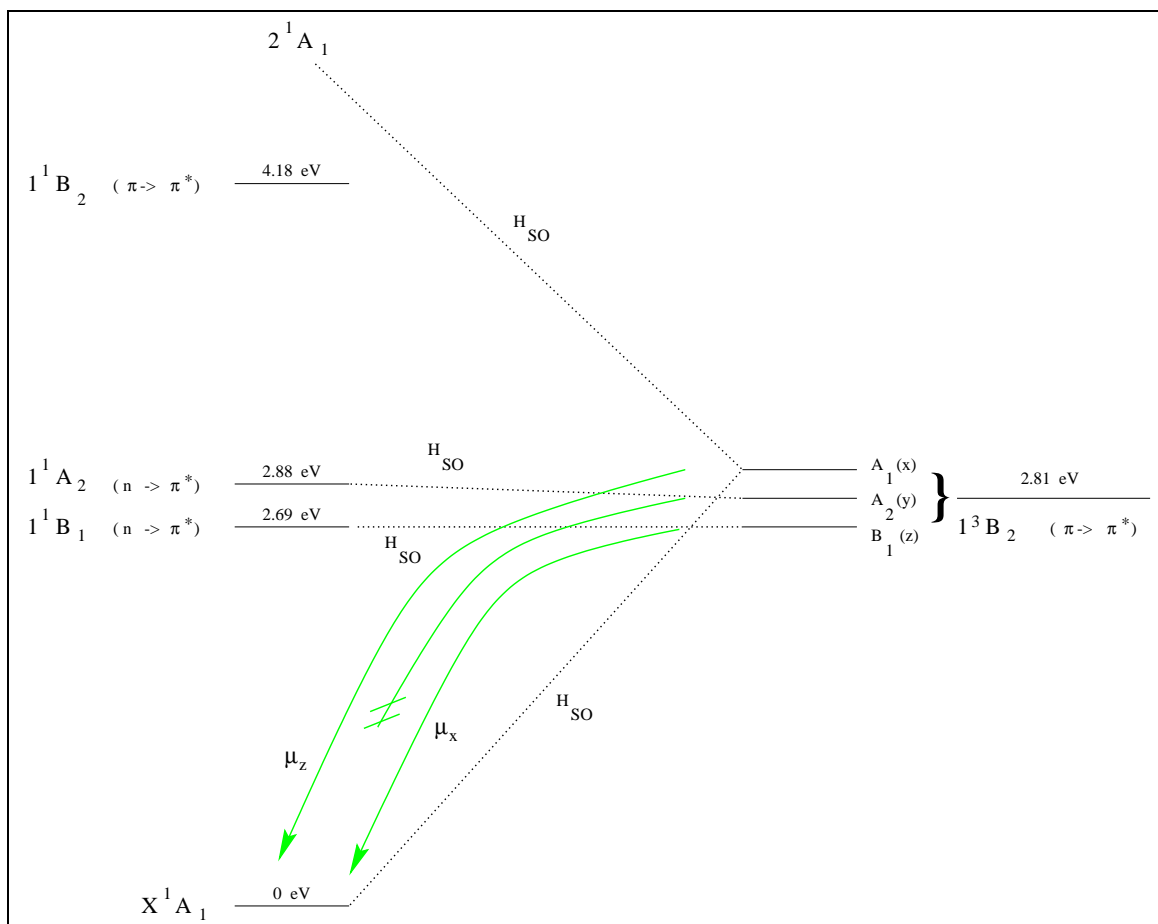
$$\mu_z = a_1^* \mu_z(1^3B_2^{(0)}) + \sum_{i<1} a_i^* \langle i^3B_2^{(0)} | \mu_z | 1^3B_2^{(0)} \rangle + \quad (5.19)$$

$$r_1 \mu_z(X^1A_1^{(0)}) + \sum_{j<1} r_j \langle X^1A_1^{(0)} | \mu_z | j^1A_1^{(0)} \rangle \quad (5.20)$$

$$a_i^* = \frac{\langle i^3B_2^{(0)}, x | H_{SO} | X^1A_1^{(0)} \rangle^*}{E_{(X^1A_1)}^{(0)} - E_{(i^3B_2)}^{(0)}} \quad r_j = \frac{\langle j^1A_1^{(0)} | H_{SO} | 1^3B_2^{(0)}, x \rangle}{E_{(1^3B_2)}^{(0)} - E_{(j^1A_1)}^{(0)}} \quad (5.21)$$

$$c_i^* = \frac{\langle i^3A_2^{(0)}, z | H_{SO} | X^1A_1^{(0)} \rangle^*}{E_{(X^1A_1)}^{(0)} - E_{(i^3A_2)}^{(0)}} \quad t_j = \frac{\langle j^1B_1^{(0)} | H_{SO} | 1^3B_2^{(0)}, z \rangle}{E_{(1^3B_2)}^{(0)} - E_{(j^1B_1)}^{(0)}} \quad (5.22)$$

Das Resultat ist in Abb. 5.8 wiederum schematisch dargestellt. Die y-Komponente des Triplets und die koppelnden Singulettfunktion sind wieder nahezu entartet. Allerdings ist der zugehörige Übergang dipolverboten. Nur etwas größer ist die Energiedifferenz zum Zustand 1^3B_1 .

Abbildung 5.8: Der Zustand 1^3B_2

5.5 CASSCF- und MRD-CI-Rechnungen

CASSCF

Für die Geometrie, die in Abb. 5.2 angegeben ist, wird eine *single-point*-Rechnung mit dem Paket Molecule-Sweden [2] durchgeführt. Hier wird für Wasserstoff die pVDZ-Basis von Ahlrichs [44] verwendet, die Tab. 5.5 zeigt, und nicht die v. Duijnefeldt-Basis [52]. Das widerspricht vordergründig dem Grundsatz, möglichst in beiden Rechnungen gleich vorzugehen. Behält man jedoch die v. Duijnefeldt-Basis in der Molecule-Sweden-Rechnung bei, kann man im nachfolgenden MRD-CI nur noch 10 Elektronen korrelieren. Das Stoney-File, das Molecule-Sweden für das MRD-CI erstellt, darf nämlich nicht beliebig groß werden. Das hat zur Folge, daß man sehr viele Elektronen einfrieren muß, wenn man die v. Duijnefeldt-Basis verwenden will. 10 korrelierte Elektronen reichen, wie Tab. 5.7 und 5.8 zeigen, allerdings nicht, um die berechneten MRCI-Zustände zu beschreiben. Die große v. Duijnefeldt-Basis für Wasserstoff ist allerdings zur Berechnung der Spin-Bahn-Matrixelemente nicht unbedingt erforderlich, weil die Wasserstoffato-

me infolge ihrer geringen Kernladung wenig zur Spin-Bahn-Wechselwirkung beitragen. Benutzt man die wesentlich kleinere pVDZ-Basis von Ahlrichs, ergeben sich insgesamt weniger Molekülorbitale. Die Reduktion der Orbitalzahl ist beachtlich, weil ja fünf Wasserstoffatome im Molekül vorhanden sind. Auf diese Weise lassen sich dann mehr Elektronen korrelieren, so daß die pVDZ-Basis in der Molecule-Sweden-Rechnung günstiger erscheint. Um Dipolübergangsmomente zu berechnen, sind kleine Basen allerdings wenig geeignet. Die pVDZ-Basis wird daher nicht in der DFT-Rechnung verwendet. Es könnte allerdings noch bessere Lösungen geben.

Die Besetzung der Orbitale nach irreduziblen Darstellungen wird entsprechend der DFT-Rechnung gewählt. Eine Hartree-Fock-Rechnung dient als Vorstufe zur CASSCF-Rechnung. Für das CASSCF werden die π - und π^* -Orbitale $3a_2$, $4b_1$, $4a_2$ und $5b_1$ verwendet. Dieses (4,4)-CASSCF erzeugt dieselbe energetische Reihenfolge für die sechs höchsten Valenzorbitale wie die DFT-Rechnung. Die CASSCF-Orbitalenergien für die virtuellen Orbitale lassen sich mit den DFT-Orbitalenergien nicht vergleichen. Die erhaltene Energie für den X^1A_1 -Grundzustand beträgt:

$$E(X^1A_1) = -1003.989823 \text{ a.u.} \quad (5.23)$$

(4s 1p) → [2s 1p]			
		Exponent	Koeffizient
s_1	1	13.01070100	0.01968216
	2	1.96225720	0.13796524
	3	0.44453796	0.47831935
s_2	1	0.12194962	1.00000000
p_1	1	0.80000000	1.00000000

Tabelle 5.5: pVDZ-Basis für Wasserstoff [44]

MRD-CI

Wegen der oben geschilderten Probleme mit der Größe des Stoney-Files werden in den Rechnungen mit dem MRD-CI-Paket [11, 12] nur 18 Elektronen korreliert. Damit wird die Programmkapazität voll ausgeschöpft. In den Referenzraum für die MRD-CI-Rechnung werden diejenigen Referenzkonfigurationen aus der MRCI-Rechnung übernommen, deren c^2 -Wert größer als 0.01 ist. Der Schwellwert für die Selektion von Konfigurationen wird auf $10 \mu H$ festgelegt. In jeder irreduziblen Darstellung werden so 15000 bis 20000 Konfigurationen selektiert. Alle Einfachanregungen zur wichtigsten Referenzkonfiguration werden unselektiert in den Referenzraum aufgenommen. Berechnet werden für die jeweilige Symmetrie und Multiplizität nur vier Zustände, weil sonst Konvergenzprobleme auftreten. 3A_1 -Zustände werden zur Berechnung der

Lebensdauern nicht benötigt. Die in Tab. 5.6 angegebenen auf *full-CI*-Niveau extrapolierten Energien beziehen sich auf die Energie des Grundzustands:

$$\mathcal{E}_{est.FCI}(X^1A_1) = -1004.294191 \text{ a.u.} \quad (5.24)$$

Die Bezeichnung der Zustände folgt dem MRD-CI-Output und entspricht nicht der energetischen Reihenfolge. Eine direkte Zuordnung zu den MRCI-Zuständen anhand der Energien aus Tab. 5.2 und Tab. 5.3 ist nicht möglich. Der Zustand 2^3B_1 wird von den gewählten Referenzkonfigurationen nur schlecht beschrieben.

Singulettzustände			Triplettzustände		
Zustand	c^2	$E_{est.FCI}$ [eV]	Zustand	c^2	$E_{est.FCI}$ [eV]
X^1A_1	.9006	0.00000			
2^1A_1	.8159	5.86859			
3^1A_1	.7759	7.77570			
4^1A_1	.7095	5.78897			
1^1A_2	.8802	3.29464	1^3A_2	.8903	2.84583
2^1A_2	.7770	5.26211	2^3A_2	.8683	6.50869
3^1A_2	.8338	6.97756	3^3A_2	.7092	8.64030
4^1A_2	.7849	7.66909	4^3A_2	.7838	4.68364
1^1B_1	.8814	3.10863	1^3B_1	.8801	2.84613
2^1B_1	.7736	5.41003	2^3B_1	.5980	5.76905
3^1B_1	.8051	8.96372	3^3B_1	.7715	4.67461
4^1B_1	.7613	5.49964	4^3B_1	.7978	7.76982
1^1B_2	.7566	4.63904	1^3B_2	.8824	2.51533
2^1B_2	.8322	7.86495	2^3B_2	.7814	5.84665
3^1B_2	.8343	8.62748	3^3B_2	.8252	7.40787
4^1B_2	.7435	7.53940	4^3B_2	.8110	8.22242

Tabelle 5.6: Die im MRD-CI berechneten Zustände

Zuordnung zu den DFT/SCI-Zuständen

Die MRD-CI-Zustände werden anhand der wichtigsten Konfigurationen den MRCI-Zuständen zugeordnet (Tab. 5.7 und Tab. 5.8). Bei manchen höheren angeregten Zuständen ist das allerdings kaum mehr möglich, wie z.B. beim MRCI-Zustand 4^1A_1 . Entweder ist in diesem Fall im MRD-CI eine andere Wurzel berechnet worden² oder die Unterschiede der Methoden lassen hier schlicht keine Zuordnung mehr zu. So werden ja im MRD-CI die Konfigurationen nach ihrem Beitrag zur Energieerniedrigung selektiert, im MRCI hingegen nach ihrer Energie. Der CI-Raum ist also, auch wenn die Referenzräume völlig übereinstimmen, nicht derselbe. Auch die verwendeten Orbitale und die Hamilton-Matrix sind nicht identisch. Ein Vergleich der Orbitalkoeffizienten von DFT- und MCSCF-Orbitalen ist ohne Hilfsmittel schwierig. Qualitativ sind die relevanten MCSCF-Orbitale den DFT-Orbitalen aber ähnlich.

Konfigurationen in Tab. 5.7 und Tab. 5.8 mit einem * haben vier einfach besetzte Orbitale. Sie werden durch mehrere CSF dargestellt. Die angegebenen c^2 -Werte entsprechen der Summe dieser CSF. Die Programme geben aber nicht an, wie die einzelnen CSF strukturiert sind. So ist die Zuordnung dieser Zustände strenggenommen nicht ohne weiteres möglich.

Ein anderes Problem ist die relative Phase von MRCI- und MRD-CI-Wellenfunktionen. Die Wellenfunktionen sind in der Quantenmechanik nur bis auf einen Phasenfaktor eindeutig festgelegt. Zwischen MRCI- und MRD-CI-Wellenfunktion kann also eine Phasenverschiebung auftreten. Das bedeutet — die berechneten Funktionen sind reell — einen Vorzeichenwechsel. Das gleiche gilt für die Molekülorbitale. Diese relative Phase muß aber bekannt sein, weil sonst die Spin-Bahn-Matrixelemente mit falschen Vorzeichen verwendet werden könnten.

Die Zustände mit * können in der Berechnung der Lebensdauern daher nicht verwendet werden. Für sie läßt sich keine relative Phase zwischen MRCI- und MRD-CI-Wellenfunktion angeben.

²Das ist der Fall bei den Zuständen 3B_2 .

	Zustand MRCII	Zustand MRD-CI	c_D^2 <i>FT-SCI</i>	c_M^2 <i>RD-CI</i>	wichtigste Konfigurationen											
					14a ₁ (σσπ)	11b ₂ (πnππ*)	3a ₂ (πnππ*)	4b ₁ (ππ*)	15a ₁ (σ*)	12b ₂ (σ*)	4a ₂ (σ*)	5b ₁ (σ*)	16a ₁	17a ₁	13b ₂	6b ₁
A ₁	1	1	0.9748	0.8817	2	2	2	2	2	2	-	-	-	-	-	-
	2	3	0.8497	0.7634	2	2	2	2	1	1	1	1	-	-	-	-
	3	4?	0.4051	0.6593	2	2	2	1	2	2	-	1	-	-	-	-
			0.2736	0.0002	2	2	1	2	2	2	1	-	-	-	-	-
4	2?	0.4481	0.6949	2	2	1	2	2	2	1	-	-	-	-	-	
		0.3695	0.0035	2	2	2	1	2	2	-	1	-	-	-	-	
		0.0405	0.0875	2	2	2	-	2	2	2	-	-	-	-	-	
A ₂	1	1	0.7589	0.6914	2	2	2	2	1	2	1	-	-	-	-	-
			0.1563	0.1396	2	2	2	2	2	1	-	1	-	-	-	-
	2	2	0.1114	0.1008	2	2	2	2	1	2	1	-	-	-	-	-
			0.6263	0.5738	2	2	2	2	2	1	-	1	-	-	-	-
3	4	0.4080	0.2896	2	2	2	1	2	1	2	-	-	-	-	-	
		0.3040	0.2478	2	2	1	2	1	2	2	-	-	-	-	-	
4	3	0.6662	0.6017	1	2	2	2	2	2	1	-	-	-	-	-	
B ₁	1	1	0.8181	0.7274	2	2	2	2	2	1	1	-	-	-	-	-
			0.1030	0.1057	2	2	2	2	1	2	-	1	-	-	-	-
	2	2	0.6522	0.5884	2	2	2	2	1	2	-	1	-	-	-	-
	3	3	0.5773	0.8019	2	2	2	1	2	2	-	-	1	-	-	-
4	4	0.2658	0.3814	2	2	1	2	2	1	2	-	-	-	-	-	
		0.2486	0.2963	2	2	2	1	1	2	2	-	-	-	-	-	
B ₂	1	1	0.8802	0.7247	2	2	2	1	2	2	1	-	-	-	-	-
	2	2	0.8232	0.7835	2	2	2	2	2	1	-	-	1	-	-	-
			0.0431	0.0429	2	2	2	2	2	1	-	-	-	1	-	-
	3	4	0.8313	0.7158	2	2	1	2	2	2	-	1	-	-	-	-
4	3	0.8003	0.7864	2	2	2	2	2	1	-	-	-	1	-	-	
		0.0430	0.0462	2	2	2	2	2	1	-	-	1	-	-	-	

Tabelle 5.7: Zuordnung der Singulettzustände

	Zustand DMRCI	Zustand MRD-CI	c_D^2 FT-SCI	c_M^2 RD-CI	wichtigste Konfigurationen											
					14a ₁ (σ \downarrow σ)	11b ₂ (π)	3a ₂ (π)	4b ₁ (n \downarrow n)	15a ₁ (π* \downarrow π*)	12b ₂ (σ*)	4a ₂ (σ*)	5b ₁ (σ*)	16a ₁ (σ* \downarrow σ*)	17a ₁	13b ₂	6b ₁
A ₂	1	1	0.7622	0.7159	2	2	2	2	1	2	1	-	-	-	-	-
			0.1736	0.1447	2	2	2	2	2	1	-	1	-	-	-	-
	2	4	0.1444	0.1053	2	2	2	2	1	2	1	-	-	-	-	-
			0.6597	0.5751	2	2	2	2	2	1	-	1	-	-	-	-
3	3	(*)0.5034	(*)0.2976	2	2	2	1	1	2	1	1	-	-	-	-	
		(*)0.3794	(*)0.2990	2	2	1	2	2	1	1	1	-	-	-	-	
4	2	0.1441	0.1421	2	1	2	2	2	2	-	1	-	-	-	-	
		0.4993	0.7029	1	2	2	2	2	2	1	-	-	-	-	-	
B ₁	1	1	0.8248	0.7298	2	2	2	2	2	1	1	-	-	-	-	-
			0.1149	0.1320	2	2	2	2	1	2	-	1	-	-	-	-
	2	3	0.7000	0.5968	2	2	2	2	1	2	-	1	-	-	-	-
			0.0891	0.0953	2	2	2	2	2	1	1	-	-	-	-	-
3	2	(*)0.3795	(*)0.3170	2	2	2	1	2	1	1	1	-	-	-	-	
		(*)0.3032	(*)0.2657	2	2	1	2	1	2	1	1	-	-	-	-	
4	4	0.7803	0.7934	2	2	2	1	2	2	-	-	1	-	-	-	
B ₂	1	1	0.8894	0.7761	2	2	2	1	2	2	1	-	-	-	-	-
			0.0733	0.1063	2	2	1	2	2	2	-	1	-	-	-	-
	2	2	0.8835	0.7813	2	2	2	2	1	1	2	-	-	-	-	-
			0.7019	0.6999	2	2	2	2	2	1	-	-	1	-	-	-
3	3	0.0929	0.1252	2	2	2	2	2	1	-	-	-	1	-	-	
		0.4980	0.6759	2	2	2	2	2	1	-	-	-	1	-	-	
6	4	0.1763	0.1344	2	2	2	2	2	1	-	-	1	-	-	-	

Tabelle 5.8: Zuordnung der Tripletzustände

5.6 Spin-Bahn-Matrixelemente und Dipolübergangsmomente

Mit den MRD-CI-Wellenfunktionen werden die Spin-Bahn-Matrixelemente berechnet. Als Operator wird der *1c-mean-field*-Operator verwendet. Die sphärischen Einzentren-Spin-Bahn-Integrale werden mit dem Programm AMFI [46] erstellt. Die weiteren Rechnungen erfolgen mit den Programmen SOMF und SPOHR aus dem Bonner Spin-Bahn-Paket BNSOC [13] (für SOMF auch [38]). Die erhaltenen Matrixelemente werden nach bestem Wissen und Gewissen phasenkorrigiert. Die Dipolmomente und Dipolübergangsmomente stammen aus Rechnungen mit dem MRCI-Paket [22]. Sie werden mit der Längenform des Dipoloperators bestimmt. In den Tab. 5.9 bis Tab. 5.15 sind die Spin-Bahn-Matrixelemente, die Wichtungskoeffizienten und die kartesischen Komponenten der Dipolmomente und Dipolübergangsmomente zusammengestellt. Die Bezeichnungen richten sich dabei nach Abschn. 5.4. Die rechte Spalte jeder Tabelle enthält die mit den Wichtungskoeffizienten multiplizierten Dipolübergangsmomente. Für die obere Hälfte der Tab. 5.9 heißt das beispielsweise:

$$\mu_y^w(i) = c_i^* \langle i^3 A_2^{(0)} | \mu_y | 1^3 B_1^{(0)} \rangle \quad (5.25)$$

Für Einträge mit einem Fragezeichen läßt sich das Vorzeichen nicht bestimmen.

i	$\langle i^3 A_2^{(0)}, z H_{SO} X^1 A_1^{(0)} \rangle^*$ [cm ⁻¹]	$E_{(X^1 A_1)}^{(0)}$ [cm ⁻¹]	$E_{(i^3 A_2)}^{(0)}$ [cm ⁻¹]	c_i^* [10 ⁻³]	$\langle i^3 A_2^{(0)} \mu_y 1^3 B_1^{(0)} \rangle$ [a.u.]	μ_y^w [10 ⁻³ a.u.]
1	-72.19	0	21543	3.351	-1.80073	-6.034
2	45.46	0	38102	-1.193	1.60351	-1.913
3	? 6.10	0	49952	? 0.122	0.12334	? 0.015
4	-128.70	0	54176	2.375	0.40667	0.966
j	$\langle j^1 B_2^{(0)} H_{SO} 1^3 B_1^{(0)}, z \rangle$ [cm ⁻¹]	$E_{(1^3 B_1)}^{(0)}$ [cm ⁻¹]	$E_{(j^1 B_2)}^{(0)}$ [cm ⁻¹]	t_j [10 ⁻³]	$\langle X^1 A_1^{(0)} \mu_y j^1 B_2^{(0)} \rangle$ [a.u.]	μ_y^w [10 ⁻³ a.u.]
1	-58.73	19940	33725	4.261	2.6955	11.485
2	-7.11	19940	47885	0.255	-0.67868	-0.173
3	-4.35	19940	54680	0.125	0.02599	0.003
4	-15.90	19940	55461	0.448	-0.29599	-0.133

Tabelle 5.9: Matrixelemente für den Übergang $|1^3 B_1, z\rangle \rightarrow |X^1 A_1\rangle$

i	$\langle i^3B_1^{(0)}, y H_{SO} X^1A_1^{(0)} \rangle^*$ [cm^{-1}]	$E_{(X^1A_1)}^{(0)}$ [cm^{-1}]	$E_{(i^3B_1)}^{(0)}$ [cm^{-1}]	b_i^* [10^{-3}]	$\langle i^3B_1^{(0)} \mu_z i^3B_1^{(0)} \rangle$ [$a.u.$]	μ_z^w [$10^{-3} a.u.$]
1	-187.42	0	19940	9.399	-0.50912	-4.785
2	47.36	0	39533	-1.198	0.0384	-0.046
3	? 6.47	0	49527	? 0.131	0.02476	? 0.003
4	-25.96	0	50462	0.515	-0.00088	-0.0005
j	$\langle j^1A_1^{(0)} H_{SO} i^3B_1^{(0)}, y \rangle$ [cm^{-1}]	$E_{(i^3B_1)}^{(0)}$ [cm^{-1}]	$E_{(j^1A_1)}^{(0)}$ [cm^{-1}]	s_j [10^{-3}]	$\langle X^1A_1^{(0)} \mu_z j^1A_1^{(0)} \rangle$ [$a.u.$]	μ_z^w [$10^{-3} a.u.$]
1	-187.42	19940	0	-9.399	-0.83111	7.812
2	-55.43	19940	39663	2.810	0.00094	0.003
3	-43.48	19940	41858	1.984	-0.23347	-0.463
4	105.90	19940	44087	-4.386	-0.79923	3.505

Tabelle 5.10: Matrixelemente für den Übergang $|i^3B_1, y\rangle \rightarrow |X^1A_1\rangle$

i	$\langle i^3B_2^{(0)}, x H_{SO} X^1A_1^{(0)} \rangle^*$ [cm^{-1}]	$E_{(X^1A_1)}^{(0)}$ [cm^{-1}]	$E_{(i^3B_2)}^{(0)}$ [cm^{-1}]	a_i^* [10^{-3}]	$\langle i^3B_2^{(0)} \mu_x i^3B_2^{(0)} \rangle$ [$a.u.$]	μ_x^w [$10^{-3} a.u.$]
1	0.32	0	22679	-0.014	0.0178	-0.0003
2	-0.83	0	37642	0.022	0.04247	0.0009
3	-51.71	0	46643	1.109	0.06668	0.074
j	$\langle j^1B_1^{(0)} H_{SO} i^3B_2^{(0)}, x \rangle$ [cm^{-1}]	$E_{(i^3B_2)}^{(0)}$ [cm^{-1}]	$E_{(j^1B_1)}^{(0)}$ [cm^{-1}]	r_j [10^{-3}]	$\langle X^1A_1^{(0)} \mu_x j^1B_1^{(0)} \rangle$ [$a.u.$]	μ_x^w [$10^{-3} a.u.$]
1	-12.16	21543	21685	85.625	-0.06144	-5.260
2	12.26	21543	39410	-0.686	0.05913	-0.041
3	7.48	21543	51164	-0.253	0.32577	-0.082
4	0.88	21543	51247	-0.029	-0.13672	0.0040

Tabelle 5.11: Matrixelemente für den Übergang $|i^3B_2, x\rangle \rightarrow |X^1A_1\rangle$

i	$\langle i^3B_1^{(0)}, y H_{SO} X^1A_1^{(0)} \rangle^*$ [cm ⁻¹]	$E_{(X^1A_1)}^{(0)}$ [cm ⁻¹]	$E_{(i^3B_1)}^{(0)}$ [cm ⁻¹]	b_i^* [10 ⁻³]	$\langle i^3B_1^{(0)} \mu_y 1^3A_2^{(0)} \rangle$ [a.u.]	μ_y^w [10 ⁻³ a.u.]
1	-187.42	0	19940	9.399	-1.80073	-16.925
2	47.36	0	39533	-1.198	-1.04476	1.252
3	? 6.47	0	49527	? 0.131	-0.10639	? 0.014
4	-25.96	0	50462	0.515	-0.01335	-0.007
j	$\langle j^1B_2^{(0)} H_{SO} 1^3A_2^{(0)}, y \rangle$ [cm ⁻¹]	$E_{(1^3A_2)}^{(0)}$ [cm ⁻¹]	$E_{(j^1B_2)}^{(0)}$ [cm ⁻¹]	s_j [10 ⁻³]	$\langle X^1A_1^{(0)} \mu_y j^1B_2^{(0)} \rangle$ [a.u.]	μ_y^w [10 ⁻³ a.u.]
1	-137.21	21543	33725	11.263	2.6955	30.360
2	-3.79	21543	47885	0.144	-0.67868	-0.098
3	-16.59	21543	54680	0.501	0.02599	0.013
4	4.74	21543	55461	-0.140	-0.29599	0.0414

Tabelle 5.12: Matricelemente für den Übergang $|1^3A_2, y\rangle \rightarrow |X^1A_1\rangle$

i	$\langle i^3A_2^{(0)}, z H_{SO} X^1A_1^{(0)} \rangle^*$ [cm ⁻¹]	$E_{(X^1A_1)}^{(0)}$ [cm ⁻¹]	$E_{(i^3A_2)}^{(0)}$ [cm ⁻¹]	c_i^* [10 ⁻³]	$\langle i^3A_2^{(0)} \mu_z 1^3A_2^{(0)} \rangle$ [a.u.]	μ_z^w [10 ⁻³ a.u.]
1	-72,19	0	21543	3,351	-0,45524	-1,526
2	45,46	0	38102	-1,193	0,02878	-0,034
3	? 6,10	0	49952	? 0,122	-0,01668	? 0,002
4	-128,67	0	54176	2,375	-0,00456	- 0,011
j	$\langle j^1A_1^{(0)} H_{SO} 1^3A_2^{(0)}, z \rangle$ [cm ⁻¹]	$E_{(1^3A_2)}^{(0)}$ [cm ⁻¹]	$E_{(j^1A_1)}^{(0)}$ [cm ⁻¹]	t_j [10 ⁻³]	$\langle X^1A_1^{(0)} \mu_z j^1A_1^{(0)} \rangle$ [a.u.]	μ_z^w [10 ⁻³ a.u.]
1	-72,19	21543	0	-3,351	-0,83111	2,785
2	23,75	21543	39663	-1,310	0.00094	-0,001
3	-20,33	21543	41858	1,000	-0,23347	-0,234
4	40,15	21543	44087	- 1,781	-0,79923	1,423

Tabelle 5.13: Matricelemente für den Übergang $|1^3A_2, z\rangle \rightarrow |X^1A_1\rangle$

i	$\langle i^3A_2^{(0)}, z H_{SO} X^1A_1^{(0)} \rangle^*$ [cm ⁻¹]	$E_{(X^1A_1)}^{(0)}$ [cm ⁻¹]	$E_{(i^3A_2)}^{(0)}$ [cm ⁻¹]	c_i^* [10 ⁻³]	$\langle i^3A_2^{(0)} \mu_x i^3B_2^{(0)} \rangle$ [a.u.]	μ_x^w [10 ⁻³ a.u.]
1	-72.19	0	21543	3.351	0.0178	0.060
2	45.46	0	38102	-1.1930	-0.00578	0.007
3	? 6.10	0	49952	? 0.122	0.00371	? 0.0005
4	-128.67	0	54176	2.375	-0.31104	- 0.739
j	$\langle j^1B_1^{(0)} H_{SO} i^3B_2^{(0)}, z \rangle$ [cm ⁻¹]	$E_{(i^3B_2)}^{(0)}$ [cm ⁻¹]	$E_{(j^1B_1)}^{(0)}$ [cm ⁻¹]	t_j [10 ⁻³]	$\langle X^1A_1^{(0)} \mu_x j^1B_1^{(0)} \rangle$ [a.u.]	μ_x^w [10 ⁻³ a.u.]
1	-69.84	22679	21685	-70.265	-0.06144	4.317
2	19.01	22679	39410	-1.136	0.05913	-0.067
3	3.43	22679	51164	-0.120	0.32577	-0.039
4	-23.91	22679	51247	8.371	-0.13672	- 0.114

Tabelle 5.14: Matrixelemente für den Übergang $|1^3B_2, z\rangle \rightarrow |X^1A_1\rangle$

i	$\langle i^3B_2^{(0)}, x H_{SO} X^1A_1^{(0)} \rangle^*$ [cm ⁻¹]	$E_{(X^1A_1)}^{(0)}$ [cm ⁻¹]	$E_{(i^3B_2)}^{(0)}$ [cm ⁻¹]	a_i^* [10 ⁻³]	$\langle i^3B_2^{(0)} \mu_z i^3B_2^{(0)} \rangle$ [a.u.]	μ_z^w [10 ⁻³ a.u.]
1	0.324	0	22679	-0.014	-0.37256	0.005
2	-0.823	0	37642	0.022	-0.00067	-0.00001
3	-51.706	0	46643	1.109	-0.0309	-0.034
j	$\langle j^1A_1^{(0)} H_{SO} i^3B_2^{(0)}, x \rangle$ [cm ⁻¹]	$E_{(i^3B_2)}^{(0)}$ [cm ⁻¹]	$E_{(j^1A_1)}^{(0)}$ [cm ⁻¹]	r_j [10 ⁻³]	$\langle X^1A_1^{(0)} \mu_z j^1A_1^{(0)} \rangle$ [a.u.]	μ_z^w [10 ⁻³ a.u.]
1	0.324	22679	0	0.014	-0.83111	-0.012
2	0.163	22679	39663	-0.010	0.00094	-0.00001
3	-0.105	22679	41858	0.0005	-0.23347	-0.001
4	0.243	22679	44087	- 0.011	-0.79923	0.009

Tabelle 5.15: Matrixelemente für den Übergang $|1^3B_2, x\rangle \rightarrow |X^1A_1\rangle$

Im Zustand 1^3B_1 treten für die z- und die y-Komponente des Triplets größere gewichtete Dipolmomente auf (Tab. 5.9 und Tab. 5.10). Im Falle des Zustands 1^3A_2 bekommt man sehr große Terme für die y-Komponente. Hier treffen große Spin-Bahn-Matrixelemente mit großen Dipolübergangsmomenten zusammen (Tab. 5.12). Die x-Komponente ergibt dagegen trotz der energetisch dicht beieinander liegenden koppeln-

den Zustände keine sehr großen Beiträge (Tab. 5.11). Die Dipolübergangsmomente sind hier sehr klein. Die gewichteten Dipolübergangsmomente für den Zustand 1^3B_2 sind mit einer Ausnahme, nämlich dem Term mit $j = 1$ für die z -Komponente des Triplets, recht klein (Tab. 5.14 und Tab. 5.15). Diese Ausnahme hängt mit der geringen Energiedifferenz zwischen den koppelnden Zuständen zusammen, so daß der Wert mit einer großen Unsicherheit behaftet ist.

Man erkennt aus den Tabellen auch, daß die Beimischung von Triplettfunktionen zum Singulett-Grundzustand (i -Terme) durchaus wichtig ist.

Es ergibt sich die Frage, welche Terme tatsächlich zur Berechnung der Lebensdauern herangezogen werden sollen. Aus den obigen Tabellen wird deutlich, daß die Terme mit $i = 1$ und $j = 1$ dominieren, die höheren Terme aber nicht grundsätzlich vernachlässigbar sind. Die Vorzeichen einiger höherer Terme sind aber unbekannt. Hinzu kommt, daß von der energetischen Lage der Zustände (Tab. 5.2 und Tab. 5.3) aus gesehen, die Auswahl der Störterme nicht unbedingt glücklich ist. Es ist nicht gewährleistet, daß alle wichtigen Terme erfaßt sind, weil nicht alle Zustände bis zu einem Energie-Gap oder Ähnlichem berücksichtigt sind. Deswegen wird im folgenden Abschnitt nur eine Abschätzung mit den untersten Termen ($i, j = 1$) durchgeführt.

5.7 Abschätzung der Lebensdauern

Die Lebensdauern τ und die Übergangswahrscheinlichkeiten Γ für die verbotenen Übergänge werden mit Hilfe der praktischen numerischen Formel ³ [28, 29, 14]

$$\frac{1}{\tau} = \Gamma = 2.061 \cdot \Delta E^3 |\langle f | \vec{\mu}_{el} | i \rangle|^2 \quad (5.26)$$

berechnet, wobei die Energiedifferenz ΔE der beteiligten Zustände in cm^{-1} und das Dipolübergangsmoment $\langle f | \vec{\mu}_{el} | i \rangle$ in $a.u.$ angegeben werden. τ wird in s erhalten. Nimmt man wie oben bereits erwähnt nur die Terme mit $i, j = 1$ in die Rechnung auf, erhält man die in Tab. 5.16 aufgeführten Lebensdauern.

Übergang	$ \langle f \vec{\mu}_{el} i \rangle ^2$ $10^{-6} a.u.^2$	Γ $10^2 s^{-1}$	τ $10^{-3} s$
$ 1^3B_1\rangle \rightarrow X^1A_1\rangle$	38.88	6.21	1.61
$ 1^3A_2\rangle \rightarrow X^1A_1\rangle$	209.76	42.28	0.237
$ 1^3B_2\rangle \rightarrow X^1A_1\rangle$	19.16	4.51	2.22
$ 1^3B_1\rangle \rightarrow X^1A_1\rangle$	$\tau = 0.10 \pm 0.01 ms$ Experiment [33]		

Tabelle 5.16: Übergangswahrscheinlichkeiten und Lebensdauern der untersten drei Triplettzustände

³Physikalisch entspricht sie wohl einer Summation über die einzelnen Zerfallskanäle des Triplets.

5.8 Diskussion

Im anschaulichen Bild des „intensity borrowing“ [31] bezieht der Übergang $|1^3B_1\rangle \rightarrow |X^1A_1\rangle$ seine Intensität zu größten Teilen aus der Kopplung mit dem Zustand $|1^1B_2\rangle$. Die beiden untersten 1A_1 -Zustände haben ein geringeres Gewicht. Ähnliches folgern auch die Experimentatoren [33]. Die theoretisch bestimmte Lebensdauer des Zustands $|1^3A_2\rangle$ ist etwa eine Größenordnung kleiner als die der anderen beiden Zustände. Dabei stammt der Hauptanteil der Intensität des Übergangs $|1^3A_2\rangle \rightarrow |X^1A_1\rangle$ von der Kopplung mit dem Zustand $|1^1B_2\rangle$ und nicht von der Kopplung mit dem energetisch sehr nahe liegenden Zustand $|1^1B_1\rangle$. Für den Übergang $|1^3B_2\rangle \rightarrow |X^1A_1\rangle$ spendet nur ein energetisch sehr nahe liegender Singulettzustand ($|1^1B_1\rangle$) Intensität. Die angegebene Lebensdauer dürfte für diesen Zustand die größte Unsicherheit haben, da die Energiedifferenz der Zustände, die in die Kopplungskoeffizienten eingeht, hier mit sehr großen Fehlern behaftet sein kann.

Die berechnete Lebensdauer für den Zustand $|1^3B_1\rangle$ unterscheidet sich um mehr als eine Größenordnung von der experimentell [33] bestimmten. Das ist etwas ernüchternd. Allerdings wirken sich bei der Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit Fehler in den Dipolübergangsmomenten, Energien und Spin-Bahn-Kopplungskonstanten sehr stark aus, weil die Größen in der zweiten oder dritten Potenz eingehen.

Die MRCI-Energien haben für einfach angeregte Zustände Fehler von bis zu $0.2-0.3eV$ [22]. Die Dipolübergangsmomente aus MRCI-Rechnungen werden in der Längenform bis zu 30% überschätzt [21]. Und für die Spin-Bahn-Matrixelemente in der *1c-mean-field*-Näherung kann man nach den Ergebnissen aus Kapitel 4 einen Fehler von bis zu 5% annehmen. Sind die Dipolübergangsmomente jedoch tendenziell zu groß, sollte eher eine zu geringe Lebensdauer resultieren.

Natürlich liegt auch in der Bestimmung der individuellen relativen Phasen eine mögliche Fehlerquelle. Es soll auch nicht verschwiegen werden, daß in der Rechnung ein systematischer Fehler liegen könnte: Es wird angenommen, daß die Spin-Bahn-Matrixelemente zwischen Singulett- und Triplettzuständen, wie sie das Programm Spohr [13] berechnet, reell sind. Sollten sie rein imaginär sein, ergäbe sich für alle i -Terme ein entgegengesetztes Vorzeichen. (Die Spohr-Matrixelemente zwischen Singulett- und Triplett sind symmetrisch gegenüber einer Vertauschung der Zustände; deswegen werden sie als reell angenommen.)

Die angegebenen Lebensdauern sind lediglich abgeschätzt. Sie sind nur mit den ersten Termen der Störreihen erstellt. Der Einfluß weiterer Terme ist aber mit den hier benutzten Methoden schwer zu ermitteln, weil die Zuordnung von MRCI- und MRD-CI-Zuständen problematisch ist. Das liegt, wie schon erwähnt, an den Konfigurationen, die durch mehrere CSF beschrieben werden, aber auch an der Schwierigkeit, im MRD-CI Konvergenz gegen ähnliche Zustände wie im MRCI zu erzielen. Außerdem bedarf es eines vernünftigen Abbruchkriteriums für die Störreihe. Eine Verbesserung der Resultate mit den hier benutzten Methoden dürfte daher sehr aufwendig sein.

Präzisionswerte darf man also nicht erwarten. Aussagen über die Lebensdauern der beiden anderen Triplettzustände machen Meskers et al. [33] nicht.

Ein Spin-Bahn-CI ist der Störungsrechnung bei der Untersuchung verbotener Übergänge in mancher Hinsicht überlegen. Das Problem mit energetisch dicht beieinander lie-

genden Zuständen und die Frage nach dem Abbruch der Störreihe treten nicht auf. Realisiert als Dichtefunktional-Spin-Bahn-CI wäre die Methode ein vielversprechendes Mittel, um spinverbotene Übergänge in Molekülen wie dem Dithiosuccinimid zu beschreiben.

Zusammenfassung

Dublettaufspaltungen

Für das Triacetylenkation $C_6H_2^+$ und die isoelektronischen Spezies NC_5H^+ und NC_4N^+ wird die Dublettaufspaltung des Grundzustands in erster Ordnung Störungstheorie berechnet. Dabei werden der volle spinabhängige *no-pair*-Operator und approximative *mean-field*-Operatoren eingesetzt. Die sehr effiziente atomare *mean-field*-Näherung ergibt nur Abweichungen von bis zu 5% zum vollständigen *no-pair*-Operator. Eine detailliertere Analyse zeigt, daß im vollständigen Operator der Einelektronenterm bis zu 13% und der Zweielektronenterm bis zu 17% auf Mehrzentrenbeiträge zurückzuführen ist. Diese Mehrzentrenbeiträge kompensieren sich jedoch weitgehend. Im eng umgrenzten Bereich der untersuchten Systeme ist die Kompensation systematisch. Dadurch wird die atomare *mean-field*-Näherung anwendbar, obwohl hier — anders als in Schwera-atomverbindungen — Mehrzentrenbeiträge eine erhebliche Rolle spielen.

Der berechnete Spin-Bahn-Parameter des Triacetylenkations $C_6H_2^+$ von -31.03 cm^{-1} , erhalten mit dem *no-pair*-Operator, stimmt gut mit dem experimentellen Wert von -31.40 cm^{-1} überein. Die atomare *mean-field*-Näherung ergibt -29.69 cm^{-1} .

Die Resultate sprechen dafür, den atomaren *mean-field*-Operator als kostengünstige Alternative zum vollständigen *no-pair*-Operator bei der Beschreibung von Spin-Bahn-Effekten in großen organischen Systemen zu verwenden. Der Rechenaufwand wird durch die Einzentren-*mean-field*-Näherung um Größenordnungen reduziert.

Phosphoreszenz des Dithiosuccinimids

Die Lebensdauern der untersten drei Triplettzustände des Dithiosuccinimids werden untersucht. Dazu werden die Übergangsmomente der spinverbotenen Übergänge mit Hilfe einer Störentwicklung für die elektronischen Wellenfunktionen formuliert. Die benötigten Anregungsenergien und Dipolübergangsmomente ergeben sich aus einer DFT/MRCI-Rechnung.

Die Spin-Bahn-Matrixelemente werden zwischen MRD-CI-Wellenfunktionen gebildet. Dabei wird der *1c-mean-field*-Operator verwendet. Die nötige Zuordnung der MRD-CI-Zustände zu den MRCI-Zuständen gelingt teilweise anhand der beteiligten Konfigurationen.

Experimentelle Anregungsenergien aus Absorptionsspektren stimmen mit den errechneten bis auf $0.1 - 0.38\text{ eV}$ überein. Mit den ersten Termen der Störentwicklung werden die Lebensdauern der Triplettzustände abgeschätzt. Für den Zustand 1^3B_1 er-

gibt sich eine Lebensdauer von 1.61 ms . Der experimentelle Wert liegt dagegen bei $(0.1 \pm 0.01) \text{ ms}$. Die theoretisch bestimmte Lebensdauer hängt allerdings sehr empfindlich von den eingehenden Energien, Spin-Bahn-Matrixelementen und Dipolübergangsmatrixelementen ab. Außerdem können die höheren Terme generell nicht vernachlässigt werden.

Es wird deutlich, daß das verwendete kombinierte Verfahren sich ohne großen Aufwand kaum auf eine wirkliche Störreihe erweitern lassen wird.

Tabellenverzeichnis

4.1	(11s6p1d/7s4p)/[5s3p1d/4s3p]-Basis	23
4.2	Geometrie-Optimierung für $C_6H_2^+$	26
4.3	Geometrie-Optimierung für HC_5N^+	26
4.4	Geometrie-Optimierung für $C_4N_2^+$	26
4.5	Zusammenhang irreduzibler Darstellungen aus $D_{\infty h}$, $C_{\infty v}$ mit D_{2h} , C_{2v}	27
4.6	Besetzungszahlen im Grundzustand	30
4.7	HF- und MCSCF-Energien	32
4.8	SDCI bei einem Schwellwert von $10 \mu H$	33
4.9	Spin-Bahn-Parameter	35
4.10	Atomorbitale für <i>1c mean-field</i>	36
5.1	TZVP-Basis für Schwefel	41
5.2	Berechnete Singulettzustände	45
5.3	Berechnete Triplettzustände	46
5.4	Operatoren und Spineigenfunktionen in C_{2v}	48
5.5	pVDZ-Basis für Wasserstoff [44]	55
5.6	Die im MRD-CI berechneten Zustände	56
5.7	Zuordnung der Singulettzustände	58
5.8	Zuordnung der Triplettzustände	59
5.9	Matrixelemente für den Übergang $ 1^3B_1, z\rangle \rightarrow X^1A_1\rangle$	60
5.10	Matrixelemente für den Übergang $ 1^3B_1, y\rangle \rightarrow X^1A_1\rangle$	61
5.11	Matrixelemente für den Übergang $ 1^3A_2, x\rangle \rightarrow X^1A_1\rangle$	61
5.12	Matrixelemente für den Übergang $ 1^3A_2, y\rangle \rightarrow X^1A_1\rangle$	62
5.13	Matrixelemente für den Übergang $ 1^3A_2, z\rangle \rightarrow X^1A_1\rangle$	62
5.14	Matrixelemente für den Übergang $ 1^3B_2, z\rangle \rightarrow X^1A_1\rangle$	63
5.15	Matrixelemente für den Übergang $ 1^3B_2, x\rangle \rightarrow X^1A_1\rangle$	63
5.16	Übergangswahrscheinlichkeiten und Lebensdauern der untersten drei Triplettzustände	64

Abbildungsverzeichnis

4.1	Strukturen der Radikalkationen	25
4.2	Qualitatives MO-Schema der Valenzelektronen für C_6H_2 im Grundzustand	28
4.3	Mögliche Besetzungen im CASSCF-Raum	31
4.4	Schematische Darstellung der Berechnung der Spin-Bahn-Parameter . .	34
4.5	π -artige HOMOs für $C_4N_2^+$, C_5NH^+ und $C_6H_2^+$	38
5.1	Das Dithiosuccinimid	39
5.2	Optimierte Struktur des Dithiosuccinimids	42
5.3	HOMO und nächstliegende Valenzorbitale	43
5.4	Die energetisch niedrigsten virtuellen Orbitale	44
5.5	Vergleich der theoretisch und experimentell [33] bestimmten Zustände .	47
5.6	Der Zustand 1^3B_1	50
5.7	Der Zustand 1^3A_2	52
5.8	Der Zustand 1^3B_2	54

Literaturverzeichnis

- [1] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, and C. Kölmel. *Chem. Phys. Lett.*, 162:165, 1989.
- [2] J. Almlöf, M. Blomberg, L. Petterson, B. O. Roos, and P. E. M. Siegbahn. MOLECULE-SWEDEN.
- [3] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, 98:5648, 1993.
- [4] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, 98:1372, 1993.
- [5] Axel D. Becke. Exchange-correlation approximations in density-functional theory. In D. R. Yarkony, editor, *Modern Electronic Structure Theory, Part II*, volume 2 of *Advanced Series in Physical Chemistry*, pages 1022–1046. World Scientific, Singapore, 1995.
- [6] H. A. Bethe and E. E. Salpeter. *Quantum mechanics of one- and two-electron atoms*. Springer-Verlag, Berlin, 1957.
- [7] M. Born and J. R. Oppenheimer. *Ann. Phys.*, 84:475, 1927.
- [8] G. Breit. *Phys. Rev.*, 34:553, 1929.
- [9] R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff. Individualized configuration selection in CI calculations with subsequent energy extrapolation. *Theoret. Chim. Acta*, 35:33–58, 1974.
- [10] R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff. Energy extrapolation in CI calculations. *Theoret. Chim. Acta*, 39:217–228, 1975.
- [11] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, and W. Butscher. Applicability of the multi-reference double-excitation CI (MRD-CI) method to the calculation of electronic wavefunctions and comparison with related techniques. *Mol. Phys.*, 35:771–791, 1978.
- [12] R. J. Buenker and R. A. Phillips. *J. Molec. Struct. (THEOCHEM)*, 123:291, 1985.
- [13] P. Chandra, B. A. Heß, S. Hutter, C. M. Marian, F. Rakowitz, and R. Samzow. BNSOC. Universität Bonn.

- [14] R. D. Cowan. *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. University of California Press, 1981.
- [15] D. Danovich, C. M. Marian, T. Neuheuser, S. D. Peyerimhoff, and S. Shaik. *J. Phys. Chem. A*, 102:5923–5936, 1998.
- [16] J. A. Pople et al. GAUSSIAN 94, 1994. Pittsburgh.
- [17] R. Ahlrichs et al. TURBOMOLE. program package for ab initio electronic structure calculations. Universität Karlsruhe, 1997.
- [18] E. R. Davidson D. Feller. *Chem. Rev.*, 86:681–696, 1986.
- [19] Jack D. Graybeal. *Molecular Spectroscopy*. McGraw-Hill, Singapur, 1988.
- [20] Roger S. Grev and Henry F. Schäfer. 6-311G is not of valence triple-zeta quality. *J. Chem. Phys.*, 91(11):7305–7306, December 1989.
- [21] S. Grimme. Persönliche Mitteilung.
- [22] S. Grimme and M. Waletzke. A combination of Kohn-Sham Density Functional Theory and Multi-Reference Configuration Interaction Methods. *J. Chem. Phys.*, 1999. to be published.
- [23] M. Hanrath. PhD thesis, Universität Bonn, 1999.
- [24] W. J. Hehre, L. Random, P. v. R. Schleyer, and J. A. Pople. *Ab initio Molecular Orbital Theory*. Wiley, New York, 1986.
- [25] Gerhard Herzberg. *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, volume III of *Molecular Spectra and Molecular Structure*. D. Van Nostrand, Princeton, 1966.
- [26] B. A. Heß, C. M. Marian, and S. D. Peyerimhoff. *Ab initio* calculation of spin-orbit effects in molecules including electron correlation. In D. R. Yarkony, editor, *Modern Electronic Structure Theory, Part I*, volume 2 of *Advanced Series in Physical Chemistry*, pages 152–278. World Scientific Publishing, Singapur, 1995.
- [27] Bernd A. Heß, Christel M. Marian, Ulf Wahlgren, and Odd Gropen. A mean-field spin-orbit method applicable to correlated wavefunctions. *Chemical Physics Letters*, 251:365–371, March 1996.
- [28] S. Hutter. *Methodologische Aspekte der Behandlung der Spin-Bahn-Kopplung zweiatomiger Moleküle*. PhD thesis, Universität Bonn, 1994.
- [29] W. Kauzmann. *Quantum Chemistry*. Academic Press, New York, 1957.
- [30] S. R. Langhoff and C. W. Kern. Molecular fine structure. In H. Schaefer, editor, *Modern Theoretical Chemistry: Application of Electronic Structure Theory*, chapter 10, pages 381–437. Plenum Press, New York, 1977.

- [31] Christel M. Marian. Fine and hyperfine structure: Spin properties of molecules. In S. Wilson and G. H. F. Diercksen, editors, *Problem Solving in Computational Molecular Science: Molecules in Different Environments*, NATO ASI C500 Series. Kluwer, Dordrecht, 1997.
- [32] Christel M. Marian and Ulf Wahlgren. A new mean-field and ECP-based spin-orbit method. application to Pt and PtH. *Chemical Physics Letters*, 251:357–364, March 1996.
- [33] S. C. J. Meskers, T. Polonski, and H. P. J. M. Dekkers. Polarized absorption and phosphorescence spectra and magnetic circular dichroism of dithioimids: Assignment of the lower $^1n\pi^*$ and $^3n\pi^*$ states. *J. Phys. Chem.*, 99:1134–1142, 1995.
- [34] A. Messiah. *Quantenmechanik*, volume II. de Gruyter, Berlin, 1979.
- [35] W. J. Moore and D. O. Hummel. *Physikalische Chemie*. deGruyter, Berlin, 1986.
- [36] R. T. Morrison and R. N. Boyd. *Lehrbuch der Organischen Chemie*. VCH, Weinheim, 1986.
- [37] Miljenko Perić, Helmar Thümmel, Christel M. Marian, and Sigrid D. Peyerimhoff. *Ab initio* study of the vibronic and spin-orbit coupling in the $X^2\Pi_u$ state of $C_2H_2^+$. *J. Chem. Phys.*, 102(18):7142–7149, May 1995.
- [38] F. Rakowitz. *Entwicklung, Implementierung und Anwendung effizienter Methoden in der relativistischen Elektronenstrukturtheorie*. PhD thesis, Universität Bonn, 1999.
- [39] W. G. Richards, H. P. Trivedi, and D. L. Cooper. *Spin-orbit couplin in molecules*. The international series of monographs on chemistry. Clarendon Press, Oxford, 1981.
- [40] Björn O. Roos. The Complete Active Space Self-consistent Field Method and its Applications in Electronic Structure Calculations. In K. P. Lawley, editor, *Ab initio Methods in Quantum Chemistry*, volume II, pages 399–445. John Wiley & Sons, 1987.
- [41] C. C. J. Roothaan. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.*, 23:69, 1951.
- [42] R. Samzow. *Die Zweielektronenterme des no-pair-Hamiltonoperators*. PhD thesis, Universität Bonn, 1991.
- [43] R. Samzow, B. A. Heß, and G. Jansen. *J. Chem. Phys.*, 96:1227, 1992.
- [44] A. Schäfer, H. Horn, and R. Ahlrichs. *J. Chem. Phys.*, 97:2571, 1992.
- [45] A. Schäfer, C. Huber, and R. Ahlrichs. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.*, 100:5829, 1994.

- [46] B. Schimmelpfennig. Atomic spin-orbit Mean-Field Integral program AMFI, 1996. Universität Stockholm.
- [47] Ron Shepard. The Multiconfiguration Self-consistent Field Method. In K. P. Lawley, editor, *Ab initio Methods in Quantum Chemistry*, volume II, pages 63–200. John Wiley & Sons, 1987.
- [48] Wayne E. Sinclair, David Pluger, Harold Linnarz, and John P. Maier. Rotationally resolved $\tilde{A}^2\Pi_g \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_u$ electronic spectrum of triacetylene cation by frequency modulation absorption spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 110(1):296–303, January 1999.
- [49] J. C. Slater. *Quantum theory of atomic structure*. McGraw-Hill, New-York, 1960.
- [50] A. Szabo and N. I. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. McGraw-Hill, 1989.
- [51] O. Treutler and R. Ahlrichs. *J. Chem. Phys.*, 102:346, 1995.
- [52] F. B. v. Duijnefeldt. *IBM Res. Rep.*, RJ 945, 1971.
- [53] E. P. Wigner. *Group Theory and Its Application to Quantum Mechanics of Atomic Spectra*. Academic Press, New York, 1959.

Danksagung

Diese Arbeit entstand am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn unter der Leitung von Frau Priv.-Doz. Dr. Christel M. Marian. Sie hat immer für mich Zeit gefunden und mir den richtigen Weg gewiesen, wofür ich mich bei ihr hiermit bedanken möchte.

Jens Mekelburger hat nie großes Aufhebens darum gemacht, daß es mir als „Druckerbeauftragtem“ nicht gelungen ist, ihn wirklich zu entlasten. Dafür und natürlich für seine Arbeit, die unentbehrlich ist, meinen herzlichen Dank!

Dr. Frank Rakowitz hat das Korrekturlesen dieser Arbeit auf sich genommen. Er hat mir auch beim Umgang mit den BNSOC-Programmen zur Seite gestanden und mir in mancher Diskussion geholfen, Verständnisprobleme zu überwinden.

Von Martin Kleinschmidts Erfahrung mit den Programmen und seinen Kenntnissen in UNIX, \LaTeX u. a. habe ich sehr profitiert. Herzlichen Dank!

Das gilt auch für Markus Gastreich, der mir in der Anfangsphase sehr geholfen hat und der immer weiß, wie Computer helfen können, die Probleme, die wir ohne sie nicht hätten, auch zu lösen.

Priv.-Doz. Dr. Stefan Grimme, Manuel Piacenca und Mirko Waletzke haben mich mit Rat und Tat im Umgang mit ihren Programmen unterstützt.

Sang-Kyu Lee hat mir geholfen, chemische Formeln in Postscriptformat auf die Beine zu stellen. Christoph Scholten hat an den Korrekturen Anteil gehabt. Für dieses und mehr: Danke!

An dieser Stelle möchte ich mich auch bei meinen Eltern bedanken. Sie haben mir ein sorgenfreies Studium ermöglicht. Dank ihrer Unterstützung konnte ich meinen Interessen nachgehen, ohne durch äußere Umstände eingeschränkt zu sein.

Für finanzielle Unterstützung bedanke ich mich beim Sonderforschungsbereich 334 „Wechselwirkungen in Molekülen“.