Theoretische Untersuchung von Spin-Bahn-Effekten in der Spektroskopie und Dynamik angeregter Zustände von Kohlenstoffdisulfid CS₂ und Iodcyan ICN

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Marcus Schweizer

aus Stuttgart

Hauptberichter: Mitberichter: Prof. Dr. H.-J. Werner Prof. Dr. H. Stoll

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Oktober 2002 Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart

2002

Ich möchte mich bei allen bedanken, die diese Arbeit unterstützten und mir mit Rat und Tat zur Seite standen.

Inhaltsverzeichnis

Englische Zusammenfassung							
1.	Qua	antenmechanische Verfahren					
	1.1.	Pseud	opotentiale	27			
		1.1.1.	Grundlagen und Motivation	28			
		1.1.2.	Aufteilung in Rumpf- und Valenzbereich	29			
		1.1.3.	Form des Valenz-Hamiltonoperators	29			
		1.1.4.	Form des Pseudopotentials	30			
		1.1.5.	Justierung energiekonsistenter Pseudopotentiale	32			
		1.1.6.	Rumpfpolarisationspotential	32			
		1.1.7.	Vergleich der verschiedenen Iod-Pseudopotentiale	33			
	1.2.	Basiss	atzoptimierung	35			
		1.2.1.	Prinzipielle Überlegungen	35			
		1.2.2.	ANO Basissätze	36			
		1.2.3.	Korrelationskonsistente Basissätze	36			
	1.3.	Das M	ICSCF-Verfahren	37			
	1.4.	Das M	IRCI-Verfahren	41			
		1.4.1.	Aufbau der Wellenfunktion und Definition des Konfigurati- onsraumes	41			
		1.4.2.	Das kontrahierte MRCI-Verfahren	42			
		1.4.3.	Das selektierende MRCI-Verfahren	46			
		1.4.4.	Weitere Multireferenz-Korrelationsmethoden	47			
	1.5.	Größe	nkonsistenz und Größenextensivität	47			

2.	Rela	tivistis	che Quantenmechanik	51		
	2.1.	Relati	vistische Quantenchemie	51		
		2.1.1.	Grundlagen	51		
		2.1.2.	Vierkomponentige Methoden	56		
		2.1.3.	Zweikomponentige Methoden	59		
		2.1.4.	Relativistische Effekte	64		
	2.2. Spin-Bahn-Wechselwirkung					
		2.2.1.	Einführung	66		
		2.2.2.	Spin-Bahn-CI und die State-Interacting-Methode	66		
		2.2.3.	Effektive Berechnung der Spin-Bahn-Matrixelemente in der <i>state-interacting</i> Methode	68		
		2.2.4.	Diagonalelemente der Spin-Bahn-Matrix	70		
		2.2.5.	Spin-Bahn-Kopplung von Zuständen verschiedener Spinmul- tiplizität	71		
	2.3.	Symm	etrieangepaßte Basisfunktionen	71		
	2.4.	Wigne	er-Eckart-Theorem und Auswahlregeln	77		
		2.4.1.	Einführung	77		
		2.4.2.	Grundlagen der Tensor-Algebra	78		
		2.4.3.	Wigner-Eckart-Theorem	79		
		2.4.4.	Auswahlregeln	80		
		2.4.5.	Anwendung des Wigner-Eckart-Theorems	82		
3.	Erze	eugung	analytischer Flächen	83		
	3.1.	Effizie	nte Datenbearbeitung	83		
	3.2.	Analy	tische Anpassung von diskreten Flächen	84		
		3.2.1.	Einführung	84		
		3.2.2.	Flächenanpassung mit angepaßten Funktionen	85		
		3.2.3.	Flächenanpassung unter Verwendung von Splines	85		
		3.2.4.	Flächenanpassung durch Polynomentwicklung	86		
	3.3.	Spin-E	Bahn– und Übergangsdipolmomentflächen	93		
		3.3.1.	Molekülorientierung	94		
		3.3.2.	Phasenproblem – allgemein	95		

		3.3.3.	Phasenproblem und Symmetrie	96
4.	CS_2			101
	4.1.	Einfüh	urung	101
	4.2.	Spezifi	zierung der durchgeführten <i>ab initio</i> Rechnungen	103
		4.2.1.	Betrachtete Zustände	103
		4.2.2.	Verwendete Basissätze	104
		4.2.3.	Geometrien und Orientierung im kartesischen Koordinaten- system	106
		4.2.4.	CASSCF und MRCI(SD) Rechnungen $\ldots \ldots \ldots \ldots$	106
		4.2.5.	Referenzenergien	109
		4.2.6.	Spin-Bahn-Aufspaltung des Grundzustands des Schwefelatoms	s 109
		4.2.7.	Spin-Bahn–Rechnungen am CS_2 Molekül \hdots	110
		4.2.8.	Erste Ergebnisse	114
	4.3.	Analy	tische Flächenanpassung	120
	4.4.	Anhar	monische Kraftfeldanalyse der Energiehyperflächen	121
	4.5.	Quasil	ineare Zustände und Anregungsenergien	133
	4.6.	Variat	ionelle Bestimmung der Schwingungsniveaus	137
		4.6.1.	Vorgehensweise	137
		4.6.2.	Ergebnisse	143
5.	ICN			149
	5.1.	Einfüh	urung	149
	5.2.	Früher	e Arbeiten	150
	5.3.	Basiss	atzoptimierung für das Iodatom	151
		5.3.1.	Bestehende Basissätze und Motivation	151
		5.3.2.	Vorgehensweise	151
		5.3.3.	Spin-Bahn-Aufspaltung des Iodatoms	152
	5.4.	Spezifi	zierung der <i>ab initio</i> Rechnungen	154
		5.4.1.	Betrachtete Zustände	154
		5.4.2.	Pseudopotentiale und Basissätze	155

Inhaltsverzeichnis

		5.4.3.	Geometrien und Orientierung im kartesischen Koordinaten- system	155
		5.4.4.	CASSCF und MRCI(SD) Rechnungen	158
		5.4.5.	Referenzenergien	160
		5.4.6.	Spin-Bahn-Aufspaltung	160
	5.5.	Vorun	tersuchungen und spektroskopische Eigenschaften	161
		5.5.1.	Vergleich der aktiven Räume auf CASSCF Niveau	161
		5.5.2.	Anregungs- und Dissoziationsenergien	165
		5.5.3.	Dipol- und Übergangsdipolmomente	169
		5.5.4.	Geometrieoptimierung und harmonische Streckfrequenzen des ICN Grundzustands	172
		5.5.5.	Schlußfolgerungen	173
	5.6.	Analy	tische Flächenanpassungen	175
		5.6.1.	Modifizierung der diskret vorliegenden Flächen	175
		5.6.2.	Analytische Flächenanpassung	179
6.	Aus	blick		197
6. A.	Ausl Sym	blick Imetrie	angepaßte Spinfunktionen	197 199
6. А. В.	Ausi Sym Verv	blick Imetrie wendet	angepaßte Spinfunktionen e Programme und Perlskripte	197 199 203
6. А. В.	Ausi Sym Verv B.1.	blick Imetrie wendet Surgi	angepaßte Spinfunktionen e Programme und Perlskripte	 197 199 203 203
б. А. В.	Ausi Sym Verv B.1. B.2.	blick metrie wendet Surgi Daten	angepaßte Spinfunktionen e Programme und Perlskripte ENextraktion aus MOLPRO-Ausgabedateien: GETMATEL	 197 199 203 203 203
6. А. В.	Ausl Sym Verv B.1. B.2. B.3.	blick metrie wendet Surgi Daten Swiss	angepaßte Spinfunktionen e Programme und Perlskripte EN extraktion aus MOLPRO-Ausgabedateien: GETMATEL FIT	 197 199 203 203 203 204
6. А. В.	Ausi Sym Verv B.1. B.2. B.3.	blick metrie wendet Surgi Daten Swiss B.3.1.	angepaßte Spinfunktionen e Programme und Perlskripte EN	 197 199 203 203 204 204
6. А. В.	Aus Sym Verv B.1. B.2. B.3.	blick metrie wendet Surgi Daten Swiss B.3.1. B.3.2.	angepaßte Spinfunktionen e Programme und Perlskripte EN extraktion aus MOLPRO-Ausgabedateien: GETMATEL FIT Allgemeine Programmbeschreibung Steuerdatei	 197 199 203 203 203 204 204 205
б. А. В.	Aus Sym Verv B.1. B.2. B.3.	blick metrie wendet Surgi Daten Swiss B.3.1. B.3.2. Legend	angepaßte Spinfunktionen e Programme und Perlskripte EN	 197 199 203 203 204 204 204 205 209
б. А. В.	Ausi Sym Verv B.1. B.2. B.3. B.3.	blick metrie wendet Surgi Daten Swiss B.3.1. B.3.2. Legend Surfi	angepaßte Spinfunktionen e Programme und Perlskripte EN	 197 199 203 203 203 204 204 204 205 209 210
б. А. В.	Ausi Sym Verv B.1. B.2. B.3. B.3. B.4. B.5. B.6.	blick metrie wendet Surgi Daten Swiss B.3.1. B.3.2. Legend Surfi Perskr	angepaßte Spinfunktionen e Programme und Perlskripte EN	 197 199 203 203 203 204 204 204 205 209 210 212
б. А. В.	Ausi Sym Verv B.1. B.2. B.3. B.4. B.5. B.6. B.7.	blick metrie wendet Surgi Daten Swiss B.3.1. B.3.2. Legend SurFi Perskr Perlsk	angepaßte Spinfunktionen e Programme und Perlskripte EN EN extraktion aus MOLPRO-Ausgabedateien: GETMATEL FIT Allgemeine Programmbeschreibung Steuerdatei Interpolation T ipt SUR2GNU ript ORBSORT	 197 199 203 203 203 204 204 204 205 209 210 212 212

D. Optimierung des Basisfunktionen für das lodatom	219
E. CS ₂ Kerndynamik – technische Vorgehensweise	223
F. Absorptionsspektrum des CS ₂ Moleküls	227
Lebenslauf	246

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

Elementarreaktionen kleiner, insbesondere auch dreiatomiger Moleküle lassen sich experimentell sehr detailliert untersuchen. Zur Interpretation, Ergänzung oder Vorhersage dieser experimentellen Befunde sind genaue quantenchemische Rechnungen erforderlich.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden die dreiatomigen Moleküle Kohlenstoffdisulfid CS₂ und Iodcyan ICN genauer untersucht, die beide seit langer Zeit Objekte der Grundlagenforschung sind. CS₂ besitzt ein stark gestörtes Absorptions- bzw. Emissionsspektrum, welche bislang nicht zufriedenstellend theoretisch gedeutet werden konnten. Bei ICN ist der Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung auf das Absorptionsbzw. das Resonanz-Raman-Spektrum und die Produktverteilung der Photodissoziation in $I({}^{2}P_{1/2})$ bzw. $I({}^{2}P_{3/2})$ und $CN({}^{2}\Sigma^{+})$ (Rotationsverteilung) von Interesse.

Die Energiehyperflächen und (Übergangs-) Dipolmomentflächen der elektronischen Zustände wurden im relevanten Energiebereich mit großen Basissätzen auf Multi-Referenz-CI-Niveau unter Berücksichtigung aller Einfach- und Doppelanregungen sowie (für die Energieflächen) der Davidson Korrektur MRCI(SD)+Q punktweise berechnet. Für das CS₂ Molekül wurden neben dem $X^1\Sigma_g^+$ Grundzustand noch sieben angeregte Zustände berechnet, die alle bindend sind. Dabei handelt es sich um einen ${}^{1}B_2$ und jeweils zwei ${}^{3}B_2$, ${}^{4}A_2$ und ${}^{3}A_2$ Zustände, die im linearen Fall in einen ${}^{3}\Sigma_g^+$, einen ${}^{1}\Sigma_u^-$, einen ${}^{3}\Sigma_u^-$, einen ${}^{1}\Delta$ und einen ${}^{3}\Delta$ Zustand übergehen. Für das ICN Molekül wurden neben dem ${}^{1}\Sigma^+$ Grundzustand noch fünf weitere, im wesentlichen repulsive Zustände betrachtet, dabei handelt es sich um einen ${}^{3}L'$ und ${}^{3}H''$ zustände, die bei linearen Geometrien in einen ${}^{3}\Sigma^+$, einen ${}^{1}\Pi$ und einen ${}^{3}\Pi$ Zustand übergehen.

Spin-Bahn-Effekte wurden erfaßt, indem in der Basis der relevanten Zustände Spin-Bahn-Matrixelemente auf MRCI(S) (für CS_2) bzw. CASSCF (für ICN) Niveau berechnet wurden. Für das Iodatom, für welches ein energiekonsistentes *large-core* Pseudopotential mit zugehörigem Spin-Bahn-Potential verwendet wurde, wurden verschiedene Basissätze optimiert. Für das ICN Molekül wurden zahlreiche Konvergenzuntersuchungen hinsichtlich der Größe des aktiven Raumes sowie des Basissatzes durchgeführt. Energie-, Spin-Bahn- sowie (Übergangs-) Dipolmomentflächen wurden analytisch angepaßt, wobei für CS₂ eine dreidimensionale Polynomentwicklung und für ICN eine kubische Akima-Splineinterpolation als Ansatz verwendet wurden. Für CS₂ wurde dafür ein eigenes Programm, SWISSFIT, sowie das bereits vorhandene Programm SURFIT verwendet, die einander ideal ergänzten. Für SUR- FIT wurde außerdem eine graphische Schnittstelle zu dem Visualisierungsprogramm GNUPLOT entwickelt.

Spektroskopische Daten des CS_2 Moleküls wurden zunächst störungstheoretisch d.h. mit einer anharmonischen Kraftfeldanalyse mit SURFIT ermittelt. Auch ein Vergleich verschiedener Korrekturen zur Größenkonsistenz der MRCI(SD) Methode wurden in diesem Zusammenhang durchgeführt. In einem zweiten Schritt wurde die Kernschrödingergleichung variationell gelöst, die Übergangsdipolmoment- sowie die Spin-Bahn-Matrix in der Basis der sich ergebenden Schwingungsfunktionen aufgestellt und letztere diagonalisiert, woraus die um Spin-Bahn-Effekte korrigierten Schwingungsniveaus und Eigenfunktionen der verschiedenen elektronischen Zustände resultierten. Eine analoge Transformation der Ubergangsdipolmomentmatrix ergab die zugehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten und damit die theoretische Voraussage des Spektrums. Das Absorptionsspektrum des CS_2 Moleküls im sogenannten V Bereich wurde berechnet. In diesen variationellen Rechnungen wurden der ${}^{1}B_{2}$ Zustand, der als einziger Zustand in \mathcal{C}_{2v} Symmetrie ein nichtverschwindendes Übergangsdipolmoment mit dem Grundzustand besitzt, berücksichtigt, sowie die beiden \mathcal{A}_2 Zustände, die als einzige in \mathcal{C}_{2v} Symmetrie nichtverschwindende Spin-Bahn-Matrixelemente mit dem ${}^{1}B_{2}$ Zustand aufweisen.

Die bereitgestellten Hyperflächen im ICN Projekt wurden in Dynamikrechnungen verwendet, die ebenfalls am Institut für Theoretische Chemie in Stuttgart durchgeführt wurden. Dabei wurde die Methode der zeitabhängigen Wellenpaketpropagation angewandt.

Im Verlauf dieser Arbeit traten zwei Fragestellungen zur Symmetrie auf, die gruppentheoretisch gelöst werden konnten: Zum einen ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung symmetriebrechend, d.h. die Eigenfunktionen der Spin-Bahn Matrix können nicht mehr nach räumlicher Symmetrie und Spinmultiplizität klassifiziert werden. Stattdessen müssen symmetrieangepaßte Spinfunktionen aufgestellt werden, die sich entsprechend einer irreduziblen Darstellung transformieren. Die Symmetrie des Zustands ergibt sich dann als direktes Produkt aus räumlicher und Spinsymmetrie. Die notwendige Theorie wurde zusammengefaßt und für Singulett- und Triplettfunktionen in das Programmpaket MOLPRO implementiert. Zum anderen konnte gruppentheoretisch gezeigt werden, daß ein Vorzeichenwechsel auftritt, wenn ein Spin-Bahn- oder Übergangsdipolmoment-Matrixelement in einer höheren Symmetrie null, in tieferer Symmetrie aber ungleich null ist.

Englische Zusammenfassung (Summary)

Introduction

Nowadays, highly sophisticated experimental methods allow for a detailled investigation of the dynamics of small molecular systems resulting in a wealth of experimental data, which, however, cannot always satisfactorily be interpreted with common models. This holds true in particular in the presence of strong perturbations. Among the most prominent of these effects are the so-called relativistic effects. Highly correlated ab initio calculations can provide valuable assistance in the interpretation, prediction or completion of experimental results, especially, when relativistic effects are taken into account.

The main topic of the present work is the examination of relativistic effects and their influence on the dynamics and spectra of small molecular systems. Potential energy surfaces, dipole and transition dipole moment surfaces as well as spin-orbit (SO) surfaces of the CS₂ and ICN molecules have been calculated using large, vqztype basis sets in combination with multi-reference methods. The surfaces have been analytically fitted and characterized. In addition, the absorption spectrum of the CS₂ molecule has been calculated variationally.

Quantum mechanical methods

Pseudopotentials describe the effects of the core on the valence electrons in a computational efficient way and can also account for (scalar) relativistic effects. They rely on common chemical experience that only the valence area of atoms changes significantly during chemical reactions. They are mainly used for heavy atoms. Modern two-component pseudopotentials can be transformed into one-component potentials along with spin-orbit potentials. Energy consistent pseudopotentials are fitted to spectroscopic data. Core polarization potentials (CPPs) can be used to describe core-valence correlation and the static polarization of the core.

Most molecular dissociations, avoided crossings, and many excited states cannot be properly described by a single determinant. This so-called static electron correlation effect can be accounted for by the multi-configuration self consistent field (MCSCF) method. The wavefunction is represented by a linear combination of a relatively small number of configurations. Within this approach both the CI coefficients and the orbitals are optimized. Several states with a common set of orbitals can be optimized in a state-averaged MCSCF calculation. The selection of individual configurations is difficult and error prone. It can be avoided by using the CASSCF approach, where all possible configurations (FCI) within a limited orbital space are created which is called the active space. The maximal size of the active space is however quite limited. The RASSCF approach relieves this problem somewhat. Here, the active space is further devided into three subspaces, RAS1 – RAS3 and the number of electrons in the RAS1 and RAS3 subspaces is restricted.

The MCSCF method gives only a qualitatively correct description of the wavefunction. The missing dynamic electron correlation can be taken into account using e.g. the MRCI(SD) (multi reference configuration interaction) method. The MRCI(SD) wavefunction is a linear combination of configurations or Slater determinants containing single and double excitations with respect to a reference wavefunction which, in general, is close to the MCSCF wavefunction used to optimize the orbitals. The number of configurations in the reference wavefunction is substantially restricted if single and double excitations are created from each of the individual reference configurations. A remedy to this problem is the use of the so-called internal contraction scheme [1]. Here, the (doubly external) excitation operator is not applied to each reference configuration rather than to the entire reference wavefunction. The loss in accuracy involved is negligible. At the MRCI(SD) level an energy shift might be necessary to make degenerate states really degenerate. Transition quantities involving this state must be shifted correspondingly, too. Reference and MRCI(SD) wavefunctions should overlap significantly (at least ca. 0.90). The MRCI(SD) method is not size consistent. Several approaches exist to approximately correct for size consistency. Throughout this work the (renormalized) Davidson correction has been used if not otherwise stated.

Relativistic Quantum Chemistry

The importance of relativistic corrections to the Schrödinger equation increases with rising nuclear charge. The four-component Dirac equation gives a valid (Lorentz invariant) relativistic description of one-electron systems. Relativistic effects of the electron-electron interaction can be accounted for approximately (Coulomb-Breit, Coulomb-Gaunt operator), but often only the Coulomb operator is used. Dirac-Fock and four-component correlation methods exist (using e.g. GRASP, MOLFDIR) but are very expensive. The no-pair approximation is normally applied to avoid the continuum dissolution problem (Brown-Ravenhall disease). The computational effort of four-component calculations can be reduced by resorting to a two-component formalism. The elimination of the small component leads to the Breit-Pauli operator with non-relativistic, scalar-relativistic (mass-velocity and Darwin) and the spin-orbit term. The Breit-Pauli operator cannot be used in variational calculations. However, it can be savely used in perturbational methods if the elements are not too

heavy. Its spin-orbit part has been used in the CS_2 project. In general, relativistic effects can be calculated with higher accuracy than correlation effects. Correlation and relativistic effects can be treated separately only to a first approximation.

Spin-orbit coupling is especially important in highly symmetric molecules. Its classic explanation is the interaction of the magnetic moment of the electron spin with the angular magnetic moment of the moving electron. The spin-orbit operator can be well approximated by an effective one-electron operator. Usually, the orbitals are optimized in the absence of the spin-orbit operator. Spin-orbit effects are normally taken into account using either the spin-orbit CI method where the CI coefficients are optimized in the presence of the spin-orbit operator or the state-interacting method (near degenerate perturbation theory) (used in the present work) where the spin-orbit matrix is constructed in the basis of several important zeroth-order wavefunctions. The significantly more expensive spin-orbit CI method allows to account for orbital relaxation. The calculation of spin-orbit matrix elements can be based on wavefunctions at lower computational levels. If the spin-orbit matrix in the state-interacting method is constructed from real wavefunctions, the x-and z-contributions to the spin-orbit matrix elements are imaginary whereas the y-contribution is real. The selection rules are $\Delta M_S = \pm 1$ for x- and y-contributions and $\Delta M_S = 0$ for the z-contribution. The diagonal of the SO matrix contains the zeroth-order energies which might be calculated by a theory at higher-level. Diagonalization of the SO matrix gives the SO corrected energies. The most important two-electron contributions to a spin-orbit matrix element stem from strongly occupied valence orbitals. An efficient implementation [2] takes advantage of this fact by extending the formalism of the core fock operator over the valence orbitals using the correct occupation numbers.

Due to symmetry breaking relativistic states can no longer be classified according to their spacial symmetry and their spin multiplicity. New symmetry labels comprising the symmetry of the electron spin are needed instead. The total symmetry of the wavefunction is the direct product of the spacial and the (symmetry adapted) spin symmetry. The symmetry of the spin part can be determined using the double point group and the relation which can be established between the three-dimensional rotation matrix **R** in real space SO(3) and the two-dimensional matrix **u** in SU(2) space ¹. The SO matrix can be made block-diagonal if symmetry-adapted wavefunctions are used. Construction and diagonalization of the SO matrix has been implemented in MOLPRO. Using the Wigner-Eckert theorem (eq. 2.63) only a minimum of spinorbit matrix elements must be explicitly calculated. Dynamic calculations can also be carried out using the non-corrected energy surfaces along with individually fitted SO surfaces. The advantage of this approach (applied in the present work) is the fact that less avoided crossings are encountered, because symmetry can be exploited to a higher degree.

¹Spin functions are invariant with respect to inversion.

Analytical fitting

Two-dimensional Akima spline functions [3–5] have been used in the ICN project. Polynomial expansions in internal displacement coordinates have been used in the CS_2 project. This approach is advantageous, if only local parts of the surfaces are needed (in three dimensions). The Carter-Handy coordinate [6] has been used for energy surfaces with a significantly bent equilibrium structure. Different kinds of stretching coordinates have been implemented in the program SWISSFIT, which has been developped in the present work (cf. tab. 3.1 - 3.3). The programs SWISSFIT and SURFIT have been used for analytical fitting. An efficient visualization tool (SUR2GNU) has been written for SURFIT. A surface should be judged according to its root-mean-square deviation, its maximal error, the convergence of the coefficients of the analytical fit, and its shape.

Analytical fitting of spin-orbit matrix elements and transition dipole moments involves two problems: The orientation of the molecule in the Cartesian coordinate system and the phase problem. The orientations chosen are shown in fig. 3.1. The phase problem can be efficiently solved by (i) chosing a reference geometry defining the absolute phase, (ii) an *independent* sign correction for each matrix element and (iii) rebuilding the corresponding matrices and diagonalizing them for each geometry. If the phase correction has been done correctly the eigenvalues must be the same as before. Using group theoretical arguments it has been shown in the present work, that spin-orbit and transition dipole moments being non-zero in a lower (C_s) but zero in a higher (C_{2v}) symmetry, *always* change their signs when crossing the higher symmetry.

\mathbf{CS}_2

The structure and dynamics of the CS_2 molecule has long been studied both experimentally [7-25] and theoretically [14, 26-28]. The absorption and emission spectra in the near UV range $(24\,000 - 32\,000 \text{ cm}^{-1})$ have been of particular interest. A high density of electronic and hence of vibrational states can be found in that region. Historically, this range is further subdivided into a R system (low energies), the systems S, T, U and finally the V system (high energies). The excitations into the V system $(29\,600 - 32\,800 \text{ cm}^{-1})$ are much stronger than the others and can be attributed to a ${}^{1}B_{2}$ $({}^{1}\Delta_{u}) \leftarrow {}^{1}A_{1}$ $(X {}^{1}\Sigma_{q}^{+})$ transition. Only transitions from the (bent) ground state into a ${}^{1}B_{2}$ state are allowed in the near UV range. However, due to intensity borrowing other states can gain intensity and hence appear in the spectra. This involves a highly perturbed vibrational (and rotational) structure, especially in the V range. Spin-orbit and Coriolis coupling have been discussed as interaction mechanisms where high-lying vibrational levels of the electronic ground state might be involved, too [18, 22, 24]. Moreover, the Renner-Teller effect causes a global perturbation of the vibrational levels of states which correlate with an electronically degenerate state when becoming linear. In the near UV range this is the case for a $^{1}\Delta$ and a $^{3}\Delta$ state. The $^{1}B_{2}$ state is one component of this $^{1}\Delta$ state, the other

component being a A_2 state. For a long time it has been believed [11, 22, 24] that the B_2 state is the upper and the A_2 state the lower component but recent ab initio calculations [28] have shown that the opposite is true [25].

The most important ab initio work so far [28] used the CIS-MP2 method [29] and a $6-311+G^*$ basis set. Equilibrium geometries, harmonic frequencies, adiabatic excitation energies and barrier heights have been determined for the same eight states that are considered in the present work (see below). Some of these states have also been examined at the RHF, GVB or MCSCF level [27] using a $6-31G^*$ basis set and at the MRCI(SD) level [14] using a MIDI4^{*} basis set. So far, neither full three-dimensional surfaces have been determined (and hence only harmonic frequencies) nor have spin-orbit effects been taken into account.

In the present work the eight lowest electronic states of the CS_2 molecule shown in the following table have been examined. The symmetry in different relevant point groups is given along with the usual spectroscopic notation:

$\mathcal{D}_{\infty h}$	${}^{\scriptscriptstyle 1}\Sigma_g^+$	${}^{3}\Sigma_{u}^{+}$	³ /	Δ_u	${}^{3}\Sigma_{u}^{-}$	1	Δ_u	${}^{\scriptscriptstyle 1}\Sigma_u^-$
\mathcal{C}_{2v}	${}^{1}\!A_{1}$	$1 {}^{\scriptscriptstyle 3}\!B_2$	$1 {}^{3}\!A_{2}$	$2 {}^{\scriptscriptstyle 3}\!B_2$	$2 {}^{3}\!A_{2}$	$2 {}^{1}\!A_{2}$	${}^{1}\!B_{2}$	$1 {}^{1}\!A_{2}$
\mathcal{C}_s	$1 {}^{1}\!A'$	$1 \frac{3}{A'}$	1 ¾″	$2 {}^{\scriptscriptstyle 3}\!\!A'$	2 A''	2 A''	$2 {}^{1}\!A'$	1 M''
Spectr. not.:	$X {}^{1}\Sigma_{q}^{+}$	$a^{3}B_{2}$	$\mathrm{b}^{3}\!A_{2}$	$c {}^{3}B_{2}$	$\mathrm{d}{}^{3}\!\!A_{2}$	$C A_2$	$B B_2$	$A A_2$

All excited states arise from a single excitation $\pi_u \leftarrow \pi_g$ i.e. from the electron configuration $(\pi_g)^3(\pi_u)^1$. An eighth state $({}^{1}\Sigma_u^+, 2 {}^{1}B_2)$ can be derived from this electron configuration, too, but is energetically well separated. Figure 4.1 shows the energetical order and splitting of the triplet states when spin-orbit coupling is considered. The figure also shows calculated energies at the experimental equilibrium geometry of the ground state $(r = 2.9408 \text{ a.u.}, \vartheta = 180^{\circ})$.

Most calculations have been performed in C_s symmetry using the *cc-vqz* basis set of Dunning [30, 31] without the *g* functions and in a segmented contracted form. The *g* functions could not be used due to both limitations in computational resources and restrictions in the spin-orbit integral program². A study of different size consistent corrections to the MRCI(SD) results have been performed in C_{2v} symmetry. Here, the *g* functions have been included, too.

The orbitals have been optimized using state-averaged CASSCF calculations with equal weight for all 8 states. The orbitals 12a'-18a' and 3a''-5a'' formed the active space while the orbitals 17a' und 18a' have been excluded from the active space of the reference MRCI(SD) wavefunction. Excitations have been allowed from all valence orbitals. In C_{2v} calculations the orbitals $7a_1 - 10a_1$, $2b_1 - 3b_1$, $6b_2 - 8b_2$ und $2a_2$ were active in the CASSCF calculations and the $10a_1$ und $8b_2$ orbitals have been excluded from the active space of the reference MRCI(SD) wavefunction. Energies and transition dipole moments have been calculated at the MRCI(SD) level using the Davidson correction (MRCI(SD)+Q) to get approximately size consistent

²An additional d function for sulphur ($\zeta_d = 5.407$) has been used in all CS₂ calculations.

energies. Table 4.1 shows the number of configurations involved in the CASSCF and MRCI(SD) calculations. At $r_{CS} = 3.10$ a.u. an one-dimensional cut have been calculated at the MRCI(SD) level. Figure 4.2 shows the angle dependence of the two leading CI configurations of the states $1^{3}B_{2}$ and $2^{3}B_{2}$, $1^{4}A_{2}$ and $2^{4}A_{2}$, $1^{3}A_{2}$ and $2^{3}A_{2}$, respectively. Table 4.2 shows the occupation numbers of the respective CI configurations. Table 4.3 shows absolute MRCI(SD) energies at $r_{CS_{1}} = 3.00$ a.u., $r_{CS_{2}} = 2.90$ a.u., $\vartheta = 160^{\circ}$.

Studies of the spin-orbit splitting of the ${}^{3}P$ ground state of the sulphur atom show, that a very good agreement with experimental results is obtained, if the spin-orbit matrix elements are calculated using MRCI(S) wavefunctions and correlating the 2p orbitals of the sulphur atom (cf. tab. 4.4). This method has been used for the calculation of the spin-orbit matrix-elements of CS_2 . The structure of the SO matrix of the CS₂ molecule indicating symmetry relations in C_s symmetry is shown in table 4.5. The composition of the spin-orbit corrected states in the basis of the zerothorder states at $r_{CS} = 3.10$ a.u. is shown for different angles in figure 4.3. Sudden changes in the composition are due to avoided crossings of the spin-orbit corrected states as can be seen from figure 4.5. One-dimensional cuts at $r_{CS} = 3.00$ a.u. are shown in figures 4.4 and 4.5, respectively, the latter demonstrating the effect of spin-orbit coupling. The most notable effect, an avoided crossing between the $2A_2$ (4 A'') and $3 A_2$ (6 A'') states, is shown in detail in figure 4.6. Figure 4.7 shows that the states considered are energetically well separated in the energetical range of the V system. Figure 4.8 shows an onedimensional cut for linear geometries and $r_1 = r_2.$

The energies of the $2\,{}^{3}B_{2}$ and the $2\,{}^{4}A_{2}$ states have been shifted to coincide with the $1\,{}^{3}A_{2}$ and ${}^{1}B_{2}$ states, respectively, at linear geometries (${}^{1}\Delta$, ${}^{3}\Delta$ states). Spinorbit and transition dipole moments involved have also been shifted. A polynomial expansion in internal displacement coordinates has been used for the analytical fitting. The Carter-Handy coordinate has been used for energy surfaces with a pronounced bent equilibrium structure. In an iterative procedure the reference geometry of each energy surface has been made equal to its equilibrium structure. This is a prerequisite for the use of the anharmonic force field analysis of the program SURFIT. For spin-orbit and transition dipole moment surfaces it turned out to be more advantageous to use the coordinate origin ($r_{1}, r_{2}, \vartheta = 0, 0, 0$) as reference geometry. For variational calculations using RVIB the energy surfaces must rise for small angles. Otherwise, artifical vibrational levels would occur. Surfaces are shown in fig. 4.9 – 4.16, results of the anharmonic force field analysis in tables 4.6 and 4.7.

Table 4.8 compares the calculated spectroscopical quantities with those of Zhang *et al* [28] and with experimental values. In comparison to [28] the bond lengths are about 0.01 - 0.03 a.u. shorter and angles differ at most by 3 degrees. Harmonic frequencies differ quite significantly of about 10 % or even more in some cases. This can be explained by the different correlation methods used and the fact, that analytical second derivatives are explicitly calculated in [28] at the equilibrium structure. Excitation energies T_e are about $6000 - 7000 \text{ cm}^{-1}$ higher than in the present work, the experimental values being much closer to the latter values. Barriers to linearity

are about 30 - 40 % higher in [28]. Harmonic frequencies and the barrier to linearity of the ${}^{1}B_{2}$ state are closer to experiment in [28] but this is due to the fact that [25] uses theoretical values of [28] for the analysis. Results for the 1 ${}^{3}A_{2}$ state of the present work are closer to experiment than those of [28].

Additional calculations have been performed in C_{2v} symmetry with the full *cc*vqz basis. Equilibrium structures, adiabatic excitation energies and barrier heights have been determined for the quasi-linear states and vertical excitation energies for all states. Different size consistency corrections have been investigated in this context. Results are shown in table 4.9. Size consistent corrections increase bond lengths by roughly 0.01 a.u. and decrease vertical excitation energies by several hundreds of wavenumbers. Barriers to linearity are also slightly decreased. Angles are essentially unaffected. In comparison to table 4.6 bond distances dimish about 0.003 a.u., angles at most by 0.6°. Vertical and adiabatic excitation energies are in most cases very similar.

Vibrational energy levels and wavefunctions have been determined variationally using the program RVIB for the ${}^{1}B_{2}$ and the two ${}^{3}\!A_{2}$ states. The ${}^{1}\!B_{2}$ state is the only state with a non-vanishing transition dipole moment (tdm) with the ground state in C_{2v} symmetry and the two ${}^{1}\!A_{2}$ state are the only states with non-vanishing spinorbit matrix elements with the ${}^{1}\!B_{2}$ state. Transition dipole moments (tdm) and spin-orbit matrix elements have been calculated in the basis of vibrational wavefunctions using the program RVIBTRAN. The diagonal of the SO matrix contains the calculated vibrational frequencies being shifted according to the corresponding excitation energy T_{o} . The spin-orbit and transition dipole moment surfaces involved are shown in figures 4.17 - 4.20. Diagonalization of the spin-orbit matrix gives the spin-orbit corrected vibrational energy levels and wavefunctions. The tdm matrices can be transformed using the matrix of eigenfunctions **U** of the SO matrix. Since the spin-orbit coupling with the ground state can be neglected and only the absorption spectra from the ground state could be calculated the tdm matrix reduces to a tdm vector **v** which is transformed according to $\mathbf{v}^{SO} = \mathbf{U}^{\dagger}\mathbf{v}^{tdm}$.

Table 4.10 compares the variationally calculated frequencies (without spin-orbit) with the results of the anharmonic force field analysis and with experimental values. Only small deviations between the vibrationally and perturbationally frequencies can be observed. The deviations between the calculated and the experimental values of the ${}^{1}B_{2}$ state [25] can be explained by the fact that theoretical values from ref. [28] have been used in the analysis of the experimental spectra. A comparison between the SO corrected and SO free fundamental frequencies of the ${}^{1}B_{2}$ state shown in table 4.11 reveals that the frequencies are significantly increased by spin-orbit interactions. Figure 4.22 compares calculated and experimental [32] absorption spectra in the V range. Figure 4.21 shows the density of the spin-orbit corrected vibrational states. The effect of Renner-Teller coupling could not be taken into account. Due to limitations of the programs available only the results below $31800 \,\mathrm{cm}^{-1}$ are reliable. A significant influence of spin-orbit interaction on the absorption spectrum can be observed including energy shifts, splittings and changes in intensity. The spin-orbit corrected spectrum is significantly closer to the experi-

mental one. The vibrational levels with an analysis of the spin-orbit corrected levels are given in appendix F.

ICN

New energy surfaces, dipole and transition dipole moment surfaces and spin-orbit surfaces are provided for the six lowest states of the ICN molecule:

$\mathcal{C}_{\infty v}$	${}^{1}\Sigma^{+}$	${}^{3}\Sigma^{+}$	$^{1}\Pi$	Π^{ϵ}
\mathcal{C}_s	A'	$^{3}A'$	A' + A''	$^{3}A' + ^{3}A''$

They are used elsewhere in time-dependent wavepaket propagation calculations to study the laser-induced dissociation of the ICN molecule in $I({}^{2}P_{1/2} / {}^{2}P_{3/2})$ and $CN(X^{2}\Sigma^{+})$ including the absorption spectrum, the resonance Raman spectrum and the partial cross sections of the dissociation fragments.

The only ab initio work so far [33] used rather small basis sets (C,N: vdz, I: vtz), and a relatively small active space $((\sigma', \pi, \sigma, n, \sigma^*, \pi^*)^{12})$ in the state-averaged MCSCF calculations. For $r_{IC} < 4.50$ a.u. a second ${}^{3}\Sigma^{+}$ (${}^{3}\!A'$) state has been included. A spin-orbit pseudopotential for iodine was used [34, 35]. Spin-orbit effects were taken into account using a spin-orbit CI which included all singlet and triplet configurations corresponding to $(\sigma'\pi)^{5-6}(\sigma n\sigma^*)^{5-7}(\pi^*)^{0-1}$ and single-excitations thereof. This means that electron correlation was not appropriately taken into account.

Characterization of the calculations of the present work:

- All final calculations have been performed in C_s symmetry (xy plain), onedimensional cuts partly in C_{2v} symmetry. The carbon atom is situated in the origin, the iodine atom on the positive y-axis and the nitrogen atom has a positive x-coordinate. The C – N distance has been kept constant to $r_{CN} =$ 2.1901 a.u. (experimental value) since the C – N distance in $CN(^{2}\Sigma^{+})$ is very similar (2.2144 a.u.). All calculations have been done in internal coordinates.
- cc-vqz type basis sets without g functions have been used in a segmented contracted form.
- The Dirac-Fock adjusted iodine pseudopotential ECP2 by Dolg has been used for the final calculations. A vqz type basis set for the iodine atom has been optimized for the iodine pseudopotentials ECP2 and ECP3 (app. C) at the CASSCF (s, p, even tempered) and RCCSD(T) levels, respectively. For ECP3, a vtz type basis set has been optimized, too. Table D.1 demonstrates the high quality of the optimized basis sets, table 5.1 shows calculated and experimental spin-orbit splitting of the iodine ground state using different basis sets.
- The orbitals have been optimized using state-averaged CASSCF calculations The orbitals 5 a' - 10 a' and the first three a'' orbitals have formed the active space in the CASSCF calculations. This corresponds to the orbitals $5 a_1 -$

 $7 a_1$, and the first three b_1 and the first three b_2 orbitals in C_{2v} symmetry. This choice of the active space is in accordance with the natural occupation numbers $(0.02 \le n \le 1.98)$.

- Correlation effects have been taken into account using the internally contracted MRCI(SD)+Q method with a RASSCF reference function, where in contrast to the active space of the CASSCF calculations the orbitals 10 a' and 3 a'' have been restricted to contain together at most two electrons. Table 5.2 shows the number of configurations for the different states in C_s symmetry. Dipole and transition dipole moments have been calculated at the internally contracted MRCI(SD) level.
- Spin-orbit effects have been included using a spin-orbit pseudopotential for the iodine atom (part of ECP2). Spin-orbit matrix elements between the scalar-relativistic wavefunctions have been calculated at the CASSCF level. The structure of the spin-orbit matrix and its symmetry relations is shown in table 5.4.

Figures 5.1 and 5.2 show an one-dimensional cut through the CASSCF energy surfaces at linear geometries with and without spin-orbit effects. Here, the states correlating with the reaction channels $\text{CN}(^2\Pi) + \text{I}(^2P_{1/2}) / \text{I}(^2P_{3/2})$ have been included, too. It can be seen, that the six lowest states (reaction channel $\text{CN}(^2\Sigma^+) + \text{I}(^2P_{1/2}) / \text{I}(^2P_{3/2})$) are energetically well separated from the others in the energetically range relevant for the dynamics.

Excitation and dissociation energies have been calculated using different active spaces and vtz / vqz type basis sets (tables 5.9 - 5.12). Variation of the basis sets and the active spaces has only a small effect of about $0.06 \,\mathrm{eV}$ or less. A somewhat larger effect can be observed when the basis set is increased from vtz to vqz which rises the dissociation energy of the ground state about $0.1 \,\mathrm{eV}$ and decreases the relative energies of the excited states between 0.1 and $0.15 \,\mathrm{eV}$. g functions rise the excitation and dissociation energies up to $0.04 \,\mathrm{eV}$. Electron correlation shows a significant influence diminishing excitation energies between 0.15 and $0.42 \,\mathrm{eV}$, increasing the dissociation energy of the ground state about $0.85 \,\mathrm{eV}$ and decreasing the relative energies of the excited states between $1.0 \,\mathrm{and} \, 1.3 \,\mathrm{eV}$. The Davidson correction contributes significantly (between $1/3 \,\mathrm{and} \, 1/2$) in all cases. The calculated values are in very good agreement with experimental results.

Table 5.13 shows calculated dipole and transition dipole moments (tdms) at the equilibrium structure of the ground state with a vqz type basis set. Correlation increases the dipole moment of all states by about 6% but decreases tdms significantly (1/3 for ${}^{1}\Sigma^{+} \rightarrow {}^{1}\Pi$). Table 5.14 compares the calculated tdms with those of reference [36]. Here, spin-orbit effects are included. The transitions into ${}^{3}\Pi_{1}$ and ${}^{1}\Pi_{1}$ calculated in this work are by a factor 2.3 and 3.6, respectively, larger than in [36] but about one order of magnitude smaller with respect to excitations into ${}^{3}\Pi_{o+}{}^{3}$.

 $^{{}^{3}}$ It is not clear whether the values in [36] are given in a.u. (assumed) or in Debye.

For the ground state, calculations at linear geometries using vtz and vqz basis sets, respectively, and pseudopotentials ECP2 and mainly ECP3 have been performed. Orbitals are mainly optimized state-specifically. Increasing the basis set decreases the r_{IC} distance by 0.023 a.u. and the r_{CN} distance by 0.007 a.u. Also, the stretching frequencies are somewhat $(5 - 10 \text{ cm}^{-1})$ decreased. Using state-averaged instead of state-specifically optimized orbitals increases the r_{IC} distance significantly by 0.064 a.u. and decreases the r_{CN} distance by 0.013 a.u. The stretching frequencies are decreased by $\Delta \nu_{IC} = 60 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta \nu_{CN} = 16 \text{ cm}^{-1}$. The results obtained with the ECP3 pseudopotential significantly differ from those obtained with ECP2: The r_{IC} distance decreases by 0.022 a.u., the ν_{IC} frequencies and have only a minor effect on equilibrium distances. The (harmonic) MRCI+Q frequencies and equilibrium distances are in good agreement with experiment when state-averaged orbitals are used (error canceling). Experimental results are shown in table 5.15, calculated values in table 5.16.

The number of data points has been increased using an one-dimensional spline interpolation. The two-dimensional adjustment ($\vartheta > 80^{\circ}$) has been done using Akima splines [5]. Between 0 and 80° an interpolation using Legendre polynoms has been used. Visualization (using GNUPLOT) of the surfaces is essential. Special Perlscripts (ICNFIT, AKIMADATA_1D) have been written to automate this. An onedimensional cut through the non-relativistic energy surfaces for linear geometries is shown in figure 5.3. The ${}^{3}\Sigma^{+}$ state is significantly steeper than the ${}^{1}\Pi$ and ${}^{3}\Pi$ states. The ${}^{3}\Pi$ state shows a minimum at $r_{IC} = 4.73$ a.u. (2676 cm⁻¹ depth). Figure 5.4 shows the splitting of the non-relativistic states if spin-orbit coupling is taken into account. The ${}^{3}\Pi_{o+}$ state has a minimum at $r_{IC} = 4.88$ a.u. (4360 cm⁻¹ depth) demonstrating a significant spin-orbit effect. The ${}^{1}\Pi_{1}$ and ${}^{3}\Pi_{o+}$ states cross, but avoid each other in C_{s} symmetry (two A' states). The angle dependence of the energy states (at $r_{IC} = 3.75$ a.u) is shown in figure 5.5. The two II states split as expected. The effect of spin-orbit interaction is shown in figure 5.6.

The pages following fig. 5.6 show both three-dimensional and contour-plots of the six energy surfaces, the dipole and transition dipole moment surfaces of the ground state and the surfaces of all 17 non-symmetry related spin-orbit matrix elements used in the dynamics. The $1 \frac{1}{4}' (X^{1}\Sigma^{+})$ ground state has its minimum at $r_{IC} = 3.737 \text{ a.u.}$, $\vartheta = 180^{\circ}$ with a potential depth of 3.704 eV. Bound state calculations reveal an I–C stretching frequency $\nu_{IC} = 513.09 \text{ cm}^{-1}$ and a bending frequency of $\nu_{b} = 320.16 \text{ cm}^{-1}$ in good agreement with experimental values (488.83 cm^{-1} and 304.14 cm^{-1}). The $2\frac{1}{4}'$ state (${}^{1}\Pi$ component when linear) has a shallow minimum (155 cm^{-1}) at $r_{IC} = 7.30 \text{ a.u.}$, $\vartheta = 130^{\circ}$. The $1\frac{3}{4}'$ state (${}^{3}\Pi$ component when linear) has a shallow minimum (150 cm^{-1}) at $r_{IC} = 4.73 \text{ a.u.}$, $\vartheta = 180^{\circ}$. The $\frac{3}{4}''$ state (${}^{3}\Pi$ component when linear) has a shallow minimum (150 cm^{-1}) at $r_{IC} = 4.73 \text{ a.u.}$, $\vartheta = 180^{\circ}$. The $\frac{3}{4}''$ state (${}^{3}\Pi$ component when linear) has a shallow minimum (150 cm^{-1}) at $r_{IC} = 4.73 \text{ a.u.}$, $\vartheta = 180^{\circ}$. The $\frac{3}{4}''$ state (${}^{3}\Pi$ component when linear) has a minimum (150 cm^{-1}) at $r_{IC} = 4.73 \text{ a.u.}$, $\vartheta = 180^{\circ}$. Three different types of spin-orbit surfaces can be distinguished.

Einführung

Der hohe Stand der heutigen Experimentiertechnik erlaubt es, die Dynamik kleiner Moleküle mit einer sehr großen Genauigkeit zu untersuchen. Damit verbunden sind eine Fülle von hochaufgelösten Meßdaten, deren Interpretation mit den gängigen Modellen allerdings nicht immer befriedigend ausfällt. Dies gilt insbesondere dann, wenn starke Störungen vorliegen, die auf diese Weise i.a. nur ungenügend erfaßt werden können. Hochkorrelierte *ab initio* Rechnungen können hier einen entscheidenden Beitrag zum besseren Verständnis liefern, wobei schon die Kenntnis über die (wahre) Form der Energiehyperflächen und ihre relative Lage zueinander eine große Hilfe für den Experimentator darstellen kann. Zum Beispiel wurde aufgrund von *ab initio* Rechnungen, die eine andere energetische Reihenfolge der Potentialflächen als bisher angenommen belegten, eine Neuinterpretation der Meßergebnisse für das CS_2 Molekül durchgeführt.

Das zentrale Thema dieser Arbeit ist die Auswirkung von relativistischen Effekten, die zu den wichtigsten der oben erwähnten Störungen gehören, auf die Dynamik kleiner Moleküle. Diese haben insbesondere dann einen deutlichen Einfluß, wenn das Molekül schwere Atome enthält. Es kann zwischen skalar-relativistischen Effekten und (im wesentlichen) Spin-Bahn-Effekten unterschieden werden. Beide Effekte können die Form sowie die relative energetische Lage der Energiehyperflächen beeinflussen. Spin-Bahn-Effekte führen darüber hinaus zu einer Verringerung der Symmetrie, als Folge davon können Zustände mit verschiedenen räumlichen Symmetrien bzw. Spinmultiplizitäten mischen und z.B. elektronische Übergänge zwischen Zuständen ermöglichen, denen (in nullter Ordnung) eine verschiedene Spinmultiplizität zugeordnet wird (*intersystem crossing*).

In der vorliegenden Arbeit wurden die dreiatomigen Moleküle Kohlenstoffdisulfid CS₂ und Iodcyan ICN genauer untersucht. Das CS₂ Molekül besitzt ein stark gestörtes Absorptions- bzw. Emissionsspektrum, welche bislang nicht zufriedenstellend theoretisch gedeutet werden konnten. Bei ICN Molekül sind der Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung auf das Absorptions- bzw. auf das Resonanz-Raman– Spektrumspektrum sowie auf die Produktverteilung der Photodissoziation (ICN \rightarrow I + CN) bezüglich der elektronischen Zustände des Iodatoms (I(²P_{1/2}) bzw. I(²P_{3/2})) und der Rotationszustände des CN Moleküls ($X^{2}\Sigma^{+}$) von Interesse. Die für eine Dynamikuntersuchung notwendigen Energie-, Spin-Bahn- und Übergangsdipolmomentflächen wurden auf hohem theoretischen Niveau berechnet und analytisch angepaßt. Die angeregten Zustände des CS₂ Moleküls sind dabei bindend, während die angeregten Zustände des ICN Moleküls entweder repulsiv sind oder Minima bei relativ großen r_{IC} Abständen besitzen. Für das CS₂ Molekül wurden außerdem unter Verwendung einer anharmonischen Kraftfeldanalyse bzw. durch variationelle Lösung der Kernschrödingergleichung spektroskopische Konstanten berechnet; variationell wurde auch das Absorptions-Schwingungsspektrum im sogenannten VBereich berechnet, wobei auch Spin-Bahn-Effekte berücksichtigt wurden.

Im ersten Kapitel wird auf die quantenchemischen Verfahren eingegangen, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Zunächst werden Pseudopotentiale diskutiert, die für das Iodatom im ICN-Projekt zum Einsatz kamen. Da für das Iodatom Basissätze optimiert wurden, geht das nächste Unterkapitel kurz auf die Prinzipien der Basissatzoptimierung ein. In den nächsten beiden Unterkapiteln werden mit dem MCSCF und dem MRCI(SD) Verfahren die beiden Methoden vorgestellt, die zur Lösung der elektronischen Schrödingergleichung herangezogen wurden. Die MRCI(SD) Methode ist nicht größenkonsistent bzw. größenextensiv. Das letzte Unterkapitel vergleicht verschiedene Ansätze, die dieses Defizit näherungsweise korrigieren. Ein praktischer Vergleich dieser Methoden wurde im Rahmem des CS₂ Projekts durchgeführt.

Das zweite Kapitel gibt zunächst einen allgemeinen Überblick über die relativistische Quantenchemie, bevor im zweiten Unterkapitel konkret auf Spin-Bahn-Effekte und auf die Berechnung von Spin-Bahn-Matrixelementen im Rahmen der *stateinteracting* Methode eingegangen wird. Besondere Aufmerksamkeit wird dann dem Aufbau von symmetrieangepaßten Wellenfunktionen gewidmet, die Voraussetzung für eine eindeutige Klassifizierung von Spin-Bahn korrigierten Zuständen sind. Diese Klassifizierung wird benötigt, um die an verschiedenen Geometrien berechneten Spin-Bahn korrigierten Energien einander zuzuordnen und so die Spin-Bahn korrigierten Energiehyperflächen aufzubauen. Schließlich wird das Wigner-Eckart-Theorem diskutiert, mit dessen Hilfe die Anzahl der explizit zu berechneten Spin-Bahn-Matrixelemente drastisch reduziert werden kann.

Im dritten Kapitel wird auf die analytische Anpassung von diskret vorliegenden Flächen eingegangen. Zunächst wird beschrieben, wie die dazu notwendigen Dateien aus den vorliegenden MOLPRO-Ausgabedateien effizient erstellt werden können, es folgen Abschnitte über die verschiedenen Möglichkeiten der analytischen Flächenanpassung, wobei insbesondere auf die Flächenanpassung durch Polynomentwicklung eingegangen wird, da hierfür das Programm SWISSFIT entwickelt wurde, welches das bereits vorhandene Programm SURFIT ideal ergänzt. Den Abschluß bildet eine Diskussion des Phasenproblems: Da die Vorzeichen der Wellenfunktionen unbestimmt sind, können sich diese von einer Geometrie zur nächsten ändern; damit verbunden ist auch ein Vorzeichenwechsel der Spin-Bahn- und Übergangsdipolmomente. Eine praktische Lösung dieses Problems sowie eine allgemeine gruppentheoretische Diskussion des Verhaltens von Matrixelementen, die in höheren Symmetrien verschwinden, werden vorgestellt.

Das vierte Kapitel ist dem CS_2 Projekt gewidmet. Nach einer kurzen Einführung in die Problematik und einer Übersicht über bisherige *ab initio* Rechnungen werden die in dieser Arbeit durchgeführten Rechnunen detailliert beschrieben. Anschließend an eine kurze Diskussion der für die analytische Flächenanpassung wesentlichen Punkte werden die Ergebnisse der anharmonischen Kraftfeldanalyse vorgestellt und mit anderen Arbeiten verglichen. Die spektroskopischen Daten insbesondere der quasilinearen Zustände wurden mit einem etwas größeren Basissatz nochmals untersucht, dabei wurden auch die verschiedenen Korrekturen zur Größenkonsistenz miteinander verglichen. Schließlich wird auf die variationelle Bestimmung der Schwingungsniveaus eingegangen und gezeigt, welchen Einfluß Spin-Bahn-Effekte auf das Absorptionsspektrum des CS_2 Moleküls haben.

Im fünften Kapitel wird das ICN Projekt beschrieben. Einer kurzen Einführung in die Problematik und der Beschreibung früherer *ab initio* Rechnungen schließt sich eine genaue Beschreibung der durchgeführten Rechnungen und der Basissatzoptimierung für das Iodatom an. Dabei wurden für verschiedene Größen Konvergenzuntersuchungen hinsichtlich der Größe des Basissatzes und des aktiven Raumes durchgeführt. Spektroskopische Daten für den Grundzustand werden präsentiert. Schließlich wird detailliert beschrieben, wie die analytische Flächenanpassung durchgeführt wurde.

Rasche Fortschritte bei der Entwicklung von immer leistungsfähigeren Computern sowie in der Methodenentwicklung und bei deren effizienten Implementierung erlauben mit der Zeit immer genauere Rechnungen. Im letzten Kapitel wird diskutiert, welche Verbesserungen aus heutiger Sicht am vordringlichsten sind und es werden konkrete Empfehlungen gegeben.

Im Anhang wird eine Übersicht über die Form symmetrieangepaßter Wellenfunktionen gegeben, es werden die verwendeten Programme und Skripte beschrieben, die Pseudopotentiale und Basissätze für das Iodatom werden aufgelistet und die technischen Einzelheiten der Optimierung der Basisfunktionen für das Iodatom werden beschrieben. Ferner wird auf die technische Durchführung der Kerndynamikrechnungen im CS_2 Projekt eingegangen und die berechneten Schwingungsniveaus des Absorptionsspektrums des CS_2 Moleküls werden angegeben. Den Abschluß bildet der Lebenslauf des Authors. Inhalts verzeichnis

1. Quantenmechanische Verfahren

In diesem Kapitel wird eine Übersicht über die quantenmechanischen Methoden gegeben, die in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, um die Energien und Eigenschaften (z.B. Übergangsdipolmomente) der betrachteten elektronischen Zustände zu berechnen; auf die Berechnung der Spin-Bahn-Matrixelemente wird im nächsten Kapitel näher eingegangen. Zunächst werden energiekonsistente Pseudopotentiale diskutiert, die beim ICN Projekt für das Iodatom verwendet wurden, danach wird auf die Optimierung von Basissätzen eingegangen, die für verschiedene Iod-Pseudopotentiale durchgeführt wurde. In den nächsten beiden Abschnitten werden mit dem MCSCF sowie dem MRCI(SD) Verfahren die beiden Methoden besprochen, die verwendet wurden, um die elektronischen Wellenfunktionen der betrachteten Zustände zu bestimmen. Das MRCI(SD) Verfahren ist nicht größenkonsistent bzw. größenextensiv. Es werden verschiedene Methoden diskutiert, mit denen dieses Manko näherungsweise behoben werden kann. Wellenfunktionen, die nicht- oder skalar-relativistisch optimiert wurden, werden im folgenden als einkomponentige Wellenfunktionen bezeichnet.

1.1. Pseudopotentiale

In dieser Arbeit wurden bei den Rechnungen am Iodatom bzw. am ICN Molekül für das Iodatom vier verschiedene, energiekonsistente Pseudopotentiale¹ ECP1 – ECP4 mit zugehörigem Spin-Bahn-Potential der Stuttgarter Gruppe getestet bzw. angewendet. In diesem Abschnitt wird daher die Theorie der Pseudopotentiale unter besonderer Berücksichtigung praxisrelevanter Aspekte kurz vorgestellt. Als Übersichtsartikel können insbesondere [37] und [38] empfohlen werden.

Für die eigentlichen Rechnungen am ICN Molekül wurde ausschließlich das Pseudopotential ECP2 verwendet. Alle vier Pseudopotentiale sind zusammen mit den zugehörigen Rumpfpolarisationspotentialen (CPPs) und den mitgelieferten Basissätzen im Anhang C aufgelistet, ebenso die in dieser Arbeit für die Pseudopotentiale ECP2 und ECP3 optimierten Basissätze.

¹Energiekonsistente Pseudopotentiale werden an spektroskopischen Daten (Anregungsenergien) justiert, die z.B. in einer Dirac-Fock Allelektronenrechnung bestimmt wurden.

1.1.1. Grundlagen und Motivation

Obwohl aus quantenmechanischer Sicht aufgrund der Ununterscheidbarkeit der Elektronen strenggenommen nicht haltbar, entspricht es dennoch aller chemischer Erfahrung, daß die Atome in einen Rumpf- und in einen Valenzbereich aufgeteilt werden können (man denke nur an das Periodensystem der Elemente), wobei sich nur der Valenzbereich beim Übergang vom Atom zum Molekül signifikant ändert. Innerhalb einer effektiven Einelektronen-Näherung, wie sie die Hartree-Fock oder die Dirac-Fock Methode darstellen, ist eine Definition von Rumpf- und Valenzorbitalen aufgrund von energetischen (Orbitalenergie) bzw. räumlichen (Form des Orbitals, Lage des radialen Maximums, r-Erwartungswert) Argumenten möglich. Dies stellt die formale Grundlage des Pseudopotential-Ansatzes dar. Man könnte auf die Idee kommen, das Pseudopotential an korrelierten atomaren Rechnungen anzupassen, um dadurch in einer molekularen SCF Rechnung bereits Korrelation zu erfassen. Dies ist aber nicht möglich, da sich die Korrelationsverhältnisse in Molekülen deutlich von denen in Atomen unterscheiden².

Pseudopotentiale werden aus Effizienzgründen immer als Einelektronen-Operatoren angesetzt. Sie simulieren den Effekt des Rumpfes auf den Valenzbereich und besitzen die folgenden entscheidenden Vorteile bzw. Merkmale:

- Sie reduzieren den Rechenaufwand im Integral- sowie im SCF- bzw. MCSCF-Teil beträchtlich, weil die Zahl der explizit auftretenden Elektronen signifikant verringert wird und weil für die durch ein Pseudopotential beschriebenen Atome der Basissatz (abgesehen von den sogenannten *model potentials* [39]) erheblich kompakter als im Allelektronenfall ausfällt, da nur radial knotenfreie bzw. knotenarme Pseudovalenzorbitale beschrieben werden müssen. Insofern virtuelle Orbitale nicht eliminiert werden können, ergibt sich auch in korrelierten Rechnungen eine ggf. erhebliche Ersparnis an Rechenzeit, da virtuelle Orbitale, die (nur) für die Korrelation des Rumpfes von Bedeutung sind, nicht auftreten.
- Auch bei formal nicht-relativistischen d.h. einkomponentigen Rechnungen sind skalar-relativistische Effekte bei entsprechender Justierung des Pseudopotentials implizit enthalten; dies bedeutet, daß nicht-relativistische Programmpakete weiterhin benutzt werden können! Der Operator der kinetischen Energie ist also weiterhin durch den Laplace-Operator $\Delta = \nabla^2$ gegeben und die Elektron-Elektron Wechselwirkung wird durch den Coulomb-Operator $\frac{1}{r_{ij}}$ beschrieben; relativistische Korrekturterme oder gar eine explizite mehrkomponentige Formulierung entfallen³.
- Moderne Pseudopotentiale werden in einem zweikomponentigen Formalismus entwickelt; skalar-relativistische sowie Spin-Bahn-Effekte sind darin bereits

²Dagegen wäre eine Justierung der Pseudopotentiale auf korreliertem Niveau, d.h. durch Vergleich von korrelierten Allelektronen- mit korrelierten Pseudopotential-Rechnungen, erstrebenswert; dies wurde aber bislang noch nicht verwirklicht.

³Es ist im Prinzip natürlich auch möglich, Pseudopotentiale zu justieren, bei denen relativistische Terme explizit im Valenz-Hamiltonoperator auftauchen; damit geht aber ein wesentlicher Vorteil des Pseudopotential-Ansatzes verloren.

enthalten. Wie weiter unten noch näher ausgeführt wird, läßt sich ein zweikomponentiges Pseudopotential aufteilen in ein einkomponentiges Pseudopotential, welches die skalar-relativistischen Effekte erfaßt und in nicht-relativistischen Programmen wie z.B. MOLPRO [40] direkt eingesetzt werden kann, sowie in ein Spin-Bahn-Potential. Damit ist es möglich, die Orbitale einkomponentig zu optimieren und Spin-Bahn-Effekte entweder durch ein (zweikomponentiges) Spin-Bahn-CI (z.B. mit COLUMBUS [41]) zu erfassen, oder in der Basis einiger (einkomponentig optimierter) Wellenfunktionen ein *state-interacting* Spin-Bahn-CI durchzuführen (z.B. mit MOLPRO). Molekulare Rechnungen mit Pseudopotentialen, in welchen auch die Orbitale zweikomponentig optimiert wurden, lassen sich schließlich mit Programmen wie MOLFDIR [42–45] oder RELMOL [46] durchführen.

1.1.2. Aufteilung in Rumpf- und Valenzbereich

Für Iod kann ein großer Rumpf (*large-core*) mit 46 Rumpfelektronen und (nur) 7 Valenzelektronen (5s5p) verwendet werden, während für andere Elemente, z.B. für Thallium oder Blei, auch wesentlich kleinere Rümpfe erforderlich sein können, um einerseits eine gute energetische *und* räumliche Separation der Orbitale zu erhalten (und so die *frozen core* Näherung zu erfüllen) und andererseits in Molekülen eine artifizielle Wechselwirkung von (durch die Pseudoorbital-Transformation) energetisch nicht genügend nach oben verschobenen Rumpforbitalen mit Orbitalen von Partneratomen zu vermeiden, die dem Pauliverbot widerspricht.

1.1.3. Form des Valenz-Hamiltonoperators

Die Grundidee der Pseudopotential-Näherung ist es, nur die Elektronen des Valenzbereichs explizit zu beschreiben, während die Rumpfelektronen durch ein Pseudopotential erfaßt werden; letzteres ist in der Praxis aus Gründen der Effizienz ein Einelektronenoperator.

Wie bereits erwähnt, besitzt der Valenz-Hamiltonoperator im allgemeinen eine formal nicht-relativistische Form:

$$H_{v} = \sum_{i}^{n_{v}} \left[-\frac{1}{2} \Delta_{i} + \sum_{\lambda} V_{\lambda}^{PP}(r_{i\lambda}) + V_{\lambda}^{CPP} \right] + \sum_{i < j}^{n_{v}} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\lambda < \nu} \frac{Q_{\lambda} Q_{\nu}}{R_{\lambda\mu}}$$
(1.1)

Hierbei stehen die Indizes c und v für core (Rumpf) bzw. valence (Valenz), $V_{\lambda}^{PP}(r_{i\lambda})$ stellt das Pseudopotential und $V_{\lambda}^{CPP}(r_{i\lambda})$ ein Rumpfpolarisationspotential (CPP, core polarization potential) am Atom λ dar, $r_{i\lambda}$ bzw. r_{ij} sind die Abstände des *i*-ten Elektrons vom Kern λ bzw. vom Elektron j, $R_{\lambda\mu}$ ist der Abstand zwischen den Kernen λ und μ , n_v die Zahl der Valenzelektronen und Q_{λ} die Rumpfladung des Atoms λ . Wenn n die Gesamtzahl der Elektronen des Systems ist, so gilt $n_v = n - \sum_{\lambda} (Z_{\lambda} - Q_{\lambda})$, wobei Z_{λ} die Kernladungszahl von Kern λ ist. In speziellen (seltenen) Fällen, bei denen die Pseudopotentialrümpfe benachbarter Atome überlappen, müssen dem einfachen Kern-Kern-Abstoßungsterm noch Korrekturterme hinzugefügt werden; dies war in der vorliegenden Arbeit allerdings nicht notwendig.

1.1.4. Form des Pseudopotentials

Die Rumpf-Valenz-Wechselwirkung wird angesetzt als:

$$V_{\lambda}^{PP}(r_{i\lambda}) = -\frac{Q_{\lambda}}{r_{i\lambda}} + \Delta V_{\lambda}^{PP}(r_{i\lambda})$$
(1.2)

Für $\Delta V_{\lambda}^{PP}(r_{i\lambda})$ wird i.a. ein semi-lokaler Ansatz gewählt, bei dem die Form des Potentials von der Nebenquantenzahl l bzw. im zweikomponentigen Formalismus von den Quantenzahlen l und j abhängig ist⁴. Ab einer bestimmten Nebenquantenzahl $l_{max} = L$ (typischerweise L = 4, 5) wird immer dasselbe Potential $V_L^{\lambda}(r_{i\lambda})$ verwendet, welches allerdings häufig, so auch bei den hier verwendeten Iod-Pseudopotentialen, vernachlässigt d.h. gleich null gesetzt wird.

Im zweikomponentigen Formalismus lautet der Ansatz für das Pseudopotential:

$$\Delta V_{\lambda}^{PP}(r_{i\lambda}) = \sum_{l=0}^{L-1} \sum_{j=|l-\frac{1}{2}|}^{|l+\frac{1}{2}|} \left(V_{lj}^{\lambda}(r_{i\lambda}) - V_{L}^{\lambda}(r_{i\lambda}) \right) P_{lj}^{\lambda}(\hat{\mathbf{r}}_{i\lambda}) + V_{L}^{\lambda}(r_{i\lambda})$$
(1.3)

mit dem Projektor auf die Spinor-Kugelflächenfunktionen am Kern λ :

$$P_{lj}^{\lambda}(\hat{\mathbf{r}}_{i\lambda}) = \sum_{m_j=-j}^{j} |\lambda lj m_j(\hat{\mathbf{r}}_{i\lambda})\rangle \langle\lambda lj m_j(\hat{\mathbf{r}}_{i\lambda})|$$
(1.4)

Für skalar-relativistische Rechnungen, d.h. ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Aufspaltung, ergibt sich ein einkomponentiges Pseudopotential $\Delta V_{\lambda,av}^{PP}(r_{i\lambda})$ durch Mittelung über den Spin:

$$\Delta V_{\lambda,av}^{PP}(r_{i\lambda}) = \sum_{l=0}^{L-1} \left(V_l^{\lambda}(r_{i\lambda}) - V_L^{\lambda}(r_{i\lambda}) \right) P_l^{\lambda}(\hat{\mathbf{r}}_{i\lambda}) + V_L^{\lambda}(r_{i\lambda})$$
(1.5)

mit

$$P_l^{\lambda}(\hat{\mathbf{r}}_{i\lambda}) = \sum_{m_l=-l}^{l} |\lambda l m_l(\hat{\mathbf{r}}_{i\lambda})\rangle \langle \lambda l m_l(\hat{\mathbf{r}}_{i\lambda})|$$
(1.6)

 $P_l^{\lambda}(\hat{\mathbf{r}}_{i\lambda})$ ist ein Projektor auf die Kugelflächenfunktionen $|\lambda lm_l(\hat{\mathbf{r}}_{i\lambda})\rangle$ am Kern λ .

⁴In frühen Arbeiten über Pseudopotentiale wurde ein lokaler d.h. *l*-unabhängiger Ansatz gewählt; dieser hat sich aber als zu ungenau erwiesen. Auch nicht-lokale Pseudopotentiale existieren [39].

Durch Wichtung ergibt sich der folgende Zusammenhang zwischen $V_l^{\lambda}(r_{i\lambda})$ und $V_{lj}^{\lambda}(r_{i\lambda})$:

$$V_l^{\lambda}(r_{i\lambda}) = \sum_{j=|l-\frac{1}{2}|}^{|l+\frac{1}{2}|} \frac{j+\frac{1}{2}}{2l+1} V_{lj}^{\lambda}(r_{i\lambda})$$
(1.7)

Aus Effizienzgründen wird im allgemeinen der folgende analytische Ansatz für die Pseudopotentiale gewählt:

$$V_{lj}^{\lambda}(r_{i\lambda}) = \sum_{k} A_{ljk}^{\lambda} r_{i\lambda}^{n_{ljk}^{\lambda}} \exp\left(-\alpha_{ljk}^{\lambda} r_{i\lambda}^{2}\right), \qquad (1.8)$$

wobei für das verwendete Iodpotential $n_{ljk}^{\lambda} = 0$ verwendet wurde⁵.

Ein Spin-Bahn-Operator kann wie folgt definiert werden:

$$\Delta V_{\lambda,av}^{SO}(r_{i\lambda}) = \sum_{l=1}^{L-1,} \frac{\Delta V_l^{\lambda}(r_{i\lambda})}{2l+1} \left[l P_{l,l+\frac{1}{2}}^{\lambda}(\hat{\mathbf{r}}_{i\lambda}) - (l+1) P_{l,l-\frac{1}{2}}^{\lambda}(\hat{\mathbf{r}}_{i\lambda}) \right]$$
(1.9)

mit

$$\Delta V_l^{\lambda} = V_{l,l+\frac{1}{2}}^{\lambda}(r_{i\lambda}) - V_{l,l-\frac{1}{2}}^{\lambda}(r_{i\lambda})$$
(1.10)

Für praktische Rechnungen ist es vorteilhaft, Spin- und Bahn-Operatoren zu trennen [47, 48]. Damit ergibt sich:

$$\Delta V_{\lambda,av}^{SO}(r_{i\lambda}) = \sum_{l=1}^{L-1} \frac{2\Delta V_l^{\lambda}(r_{i\lambda})}{2l+1} P_l^{\lambda}(\hat{\mathbf{r}}_{i\lambda}) \vec{l}_{\lambda}(r_{i\lambda}) \vec{s}_{\lambda}(r_{i\lambda}) P_l^{\lambda}(\hat{\mathbf{r}}_{i\lambda})$$
(1.11)

Zum besseren Verständnis zeigt Abbildung 1.1 das in den Rechnungen verwendete Iod-Pseudopotential bzw. Spin-Bahn-Potential im Format einer MOLPRO-Eingabedatei (*input*); hier ist die Überführung eines zweikomponentigen Pseudopotentials in ein einkomponentiges Pseudopotential plus Spin-Bahn-Potential explizit dargestellt. Links stehen die Potentiale, die $j = l - \frac{1}{2}$ zuzuordnen sind (also $p_{1/2}, d_{3/2}$ und $f_{5/2}$) rechts die Potentiale zu $j = l + \frac{1}{2}$ (also $p_{3/2}, d_{5/2}$ und $f_{7/2}$). Im Pseudopotentialteil sind die zweikomponentigen Potentiale mit $\frac{j+\frac{1}{2}}{2l+1}$ zu multiplizieren, im Spin-Bahn-Teil mit $-\frac{2}{2l+1}$ für $j = l - \frac{1}{2}$ bzw. $\frac{2}{2l+1}$ für $j = l + \frac{1}{2}$, wobei sich der Faktor -1 aus Gleichung (1.10) ergibt. Die unerwarteten Vorzeichen für die f Terme sind dabei auf die entsprechenden Koeffizienten des Pseudopotentials zurückzuführen. Weitere Einzelheiten können dem MOLPRO User's Manual [40] entnommen werden. Für sOrbitale gibt es keine Spin-Bahn-Aufspaltung und entsprechend beginnt der Spin-Bahn-Potentialteil bei p Funktionen.

⁵In den Eingabedateien (*inputs*) für MOLPRO und COLUMBUS wird allerdings nicht n_{ljk}^{λ} direkt angegeben, sondern $\tilde{n}_{ljk}^{\lambda} = 2 + n_{ljk}^{\lambda}$.

! Iod-ECP2 (Dolg, justiert an DF-Rechnungen mit Dirac-Coulomb-Operator)

ecj	p,I,4	16,4,3; ! 46 Rump	felektronen,	semi-	lokales ECP	von s	bis f, SO-ECH	P v	on p bis f
!	n	Exponent Koe	ffizient	n	Exponent	Koeff	izient		
!		p1/2, d3/2,	£5/2		p3/2, d	5/2, f	7/2		
1;	2,	1.00000000,	0.0000000;					!	lok. Term = 0
2;	2,	3.50642001,	83.09814545;	2,	1.74736492,		5.06370919;	!	s-Terme
4;	2,	2.99860773, 1/3*	81.88444526;	2,	3.01690894,	2/3*	83.41280402;	!	p-Terme
	2,	1.59415934, 1/3*	2.32392477;	2,	1.19802939,	2/3*	2.72079843;		
4;	2,	1.03813792, 2/5*	6.40131754;	2,	1.01158599,	3/5*	6.21328827;	!	d-Terme
	2,	2.04193864, 2/5*	19.11604172;	2,	1.99631017,	3/5*	19.08465909;		
4;	2,	2.64971585,-3/7*	24.79106489;	2,	2.75335574,	-4/7*	24.98147319;	!	f-Terme
	2,	0.49970082,-3/7*	0.27936581;	2,	0.79638982,	-4/7*	0.70184261;		
4;	2,	2.99860773,-2/3*	81.88444526;	2,	3.01690894,	2/3*	83.41280402;	!	p ECP-SO
	2,	1.59415934,-2/3*	2.32392477;	2,	1.19802939,	2/3*	2.72079843;		
4;	2,	1.03813792,-2/5*	6.40131754;	2,	1.01158599,	2/5*	6.21328827;	!	d ECP-SO
	2,	2.04193864,-2/5*	19.11604172;	2,	1.99631017,	2/5*	19.08465909;		
4;	2,	2.64971585, 2/7*	24.79106489;	2,	2.75335574,	-2/7*	24.98147319;	!	f ECP-SO
	2,	0.49970082, 2/7*	0.27936581;	2,	0.79638982,	-2/7*	0.70184261;		

Abbildung 1.1.: Mittelung eines zweikomponentigen Pseudopotentials für Iod und zugehöriges Spin-Bahn-Potential. Ausschnitt aus einer MOLPRO-Eingabedatei.

1.1.5. Justierung energiekonsistenter Pseudopotentiale

Nachdem die Art des Pseudopotentials (z.B. energiekonsistent, zweikomponentig, semi-lokal) und seine funktionale Form festgelegt wurden, hängen die ECP-Parameter noch von der Allelektronen-Methode ab, an der justiert wurde (z.B. Dirac-Fock mit oder ohne Breit-Wechselwirkung, Cowan-Griffin oder Wood-Boring Methode ([49]), Hartree-Fock), sowie von der Art, Anzahl, Wichtung sowie eventueller Mittelung der in die Justierung eingehenden atomaren Zustände (Terme). Dabei werden in der Regel verschiedene Elektronenkonfigurationen ausgewählt und alle dort auftretenden Terme berücksichtigt. Normalerweise gehen nicht nur Terme des Neutralatomes in die Justierung ein, sondern es werden auch Zustände einiger Kationen bzw. Anionen des Atoms mit aufgenommen. Die einzelnen Terme werden entsprechend ihrer j-Entartung 2j + 1 fach gewichtet, jedoch können Terme bestimmter Konfigurationen entweder zusätzliches Gewicht erhalten oder erst nach Mittelung über die Spin-Bahn-Aufspaltung in die Justierung eingehen oder sogar nur als Konfigurationsmittel. Beispiele hierfür finden sich im Abschnitt 1.1.7. Die hohe Genauigkeit von Pseudopotentialen wird in Referenz [50] demonstriert. Auch mögliche Ursachen für schlechte Ergebnisse mit Pseudopotentialen, die auf einen fehlerhaften Gebrauch derselben zurückzuführen sind, werden dort diskutiert.

1.1.6. Rumpfpolarisationspotential

Rumpfpolarisationspotentiale (CPP, core polarization potential) [51, 52] werden verwendet, um sowohl die statische Polarisierung des Rumpfes auf Hartree-Fock / MCSCF Niveau als auch die dynamische Rumpf-Valenz-Korrelation zu erfassen. Die Verwendung von CPPs ist insbesondere dann wichtig, wenn *large-core* Pseudopotentiale verwendet werden; dazu gehören auch die hier eingesetzten 7-Valenzelektronen Iod-Pseudopotentiale, bei welchen ein CPP mit der folgenden funktionalen Form

(1.13)

verwendet wurde:

$$V_{CPP} = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda} \alpha_{\lambda} \vec{f}_{\lambda}^{2}$$

$$\vec{f}_{\lambda} = -\sum_{i} \frac{\mathbf{r}_{i\lambda}}{r_{i\lambda}^{3}} (1 - \exp\left[-\delta_{\lambda} r_{i\lambda}^{2}\right])^{n} + \sum_{\mu} \frac{\mathbf{R}_{\mu\lambda}}{R_{\mu\lambda}^{3}} (1 - \exp\left[-\delta_{\lambda} R_{\mu\lambda}^{2}\right])^{n} Q_{\mu}$$
(1.12)

Hierbei sind
$$\alpha_{\lambda}$$
 die Dipolpolarisierbarkeit des Rumpfes λ und \vec{f}_{λ} das elektrische
Feld am Rumpf λ , welches durch alle anderen Rümpfe und Kerne sowie aller Va-
lenzelektronen erzeugt wird. Da die zugrundeliegende Multipolexpansion (wobei hier
nur der erste Term berücksichtigt wurde) bei kleinen Abständen vom Rumpf ihre
Gültigkeit verliert, muß das Feld mit einer (exponentiell abklingenden) Abschneide-
funktion (*cut-off function*) multipliziert werden. Für gewöhnlich wird hierbei für *n*
entweder $n = 1$ (ECP1) oder $n = 2$ (ECP2 – ECP4) gewählt. Q_{μ} ist die Rumpfla-
dung des μ -ten Kerns. Die Parameter α_{λ} und δ_{λ} für die Iod Pseudopotentiale ECP1
– ECP4 finden sich zusammen mit den Pseudopotentialen in Anhang C.

Im Falle des Iodatoms wurde für α_{λ} die experimentelle Dipolpolarisierbarkeit des Iod(6+) Kations verwendet. Der Exponent δ_{λ} der cut-off Funktion wurde so gewählt, daß der Rumpf-Valenz-Korrelationsbeitrag zur Ionisierungsenergie des Iod(6+) Kations richtig wiedergegeben wird⁶.

1.1.7. Vergleich der verschiedenen Iod-Pseudopotentiale

Wie bereits erwähnt, kamen im Verlauf dieser Arbeit insgesamt vier verschiedene energiekonsistente Iod-Pseudopotentiale (ECP1 – ECP4) zum Einsatz, die in diesem Abschnitt kurz charakterisiert und anhand der Spin-Bahn-Aufspaltung des Grundzustands des Iodatoms miteinander verglichen werden.

- ECP1. Dieses Pseudopotential wurde von Bergner et al. [53] an Spin-Bahn gemittelten Wood-Boring Rechnungen justiert, das zugehörige Spin-Bahn-Potential an Dirac-Fock Rechnungen des (hochgeladenen) Einvalenzelektronensystems Iod (6+). Das Pseudopotential umfaßt s bis f, das Spin-Bahn-Potential p und d Terme.
- ECP2 wurde von Dolg [54] an vierkomponentigen Dirac-Fock Rechnungen justiert, in welchen der Dirac-Coulomb Hamiltonoperator verwendet wurde. Die

⁶Sei IE^{exp} die experimentell bestimmte Ionisierungsenergie von I^{6+} nach I^{7+} . Sei IE_{AE}^{DF} die entsprechende Ionisierungsenergie, die sich auf Dirac-Fock Niveau ergibt, während IE_{PP}^{HF} auf ein- bzw. zweikomponentigem Hartree-Fock Niveau (kein Unterschied bei einem 1-Elektronen *s*-Valenzsystem und *large-core* PP) mit einem *large-core* Pseudopotential aber ohne CPP bestimmt wird. Sei $\Delta IE = IE^{exp} - IE_{AE}^{DF}$. Der Parameter δ_{λ} wird so justiert, daß die ein- bzw. zweikomponentige Hartree-Fock Rechnung mit *large-core* Pseudopotential *und* CPP als Ionisierungsenergie $IE_{PP}^{HF} + \Delta IE$ ergibt. Aufgrund der hohen Ladung von Iod(6+) und den damit verbundenen Fehlern bei einer ECP Rechnung kann der Parameter δ_{λ} nicht direkt an IE^{exp} justiert werden.

1. Quantenmechanische Verfahren

beiden Terme $^2P_{1/2}$ und $^2P_{3/2}$ der Iod- $5s^25p^5$ Konfiguration wurden mit einem Faktor 100 besonders stark gewichtet. Pseudo- und Spin-Bahn-Potentiale gehen bisf.

- ECP3 wurde von Metz [55] an vierkomponentigen Dirac-Fock Rechnungen justiert, in welchen der Dirac-Coulomb Hamiltonoperator verwendet und der Beitrag der Breit-Wechselwirkung störungstheoretisch abgeschätzt wurden. Die Termenergien aller betrachteten Elektronenkonfigurationen gehen, individuell und 2j + 1-fach gewichtet, in die Justierung ein, wobei alle Orbitalkonfigurationen dasselbe Gewicht erhalten. Da kein besonderes Gewicht auf die Elektronenkonfiguration des Iod-Grundzustands gelegt wurde, wird dessen Spin-Bahn-Aufspaltung relativ schlecht wiedergegeben. Pseudo- und Spin-Bahn-Potentiale gehen bis f.
- ECP4 wurde von Metz [55] an denselben Daten wie ECP3 justiert, jedoch gingen hier nur die Terme, die sich aus den Grundkonfigurationen von Iod, Iod(+) und Iod(2+) ableiten lassen, individuell in die Pseudopotential-Justierung ein, während die Terme der restlichen Konfigurationen nur in Form ihrer Konfigurationsmittel berücksichtigt wurden. Diese Vorgehensweise führt zu einer guten Wiedergabe der ${}^{2}P_{1/2} - {}^{2}P_{3/2}$ Spin-Bahn-Aufspaltung des Grundzustands. Pseudo- und Spin-Bahn-Potentiale gehen bis f. Das Pseudopotential ECP4 war erst nach Beginn der Rechnungen am ICN Molekül verfügbar.

Tabelle 1.1 zeigt berechnete Spin-Bahn-Aufspaltungen des Iod-Grundzustands, die jeweils numerisch mit dem Programm GRASP berechnet wurden. Die Pseudopotentialrechnungen wurden dabei zweikomponentig durchgeführt; die Allelektronen-Rechnungen vierkomponentig auf Dirac-Fock Niveau (DF). Alle Rechnungen wurden ohne CPP durchgeführt.

In den Pseudopotentialen ECP2 und ECP4 wurde besonderes Gewicht auf die Spin-Bahn-Aufspaltung des ²P Grundzustands des Iodatoms gelegt; dies erklärt die im Vergleich zum Pseudopotential ECP3 deutlich bessere Übereinstimmung mit der experimentellen Aufspaltung. Der Einfluß des CPPs auf die Spin-Bahn-Aufspaltung kann durch eine *state-interacting* SO-Rechnung auf CASSCF Niveau mit MOLPRO zu +200 cm⁻¹ abgeschätzt werden⁷. Es muß noch darauf hingewiesen werden, daß eine *state-interacting* SO-Rechnung auf MRCI(SD) Niveau (mit CPP) die Aufspaltung im Vergleich zur entsprechenden CASSCF Rechnung um fast 400 cm⁻¹ verringert. In den ICN Rechnungen wurden die Spin-Bahn–Matrixelemente auf CASSCF Niveau bestimmt.

 $^{^{7}}$ Es wurden nur die zueinander entarteten ^{2}P Grundzustände des Iodatoms berücksichtigt.

ECP1: Dolg/WB	
ECP2: Dolg/DF	7720.63
ECP3: Metz/DF+BQ1	7150.07
ECP4: Metz/DF+BQ2	7521.62
AE: DF	7765.76
AE: DF+B	7638.14
AE: DF+BQ	7641.48
Experiment	7603.15

Tabelle 1.1.: Spin-Bahn-Aufspaltung des Iod-Grundzustands. WB = Wood-Boring, DF = Dirac-Fock, B = Breitwechselwirkung, BQ = Breitwechselwirkung + QED Effekte gingen in die Justierung des ECPs mit ein; AE = Allelektronen-Rechnung. Alle Angaben in Wellenzahlen.

1.2. Basissatzoptimierung

1.2.1. Prinzipielle Überlegungen

Der für das verwendete Pseudopotential ECP2 bereitgestellte Basissatz für das Iodatom ist zu klein, um die Elektronenkorrelation in der gewünschten Genauigkeit zu erfassen, daher wurde eine eigene Basissatzoptimierung durchgeführt. Die dafür notwendigen theoretischen Grundlagen werden in diesem Unterkapitel kurz erläutert.

Basissätze sollten die folgenden Kriterien [56] erfüllen:

- Die Elektronenkorrelation muß adäquat beschrieben werden. Um dies zu gewährleisten, müssen die entsprechenden Basisfunktionen auf korreliertem Niveau optimiert werden.
- Der Basissatz muß Radial- und Winkelteil des Ortsraumes in ausgewogener Art und Weise abdecken. Innerhalb einer Hierarchie größer werdender Basissätze müssen diese beiden Teilräume mit wachsender Genauigkeit repräsentiert werden, um ein entsprechendes *systematisches* Konvergenzverhalten zu erzielen.
- Der Basissatz muß bei gegebener Genauigkeit möglichst kompakt sein, da der Rechenaufwand abhängig von der Methode stark mit der Größe des Basissatzes skaliert.
- Um Spin-Bahn–Effekte gut erfassen zu können, sollte der Basissatz nicht zu stark kontrahiert werden.

Für die Anzahl der zu berechnenden AO-Integrale ist die Zahl der primitiven Basis-

funktionen des Basissatzes entscheidend, während die Zahl kontrahierter Basisfunktionen den Rechenaufwand im SCF bzw. in den Korrelationsmethoden bestimmt. Demgemäß spielt die Kontraktion der zunächst primitiv bestimmten Basisfunktionen in der Basissatzoptimierung ebenfalls eine wichtige Rolle. Basissätze werden im allgemeinen für freie Atome d.h. in atomaren Rechnungen ermittelt.

1.2.2. ANO Basissätze

Basissätze, die auf natürlichen Atomorbitalen (ANO *atomic natural orbitals*) basieren, wurden 1987 von Almlöf und Taylor [57] eingeführt. Natürliche Atomorbitale ergeben sich durch Diagonalisierung der (gemittelten) Einelektronen-Dichtematrix, die zugehörigen Eigenwerte sind die natürlichen Besetzungszahlen. Es zeigt sich, daß die natürlichen Besetzungszahlen in Gruppen auftreten, die voneinander deutlich abgegrenzt sind. Dieses Verhalten kann unter Verwendung eines relativ großen, primitiven Basissatzes ausgenutzt werden, um eine Hierarchie von Basissätzen aufzubauen, wobei die natürlichen Atomorbitale als kontrahierte Basisfunktionen und die natürlichen Besetzungszahlen als Auswahlkriterium fungieren. Die ersten beiden der oben genannten Bedingungen sind bei adäquater Wahl des primitiven Basissatz zes erfüllt; ein Nachteil stellt dagegen der relativ große primitive Basissatz dar. Für die Elemente der ersten Achterperiode ergibt sich i.a. die folgende Hierarchie kontrahierter Basissätze: [3s2p1d], [4s3p2d1f], [5s4p3d2f1g], ...

1.2.3. Korrelationskonsistente Basissätze

Im Jahre 1989 führte Dunning korrelationskonsistente Basissätze (correlation consistent basis sets) ein [30]; die Zahl der dort verwendeten primitiven Basisfunktionen ist deutlich geringer als bei ANO Basissätzen vergleichbarer Genauigkeit. Ausgehend von einem großen, auf SCF Niveau optimierten Basissatz für s und pFunktionen⁸ werden auf korreliertem Niveau primitive Basisfunktionen optimiert, und entsprechend dem damit verbundenen Zugewinn an Korrelationsenergie klassifiziert, wobei bei einem Ubergang von z.B. 2d nach 3d Funktionen alle drei dFunktionen neu optimiert werden. Dabei zeigt sich, daß s, p und d Funktionen relativ stark miteinander koppeln und daher gleichzeitig hinzugefügt werden sollten, während Basisfunktionen höherer Nebenquantenzahlen separat betrachtet werden können. Es findet eine ähnliche Gruppenbildung hinsichtlich der hinzugewonnenen Korrelationsenergie statt wie bei den ANO Orbitalen hinsichtlich der Besetzungszahlen. Um den Basissatz weiter zu verkleinern, werden die auf korreliertem Niveau optimierten s und p Basisfunktionen durch diejenigen, auf Hartree-Fock Niveau optimierten Funktionen ersetzt, mit denen sie am stärksten überlappen; diese werden dann dekontrahiert verwendet. Es ergibt sich dieselbe Hierarchie wie bei den ANO Basissätzen, also [3s2p1d], [4s3p2d1f], [5s4p3d2f1g], ... Alle oben genannten Kriterien werden von dieser Art von Basissätzen erfüllt. Einen guten Überblick über

 $^{^{8}}$ Bei entsprechenden Hauptgruppenelementen
korrelationskonsistente Basissätze gibt Referenz [56].

1.3. Das MCSCF-Verfahren

Um die heute üblichen Korrelationsmethoden erfolgreich einsetzen zu können, ist es notwendig, zunächst eine qualitativ richtige Referenz-Wellenfunktion zu erzeugen, bezüglich welcher dann angeregte Konfigurationen gebildet werden. Die sogenannten single reference Methoden benutzen als Referenz eine Hartree-Fock-Wellenfunktion; RHF- [58, 59] und ROHF- [60–63] Wellenfunktionen zeigen aber in einer ganzen Reihe von Situationen im allgemeinen erhebliche Defizite, z.B. bei der Beschreibung von

- Moleküldissoziationen
- vermiedenen Kreuzungen
- Übergangszuständen
- offenschaligen Systemen mit mehreren mesomeren Grenzstrukturen (NO₂, O₃)
- angeregten Zuständen
- Übergangsmetallkomplexen

UHF-Wellenfunktionen [59] können einige dieser Situationen zwar qualitativ besser beschreiben als RHF-Wellenfunktionen, allerdings tritt dabei eine zum Teil erhebliche Spinvergiftung (*spin contamination*) [64] auf, d.h. diese Wellenfunktionen sind keine Eigenfunktionen des \hat{S}^2 -Operators mehr. Eine qualitativ richtige Beschreibung erfordert in diesen Fällen, daß die Wellenfunktion Ψ_o als Linearkombination mehrerer Konfigurationen Φ_I angesetzt wird

$$\Psi_o = \sum_I C_I \Phi_I, \tag{1.14}$$

deren Orbitale und CI-Koeffizienten gemeinsam optimiert werden. Diese Konfigurationen sind entweder einfache Slaterdeterminanten oder Linearkombinationen davon, die auch Eigenfunktionen von \hat{S}^2 (i.a. mit $M_s = S$) sind (sogenannte *CSFs*, *configuration state functions*). Außerdem wird noch die räumliche Symmetrie des Moleküls berücksichtigt, d.h. die Konfigurationen transformieren entsprechend einer irreduziblen Darstellung der Punktgruppe des Moleküls, wobei in den meisten quantenchemischen Programmen, so auch in MOLPRO, nur die Symmetrie binärer Punktgruppen⁹ realisiert ist. Für lineare Moleküle kann zudem noch der Drehimpuls entlang der Molekülachse (Quantenzahl A) spezifiziert werden.

⁹Binäre Punktgruppen sind Abelsche Punktgruppen, bei denen in allen irreduziblen Darstellungen nur reelle Charakter auftreten, es handelt sich dabei um die Punktgruppen $C_1, C_s, C_2, C_i, C_{2v}, C_{2h}, D_2$ und D_{2h} .

Bei der MCSCF-Methode wird unter den Nebenbedingungen orthonormierter Orbitale und Konfigurationen:

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \tag{1.15}$$

$$\langle \Phi_I | \Phi_J \rangle = \delta_{IJ} \tag{1.16}$$

die Energie ${\cal E}$

$$E = \sum_{ij} \langle \varphi_i | h | \varphi_j \rangle \gamma_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle \varphi_i(1)\varphi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_k(2)\varphi_l(2) \rangle \Gamma_{ijkl}$$
(1.17)

variationell optimiert, wobe
i γ_{ij} und Γ_{ijkl} die reduzierten Dichtematrizen
erster bzw. zweiter Ordnung sind:

$$\gamma_{ij} = \sum_{ij} \gamma_{ij}^{IJ} C_I C_J \tag{1.18}$$

$$\Gamma_{ijkl} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \left(\Gamma_{ijkl}^{IJ} + \Gamma_{jikl}^{IJ} \right) C_I C_J \tag{1.19}$$

mit den Kopplungskoeffizienten

$$\gamma_{ij}^{IJ} = \langle \Phi_I | \hat{E}_{ij} | \Phi_J \rangle \tag{1.20}$$

$$\Gamma_{jikl}^{IJ} = \langle \Phi_I | \hat{E}_{ij,kl} | \Phi_J \rangle \tag{1.21}$$

und den Generatoren

$$\hat{E}_{ij} = \eta_i^{\alpha\dagger} \eta_j^{\alpha} + \eta_i^{\beta\dagger} \eta_j^{\beta} \tag{1.22}$$

$$\hat{E}_{ij,kl} = \hat{E}_{ij}\hat{E}_{kl} - \hat{E}_{il}\delta_{jk} \tag{1.23}$$

Der Erzeugungsoperator $\eta_i^{\sigma\dagger}$ erzeugt ein Elektron im Orbital φ_i mit Spin σ , der Vernichtungsoperator η_i^{σ} vernichtet entsprechend ein Elektron.

Bei der Variation des Energiefunktionals Gl. (1.17) werden sowohl die CI-Koeffizienten also auch die Orbitale variiert, letztere gemäß (sogenannte Orbitalrotationen)

$$\varphi_i' = \sum_k U_{ki} \varphi_k \tag{1.24}$$

$$\mathbf{U} = \exp(\mathbf{R}) \tag{1.25}$$

wobei **R** eine anti-hermitesche Matrix ($\mathbf{R} = -\mathbf{R}^{\dagger}$) darstellt.

Das Energiefunktional wird bis zur zweiten Ordnung $E^{(2)}(\mathbf{T})$ in $\mathbf{T} = \mathbf{U} - \mathbf{1}$ entwickelt. Variation unter Berücksichtigung der Lagrangebedingung $\mathbf{U}^{\dagger}\mathbf{U} = \mathbf{1}$ führt auf das gekoppelte Gleichungssystem

$$\mathbf{U}^{\dagger}\mathbf{B} - \mathbf{B}^{\dagger}\mathbf{U} = \mathbf{0} \tag{1.26}$$

$$(\mathbf{H}^{(2)} - E^{(2)} \mathbf{1}) \mathbf{C} = \mathbf{0}$$
(1.27)

Dabei stellt **B** eine Matrix dar, die linear von **U** und über die reduzierten Dichtematrizen auch quadratisch von den CI-Koeffizienten $\{C_I\}$ abhängt. Die Matrix $\mathbf{H}^{(2)}$ ist die Hamiltonmatrix $H_{IJ} = \langle \Phi_I | \hat{H} | \Phi_J \rangle$ mit den bis zur zweiten Ordnung transformierten Molekülorbitalen. Eine genaue Beschreibung dieser Matrizen findet sich z.B. in Referenz [1].

Um dieses Gleichungssystem zu lösen, wurde von Werner und Knowles [65, 66] ein effizienter und zugleich stabiler Algorithmus entwickelt. Zuerst wird in sogenannten Mikroiterationen das gekoppelte Gleichungssystem (1.26), (1.27) iterativ gelöst. In einer Makroiteration werden dann die Orbitale exakt transformiert, dies führt zu einer Neuberechnung der Matrix **B** und die Mikroiterationen beginnen erneut. Dieser iterative Prozeß wird solange wiederholt, bis das gekoppelte Gleichungssystem für $\mathbf{U} = \mathbf{1}$ erfüllt wird.

Mehrere elektronische Zustände können mit einem gemeinsamen Orbitalsatz optimiert werden (*state-averaged* MCSCF), in diesem Fall wird die gewichtete Summe der Energien der einzelnen Zustände E_{av} minimiert:

$$E_{av} = \sum_{n} w_{n} E_{n} = \sum_{n} w_{n} \sum_{IJ} C_{I}^{n} C_{J}^{n} \langle \Phi_{I} | \hat{H} | \Phi_{J} \rangle$$
(1.28)

Damit verbunden ist die Einführung von gewichteten reduzierten Dichtematrizen:

$$\gamma_{ij}^{av} = \sum_{n} w_n \sum_{IJ} \gamma_{ij}^{IJ} C_I^n C_J^n \tag{1.29}$$

$$\Gamma_{ijkl}^{av} = \sum_{n}^{n} w_n \sum_{IJ}^{IJ} \left(\Gamma_{ijkl}^{IJ} + \Gamma_{jikl}^{IJ} \right) C_I^n C_J^n$$
(1.30)

wobei w_n der Wichtungsfaktor des Zustands n ist.

Bei der Berechnung von Matrixelementen zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen ist ein gemeinsamer Orbitalsatz von Vorteil, da dann die Struktur der Kopplungsmatrixelemente bei allen betrachteten elektronischen Zuständen identisch ist. *State-averaged* MCSCF-Rechnungen können auch verwendet werden, um entartete Zustände auch dann korrekt zu beschreiben, wenn nur die Symmetrie von binären Punktgruppen ausgenutzt werden kann. Dazu werden in der Rechnung alle Komponenten des Zustands berücksichtigt, in die die entartete irreduzible Darstellung bei Subduktion in die entsprechende binäre Punktgruppe zerfällt. Ein Nachteil des *state-averaged* MCSCF-Verfahrens ist natürlich, daß die Orbitale für die einzelnen Zustände nicht mehr optimal sind und der erzielte Kompromiß mit zunehmender Anzahl an elektronischen Zuständen immer schlechter wird.

Die individuelle Auswahl von Konfigurationen führt zwar zu sehr kompakten Wellenfunktionen, die praktisch ausschließlich statische Korrelation erfassen, jedoch gestaltet sich diese Auswahl in der Praxis als schwierig, insbesondere wenn größere Bereiche der (adiabatischen) Energiehyperfläche erfaßt und/oder mehrere Flächen berücksichtigt werden sollen. Fehler in der Konfigurationsauswahl können hier schnell zu einem qualitativ falschen Verhalten der Wellenfunktion führen. Im CASSCF 1. Quantenmechanische Verfahren



Abbildung 1.2.: CASSCF Räume

(complete active space self consistent field) Verfahren wird diese Schwierigkeit weitgehend umgangen. Der Orbitalraum wird hier in einen inaktiven, einen aktiven und einen virtuellen Raum aufgeteilt (siehe Abb. 1.2), wobei die Orbitale des inaktiven Raumes in allen Konfigurationen doppelt besetzt, die des virtuellen Raumes immer unbesetzt sind. Hinsichtlich des aktiven Raumes werden nun alle Konfigurationen erzeugt, die mit der vorgegebenen Symmetrie des Zustands in Einklang stehen, es wird also eine FCI-Entwicklung im aktiven Raum durchgeführt. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß hier nur noch aktive Orbitale identifiziert werden müssen, der Nachteil besteht in der großen Zahl an Konfigurationen, die mit größer werdendem aktiven Raum stark zunimmt. Gemäß der Weyl Formel beträgt diese Anzahl A in der Basis von CSFs in C_1 Symmetrie

$$A = \frac{2S+1}{n_a+1} {n_a+1 \choose \frac{N_a}{2} - S} {n_a+1 \choose \frac{N_a}{2} + S + 1}$$
(1.31)

wobei n_a die Zahl der aktiven Orbitale, S der Spin des elektronischen Zustands und N_a die Zahl der Elektronen im aktiven Raum sind.

Um die Zahl der Konfigurationen zu verringern, können Beschränkungen in den CASSCF Raum eingeführt werden. Im sogenannten *Restricted Active Space SCF* (RASSCF) Ansatz wird der aktive Raum in drei Unterräume, RAS1, RAS2 und RAS3 weiter aufgeteilt. Die Orbitale in RAS1 sind stark besetzt (natürliche Besetzungszahl größer ca. 1.90), die Orbitale in RAS2 schwach (natürliche Besetzungszahl kleiner ca. 0.10). Es wird eine maximale Anzahl an Anregungen definiert, die aus RAS1 sowie in RAS3 möglich sind, RAS2 unterliegt keinen weiteren Beschränkungen.

Schließlich sei noch auf einige neuere Übersichtsartikel über das MCSCF-Verfahren hingewiesen [1, 67–69].

1.4. Das MRCI-Verfahren

Da die maximale Größe des aktiven Raumes im MCSCF-Verfahren beschränkt ist, kann mit dieser Methode nur ein eher kleiner Teil der Elektronenkorrelation erfaßt werden, insbesondere fehlt die sogenannte dynamische Korrelation. Um diese zu erfassen, kann anschließend an die MCSCF-Rechnung eine MRCI-Rechnung durchgeführt werden.

1.4.1. Aufbau der Wellenfunktion und Definition des Konfigurationsraumes

Zunächst wird der von den Orbitalen aufgespannte Raum in drei Unterräume weiter aufgeteilt:

- Rumpforbitale sind in allen Konfigurationen (CSFs) doppelt besetzt, daher unkorreliert.
- Valenzorbitale sind in manchen Referenz-Konfigurationen Ψ_R besetzt. Indices i, j, \ldots
- Externe Orbitale sind in allen Referenz-Konfigurationen unbesetzt. Indices a,b,\ldots

Rumpf (*core*) Orbitale und Valenzorbitale werden auch als interne oder primäre Orbitale bezeichnet, externe Orbitale auch als virtuelle oder sekundäre Orbitale. Beliebige Orbitale erhalten die Indices r, s, \ldots

Die Rumpforbitale können formal aus dem Formalismus entfernt werden, indem die Einelektronen-Hamiltonmatrix **h** durch die Rumpf-Fockmatrix \mathbf{F}^c ersetzt und außerdem zu der berechneten Korrelationsenergie noch die Energie des Rumpfes E^c hinzuaddiert wird. Dabei sind

$$\mathbf{F}^{c} = \mathbf{h} + \sum_{t}^{core} \left(2 \cdot \mathbf{J}^{tt} - \mathbf{K}^{tt} \right)$$
(1.32)

mit den Matrixelementen (r und s laufen über alle Orbitale):

$$\langle r|F^c|s\rangle = \langle r|h|s\rangle + \sum_{t}^{core} \left[2 \cdot (rs|tt) - (rt|ts)\right]$$
(1.33)

und

$$E^{c} = \sum_{r}^{core} (h_{rr} + F_{rr}^{c})$$
(1.34)

41

1. Quantenmechanische Verfahren

Die Referenz-Wellenfunktion Ψ_o ist eine Linearkombination der Referenz-Konfigurationen Φ_R , deren CI-Koeffizienten bezüglich der Zustandsenergie optimiert wurden.

$$\Psi_o = \sum_R c^R \Phi_R \tag{1.35}$$

 Ψ_o stimmt zwar in vielen Fällen mit der MCSCF-Wellenfunktion überein, bezüglich welcher die Orbitale optimiert wurden; dies ist aber nicht zwingend. So wurden in dieser Arbeit die Referenz-Wellenfunktionen im Vergleich zu den entsprechenden CASSCF Wellenfunktionen weiter eingeschränkt.

Die MRCI(SD) Wellenfunktion Ψ umfaßt (alle) Ein- und Zweifachanregungen bezüglich der Referenz-Wellenfunktion Ψ_o . Für das weitere Vorgehen ist es von Vorteil, den Ansatz für die MRCI(SD) Wellenfunktion Ψ wie folgt zu schreiben:

$$\Psi = \sum_{I} c^{I} \Psi_{I} + \sum_{S} \sum_{a} c^{S}_{a} \Psi^{a}_{S} + \sum_{P} \sum_{a,b} C^{P}_{ab} \Psi^{ab}_{P}$$
(1.36)

I ist der Index für interne Zustände, S bzw. P sind Indices für sogenannte N-1 bzw. N-2 Elektronen-Lochzustände. Ψ_I , Ψ_S^a und Ψ_P^{ab} stellen interne, einfach externe und zweifach externe Konfigurationen dar. Der Konfigurationsraum, der durch die Referenz-Konfigurationen Φ_R aufgespannt wird, ist ein Unterraum des internen Raums, der durch die internen Konfigurationen Ψ_I aufgespannt wird. Der einfach externe Raum umfaßt externe Einfachanregungen sowie semi-interne Doppelanregungen, der zweifach externe Raum die externen Doppelanregungen und der internen Raum interne Anregungen.

1.4.2. Das kontrahierte MRCI-Verfahren

Es liegt nahe, die angeregten Konfigurationen bezüglich jeder einzelnen Referenz-Konfiguration zu erzeugen. Damit wird aber die Zahl der angeregten Konfigurationen praktisch proportional zur Zahl der Referenz-Konfigurationen, was die maximale Anzahl an Referenz-Konfigurationen in der Praxis stark einschränkt, insbesondere wenn große Basissätze verwendet werden. Andererseits treten bei einer dann mehr oder weniger zwangsläufigen individuellen Konfigurationsauswahl Probleme auf, die bereits im Abschnitt 1.3 diskutiert wurden.

Um die Zahl der CI-Koeffizienten, d.h. der zu variierenden Parameter, zu reduzieren, wurde von Siegbahn zunächst ein *externes Kontraktionsschema* vorgeschlagen [70,71]. Hierbei werden alle (ein- bzw. zweifach externen) Konfigurationen, denen derselbe Lochzustand Φ_S bzw. Φ_P zugrunde liegt, zu einer Funktion Ψ_S bzw. Ψ_P kontrahiert. Die Kontraktionskoeffizienten α_a^S bzw. α_{ab}^P werden dabei störungstheoretisch bestimmt. In die CI-Entwicklung gehen dann statt der einzelnen Konfigurationen nur noch Ψ_S bzw. Ψ_P ein.

$$\Psi_S = \sum_a \alpha_a^S \Psi_S^a \qquad \qquad \Psi_P = \sum_{ab} \alpha_{ab}^P \Psi_P^{ab} \qquad (1.37)$$

Bei diesem Ansatz ist zwar nur eine schwache Abhängigkeit von der Größe des Basissatzes zu erwarten, allerdings steigt der rechnerische Aufwand immer noch proportional mit der Zahl der Referenz-Konfigurationen an. Auch können sich erhebliche Fehler bei der Berechnung von Einelektronen-Eigenschaften ergeben, da manche Kontraktionskoeffizienten aufgrund des Brillouin-Theorems gleich null sind. Im Vergleich zu einer unkontrahierten CI-Rechnung werden etwa 98% der Korrelationsenergie erfaßt. Eine eingehendere kritische Diskussion dieses Kontraktionsschemas gibt Referenz [72].

Ein anderes, sogenanntes internes Kontraktionsschema wurde von Meyer [73] und Siegbahn [74] diskutiert und von Werner und Reinsch detailliert ausgearbeitet und implementiert [75]. In dieser Methode werden die kontrahierten Konfigurationen erzeugt, indem Paar-Anregungsoperatoren auf die gesamte Referenz-Wellenfunktion Ψ_o statt auf einzelne Referenz-Konfigurationen angewendet werden:

$$\Psi_{su}^{rt} = \hat{E}_{rs}\hat{E}_{tu}\Psi_o \tag{1.38}$$

Dies erzeugt Linearkombinationen von Konfigurationen, die sich im internen N-2Elektronenzustand P unterscheiden, und werden daher intern kontrahierte Konfigurationen genannt. Die Zahl dieser internen Konfigurationen ist nun im Gegensatz zur externen Kontraktion von der Zahl der Referenz-Konfigurationen *unabhängig* und hängt nur noch von der Zahl der korrelierten Orbitale ab.

Ein weiterer Vorteil des internen Kontraktionsschemas ist, daß die kontrahierten Konfigurationen den sogenannten *first order interacting space* exakt aufspannen [1,73]. Darunter versteht man den kleinstmöglichen, linear unabhängigen Raum, den alle Konfigurationen aufspannen, die mit der Referenz-Wellenfunktion ein nichtverschwindendes Matrixelement über den Hamiltonoperator bilden. Es konnte gezeigt werden, daß der Fehler, der durch die internen Kontraktionen verursacht wird, sowohl hinsichtlich der Energie (ca. 0,1 - 0,2%) als auch bezüglich Einelektronen-Eigenschaften vernachlässigbar klein ist [72, 76].

Die interne Kontraktion birgt allerdings auch zwei Probleme in sich:

- Die kontrahierten Konfigurationen sind i.a. nicht orthogonal. Eine Orthogonalisierung stellt zwar für die kleine Zahl der N-2 Elektronenfunktionen i.a. kein Problem dar, wird aber für die große Zahl der N-1 und N Elektronenfunktionen sehr aufwendig. Die dafür notwendige Überlappungsmatrix hängt von den Dichtematrizen bis zur *vierten* Ordnung ab.
- Die Berechnung der Kopplungskoeffizienten wird aufgrund der komplexeren Struktur der kontrahierten Konfigurationen weitaus zeitintensiver.

Um einerseits diese Probleme zu minimieren und andererseits die Vorteile dieses Kontraktionsschemas weitgehend zu erhalten, wurde der Formalismus so abgeändert, daß nur die externen Doppelanregungen intern kontrahiert werden [72]. Mit größer werdendem Referenzraum nimmt die Zahl der unkontrahierten Konfigurationen, insbesondere der externen Einfachanregungen, im Vergleich zur Zahl der kontrahierten externen Doppelanregungen allerdings stark zu. Im ICN-Projekt

1. Quantenmechanische Verfahren

dieser Arbeit ist deren Anzahl bereits vergleichbar mit der Zahl der kontrahierten externen Doppelanregungen. Eine genauere Analyse der internen und einfach externen Anregungen zeigt, daß auch dort bestimmte Anregungstypen intern kontrahiert werden könnten, ohne größere Probleme aufzuwerfen. Für die Multireferenz-Störungstheorie zweiter Ordnung (MRMP2, eine Verallgemeinerung der CASPT2 Methode) wurde eine entsprechende Erweiterung bereits in MOLPRO implementiert [77]¹⁰.

Mit Hilfe von spingekoppelten Anregungsoperatoren $\hat{E}_{rs,tu}$ werden die intern kontrahierten, zweifach externen Konfigurationen $\Psi_{ij\tilde{p}}^{ab}$ aus der Referenz-Wellenfunktion Ψ_o erzeugt ($\tilde{p} = 1$ für externe Singulett- und $\tilde{p} = -1$ für externe Triplett-Paare):

$$\Psi_{ij\tilde{p}}^{ab} = \frac{1}{2} \left(\hat{E}_{ai,bj} + \tilde{p}\hat{E}_{bi,aj} \right) \Psi_0 \tag{1.39}$$

Die in Gl. (1.39) definierten, intern kontrahierten Konfigurationen $\Psi_{ij\tilde{p}}^{ab}$ sind nicht orthonormal zueinander. Die Überlappungsmatrix ist gegeben durch:

$$\left\langle \Psi_{ij\tilde{p}}^{ab} \mid \Psi_{kl\tilde{q}}^{cd} \right\rangle = \frac{1}{2} \delta_{\tilde{p}\tilde{q}} \left(\delta_{ac} \delta_{bd} + \tilde{p} \, \delta_{ad} \delta_{bc} \right) S_{ij,kl}^{(\tilde{p})} \tag{1.40}$$

Die Matrix $S_{ij,kl}^{(\tilde{p})}$ ist durch die Dichtematrix zweiter Ordnung der Referenz-Wellenfunktion Ψ_o bestimmt :

$$S_{ij,kl}^{(\tilde{p})} = \langle \Psi_o \mid \hat{E}_{ik,jl} + \tilde{p} \, \hat{E}_{il,jk} \mid \Psi_o \rangle \tag{1.41}$$

Die intern kontrahierten Konfigurationen $\Psi_{ij\tilde{p}}^{ab}$ können z.B. symmetrisch orthogonalisiert werden mit der Transformationsmatrix $\mathbf{T}^{(\tilde{p})}$:

$$\Psi_{D\tilde{p}}^{ab} = \sum_{i \ge j} T_{D,ij}^{(\tilde{p})} \Psi_{ij\tilde{p}}^{ab} \qquad \mathbf{T}^{(\tilde{p})} = (\mathbf{S}^{(\tilde{p})})^{-1/2}$$
(1.42)

Der Index D steht für orthogonalisierte, intern kontrahierte N-2 Elektronenzustände. Die Normierung der $\Psi_{D\tilde{p}}^{ab}$ lautet:

$$\langle \Psi_{D\tilde{p}}^{ab} \mid \Psi_{D\tilde{p}}^{ab} \rangle = \frac{1}{2 - \delta_{ab}} \tag{1.43}$$

wobei a = b nur für Singulettanregungen möglich ist ($\tilde{p} = 1$). Die unterschiedliche Normierung der diagonalen Konfigurationen $\Psi_{D\tilde{p}}^{aa}$ und der nicht-diagonalen Konfigurationen $\Psi_{D\tilde{p}}^{ab}$ ist wesentlich für die Matrixformulierung des Restvektors und für die Entfernung aller Kopplungskoeffizienten, die nicht nur von internen Orbitalen abhängen [75].

Die Wellenfunktion Ψ kann nun folgendermaßen geschrieben werden:

$$\Psi = \sum_{I\mu} c^{I\mu} \Psi_{I\mu} + \sum_{S\mu} \sum_{a} c^{S\mu}_{a} \Psi^{a}_{S\mu} + \sum_{D} \sum_{\tilde{p}=\pm 1} \sum_{ab} C^{D\tilde{p}}_{ab} \Psi^{ab}_{D\tilde{p}}$$
(1.44)

¹⁰Die entsprechende Dichtematrix und damit die Wellenfunktion sind aber noch nicht verfügbar, so daß z.B. keine Übergangsmatrixelemente berechnet werden können.

In der nicht-orthogonalen Basis lautet die Wellenfunktion:

$$\Psi = \sum_{I\mu} c^{I\mu} \Psi_{I\mu} + \sum_{S\mu} \sum_{a} c^{S\mu}_{a} \Psi^{a}_{S\mu} + \sum_{i \ge j} \sum_{\tilde{p}=\pm 1} \sum_{ab} C^{ij\tilde{p}}_{ab} \Psi^{ab}_{ij\tilde{p}}$$
(1.45)

mit

$$C^{D\tilde{p}} = \tilde{p} \left(C^{D\tilde{p}} \right)^{\dagger} \qquad \text{bzw.} \qquad C^{ij\tilde{p}} = \tilde{p} \left(C^{ij\tilde{p}} \right)^{\dagger} \tag{1.46}$$

und

$$\mathbf{C}^{ij\tilde{p}} = \sum_{D} T_{D,ij}^{(\tilde{p})} \, \mathbf{C}^{D\tilde{p}} \tag{1.47}$$

Die Indices I und S kennzeichen dabei die Orbitalkonfigurationen, die allein durch die Besetzungszahl der einzelnen Orbitale definiert sind. In der Regel sind dabei bei jeder Orbitalkonfiguration mehrere Spinkopplungen möglich, die durch den Index μ spezifiziert werden.

Die CI-Koeffizienten werden durch ein iteratives direktes CI-Verfahren bestimmt, welches die explizite Aufstellung und Diagonalisierung der Hamiltonmatrix vermeidet. In jedem Iterationsschritt werden *update*-Vektoren berechnet; mit den neuen CI-Koeffizienten wird der Energieerwartungswert $E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ berechnet, der als (ein) Konvergenzkriterium verwendet wird. Für weitere Einzelheiten sei auf die Literatur [1, 72] verwiesen.

Schließlich noch einige praktische Hinweise:

- Um auf MRCI-Niveau eine glatte Energiehyperfläche zu erhalten, sollten die Rechnungen alle in derselben Symmetrie durchgeführt werden, für Hyperflächen dreiatomiger Moleküle also in \mathcal{C}_s Symmetrie. Um dies zu verstehen, betrachten wir einen elektronischen A_1 Zustand des gewinkelten CS₂ Moleküls in \mathcal{C}_{2v} Symmetrie. Rechnungen in \mathcal{C}_s bzw. \mathcal{C}_{2v} Symmetrie ergeben dieselben MCSCF-Energien, jedoch ist die in \mathcal{C}_s Symmetrie berechnete MRCI(SD) Energie tiefer. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß bei Subduktion von \mathcal{C}_{2v} nach \mathcal{C}_s die irreduziblen Darstellungen A_1 und B_2 in A' übergehen. Dies bedeutet, daß in \mathcal{C}_s Symmetrie die MRCI-Referenz-Wellenfunktion Ψ_o Konfi gurationen enthält, die in \mathcal{C}_{2v} Symmetrie mit A_1 und mit B_2 korrespondieren, wobei die Koeffizienten der " B_2 Konfigurationen" gleich null sind. Bezüglich dieser B_2 Konfigurationen können nun aber Anregungen erzeugt werden, die die richtige A_1 Symmetrie besitzen und somit zu einer zusätzlichen energetischen Absenkung führen. Mit Hilfe der in MOLPRO vorhandenen REF Karte läßt sich dieses Problem vermeiden, d.h. höhere Symmetrien können ausgenutzt werden.
- In MOLPRO können entartete Zustände nur in der entsprechenden binären Untergruppe berechnet werden, $\mathcal{D}_{\infty h}$ Systeme also in \mathcal{D}_{2h} , $\mathcal{C}_{\infty v}$ Systeme in \mathcal{C}_{2v} Symmetrie. Es zeigt sich, daß auf MRCI-Niveau die beiden Komponenten nicht immer dieselbe Energie und Übergangsmatrixelemente aufweisen.

1. Quantenmechanische Verfahren

Dies ist z.B. dann der Fall, wenn für eine der beiden Komponenten noch ein weiterer Zustand derselben Symmetrie bestimmt werden soll. In diesem Fall werden nämlich die zweifach externen Konfigurationen bezüglich *beider* Referenz-Wellenfunktionen gebildet, was dazu führt, daß die Energie dieser Komponente des entarteten Zustands tiefer liegt¹¹. In solchen Fällen sollten die Energiehyperfläche der anderen Komponente so verschoben werden, daß eine exakte Entartung auftritt. Entsprechende Anpassungen müssen auch für die entsprechenden Hyperflächen der Übergangsmatrixelemente (also Dipol-, Übergangsdipol- und Spin- Bahn-Matrixelemente) durchgeführt werden. Diese Verschiebung erfolgt bei dreiatomigen Molekülen für alle Winkel eines Wertepaars (r_1, r_2) jeweils separat.

• Die CI-Koeffizienten der Konfigurationen der Referenz-Wellenfunktion werden in der MRCI-Rechnung neu optimiert. Die Referenz-Wellenfunktion sollte den berechneten Zustand qualitativ gut beschreiben. Dies impliziert, daß die Überlappung der Referenz-Wellenfunktion Ψ_o mit der MRCI(SD) Wellenfunktion Ψ größer als etwa 0.90 sein sollte:

$$\langle \Psi_o \mid \Psi \rangle \gtrsim 0.90 \tag{1.48}$$

In MOLPRO wird dieses Überlappungsintegral in der Zeile *Coefficient of reference function* angegeben. Für die Rechnungen am ICN Molekül lag dieser Wert zwischen 0.920 und 0.946, für jene am CS_2 Molekül zwischen 0.910 und 0.960.

- In MOLPRO läßt sich in den MCSCF-Rechnungen die Projektion des Drehimpulses auf die z-Achse festlegen (LQUANT-Karte). Für MRCI- und damit auch für die Spin-Bahn-Rechnungen ist dies allerdings bislang nicht möglich.
- Sollen die MCSCF-Wellenfunktion und die Referenz-Wellenfunktion der MRCI-Rechnung identisch sein, so ist es sinnvoll, dies explizit (durch einen Vergleich der Energien) zu überprüfen.

1.4.3. Das selektierende MRCI-Verfahren

Die selektierende MRCI-Methode *Configuration Selection MRCI* stellt eine praxisrelevante Alternative zur intern kontrahierten MRCI-Methode dar, um große MR-CI(SD) Rechnungen durchführen zu können.

Im klassischen Verfahren von Buenker und Peyerimhoff [78] wird für jede angeregte Konfiguration Φ_i der folgende Ausdruck berechnet

$$\varepsilon_{i} = \frac{\left|\sum_{\text{ref}} \langle c_{\text{ref}} \Phi_{\text{ref}} \mid \hat{H} \mid \Phi_{i} \rangle\right|^{2}}{\langle \mid \Phi_{i} \mid \hat{H} \mid \Phi_{i} \rangle - E_{o}}$$
(1.49)

¹¹Zum Beispiel wurden für das ICN Molekül zwei Flächen mit ${}^{3}\!A'$ aber nur eine mit ${}^{3}\!A''$ Symmetrie berechnet. Letztere sowie eine der beiden ${}^{3}\!A'$ Flächen gehen bei $\vartheta = 180^{\circ}$ in einen ${}^{3}\Pi$ Zustand über. Die ${}^{3}\!A'$ Fläche liegt hier zwischen 0.1 und 0.3 mH unterhalb der ${}^{3}\!A''$ Fläche.

und die Konfigurationen entsprechend sortiert. Konfigurationen, die oberhalb eines bestimmten Schwellenwertes T liegen (für T = 0 werden alle Konfigurationen berücksichtigt), werden explizit im CI berücksichtigt, der Beitrag der vernachlässigten Konfigurationen zur Korrelationsenergie als Summe der störungstheoretisch berechneten Beiträge abgeschätzt. Wird diese Rechnung für zwei verschiedene Schwellenwerte T_1 und T_2 durchgeführt, so kann linear auf den Grenzwert $T \rightarrow 0$ extrapoliert werden. Die Erfahrung zeigt, daß der extrapolierte Wert eine obere Schranke für die echte MRCI(SD) Energie darstellt. In den letzten Jahren wurden mehrere (technische) Varianten dieser Methode untersucht und implementiert, hier sei stellvertretend die DIESEL-CI Methode von Engels und Mitarbeitern [79, 80] genannt, wobei [80] eine ausgezeichnete Übersicht über die verschiedenen Ansätze bietet. Als Nachteil der selektierenden MRCI-Methode wird oft angeführt, daß auf diese Weise berechnete Potentialhyperflächen an manchen Geometrien Diskontinuitäten aufweisen können, die auf den plötzlichen Wegfall von Konfigurationen beim Übergang von einer (diskreten) Geometrie zur nächsten zurückzuführen sind.

1.4.4. Weitere Multireferenz-Korrelationsmethoden

Als weitere, praxisrelevante Multireferenz-Korrelationsmethoden sind insbesondere die ACPF (*averaged coupled pair functional*) Methode [81] sowie die CASPT2 [82,83] bzw. CASPT3 Methode [84] zu nennen, wobei die beiden letztgenannten Methoden allerdings nicht die Genauigkeit einer MRCI(SD) Rechnung erreichen und die ACPF Methode eine gewisse Anfälligkeit bezüglich der Wahl der Referenzkonfigurationen aufweisen kann [85].

1.5. Größenkonsistenz und Größenextensivität

Eine quantenchemische Methode ist gemäß Pople und Mitarbeitern [86] größenkonsistent (*size consistent*), wenn die Energie E_{AB} zweier nicht wechselwirkender Teilsysteme A + B gleich der Summe der Energien $E_A + E_B$ ist, die sich bei der getrennten Berechnung der beiden Teilsysteme ergibt:

$$E_{AB}(r \to \infty) = E_A + E_B \tag{1.50}$$

Während Größenkonsistenz eng mit der Idee eines Dissoziations- bzw. Fragmentierungsprozesses verbunden ist, ist die Eigenschaft der Größenextensivität [87,88] (size extensivity) weiter gefaßt. Hier wird gefordert, daß die Methode korrekt mit der Zahl der korrelierten Elektronen skaliert, d.h. dasselbe Skalierungsverhalten wie die exakte Energie aufweist. Größenextensivität ist z.B. von Bedeutung, wenn zwei Rechnungen mit bzw. ohne Rumpf-Valenzkorrelation miteinander verglichen werden sollen. Größenextensivität ist also für alle Geometrien definiert, während Größenkonsistenz nur ein korrektes Verhalten bei großen Abständen fordert, dafür muß aber die zugrundeliegende Referenz-Wellenfunktion die Dissoziation ebenfalls richtig beschreiben. RHF und UHF sind beide größenextensiv, aber während UHF immer auch größenkonsistent ist, ist dies bei RHF nur in speziellen Fällen der Fall, etwa bei der Dissoziation in zwei geschlossenschalige Teilsysteme. Verfahren wie Coupled Cluster und Møller Plesset Störungstheorie sind größenextensiv, allerdings nur größenkonsistent, wenn dies auch auf die (HF) Referenz-Wellenfunktion zutrifft. Dagegen ist das CI-Verfahren, auch MRCI, abgesehen von FCI-Rechnungen weder größenkonsistent noch größenextensiv. MCSCF ist bei geeigneter Wahl der Konfigurationen größenkonsistent. Es ist leicht einzusehen, daß CASSCF aufgrund seines FCI Charakters darüber hinaus auch größenextensiv ist. ACPF [81] ist für ein System von nicht-wechselwirkenden und identischen 2-Elektronen-Teilsystemen und einer entsprechenden CASSCF Wellenfunktion als Referenz exakt größenextensiv. FCI ist größenkonsistent und größenextensiv.

Warum ist das (*truncated*) CI-Verfahren nicht größenkonsistent? Die CI(SD) Energie E_{AB} für zwei getrennte Teilsysteme A und B ergibt nur dann die Summe der Energien der beiden getrennt berechneten Teilsysteme $E_A + E_B$, wenn alle lokalen Doppelanregungen von A und von B berücksichtigt werden. Dies würde aber bedeuten, daß in der Rechnung des Gesamtsystems bis zu Vierfachanregungen auftreten müßten, um die simultanen Doppelanregungen in A und in B erfassen zu können. Die fehlende Korrelationsenergie $E_A + E_B - E_{AB}$ nimmt mit steigender Zahl an korrelierten Elektronen stark zu. Bei größenextensiven Methoden ist der Fehler in der Korrelationsenergie proportional zur Anzahl der Teilsysteme und dem Fehler pro Teilsystem während bei CI-Methoden der Fehler asymptotisch proportional zur Zahl der Teilsysteme und dessen Gesamtenergie wird [89].

Davidson Korrektur und verwandte Korrekturen

Die MRCI(SD)-Methode stellt zur Zeit eine der genauesten Methoden dar, um globale Energiehyperflächen von Grund- und angeregten Zuständen zu berechnen. Um sehr genaue Ergebnisse zu erhalten, sollte eine Korrektur ΔE eingeführt werden, die näherungsweise größenkonsistente Resultate liefert. Mehrere solche Korrekturen wurden, zunächst für *single-reference* CI(SD), vorgeschlagen. Die bekanntesten sind im folgenden aufgelistet:

- 1974 Davidson Korrektur [90]
- 1977 renormierte Davidson Korrektur [91–93]
- 1977 Davidson-Silver Korrektur [94–96]
- 1977 Pople Korrektur [97]
- 1988 Meissner Korrektur [98]
- 1994 modifizierte Davidson-Silver Korrektur [89]

Ein kritischer Vergleich dieser Methoden stammt von Martin und Mitarbeitern [99] sowie von Duch und Diercksen [89].

Die näherungsweise größenkonsistente Energie E_{gr} ergibt sich zu $E_{gr} = E_{CI(SD)} + \Delta E$. In den nachfolgenden Formeln ist $E_{korr} = E_{CI(SD)} - E_{ref}$.

Eine störungstheoretische Analyse der CI-Wellenfunktion führte Davidson und Langhoff auf den folgenden Korrekturterm zur CI-Energie:

$$\Delta E_{Q_1} = (1 - C_0^2) E_{korr} \tag{1.51}$$

Hierbei ist C_0 der Koeffizient der Referenzkonfiguration in der CI-Entwicklung. Später wurde eingewandt, daß bei dieser Analyse die Störungswellenfunktion in intermediärer Normierung verwendet werden muß; damit ergibt sich als Korrekturterm der renormierten Davidson Korrektur

$$\Delta E_{Q_2} = \frac{1 - C_0^2}{C_0^2} E_{korr} \tag{1.52}$$

Die Davidson-Silver Korrektur lautet

$$\Delta E_{DS} = \frac{1 - C_0^2}{2C_0^2 - 1} E_{korr} \tag{1.53}$$

und die Pople Korrektur (N = Zahl der korrelierten Elektronen)

$$\Delta E_P = \left[\frac{N}{2z}\left(\sqrt{1 + \frac{4z(1+z)}{N}} - 1\right) - 1\right] E_{korr}$$
(1.54)

 mit

$$z = \frac{1 - C_0^2}{2C_0^2 - 1} \tag{1.55}$$

Wird die Wurzel in Gleichung (1.54) in ein Polynom in $x = 1 - C_0^2$ um x = 0 entwickelt, so ergibt sich eine modifizierte Davidson-Silver Korrektur:

$$\Delta E_{mDS} = \frac{1 - C_0^2}{2\frac{N-1}{N-2}C_0^2 - 1} E_{korr} \tag{1.56}$$

Schließlich wird noch die Meissner Korrektur betrachtet, die aus einer Analyse der linearisierten *coupled-pair many-electron theory* (L-CPMET) [98] folgt, bei der auch die Wechselwirkung zwischen Elektronenpaaren berücksichtigt wird:

$$\Delta E_M = \frac{1 - C_0^2}{C_0^2} \frac{(N - 2)(N - 3)}{N(N - 1)} E_{korr}$$
(1.57)

Für ein Zweielektronensystem entspricht CI(SD) einem FCI, so daß keine Korrektur notwendig ist. Allerdings verschwinden in diesem Fall nur die Korrekturen von Pople bzw. Meissner.

1. Quantenmechanische Verfahren

In der Praxis wird überwiegend die Davidson-Korrektur bzw. die renormierte Davidson-Korrektur verwendet. Es kann allerdings gezeigt werden, daß nur die Davidson-Silver, die modifizierte Davidson-Silver und die Pople-korrigierten CI(SD) Energien größenextensive Energien liefern, d.h. linear mit der Zahl der Teilsysteme skalieren. Die anderen hier vorgestellten Korrekturen skalieren mit \sqrt{N} .

Bei Multi-Referenz CI-Rechnungen wird C_0^2 durch die Summe der quadrierten Koeffizienten der Referenzkonfigurationen ersetzt.

$$C_0^2 \to \sum_i^{ref} C_i^2 \tag{1.58}$$

Da diese Koeffizienten in der MRCI(SD) Rechnunge neu optimiert werden, stellt sich die Frage, ob für C_0 der so erhaltene Koeffizient C_0^{MRCI} verwendet oder die MRCI(SD) Wellenfunktion auf die eigentliche Referenz-Wellenfunktion projiziert werden soll. In der Praxis erweist sich die erste Variante, die auch in MOLPRO verwendet wird, als erfolgreicher; dies gilt insbesondere im Bereich von vermiedenen Kreuzungen, wo sich die Reihenfolge der Zustände auf korreliertem Niveau vertauschen kann. Eine weiterführende Diskussion findet sich in [85, 89, 99].

Mit Hilfe des Perlskripts GETENERGIES können die benötigten Daten aus einer MOLPRO-Ausgabedatei extrahiert werden, um die oben diskutierten Korrekturen zur Größenkonsistenz zu berechnen. Ein praktischer Vergleich, der für das CS_2 Molekül durchgeführt wurde, wird in Kapitel 4 vorgestellt.

2. Relativistische Quantenmechanik

In diesem Kapitel wird zunächst ein allgemeiner Überblick über die relativistische Quantenchemie gegeben. Danach wird nochmals besonders auf die Erfassung von Spin-Bahn-Effekten eingegangen, die das zentrale Thema dieser Doktorarbeit darstellen. Der Spin-Bahn-Operator ist symmetriebrechend, d.h. eine Klassifizierung der Wellenfunktionen nach räumlicher Symmetrie und Spinmultiplizität wie im nicht-relativistischen Fall ist nicht mehr möglich. Die Konstruktion von symmetrieangepaßten Wellenfunktionen als Basisfunktionen für die Spin-Bahn-Matrix im state interacting Ansatz sowie die Verwendung des Wigner-Eckart-Theorems, um die Spin-Bahn-Matrix effizient aufzubauen, werden ausführlich besprochen.

2.1. Relativistische Quantenchemie

Das Gebiet der relativistischen Quantenchemie wurde in mehreren Übersichtsartikeln beschrieben, die verschiedene Aspekte abdecken [49, 100–114]. Außerdem sind alle Veröffentlichungen auf diesem Gebiet in mehreren Bibliographien von Pyykkö erfaßt [115–118]. Hier sollen insbesondere diejenigen Aspekte vorgestellt werden, die im engen Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit stehen.

2.1.1. Grundlagen

Klein-Gordon-Gleichung

Die spezielle Relativitätstheorie basiert auf den folgenden beiden Ideen [119]:

- Physikalische Gesetze besitzen in allen Bezugssystemen (Inertialsystemen), die sich zueinander geradlinig und mit konstanter Geschwindigkeit bewegen, dieselbe Form.
- Die maximale Geschwindigkeit der Übertragung von Information, die Lichtgeschwindigkeit c, ist in allen Bezugssystemen gleich groß (d.h. eine universelle Konstante).

Anstelle der in der klassischen Mechanik verwendeten Galilei-Transformation, die mit der speziellen Relativitätstheorie nicht vereinbar ist, tritt die sogenannte *Lorentz*-

2. Relativistische Quantenmechanik

*Transformation*¹. Es zeigt sich, daß die Idee einer absoluten Zeit aufgegeben werden muß; Abstände und Zeitspannen können in verschiedenen Bezugssystemen verschiedene Werte annehmen (Längenkontraktion, Zeitdilatation).

Die Lorentz-invariante klassische Hamilton-Funktion H für ein freies Teilchen lautet [106, 121]:

$$H = c\sqrt{m^2c^2 + \mathbf{p}^2} \tag{2.1}$$

m ist dabei die Ruhemasse des Teilchens und **p** sein Impuls. Die Wellengleichung, die sich ergibt, wenn die aus der nicht-relativistischen Quantenmechanik bekannten Vorschriften angewendet werden

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right)\Psi = c\,p_o\Psi = c\sqrt{m^2c^2 + \mathbf{p}^2}\Psi \qquad (\text{mit } \mathbf{p} = \frac{\hbar}{i}\nabla),\tag{2.2}$$

ist allerdings nicht Lorentz-invariant und der Wurzelausdruck birgt weitere Schwierigkeiten². Die *Klein-Gordon-Gleichung* umgeht diese Schwierigkeiten, indem dort Gl. (2.2) zunächst quadriert wird:

$$(E^{2}\Psi =) c^{2}p_{o}^{2}\Psi = (m^{2}c^{4} + c^{2}\mathbf{p}^{2})\Psi$$
 (2.3)

bzw.

$$\left(p_o^2 - p_x^2 - p_y^2 - p_z^2 - m^2 c^2\right)\Psi = 0$$
(2.4)

Diese Gleichung ist bezüglich der Ortskoordinaten und der Zeit eine Differentialgleichung zweiter Ordnung. Allerdings kann sie den Spin des Elektrons nicht erklären und das Normierungsintegral $\int \Psi^* \Psi d\tau$ ist zeitabhängig. Durch die Quadrierung von Gleichung (2.2) werden negative Energielösungen $E = -c \sqrt{m^2 c^2 + p^2}$ eingeführt; es stellte sich aber heraus, daß sich diese dem entsprechenden Antiteilchen zuordnen lassen. Die Klein-Gordon-Gleichung kann nur Bosonen, d.h. Teilchen mit ganzzahligem (oder ohne) Spin, beschreiben. Die richtige Gleichung für Teilchen mit halbzahligem Spin (Fermionen) wurde von Dirac gefunden.

Dirac-Gleichung

Damit eine Wellengleichung Lorentz-invariant ist, müssen die Ableitungen nach Ort und Zeit in derselben Ordnung auftreten. Die Lösungen der Klein-Gordon-Gleichung zeigen, daß Wellengleichungen, deren Ableitungen nach Ort und Zeit nicht linear sind, nicht-physikalische Lösungen besitzen können. Dirac wählte daher für die Wellengleichung eines freien Elektrons den folgenden Ansatz [122]

$$[p_o - \alpha_x p_x - \alpha_y p_y - \alpha_z p_z - \beta mc] \Psi = 0$$
(2.5)

¹Die Maxwell-Gleichungen, die die Physik elektromagnetischer Felder beschreiben, sind nicht Galilei-invariant, jedoch, wie Lorentz zeigen konnte [120], Lorentz-invariant.

²Zum Beispiel führt eine Taylorentwicklung des Wurzelausdrucks auf eine schwer zu handhabende, nicht-lokale Theorie, da der Ableitungsoperator dann in allen Ordnungen auftritt.

Die Parameter α und β werden durch die Forderung bestimmt, daß Gl. (2.5), mit dem konjugiert komplexen Operator $[p_o + \alpha_x p_x + \alpha_y p_y + \alpha_z p_z + \beta mc]$ dieser Gleichung multipliziert, in die Klein-Gordon Gleichung (2.3) übergeht. Damit wird sichergestellt, daß die Lösungen der neuen Wellengleichung auch Lösungen der Klein-Gordon-Gleichung sind; es werden sozusagen diejenigen Lösungen aus der Klein-Gordon-Gleichung aussortiert, die die Teilchenzahl erhalten.

Es zeigt sich, daß die Komponenten von $\boldsymbol{\alpha} = (\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$ sowie β keine Skalare sein können, sondern Matrizen darstellen, deren Dimension (mindestens) vier betragen muß. Die Standardrepräsentation dieser Matrizen ist:

$$\boldsymbol{\alpha}_{i} = \begin{pmatrix} \mathbf{0}_{2} & \boldsymbol{\sigma}_{i} \\ \boldsymbol{\sigma}_{i} & \mathbf{0}_{2} \end{pmatrix} \quad \text{mit } i \in \{x, y, z\} \quad \text{und} \quad \boldsymbol{\beta} = \begin{pmatrix} \mathbf{1}_{2} & \mathbf{0}_{2} \\ \mathbf{0}_{2} & -\mathbf{1}_{2} \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

und den Pauli-Matrizen

$$\boldsymbol{\sigma}_{\boldsymbol{x}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \boldsymbol{\sigma}_{\boldsymbol{y}} = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \qquad \boldsymbol{\sigma}_{\boldsymbol{z}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad (2.7)$$

sowie

$$\mathbf{0}_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{1}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad -\mathbf{1}_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad (2.8)$$

Dies bedeutet, daß auch die Wellenfunktion vierkomponentig ist; zwei Komponenten sind notwendig, um den Spin des Elektrons zu erklären, die weiteren beiden Komponenten beschreiben das Antiteilchen des Elektrons, das Positron, welches einige Jahre danach tatsächlich experimentell nachgewiesen werden konnte [123].

Explizit lautet die Dirac-Gleichung für ein freies Elektron

$$\begin{pmatrix} p_o - mc & 0 & -p_z & -p_x + ip_y \\ 0 & p_o - mc & -p_x - ip_y & p_z \\ -p_z & -p_x + ip_y & p_o + mc & 0 \\ -p_x - ip_y & p_z & 0 & p_o + mc \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix} = 0$$
(2.9)

Im nicht-relativistischen Grenzfall $c \to \infty$ geht p_o in mc über und Ψ_1 und Ψ_2 sind nicht mehr gekoppelt. Es verbleiben vier Eigenwertgleichungen, deren ungefähre Eigenwerte $+mc^2$ für Ψ_1 und Ψ_2 bzw. $-mc^2$ für Ψ_3 und Ψ_4 lauten. Ψ_1 und Ψ_2 können dann als α und β Komponenten des Elektrons, Ψ_3 und Ψ_4 als diejenigen des Positrons interpretiert werden.

Die Dirac-Gleichung ist Lorentz-invariant und erhält die Teilchenzahl. Der Dirac-Hamiltonoperator H_D kommutiert mit den Komponenten des Gesamtdrehimpuls-Operators $\vec{j} = \hbar \vec{l} + \frac{1}{2}\hbar \vec{\sigma}$, d.h. der Gesamtdrehimpuls, der sich aus Bahndrehimpuls und Spin zusammensetzt, ist eine Erhaltungsgröße; die Dirac-Gleichung erklärt damit den Spin des Elektrons³. Die Komponenten von \vec{l} bzw. \vec{s} alleine kommutieren dagegen nicht mit H_D . Das magnetische Moment μ_z des Elektronenspins ist

³Dies bedeutet aber nicht, daß der Elektronenspin zwingend als ein relativistischer Effekt angesehen werden muß [124]. Ferner wurde darauf hingewiesen [124], daß der Spin nicht auf die innere Struktur des Elektrons, sondern auf die Struktur des Wellenfeldes zurückzuführen ist, welches das Elektron umgibt.

2. Relativistische Quantenmechanik

experimentell um den Faktor g = 2.0023 mal größer als erwartet, aus der Dirac-Gleichung folgt g = 2.0000. Diese kleine Abweichung läßt sich mit Hilfe der Quantenelektrodynamik (QED) erklären und ist auf die Wechselwirkung des Elektrons mit elektromagnetischen Fluktuationen des umgebenden Vakuums zurückzuführen. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Dirac-Gleichung den größten Teil der Unterschiede zu erklären vermag, die zwischen Experiment und den Lösungen der Schrödinger-Gleichung verbleiben, quantenelektrodynamische Korrekturen spielen in der Praxis in der Regel eine stark untergeordnete Rolle.

Elektromagnetisches Feld und Lösungen für das Wasserstoffatom

Die Dirac-Gleichung für ein Elektron im elektromagnetischen Feld mit Vektorpotential **A** und skalarem Potential φ ergibt sich gemäß den Vorschriften

$$p_o \to p_o - \frac{e\varphi}{c}$$
 $\mathbf{p} \to \mathbf{p} - \frac{\mathbf{A}}{c} = \pi$ (2.10)

aus Gl. (2.5) zu

$$\left[p_o - \frac{e\varphi}{c} - \alpha \pi - \beta m c\right] \Psi = 0$$
(2.11)

oder im zeitunabhängigen Fall zu

$$\left[e\varphi + c\alpha\pi + \beta m c^2\right]\Psi = E\Psi \tag{2.12}$$

Die Potentiale **A** bzw. φ sind nicht direkt beobachtbar, hängen aber mit dem magnetischen Feld $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ bzw. dem elektrischen Feld $\mathbf{E} = -\nabla \varphi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$ zusammen, wobei allerdings für **A** bzw. φ noch gewisse Freiheiten bestehen; eine genaue Spezifikation erfordert eine sogenannte Eichung, am wichtigsten sind hier die Coulomb-Eichung $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ sowie die Lorentz-Eichung $\nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0$. Für zeitunabhängige Systeme sind Lorentz- und Coulomb-Eichung identisch, in zeitabhängigen Fällen ist allerdings nur die Lorentz-Eichung exakt Lorentz-invariant. In der Praxis werden meistens Systeme ohne äußere Magnetfelder betrachtet; hier verschwindet das Vektorpotential **A**.

Für ein Elektron im Feld eines Atomkerns mit Ladung Z (Wasserstoff-Problem) gilt $\mathbf{A} = 0$ und $\varphi = -\frac{Z}{r}$. Die Dirac-Gleichung für das Wasserstoff-Problem läßt sich analytisch lösen [109, 121], die wesentlichen Ergebnisse sind [109, 121, 125]:

• Die Struktur der 4×4 Dirac-Matrix legt nahe, die vierkomponentige Wellenfunktion Ψ als ein Paar zweikomponentiger Spinoren zu schreiben, außerdem können Winkel- und Radialteil getrennt behandelt werden:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi^L \\ \varphi^S \end{pmatrix} \qquad \varphi^L = g(r)\chi_l^{j,m_j} \qquad \varphi^S = f(r)\chi_l^{j,m_j}$$
(2.13)

Der Beitrag von φ^L zur Wellenfunktion ist für die elektronischen Lösungen in der Regel deutlich größer als derjenige von φ^S , daher wird φ^L als große und

 φ^S als kleine Komponente bezeichnet. Ihr relativer Wert ist alleine durch die radialen Funktionen bestimmt, für den asymptotischen Grenzfall gilt

$$\frac{f(r)}{g(r)} \approx \frac{Z\tilde{\alpha}}{2n} \tag{2.14}$$

wobei $\tilde{\alpha} = 1/c = 1/137.036$ a.u die Feinstrukturkonstante und *n* die Hauptquantenzahl sind. Der Beitrag der kleinen Komponente nimmt also mit zunehmender Kernladungszahl Z zu und ist zudem in Kernnähe in der Regel größer als im asymptotischen Limit. Sie kann aufgrund ihres hohen Beitrages zur kinetischen Energie nicht einfach vernachlässigt werden, da sich sonst viel zu tiefe Energien ergeben.

• Die Operatoren j^2 , j_z , l^2 und σ^2 kommutieren mit H, jedoch nicht die Operatoren l_z und s_z . Die Lösungen des winkelabhängigen Anteils lauten

$$\chi_{j,m_j}^{(+)} = \chi_l^{j=l+\frac{1}{2},m_j} = c_1 Y_l^{m_j - \frac{1}{2}} \alpha + c_2 Y_l^{m_j + \frac{1}{2}} \beta$$
(2.15)

$$\chi_{j,m_j}^{(-)} = \chi_l^{j=l-\frac{1}{2},m_j} = -c_2 Y_l^{m_j-\frac{1}{2}} \alpha + c_1 Y_l^{m_j+\frac{1}{2}} \beta$$
(2.16)

wobei $Y_l^{m_j \pm \frac{1}{2}}$ die Kugelflächenfunktionen (*spherical harmonics*) sind, $\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $\beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ und c_1, c_2 Normierungskonstanten⁴. Für die vierkomponentige Wellenfunktion ergibt sich

$$\Psi = \begin{pmatrix} g(r)\chi^{(+)} \\ f(r)\chi^{(-)} \end{pmatrix} \quad \text{oder} \quad \Psi = \begin{pmatrix} -g(r)\chi^{(-)} \\ f(r)\chi^{(+)} \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

Dies bedeutet, daß die große und kleine Komponente für sich weiterhin als s, p, d, \ldots Funktion bezeichnet werden können, die l Werte sich aber in der vierkomponentigen Wellenfunktion um ± 1 unterscheiden.

- Da die Knotenflächen der kleinen und der großen Komponente verschieden sind, besitzen die Dirac-Lösungen des Wasserstoff-Problems im Unterschied zu den nicht-relativistischen Lösungen keine Knotenflächen. Für Konturplots siehe Referenz [126].
- Die Energieniveaus sind von der Hauptquantenzahl n und der Quantenzahl j des Gesamtdrehimpulses abhängig, während die nicht-relativistischen Lösungen nur von n abhängen. Energieniveaus mit gleichen j Werten aber verschiedenen Werten für die Drehimpuls-Quantenzahl l (z.B. ${}^{2}S_{1/2}$, ${}^{2}P_{1/2}$) werden als zueinander entartet vorausgesagt, spalten aber aufgrund quantenelektrodynamischer Effekte (Lamb-Shift) geringfügig auf.
- Die Energieniveaus des Wasserstoffatoms werden relativistisch stabilisiert. Die relativistischen Beiträge zur Energie eines Einelektronenatoms mit Kernladung Z sind in tiefster Ordnung proportional zu Z^4 , während die nichtrelativistischen Energieniveaus proportional zu Z^2 sind.

$${}^{4}c_{1} = \sqrt{\frac{l+m_{j}+\frac{1}{2}}{2l+1}}, c_{2} = \sqrt{\frac{l-m_{j}+\frac{1}{2}}{2l+1}}$$

Hamiltonoperator für ein Mehrelektronensystem

In den meisten durchgeführten Rechnungen wurde bislang der Dirac-Coulomb Operator verwendet; hier wird die Elektron-Elektron-Wechselwirkung durch den Coulomb-Operator $g_{ij} = \frac{1}{r_{ij}}$ erfaßt. Die damit verbundene Wellengleichung $H_{DC}\Psi = E\Psi$ ist allerdings nicht Lorentz-invariant. Um einen Term für die Elektronenwechselwirkung abzuleiten, der mit der speziellen Relativitätstheorie im Einklang steht, muß auf die Quantenelektrodynamik (QED) zurückgegriffen werden, die auch die Quantelung elektromagnetischer Felder berücksichtigt [121, 127]. Um den Term, der in der QED die Elektron-Elektron-Wechselwirkung beschreibt, auf eine in der relativistischen Quantenchemie verwendbare Form zu bringen, ist es notwendig, ihn störungstheoretisch in Potenzen der Feinstrukturkonstanten $\tilde{\alpha} = \frac{1}{c}$ zu entwickeln. Wird die Coulomb-Eichung verwendet, so ergibt sich in nullter Näherung die Coulomb-Wechselwirkung; der nächsthöhere Term (der Ordnung $\tilde{\alpha}^2$) ist die sogenannte transversale Wechselwirkung. Frequenzunabhängige Näherungen an diesen Term besitzen praktische Bedeutung. Zu nennen sind hier der sogenannte Coulomb-Breit-Operator g_{ij}^{CB} [128], sowie der *Coulomb-Gaunt-Operator* g_{ij}^{CG} . Diese beiden Operatoren sind nicht vollständig Lorentz-invariant.

$$g_{ij}^{CB} = \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2r_{ij}} \left(\boldsymbol{\alpha}_i \boldsymbol{\alpha}_j + \frac{(\boldsymbol{\alpha}_i \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\alpha}_j \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right)$$
(2.18)

$$g_{ij}^{CG} = \frac{1}{r_{ij}} - \frac{\alpha_i \alpha_j}{r_{ij}}$$
(2.19)

Der Breit-Term kann als Summe von zwei Termen geschrieben werden, diese beschreiben die magnetische Wechselwirkung sowie die Retardation (Verzögerung) der Elektronenwechselwirkung aufgrund der endlichen Geschwindigkeit des Lichts. Der Retardationsterm trägt im Vergleich zur magnetischen Wechselwirkung nur etwa 10 % bei, und wird daher oft vernachlässigt. Der dann resultierende Coulomb-Gaunt-Operator⁵ benötigt nur die nicht-relativistischen Zweielektronenintegrale und verursacht daher gegenüber einer nicht-relativistischen Rechnung kaum zusätzliche Kosten. Der Breit-Term läßt sich auch semi-klassisch (d.h. ohne QED) ableiten [101, 121].

2.1.2. Vierkomponentige Methoden

Dirac-Fock Methode

Die Dirac-Fock Methode (DF) für Atome [129–132] und Moleküle [133–135] stellt das vierkomponentige Pendant zur Hartree-Fock Methode dar. Sie dient als Ausgangspunkt für vierkomponentige Korrelationsmethoden, als Benchmark für die Berechnung von relativistischen Effekten (ohne Korrelation) und liefert Referenzdaten für die Justierung von Pseudopotentialen. Die Wellenfunktion wird als antisymmetrisiertes Produkt (Determinante) von Einteilchenfunktionen, den vierkomponentigen Spinoren, angesetzt. Die Minimierung des Energieerwartungswertes unter der

⁵Man beachte den fehlenden Faktor 1/2 in Gleichung (2.19).

Nebenbedingung orthonormaler Spinoren führt auf die Dirac-Fock Gleichung, die wie im nicht-relativistischen Fall iterativ zu lösen ist. Dabei muß dafür gesorgt werden, daß die Spinoren *reine* elektronische Lösungen darstellen, da diese sonst in das negative Energiekontinuum der positronischen Lösungen kollabieren. Auf DF Niveau können die Spinoren von atomaren Systemen als Produkt von Radial-, Winkelund Spinanteil geschrieben werden, ganz analog zu den Lösungen des Wasserstoff-Problems. Eine numerische Lösung der DF-Gleichung ist für Atome problemlos möglich⁶, wobei geeignete Randbedingungen für rein elektronische Lösungen sorgen. Rechnungen finden in der Regel nicht in Russell-Saunders-Kopplung [136–138] sondern in *jj*-Kopplung [139, 140] statt. Das Programmpaket GRASP [141, 142], das auch in der vorliegenden Doktorarbeit benutzt wurde, ist eines der bekanntesten Programme für numerische DF bzw. MC-DF Rechnungen an Atomen. Für molekulare Lösungen werden die Spinoren dagegen in der Regel in einem (vierkomponentigen) Basissatz entwickelt (MS-LCAS: molecular spinors by linear combination of atomic spinors), der normalerweise aus Gaußfunktionen besteht. Eine Übersicht über Computerprogramme, mit denen atomare oder molekulare Dirac-Fock-Rechnungen durchgeführt werden können, gibt der Ubersichtsartikel von Almlöf und Gropen [106].

Statt Punktladungen werden für die Atomkerne oft auch realistischere Modelle mit endlicher Ladungsverteilung benutzt [143, 144], womit der *cusp* am Kernort hinfällig wird. In fast allen Fällen wird entweder der Dirac-Coulomb (DC) oder der Dirac-Coulomb-Breit (DCB) Operator verwendet, wobei im ersten Fall der Beitrag der Breit-Wechselwirkung störungstheoretisch abgeschätzt werden kann. Insbesondere der DCB Operator eignet sich ausgezeichnet für neutrale und schwach geladene Atome und Moleküle, während für hochgeladene Systeme auch QED Effekte wichtig werden können [145].

Basissatz- und Symmetriebetrachtungen

Bei der Bestimmung von elektronischen Lösungen muß verhindert werden, daß tiefer liegende positronische Lösungen beigemischt werden. Die Lösungen der Einteilchen-Dirac-Gleichung zeigen, daß in Bereichen, in denen das Kernpotential klein ist (d.h. im Valenzbereich), die kleine und große Komponente durch die folgende (approximative) Gleichung miteinander in Beziehung stehen:

$$\varphi^S = \frac{1}{2mc} \hat{\sigma} \hat{p} \, \varphi^L \tag{2.20}$$

Diese Proportionalität folgt aus der Form des kinetischen Energieoperators $\alpha \pi$. Der Basissatz muß so konzipiert sein, daß diese *kinetic balance* Bedingung [146] erfüllt werden kann, da es sonst zu Beimischungen von tieferliegenden positronischen Lösungen (*variational collapse*) oder von Einelektronen-Zuständen mit geringer oder keiner kinetischen Energie (*finite basis set disease*) kommt [49]; beide Effekte haben zu tiefe Gesamtenergien zur Folge. Weitere Möglichkeiten, einen aus-

⁶Nur der Radialteil muß numerisch bestimmt werden, der Winkelanteil kann analytisch behandelt werden.

2. Relativistische Quantenmechanik

geglichenen vierkomponentigen Basissatz zu erzeugen, werden in Referenz [147] diskutiert. Die kinetically balanced Basissätze werden in der Regel so bestimmt, daß zunächst ein Basissatz für die große Komponente ermittelt wird; der Basissatz für die kleine Komponente wird dann erhalten, indem der Operator $\hat{\sigma}\hat{p}$ auf jede Basisfunktion der großen Komponente angewendet wird. Aus einer Basisfunktion der großen Komponente mit Bahndrehimpuls l ergeben sich dabei Basisfunktionen der kleinen Komponente mit Bahndrehimpuls l-1 bzw. l+1, für eine "große" s Funktion ergibt sich nur ein Satz "kleiner" p Funktionen. Der Basissatz für die kleine Komponente, ein Basissatz für eine vierkomponentige relativistische Rechnung damit etwa dreimal so groß wie in einer nicht- oder zweikomponentigen Rechnung. Im Vergleich zu nicht-relativistischen Rechnungen kann zudem weniger Symmetrie ausgenutzt und es muß komplex gerechnet werden; dies macht vierkomponentige Rechnungen sehr aufwendig, sie werden daher in der Regel nur als *benchmark* bzw. bei der Justierung von (zweikomponentigen) Pseudopotentialen verwendet.

Symmetrie kann ausgenutzt werden, um den Rechenaufwand zu verringern. Dazu muß die der Punktgruppe des Moleküls entsprechende Doppelgruppe [148–151] verwendet werden, eine separate Klassifizierung nach räumlicher Symmetrie und Spinmultiplizität wie bei nicht-relativistischen Rechnungen ist nicht mehr möglich. Zusätzlich kann noch die Symmetrie bezüglich Zeitumkehr und die damit verbundene *Kramer's restriction* [152] ausgenutzt werden [153].

Direkte Störungstheorie

Besonders hervorzuheben ist die direkte Störungstheorie von Rutkowski und Kutzelnigg [154–156], die eine reguläre Expansion in $1/c^2$ erlaubt und es ermöglicht, auch eindeutige und konsistente störungstheoretische Ausdrücke höherer Ordnung abzuleiten; ein Vorteil, den die Methode der Eliminierung der kleinen Komponente (esc: elimination of small component) nicht bietet. Der vierkomponentige, nichtrelativistische Lévy-Leblond Hamiltonoperator [157] wird in der direkten Störungstheorie als ungestörter Operator verwendet. Es kann gezeigt werden, daß die direkte Störungstheorie (in erster Ordnung) auf denselben Formalismus wie der Pauli-Operator führt, sofern exakte nicht-relativistische Referenzfunktionen verwendet werden. In der Praxis muß man sich natürlich mit nicht-relativistischen Näherungslösungen begnügen, hier ist dann der direkten Störungstheorie der Vorzug zu geben [158]. Der direkten Störungstheorie verwandt ist die reguläre Störungstheorie von Sadlej und Baerends (Amsterdamer Gruppe), in welcher die Störung nur noch bezüglich der Metrik S beibehalten wird und aus welcher die zweikomponentige ZO-RA Gleichung sowie Störungsgleichungen höherer Ordnung (FORA,...) abgeleitet werden können.

Vierkomponentige Korrelationsmethoden

In vierkomponentigen Rechnungen wird die Korrelationsenergie im allgemeinen in enger Analogie zu nicht-relativistischen Rechnungen [159] bezüglich der Dirac-Fock Energie definiert [107]. Die aus der nicht-relativistischen Quantenmechanik bekannten, Hartree-Fock basierten (*single-reference*) Korrelationsmethoden wurden mittlerweile auch für den vierkomponentigen Formalismus entwickelt und implementiert; für molekulare Anwendungen existieren Programme für RAS CI [160], *Coupled Cluster* Verfahren [161–165] und Störungstheorie (MBPT) [153, 166]. Außerdem existiert noch ein vierkomponentiges MC-DF [167]. Das bekannteste Programm für vierkomponentige, molekulare Rechnungen ist MOLFDIR [43–45].

Eine Beimischung von positronischen Zuständen in einer CI-Entwicklung ist im Prinzip über Paarerzeugung möglich, also physikalisch sinnvoll (*electron positron pair creation*); allerdings sind diese Anregungen energetisch sehr hochliegend (ca. 1 MeV). Die elektronischen Lösungen sind quasi eingebettet in ein Kontinuum von ungebundenen positronischen Lösungen; eine gleichzeitige Besetzung von elektronischen und positronischen Einteilchen-Zuständen wird als *Brown-Ravenhall disease* oder *continuum dissolution problem* bezeichnet [168, 169]. In der sogenannten *no virtual pair* oder kurz *no-pair* Näherung werden diese positronischen Anregungen durch eine geeignete Projektion ausgeschlossen. Praktisch allen relativistischen Rechnungen liegt diese *no-pair* Näherung zugrunde. Aufgrund der hohen Ansprüche an Computerressourcen werden vierkomponentige Methoden bislang praktisch ausschließlich in Benchmark-Rechnungen verwendet.

2.1.3. Zweikomponentige Methoden

Um den Rechenaufwand deutlich zu verringern und um leichter (traditionell) interpretierbare Ergebnisse zu erhalten, wurden verschiedene Ansätze entwickelt, um die positronischen Lösungen abzutrennen. Die resultierenden Terme des Hamiltonoperators können weiter aufgeteilt werden in *skalar-relativistische* Terme und solche, die die (nicht-relativistische) Symmetrie der Wellenfunktion brechen; letztere haben in der Spin-Bahn-Wechselwirkung ihren wichtigsten Vertreter. Eine vollständige Abtrennung der positronischen Lösungen ist nur in Spezialfällen (z.B. freies Elektron) möglich, stattdessen erfolgt eine Abtrennung, die bis zu einer gewissen Ordnung in der Feinstrukturkonstanten $\tilde{\alpha}$ korrekt ist.

Eliminierung der kleinen Komponente

Die Dirac-Gleichung (mit einer Energieverschiebung um mc^2) kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$\begin{pmatrix} V \mathbf{1}_2 & c\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p} \\ c\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p} & (-2mc^2 + V) \mathbf{1}_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi^L \\ \varphi^S \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} \varphi^L \\ \varphi^S \end{pmatrix}$$
(2.21)

Die zweite der dazu äquivalenten Gleichungen kann nach der kleinen Komponente aufgelöst

$$\varphi^{S} = \frac{1}{2mc^{2} + \varepsilon - V} c \,\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p} \,\varphi^{L} \tag{2.22}$$

2. Relativistische Quantenmechanik

und der resultierende Ausdruck in die erste Gleichung eingesetzt werden, um so die kleine Komponente zu eliminieren:

$$\left(V + c\,\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}\frac{1}{2mc^2 + \varepsilon - V}\,c\,\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}\right)\varphi^L = \varepsilon\varphi^L \tag{2.23}$$

Gleichung (2.23) birgt aber zwei Probleme in sich: Zum einen die Normierungsfrage; die große Komponente φ^L kann nicht einfach auf eins normiert werden, da sie nur einen Teil der ursprünglichen (vierkomponentigen) Wellenfunktion darstellt. Zum anderen die Energieabhängigkeit des Operators, die zu nicht-orthogonalen Orbitalen führt, was nur bei atomaren Systemen bzw. bei der Verwendung von Dichtefunktionalen nicht besonders störend ist.

Die Normierungsfrage kann gelöst werden, indem φ^L durch $\Phi = \mathcal{O}\varphi^L$ ersetzt wird mit $\mathcal{O} = \sqrt{1 + X^2}$ und $X = \frac{c \, \sigma \mathbf{p}}{2mc^2 + \varepsilon - V}$. Φ kann normiert werden, da sich gerade $\langle \Phi | \Phi \rangle = \langle \varphi^L | \varphi^L \rangle + \langle \varphi^S | \varphi^S \rangle$ ergibt. Um Φ einzuführen, wird der Hamiltonoperator H entsprechend transformiert: $H^{\text{esc}} \to \mathcal{O}H^{\text{esc}}\mathcal{O}^{-1}$.

Die Energieabhängigkeit des Hamilton operators H^{esc} kann durch eine Taylorent-wicklung behoben werden:

$$\frac{1}{2mc^2 + \varepsilon - V} = \frac{1}{2mc^2} \left[1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \right]^{-1} = \frac{1}{2mc^2} \left[1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} + \dots \right]$$
(2.24)

Bereits der erste Term dieser Entwicklung weist aber gewisse Schwierigkeiten (s.u.) auf, die auch in höherer Ordnung nicht verschwinden [170]. Eine Taylorentwicklung nullter Ordnung (mit $X = \frac{c \, \sigma \mathbf{p}}{2mc^2}, \, \mathcal{O} = 1$) liefert mit Hilfe der Dirac Beziehung

$$(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{B}) = \mathbf{A}\mathbf{B} + i\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{A}\times\mathbf{B}), \tag{2.25}$$

die gilt, sofern **A** und **B** jeweils mit σ kommutieren, gerade den Hamiltonoperator der Schrödingergleichung $(H = V + \frac{\mathbf{p}^2}{2m})$.

Eine Taylorentwicklung erster Ordnung (mit $X = \frac{c \sigma \mathbf{p}}{2mc^2} \left[1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right]$ und $\mathcal{O} = 1 + \frac{\mathbf{p}^2}{8m^2c^2}$) liefert den sogenannten *Pauli-Operator*:

$$H^{\text{esc}} = \frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\Delta V + \frac{\hbar\sigma(\nabla V \times \mathbf{p})}{4m^2c^2} \quad (2.26)$$

$$\substack{\text{nicht-rel.-Term} \quad Massen-Geschw.-Term} \quad Darwin-Term \quad Spin-Bahn-WW}$$

Stellt V ein zentrales Kernpotential dar, d.h. $V \sim -\frac{Z}{r}$, so ergibt sich für den Darwin-Term[171] eine Delta-Funktion am Kernort ($\Delta V \sim Z \delta r$) und für den Spin-Bahn-Term $\Delta V \times \mathbf{p} \sim -\frac{Z}{r^3} (\mathbf{r} \times \mathbf{p})$.

Der Massen-Geschwindigkeits-Term ist ein relativistischer Korrekturterm zur kinetischen Energie, der Darwin-Term eine erste Korrektur zur Zitterbewegung des Elektrons um seine mittlere Position. Diese Zitterbewegung folgt aus einer Betrachtung des relativistischen Geschwindigkeitsoperators $\frac{d\mathbf{r}}{dt} = c\boldsymbol{\alpha}$ und dessen Ableitung [109]. Der Spin-Bahn-Term erfaßt die Wechselwirkung des magnetischen Moments des Elektronenspins mit dem magnetischen Moment, welches sich aus der Bewegung des Elektrons im elektrischen Feld eines Atomkerns ergibt.

Der Massen-Geschwindigkeits-Term kann aufgrund seines negativen Vorzeichens nicht in variationellen Rechnungen verwendet werden, da er zu einem Kollaps führt: wird ein vollständiger Basissatz verwendet, so wird die Energie immer gegen $-\infty$ streben. Der Darwin-Term ist aufgrund seiner Singularität an den Kernorten problematisch; da er nur an einer endlichen Anzahl von Punkten im Raum wirkt, ist sein Gewicht null und führt daher bei einer *freien* variationellen Optimierung zu keiner Veränderung der Energie. Der Spin-Bahn-Operator besitzt implizit Terme, die elektronische und positronische Zustände koppeln, und ist daher ebenfalls nicht variationell stabil.

Der Grund für die Problematik dieser Terme liegt in der Entwicklung nach $\frac{\varepsilon - V}{2mc^2}$, die für ein Coulomb-Potential kritisch ist, da in Kernnähe $\varepsilon - V > 2mc^2$ gelten kann, so daß die Entwicklung dort divergent wird. Andererseits entstehen die relativistischen Effekte gerade in Kernnähe. Die skizzierte Ableitung des Pauli-Operators ist also strenggenommen nicht gültig; es kann aber gezeigt werden, daß er trotzdem in erster störungstheoretischer Ordnung (Erwartungswert) verwendet werden kann [172].

Der vollständige Spin-Bahn-Operator für molekulare Systeme, der sich aus dem Dirac-Coulomb-Breit-Operator ergibt, der sogenannte *Breit-Pauli-Operator*, lautet:

$$H_{SO}^{BP} = \frac{e^{2\hbar}}{2m^{2}c^{2}} \sum_{i} \left(\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \mathbf{s}_{i} \left(\frac{\mathbf{r}_{i\alpha}}{r_{i\alpha}^{3}} \times \mathbf{p}_{i} \right) - \sum_{i \neq j} \left(\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^{3}} \times \mathbf{p}_{i} \right) \cdot \left(\mathbf{s}_{i} + 2\mathbf{s}_{j} \right) \right)$$
(2.27)
1-Elektronen-Term 2-Elektronen-Term

Der 2-Elektronen-Term läßt sich weiter aufteilen in einen *spin-same-orbit*-Term, der aus der Transformation des Coulombterms der Elektron-Elektron-Wechselwirkung stammt ($\mathbf{p_i}$ und $\mathbf{s_i}$ mit demselben Index), und einem *spin-other-orbit*-Term, der (neben weiteren Termen) aus der Transformation der Breit-Wechselwirkung resultiert.

In der Praxis liefert der Pauli-Operator für die Valenzeigenschaften der leichteren Elemente des Periodensystems gute Ergebnisse⁷. Allerdings muß der Basissatz *in Kernnähe* eine hinreichend große Flexibilität aufweisen, um verläßliche Ergebnisse für die skalar-relativistischen (kinematischen) Terme (MVD) zu erhalten. Zudem heben sich Massen-Geschwindigkeits- und Darwin-Term aufgrund ihrer unterschiedlichen Vorzeichen teilweise auf, z.B. im Wasserstoff-Atom zu über 60 % [106]. Der Breit-Pauli-Operator ist nicht exakt Lorentz-invariant. Aufgrund der Näherungen, die in seiner Ableitung gemacht wurden, und seiner fehlenden variationellen Stabilität sollte er nur in erster störungstheoretischer Ordnung verwendet werden. In der Basis von nicht-relativistischen Zuständen bedeutet dies, daß die kinematischen Terme nur als Erwartungswerte (rel. Korrektur der Diagonalelemente der Hamilton-Matrix) verwendet werden sollen, während die Spin-Bahn-Terme

⁷Gemäß allgemeiner Erfahrung können für die Hauptgruppenelemente der ersten beiden Achterperioden sowie für die Elemente der ersten Reihe der Übergangsmetalle (3d Elemente) sehr gute und für die dritte Achterperiode sowie für die zweite Reihe der Übergangsmetalle (4d Elemente) noch gute Ergebnisse erwartet werden.

die nicht-Diagonalelemente liefern. In der vorliegenden Arbeit wurde nur der Spin-Bahn-Term des Breit-Pauli-Operators verwendet. Eine semi-klassische Ableitung des Spin-Bahn-Operators für Atome findet sich in [173].

ZORA-Näherung

Um einen variationell stabilen, zweikomponentigen Hamiltonoperator zu erhalten, wurde vorgeschlagen [174–176], den Hamiltonoperator aus Gleichung (2.23) umzuformulieren und dann in Potenzen von $\frac{\varepsilon}{2mc^2-V}$ zu entwickeln:

$$H^{\rm esc} = V + c\,\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}\frac{1}{2mc^2 - V} \left[1 + \frac{\varepsilon}{2mc^2 - V}\right]^{-1} c\,\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}$$
(2.28)

$$= V + c \,\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p} \, \frac{1}{2mc^2 - V} \left[1 - \frac{\varepsilon}{2mc^2 - V} + \dots \right] c \,\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p} \tag{2.29}$$

In nullter Näherung ($\mathcal{O} = 1$) ergibt sich der sogenannte ZORA (zeroth-order regular approximation) Hamiltonoperator:

$$H^{\text{ZORA}} = V + \boldsymbol{\sigma} \mathbf{p} \frac{c^2}{2mc^2 - V} \boldsymbol{\sigma} \mathbf{p}$$
(2.30)

Dieser zweikomponentige Operator ist variationell stabil und umfaßt – im Gegensatz zur entsprechenden Taylorentwicklung weiter oben – bereits auch relativistische Effekte. Rumpforbitale werden aber aufgrund der dort fehlenden gauge invariance nicht gut beschrieben, so daß $H^{\rm ZORA}$ nur in Valenzrechnungen verwendet werden sollte. Dort liefert er aber in der Regel bessere Ergebnisse als der Pauli-Operator. Im ZORA Operator erscheint das Potential V im Nenner, ein Umstand, der dazu führt, daß dieser Operator vor allem in DFT Methoden verwendet wird, wo dies keine Probleme aufwirft. Es zeigt sich, daß die Ergebnisse, die mit der ZORA Methode erhalten werden, von einer Verschiebung des Energienullpunktes abhängen, weshalb diese Methode nur verwendet werden sollte, um Valenzeigenschaften zu berechnen. Einen Ausweg bietet die scaled ZORA Methode [177].

Modifizierte Elimierung der kleinen Komponente

Eine modifizierte Methode der Eliminierung der kleinen Komponente, die das Renormierungsproblem der Wellenfunktion anders löst und zu einem Operator ohne Singularitäten führt, wurde von Dyall vorgeschlagen [178, 179].

Foldy-Wouthuysen- und Douglas-Kroll-Transformation

Alternativ zur Eliminierung der kleinen Komponente kann auch versucht werden, eine Transformationsmatrix **U** so zu finden, daß die transformierte Dirac-Matrix $\mathbf{H}'_D = \mathbf{U}\mathbf{H}_D\mathbf{U}^{-1}$ blockdiagonal wird, um so kleine und große Komponenten zu entkoppeln. Eine exakte Entkopplung ist nur in Spezialfällen (z.B. freies Elektron) möglich [106, 180], im allgemeinen kann eine Entkopplung bis zu einer gegebenen Ordnung in $\tilde{\alpha}^2$ (wobei $\tilde{\alpha} = 1/c = 1/137.036$ a.u. die Feinstrukturkonstante ist) durch eine entsprechende Anzahl an hintereinander durchzuführenden Transformationen erreicht werden. Jeder Operator kann als eine Summe von geraden (*even*, z.B. β , V, $(\alpha \mathbf{p})^2$) und ungeraden (*odd*, z.B. $\alpha \mathbf{p}$) Operatoren geschrieben werden; erstere kommutieren, letztere anti-kommutieren mit β . Die ungeraden Operatoren koppeln große und kleine Komponente, müssen also durch die Transformationen unterdrückt werden.

Bei einer Foldy-Wouthuysen-Transformation [180] wird $\mathbf{U} = \exp(i\mathbf{S})$ angesetzt, wobei \mathbf{U} automatisch unitär ist, sofern \mathbf{S} hermitesch ist. Eine Expansion der resultierenden Terme ergibt in nullter Ordnung ($\tilde{\alpha}^{0}$) gerade den nicht-relativistischen Hamiltonoperator, in erster Ordnung ($\tilde{\alpha}^{2}$) den Breit-Pauli-Operator[181], der auch bei der Methode der Eliminierung der kleinen Komponente aus dem Dirac-Coulomb-Breit Hamiltonoperator resultierte. Die Tatsache, daß die Foldy-Wouthuysen-Transformation keinen variationell stabilen Operator liefert, kann darauf zurückgeführt werden, daß der Expansionsschritt nur für Impulse p mit p/mc < 1 gültig ist, was in Kernnähe aber nicht erfüllt ist.

Die Douglas-Kroll-Transformation liefert dagegen einen Operator [182–185], der auch in variationellen Rechnungen verwendet werden kann. Statt einer Expansion in Potenzen von $\tilde{\alpha}^2$ wie bei der Foldy-Wouthuysen-Transformation resultiert hier eine Expansion in Potenzen des externen Potentials. Die erste Transformation ist die (analytisch bekannte) Foldy-Wouthuysen-Transformation des freien Elektrons. Eine weitere Transformation genügt, um eine für chemische Anwendungen hinreichend große Entkopplung zu erhalten, jedoch sind weitere Transformationen im Prinzip möglich [186]. Diese zweite Transformationsmatrix wird als $U = \sqrt{1 + W_1^2} + W_1$ angesetzt und ist unitär, sofern W_1 anti-hermitesch ist. Eine Expansion des Wurzelausdrucks in Potenzen von W_1 führt nun auf eine Gleichung, die es ermöglicht, W_1 so zu wählen, daß die ungeraden Terme in tiefster Ordnung verschwinden. Damit ergibt sich ein näherungsweise entkoppelter Hamiltonoperator, welcher schließlich durch eine Projektion auf die große Komponente in den zweikomponentigen Douglas-Kroll *no-pair* Hamiltonoperator H_+ überführt wird. Dabei gehen β in die Einheitsmatrix $\mathbf{1}_2$ und die vierkomponentigen Matrizen $\boldsymbol{\alpha}_i$ in die Pauli-Matrizen $\boldsymbol{\sigma}_i$

Von diesem variationell stabilen Operator kann durch mehrfache Anwendung der Dirac-Beziehung Gl. (2.25) der skalar-relativistische (kinematische) Anteil abgetrennt werden. Von den restlichen, Spin-behafteten Termen ist der Spin-Bahn-Operator am wichtigsten; dieser besitzt dieselbe Struktur wie der Spin-Bahn-Teil des Pauli-Operators; die Singularitäten werden hier aber durch kinematische Faktoren gedämpft [108]:

$$H_{SO}^{+} = \frac{e^{2}\hbar}{2m^{2}c^{2}} \sum_{i} \left(\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \frac{A_{i}}{E_{i}+mc^{2}} \mathbf{s}_{i} \left(\frac{\mathbf{r}_{i\alpha}}{r_{i\alpha}^{3}} \times \mathbf{p}_{i} \right) \frac{A_{i}}{E_{i}+mc^{2}} - \sum_{i \neq j} \frac{A_{i}A_{j}}{E_{i}+mc^{2}} \left(\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^{3}} \times \mathbf{p}_{i} \right) \cdot \left(\mathbf{s}_{i} + 2\mathbf{s}_{j} \right) \frac{A_{i}A_{j}}{E_{i}+mc^{2}} \right)$$
(2.31)

Wiederum stammt der *spin-other-orbit*-Term von der Breit-Wechselwirkung [187]. ⁸Für eine zusammenfassende Darstellung der Formeln siehe [106]. Werden die im Douglas-Kroll-Heß Hamiltonoperator auftretenden Dämpfungsfaktoren in Potenzen von $\tilde{\alpha}^2$ entwickelt und jeweils nur der erste Term behalten, ergibt sich wiederum der Breit-Pauli-Operator. In den meisten Anwendungen wird nur der Einelektronen-Term transformiert; nach Mittelung über den Spin folgt der häufig verwendete, Spin-gemittelte, einkomponentige *no-pair* Hamiltonoperator, der sehr gute Ergebnisse liefert, sofern Spin-Bahn-Effekte vernachlässigbar sind [188]. Der Douglas-Kroll-Heß Hamiltonoperator steht mittlerweile selbst für zweikomponentige Coupled-Cluster-Rechnungen zur Verfügung [189].

Eine rechentechnisch effiziente Methode, die auch die Transformation der Spinfreien Zweielektronen-Terme des *no-pair* Hamiltonoperators berücksichtigt, wurde von Park und Almlöf vorgeschlagen [190]. Das Konvergenzverhalten von höheren Expansionstermen der Douglas-Kroll-Transformation wurde für Wasserstoff-ähnliche Systeme von Molzberger und Schwarz untersucht [191]. Von Kutzelnigg stammt ein Vergleich verschiedener Transformationsmethoden [192, 193].

2.1.4. Relativistische Effekte

Unter relativistischen Effekten werden die Unterschiede verstanden, die sich zwischen einer nicht-relativistischen und einer relativistischen quantenchemischen Rechnung ergeben; experimentell ermittelte Daten sind selbstverständlich immer "relativistisch". Es wird zwischen skalar-relativistischen (kinematischen) Effekten und (im wesentlichen) Spin-Bahn-Effekten unterschieden; nur letztere führen aufgrund der Spinfreiheitsgrade zu einer (relativistisch bedingten) Aufspaltung der Energieniveaus. Nicht-relativistische Energieniveaus können auch durch weitere relativistische Effekte wie Spin-Spin-Wechselwirkung aufspalten, jedoch sind diese Effekte im Vergleich zur Spin-Bahn-Wechselwirkung normalerweise deutlich kleiner. Spin-Bahn-Aufspaltungen können bei allen Elementen und ihren Verbindungen beobachtet werden; sie skalieren mit der vierten Potenz der Kernladung Z und werden in der sechsten Periode des Periodensystems in ihrer Größe vergleichbar mit den Effekten durch Coulomb-Wechselwirkung. Kinematische Effekte resultieren aus den hohen Geschwindigkeiten, die die Elektronen in Kernnähe erreichen⁹. Ein Maß für die Größe der 1s Wellenfunktion von Wasserstoff-ähnlichen Atomen ist der Bohrsche Radius $r_B = \frac{4\pi\varepsilon_o\hbar^2}{Ze^2m}$. Wird die Masse *m* durch die relativistische Masse $M = \frac{m}{\sqrt{(1-v^2)/c^2}} = \frac{m}{\sqrt{(1-Z^2)/n^2c^2}}$ ersetzt, so ergibt sich für Quecksilber (Z = 80) eine relativistische Kontraktion des 1s Orbitals um 23%.

Weiterhin kann zwischen direkten und indirekten relativistischen Effekten unterschieden werden. Direkte relativistische Effekte sind nur in Kernnähe von Bedeutung (relativistische Kinematik); allerdings muß dabei beachtet werden, daß auch sund p Valenzorbitale im Kernbereich eine endlich große Aufenthaltswahrscheinlichkeit (*inner tails*) besitzen; für s und p Orbitale dominieren die direkten relativistischen Effekte, sie werden daher (abgesehen von den $p_{3/2}$ Valenzorbitalen) energetisch

⁹Im Bohrschen Atommodell ist die Geschwindigkeit eines 1s Elektrons in Wasserstoff-ähnlichen Systemen mit Kernladung Z gegeben durch $v_{1s} = c\tilde{\alpha}Z$.

stabilisiert. Orbitale mit einem höheren Drehimpuls (d, f) dringen aufgrund ihrer Zentrifugalbarriere nicht in den Rumpfbereich ein und "spüren" daher praktisch ausschließlich einen indirekten relativistischen Effekt: Die Kontraktion der s und pOrbitale führt zu einer besseren Abschirmung der d und f Orbitale von der Kernladung, dadurch werden diese Orbitale energetisch destabilisiert¹⁰. Diese Destabilisierung kann nun wiederum zu einer energetischen Stabilisierung der nächsthöheren s und p Orbitale führen; ein Umstand der die starken relativistischen Effekte erklärt, die in der 10ten – 12ten Gruppe (Stichwort Gold-Maximum) auftreten. Energetische und räumliche Eigenschaften der Orbitale werden also durch relativistische Effekte beeinflußt, dies wiederum hat einerseits Einfluß auf Anregungsenergien, Ionisierungspotentiale und Elektronenaffinitäten und damit auf Elektronegativitäten, andererseits auf die Polarisierbarkeit der Elemente und damit auf seine Bindungseigenschaften. Allgemein kann aber nicht vorausgesagt werden, welchen Einfluß relativistische Effekte auf die Eigenschaften eines Moleküls haben; dies liegt in der Vielzahl von widerstreitenden relativistischen Effekten höherer Ordnung (rel. Änderung der Potentialfläche, der Elektronenkorrelation, ...) begründet. Zumindest kann für chemische Bindungen, die über s oder p Valenzorbitale gebildet werden, eine relativistische Bindungsverkürzung erwartet werden. Diese Bindungsverkürzung kann entweder durch die relativistische Kontraktion der beteiligten Atomorbitale oder durch eine direkte relativistische Stabilisierung der (molekularen) Valenzorbitale (Dutch interpretation) erklärt werden [194].

Zu den bekanntesten relativistischen Effekten gehören (vgl. auch Abbildung 17 in [102]) die Farbe des Goldes, die Na-D-Linien, die Tatsache, daß Quecksilber flüssig ist [195], die ausgeprägt starke chemische Ähnlichkeit von Zirkonium und Hafnium, die ionische Struktur des Cs⁺Au⁻ Kristalls, die besondere Stabilität des Hg₂²⁺ Kations, die Tatsache, daß in AuH die Bindungslänge kürzer ist als in AgH, der ausgeprägte *inert pair effect* der Elemente Tl – Bi. Auch die Kontraktion der Übergangsmetalle und der Lanthanide ist teilweise auf relativistische Effekte zurückzuführen, ebenso die relativistische Destabilisierung der 5*f* Orbitale der Actinide. Mehrere Übersichtsartikel [49, 100, 102, 194, 196–199] beschäftigen sich mit relativistischen Effekten.

Relativistische Effekte in der Spektroskopie sind im wesentlichen auf die Spin-Bahn-Wechselwirkung zurückzuführen, der Beitrag von Spin-Spin-Wechselwirkung und anderen Termen ist in der Regel deutlich geringer. Zu nennen sind insbesondere die Feinstrukturaufspaltung von Energieniveaus (z.B. Na-D-Linien), *intersystemcrossings* wie Singulett-Triplett Übergänge, Predissoziationen und Störungen in Schwingungs-Rotationsprogressionen [105, 200].

Allgemein kann gesagt werden, daß relativistische Effekte mit höherer Genauigkeit erfaßt werden können als Korrelationseffekte. Außerdem sind relativistische und Korrelationseffekte nur in erster Näherung additiv; dies gilt insbesondere, wenn schwere Elemente beteiligt sind.

¹⁰Die $d_{3/2}$ Rumpforbitale werden relativistisch stabilisiert [49].

2.2. Spin-Bahn-Wechselwirkung

2.2.1. Einführung

Spin-Bahn-Effekte sind insbesondere bei Atomen und hochsymmetrischen Molekülen von Bedeutung, während sie bei Molekülen, die wenig oder keine (ggf. lokale) Symmetrie aufweisen, teilweise unterdrückt werden (*quenching*).

Klassisch kann die Spin-Bahn-Kopplung und die damit verbundene Aufspaltung von Energieniveaus verstanden werden als Wechselwirkung des magnetischen Dipolmoments $\boldsymbol{\mu}_e = g_e \mu_B \mathbf{S}$ des Elektronenspins mit dem magnetischen Moment $\boldsymbol{\mu}_L = g_L \mu_B \mathbf{L}$, welches sich durch die bewegte elektrische Ladung des Elektrons ergibt. Der Spin-g-Faktor beträgt hierbei $g_e = 2.0023$, der Bahn-g-Faktor $g_L = 1,0000$, das Bohrsche Magneton $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$. Die Auswirkungen der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf die Eigenschaften molekularer Systeme wurden bereits im letzten Abschnitt diskutiert.

In vierkomponentigen, Dirac-Fock basierten Rechnungen werden Spin-Bahn-Effekte automatisch erfaßt, wobei eine Abtrennung der Spin-abhängigen Terme prinzipiell möglich [201], wenn auch nicht eindeutig [202] ist. In den praktisch wichtigeren, zweikomponentigen Rechnungen sind in Allelektronen-Rechnungen insbesondere der Breit-Pauli-Operator Gl. (2.27) sowie der strukturell ähnliche Spin-Bahn-Term des Douglas-Kroll-Heß Operators Gl. (2.31) von Bedeutung, in Pseudopotential-Rechnungen die entsprechenden Spin-Bahn-Potentiale Gl. (1.11). Die beiden letztgenannten Operatoren sind variationell stabil.

Orbitale können im Prinzip auch in der Gegenwart eines (variationell stabilen) Spin-Bahn-Operators optimiert werden; dies wird in der Praxis jedoch selten durchgeführt, da dann aufgrund der symmetriebrechenden Eigenschaften des Spin-Bahn-Operators lediglich die Doppelgruppensymmetrie ausgenutzt werden kann. Es wurde gezeigt, daß der Spin-Bahn-Operator in sehr guter Näherung als (effektiver) Einteilchen-Operator angesehen werden kann. Dies bedeutet, daß die Erfassung von Spin-Bahn-Effekten wesentlich einfacher als die Erfassung der Elektronenkorrelation ist, zumal diffuse und Polarisations-Basisfunktionen die Spin-Bahn-Aufspaltung in der Regel nur marginal beeinflussen, für eine quantitative Erfassung der Korrelation aber essentiell sind.

2.2.2. Spin-Bahn-Cl und die State-Interacting-Methode

Um die Spin-Bahn-Wechselwirkung zu erfassen, kann nun entweder ein zweikomponentiges Spin-Bahn-CI (in der Basis von einigen hundert oder tausend zweikomponentigen Konfigurationen) oder eine *state-interacting* Spin-Bahn-Rechnung (in der Basis weniger, einkomponentig optimierter Wellenfunktionen¹¹) durchgeführt wer-

¹¹Es sei explizit darauf hingewiesen, daß die "relevanten" einkomponentigen Wellenfunktionen nicht notwendigerweise nur zu den energetisch tiefliegenden Zuständen gehören müssen.

den, letztere Methode wird auch als near-degenerate perturbation theory bezeichnet.

Die durch den Spin-Bahn-Operator verursachte Relaxation der (einkomponentig optimierten) Orbitale¹² kann nur mit der ersten Methode effektiv erfaßt werden; diese Methode ist also genauer, allerdings auch deutlich aufwendiger. Zweikomponentige Spin-Bahn-CI-Rechnungen mit Spin-Bahn-Pseudopotentialen [203] können mit dem Programmpaket COLUMBUS [41], *state-interacting* Allelektronen- oder Pseudopotential-Spin-Bahn-Rechnungen mit MOLPRO [40] durchgeführt werden.

Eine zweikomponentige Spin-Bahn-MRCI(SD)-Rechnung ist sehr aufwendig. Abhilfe schafft hier die *spin-free-state-shift* Methode [55, 204, 205], die eine effiziente Kopplung von Korrelation und Spin-Bahn-Wechselwirkung erlaubt. Zunächst werden hier diejenigen nicht-relativistischen Zustände identifiziert, die für eine adäquate Beschreibung des Systems wesentlich sind. Für diese werden dann einerseits hochkorrelierte, einkomponentige Rechnungen (wie MRCI(SD), CCSD(T)), andererseits MRCI(S) Rechnungen durchgeführt. Die resultierenden Energiedifferenzen werden dann als energetische *shifts* in einer zweikomponentigen Spin-Bahn-MRCI(S) Rechnung verwendet. Dazu wird ein Projektionsoperator eingeführt, der die zweikomponentigen Zustände auf die einkomponentigen projiziert. Mit Hilfe dieser Projektionen ergibt sich ein zusätzlicher Beitrag zu jedem Matrixelement der SO Matrix. Bei dieser Methode wird nicht vorausgesetzt, daß sich Korrelation und relativistische Effekte additiv verhalten. Eine ausführliche Diskussion verschiedener Spin-Bahn-CI Varianten findet sich in [206].

In der vorliegenden Arbeit wurde für die untersuchten Systeme ICN und CS_2 der state-interacting Ansatz gewählt, um Spin-Bahn-Effekte zu erfassen. Bei dieser Methode wird in der Basis von als wichtig erachteten Zuständen, die nicht- bzw. skalarrelativistisch optimiert wurden, die Spin-Bahn-Matrix aufgebaut. Diese kann dann diagonalisiert werden, um Spin-Bahn korrigierte Zustände zu bekommen, wobei die Diagonalelemente der Matrix zuvor noch durch Energien ersetzt werden können, die auf hochkorreliertem Niveau berechnet wurden. Alternativ können, wie in dieser Arbeit geschehen, die einzelnen Matrixelemente als Funktion der Geometrie jeweils analytisch angepaßt und in der sich anschließenden Dynamikrechnung eingesetzt werden.

Die Spin-Bahn-Matrixelemente wurden mit dem quantenchemischen Programmpaket MOLPRO auf CASSCF (für ICN) bzw. MRCI(S) (für CS_2) Niveau berechnet. Solche Rechnungen sind über Zustände mit gleicher oder verschiedener Spinmultiplizität auf CASSCF, MRCI(S) oder MRCI(SD) Niveau möglich, wobei ein gemeinsamer Orbitalsatz verwendet werden muß. Dazu wird in der Praxis eine *state-averaged* CASSCF Rechnung durchgeführt.

Allelektronen-Rechnungen können in MOLPRO bislang mit dem Breit-Pauli-Operator, Rechungen mit Pseudopotentialen mit einem entsprechenden (Einelektronen-) Spin-Bahn-Operator durchgeführt werden, Kombinationen dieser beider Operatoren

¹²Orbitalrelaxation bezeichnet hierbei die energetische und räumliche Veränderung bzw. Aufspaltung der Orbitale, wenn bei deren Optimierung der Spin-Bahn-Operator mit berücksichtigt wird.

sind allerdings zur Zeit noch nicht möglich. Beim ICN Molekül wurde daher nur der Spin-Bahn-Effekt des Iodatoms berücksichtigt.

Der Breit-Pauli Operator besitzt außer einem Einelektronen- auch einen Zweielektronen-Anteil, der die Berechnung der Matrixelemente aufwendig und zeitintensiv macht. Es kann aber gezeigt werden, daß der Beitrag des Zweielektronen-Anteils ohne großen Verlust an Genauigkeit durch einen effektiven Fock-Operator erfaßt werden kann, was eine schnelle Berechnung der Matrixelemente möglich macht. Spin-Bahn-Rechnungen mit einem effektiven Spin-Bahn-Operator (*mean field* oder in einer weitergehenden Näherung sogar *atomic mean field*), basierend auf dem Douglas-Kroll-Hess *no-pair* Hamiltonian, existieren [207].

In MOLPRO wird der interne Teil einer Allelektronen-Rechnung mit korrelierten Wellenfunktionen bzw. bei Rechnungen auf CASSCF Niveau sowohl mit dem vollständigen Breit-Pauli- als auch mit dem effektiven Fock-Operator durchgeführt [2]; die erste (aufwendige) Möglichkeit kann dabei bislang nicht unterdrückt werden. Der externe Teil einer Rechnung mit korrelierten Wellenfunktionen wird mit dem effektiven Fock-Operator durchgeführt. Die zugrunde liegende Theorie wird im nächsten Abschnitt vorgestellt.

2.2.3. Effektive Berechnung der Spin-Bahn-Matrixelemente in der state-interacting Methode

Ausgangspunkt ist der Breit-Pauli Operator in zweiter Quantisierung

$$\hat{H}^{SO} = i \sum_{\alpha} \left[\sum_{pq} h_{pq}^{\alpha} \cdot \hat{D}_{pq}^{\alpha} + \sum_{pqrs} \{ 2(pq|rs)^{\alpha} + (rs|pq)^{\alpha} \} \cdot \hat{D}_{pq,rs}^{\alpha} \right],$$
(2.32)

wobei die Spin-Anregungs-Operatoren $\hat{D}^{\alpha}, \alpha \in \{x, y, z\}$ das gleiche Verhalten aufweisen wie die üblichen Spin-Operatoren \hat{S}_{α}^{13} und wie folgt definiert sind:

$$\hat{D}_{pq}^{x} = \frac{1}{2} (\eta_{p}^{\dagger} \bar{\eta}_{q} + \bar{\eta}_{p}^{\dagger} \eta_{q})$$

$$\hat{D}_{pq}^{y} = \frac{i}{2} (\bar{\eta}_{p}^{\dagger} \eta_{q} - \eta_{p}^{\dagger} \bar{\eta}_{q})$$

$$\hat{D}_{pq}^{z} = \frac{1}{2} (\eta_{p}^{\dagger} \eta_{q} - \bar{\eta}_{p}^{\dagger} \bar{\eta}_{q})$$

$$\hat{D}_{pq,rs}^{\alpha} = \eta_{r}^{\dagger} \hat{D}_{pq}^{\alpha} \eta_{s} + \bar{\eta}_{r}^{\dagger} \hat{D}_{pq}^{\alpha} \bar{\eta}_{s} \quad \text{mit} \quad \alpha \in \{x, y, z\}$$

wobei die Anregungsoperatoren (*creation operators*) η_p^{\dagger} bzw. $\bar{\eta}_p^{\dagger}$ ein Elektron im Spinorbital p mit Spin α bzw. β erzeugen, während die Vernichtungsoperatoren (*annihilation operators*) η_q bzw. $\bar{\eta}_q$ ein Elektron im Spinorbital q mit Spin α bzw. β vernichten.

¹³Beispielsweise $\hat{D}_{pp}^{x}|\alpha_{p}\rangle = \frac{1}{2}|\beta_{p}\rangle, \hat{S}_{x}|\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{S}_{-} - \hat{S}_{+})|\alpha\rangle = \frac{1}{2}|\beta\rangle.$

 h_{pq}^{α} bzw. $(pq|rs)^{\alpha}$ stellen die Ein- bzw. Zweielektronenintegrale über den Spin-Bahn-Operator in Orbitalbasis dar, wobei die Zweielektronenintegrale die folgenden Symmetrieeigenschaften besitzen:

$$\begin{aligned} (pq|rs)^{\alpha}_{o} &= (qp|rs)^{\alpha}_{o} = -(pq|sr)^{\alpha}_{o} \\ (pq|rs)^{\alpha}_{s} &= -(qp|rs)^{\alpha}_{s} = (pq|sr)^{\alpha}_{s} \\ (pq|rs)^{\alpha} &\equiv (pq|rs)^{\alpha}_{o} = (rs|pq)^{\alpha}_{s} \end{aligned}$$

Dies bedeutet, daß alle Integrale $(pq|rs)^{\alpha}$ ($\alpha \in \{x, y, z\}$) mit $p \ge q$ und r > sund $\{pq\} \ne \{rs\}$ berechnet werden müssen. Im Gegensatz zu gewöhnlichen Coulombintegralen müssen hier für jedes α die doppelte Anzahl an Integralen berechnet werden, da die Beziehung (pq|rs) = (rs|ps) für Spin-Bahn–Integrale nicht gilt.

Die Beziehung

$$\hat{D}^{\alpha}_{pq,rs} = \hat{D}^{\alpha}_{pq} \cdot \hat{E}_{rs} - \delta_{qr} \cdot \hat{D}^{\alpha}_{ps} \tag{2.33}$$

kann nun ausgenutzt werden, um den Spin-Bahn–Operator umzuformulieren. Nachdem noch der Beitrag der Rumpforbitale abgetrennt wurde, nimmt der Spin-Bahn-Operator schließlich die folgende Form an:

$$\hat{H}^{SO} = i \sum_{\alpha} \left[\sum_{tu} f^{\alpha}_{tu} \cdot \hat{D}^{\alpha}_{tu} + \sum_{tuvw} \{ 2(tu|vw)^{\alpha} + (vw|tu)^{\alpha} \} \cdot \hat{D}^{\alpha}_{tu,vw} \right]$$
(2.34)

Mit dem Rumpf-Fock-Operator

$$f_{tu}^{\alpha} = h_{tu}^{\alpha} + \sum_{i}^{core} \{ 2(ii|tu)^{\alpha} - 3(ti|iu)^{\alpha} + 3(ui|it)^{\alpha} \}$$
(2.35)

t, u, v, w bezeichnen dabei alle Orbitale, die nicht zum Rumpf gehören.

Es zeigt sich, daß die wichtigsten Zwei-Elektronen-Beiträge von stark besetzten Valenzorbitalen stammen. Die Idee ist nun, die Valenzorbitale wie die Rumpforbitale zu behandeln, indem die Summation im Rumpf-Fock-Operator über die Valenzorbitale ausgedehnt wird:

$$f_{tu}^{\alpha} = h_{tu}^{\alpha} + \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \left\{ (\mu\nu|tu)^{\alpha} - \frac{3}{2} (t\mu|\nu u)^{\alpha} + \frac{3}{2} (u\mu|\nu t)^{\alpha} \right\}$$
(2.36)

Mit einer Dichtematrix \mathbf{D} in AO Basis:

$$D_{\mu\nu} = \sum_{i} n_i C_{\mu i} C_{\nu i} \tag{2.37}$$

wobei n_i die Besetzungszahl des *i*-ten Orbitals ist¹⁴. Auf diese Weise werden die wichtigsten Zweielektronen-Beiträge ohne eine explizite Berechnung erfaßt. Eine

 $^{^{14}\}overline{n_i} = 2$ für Rumpforbitale, zwischen 0 und 2 für Valenzorbitale

gewisse Willkür in der Dichtematrix ${\bf D}$ wird schließlich noch eliminiert, indem stattdessen

$$D_{\mu\nu} = \sum_{ij} \gamma^{av}_{ij} C_{\mu i} C_{\nu j} \tag{2.38}$$

verwendet wird, wobei γ_{ij}^{av} die zustandsgemittelte Dichtematrix erster Ordnung ist. Die Näherung besteht nun darin, daß zwar die korrekten Besetzungszahlen für die Valenzorbitale verwendet werden, allerdings in einem Formalismus, der für exakt doppelt besetzte Orbitale abgeleitet wurde.

Die Spin-Bahn-Matrixelemente unterscheiden sich von den Übergangs-Matrixelementen nur in der unterschiedlichen Symmetrie der Spin-Bahn-Integrale sowie in unterschiedlichen Kommutatoreigenschaften der Spin-Anregungs-Operatoren \hat{D}_{pq}^{α} ; der Formalismus kann daher analog formuliert werden. Wichtig dabei ist, daß die teuren Spin-Dichtematrizen zweiter und dritter Ordnung nur im internen Teil auftreten. Die auftretenden Kopplungskoeffizienten, z.B. $\langle I_{\mu} | \hat{D}_{ij}^{\alpha} | J_{\nu} \rangle$,¹⁵ können weiter faktorisiert werden; die Anzahl der dabei entstehenden *basic coupling* Koeffizienten ist klein genug, um sie im Hauptspeicher zu halten. Dies bedeutet, daß die Kopplungskoeffizienten direkt (*on the fly*) berechnet werden können, also ohne auf die (langsame) Festplatte zugreifen zu müssen.

2.2.4. Diagonalelemente der Spin-Bahn-Matrix

In der Basis reeller Wellenfunktionen treten in der reinen Spin-Bahn-Matrix keine Diagonalelemente auf, d.h. der Erwartungswert über den Spin-Bahn-Operator ist gleich null. Dies läßt sich am einfachsten verstehen, wenn der Spin-Bahn-Operator als $H^{SO} = L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z$ geschrieben wird. Aufgrund der Auswahlregeln könnte nur der z-Beitrag ein nicht-verschwindendes Diagonalelement liefern. Der L_z Operator ist imaginär, der S_z Operator reell. Damit kann $H_z^{SO} = i\tilde{H}_z^{SO}$ geschrieben werden, wobei \tilde{H}_z^{SO} reell ist. Ausgang des Beweises ist die Hermitezität des Spin-Bahn-Operators:

$$\int \Psi^* H_z^{SO} \Psi \, d\tau = \int (H_z^{SO*} \Psi^*) \Psi \, d\tau \tag{2.39}$$

$$i \int \Psi^* \tilde{H}_z^{SO} \Psi \, d\tau = -i \int (\tilde{H}_z^{SO} \Psi^*) \Psi \, d\tau \tag{2.40}$$

und da die Wellenfunktion nach Voraussetzung reell ist

$$\int \Psi \tilde{H}_z^{SO} \Psi \, d\tau = -\int \Psi \tilde{H}_z^{SO} \Psi \, d\tau \tag{2.41}$$

folgt:

$$\int \Psi \tilde{H}_z^{SO} \Psi \, d\tau = 0 \tag{2.42}$$

 $^{^{15}\}overline{I_{\mu},J_{\nu}}$ bezeichnen Konfigurationen

Auch entartete Zustände bilden Spin-Bahn-Matrixelemente nur zwischen den verschiedenen Komponenten dieses Zustands aus.

2.2.5. Spin-Bahn-Kopplung von Zuständen verschiedener Spinmultiplizität

Um die Frage zu beantworten, warum der Spin-Bahn-Operator Zustände mit verschiedener Spinmultiplizität bzw. bei Atomen auch mit verschiedenem Bahndrehimpuls koppeln kann, reicht die Betrachtung des phänomenologischen Spin-Bahn-Operators

$$\mathbf{LS} = L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z = -L_{+1} S_{-1} + L_z S_z - L_{-1} S_{+1}$$
(2.43)

nicht aus, da dieser offensichtlich nur Zustände koppeln kann, die dieselbe Spinmultiplizität (und bei Atomen auch denselben Bahndrehimpuls) besitzen. Vielmehr muß der Spin-Bahn-Operator dazu als Summe von Einteilchenoperatoren $\sum_i l_i \mathbf{s}_i$ geschrieben werden; ein Beispiel dazu findet sich in [108].

2.3. Symmetrieangepaßte Basisfunktionen

Der Spin-Bahn-Operator ist symmetriebrechend, d.h. die Klassifizierung eines Zustands durch Angabe der Spinmultiplizität und der irreduziblen Darstellung des räumlichen Anteils seiner Wellenfunktion ist nicht mehr streng möglich. Wird die Spin-Bahn-Matrix also in der Basis von Funktionen aufgebaut, die dem obigen Klassifizierungsmuster (Spinmultiplizität und räumliche Symmetrie) genügen, so sind die Eigenfunktionen der Spin-Bahn-Matrix Linearkombinationen dieser Basisfunktionen, die sich in ihrer Spinmultiplizität und/oder ihrer räumlichen Symmetrie auch unterscheiden können. Für die Berechnung mehrerer Spin-Bahn korrigierter Hyperflächen bedeutet dies, daß es nun aufgrund der fehlenden Symmetrielabels im allgemeinen schwierig ist, die Eigenwerte den richtigen Zuständen zuzuordnen, insbesondere wenn diese energetisch nahe beieinander liegen. Bei Spin-Bahn freien Zuständen ist diese Zuordnung dagegen ohne Schwierigkeiten möglich. In diesem Abschnitt sollen nun die Symmetrieeigenschaften von Spin-Bahn korrigierten Zuständen diskutiert werden.

Eine Symmetrieoperation (Transformation) ändert nicht nur die räumlichen Koordinaten des betrachteten Moleküls, sondern betrifft auch seine internen, d.h. seine Spinkoordinaten. Jede Symmetrieoperation kann als Rotation oder als Produkt einer Rotation und einer Inversion geschrieben werden. Es kann gezeigt werden, daß Spinfunktionen gegenüber einer Inversion invariant sind [208, 209]; darin unterscheidet sich z.B. eine Triplett-Spinfunktion von einer Kugelflächenfunktion mit Quantenzahl L = 1 ("p-Funktion"), obwohl die Quantenzahlen beider Funktionen $(L, M_L$ bzw. S, M_S) dieselben Werte annehmen. Dies bedeutet, daß das Verhalten

2. Relativistische Quantenmechanik

der Spinfunktionen nur bezüglich des Rotationsanteils der betrachteten Symmetrieoperation betrachtet werden muß. Zunächst sollen die beiden Spinfunktionen α und β

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1\\0 \end{pmatrix} \qquad \beta = \begin{pmatrix} 0\\1 \end{pmatrix} \tag{2.44}$$

zum Spin $S = \frac{1}{2}$ betrachtet werden, da alle anderen Fälle dann daraus durch entsprechende Produktdarstellungen abgeleitet werden können. Um das Transformationsverhalten dieser beiden Funktionen bezüglich den Symmetrieoperationen einer gegebenen Punktgruppe ermitteln zu können, wird eine Zuordnung (*mapping*) benötigt zwischen den Rotationsmatrizen **R** im dreidimensionalen Vektorraum (SO(3)) und den entsprechenden zweidimensionalen Matrizen **u** in einem geeignet gewählten zweidimensionalen Vektorraum (SU(2)). Die Rotationsmatrix **R** wird im allgemeinen mit Hilfe der drei Eulerwinkel α , β und γ ausgedrückt, wobei α der Rotationswinkel um die z-Achse ist, β derjenige um die y-Achse und γ wiederum bezüglich der z-Achse. Die Rotationen sind dabei in der folgenden Reihenfolge durchzuführen:

$$\mathbf{r}' = R(\alpha, \beta, \gamma)\mathbf{r} = R(\gamma, z)R(\beta, y)R(\alpha, z)\mathbf{r}$$
(2.45)

Eine ausführliche Ableitung der Form der Rotationsmatrix \mathbf{R} und der zugehörigen Matrix \mathbf{u} findet sich in Referenz [149]; hier soll nur das Ergebnis angegeben werden. Die Rotationsmatrix lautet:

$$\mathbf{R}(\alpha,\beta,\gamma) = \begin{pmatrix} \cos\alpha\cos\beta\cos\gamma - \sin\alpha\sin\gamma & \cos\alpha\cos\beta\sin\gamma + \sin\alpha\cos\gamma & -\cos\alpha\sin\beta \\ -\sin\alpha\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha\sin\gamma & -\sin\alpha\cos\beta\sin\gamma + \cos\alpha\cos\gamma & \sin\alpha\sin\beta \\ \sin\beta\cos\gamma & \sin\beta\sin\gamma & \cos\beta \end{pmatrix}$$
(2.46)

Und die dazugehörige Matrix **u**:

$$\mathbf{u} = \pm \begin{pmatrix} e^{-i(\alpha+\gamma)/2} \cos\frac{1}{2}\beta & -e^{-i(\alpha-\gamma)/2} \sin\frac{1}{2}\beta \\ e^{i(\alpha-\gamma)/2} \sin\frac{1}{2}\beta & e^{i(\alpha+\gamma)/2} \cos\frac{1}{2}\beta \end{pmatrix}$$
(2.47)

Die Beschreibung von Drehungen im Raum mit Hilfe der Eulerwinkel wird unanschaulich, wenn die Drehachse nicht mit einer der (kartesischen) Achsen übereinstimmt. Zudem existieren neben der angegebenen noch andere Definitionen der Eulerwinkel, was in der Regel zu weiteren Komplikationen führt. Alternativ läßt sich die Transformationsmatrix **R** aber auch durch die Richtung der Drehachse, repräsentiert durch den Normalenvektor $\hat{n} = (n_1, n_2, n_3)$, und den Drehwinkel φ darstellen¹⁶. Es gilt [210]

$$\mathbf{R} = \cos\varphi \,\mathbf{1}_3 + (1 - \cos\varphi) \,\hat{n} \otimes \hat{n} + \sin\varphi \begin{pmatrix} 0 & -n_3 & n_2 \\ n_3 & 0 & -n_1 \\ -n_2 & n_1 & 0 \end{pmatrix}$$
(2.48)

¹⁶Die Drehung des Vektors $\mathbf{x} = (1, 0, 0)$ um den Drehwinkel $\vartheta = 90^{\circ}$ und die z-Achse d.h. $\hat{n} = (0, 0, 1)$ resultiert im Vektor $\hat{R} \mathbf{x} = (0, 1, 0)$.
mit dem direkten (dyadischen) Produkt

$$\hat{n} \otimes \hat{n} = (\hat{n} \otimes \hat{n})_{ij} = n_i n_j \tag{2.49}$$

 $(\mathbf{1}_3 \text{ ist die Einheitsmatrix der Dimension 3})$. Für die Matrix \mathbf{u} gilt:

$$\mathbf{u} = \cos\frac{\varphi}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0\\ 0 & 1 \end{pmatrix} - i\sin\frac{\varphi}{2}\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \qquad \text{wobei} \qquad \boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3 \end{pmatrix} \tag{2.50}$$

mit den Komponenten (Pauli-Matrizen)

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$
(2.51)

Die Matrizen **u** sind unitär ($\mathbf{u}^{\dagger} = \mathbf{u}^{-1}$) und gehören zur speziellen unitären Gruppe in zwei Dimensionen SU(2). Die ebenfalls unitären Matrizen **R** gehören dagegen zur speziellen orthogonalen Gruppe in drei Dimensionen SO(3). Eine genauere Betrachtung der Gleichungen (2.48) und (2.50) zeigt, daß zwischen SO(3) und SU(2) kein einfacher Isomorphismus (1:1 Abbildung) besteht, sondern ein Epimorphismus bzgl. der Abbildung $SU(2) \rightarrow SO(3)$ vorliegt; in diesem speziellen Fall werden jeweils zwei Elemente aus SU(2), die sich im Drehwinkel φ um 2π unterscheiden, auf dasselbe Element in SO(3) abgebildet. Oder anders ausgedrückt: Während eine Drehung um $\varphi + 2\pi$ im SO(3) dieselbe Rotationsmatrix ergibt, also $\mathbf{R}(\varphi, \mathbf{n}) = \mathbf{R}(\varphi + 2\pi, \mathbf{n})$, ist dies in SU(2) nicht der Fall, sondern es ergibt sich die negative Matrix: $\mathbf{u}(\varphi, \mathbf{n}) = -\mathbf{u}(\varphi + 2\pi, \mathbf{n})$. Nur wenn 4π zum Drehwinkel φ addiert werden, ergibt sich in SU(2) dieselbe Matrix! Für die vollständige Beschreibung der Symmetrie der Spinfunktionen ist offensichtlich eine neue Symmetrieoperation Enotwendig, die die Rotation um 2π erfaßt; dies führt auf die von Bethe 1929 eingeführten Doppelgruppen [148–150]. Die Doppelgruppe $\overline{\mathcal{G}}$ zu einer Punktgruppe \mathcal{G} enthält außer den Symmetrie operationen G dieser Punktgruppe auch alle Produkte $\overline{E}G$. Die zusätzlichen irreduziblen Darstellungen der zu den binären Punktgruppen zugehörigen Doppelgruppen sind für \mathcal{C}_1 und \mathcal{C}_i eindimensional und reell, für $\mathcal{C}_s, \mathcal{C}_2$ und \mathcal{C}_{2h} eindimensional und komplex und für \mathcal{C}_{2v} , \mathcal{D}_2 und \mathcal{D}_{2h} zweifach entartet und reell.

Im folgenden soll nun als Beispiel die Form der symmetrieangepaßten Spinfunktionen inklusive der entsprechenden zugehörigen Darstellungen bestimmt werden, die sich in der Doppelgruppe \bar{C}_{2v} aus den Triplett bzw. Singulett-Spinfunktionen $\alpha\alpha$, $\alpha\beta + \beta\alpha$, $\beta\beta$ und $\alpha\beta - \beta\alpha$ ergeben. Unter symmetrieangepaßten Spinfunktionen (gerade spin harmonics [211]) werden hierbei Spinfunktionen verstanden, die sich gemäß einer irreduziblen Darstellung der Doppelgruppe des Moleküls transformieren.

Die Symmetrieoperationen der Doppelgruppe \overline{C}_{2v} sind:

2. Relativistische Quantenmechanik

$$E \qquad \overline{E} \qquad C_2(z) \qquad \overline{C}_2(z)$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}$$

$$\sigma_{xz} \qquad \overline{\sigma}_{xz} \qquad \sigma_{yz} \qquad \overline{\sigma}_{yz}$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} 0 & -i \\ -i & 0 \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

Tabelle 2.1.: Die $E_{1/2}$ Darstellung der Doppelgruppe \overline{C}_{2v}

- E: Einheitsoperation (Rotation um 4π)
- $C_2(z)$: Rotation um π um die z-Achse
- \overline{E} : Rotation um 2π
- $\bar{C}_2(z) = \bar{E}\bar{C}_2(z)$
- σ_{xz} : Spiegelung an der xz-Ebene
- $\bar{\sigma}_{xz} = \bar{E}\sigma_{xz}$ • $\bar{\sigma}_{yz} = \bar{E}\sigma_{yz}$
- σ_{yz} : Spiegelung an der yz-Ebene

Die zugehörigen Matrizen **u** der Doppelgruppe \overline{C}_{2v} werden wie oben skizziert bestimmt, d.h.

- Stelle jede Symmetrieoperation G der Punktgruppe \mathcal{C}_{2v} als Rotation bzw. als Produkt einer Rotation und einer Inversion dar.
- Konstruiere den Rotationsanteil \mathcal{R} jeder Symmetrie operation gemäß Gl. (2.48).
- Konstruiere die zugehörigen Matrizen u gemäß Gl. (2.50).
- Multipliziere jede so erhaltene Matrix **u** mit \overline{E} , um diejenigen Symmetrieoperationen zu erhalten, die nur in \overline{C}_{2v} auftreten.

Die benötigten Matrizen \mathbf{u} sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Die Spinfunktionen α und β verhalten sich demgemäß wie folgt unter den Symmetrieoperationen:

$E\alpha = -\alpha$	$E\beta = -\beta$	$\bar{E}\alpha = -\alpha$	$\bar{E}\beta = -\beta$
$C_2(z)\alpha = -i\alpha$	$C_2(z)\beta = i\beta$	$\bar{C}_2(z)\alpha = i\alpha$	$\bar{C}_2(z)\beta = -i\beta$
$\sigma_{xz}\alpha = -\beta$	$\sigma_{xz}\beta = -\alpha$	$\bar{\sigma}_{xz}\alpha = -\beta$	$\bar{\sigma}_{xz}\beta = -\alpha$
$\sigma_{yz}\alpha = -i\beta$	$\sigma_{yz}\beta = -i\alpha$	$\bar{\sigma}_{yz}\alpha = -i\beta$	$\bar{\sigma}_{yz}\beta = -i\alpha$

Die Wirkung der Symmetrie
operationen auf die Produktfunktionen $\alpha\alpha$ bzw
. $\alpha\beta$ ergeben sich damit zwanglos zu

$$E\alpha\alpha = \alpha\alpha \qquad \bar{E}\alpha\alpha = \alpha\alpha \qquad E\alpha\beta = \alpha\beta \qquad \bar{E}\alpha\beta = \alpha\beta$$
$$C_{2}(z)\alpha\alpha = -\alpha\alpha \qquad \bar{C}_{2}(z)\alpha\beta = -\alpha\alpha \qquad C_{2}(z)\alpha\beta = \alpha\beta \qquad \bar{C}_{2}(z)\alpha\beta = \alpha\beta$$
$$\sigma_{xz}\alpha\alpha = \beta\beta \qquad \bar{\sigma}_{xz}\alpha\alpha = \beta\beta \qquad \sigma_{xz}\alpha\beta = -\beta\alpha \qquad \bar{\sigma}_{xz}\alpha\beta = -\beta\alpha$$
$$\sigma_{yz}\alpha\alpha = -\beta\beta \qquad \bar{\sigma}_{yz}\alpha\beta = -\beta\alpha \qquad \bar{\sigma}_{yz}\alpha\beta = -\beta\alpha$$

Die Wirkung der Symmetrie operationen auf die Produktfunktionen $\beta \alpha$ bzw. $\beta \beta$ ergeben sich daraus durch einen einfachen Austausch $\alpha \leftrightarrow \beta$.

Um symmetrieangepaßte Spinfunktionen zu erhalten, wird der sogenannte Projek-

$ar{\mathcal{C}}_{2v}$	E	\bar{E}	C_2, \bar{C}_2	$\sigma_{yz}, \bar{\sigma}_{yz}$	$\sigma_{xz}, \bar{\sigma}_{xz}$		
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	1	-1	-1	1	x, R_y	xz
B_2	1	1	-1	1	-1	y, R_x	yz
$E_{1/2}$	2	-2	0	0	0		

Tabelle 2.2.: Charaktertafel der Doppelgruppe \overline{C}_{2v}

tionsoperator $\mathcal{P}^{(\nu)}$ verwendet [212–214]:

$$\mathcal{P}^{(\nu)} = \frac{d\nu}{h} \sum_{R} \chi^{(\nu)*}(R) \,\hat{R}$$
(2.52)

wobei ν der Index für die verschiedenen irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe ist, $d\nu$ die Dimension der ν -ten irreduziblen Darstellung, h die Ordnung (Zahl der Symmetrieoperationen) der Gruppe, R die Symmetrieoperation und $\chi^{(\nu)*}(R)$ der konjugiert komplexe Charakter der Symmetrieoperation R in der ν -ten irreduziblen Darstellung. Die benötigen Informationen können Tabelle 2.2 entnommen werden, die die Charaktertafel der Doppelgruppe $\overline{C}_{2\nu}$ darstellt.

Es zeigt sich, daß die Singulett-Spinfunktion $|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$ symmetrieangepaßt ist und zur irreduziblen Darstellung A_1 gehört. Die $M_S = 0$ Komponente der Triplett-Spinfunktionen $|1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$ ist ebenfalls bereits symmetrieangepaßt und gehört zur irreduziblen Darstellung A_2 . Die beiden weiteren symmetrieangepaßten Spinfunktionen sind $\alpha\alpha + \beta\beta$ (B_1) und $\alpha\alpha - \beta\beta$ (B_2).

Man kann zeigen, daß diese Spinfunktionen für alle binären Punktgruppen symmetrieangepaßt sind. Für die Punktgruppen $C_{\infty v}$ und $\mathcal{D}_{\infty h}$ der linearen Moleküle gehören die beiden Spinfunktionen $\alpha \alpha + \beta \beta$ und $\alpha \alpha - \beta \beta$ zur selben, zweifach entarteten irreduziblen Darstellung. Daher können hier auch $\alpha \alpha$ und $\beta \beta$ als symmetrieangepaßte Spinfunktionen verwendet werden. Weiterhin zeigt sich, daß im allgemeinen Linearkombinationen von $|S, M_S\rangle$ und $|S, -M_S\rangle$ symmetrieangepaßte Spinfunktionen ergeben; Funktionen mit verschiedenem Gesamtspin S müssen dazu nicht linear kombiniert werden. Allgemein kann gesagt werden, daß sich ganzzahlige Spinfunktionen gemäß einer irreduziblen Darstellung transformieren, die auch in der zur Doppelgruppe $\overline{\mathcal{G}}$ zugehörigen Punktgruppe \mathcal{G} vorhanden ist.

Die Gesamtsymmetrie einer symmetrieangepaßten Wellenfunktion ergibt sich nun einfach als direktes Produkt der räumlichen Symmetrie mit der Spinsymmetrie. Betrachten wir als Beispiel die drei Zustände ${}^{3}B_{2}$, ${}^{1}A_{2}$ und ${}^{1}A_{1}$ in C_{2v} Symmetrie.

1	${}^{3}B_{2} 11\rangle + {}^{3}B_{2} 1-1\rangle$:	$B_2 \otimes B_1 = A_2$
2	${}^{3}B_{2} 11\rangle - {}^{3}B_{2} 1-1\rangle$:	$B_2 \otimes B_2 = A_1$
3	$^{3}B_{2} 10\rangle$:	$B_2 \otimes A_2 = B_1$
4	${}^{1}A_{2} 00\rangle$:	$A_2 \otimes A_1 = A_2$
5	$^{1}A_{1} 00\rangle$:	$A_1 \otimes A_1 = A_1$

2. Relativistische Quantenmechanik

Werden die symmetrieangepaßten Wellenfunktionen gemäß ihrer Gesamtsymmetrie (2,5-1,4-3) sortiert und die Spin-Bahn-Matrix dann aufgebaut, so nimmt diese an allen Geometrien die folgende Blockstruktur an:

$$\mathbf{H}^{(0)} + H^{SO} = \begin{pmatrix} E_{A_1} & x & 0 & 0 & 0 \\ x & E_{A_1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_{A_2} & y & 0 \\ 0 & 0 & y & E_{A_2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_{B_1} \end{pmatrix}$$
(2.53)

Diese blockdiagonale Matrix kann nun für jeden Block separat diagonalisiert werden. Die Zustände innerhalb eines Blockes besitzen dieselbe Symmetrie, weichen sich daher gemäß Neumann und Wigner [215] im allgemeinen aus (vermiedene Kreuzungen). Bei Zuständen mit halbzahligem Spin (Dublett, Quartett, ...) ist die Gesamtsymmetrie der symmetrieangepaßten Wellenfunktion immer gleich der Symmetrie der symmetrieangepaßten Spinfunktion, sofern die Doppelgruppen binärer Punktgruppen betrachtet werden.

Allgemein können die symmetrieangepaßten Spinfunktionen binärer Punktgruppen einfach dem Tabellenwerk von Altmann und Herzig [211] entnommen werden (siehe auch [216]). Dabei muß allerdings beachtet werden, daß die dort angegebenen symmetrieangepaßten Funktionen für Kugeldrehfunktionen gelten, sofern die Drehimpulsquantenzahl J ganzzahlig ist. Da sich deren Symmetrieverhalten für ungeradzahlige Werte von J von demjenigen der Spinfunktionen unterscheidet (Vorzeichenwechsel einer p, f etc. Funktion bei Inversion), müssen für diese Funktionen die richtigen irreduziblen Darstellungen wie folgt ermittelt werden:

- 1. Falls die betrachtete Punktgruppe \mathcal{G} keine Inversion als Symmetrieoperation besitzt, muß zunächst eine übergeordnete Punktgruppe \mathcal{H} (z.B. \mathcal{D}_{2h} zu \mathcal{C}_{2v}) bestimmt werden.
- 2. Bestimme die irreduzible Darstellung der betrachteten Spinfunktion (mit ungeradzahligem Spin S) aus der entsprechenden Tabelle, vertausche aber den *ungerade* Index u durch den gerade Index g.
- 3. Führe für die irreduzible Darstellung gegebenenfalls eine Subduktion von $\mathcal{H} \to \mathcal{G}$ durch; auch dafür sind entsprechende Tabellen vorhanden. Dabei muß beachtet werden, daß die Subduktion auch von der relativen Orientierung der Symmetrieelemente in den beiden Punktgruppen abhängt, d.h. es muß peinlich genau darauf geachtet werden, in solchen Fällen den richtigen Tabelleneintrag zu verwenden¹⁷.

¹⁷In den binären Punktruppen C_{2v} , \mathcal{D}_{2h} und \mathcal{D}_2 tauchen irreduzible *B* Darstellungen mit einem numerischen Subskript auf. Gehört ein Zustand zu einer dieser irreduziblen Darstellungen, so kann eine Umorientierung des Moleküls im kartesischen Koordinatensystem bewirken, daß dieser Zustand danach einer anderen *B* Darstellung angehört [217]. Nun entspricht jeder Tabelleneintrag einer bestimmten Orientierung des Moleküls; eine falsche Wahl kann somit die Zuordnung zu einer falschen irreduziblen Darstellung bedingen.

Für symmetrieangepaßte Triplett-Funktionen kann die korrekte irreduzible Darstellung auch einfacher ermittelt werden, sofern auch x bzw. y bzw. z zur selben irreduziblen Darstellung gehört. In diesen Fällen ist die korrekte irreduzible Darstellung diejenige, zu welcher auch R_x bzw. R_y bzw. R_z gehört. Betrachten wir als Beispiel die Funktion $|1,0\rangle$ in \bar{C}_{2v} Symmetrie, die laut Tabelle der irreduziblen Darstellung A_1 zuzuordnen ist. Da zu dieser irreduziblen Darstellung auch z gehört, ist A_2 die richtige irreduzible Darstellung der Spinfunktion $|1,0\rangle$, da dieser Darstellung auch R_z angehört.

Ferner muß beachtet werden, daß gerade halbzahlige Basisfunktionen verwendet werden, diese werden in [211] als gerade spin harmonics bezeichnet. Eine ungerade halbzahlige Basisfunktion ergibt sich z.B. bei der Kopplung einer p Funktion mit einer α Spinfunktion.

Im Anhang A sind die symmetrieangepaßten Spinfunktionen und die zugehörigen irreduziblen Darstellungen aufgelistet.

In MOLPRO kann die Spin-Bahn-Matrix im *state-interacting* Spin-Bahn-Verfahren aufgestellt und diagonalisiert werden. Eigenschaften wie z.B. Dipol- oder Übergangsdipolmomente können in die Basis der Eigenfunktionen der Spin-Bahn-Matrix transformiert werden. Für Singulett- und Triplettzustände ist ein Aufbau der Spin-Bahn-Matrix auch in der Basis von symmetrieangepaßten Zustandsfunktionen für jede binäre Punktgruppe möglich; die entsprechende Implementierung erfolgte im Rahmen dieser Arbeit¹⁸.

2.4. Wigner-Eckart-Theorem und Auswahlregeln

2.4.1. Einführung

Die Zahl der explizit zu berechnenden Spin-Bahn-Matrixelemente läßt sich deutlich verringern, wenn das Wigner-Eckart-Theorem [218] verwendet wird. Für die Aufstellung der Spin-Bahn-Matrix sind alle Komponenten eines Zustands notwendig, so z.B. alle drei M_S Spinkomponenten eines Triplett-Zustands. Es genügt nun, pro kartesischer Komponente des Spin-Bahn-Hamiltonoperators nur ein (nicht-verschwindendes) Matrixelement explizit zu berechnen; alle anderen Matrixelemente zwischen den betrachteten beiden elektronischen Zuständen ergeben sich dann mit Hilfe des Wigner-Eckart-Theorems. Im Falle zweier Triplettzustände mit Matrixelementen über den x- bzw. den y-Beitrag¹⁹ des Spin-Bahn-Operators verringert sich damit die Zahl der zu berechnenden (nicht-verschwindenden) Matrixelemente jeweils von vier auf eins. Während die Spinsymmetrie immer ausgenutzt werden kann, kann das Wigner-Eckart-Theorem bezüglich räumlicher Entartung nur bei Atomen bzw. für

 $^{^{18}}$ Eine Erweiterung auf die Punktgruppen linearer Moleküle ist unter der Voraussetzung möglich, daß der L_z Erwartungswert Λ der beteiligten Zustände verfügbar ist.

¹⁹Sofern die Orientierung des Moleküls im kartesischen Koordinatensystem mit den Mulliken-Regeln [217] konform ist.

die L_z -Komponente auch bei linearen Molekülen Anwendung finden, doch sollten sich bei räumlich entarteten Zuständen gruppentheoretische Beziehungen zwischen den entsprechenden kartesischen Komponenten aufstellen lassen. Wir beschränken uns hier auf die Diskussion binärer Punktgruppen.

Die direkte Anwendung des Wigner-Eckart-Theorems setzt voraus, daß die beiden beteiligten Zustände Eigenfunktionen von \hat{S}^2 und \hat{S}_z sind; es sich also gerade um solche Zustände handelt, wie sie in (einkomponentigen) quantenmechanischen Rechnungen erhalten werden. Diese Wellenfunktionen werden im folgenden als Zustandsfunktionen nullter Ordnung { $\Psi^{(0)}$ } bezeichnet. Es stellt allerdings auch kein Problem dar, Zustandsfunktionen zu verwenden, die symmetrieangepaßt sind, um die Spin-Bahn-Matrix aufzustellen, da diese entweder den Zustandsfunktionen nullter Ordnung entsprechen oder sich als einfache Linearkombination derselben ergeben.

2.4.2. Grundlagen der Tensor-Algebra

Um zu verstehen, wieso das Wigner-Eckart-Theorem bei Spin-Bahn-Rechnungen ausgenutzt werden kann, ist etwas Tensoralgebra notwendig [218]. Ein irreduzibler Tensoroperator k-ter Ordnung $\mathbf{T}^{(k)}$ ist eine Größe mit 2k + 1 Komponenten $\mathbf{T}_q^{(k)}$ $(q = k, k - 1, \ldots, -k)$, die unter einer Rotation $\mathbf{r}' = \hat{R} \mathbf{r}$ des Koordinatensystems die folgende Beziehung erfüllen:

$$\hat{P}_R T_q^{(k)} \hat{P}_R^{-1} = \sum_{q'=-k}^k T_{q'}^k D_{q'q}^{(k)}(R)$$
(2.54)

Hierbei ist \hat{R} ein Symmetrieoperator, welcher die Koordinaten **r** transformiert, während \hat{P}_R Funktionen $f(\mathbf{r})$ dieser Koordinaten transformiert:

$$\hat{P}_R f(\mathbf{r}) = f(\hat{R}^{-1} \mathbf{r}) \tag{2.55}$$

Die Größen $D_{q'q}^{(k)}(R)$ sind Matrixelemente der irreduziblen Darstellung $D^{(k)}$ der Gruppe SO(3) der Rotationen im dreidimensionalen Raum (auch $O^+(3)$ genannt), wobei die Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\theta, \phi)$ (mit l = k) als Basisfunktionen fungieren. Aus gruppentheoretischer Sicht bilden die Elemente $T_q^{(k)}$ des Tensors ebenso eine (Tensor-) Basis von $D^{(k)}$ wie die Kugelflächenfunktionen.

Es kann nun gezeigt werden, daß genau dieselben Kommutatorbeziehungen zwischen einem Tensor erster Ordnung $T^{(1)}$ und den sphärischen Komponenten eines Drehimpulses **J** gelten wie zwischen zwei sphärischen Komponenten eines Drehimpulses **J**:

$$\left[J_{+1}, T_{-1}^{(1)}\right] = -T_0 \tag{2.56}$$

$$\left[J_0, T_{\pm 1}^{(1)}\right] = \pm T_{\pm 1} \tag{2.57}$$

Dies bedeutet, daß der Drehimpulsoperator als ein irreduzibler Tensor erster Ordnung aufgefaßt werden kann.

Das Skalarprodukt zweier Tensoren $\mathbf{T}^{(k)}$ and $\mathbf{U}^{(k)}$ ist gegeben durch

$$\mathbf{T}^{(k)}\mathbf{U}^{(k)} = \sum_{q} (-1)^{q} T_{q}^{(k)} U_{-q}^{(k)}$$
(2.58)

Für die beiden Tensoren erster Ordnung (k = 1) L = T⁽¹⁾ und S = U⁽¹⁾ gilt somit:

$$\mathbf{LS} = -L_{+1}S_{-1} + L_0S_0 - L_{-1}S_{+1} \tag{2.59}$$

Andererseits

$$\mathbf{LS} = L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z \tag{2.60}$$

Zwischen den sphärischen und den kartesischen Komponenten gelten die folgenden Beziehungen, die hier für S exemplarisch aufgeführt werden:

$$S_{+1} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(S_x + iSy) \qquad S_0 = S_z \qquad S_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(S_x - iSy) \tag{2.61}$$

bzw.

$$S_x = -\frac{1}{\sqrt{2}}(S_{+1} - S_{-1}) \qquad S_y = \frac{i}{\sqrt{2}}(S_{+1} + S_{-1}) \qquad S_z = S_0 \tag{2.62}$$

Als Teil des Hamiltonoperators stellt der Spin-Bahn-Operator \hat{H}^{SO} natürlich eine skalare Größe, d.h. einen Tensor nullter Ordnung dar, der sich unter Koordinatenrotationen totalsymmetrisch transformiert. Andererseits kann er als zusammengesetzter Tensoroperator betrachtet werden, bestehend aus den Vektoroperatoren \hat{L} und \hat{S} , die jeweils Drehimpulsoperatoren und damit Tensoroperatoren erster Ordnung sind: $\hat{H}^{SO} = \hat{L}\hat{S}$. Damit ist man nun in der Lage, das Wigner-Eckart-Theorem einzusetzen, um bei der Aufstellung der Spin-Bahn-Matrix vorhandene Symmetrieeigenschaften maximal auszunutzen.

2.4.3. Wigner-Eckart-Theorem

Die irreduziblen Tensoren wurden eingeführt, da sie im *Wigner-Eckart-Theorem* auftauchen:

$$\langle \alpha j m | T_q^{(k)} | \alpha' j' m' \rangle = (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & k & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \langle \alpha j | T^{(k)} | \alpha' j' \rangle$$
(2.63)

2. Relativistische Quantenmechanik

Auf der linken Seite steht ein Matrixelement über einen irreduziblen Tensoroperator $T_q^{(k)}$ mit zwei Wellenfunktionen, die durch die Quantenzahlen α, j, m bzw. α', j', m' charakterisiert sind, wobei j und $m = m_j$ den Drehimpuls spezifizieren und α die notwendige restliche Klassifikation des Zustands umfaßt. Auf der rechten Seite findet sich in runden Klammern ein 3j-Symbol gefolgt von einem sogenannten reduzierten Matrixelement, welches nur noch von α und j abhängt. Aus einem gegebenen, nichtverschwindenden Matrixelement und dem zugehörigen 3j-Symbol kann somit das entsprechende reduzierte Matrixelement berechnet werden, woraus dann alle übrigen Matrixelemente bestimmt werden können, die sich vom gegebenen in m bzw. m' unterscheiden.

Die 3*j*-Symbole sind eng mit den Clebsch-Gordan (CG) Koeffizienten verbunden:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j\\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} = \frac{(-1)^{j_1 - j_2 - m}}{\sqrt{2j + 1}} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j - m \rangle$$
(2.64)

Für 3j-Symbole und Clebsch-Gordan Koeffizienten existieren umfangreiche Tabellenwerke (siehe z.B. [218]) sowie Programme zu deren Berechnung²⁰.

2.4.4. Auswahlregeln

Als allgemeine Auswahlregeln ergeben sich aus Gleichung (2.63) als direkte Folge der Eigenschaften der 3j-Symbole die sogenannten *Dreiecksbedingungen* (k = 1 für Spin-Bahn):

$$\Delta(jkj') = \left\{ \begin{array}{c} j+k-j' \\ j-k+j' \\ -j+k+j' \end{array} \right\} \ge 0$$
 (2.65)

mit j + k + j' = n ganzzahlig

und

$$-m + q + m' = 0 \tag{2.66}$$

Speziell für irreduzible Tensoren vom Rang 0 bzw. Rang 1 lauten die Auswahlregeln:

Rang 0:
$$\langle \alpha j m | T_0^{(0)} | \alpha' j' m' \rangle = 0$$
 außer $\begin{cases} j' = j \\ m' = m \end{cases}$ (2.67)

Rang 1:
$$\langle \alpha jm | T_q^{(1)} | \alpha' j'm' \rangle = 0$$
 außer
$$\begin{cases} \Delta j = 0, \pm 1\\ \Delta m = 0, \pm 1\\ j+j' \ge 1 \end{cases}$$
 (2.68)

Diese Auswahlregeln zeigen z.B., daß es keine nicht-verschwindenden Spin-Bahn-Matrixelemente (Rang 1) zwischen zwei Singulett-Zuständen geben kann, da hier j = j' = 0 ist.

²⁰In MOLPRO wurde hierfür die Routine xf3j von T. Orlikowski and B. Follmeg verwendet.

Aus Gleichung (2.66) folgt zusammen mit Gleichung (2.62), daß für nicht-verschwindende Spin-Bahn-Matrixelemente q = 0 und $M_S = M'_S$ für den z-Beitrag gelten muß, und $q = \pm 1$ sowie $M_S = M'_S \pm 1$ für die x- und y-Beiträge.

Für die 3*j*-Symbole gilt eine weitere wichtige Beziehung:

$$\begin{pmatrix} j & k & j' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = 0 \qquad \text{falls } j + k + j' \text{ ungerade}$$
(2.69)

Zusammen mit Gleichung (2.66) bedeutet dies, daß es keine nicht-verschwindenden Spin-Bahn-Matrixelemente über zwei Triplettzustände geben kann, bei denen $M_S = M'_S = 0$ ist.

Alle Komponenten des Drehimpulsoperators sind imaginär, während nur die y-Komponente der Paulimatrizen imaginär, die beiden anderen Komponenten reell sind. Wenn die verwendeten Wellenfunktionen reell sind, was die Regel und auch durchweg in der vorliegenden Arbeit der Fall ist, so folgt daraus, daß die x- und z-Beiträge der Spin-Bahn-Matrixelemente imaginär und der y-Beitrag reell sind. Dies bedeutet, daß alle nicht-verschwindenden kartesischen Beiträge einzeln identifiziert werden können:

$$SO_x$$
 imaginär $\Delta M_S = \pm 1$
 SO_y reell $\Delta M_S = \pm 1$
 SO_z imaginär $\Delta M_S = 0$

Für binäre Punktgruppen lassen sich die kartesischen Beiträge, die aus Symmetriegründen nicht verschwinden, besonders einfach über die Forderung ermitteln, daß das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen der bra- und ket-Wellenfunktionen und der kartesischen Komponente des **L** Vektors totalsymmetrisch sein muß:

$$\Gamma_{\Psi_{\text{bra}}} \otimes \Gamma_{\hat{L}_i} \otimes \Gamma_{\Psi_{\text{ket}}} = \text{totalsymmetrisch} \qquad i \in \{x, y, z\}$$
(2.70)

bzw.
$$\Gamma_{\hat{L}_i} = \Gamma_{\Psi_{\text{bra}}} \otimes \Gamma_{\Psi_{\text{ket}}}$$
 (2.71)

Dabei transformiert \hat{L}_i wie R_i . Für binäre Punktgruppen transformiert \hat{L}_x auch wie yz, \hat{L}_y wie xz und \hat{L}_z wie xy; dies wurde bei der Implementierung in MOLPRO ausgenutzt. Da der Spin-Bahn-Operator, der für Symmetriebetrachtungen wie folgt geschrieben werden kann

$$\hat{H}^{\rm SO} = \vec{L}\vec{S} = L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z, \qquad (2.72)$$

selbst totalsymmetrisch ist, folgt

. .

$$\Gamma_{L_i} = \Gamma_{S_i} \qquad i \in \{x, y, z\} \tag{2.73}$$

Als Beispiel sollen die beiden angeregten Zustände ${}^{3}\!A_{2}$ und ${}^{3}\!B_{2}$ des CS₂ Moleküls in C_{2v} Symmetrie betrachtet werden. Der nicht-verschwindende kartesische Beitrag muß hier $\Gamma_{B_{1}} = \Gamma_{A_{2}} \otimes \Gamma_{B_{2}}$ Symmetrie besitzen, es handelt sich also um den y-Beitrag¹⁹.

2.4.5. Anwendung des Wigner-Eckart-Theorems

Um das Wigner-Eckart-Theorem anwenden zu können, müssen die kartesischen Beiträge noch in sphärischen Komponenten ausgedrückt werden, vergleiche dazu Gl. (2.62). Nach einigen algebraischen Umformungen ergeben sich die folgenden Beziehungen, die es erlauben, aus einem gegebenen (nicht-verschwindenden) Matrixelement direkt alle übrigen zu berechnen:

$$\langle \alpha S M_{S}'' | \hat{S}_{x} | \alpha' S' M_{S}''' \rangle = (-1)^{M_{S} - M_{S}''} \frac{\begin{pmatrix} S & 1 & S' \\ -M_{S}'' & M_{S}'' - M_{S}''' & M_{S}''' \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} S & 1 & S' \\ -M_{S} & M_{S} - M_{S}' & M_{S}' \end{pmatrix}} \\ \times \frac{M_{S}'' - M_{S}'''}{M_{S} - M_{S}'} \langle \alpha S M_{S} | \hat{S}_{x} | \alpha' S' M_{S}' \rangle$$

$$(2.74)$$

$$\langle \alpha S M_S'' | \hat{S}_y | \alpha' S' M_S''' \rangle = (-1)^{M_S - M_S''} \frac{\begin{pmatrix} S & 1 & S' \\ -M_S'' & M_S'' - M_S''' & M_S''' \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} S & 1 & S' \\ -M_S & M_S - M_S' & M_S' \end{pmatrix}}$$

$$\times \langle \alpha S M_S | \hat{S}_y | \alpha' S' M'_S \rangle \tag{2.75}$$

$$\langle \alpha S M_{S}'' | \hat{S}_{z} | \alpha' S' M_{S}''' \rangle = (-1)^{M_{S} - M_{S}''} \frac{\begin{pmatrix} S & 1 & S' \\ -M_{S}'' & M_{S}'' - M_{S}''' & M_{S}''' \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} S & 1 & S' \\ -M_{S} & M_{S} - M_{S}' & M_{S}' \end{pmatrix}} \times \langle \alpha S M_{S} | \hat{S}_{z} | \alpha' S' M_{S}' \rangle$$

$$(2.76)$$

3. Erzeugung analytischer Flächen

In diesem Kapitel wird auf die Probleme und Vorgehensweisen eingegangen, die bei der analytischen Flächenanpassung von Energien, Spin-Bahn-Matrixelementen und Übergangsdipolmomenten auftauchen. Zunächst werden einige im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Perlskripte beschrieben, die die Aufarbeitung der Daten wesentlich vereinfachen. Es folgt eine Diskussion verschiedener Methoden der analytischen Flächenanpassung. Insbesondere wird auf eine Flächenanpassung durch Polynomentwicklung eingegangen, da hierfür ein eigenes Programm entwickelt wurde. Es folgt eine Diskussion der Probleme, die die Orientierung des Moleküls im Raum und der Phase der Wellenfunktionen bei Spin-Bahn-Matrixelementen und Übergangsdipolmomenten aufwerfen. Schließlich wird noch besonders auf einen möglichen Vorzeichenwechsel beim Durchgang durch eine Geometrie höherer Symmetrie eingegangen.

3.1. Effiziente Datenbearbeitung

Werden die Spin-Bahn korrigierten Energien benötigt, die korrelierten Rechnungen aber separat durchgeführt, so kann mit dem Perlskript SOINP die MOLPRO-Eingabedatei für die Spin-Bahn Rechnung leicht aufgestellt werden, sofern die korrelierten Energien in tabellarischer Form vorliegen.

Für die analytische Flächenanpassung werden die Energien der verschiedenen Zustände bzw. die einzelnen Elemente der Spin-Bahn- bzw. der Übergangsdipolmomentmatrix zusammen mit den Geometrien jeweils in separaten Dateien benötigt. Die Extraktion dieser Größen aus einer beliebigen Anzahl von MOLPRO-Ausgabedateien ist mit den Skripten GETMATEL, GETENERGIES, GETCASENERGIES, GET-SOENERGIES bzw. SOSYMENGET möglich, die im Anhang B kurz erläutert werden. GETMATEL erzeugt außerdem noch alle weiteren Größenkonsistenz-korrigierten Energien, die im Unterkapitel 1.5 vorgestellt wurden.

Eventuell doppelt auftretende Zeilen können mit den UNIX-Befehlen *sort* gefolgt von *uniq* eliminiert werden. Mit dem Perlskript PUNIQ können dann noch doppelt auftretende Geometrien identifiziert werden, die verschiedene Werte (Energien etc.) aufweisen.

Für ABA Moleküle (CS₂) müssen nur Rechnungen mit $r_1 \leq r_2$ durchgeführt werden. Die restlichen Punkte ($r_1 > r_2$) können mit dem Perlskript GEODOUBLE erzeugt werden, wobei festgelegt werden kann, ob die entsprechende Größe dabei ihr Vorzeichen ändert oder es beibehält.

Wie im Unterkapitel 1.4 gezeigt wurde, besitzen die beiden Komponenten eines entarteten Zustands (Π, Δ, \ldots), der auf korreliertem Niveau (MRCI(SD)) berechnet wurde, nicht notwendigerweise exakt dieselbe Energie. Auch die entsprechenden Spin-Bahn-Matrixelemente und Übergangsdipolmomente weisen dann auf korreliertem Niveau nicht exakt das symmetriebedingte Verhalten auf. Um das richtige Verhalten zu bekommen, sollte die Komponente mit kleinerer Korrelationsenergie auf den Wert der anderen Komponente verschoben werden. Da die Energiedifferenz geometrieabhängig ist, muß diese Verschiebung für jedes (r_1, r_2) Wertepaar getrennt durchgeführt werden. Dies läßt sich einfach mit Hilfe des Perlskriptes SURFACE-SHIFT realisieren.

3.2. Analytische Anpassung von diskreten Flächen

3.2.1. Einführung

In quantenchemischen Rechnungen werden die Hyperflächen der Energie oder anderer Größen diskret, d.h. an verschiedenen, ausgezeichneten Geometrien des betrachteten Systems bestimmt, wobei die Punktdichte aufgrund des hohen Rechenaufwandes relativ grob bleiben muß¹. Um diese Flächen in der Dynamik verwenden zu können, müssen sie zunächst in eine analytische Darstellung überführt ("gefittet") werden. Die (maximale) Dimension dieser Fläche ist durch die Zahl der internen Freiheitsgrade gegeben und beträgt bei dreiatomigen Atomen damit (maximal) drei. In dieser Arbeit werden als interne Koordinaten zwei Abstände und ein Winkel verwendet, die bezüglich eines ABC Moleküls wie folgt definiert sind:

$$r_1^{int} = r_{AB}$$

$$r_2^{int} = r_{BC}$$

$$\vartheta^{int} = \angle (ABC)$$

Für die analytische Darstellung der Fläche stehen im wesentlichen die folgenden drei Ansätze zur Verfügung:

- An das Problem angepaßte funktionale Form mit freien (i.a. nicht-linearen) Parametern.
- Abschnittsweise definierte Funktionen, dabei handelt es sich in der Regel um (kubische) Splinefunktionen.
- Polynomentwicklung in internen Auslenkungskoordinaten (*displacement coordinates*) bzw. in Koordinaten, die Funktionen der internen Auslenkungskoordinaten sind.

 $^{^1\}mathrm{Bei}$ hochkorrelierten *ab initio* Rechnungen werden die Daten in der Regel an maximal einigen hundert verschiedenen Geometrien bestimmt.

Im folgenden werden diese drei Ansätze diskutiert. In der vorliegenden Arbeit wurden für die analytische Anpassung (fit) im ICN–Projekt bikubische Akima–Splines verwendet, im CS₂–Projekt eine Polynomentwicklung.

Bezüglich der Anpassung analytischer Flächen an diskrete Datenpunkte existieren einige Übersichtsartikel bzw. Bücher [219–225]. Eine elegante Methode, verschiedene Methoden der Flächenanpassung zu kombinieren, um z.B. eine Koordinate mit kubischen Splines und zwei weitere durch Polynomentwicklung analytisch anzupassen, wird in Referenz [226] beschrieben. Die Qualität der (Energie-) Hyperflächen kann deutlich verbessert werden, wenn an den berechneten Punkten auch der Gradient sowie eventuell die zweiten (analytischen) Ableitungen zur Verfügung stehen. Um diese zusätzlichen Informationen aber effizient und genau zu erhalten, müssen für die verwendete *ab initio* Methode die entsprechenden analytischen Ableitungen im Programm vorhanden sein; dies ist für die MRCI(SD) Methode nicht der Fall.

3.2.2. Flächenanpassung mit angepaßten Funktionen

Eine an das Problem angepaßte funktionale Form mit freien Parametern führt in der Regel auf die Lösung eines nicht-linearen Gleichungssystems mit allen damit verbundenen Problemen. Zudem muß zunächst die passende funktionale Form gefunden und ein darauf angepaßtes Optimierungsprogramm entwickelt werden. Als Beispiel seien die von Morokuma und Mitarbeitern angepaßten Flächen für das ICN-System genannt [33, 36]. Darüber hinaus existieren auch Ansätze, bei denen die funktionale Form selbst durch genetische Algorithmen optimiert wird [227].

3.2.3. Flächenanpassung unter Verwendung von Splines

Für die analytische Flächenanpassung durch abschnittsweise definierte Funktionen werden am häufigsten kubische Splinefunktionen verwendet. Dabei handelt es sich um Polynome dritten Grades, wobei jedes Polynom in einem bestimmten Bereich definiert und an den Knotenpunkten (mindestens) einmal stetig differenzierbar ist. Die Zahl der damit verbundenen Bedingungen reicht nicht ganz aus, um die Splinefunktion eindeutig zu definieren; z.B. fehlen im eindimensionalen Fall noch zwei weitere Bedingungen. Dazu kann z.B. die Steigung der Funktion an den beiden Rändern vorgegeben werden, oder es wird gefordert, daß die zweite Ableitung an den Rändern gleich null ist; letztere Bedingung führt auf die sogenannten natürlichen Splines. Im eindimensionalen Fall können beide Varianten mit dem UNIX-Befehl spline realisiert werden. In einer Variante von Akima [3,4] werden diese Freiheitsgrade ausgenutzt, um eine Splinefunktion zu erhalten, die im interpolierenden Bereich auch dann keine großen Auslenkungen zeigt, wenn sich die Funktionswerte plötzlich stark ändern. Außerdem zeigen diese Art von Splines eine geringere Abhängigkeit von der Wahl der Datenpunkte als es z.B. bei den natürlichen Splines der Fall ist [225]. Kubische Splines werden in der Regel so verwendet, daß die resultierende Splinefunktion exakt durch die gegebenen Datenpunkte geht, jedoch sind auch *least*- square-fit Anwendungen denkbar [223]. Die Qualität der erhaltenen Flächen nimmt mit steigender Dimension ab, doch läßt sich dieses Problem verringern, indem die Zahl der Datenpunkte erhöht wird; diese Erhöhung kann außer durch explizite Rechnungen z.B. auch durch eindimensionale Interpolation des bestehenden Datensatzes geschehen. Bei der Verwendung von Splines sollte die analytischen Fläche nur im Bereich des gegebenen Datensatzes verwendet werden, eine Extrapolation gestaltet sich als sehr problematisch. Im ICN-Projekt wurden zweidimensionale Flächen (der r_{CN} Abstand wurde festgehalten) durch Splineinterpolation mit bikubischen Akima-Splines [5,228] analytisch angepaßt, wobei die Daten auf einem regulären (aber nicht äquidistantem) Gitter vorlagen. Das zugrundeliegende Anpassungsprogramm ist als Fortran-Quellcode² frei erhältlich [5].

3.2.4. Flächenanpassung durch Polynomentwicklung

Konzeptionell am einfachsten stellt sich die Entwicklung der Fläche in einer Polynomentwicklung in internen Auslenkungskoordinaten bzw. in Funktionen dieser Koordinaten um eine Referenzgeometrie $(r_1^{ref}, r_2^{ref}, \vartheta^{ref})$ dar. Die internen Auslenkungskoordinaten sind gegeben durch

$$r_1 = r_1^{int} - r_1^{ref}$$
$$r_2 = r_2^{int} - r_2^{ref}$$
$$\vartheta = \vartheta^{int} - \vartheta^{ref}$$

Die Koeffizienten der Polynomentwicklung werden durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate (*least-square-fit*) bestimmt; dies führt auf ein lineares Gleichungssystem, welches einfach gelöst werden kann (s.u.).

Bezüglich der Winkelkoordinate können im Prinzip auch Legendre–Polynome [230] verwendet werden. Dies bietet sich z.B. an, wenn Datenpunkte eindimensional interbzw. extrapoliert werden sollen. Ein entsprechendes Fortran-Programm LEGENDRE wurde, basierend auf einer bestehenden Routine, entwickelt (siehe Anhang B).

Bestimmte Funktionen der Auslenkungskoordinaten enthalten weitere (in der Regel ein oder zwei) nicht-lineare Parameter. Da die direkte Lösung des linearen Gleichungssystems aber auf modernen Computern nur wenige Sekunden in Anspruch nimmt, können diese Parameter auch dadurch optimiert werden, daß die Flächenanpassung für verschiedene Werte dieser Parameter durchgeführt wird. Diese Art der Optimierung ist nicht besonders effektiv, was aber in der Praxis keine Rolle spielt. Zudem können auf diese Weise das Problem lokaler Minima bei der Parameteroptimierung sowie numerische Schwierigkeiten weitgehend gelöst bzw. umgangen werden.

Polynomentwicklungen sind ungeeignet, um große Bereiche einer Hyperfläche (Dissoziation) zu beschreiben, da bei großen Abständen von der Referenzgeometrie in

²Eine entsprechende Version dieses Programms für drei Dimensionen ist von Jaquet geplant [229].

der Regel Oszillationen auftreten. Eine begrenzte Extrapolation über den vorhandenen Datenbereich hinaus ist dagegen weniger problematisch als bei analytischen Flächen, die auf einer Splineinterpolation beruhen.

Eine analytische Flächenanpassung durch Polynomentwicklung wurde im CS_2 -Projekt durchgeführt. Dafür wurden die Programme SURFIT [231] und SWISSFIT verwendet; SWISSFIT wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt, um das Programm SURFIT zu ergänzen.

Im verbleibenden Teil dieses Abschnitts werden zunächst die verschiedenen Koordinatentypen diskutiert, die in SWISSFIT implementiert wurden; anschließend wird die Ableitung der zentralen Anpassungsgleichung skizziert. Den Abschluß bildet eine kurze Diskussion der Vor- und Nachteile der beiden Programme. Eine genaue Beschreibung der Eingabedateien und damit zusammenhängender Perlskripte findet sich im Anhang B.

Streckkoordinaten

Die in SWISSFIT implementierten Streckkoordinaten (*stretch coordinates*) sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt, ihre Eigenschaften in Tabelle 3.2. Manche Koordinaten besitzen ein oder zwei Anpassungsparameter β und α . Die Einschränkungen, denen diese Parameter unterworfen sind, zeigt Tabelle 3.3.

Die Koordinatentypen mit einem bzw. zwei freien Parametern stellen teilweise Verallgemeinerungen von Koordinaten mit weniger freien Parametern dar. So ergibt sich für $\beta = 1$ aus der Thakkar–Koordinate die Simons-Parr-Finlan–Koordinate während für $\beta = -1$ die Dunham–Koordinate folgt. Aus der Engelke–Koordinate erhält man für $\beta = -1, \alpha = 0$ die Dunham–Koordinate, für $\beta = 1, \alpha = 0$ die Simons-Parr-Finlan–Koordinate, für $\beta = 1, \alpha = 1$ die Ogilvie–Koordinate und für $\alpha = 0$ die Thakkar–Koordinate. Die Surkus–Koordinate wird für $\beta = 1, \alpha = 0$ in die Simons-Parr-Finlan–Koordinate überführt, für $\beta = 1, \alpha = 1$ ergibt sich bis auf einen Faktor 2 die Ogilvie–Koordinate und für $\alpha = 0$ die Thakkar–Koordinate. Die Engelke–Koordinate ist für $\beta > 0, \alpha > 0$ im gesamten Definitionsbereich von r^{int} (d.h. für $r^{int} \geq 0$) nicht-singulär. Für eine weitergehende Diskussion der verschiedenen Streckkoordinaten siehe den Übersichtsartikel von Jaquet [225].

Winkelkoordinaten

Die Auslenkungskoordinate ϑ bezüglich des Winkels kann durch die Carter-Handy– Koordinate [6] ersetzt werden, die bei gewinkelten Molekülen die Barriere zur Linearität richtig beschreibt, da sie sicherstellt, daß der Gradient bezüglich ϑ für $\vartheta^{int} = 180^{\circ} = \pi$ immer gleich null ist. Die Carter-Handy–Koordinate ist folgendermaßen definiert:

$$\vartheta^{\rm CH} = A_0 \vartheta + A_1 \vartheta^2 + A_2 \vartheta^3 \tag{3.1}$$

3. Erzeugung analytischer Flächen

Displacement	$r^{\rm dis} = r^{\rm int} - r^{\rm ref}$
Dunham	$r^{\mathrm{Dun}} = rac{r^{\mathrm{int}} - r^{\mathrm{ref}}}{r^{\mathrm{ref}}}$
Simons-Parr-Finlan	$r^{\mathrm{SPF}} = rac{r^{\mathrm{int}} - r^{\mathrm{ref}}}{r^{\mathrm{int}}}$
Ogilvie	$r^{\mathrm{Ogi}} = 2 \; rac{r^{\mathrm{int}} - r^{\mathrm{ref}}}{r^{\mathrm{int}} + r^{\mathrm{ref}}}$
Morse	$r^{\mathrm{Mor}} = \frac{1}{\beta} \left(1 - \exp\left[-\beta \left(\frac{r^{\mathrm{int}} - r^{\mathrm{ref}}}{r^{\mathrm{ref}}} \right) \right] \right)$
anti-Morse	$r^{\text{aMor}} = \frac{1}{\beta} \left(1 + \exp\left[-\beta \left(\frac{r^{\text{int}} - r^{\text{ref}}}{r^{\text{ref}}} \right) \right] \right)$
Huffaker	$r^{\mathrm{Huf}} = 1 - \exp\left[-\beta \left(r^{\mathrm{int}} - r^{\mathrm{ref}}\right) ight]$
Thakkar	$r^{\text{Thak}} = \text{sgn}(\beta) \cdot \left(1 - \left(\frac{r^{\text{ref}}}{r^{\text{int}}}\right)^{\beta}\right)$
Engelke	$r^{\mathrm{Eng}} = \mathrm{sgn}(\beta) \left[1 - \left(\frac{1+\alpha}{1+\alpha + \frac{r^{\mathrm{int}} - r^{\mathrm{ref}}}{r^{\mathrm{ref}}}} \right)^{\beta} \right]$
Mattera	$r^{\text{Mat}} = 1 - \left(\frac{\beta}{1 + \alpha(r^{\text{int}} - r^{\text{ref}})}\right)^{\beta} \qquad \alpha > 0$
Surkus	$r^{\mathrm{Sur}} = \mathrm{sgn}(\beta) \cdot \frac{(r^{\mathrm{int}})^{\beta} - (r^{\mathrm{ref}})^{\beta}}{(r^{\mathrm{int}})^{\beta} + \alpha \cdot (r^{\mathrm{ref}})^{\beta}}$

Tabelle 3.1.: Übersicht über die verschiedenen Streckkoordinaten, die in SWISSFIT implementiert wurden.

	$r^{int} \to 0$	$r^{int} = r^{ref}$	$r^{int} \to \infty$	Referenz
Displacement	$-r^{ref}$	0.0	∞	
Dunham	-1.0	0.0	∞	[232, 233]
Simons-Parr-Finlan	$-\infty$	0.0	1.0	[234]
Ogilvie	-2.0	0.0	2.0	[235]
Morse	$\frac{1-\exp(\beta)}{\beta}$	0.0	1/eta	[236]
anti-Morse	$\frac{1+\exp(\beta)}{\beta}$	$2/\beta$	$1/\beta$	[237, 238]
Huffaker	$1 - \exp(\beta \cdot r^{ref})$	0.0	1.0	[239]
Thakkar	$-\infty$	0.0	1.0	[240]
Engelke	$1 - \left(\frac{1+\alpha}{\alpha}\right)^{\beta}$	0.0	1.0	[241, 242]
Mattera	$1 - \left(\frac{\beta}{1 - \alpha \cdot r^{ref}}\right)^{\beta}$	$1-\beta^{\beta}$	1.0	[243, 244]
Surkus	$-\frac{1}{\alpha}$	0.0	1.0	[245]

Tabelle 3.2.: Eigenschaften der in SWISSFIT implementierten Streckkoordinaten (für $r^{ref} > 0, \beta > 0, \alpha > 0$).

	eta	α
Morse	> 0	_
anti-Morse	> 0	—
Huffaker	> 0	—
Thakkar	beliebig	_
Engelke	beliebig	beliebig
Mattera	beliebig	> 0
Surkus	beliebig	$\neq -1$

Tabelle 3.3.: Einschränkungen, denen die Parameter β und α bei verschiedenen Koordinatentypen unterworfen sind.

wobei die Parameter A_1 und A_2 aufgrund der folgenden beiden Nebenbedingungen durch A_0 ausgedrückt werden können:

$$\vartheta^{CH}(\vartheta^{int} = 180^{\circ}) = 1 \qquad (Normierung) \qquad (3.2)$$
$$\frac{\partial \vartheta}{\partial \vartheta^{int}} \bigg|_{z=1} = 0 \qquad (3.3)$$

$$\vartheta^{int}=180^{\circ}$$

Sei $\Phi = \pi - \vartheta^{ref}$. Dann gilt:

$$A_0\Phi + A_1\Phi^2 + A_2\Phi^3 = 1 \tag{3.4}$$

$$A_0 + 2A_1\Phi + 3A_2\Phi^2 = 0 \tag{3.5}$$

Daraus folgt für A_1 und A_2 :

$$A_2 = \frac{A_0 \Phi - 2}{\Phi^3} \qquad \qquad A_1 = -\frac{A_0 + 3A_2 \Phi^2}{2\Phi} \qquad (3.6)$$

Analytische Anpassung

Die Koeffizienten, die in der Polynomentwicklung auftreten, werden bei der analytischen Anpassung durch die Methode der kleinsten Quadrate (*least-square-fit*) optimiert. Der vorgegebene Polynomgrad definiert auch die Kreuzterme. Seien i, jund k die Polynomgrade der verwendeten Koordinaten (interne Koordinaten oder Funktionen davon) r_1, r_2 und ϑ . In einem Kreuzterm (*cross term*) sind die Exponenten von mindestens zwei Koordinaten größer als null. Ohne weitere Einschränkungen sind die erlaubten Polynomgrade i_c, j_c, k_c der Kreuzterme $r_1^{i_c} r_2^{j_c} \vartheta^{k_c}$ gegeben durch:

- $i_c \leq i, j_c \leq j, k_c \leq k$
- $i_c + j_c + k_c \le \max(i, j, k)$

In bestimmten Situationen können noch weitere Einschränkungen auftreten:

- Referenz- und Gleichgewichtsgeometrie sind linear. Alle Terme, die ungerade in der Koordinate ϑ sind, entfallen. Die Carter-Handy–Koordinate kann wegen Gleichung (3.6) nicht verwendet werden, wenn die Referenzgeometrie linear ist.
- Die Referenzgeometrie soll gleich der Gleichgewichtsgeometrie sein. Die linearen Terme (mit Koeffizienten C_{100}, C_{010} und C_{001}) verschwinden. Dies gilt für alle Koordinatentypen.
- Die Referenzgeometrie soll gleich der Gleichgewichtsgeometrie sein und es handelt sich um ein ABA Molekül wie z.B. CO₂ oder H₂O. In diesem Fall verschwinden die linearen Terme und zusätzlich gilt $C_{ijk} = C_{jik}$.

Alle hier aufgeführten Nebenbedingungen können durch einfaches Entfernen bestimmter Terme in der Polynomentwicklung berücksichtigt werden, die explizite Einführung von Lagrange-Bedingungen ist nicht notwendig. Zusätzlich können einzelne Terme während der Optimierung auf einen festen Wert (auch null) gesetzt werden. Oder sie werden während der Optimierung nicht berücksichtigt und erst danach eingeführt, gehen also z.B. in die Berechnung der Standardabweichung ein. Insbesondere können auf diese Weise auch Terme eingeführt werden, die aufgrund der Definition des Polynoms (Polynomgrade und weitere Beschränkungen der Kreuzterme) von der Entwicklung eigentlich ausgeschlossen sind.

Bei der Optimierung der Koeffizienten $\{C_{ijk}\}$ durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate gilt es, die folgende Funktion G zu minimieren:

$$G = \sum_{p} w_p \left(\sum_{ijk} C_{ijk} r_{1,p}^i r_{2,p}^j \vartheta_p^k - E(p) \right)^2 \stackrel{!}{=} \min$$
(3.7)

$$=\sum_{p} w_p \left(\sum_{ijk} C_{ijk} f_{ijk}(p) - E(p)\right)^2 \stackrel{!}{=} \min$$
(3.8)

$$=\sum_{p} w_p \left(\sum_{n} C_n f_{np} - E_p\right)^2 \stackrel{!}{=} \min$$
(3.9)

Hierbei ist p der Index für die Summation über die diskreten Geometrien, an denen die Datenpunkte E(p) (z.B. die berechneten Energien) vorliegen, i, j und k stellen die Exponenten der verwendeten Koordinaten dar, die hier in einem Index n zusammengefaßt wurden, r_1 , r_2 und ϑ stehen für die Koordinaten, in welchen die Fläche entwickelt wird, und w_p ist ein optionaler Wichtungsfaktor. Die Werte E(p) der Zielgröße E werden i.a. absolut d.h. nicht als Differenz zu einer Referenzgröße E_{ref} verwendet.

Ist die Referenzgeometrie gleich der Gleichgewichtsgeometrie und handelt es sich um ein BAB Molekül (z.B. H_2O), so lautet der zu minimierende Ausdruck:

$$G = \sum_{p} w_{p} \left(\sum_{i \le jk} C_{ijk} \frac{1}{1 + \delta_{ij}} \left(f_{ijk}(p) + f_{jik}(p) \right) - E(p) \right)^{2} \stackrel{!}{=} \min$$
(3.10)

$$=\sum_{p} w_p \left(\sum_{n} C_n f_{np} - E_p\right)^2 \stackrel{!}{=} \min$$
(3.11)

wobei hier $f_{np} = \frac{1}{1+\delta_{ij}} (f_{ijk} + f_{jik})$ verwendet wird.

3. Erzeugung analytischer Flächen

Die Minimierung der Funktion G bezüglich der Koeffizienten C_m führt auf:

$$G = \sum_{p} w_p \left(\sum_{n} C_n f_{np} - E_p \right)^2 \stackrel{!}{=} \min$$
(3.12)

$$\frac{\partial G}{\partial C_m} = \sum_p 2w_p \left[\left(\sum_n C_n f_{np} \right) - E_p \right] f_{mp} = 0$$
(3.13)

$$\sum_{n} C_n \sum_{p} w_p f_{mp} f_{np} = \sum_{p} w_p E_p f_{mp}$$
(3.14)

$$\sum_{n} F_{mn} C_n = V_m \tag{3.15}$$

Oder in Matrixform:

$$\mathbf{Fc} = \mathbf{v} \tag{3.16}$$

Terme mit konstanten Koeffizienten, die in die Optimierung mit eingehen, werden auf die rechte Seite gebracht und von V_m subtrahiert. Die Lösung dieses linearen Gleichungssystems erfolgt in SWISSFIT mit Hilfe der Lapack-Routine DSYSVX³. Ist die Zahl der Datenpunkte wesentlich größer als die Zahl der Terme in der Polynomentwicklung, so können sich numerische Instabilitäten ergeben, was in der Praxis aber nur sehr selten beobachtet wurde. Um die Qualität der erhaltenen analytischen Fläche zu evaluieren, sollte die Größe der einzelnen Koeffizienten⁴ und deren Konvergenz⁵, die Standardabweichung sowie die maximale Abweichung betrachtet werden. Die Visualisierung der Fläche durch ein- und zweidimensionale Schnitte ist darüber hinaus von besonderer Wichtigkeit; zweidimensionale Schnitte sollten nach Möglichkeit sowohl als Konturplots als auch als perspektivische Darstellungen vorliegen.

Die Flächenanpassungsprogramme Surfit und Swissfit

Für die Flächenanpassung durch Polynomentwicklung in diversen Koordinaten wurden die Programme SURFIT [231] sowie SWISSFIT verwendet; letzteres Programm wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt.

Surfit

Das zunächst zur analytischen Anpassung ausschließlich verwendete Programm SURFIT löst das eigentlich lineare Gleichungssystem iterativ⁶. Bei den zunächst

³Lapack-Manual 2.x S. 216, Lapack Manual 3.0 S. 352 [246]

⁴Der Erfahrung nach sollte der Betrag der einzelnen Koeffizienten (abgesehen von C_{000}) nicht wesentlich über eins liegen.

⁵Die Koeffizienten sollten mit größer werdendem Polynomgrad kleiner werden und gegen null streben.

⁶Die Optimierung erfolgt mit der Augmented Hessian Methode. Ursprünglich war geplant, auch eine Optimierung nicht-linearer Parameter (den Parameter β der Morse–Koordinate) zu ermöglichen; dies wurde aber in SURFIT bislang nicht realisiert.

zur Verfügung stehenden Computern stellte dies eine signifikante zeitliche Mehrbelastung dar, die eine interaktive Arbeit deutlich erschwerte. Zudem wurde oft ein divergentes Verhalten des iterativen Lösungsalgorithmuses beobachtet. Um zuverlässige Ergebnisse zu erhalten, ist eine Visualisierung mittels zahlreicher einund zweidimensionaler Schnitte durch die dreidimensionale Hyperfläche unabdingbar. Eine interaktive Visualisierung ist mit SURFIT zwar prinzipiell möglich, die verwendeten Algorithmen ließen sich aber entweder nicht kompilieren oder führten regelmäßig zu einem Abbruch des Programms. Eindimensionale Schnitte sowie eine automatisierte Erstellung vieler Schnitte konnten nicht durchgeführt werden. Um die Visualisierungsprobleme zu beseitigen, wurde schließlich im Rahmen dieser Arbeit das Perlskript SUR2GNU entwickelt, welches eine Schnittstelle zwischen SURFIT und dem Visualisierungsprogramm GNUPLOT darstellt (siehe Anhang B). Neben der einfachen Auslenkungskoordinate können mit SURFIT noch die Simons-Parr-Finlan, die Morse-Koordinate sowie die Carter-Handy-Koordinate verwendet werden. Eine Stärke von SURFIT ist die Möglichkeit, eine anharmonische Kraftfeldanalyse durchzuführen⁷. SURFIT kann interaktiv oder im Batchbetrieb verwendet werden. Die Anwendung des Programms wird kurz in Anhang B beschrieben.

Swissfit

Um die bei SURFIT auftretenden Schwierigkeiten hinsichtlich Konvergenz und Visualisierung zu umgehen, wurde ein eigenes Anpassungsprogramm SWISSFIT geschrieben. Alle in Tabelle 3.1 aufgeführten Streckkoordinaten sowie die Carter-Handy-Koordinate wurden in SWISSFIT implementiert.

Mit SWISSFIT können die Geometrien des Minimums sowie (bei gewinkelten Molekülen) des Übergangszustands bestimmt und dort die harmonischen Schwingungsfrequenzen berechnet werden. Bei gewinkelten Molekülen wird außerdem die Barrierenhöhe (mit und ohne harmonischer Schwingungskorrektur) bestimmt. Die Erstellung einer beliebigen Anzahl von ein- bzw. zweidimensionalen Schnitten, letztere als Konturplots sowie perspektivisch, ist problemlos möglich. Eine Schnittstelle zwischen SURFIT und SWISSFIT existiert. SWISSFIT wurde insbesondere verwendet, um gute Startwerte für die Koeffizienten der Polynomentwicklung mit SURFIT zu erzeugen⁷. Eine detaillierte Beschreibung des Programms findet sich im Anhang B.

3.3. Spin-Bahn– und Übergangsdipolmomentflächen

Bei der analytischen Anpassung der Spin-Bahn– und Übergangsdipolmomentflächen treten zwei Probleme auf, die die Orientierung des Moleküls im Raum sowie die Phase der Wellenfunktionen betreffen. Das erste Problem hängt damit zusammen, daß

⁷Bei der Durchführung einer (an)harmonischen Kraftfeldanalyse mit SURFIT muß darauf geachtet werden, daß die Referenzgeometrie gleich der Gleichgewichtsgeometrie (Minimum) ist. In diesem Fall ergeben sich die benötigten Ableitungen nämlich einfach aus den Koeffizienten der Polynomexpansion.

die drei kartesischen Beiträge des Spin-Bahn– bzw. des Ubergangsdipolmoment– Operators einzeln betrachtet werden. Es müssen also Flächen analytisch angepaßt werden, deren diskrete Werte von der Orientierung des Moleküls im kartesischen Koordinatensystem abhängen. Bei den Beiträgen des Spin-Bahn–Operators ist dies notwendig, da die einzelnen Beiträge entweder verschiedene Zustände koppeln (z - x, y) oder aber zwar dieselben Zustände gekoppelt werden, ein Beitrag aber reell (y) der andere aber imaginär (x) ist. Ein weiteres Problem ist das Vorzeichen (die Phase) der beteiligten Wellenfunktionen, welches nicht absolut festgelegt ist. Ändert eine der beiden Wellenfunktionen beim Übergang von einer Geometrie zur nächsten ihr Vorzeichen, so ändert sich auch das Vorzeichen der entsprechenden Matrixelemente. Von besonderem Interesse ist hier das Verhalten von Matrixelementen, die beim Durchgang durch eine höhere Symmetrie (z.B. $C_s \to C_{2v}$ beim CS₂ Molekül) verschwinden.

3.3.1. Molekülorientierung

Wie im Abschnitt 1.4 ausgeführt, wurden alle Flächenrechnungen in C_s Symmetrie durchgeführt. Gemäß den Mulliken-Regeln [217] sollte das Molekül dabei in der xy Ebene liegen. Darüber hinaus sollte das Molekül so orientiert werden, daß sich Übergangsdipolmoment- und Spin-Bahn-Flächen mit dem Winkel möglichst wenig ändern. Für das CS₂ Molekül wurde hierzu die sogenannte Bisektionsorientierung gewählt: Das Zentralatom (C-Atom) liegt im Ursprung, die beiden Schwefelatome im ersten bzw. im vierten Quadranten (für $0 \le \vartheta \le 180^{\circ}$) und die x-Achse halbiert den $\angle(SCS)$ Winkel. Im ICN-Molekül rührt die Spin-Bahn-Aufspaltung nur vom Spin-Bahn-Potential des Iodatoms her. Daher wurde die Orientierung so gewählt, daß das Kohlenstoffatom im Ursprung und das Iodatom auf der (positiven) y-Achse liegen. Das Stickstoffatom liegt je nach Winkel im ersten oder im vierten Quadranten. Die Orientierung der beiden Moleküle ist in Abbildung 3.1 dargestellt.



Abbildung 3.1.: Molekülorientierung im kartesischen Koordinatensystem

3.3.2. Phasenproblem – allgemein

Gemäß der Kopenhagener Interpretation (Born) der Wellenfunktion ist das Quadrat der Wellenfunktion $\Psi\Psi^*$ als Elektronendichte (Wahrscheinlichkeitsdichte) aufzufassen. Das Vorzeichen (die Phase) der Wellenfunktion ist nicht festgelegt. Übergangsdipolmomente und Spin-Bahn-Matrixelemente sind ebenfalls keine Größen, die experimentell direkt zugänglich sind. Nur das Quadrat der Übergangsdipolmomente bestimmt die (experimentell bestimmbare) Intensität eines Übergangs und Spin-Bahn-Matrixelemente haben erst durch Diagonalisierung der Spin-Bahn-Matrix eine Auswirkung auf die (experimentell beobachtbaren) Energieniveaus. Ändert die Wellenfunktion Ψ_i ihr Vorzeichen, so ändert es sich auch bei allen Übergangsmatrixelementen der entsprechenden Spin-Bahn- bzw. Ubergangsdipolmomentmatrix, die in der i-ten Zeile bzw. der i-ten Spalte der entsprechenden Matrix stehen. Diagonalelemente ändern ihr Vorzeichen nicht, jedoch ist dabei zu beachten, daß die reine Spin-Bahn–Matrix⁸ keine Diagonalelemente enthält und die Diagonale der Matrix der Ubergangsdipolmomente die Dipolmomente der entsprechenden Zustände, also experimentell direkt zugängliche Größen. Liegen die Werte der einzelnen Matrixelemente an den berechneten Geometrien vor, besteht die Aufgabe darin, Vorzeichenwechsel aufgrund eines Phasenwechsels zu korrigieren, "echte" Vorzeichenwechsel aber zu belassen. Die Matrixelemente sind Funktionen der Geometrie und es ist daher durchaus denkbar, daß ein Vorzeichenwechsel auch tatsächlich stattfindet. Solche Vorzeichenwechsel können insbesondere auch beim Durchgang durch eine Geometrie mit höherer Symmetrie auftreten, worauf im Abschnitt 3.3.3 noch näher eingegangen wird.

Der Phasenabgleich wird dadurch erleichtert, daß viele Elemente sich signifikant von null unterscheiden und sich nur relativ schwach mit der Geometrie ändern. Das Phasenproblem kann daher in der Praxis auch bei großen Matrizen wie folgt effektiv gelöst werden:

- 1. Zunächst wird eine Referenzgeometrie gewählt, die die Vorzeichen der einzelnen Matrixelemente festlegt. Diese sollte so gewählt werden, daß sich möglichst viele Matrixelemente deutlich von null unterscheiden, insbesondere sollte sie C_s Symmetrie aufweisen.
- 2. Die Vorzeichen der einzelnen Matrixelemente werden unabhängig voneinander korrigiert. Wie erläutert sind Vorzeichenwechsel aufgrund einer Phasenänderung im allgemeinen einfach zu identifizieren.
- 3. Zur Kontrolle werden aus den korrigierten Matrixelementen die entsprechenden Matrizen wieder aufgebaut und diagonalisiert. Die Eigenwerte müssen mit den ursprünglichen übereinstimmen. Für den Aufbau der Matrizen wurde das Perlskript BUILDSO entwickelt, für die Diagonalisierung der Matrix das Fortran-Programm SODIAG.

⁸Als Spin-Bahn–Matrix wird die Matrix über den Operator $H^{(o)} + H^{SO}$ bezeichnet, deren Diagonale die Energien der einzelnen Spin-Bahn freien Zustände enthält, während die reine Spin-Bahn–Matrix über den Operator H^{SO} alleine gebildet wird.

Werden Spin-Bahn–Matrixelemente und Übergangsdipolmomente getrennt berechnet, so muß dafür gesorgt werden, daß sie bezüglich ihrer Phase konsistent sind. Dazu müssen die relativen Vorzeichen der Orbitale und CI–Koeffizienten an einer ausgewählten Geometrie aufeinander abgestimmt werden.

3.3.3. Phasenproblem und Symmetrie

In diesem Abschnitt soll der Frage nachgegangen werden, ob Übergangsmatrixelemente, die in höherer Symmetrie gleich null, in tieferer Symmetrie jedoch ungleich null sind, ihr Vorzeichen beim Durchgang durch die höhere Symmetrie ändern oder beibehalten. Der umgekehrte Fall, daß ein Matrixelement nur in höherer Symmetrie ungleich null ist, ist aus Kontinuitätsgründen nicht möglich. Ebenfalls aus Kontinuitätsgründen kann kein Vorzeichenwechsel stattfinden, wenn ein Übergangsmatrixelement in beiden Symmetrien ungleich null ist.

Prinzipiell kann diese Fragestellung durch entsprechende Rechnungen (z.B. durch einen eindimensionalen Schnitt entlang der asymmetrischen Streckschwingung) gelöst werden, wobei darauf geachtet werden muß, daß sich die Phasen der beteiligten Wellenfunktionen nicht ändern. Es müssen also die Vorzeichen der führenden Konfigurationen sowie der dort einfach besetzten Orbitale überprüft werden. Mit Hilfe der Gruppentheorie sind aber allgemeine Aussagen möglich, wie im folgenden anhand eines $C_s \rightarrow C_{2v}$ Symmetrieübergangs gezeigt wird. Die Ergebnisse sind insbesondere für das CS₂ Projekt von Bedeutung, da hier aus Symmetriegründen nur Rechnungen an Geometrien mit $r_1 \leq r_2$ durchgeführt wurden.

Um die Charaktertafeln direkt anwenden zu können, werden die Moleküle im kartesischen Koordinatensystem so orientiert, daß sie mit den Mulliken Regeln [217] im Einklang stehen. In C_{2v} Symmetrie liegt das Molekül in der yz Ebene, wobei die z-Achse als zweizählige Achse fungiert. In C_s Symmetrie liegt das Molekül dagegen in der xy Ebene, wobei beim Übergang zur C_{2v} Symmetrie die x-Achse zur zweizähligen Achse wird.

Um zu bestimmen, ob ein Matrixelement $\langle \Psi_1 | \mathcal{O} | \Psi_2 \rangle$ beim Durchgang durch \mathcal{C}_{2v} sein Vorzeichen ändert oder es beibehält, muß das Verhalten von Ψ_1 , \mathcal{O} und Ψ_2 bzgl. der Spiegelung an der σ_{xz} Ebene betrachtet werden, da diese Operation gerade die Geometrie (r_1, r_2, ϑ) in (r_2, r_1, ϑ) überführt⁹. Das Verhalten kann direkt der Charaktertafel für \mathcal{C}_{2v} entnommen werden: Ist das direkte Produkt $\chi_{\Psi_1}^{\sigma_{xz}} \otimes \chi_{\mathcal{O}}^{\sigma_{xz}} \otimes \chi_{\Psi_2}^{\sigma_{xz}}$ gleich +1, so ändert sich das Vorzeichen nicht, ist es gleich -1, so findet ein Vorzeichenwechsel statt. $\chi_A^{\sigma_{xz}}$ ist dabei der Charakter der σ_{xz} Symmetrieoperation in der irred. Darstellung, der die Größe A angehört.

⁹Wird eine gerichtete Größe in *x*-Richtung betrachtet, die in C_{2v} Symmetrie nicht verschwindet, so wird klar, daß es sich bei der Symmetrieoperation um σ_{xz} und nicht um C_2^z handeln muß.

	Γ_{Ψ_i}	A'	$A^{\prime\prime}$	$A^{\prime\prime}$	A'
Γ_{Ψ_i}	5	A_1	A_2	B_1	B_2
A'	A_1	y (z)	z(x,y)	- (x,y)	x (z)
A''	A_2		y (z)	x(z)	- (x,y)
A''	B_1			y (z)	z (x,y)
A'	B_2				y (z)

Tabelle 3.4.: Kartesische Komponenten der Übergangsdipolmomente, die in C_{2v} Symmetrie verschwinden. Matrixelemente in Klammern verschwinden auch in C_s Symmetrie

Übergangsdipolmomente (TDM)

Tabelle 3.4 zeigt, welche kartesischen Komponenten der Übergangsdipolmomente in C_{2v} Symmetrie verschwinden. Matrixelemente in Klammern verschwinden auch in C_s Symmetrie. Nicht aufgeführte Matrixelemente können in C_s und in C_{2v} ungleich null sein. Die Angaben beziehen sich auf die oben angegebene Orientierung des Moleküls im Raum. Die Diagonalelemente ($\Psi_i = \Psi_j$) sind die Dipolmomente der entsprechenden Zustände.

Als Beispiel soll das Übergangsdipolmoment $\langle A_1 \mid \mu_z \mid A_2 \rangle$, betrachtet werden, wobei der Operator $\mu_z A_1$ Symmetrie besitzt. Der Charaktertafel für C_{2v} kann entnommen werden, daß $\chi_{\sigma_{xz}} = +1$ für A_1 und B_1 und -1 für A_2 und B_2 ist. Damit ergibt sich $(+1) \cdot (+1) \cdot (-1) = -1$ und es findet ein Vorzeichenwechsel statt. Eine Betrachtung aller möglichen Fälle, die in obiger Tabelle aufgeführt sind, führt auf die folgenden beiden Aussagen:

- Übergangsdipolmomente, die in \mathcal{C}_{2v} Symmetrie gleich null, in \mathcal{C}_s Symmetrie jedoch ungleich null sind, ändern ihr Vorzeichen beim Durchgang durch die \mathcal{C}_{2v} Symmetrie.
- Übergangsdipolmomente, die in C_{2v} Symmetrie ungleich null sind, behalten ihr Vorzeichen bei. Dieser Befund zeigt die Konsistenz des gruppentheoretischen Ansatzes, da sich das Vorzeichen aus Kontinuitätsgründen in solchen Fällen natürlich nicht ändern kann.

Spin-Bahn-Matrixelemente

Bei Spin-Bahn–Matrixelementen gestaltet sich die Vorzeichenanalyse etwas komplizierter, da zusätzlich zum räumlichen Verhalten auch das Verhalten des Spinanteils berücksichtigt werden muß, wozu ggf. symmetrieangepaßte Spinfunktionen gebildet werden müssen und das Wigner-Eckart–Theorem benötigt wird. Tabelle 3.5 zeigt diejenigen Spin-Bahn–Matrixelemente, die in C_{2v} Symmetrie gleich null sind. Matrixelemente in Klammern verschwinden auch in C_s Symmetrie, nicht aufgeführte Elemente können in beiden Symmetrien ungleich null sein. Bei den Diagonalelementen muß $\Psi_1 \neq \Psi_2$ gelten, damit das Spin-Bahn–Matrixelement nicht verschwindet.

Als Beispiel soll das Spin-Bahn-Matrix element $\langle {}^{3}A_{1},1,1\mid L_{y}S_{y}\mid {}^{1}A_{1},0,0\rangle$ betrach-

3. Erzeugung analytischer Flächen

	Γ_{Ψ_i}	A′	Α″	$A^{\prime\prime}$	A′
Γ_{Ψ_i}	5	A_1	A_2	B_1	B_2
A′	A_1	z(x,y)	y (z)	x(z)	- (x,y)
$A^{\prime\prime}$	A_2		z(x,y)	- (x,y)	x(z)
$A^{\prime\prime}$	B_1			z(x,y)	y (z)
A′	B_2				z (x,y)

Tabelle 3.5.: Kartesische Beiträge der Spin-Bahn-Matrixelemente, die in C_{2v} Symmetrie verschwinden. Matrixelemente in Klammern verschwinden auch in C_s Symmetrie

tet werden, welches in C_{2v} Symmetrie verschwindet, in C_s Symmetrie aber ungleich null ist. L_y und S_y transformieren jeweils wie B_1 . Für den räumlichen Anteil wird $\chi_{A_1}^{\sigma_{xz}} \otimes \chi_{\Gamma(L_y)}^{\sigma_{xz}} \otimes \chi_{A_2}^{\sigma_{xz}} = (+1) \cdot (+1) \cdot (-1) = -1$ gefunden. Für den Spinanteil taucht das Problem auf, daß in C_{2v} Symmetrie nur $|S, 0\rangle$ Spinfunktionen symmetrieangepaßt sind. Die symmetrieangepaßten Singulett- und Triplettfunktionen lauten (vgl. Unterkapitel 2.3):

$$\begin{array}{ll} A_1: & |0,0>\\ A_2: & |1,0>\\ B_1: & |1,1>_+ = |1,1>+|1,-1>\\ B_2: & |1,1>_- = |1,1>-|1,-1> \end{array}$$

Für den Spinanteil ergibt sich damit:

$$\langle 1, 1|B_1|0, 0\rangle = \frac{1}{2} \Big[+ \langle 1, 1|B_1|0, 0\rangle + - \langle 1, 1|B_1|0, 0\rangle \Big]$$
(3.17)

Eine direkte Auswertung würde hier null ergeben:

$$\frac{1}{2} \left[\left\{ (+1) \cdot (+1) \cdot (+1) \right\} + \left\{ (-1) \cdot (+1) \cdot (+1) \right\} \right] = 0$$

Um weiterzukommen, muß noch das Wigner-Eckart–Theorem berücksichtigt werden. Mit seiner Hilfe kann abgeleitet werden, daß $\langle 1, 1 | S_y | 0, 0 \rangle = \langle 1, -1 | S_y | 0, 0 \rangle$ gilt. Damit entfällt der zweite Term auf der rechten Seite von Gleichung (3.17) und für den Spinanteil ergibt sich der Faktor +1.

Das Gesamtverhalten ist durch das direkte Produkt aus räumlichen und Spinanteil gegeben, hier also $(-1) \cdot (+1) = -1$, d.h. das Spin-Bahn-Matrixelement ändert sein Vorzeichen beim Durchgang durch die C_{2v} Symmetrie.

Es zeigt sich, daß für alle Spin-Bahn–Matrixelemente, die nur in C_{2v} Symmetrie verschwinden, der räumliche Anteil einen Faktor -1 liefert und der Spinanteil¹⁰ einen

 $^{^{10}}$ für das Matrixelement $\langle 1,0 \mid S_z \mid 1,0 \rangle$ ergibt sich zwar ein Vorzeichenwechsel, diese Elemente verschwinden aber grundsätzlich aus Symmetriegründen

Faktor +1. Dies bedeutet, daß diese Matrixelemente beim Durchgang durch die C_{2v} Symmetrie ihr Vorzeichen wechseln.

Allgemein sind für Singulett - und Triplett-Funktionen hier die folgenden Wigner-Eckart–Beziehungen notwendig, wobei natürlich dieselben Vorzeichenbeziehungen gelten, wenn bra und ket Wellenfunktionen vertauscht werden:

$$\begin{aligned} & \langle 1, 1 \mid S_x \mid 0, 0 \rangle = - \ \langle 1, -1 \mid S_x \mid 0, 0 \rangle \\ & \langle 1, 1 \mid S_y \mid 0, 0 \rangle = + \ \langle 1, -1 \mid S_y \mid 0, 0 \rangle \end{aligned}$$

sowie

$$\langle 1, 1 \mid S_x \mid 1, 0 \rangle = + \langle 1, -1 \mid S_x \mid 1, 0 \rangle \langle 1, 1 \mid S_y \mid 1, 0 \rangle = - \langle 1, -1 \mid S_y \mid 1, 0 \rangle$$

3. Erzeugung analytischer Flächen

4. CS₂

In diesem Kapitel werden nach einer kurzen Einführung in die Problematik und einem Überblick über bisherige theoretische Arbeiten zunächst die durchgeführten *ab initio* Rechnungen genau beschrieben. Einem Unterkapitel über die Durchführung der analytischen Flächenanpassung schließt sich die Präsentation der aus einer anharmonischen Kraftfeldanalyse erhaltenen spektroskopischen Daten an, welche mit experimentellen Daten bzw. den berechneten Werten von Zhang et al. [28] verglichen werden. Mit einem etwas größeren Basissatz wurden in der Umgebung der Gleichgewichtsstrukturen des Grundzustands sowie der quasilinearen angeregten Zustände weitere Rechnungen durchgeführt und die erhaltenen Daten analytisch angepaßt, wobei eine ganze Reihe von Korrekturen zur Größenkonsistenz der MR-CI(SD) Ergebnisse zur Anwendung kamen. Die erhaltenen spektroskopischen Daten werden miteinander sowie mit den zuvor erhaltenen Ergebnissen verglichen. Schließlich werden die Ergebnisse vorgestellt, die sich bei einer variationellen Bestimmung der Schwingungsniveaus ergeben; hierbei wurden auch Spin-Bahn–Effekte berücksichtigt und relative Intensitäten berechnet.

4.1. Einführung

Die Struktur und Dynamik des CS_2 Moleküls wurde in der Vergangenheit eingehend untersucht; dies gilt besonders für dessen Absorptions- bzw. Emissionsspektren im nahen UV Bereich (24000 - 32000 cm⁻¹), welche in der Vergangenheit schon öfters das Ziel von experimentellen [7–25] oder theoretischen [14, 26–28] Untersuchungen waren. Aber auch energetisch höherliegende Bereiche wurden untersucht [247–249].

Insbesondere der nahe UV-Bereich zeichnet sich durch eine hohe Dichte an elektronischen und damit verbunden an Schwingungszuständen aus, die unterhalb der Dissoziationsgrenze des elektronischen Grundzustands liegen. Aus historischen Gründen [7] wird dieser Bereich beim CS₂ Molekül in verschiedene Systeme aufgeteilt, wobei das R System am langwelligen Ende, das V System am kurzwelligen Ende und die Systeme S, T und U dazwischen liegen [28]. Die Anregungen in das V System (elektronischer ${}^{1}B_{2}$ (${}^{1}\Delta_{u}$) $\leftarrow {}^{1}A_{1}$ (X ${}^{1}\Sigma_{g}^{+}$) Übergang zwischen 29600 und 32800 cm⁻¹) sind dabei mit Abstand am intensivsten.

Eigentlich ist in diesem Bereich (in C_{2v} Symmetrie) nur der Übergang vom elektronischen Grund- in den ${}^{1}B_{2}$ Zustand erlaubt. Aufgrund der hohen Niveaudichte

an Schwingungszuständen und deren manigfaltigen Wechselwirkungen untereinander können sich die Schwingungszustände von anderen elektronischen Zuständen aber Intensität vom ${}^{1}B_{2}$ Zustand borgen und somit im Spektrum erscheinen, was zu einer Erhöhung der (sichtbaren) Niveaudichte führt. Damit verbunden ist eine stark gestörte Schwingungs- bzw. Rotationsstruktur insbesondere im V-Bereich des Spektrums. An Wechselwirkungsmechanismen wurden Spin-Bahn- und Coriolis-Kopplungen diskutiert, wobei auch Wechselwirkungen mit hochangeregten Schwingungszuständen des elektronischen Grundzustands betrachtet wurden [18, 22, 24]. Für Spin-Bahn-Kopplungen kommt die B_2 Komponente der beiden A_2 Zustände in Frage. Darüber hinaus werden die Schwingungsniveaus von elektronischen Zuständen, die bei linearen Geometrien mit einem elektronisch entarteten Zustand korrelieren, durch den Renner-Teller–Effekt [250] global gestört. Bei dieser Art der vibronischen Kopplung wechselwirkt der Schwingungsdrehimpuls, den entartete Schwingungen besitzen, mit dem elektronischen Drehimpuls; dies führt zu einer (globalen) Veränderung des Schwingungsspektrums der beiden Komponenten des entarteten elektronischen Zustands. Im nahen UV-Bereich liegen zwei Renner-Teller-Systeme $(^{1}\Delta \text{ und }^{3}\Delta)$ vor, wobei der bereits erwähnte $^{1}B_{2}$ Zustand zusammen mit einem $^{1}A_{2}$ Zustand das Renner-Teller-Paar des $^{1}\Delta$ Zustands bilden. Ursprünglich wurde angenommen, daß der ${}^{1}B_{2}$ Zustand die obere und der H_{2} Zustand die untere Komponente ausmachen [11, 22, 24]; ab initio Rechnungen [28] haben jedoch gezeigt, daß diese Zuordnung vertauscht werden muß. Frühere Schwingungszuordnungen mußten dahingehend korrigiert werden, wozu auch neue Messungen notwendig waren [25]. Ein chaotisches Verhalten im V System konnte nicht bestätigt werden [25].

Für den Grundzustand des CS_2 Moleküls wurde 1999 eine globale, an experimentelle Daten angepaßte Energiehyperfläche vorgestellt [251].

In dieser Arbeit wird der Effekt der Spin-Bahn–Kopplung des ${}^{1}B_{2}$ Zustands mit den beiden ${}^{3}A_{2}$ Zuständen (${}^{3}\Delta_{u}$, ${}^{3}\Sigma_{u}^{-}$) auf das Absorptionsspektrum untersucht. Renner-Teller–Kopplungen sowie der Effekt von vibronischen Kopplungen mit hochliegenden Schwingungsniveaus des Grundzustands konnten aufgrund technischer Schwierigkeiten nicht berücksichtigt werden.

Frühere theoretische Arbeiten

An früheren *ab initio* Arbeiten ist insbesondere diejenige von Zhang und Vaccaro [28] von 1995 zu nennen. Rechnungen wurden hier mit der CIS-MP2 Methode von Head-Gordon und Mitarbeitern [29] durchgeführt, wobei ein $6-311+G^*$ Basissatz verwendet wurde. Bei dieser Methode wird zunächst eine Hartree-Fock-Rechnung für den elektronischen Grundzustand durchgeführt und die Wellenfunktionen der angeregten Zustände dann in der Basis aller Einfachanregungen erzeugt (CIS). Elektronenkorrelation wird schließlich durch eine aufgesetzte MP2 Rechnung berücksichtigt. Es ist offensichtlich, daß sich diese Methode nur für solche Zustände eignet, deren Wellenfunktionen im wesentlichen durch eine Einfachanregung bzgl. der Hartree-Fock-Wellenfunktion des Grundzustands beschrieben werden können. Der verwendete Basissatz ist nur etwas mehr als halb so groß wie ein *cc-avtz* Basissatz

von Dunning. Bestimmt wurden die Gleichgewichtsgeometrien, die harmonischen Frequenzen, die adiabatischen Anregungsenergien und Barrierenhöhen der auch in dieser Arbeit betrachteten Zustände. Dreidimensionale Energiehyperflächen wurden nicht berechnet.

Weiterhin zu erwähnen ist eine Arbeit von Tseng und Poshusta [27], die Rechnungen auf RHF, GVB (generalized valence bond) und MCSCF Niveau¹ mit einem 6-31G^{*} Basissatz für den elektronischen Grundzustand sowie den angeregten $1 \, {}^{1}\!A_{1}$, $1 \, {}^{1}\!B_{2}$ und $1 \, {}^{3}\!B_{2}$ Zuständen durchführten. Bestimmt wurden die Gleichgewichtsgeometrien, die harmonischen Frequenzen und die adiabatischen Anregungsenergien, ebenfalls ohne dreidimensionale Energiehyperflächen zu berechnen.

Schließlich wurden bereits 1984 einige MRCI(SD) Rechnungen von Kasahara et al. durchgeführt [14], wobei als aktiver Raum acht Elektronen in sechs π Orbitalen und der MIDI4^{*} Basissatz [252] verwendet wurden. Es wurden einige Rechnungen in C_{2v} Symmetrie für den elektronischen Grundzustand, den ${}^{1}B_{2}$ Zustand, für die beiden ${}^{1}A_{2}$ Zustände sowie für den ersten ${}^{3}A_{2}$ Zustand durchgeführt, wobei für den Grundzustand, den ${}^{1}B_{2}$ und den $1 {}^{3}A_{2}$ Zustand die Gleichgewichtsstrukturen sowie ggf. die Barrieren zur Linearität bestimmt wurden. Die Rechnungen für den ${}^{1}B_{2}$ Zustand ergaben zwar sehr gute Werte für die Geometrie, jedoch wurde dieser Zustand fälschlicherweise als obere Komponente des Renner-Teller-Paars ${}^{1}\Delta$ (${}^{1}B_{2}, {}^{1}A_{2}$) interpretiert.

4.2. Spezifizierung der durchgeführten ab initio Rechnungen

4.2.1. Betrachtete Zustände

In dieser Arbeit wurden die acht tiefsten Zustände berücksichtigt; diese sind von höherliegenden Zuständen energetisch gut abgetrennt (s.u.). Die betrachteten Zustände² inklusive ihrer Korrelation in verschiedenen Symmetrien sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

$\mathcal{D}_{\infty h}$	${}^{\scriptscriptstyle 1}\Sigma_g^+$	${}^{3}\Sigma_{u}^{+}$	3/	Δ_u	${}^{3}\Sigma_{u}^{-}$	1	Δ_u	${}^{\scriptscriptstyle 1}\Sigma_u^-$
\mathcal{C}_{2v}	${}^{1}\!A_{1}$	$1 {}^{\scriptscriptstyle 3}\!B_2$	$1 {}^{3}\!A_{2}$	$2 {}^{\scriptscriptstyle 3}\!B_2$	$2 {}^{3}\!A_{2}$	$2 {}^{1}\!A_{2}$	${}^{1}\!B_{2}$	$1 {}^{1}\!A_{2}$
\mathcal{C}_s	$1 \frac{1}{A'}$	$1 \frac{3}{A'}$	1 ³ A″	$2 {}^{\scriptscriptstyle 3}\!\!A'$	2 A''	2 A''	$2 {}^{1}\!A'$	1 <i>'A''</i>
Spektr. Not.:	$X^{1}\Sigma_{q}^{+}$	$a^{3}B_{2}$	$b A_2$	$c^{3}B_{2}$	$\mathrm{d}{}^{^{3}}\!\!A_{2}$	$C A_2$	$\mathrm{B} {}^{1}\!B_{2}$	$A A_2$

¹Der aktive Raum bestand aus vier Elektronen in vier aktiven Orbitalen, was zu 7 Konfigurationen für den elektronischen Grundzustand und jeweils 4 Konfigurationen für die beiden betrachteten angeregten Zustände führte.

²Die Orientierung des Moleküls wird im Abschnitt 4.2.3 beschrieben.

Die letzte Zeile dieser Tabelle spezifiziert die Zustände entsprechend der Symmetrie ihrer Gleichgewichtsstruktur in der üblichen spektroskopischen Notation [250], wonach die Singulett- und Triplett-Zustände entsprechend ihrer energetischen Reihenfolge getrennt mit großen bzw. kleinen Buchstaben des Alphabets gekennzeichnet werden. Großbuchstaben werden hierbei immer für diejenigen Zustände verwendet, die dieselbe Spinmultiplizität wie der Grundzustand besitzen.

Die sieben angeregten Zustände gehen zusammen mit einem achten, energetisch weitaus höher liegenden ${}^{1}\Sigma_{u}^{+}$ Zustand aus der Elektronenkonfiguration $(\pi_{g})^{3}(\pi_{u})^{1}$ hervor, die sich aus dem Grundzustand durch eine $\pi_{u} \leftarrow \pi_{g}$ Einfachanregung ergibt. Dieser achte ${}^{1}\Sigma_{u}^{+}$ Zustand, der in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt wurde, ist für eine starke Absorptionsbande des CS₂ Moleküls oberhalb von 43500 cm⁻¹ verantwortlich.

Durch Spin-Bahn–Kopplung spalten die Triplett–Zustände weiter auf. Abbildung 4.1 zeigt die Korrelation der betrachteten Zustände. Die im Korrelationsdiagramm angegebene energetische Reihenfolge ist bei leicht abgewinkelten Geometrien gültig, während sich die numerischen Werte auf vertikale Anregungsenergien an der experimentellen Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands ($r_{CS} = 2.9408$ a.u. und $\vartheta = 180^{\circ}$) beziehen und daher im Einzelfall leicht vom Diagramm abweichen können. Die Spin-Bahn freien Energien wurden in C_s Symmetrie auf MRCI(SD)+Q Niveau und die Spin-Bahn–Matrixelemente in C_{2v} Symmetrie auf MRCI(S) Niveau bestimmt, wobei in den Spin-Bahn–Rechnungen die 2p Orbitale der Schwefelatome mit korreliert wurden. Der verwendete Basissatz wird im Abschnitt 4.2.2, der aktive Raum in den Abschnitten 4.2.4 bzw. 4.2.7 beschrieben.

Anregungen in die $1 B_2$ Komponente des $1 A_2$ Zustands werden historisch bedingt als R, S bzw. U Systeme bezeichnet [7], Anregungen in den $2 B_2$ (${}^{1}B_2$) Zustand als V System. Das T System wurde zunächst mit Anregungen aus angeregten Schwingungszuständen des Grundzustands in Verbindung gebracht [11], tatsächlich ist es kein separates System, sondern Teil des V Systems, bei welchem nur in tiefliegende Schwingungsniveaus des ${}^{1}B_2$ Zustands angeregt wird [25]. Die schwache Intensität dieses Systems kann mit kleinen Franck-Condon-Faktoren erklärt werden³. Von allen Systemen sind die Anregungen in das V System dabei mit Abstand am intensivsten.

4.2.2. Verwendete Basissätze

Für alle Atome und Rechnungen in C_s Symmetrie wurden cc-vqz Basissätze von Dunning [30, 31] ohne g Funktionen in einer segmentiert kontrahierten Form verwendet, um den Anforderungen des Spin-Bahn-Programms von Palmieri zu genügen. Dabei wurden beim Kohlenstoffatom die ersten sieben s und die ersten drei p Funktionen kontrahiert, bei den Schwefelatomen die ersten acht s und die ersten fünf p Funktionen; alle übrigen Funktionen blieben unkontrahiert⁴ Für die Schwefelato-

³Die Gleichgewichtsabstände des X $^{\scriptscriptstyle 1}\Sigma_q^+$ und des $^{\scriptscriptstyle 1}\!B_2$ Zustands unterscheiden sich um ca. 0.15 a.u.

⁴Die Kontraktionskoeffizienten stammen dabei jeweils von der "härtesten" kontrahierten Basisfunktion, d.h. von derjenigen Funktion, bei der die harten primitiven Basisfunktionen die größten



Abbildung 4.1.: Korrelation der Zustände des CS₂ Moleküls und berechnete vertikale Anregungsenergien in C_{2v} Symmetrie bei $r_{CS} = 2.9408 \text{ a.u.}$ und $\vartheta = 180^{\circ}$. Energien wurden auf MRCI(SD)+Q Niveau, Spin-Bahn-Matrixelemente auf MRCI(S) Niveau berechnet unter Verwendung eines vqz artigen Basissatzes ohne g Funktionen. Die Zustände ${}^{1}\Delta_{u}$ und ${}^{3}\Sigma_{u}^{-}$ sind energetisch fast entartet (vgl. Abb. 4.8). Weitere Einzelheiten siehe Text.

me wurde eine zusätzliche d Funktion ($\zeta_d = 5.407$) verwendet [253]. Spin-Bahn-Rechnungen (s.u.) in MOLPRO setzten einen segmentiert kontrahierten Basissatz voraus, auf die g Funktionen wurde aufgrund von Limitierungen im Spin-Bahn-Integralprogramm (s.u.) und der vorhandenen Computerressourcen verzichtet. Bei den in Abschnitt 4.5 beschriebenen Rechnungen, die in C_{2v} Symmetrie auf MR-CI(SD) Niveau durchgeführt wurden, konnten die general contracted vqz Basissätze von Dunning einschließlich der g Funktionen und der zusätzlichen d-Funktion für Schwefel verwendet werden.

4.2.3. Geometrien und Orientierung im kartesischen Koordinatensystem

Alle Datenpunkte, die bei der Berechnung der analytischen Flächen verwendet wurden und die dann ihrerseits in die variationellen kerndynamischen Rechnungen (Lösung der Kernschrödinger-Gleichung) eingingen, wurden in C_s Symmetrie durchgeführt. Das Molekül wurde dabei so in der xy-Ebene orientiert, daß das Kohlenstoffatom im Ursprung liegt, die x-Achse den $\angle(SCS)$ Winkel halbiert und die Schwefelatome sich im ersten bzw. im vierten Quadranten befinden. Bei linearen Geometrien liegt das Molekül demgemäß auf der y-Achse. Zusätzlich wurden einige Rechnungen in C_{2v} Symmetrie durchgeführt (vgl. Abschnitt 4.5). Hier liegt das Molekül in der yz-Ebene, wobei die z-Achse als C_2 -Achse fungiert.

Die Geometrien, an welchen *ab initio* Rechnungen durchgeführt wurden, wurden mit Hilfe des Fortranprogramms SURGEN (siehe Anhang B) bestimmt, wobei ein Polynom vierten Grades in den Abstandskoordinaten und sechsten Grades in der Winkelkoordinate bei einer Schrittweite von 0.1 a.u. bzw. 10° zugrunde gelegt wurde und die Entwicklungen um die jeweiligen ungefähren Gleichgewichtsgeometrien der einzelnen Zustände erfolgten. Um bei der analytischen Anpassung der Energiehyper-flächen glatte Kurven zu erhalten, die im Randbereich das gewünschte ansteigende Verhalten aufweisen, wurden die so ermittelten Punkte gegebenenfalls noch geeignet ergänzt, indem dort noch zusätzliche Rechnungen durchgeführt wurden, wo die Flächen ein qualitativ falsches Verhalten aufwiesen. Die jeweilige Anzahl der für die Energiehyperflächen verwendeten Punkte ist in Tabelle 4.6 angegeben.

4.2.4. CASSCF und MRCI(SD) Rechnungen

Die Orbitale wurden in *state-averaged* CASSCF Rechnungen in C_s Symmetrie optimiert, wobei jeder der acht Zustände mit demselben Gewicht berücksichtigt wurde. Die Orbitale 12a'- 18a' sowie 3a''- 5a'' bildeten in den CASSCF Rechnungen den aktiven Raum. In der Nähe der Gleichgewichtsstruktur des Grundzustands stellen

Koeffizienten besitzen. Die Zahl der primitiven Basisfunktionen, die kontrahiert bleiben können, wird durch das Verhältnis der AO-Koeffizienten der "härtesten" mit der "zweithärtesten" kontrahierten Basisfunktion bestimmt: Ausgehend von der härtesten primitiven Basisfunktion können die Basisfunktionen kontrahiert bleiben, solange sich dieses Verhältnis nicht stark ändert.

	1 + 2 A'	$1 + 2 {}^{3}\!A'$	1 + 2 A''	$1 + 2 {}^{3}\!A''$
$\overline{\text{CASSCF}(23/13)}$	7028	10374	6832	10416
MRCI(Referenz: CAS(21,13))	176	183	160	195
MRCI(intern)	422	476	386	498
MRCI(einfach extern)	244156	380892	243100	382332
MRCI(doppelt extern)	1205772	1205772	1205772	1205772
MRCI(insges.,kontrahiert)	1450350	1587140	1449258	1588602
MRCI(insges.,unkontrahiert)	56790422	98544797	54229542	97095415

Tabelle 4.1.: Zahl der Konfigurationen der betrachteten acht Zustände des CS₂ Moleküls in C_s Symmetrie.

die Orbitale 12 a' und 13 a' zwei σ Bindungen dar, das Orbital 14 a' ein π_x Orbital, 15 a' ein *lone-pair* der Schwefelatome, 16 a' ein π_x^* Orbital, die Orbitale 17 a' und 18 a' zwei σ^* Orbitale und die Orbitale 3 a'' – 5 a'' ein π_z Orbital, ein *lone-pair* der Schwefelatome und ein π_z^* Orbital⁵. Der aktive Raum für die MRCI(SD) Referenzwellenfunktionen wurde etwas kleiner gewählt, hier wurden die Orbitale 17a' und 18a' vom aktiven Raum ausgeschlossen. Grundlage dafür ist die geringe natürliche Besetzungszahl dieser Orbitale. Anregungen erfolgten aus dem gesamten Valenzraum. Energien wurden auf MRCI(SD)+Q Niveau bestimmt, Übergangsdipolmomente auf MRCI(SD) Niveau.

Für die Rechnungen in C_{2v} Symmetrie bestand der aktive Raum in den *state-averaged* CASSCF Rechnungen aus den Orbitalen $7a_1 - 10a_1$, $2b_1 - 3b_1$, $6b_2 - 8b_2$ und $2a_2$. Dies entspricht dem aktiven Raum in C_s Symmetrie. Für die Erzeugung der MRCI-Referenz-Wellenfunktion wurden die beiden Orbitale $10a_1$ und $8b_2$ aus dem aktiven Raum entfernt.

Tabelle 4.1 gibt die Zahl der Konfigurationen an, die in C_s Symmetrie für die betrachteten acht Zustände auftraten. Die Konfigurationen der MRCI(SD) Rechnung sind gemäß ihres Anregungstyps weiter aufgeschlüsselt in interne Anregungen, externe Einfachanregungen und externe Doppelanregungen. Außerdem ist die Gesamtzahl der Konfigurationen im hier verwendeten intern kontrahierten MRCI(SD) angegeben⁶ sowie die Anzahl der Konfigurationen, die in einem entsprechenden unkontrahierten MRCI(SD) auftreten würden. MRCI(Referenz) gibt die Zahl der Konfigurationen in der Referenz-Wellenfunktion an.

In C_{2v} Symmetrie wurde auf MRCI(SD) Niveau bei $r_{CS} = 3.10$ a.u. für verschiedene Winkel ein eindimensionaler Schnitt berechnet. Abbildung 4.2 zeigt die Winkelabhängigkeit der beiden führenden CI–Konfigurationen der beiden Zustände 1 ${}^{3}B_{2}$ und 2 ${}^{3}B_{2}$ bzw. 1 ${}^{4}A_{2}$ und 2 ${}^{4}A_{2}$ bzw. 1 ${}^{3}A_{2}$ und 2 ${}^{3}A_{2}$. Alle drei Zustandspaare mischen beim Übergang zur Linearität stark. Dies läßt sich damit erklären, daß die Orbitale 2 a_{2} und 7 b_{2} bei linearer Geometrie in ein π_{g} Orbital und die Orbitale 9 a_{1} und 3 b_{1} in ein π_{u} Orbital übergehen. Die Besetzungszahlen der jeweiligen CI–Konfigurationen sind in Tabelle 4.2 angegeben.

⁵Bei linearen Geometrien liegt das Molekül auf der y-Achse.

⁶Nur die zweifach externen Anregungen wurden intern kontrahiert.



Abbildung 4.2.: Winkelabhängigkeit der beiden führenden CI-Konfigurationen der ersten beiden ${}^{1}B_{2}$ bzw. ${}^{1}\!A_{2}$ bzw. ${}^{3}\!A_{2}$ Zustände.
	$9a_1$	$3b_1$	$7b_2$	$2a_2$
${}^{3}\!B_{2}$				
erste Konfig.	1	0	1	2
zweite Konfig.	0	1	2	1
${}^{1}\!A_{2}$				
erste Konfig.	1	0	2	1
zweite Konfig.	0	1	1	2
$^{3}\!A_{2}$				
erste Konfig.	1	0	2	1
zweite Konfig.	0	2	1	2

Tabelle 4.2.: Besetzungszahlen der beiden führenden Konfigurationen der angegebenen Zustände in \mathcal{C}_{2v} Symmetrie

4.2.5. Referenzenergien

Als Referenz werden in Tabelle 4.3 die Energien der sechs Zustände für die Geometrie $r_{CS_1} = 3.00 \text{ a.u.}, r_{CS_2} = 2.90 \text{ a.u.}, \vartheta = 160^{\circ}$ so angegeben, wie sie sich direkt aus der Rechnung ergeben.

4.2.6. Spin-Bahn-Aufspaltung des Grundzustands des Schwefelatoms

Die Spin-Bahn–Aufspaltung des ${}^{3}P$ Grundzustands des Schwefelatoms wurde in \mathcal{D}_{2h} Symmetrie in Allelektronenrechnungen auf CASSCF, MRCI(S), MRCI(SD) Niveau mit verschiedenen Basissätzen bestimmt, wobei ein *full-valence* CASSCF Raum und der *state-interacting* Ansatz zusammen mit dem Breit-Pauli–Hamiltonoperator verwendet wurden. Der Einfluß von Korrelation, von Anregungen aus den 2p Orbitalen sowie der Dekontraktion der Basissätze wurden untersucht.

Für den Aufbau der Spin-Bahn–Matrix wurden alle Zustände verwendet, die aus der $[3s^23p^4]$ Elektronenkonfiguration gebildet werden können, dabei handelt es sich neben dem ³P Grundzustand noch um einen ¹D sowie einen ¹S Zustand.

Das in MOLPRO verwendete Spin-Bahn–Integralprogramm von Palmieri setzt voraus, daß segmented contracted Basissätze bis einschließlich f Funktionen verwendet werden. Im vtz Basissatz wurden die ersten sieben s sowie die ersten vier p Funktionen kontrahiert verwendet, im vqz Basissatz die ersten acht s sowie die ersten fünf p Funktionen.

Außerdem wurden numerische Dirac-Fock-Rechnungen mit GRASP⁷ durchgeführt, wobei der Einfluß der Breit-Wechselwirkung störungstheoretisch abgeschätzt wurde.

⁷In GRASP werden immer alle Konfigurationen einer gegebenen Elektronenkonfiguration berücksichtigt.

Zustand	CASSCF	MRCI(SD)
1¼′	-833.0813272	-833.4395689
2A'	-832.9320547	-833.2995015
$1^{3}A'$	-832.9543334	-833.3214156
$2^{3}A'$	-832.9370075	-833.3049200
$1^{1}A''$	-832.9382622	-833.3050080
2A''	-832.9272035	-833.2947608
$1^{3}A''$	-832.9435620	-833.3106493
$2^{3}A''$	-832.9286666	-833.2972320

Tabelle 4.3.: Referenzenergien in a.u. für die Geometrie $r_{CS_1} = 3.00$ a.u., $r_{CS_2} = 2.90$ a.u., $\vartheta = 160^{\circ}$.

Tabelle 4.4 zeigt die Ergebnisse. Es wird nur eine sehr schwache Abhängigkeit vom Basissatz beobachtet: Die Dekontraktion der harten Basisfunktionen erniedrigt die Spin-Bahn–Aufspaltung um ca. 3 – 6 cm⁻¹, der Übergang zu einem größeren Basissatz verändert die Aufspaltung zwischen ca. -0.5 und $+3.4 \text{ cm}^{-1}$. Korrelation erniedrigt die Spin-Bahn–Aufspaltung um 16 bzw. 24 cm^{-1} ; wobei der Beitrag der externen Doppelanregungen, die im MRCI(S) nicht berücksichtigt werden, nur von untergeordneter Bedeutung ist und ca. 1 bzw. 5 cm^{-1} beträgt. Signifikant ist dagegen der Einfluß der Anregungen aus den 2p Orbitalen des Schwefelatoms⁸, sie erhöhen die Spin-Bahn–Aufspaltung um ca. 40 bzw. 55 cm^{-1} und tragen damit zu ca. 10 % bei.

Die auf MRCI(S), 2p Niveau berechneten Spin-Bahn-Aufspaltungen stimmen sehr gut mit den experimentellen Werten überein. Diese Methode wurde (mit einem vqzBasissatz) in den molekularen Spin-Bahn-Rechnungen am CS₂ Molekül verwendet.

4.2.7. Spin-Bahn–Rechnungen am CS₂ Molekül

Allelektronen-Spin-Bahn–Rechnungen unter Verwendung des Breit-Pauli–Operators wurden in C_s Symmetrie auf MRCI(S) Niveau⁹ durchgeführt, wobei die 2p Orbitale der Schwefelatome mit korreliert wurden. Die im letzten Abschnitt 4.2.6 vorgestellten Rechnungen am Schwefelatom ergeben auf diesem Niveau eine Spin-Bahn– Aufspaltung, die sehr gut mit den experimentellen Werten übereinstimmt.

Die Spin-Bahn-Matrixelemente der in Abbildung 4.5 dargestellten Kurven wurden auf CASSCF Niveau in C_{2v} Symmetrie bestimmt, wobei die Orbitale $7a_1 - 10a_1$, $2b_1 - 3b_1$, $6b_2 - 8b_2$ und $2a_2$ den aktiven Raum bildeten. Aufgrund von Fehlerkompensation (fehlende Einfachanregungen aus dem Valenzraum versus fehlender

⁸Diese Rumpf-Valenz–Korrelation wird im wesentlichen durch $2p \rightarrow 3p, 3p \rightarrow 4p$ Doppelanregungen beschrieben.

⁹In MOLPRO entfallen dabei gegenüber einer MRCI(SD) Rechnung die *externen* Doppelanregungen, während interne und semi-interne Doppelanregungen weiter berücksichtigt werden. Damit kann Rumpf-Valenz–Korrelation auf diesem Niveau erfaßt werden.

	vtz	vtz (unkont.)	vqz	vqz (unkont.)
CAS	374.3 / 546.3	370.9 / 541.4	374.7 / 546.8	371.8 / 542.7
MRCI(S)	359.7 / 528.4	356.5 / 523.8	359.2 / 527.6	356.3 / 523.6
MRCI(S), 2p	398.0 / 583.2	394.1 / 577.6	397.6 / 582.5	394.2 / 577.6
MRCI(SD)	358.3 / 522.7	355.0 / 518.0	358.2 / 522.4	355.3 / 518.3
MRCI(SD), 2p	395.8 / 575.7	391.8 / 570.1	397.9 / 578.5	394.3 / 573.5
DF	415,0 / 606,9			
DF + Breit	398,7 / 582,3			
Experiment	396,8 / 573,6			

Tabelle 4.4.: Spin-Bahn–Aufspaltung des ${}^{3}P$ Grundzustands des Schwefelatoms in ${}^{3}P_{2}$, ${}^{3}P_{1}$ und ${}^{3}P_{o}$, wobei der ${}^{3}P_{2}$ Zustand energetisch am tiefsten und der ${}^{3}P_{o}$ Zustand am höchsten liegt. unkont. = vollständig unkontrahierter Basissatz. MRCI(S), 2p = Anregungen aus den 2p Orbitalen der Schwefelatome erlaubt. Alle Angaben in cm⁻¹.

Rumpf-Valenzkorrelation) sind die Ergebnisse aber von annähernd vergleichbarer Qualität, siehe dazu auch Abschnitt 4.2.6.

Die Struktur der Spin-Bahn–Matrix zeigt Tabelle 4.5. Das Molekül ist dabei in der xy-Ebene orientiert, wobei beim Übergang zur Linearität die y-Achse zur Molekülachse wird. Über die z-Komponente des Spin-Bahn-Operators koppeln A'-A' sowie A''- A'', über die x- und y-Komponenten A'- A''. Da (nur) reelle Wellenfunktionen als Basis verwendet wurden, sind die Matrixelemente über die xbzw. über die z-Komponente des Spin-Bahn-Operators imaginär, solche über die y-Komponente reell. Zwischen zwei Singulett-Zuständen findet keine Spin-Bahn-Kopplung statt. Für die z-Komponente gilt als Auswahlregel $\Delta M_S = 0$, für die x- und y-Komponenten $\Delta M_S = \pm 1$. Die Matrixelemente $M_{5.6}$ und $M_{13.14}$ entfallen aufgrund einer besonderen Auswahlregel. Die gelb hinterlegten Matrixelemente verschwinden bei linearen Geometrien, die orange hinterlegten auch in \mathcal{C}_{2v} Symmetrie. Die y-Matrixelemente $M_{1,12}$ und $M_{1,16}$ verschwinden nicht in $\mathcal{C}_{\infty v}$ Symmetrie. Einige Matrixblöcke sind farbig hinterlegt. Innerhalb desselben Farbtons muß nur ein einziger Matrixblock explizit berechnet werden, die Werte der übrigen Blöcke ergeben sich aus den Wigner-Eckart-Regeln. Bei linearer Geometrie treten bedingt durch die räumlich entarteten Π Zustände noch weitere Symmetrie-Abhängigkeiten auf, die hier nicht mit erfaßt wurden. Insgesamt treten in \mathcal{C}_s Symmetrie 30 nichtverschwindende Matrixelemente auf, die voneinander unabhängig sind. Es ist zu beachten, daß der Spin-Bahn-Operator ein skalarer Operator ist und demgemäß nur die Summe der Beiträge physikalisch relevant ist. Da aber der x-Beitrag imaginär, der y-Beitrag reell ist, werden beide Matrixelemente separat analytisch angepaßt.

Die Zusammensetzung der angeregten Spin-Bahn korrigierten Zustände des CS_2 Moleküls in Abhängigkeit vom Winkel für $r_{CS} = 3.10$ a.u. in der Basis der Zustände nullter Ordnung zeigt Abbildung 4.3. Die abrupte Änderung der Zusammensetzung von einigen Spin-Bahn korrigierten Zuständen ist eine Folge von vermiedenen Kreuzungen, wie Abbildung 4.5 entnommen werden kann.

4. CS_2



Abbildung 4.3.: Winkelabhängige Zusammensetzung der angeregten Spin-Bahn korrigierten Zustände des CS_2 Moleküls für $r_{CS} = 3.10$ a.u.

			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
			$1 {}^{1}\!A'$	$2 {}^{1}\!A'$	$1 {}^{3}\!A'$	$2 {}^{3}\!A'$	$1 \frac{3}{A'}$	$2 {}^{3}\!A'$	$1 \frac{3}{A'}$	2 A'	$1 {}^{1}\!A''$	$2 {}^{1}\!A''$	$1 {}^{3}\!A''$	$2 {}^{3}\!A''$	$1 {}^{3}\!A^{\prime\prime}$	$2 {}^{3}\!A''$	$1 {}^{3}\!A''$	$2 {}^{3}\!A''$
			${}^{1}\!A_{1}$	${}^{1}B_{2}$	$1 {}^3\!B_2$	$2 {}^{3}B_{2}$	$1 {}^{3}\!B_2$	$2 {}^{3}\!B_2$	$1 {}^{3}B_2$	$2 {}^3\!B_2$	$1 {}^1\!A_2$	$2 {}^1\!A_2$	$1 {}^{3}\!A_{2}$	$2 {}^{3}\!A_{2}$	$1 {}^{3}\!A_{2}$	$2 {}^{3}\!A_{2}$	$1 {}^{3}\!A_{2}$	$2 {}^{3}\!A_{2}$
			${}^{1}\Sigma_{g}^{+}$	$^{1}\Delta u$	${}^{3}\Sigma_{u}^{+}$	$^{3}\Delta u$	${}^{3}\Sigma_{u}^{+}$	$^{3}\Delta u$	${}^{3}\Sigma_{u}^{+}$	$^{3}\Delta u$	${}^{1}\Sigma_{u}^{-}$	$^{1}\Delta u$	$^{3}\Delta u$	${}^{3}\Sigma_{u}^{-}$	$^{3}\Delta u$	${}^{3}\Sigma_{u}^{-}$	$^{3}\Delta u$	${}^{3}\Sigma_{u}^{-}$
			0,0 angle	0,0 angle	$ 1,1\rangle$	$ 1,1\rangle$	$ 1,0\rangle$	$ 1,0\rangle$	$ 1,-1\rangle$	$ 1,-1\rangle$	0,0 angle	0,0 angle	$ 1,1\rangle$	$ 1,1\rangle$	$ 1,0\rangle$	1,0 angle	$ 1,-1\rangle$	$ 1,-1\rangle$
01	$1 {}^{1}\!A'$	$ 0,0\rangle$					Z	z					ху	x y			ху	x y
02	$2 {}^{1}\!A'$	0,0 angle					Z	Z					ху	ху			ху	x y
03	$1 \frac{3}{A'}$	$ 1,1\rangle$				Z					ху	x y			x y	ху		
04	$2 \frac{3}{4}$	$ 1,1\rangle$									ху	ху			ху	ху		
05	$1 \frac{3}{A'}$	$ 1,0\rangle$						0					ху	ху			ху	ху
06	$2 \frac{3}{4}$	$ 1,0\rangle$											ху	x y			ху	x y
07	$1 \frac{3}{A'}$	$ 1,-1\rangle$								Z	ху	x y			x y	ху		
08	$2 \frac{3}{A'}$	$ 1,-1\rangle$									ху	ху			ху	x y		
09	1 A''	$ 0,0\rangle$													Z	Z		
10	$2 {}^{1}\!A''$	$ 0,0\rangle$													Z	Z		
11	$1 {}^{3}\!A''$	$ 1,1\rangle$												Z				
12	$2^{3}A''$	$ 1,1\rangle$																
13	1 A'' 2 3 A''	$ 1,0\rangle$														0		
14	$\frac{2}{1}\frac{A''}{A''}$	$ 1,0\rangle$ $ 1,-1\rangle$																7
16	2 ³ A''	$ 1,-1\rangle$																

Tabelle 4.5.: Struktur der Spin-Bahn-Matrix des CS₂ Moleküls bei Orientierung in der xy Ebene. Die x-Achse halbiert den $\angle(SCS)$ Winkel. Gelb hinterlegte Matrixelemente verschwinden in linearer, orange hinterlegte bereits in C_{2v} Symmetrie. Die y-Matrixelemente $M_{1,12}$ und $M_{1,16}$ verschwinden nicht in $C_{\infty v}$ Symmetrie. Von den Blöcken einer Farbe muß nur einer explizit berechnet werden. Die Matrixelemente $M_{5,6}$ und $M_{13,14}$ entfallen aufgrund einer besonderen Auswahlregel. Die y-Matrixelemente $M_{1,12}$ und $M_{1,16}$ verschwinden in $C_{\infty v}$ Symmetrie nicht. Symmetriebeziehungen, die nur bei linearer Geometrie auftreten, sind nicht gekennzeichnet.

4.2.8. Erste Ergebnisse

Die Abbildungen 4.4 und 4.5 zeigen jeweils einen eindimensionalen Schnitt ($r_{CS} = 3.00 \text{ a.u.}$) durch die Energiehyperflächen der sieben tiefsten angeregten Zustände des CS₂ Moleküls, wie er sich ohne bzw. unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung ergibt. Die Energien wurden auf MRCI(SD) Niveau, die Spin-Bahn-Kopplungselemente hier auf CASSCF Niveau berechnet. Um alle Kurven sichtbar zu machen, wurden sich überdeckende Kurven in Abbildung 4.5 leicht verschoben. Der Abbildung 4.4 kann bereits entnommen werden, daß die Zustände 2 ${}^{3}B_{2}$, 2 ${}^{4}A_{2}$ und 2 ${}^{3}A_{2}$ quasilinear sind. In Abbildung 4.5 fällt insbesondere die vermiedene Kreuzung zwischen den Zuständen 2 A_{2} und 3 A_{2} bei etwa 160° auf.

Der Bereich der vermiedenen Kreuzung zwischen den beiden Spin-Bahn korrigierten Zuständen $2A_2$ und $3A_2$ ist in Abbildung 4.6 in C_s Symmetrie dargestellt. Die linke Seite zeigt die beiden Spin-Bahn freien Zustände $2\frac{34}{}$ und $1\frac{14}{}$, die zu den Spin-Bahn korrigierten Zuständen $4A''(2A_2)$ und $6A''(3A_2)$, die auf der rechten Seite dargestellt sind, wesentlich beitragen. Der nicht dargestellte Zustand 5A''korreliert in C_{2v} Symmetrie mit dem Zustand $3B_1$. Die analytische Anpassung der beiden Spin-Bahn korrigierten Flächen stellte sich als schwierig heraus und konnte nur unter Inkaufnahme einer hohen Standardabweichung durchgeführt werden. Dies erklärt auch, warum die 6A'' Fläche ihr Minimum nicht genau bei $r_{CS} = 3.00$ a.u. besitzt. Diese Einschränkung vermindert die wesentliche Aussage der Abbildungen aber nicht.

Um zu überprüfen, inwieweit energetisch höherliegende Zustände derselben Symmetrie eine Rolle spielen, wurde auf CASSCF Niveau ein eindimensionaler Schnitt (bei $r_{CS} = 2.9408 \text{ a.u.}$) durch die Energiehyperflächen berechnet, wobei von jeder auftretenden Symmetrie ein weiterer Zustand mit aufgenommen wurde. Um glatte Kurven zu erhalten, mußten die Rechnungen von $\vartheta = 120^{\circ}$ zu größeren bzw. zu kleineren Winkeln durchgeführt werden. Abbildung 4.7 zeigt, daß die betrachteten acht Zustände von den übrigen im interessanten Bereich energetisch gut abgetrennt sind. Bei einem Winkel von etwa $\vartheta = 115^{\circ}$ zeigt der Grundzustand eine vermiedene Kreuzung mit einem angeregten Zustand gleicher Symmetrie. Ein ähnliches Phänomen wird auch im Kohlendioxid beobachtet. Der Zustand $2^{1}B_{2}$ (D $^{1}B_{2}$), der mit einem $^{1}\Sigma_{u}^{+}$ Zustand korreliert, ist der weiter oben erwähnte achte Zustand, der sich aus der Elektronenkonfiguration $(\pi_{g})^{3}(\pi_{u})^{1}$ ergibt.

Einen eindimensionalen Schnitt durch die auf MRCI(SD)+Q Niveau berechneten Energiehyperflächen bei linearen Geometrien (mit $r_1 = r_2$) zeigt Abbildung 4.8. Die von Zhang und Vaccaro [28] auf CIS+MP2 Niveau bei etwa 3.20 a.u. vorausgesagte Kreuzung des ${}^{1}\Sigma_{u}^{-}$ Zustands mit dem ${}^{1}\Delta_{u}$ Zustand zeigt sich auch auf MRCI(SD)+Q Niveau; hier allerdings erst bei etwa 3.25 a.u. In C_{2v} Symmetrie gehen der ${}^{1}\Sigma_{u}^{-}$ Zustand und eine Komponente des ${}^{1}\Delta_{u}$ Zustands in einen ${}^{1}A_{2}$ Zustand über. Die damit verbundene vermiedene Kreuzung liegt aber außerhalb des in dieser Arbeit untersuchten Bereichs.



Abbildung 4.4.: Die sieben tiefsten angeregten Zustände des CS₂ Moleküls in C_{2v} Symmetrie ($r_{CS} = 3.00 \text{ a.u.}$) auf MRCI(SD) Niveau ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn–Wechselwirkung.



Abbildung 4.5.: Die 16 tiefsten Zustände des CS₂ Moleküls in C_{2v} Symmetrie ($r_{CS} = 3.00 \text{ a.u.}$), die sich aus den tiefsten 8 nichtrelativistischen Zuständen ergeben, wenn Spin-Bahn–Wechselwirkung berücksichtigt wird. Energien auf MRCI(SD)+Q Niveau, Spin-Bahn-Matrixelemente auf CASSCF Niveau. Sich überdeckende Kurven wurden leicht verschoben, der Grundzustand ist nicht zu sehen.



r_{CS2} = 3.0 a.u.

r_{CS2} = 3.0 [a.u.]

Abbildung 4.6.: Darstellung der vermiedenen Kreuzung der Zustände 4 A" $(2A_2)$ und 6 A" $(3A_2)$ (rechte Seite) und den beiden beitragenden Zuständen nullter Ordnung 2³A' und 1¹A" auf der linken Seite. Der 2³A' (2^3B_2) Zustand liegt bei großen Winkeln energetisch unterhalb des 1¹A" (1^1A_2) Zustands. Aufgrund von Schwierigkeiten bei der analytischen Anpassung der Spin-Bahn korrigierten Flächen liegt das Minimum der 6 A" Fläche nicht genau bei $r_{CS} = 3.00$ a.u.



Abbildung 4.7.: Die 13 tiefsten nicht-relativistischen Zustände des CS_2 Moleküls in \mathcal{C}_{2v} Symmetrie auf CASSCF Niveau. Basissatz und aktiver Raum siehe Text.



Abbildung 4.8.: Eindimensionaler Schnitt durch die Energiehyperflächen der angeregten CS₂ Zustände bei linearen Geometrien und $r_1 = r_2$. Methode und Basissatz siehe Text.

4.3. Analytische Flächenanpassung

Wie im Unterkapitel 1.4 erläutert, können die Energien der Komponenten von entarteten Zuständen in den Rechnungen aus technischen Gründen etwas voneinander abweichen. Die beiden Zustände $2 {}^{3}B_{2}$ und $1 {}^{3}\!A_{2}$ gehen bei linearen Geometrien in einen ${}^{3}\!\Delta_{u}$ Zustand über, die beiden Zustände ${}^{1}\!B_{2}$ und $2 {}^{1}\!A_{2}$ in einen ${}^{1}\!\Delta_{u}$ Zustand. Die Energien des $2 {}^{3}\!B_{2}$ bzw. des $2 {}^{1}\!A_{2}$ Zustands wurden für alle Winkel, die zu einem bestimmten (r_{1}, r_{2}) Wertepaar gehören, jeweils so verschoben, daß die Energien mit der jeweils anderen Komponente bei linearen Geometrien übereinstimmen. Für die entsprechenden Spin-Bahn-Matrixelemente und Übergangsdipolmomente wurde eine analoge Anpassung durchgeführt.

Wie im Kapitel 3 bereits erwähnt, wurden im CS_2 Projekt die vorliegenden Flächen durch Polynomentwicklung analytisch angepaßt. Die Polynomentwicklung erfolgte in internen Auslenkungskoordinaten:

$$\Delta r_{CS_1} = r_{CS_1} - r_{CS_1}^{ref}$$
$$\Delta r_{CS_2} = r_{CS_2} - r_{CS_2}^{ref}$$
$$\Delta \vartheta \left(S_1 C S_2 \right) = \vartheta \left(S_1 C S_2 \right) - \vartheta^{ref} \left(S_1 C S_2 \right).$$

Für die Energieflächen deutlich gewinkelter Zustände $({}^{1}B_{2}, 1 {}^{3}B_{2}, 1 {}^{4}A_{2}, 1 {}^{3}A_{2})$ wurde für die Winkelkoordinate stattdessen die Carter-Handy-Koordinate verwendet (vgl. Abschnitt 3.2.4). Bei den Energieflächen wurde als Startwert für die Referenzgeometrie die Geometrie mit der tiefsten Energie benutzt. In einem iterativen Prozeß wurde die Referenzgeometrie dann gleich dem Minimum der Fläche gesetzt; dies ist Voraussetzung für die mit SURFIT durchgeführte Kraftfeldanalyse. Für die Hyperflächen der Spin-Bahn- und Übergangsdipolmomentflächen wurde als Referenzgeometrie stattdessen der Koordinatenursprung (0,0,0) verwendet. Für die Energiehyperflächen wurden entweder Polynome vierten Grades in den Abstandskoordinaten und sechsten Grades in der Winkelkoordinate (446) benutzt, oder sechsten Grades in den Abstandskoordinaten und achten Grades in der Winkelkoordinate, dann aber mit Einschränkungen hinsichtlich der möglichen Kreuzterme (z.B. 668/446). Bei der $1^{3}B_{2}$ Fläche wurden darüber hinaus einige divergierende Terme explizit eliminiert (s.u.). Für die Spin-Bahn- und Ubergangsdipolmomentflächen wurde ein Polynom vierten Grades in allen drei Koordinaten verwendet. Die Polynomgrade wurden so gewählt, daß glatte Kurven mit kleiner Standardabweichung und kleinem maximalem Fehler erhalten wurden, die gegebenenfalls noch bestimmten Randbedinungen genügen mußten: Um die Energiehyperflächen auch in variationellen Rechnungen (Lösung der Kernschrödingergleichung) verwenden zu können, müssen diese für kleine Winkel (weiter) ansteigen, da sonst artifizielle Schwingungsniveaus entstehen. Für eine störungstheoretische Behandlung ist diese Randbedingung dagegen unerheblich.

Die analytische Anpassung erfolgte mit Hilfe der Programme SWISSFIT und SUR-FIT (siehe Anhang B), wobei SWISSFIT dazu benutzt wurde, gute Startwerte für die iterative Flächenoptimierung mit SURFIT zu liefern. Auf diese Weise konnte

die Standardabweichung deutlich verbessert¹⁰ und Divergenzen bei der Flächenoptimierung mit SURFIT vermieden werden. Die graphische Kontrolle der erhaltenen Flächen ist essentiell; eine effiziente Methode stand aber erst nach der Entwicklung des Perlskriptes SUR2GNU zur Verfügung (vgl. Anhang B). Die Abbildungen 4.9 – 4.16 zeigen perspektivische und Konturdarstellungen der acht analytisch angepaßten Energiehyperflächen des CS_2 Moleküls, die in der störungstheoretischen Analyse verwendet wurden. Diese Flächen besitzen einen Geltungsbereich zwischen etwa 100 und 180° sowie zwischen mindestens 2.70 und 3.40 a.u. (ansteigend zwischen mindestens 2.50 und 3.50 a.u.). Die Energieh
yperflächen für den 1 ¼ ($^1\Sigma_g^+)$ Grundzustand, den $2\frac{1}{A'}({}^{1}B_{2})$ Zustand sowie den $2\frac{3}{A''}(2\frac{3}{A_{2}})$ Zustand konnten auch in den variationellen Rechnungen verwendet werden, da die Flächen hier für kleine Winkel weiter ansteigen. In den variationellen Rechnungen wurden außerdem noch Flächen für den $1\frac{34''}{1\frac{34}{2}}$ Zustand benötigt, die dieses Verhalten für kleine Winkel zeigen. Diese Fläche konnte in einer separaten analytischen Anpassung auf Kosten einer etwas größerer mittleren und maximalen Abweichung (rms $= 2.45 \,\mathrm{cm}^{-1}$ statt $1.18 \,\mathrm{cm}^{-1}$, max = $9.68 \,\mathrm{cm}^{-1}$ statt $8.32 \,\mathrm{cm}^{-1}$) erzeugt werden. Dabei wurde ein Polynom sechsten Grades in allen internen Koordinaten verwendet¹¹.

4.4. Anharmonische Kraftfeldanalyse der Energiehyperflächen

Die analytisch angepaßten Energiehyperflächen (ohne Berücksichtigung von Spin-Bahn–Wechselwirkung) wurden mit Hilfe des Programms SURFIT einer anharmonischen Kraftfeldanalyse unterzogen. Die erhaltenen Größen sind in den Tabellen 4.6 und 4.7 aufgelistet.

Poly. bzw. Poly. (TS) geben die Polynomgrade an, die für die Flächen bzw. für die Flächen bei linearen Geometrien (TS = transition state, Übergangszustand) verwendet wurden. Die Zahlentripel geben den Polynomgrad in der Reihenfolge Δr_1 , Δr_2 , $\Delta \vartheta$ (Streck-, Streck-, Winkelkoordinate) an, nach einem Schrägstrich sind die Einschränkungen bei den Kreuztermen (cross terms) aufgeführt¹².

Zahl Geos gibt die Zahl der Geometrien an, die bei der analytischen Anpassung verwendet wurden. Abgesehen vom $1\,{}^{3}B_{2}$ Zustand gingen nur Geometrien in die analytische Anpassung ein, deren Winkel größer oder gleich 115° war. Um glatte Flächen zu erhalten, wurden für die quasilinearen Zustände $2\,{}^{3}B_{2}$, $2\,{}^{1}A_{2}$ und $2\,{}^{3}A_{2}$ alle Geometrien verworfen, deren Winkel kleiner als 130° bzw. 125° waren. Wie im Unterkapitel 4.3 beschrieben, mußte für die beiden Zustände $2\,{}^{3}B_{2}$ und $2\,{}^{4}A_{2}$ eine

 $^{^{10}}$ Zum Beispiel ergab sich für den $1\,{}^1\!B_2$ Zustand eine Verringerung der Standardabweichung von $3.41\,{\rm cm}^{-1}$ auf $2.92\,{\rm cm}^{-1}.$

¹¹Es wurde die einfache Winkelauslenkungskoordinate verwendet.

¹²Für den 1 ³B₂ Zustand wurden die divergenten Terme 232, 233, 241, 242, 322, 323, 331, 332, 341, 421, 422, 431 440 explizit eliminiert, für den ${}^{1}\Sigma_{g}^{+}$ Grundzustand alle Terme, die ungerade in ϑ sind. Dem Polynom (444) des 2 ³A₂ Zustands wurden noch die folgenden Terme hinzugefügt: 006, 106, 016, 116, 126, 216, 226, 026, 206, 406, 416, 046, 146, 224, 204, 024, 134, 314, 136, 316.



Abbildung 4.9.: Perspektivische und Konturdarstellungen der analytisch angepaßten 1 'A' (X ${}^{1}\Sigma_{g}^{+}$) Energiehyperfläche des CS₂ Moleküls



Abbildung 4.10.: Perspektivische und Konturdarstellungen der analytisch angepaßten 2^{*i*}A' (^{*i*}B₂) Energiehyperfläche des CS₂ Moleküls



Abbildung 4.11.: Perspektivische und Konturdarstellungen der analytisch angepaßten 1 ${}^{3}\!A'$ (1 ${}^{3}\!B_{2}$) Energiehyperfläche des CS₂ Moleküls



Abbildung 4.12.: Perspektivische und Konturdarstellungen der analytisch angepaßten $2^{3}A'$ ($2^{3}B_{2}$) Energiehyperfläche des CS₂ Moleküls

 1^{1} A" Zustand von CS₂ ($\vartheta = 137$)

```
1^{1}A" Zustand von CS<sub>2</sub> (r<sub>CS<sub>2</sub></sub> = 3.09 a.u.)
```



Abbildung 4.13.: Perspektivische und Konturdarstellungen der analytisch angepaßten 1 'A'' (1 'A₂) Energiehyperfläche des CS_2 Moleküls



Abbildung 4.14.: Perspektivische und Konturdarstellungen der analytisch angepaßten $2 A'' (2 A_2)$ Energiehyperfläche des CS₂ Moleküls



Abbildung 4.15.: Perspektivische und Konturdarstellungen der analytisch angepaßten 1 $^{3}A''$ (1 $^{3}A_{2}$) Energiehyperfläche des CS₂ Moleküls



Abbildung 4.16.: Perspektivische und Konturdarstellungen der analytisch angepaßten $2 \frac{3}{4}'' (2 \frac{3}{4}_2)$ Energiehyperfläche des CS₂ Moleküls

Verschiebung der Energien durchgeführt werden. Dadurch wurde die Zahl der zur Verfügung stehenden Geometrien für diese beiden Zustände etwas verringert. Die Zustände 1 ${}^{1}B_{2}$, 1 ${}^{3}B_{2}$, 1 ${}^{4}A_{2}$ und 1 ${}^{3}A_{2}$ sind stark gewinkelt und besitzen eine signifikante Barriere zur Linearität. Um das richtige Verhalten dieser Flächen bei linearen Geometrien zu erhalten, wurde für diese Zustände die Carter-Handy-Koordinate verwendet. A_{0}^{CH} ist der entsprechende Carter-Handy-Koeffizient¹³.

Gegeben sind die CS-Abstände r_{ref} und r_{TS} der Gleichgewichtsstruktur bzw. des Übergangszustands in atomaren Einheiten, sowie der Winkel ϑ_{ref} der Gleichgewichtsstruktur in Grad. Alle übrigen Größen werden in Wellenzahlen (cm⁻¹) angegeben. Dabei handelt es sich um die mittleren (rms) bzw. maximalen Abweichungen (max) der angepaßten Flächen, wobei TS auf die separate Flächenanpassungen hinweist, in die nur die linearen Geometrien eingingen. ω_s^{TS} und ω_{as}^{TS} sind die harmonischen Frequenzen der symmetrischen bzw. der asymmetrischen Streckschwingungen des Übergangszustands.

Ferner sind die Barriere zur Linearität $\Delta E(TS)$, die vertikalen T_{vert} und die adiabatischen Anregungsenergien T_o und T_e gegeben, wobei nur bei T_o die (harmonischen) Nullpunktsenergien berücksichtigt sind. Weiterhin die harmonischen Schwingungen ω_s , ω_{as} und ω_b und die anharmonischen Schwingungen ν_s , ν_{as} und ν_b , wobei *s* für die symmetrische Streckschwingung, *as* für die asymmetrische Streckschwingung und *b* für die Biegeschwingung stehen, sowie die anharmonischen Nullpunktsschwingungsenergien $E_{vib}^{(0)}$. Schließlich sind noch die anharmonischen Schwingungskonstanten X(I,J) mit $I, J \in \{B, S, A\}$ sowie X_{LL} , die Rotationskonstanten A_e , B_e und C_e und die Schwingungs-Rotationskonstanten $\alpha(I,J)$ mit $I \in \{B, S, A\}, J \in \{ABC\}$ gegeben. B, S und A stehen hierbei für Biegeschwingung, symmetrische und asymmetrische Streckschwingung, A, B und C stellen die Molekülachsen dar, LL steht für den Darling-Dennison Resonanzparameter und die Zuordnung der Molekül- zu den kartesischen Achsen ist gegeben durch $A \to z, B \to x, C \to y$.

Für die Frequenzberechnungen wurden die Massen der Isotope ¹²C (m = 12.00000) und ³²S (m = 31.972070) verwendet. Die Frequenz der Biegeschwingung der quasilinearen Zustände kann störungstheoretisch nur ungenügend bestimmt werden, daher sind für diese Zustände die Größen ω_b , ν_b und T_o nur in Klammern angegeben. Aber auch die anharmonischen Schwingungskonstanten X(B, J) mit $J \in \{B, S, A\}$ sowie die Schwingungs-Rotationskonstanten $\alpha(B, J)$ mit $J \in \{ABC\}$ sind nicht zuverlässig. Die absolute Energie des Grundzustands an der Gleichgewichtsgeometrie beträgt -833.51383056 a.u.

In Tabelle 4.8 werden die berechneten spektroskopischen Größen mit experimentell bestimmten Werten sowie der *ab initio* Arbeit von Zhang und Vaccaro [28] verglichen. Der Einfluß von Spin-Bahn Effekten auf die Schwingungsfrequenzen wurde in dieser Arbeit im Rahmen der variationellen Rechnungen für den ${}^{1}B_{2}$ Zustand untersucht, siehe Tabelle 4.11 weiter unten. Auf ein Vergleich mit der Arbeit von Tseng und Poshusta [27] wird aufgrund des dort verwendeten niedrigen Niveaus (SCF,

¹³Es ist zu beachten, daß der Carter-Handy-Koeffizient von der Referenzgeometrie abhängt. Hier ist die Referenzgeometrie gleich der Geometrie der Gleichgewichtsstruktur.

	$X {}^{\scriptscriptstyle 1}\Sigma_g^+$	${}^{1}\!B_{2}$	$1 {}^{3}\!B_2$	$2 \ {}^{3}\!B_{2}$	$1 A_2$	$2 A_2$	$1 \ {}^{3}\!A_2$	$2 \ {}^{3}\!A_{2}$
Poly.	446	446	668/444	446	446	446	668/446	444+
Poly. (TS)	440	440	440	440	440	440	440	440
Zahl Geos:	257	257	279	162	257	192	257	216
A_0^{CH}		2.06	1.87		1.84		1.66	
r_{ref}	2.9421	3.0960	3.0724	3.0286	3.0935	3.0493	3.0851	3.0401
ϑ_{ref}	180.00	127.24	125.48	171.76	136.62	174.99	137.55	169.74
rms	3.99	2.92	10.20	1.41	6.97	2.09	1.18	5.64
max	10.88	12.74	39.05	9.63	22.10	20.18	8.32	20.12
r_{TS}		3.0489	3.0116	3.0265	3.0426	3.0489	3.0265	3.0380
rms (TS)	0.64	0.71	0.63	0.57	0.59	0.71	0.57	0.61
$\max(TS)$	1.29	1.34	1.69	1.32	1.29	1.34	1.32	1.51
ω_s^{TS}	675.32	566.85	605.63	588.68	571.92	566.85	588.68	577.71
ω_{as}^{TS}	1571.08	1027.77	1248.86	1152.19	1070.17	1027.77	1152.19	1056.63
$\Delta E(TS)$		2273.54	4305.58	48.31	3076.17	46.28	2566.45	115.43
T_e		29468	23486	29962	28239	31695	27444	31785
T_o		28873	23027	(29550)	27666	(31125)	26861	(31222)
T_{vert}		32826	28305	30722	32291	32830	30725	32799
ω_s	675.30	784.16	807.72	596.03	715.90	571.18	706.66	592.17
ω_{as}	1575.00	841.41	1038.14	1143.96	873.29	1031.51	855.49	1069.69
ω_b	398.63	226.46	288.58	(295.02)	301.65	(272.05)	314.01	(256.29)
ν_s	658.7	761.6	788.7	887.7	697.5	604.9	689.9	592.9
$ u_{as}$	1547.9	833.0	1008.7	1131.2	872.2	1035.5	848.4	1059.2
$ u_b$	397.1	225.2	267.2	(102.5)	301.0	(216.7)	308.3	(190.6)
$E_{vib}^{(0)}$	1514.1	919.0	1054.9	(1102.5)	940.8	(943.7)	931.5	(950.8)

Tabelle 4.6.: Spektroskopische Größen des CS_2 Moleküls, die aus der analytischen Flächenanpassung mit anschließender anharmonischer Kraftfeldanalyse erhalten wurden (Teil 1). Abstände in a.u., Winkel in Grad, alle anderen Angaben in Wellenzahlen. Weitere Beschreibung im Text.

	$X {}^{\scriptscriptstyle 1}\Sigma_g^+$	${}^{1}\!B_{2}$	$1 \ {}^3\!B_2$	$2 \ {}^3\!B_2$	$1 A_2$	$2 \ ^{1}\!A_{2}$	$1 \ {}^{3}\!A_2$	$2 \ ^{3}\!A_{2}$
X(B,B)	3.13	1.68	-6.41	-247.62	-0.04	-47.90	-1.70	-39.02
X(B,S)	-10.22	-4.14	-10.60	602.81	-0.02	85.99	-0.31	26.03
X(B,A)	-6.33	-5.06	-6.57	2.61	-1.09	-5.15	-4.28	-1.28
X(S,S)	-0.99	-6.44	-4.06	-1.91	-5.23	-1.47	-3.64	-2.28
X(S, A)	-8.77	-15.11	-11.22	-11.78	-15.76	-12.55	-18.73	-15.42
X(A, A)	-8.21	0.85	-10.27	-4.08	3.67	6.41	2.21	-1.07
X(L,L)	-2.73	-28.26	-12.63	-12.32	-26.66	-13.01	-33.43	-15.21
A_e	0.0000	3.1486	3.0088	125.8716	4.5576	335.0384	4.7769	80.5605
B_e	0.1088	0.1224	0.1262	0.1032	0.1140	0.1014	0.1138	0.1027
C_e	0.1088	0.1178	0.1211	0.1031	0.1112	0.1014	0.1112	0.1026
$\alpha(B,A)$	0.000000	-0.159108	-0.037611	-472.7297	-0.370512	-2714.849	-0.160163	-196.54146
$\alpha(B,B)$	-0.000216	-0.000009	-0.000579	0.000241	0.000301	-0.000289	-0.000463	0.000044
$\alpha(B,C)$	-0.000216	0.000073	-0.000352	0.000223	0.000294	-0.000217	-0.000302	0.000059
$\alpha(S, A)$	0.000000	-0.146529	-0.041618	-22.34219	-0.230118	-66.76678	-0.203599	-13.916858
$\alpha(S,B)$	0.000185	0.001369	0.000558	0.000287	0.000834	0.000260	0.000659	0.000325
$\alpha(S,C)$	0.000185	0.001521	0.000613	0.000277	0.000820	0.000257	0.000684	0.000310
$\alpha(A, A)$	0.000000	0.164381	0.060171	2.691383	0.178088	-33.18161	0.233061	0.206408
$\alpha(A, B)$	0.000648	-0.000142	0.000574	0.000902	0.000595	0.000945	0.000611	0.000935
$\alpha(A, C)$	0.000648	-0.000278	0.000542	0.000896	0.000573	0.000935	0.000605	0.000927

Tabelle 4.7.: Spektroskopische Größen des CS_2 Moleküls, die aus der analytischen Flächenanpassung mit anschließender anharmonischer Kraftfeldanalyse erhalten wurden (Teil 2). Alle Angaben in Wellenzahlen. Weitere Beschreibung im Text.

GVB, MCSCF) verzichtet. Für die Zustände ${}^{1}B_{2}$ und $2{}^{1}A_{2}$ werden nur die experimentellen Werte aus [25] aufgeführt, da in früheren Arbeiten von einer falschen energetischen Reihenfolge dieser beiden Renner-Teller-Komponenten ausgegangen wurde, was zu einer fehlerhaften Interpretation der Meßwerte führte. Für den Grundzustand stimmen die in dieser Arbeit berechneten Werte sehr gut mit experimentellen Werten überein, während die Werte von Zhang et al., deren Rechnungen auf deutlich niedrigerem Niveau durchgeführt wurden, etwas größere Abweichungen zeigen.

Die in dieser Arbeit berechneten Bindungsabstände sind um ca. 0.01 - 0.03 a.u. kürzer als bei Zhang et al. [28], Bindungswinkel unterscheiden sich um maximal 3°, harmonische Schwingungsfrequenzen weisen teilweise deutliche Abweichungen um typischerweise etwa 10 % auf, die aber in Einzelfällen noch wesentlich größer ausfallen können. Diese Abweichungen sind insbesondere auf die verschiedenen Korrelationsmethoden zurückzuführen, außerdem wurden in [28] die zweite Ableitungen an der Gleichgewichtsstruktur explizit berechnet, während sie in der vorliegenden Arbeit aus der analytischen Fläche hervorgingen. Anregungsenergien T_e sind bei Zhang et al. um 6000 - 7000 cm⁻¹ höher, wobei die experimentellen Werte deutlich näher bei den Werten dieser Arbeit liegen. Die Barrieren zur Linearität der vier deutlich abgewinkelten Zustände fallen schließlich bei Zhang et al. im Vergleich zu dieser Arbeit um ca. 30 – 40% höher aus.

Für die Analyse der experimentellen Daten des ${}^{1}B_{2}$ Zustands wurden von Brasen et al. [25] für den $2\,{}^{4}A_{2}$ Zustand, der die zweite Komponente des ${}^{1}\Delta$ Zustands darstellt und für die Erfassung des Renner-Teller-Effekts notwendig ist, theoretische Daten von Zhang et al. verwendet. Dies ist wohl die Ursache dafür, daß für den ${}^{1}B_{2}$ Zustand insbesondere die von Zhang et al. berechneten Schwingungsfrequenzen sowie die Barriere zur Linearität besser mit den experimentellen Werten von Brasen et al. übereinstimmen als die Werte dieser Arbeit. Dagegen stimmen beim $1\,{}^{3}A_{2}$ Zustand die berechneten Schwingungsfrequenzen dieser Arbeit besser mit den (sicheren) experimentellen Daten überein. Für die quasilinearen Zustände sind die störungstheoretisch berechneten Frequenzen der Biegeschwingungen mit großen Unsicherheiten behaftet. Die in dieser Arbeit berechneten Werte sind daher in Klammern gesetzt. Für die beiden ${}^{3}B_{2}$ Zustände, den $1\,{}^{4}A_{2}$ sowie den $2\,{}^{3}A_{2}$ Zustand liegen keine experimentellen Daten vor. Anharmonische Schwingungsfrequenzen werden im Abschnitt 4.6.2 mit den variationell ermittelten Werten sowie mit dem Experiment verglichen.

4.5. Quasilineare Zustände und Anregungsenergien

Auf MRCI(SD) Niveau wurden in C_{2v} Symmetrie (vgl. die Abschnitte 4.2.2 und 4.2.4) mit einem (vollständigen) vqz Basissatz mit zusätzlicher d Funktion ($\zeta_d = 5.407$) für die Schwefelatome einige Rechnungen in der Umgebung der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands sowie der quasilinearen angeregten Zustände $2^{3}B_{2}$, $2^{4}A_{2}$ und $2^{3}A_{2}$ durchgeführt. Die Orbitale wurden in einer *state-averaged* CAS-SCF Rechnung mit gleichem Gewicht für alle acht Zustände bestimmt, wobei die Orbitale $7a_1 - 10a_1$, $2b_1 - 3b_1$, $6b_2 - 8b_2$ und $2a_2$ den aktiven Raum bildeten. Für die

	r_e	ϑ	ω_s	ω_{as}	ω_b	T_o	$\Delta E(TS)$	
	[a.u.]	[Grad]	$[{\rm cm}^{-1}]$					
${}^{\scriptscriptstyle 1}\Sigma_g^+$	2.9421	180.00	675.30	1575.00	398.63	0	0	
			658.7	1547.9	397.1			
	2.95	180	684.06	1637.26	371.17	0	0	[28]
			672.71	1558.68	398.14	0	0	[254]
	2.9408	180	671.95	1558.69	398.96	0	0	[255]
	2.9408	180	672.57	1558.85	398.21	0	0	[256]
			658.01	1535.35	400.92	0	0	[255]
	2.9376	180	657.98	1532.5	396.7	0	0	[250]
${}^{1}\!B_{2}$	3.0960	127.24	784.16	841.41	226.46	28873	2274	
			761.6	833.0	225.2			
	3.10	127	816.73	839.68	277.31	35150	3331	[28]
	3.10	131.9	816	839	277	28260	3681	[25]
$1 {}^{3}B_{2}$	3.0724	125.48	807.72	1038.14	288.58	23027	4306	
			788.7	1008.7	267.2			
	3.08	125	861.23	1139.55	290.34	29230	5274	[28]
$2 {}^{3}B_2$	3.0286	171.76	596.03	1143.96	(295.02)	(29550)	48	
			887.7	1131.2	(102.5)			
	3.06	169	593.48	1179.60	379.20	36760	123	[28]
$1 {}^{1}\!A_2$	3.0935	136.62	715.90	873.29	301.65	27666	3076	
			697.5	872.2	301.0			
	3.10	138	760.36	893.91	332.51	34470	3847	[28]
$2 {}^{1}\!A_{2}$	3.0493	174.99	571.18	1031.51	(272.05)	(31125)	46	
			604.9	1035.5	(216.7)			
	3.08	172	559.94	978.99	338.47	38320	68	[28]
	3.10	174				31866	75	[25]
$1 \ ^{3}A_{2}$	3.0851	137.55	706.66	855.49	314.01	26861	2566	
			689.9	848.4	308.3			
	3.10	137	765.89	930.37	338.06	33300	3544	[28]
	3.10	135.8	691.5	(940)	310.8	26200	(3300)	[7]
		135				26000	3300	[11]
$2 \ ^{3}A_{2}$	3.0405	169.01	592.19	1069.69	(256.29)	(31222)	113	-
			592.9	1059.2	(190.6)	. /		
	3.06	167	590.24	1063.88	334.34	37980	195	[28]

Tabelle 4.8.: Vergleich der berechneten spektroskopischen Konstanten mit anderen Arbeiten. Die erste Zeile gibt die in dieser Arbeit berechneten Werte mit den harmonischen Frequenzen an, in der zweiten Zeile finden sich die anharmonischen Werte, in der dritten Zeile die theoretischen Werte von Zhang et al. [28] mit harmonischen Frequenzen. Weitere Zeilen enthalten experimentelle Werte, wobei es sich bei den letzten beiden Zeilen zum ${}^{1}\Sigma_{g}^{+}$ Grundzustand und den Werten zum ${}^{1}B_{2}$ Zustand aus [25] um harmonische, ansonsten um anharmonische Frequenzen handelt. Die entsprechenden Referenzen finden sich in der letzten Spalte. Bildung der MRCI-Referenzwellenfunktionen wurden die Orbitale $10a_1$ und $8b_2$ aus dem aktiven Raum entfernt. Dabei handelte es sich um die folgenden Geometrien:

 $r_{CS} = [2.92, 2.95, 2.98, 3.00, 3.02, 3.05, 3.08, 3.10, 3.12, 3.15]$ $\vartheta = [160., 162., 165., 168., 170., 172., 175., 178., 180.]$

Ein Ziel dieser Rechnung bestand in der Bestimmung genauerer Gleichgewichtsgeometrien der quasilinearen angeregten Zustände $2^{3}B_{2}$, $2^{4}A_{2}$ und $2^{3}A_{2}$. Für diese Zustände wurden auch die (kleinen) Barrieren zur Linearität sowie adiabatische Anregungsenergien vom Grundzustand bestimmt, für alle acht Zustände die Geometrie des Übergangszustands sowie vertikale Anregungsenergien aus dem Grundzustand. Ferner wurde die Abhängigkeit der berechneten Größen von der verwendeten Korrektur zur Größenkonsistenz (vgl. Unterkapitel 1.5) untersucht.

Alle Flächen wurden mit einem quartischen Polynom in r_{CS} und ϑ zweidimensional analytisch angepaßt. Die Standardabweichung beträgt maximal 2,46 cm⁻¹, die maximale Abweichung höchstens 5.80 cm⁻¹. Tabelle 4.9 zeigt die Ergebnisse. Abstände und absolute Energien werden in atomaren Einheiten, Energiedifferenzen in Wellenzahlen und Winkel in Grad angegeben.

Vergleich der verschiedenen Größenkonsistenz-Korrekturen

Die Abstände der Gleichgewichts- bzw. Übergangsstrukturen nehmen in allen Fällen in der folgenden Reihenfolge zu:

MRCI \ll urspr. Davidson, Meissner < MRCI+Q $\stackrel{<}{\sim}$ Pople $\stackrel{<}{\sim}$ mod. Davidson-Silver < Davidson-Silver

Dabei ergeben insbesondere die ursprüngliche Davidson- und die Meissner-Korrekturen sehr ähnliche Ergebnisse, auch die Resultate der MRCI+Q, Pople und modifizierten Davidson-Silver-Korrekturen liegen nahe beieinander. Abgesehen von den ursprünglichen Davidson- und Meissner-Korrekturen liegen die Abstände immer innerhalb eines Bereichs von 0.004 - 0.005 Å. Die Winkel liegen alle dicht beieinander und weichen innerhalb der korrigierten Methoden um maximal 0.3° voneinander ab.

Bei den vertikalen Anregungsenergien kann die folgende Reihenfolge ausgemacht werden:

Davidson-Silver < mod. Davidson-Silver [< Pople] < MRCI+Q < urspr. Davidson, Meissner [< Pople] < MRCI

Interessanterweise zeigt nur die Pople-Korrektur ein etwas uneinheitliches Bild, während die übrigen Korrekturen immer dieselbe Reihenfolge aufweisen; insbesondere auch die modifizierte Davidson-Silver-Korrektur, die aus einer Reihenentwicklung der Pople-Korrektur hervorgeht. Die Energiebarrieren sind für die quasilinearen Zustände naturgemäß sehr klein und betragen für den $2^{3}B_{2}$ sowie den $2^{4}A_{2}$ Zustand

	MRCI	MRCI+Q	Pople	urspr. Davidson	Davidson- Silver	mod. David- son-Silver	Meissner
$X^{1}\Sigma_{q}^{+}$							
r_{GGW}	2.9269	2.9389	2.9402	2.9359	2.9439	2.9410	2.9360
ϑ_{GGW}	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00
${}^{1}\!B_{2}$							
r_{TS}	3.0379	3.0461	3.0474	3.0437	3.0503	3.0480	3.0441
E(vert)	33761	33150	33091	33293	32922	33056	33294
$1 {}^{3}B_{2}$							
r_{TS}	2.9964	3.0090	3.0101	3.0057	3.0145	3.0114	3.0059
E(vert)	28866	28317	28663	28443	28115	28236	28448
$2 {}^3\!B_2$							
r_{GGW}	3.0144	3.0248	3.0258	3.0219	3.0297	3.0270	3.0222
ϑ_{GGW}	171.99	172.07	172.06	172.06	172.08	172.06	172.05
r_{TS}	3.0123	3.0229	3.0240	3.0200	3.0278	3.0252	3.0203
E(barrier)	39.31	36.42	36.63	36.74	35.96	36.49	37.17
E(vert)	31236	30709	31053	30832	30514	30630	30834
E(ad)	30430	29958	30309	30072	29777	29881	30070
$1 \frac{1}{A_2}$							
r_{TS}	3.0300	3.0394	3.0408	3.0366	3.0440	3.0415	3.0370
E(vert)	32991	32298	32235	32459	32044	32195	32463
$2 {}^1\!A_2$							
r_{GGW}	3.0384	3.0466	3.0479	3.0441	3.0508	3.0486	3.0446
ϑ_{GGW}	174.01	174.51	174.55	174.39	174.69	174.58	174.39
r_{TS}	3.0379	3.0461	3.0474	3.0436	3.0502	3.0481	3.0440
E(barrier)	31.73	25.15	24.68	26.50	23.14	24.37	26.63
E(vert)	33637	32919	32851	33087	32653	32810	33089
E(ad)	32375	31793	31730	31936	31565	31695	31931
$1 \frac{3}{4}_{2}$							
r_{TS}	3.0127	3.0234	3.0245	3.0205	3.0284	3.0257	3.0208
E(vert)	31238	30705	31049	30829	30508	30625	30832
$2 {}^{3}\!A_{2}$							
r_{GGW}	3.0291	3.0377	3.0386	3.0351	3.0419	3.0397	3.0355
ϑ_{GGW}	168.38	168.86	168.87	168.77	169.01	168.91	168.74
r_{TS}	3.0257	3.0347	3.0357	3.0321	3.0390	3.0367	3.0325
E(barrier)	114.47	101.22	101.29	103.42	97.95	100.42	104.40
E(vert)	33421	32794	33131	32940	32562	32699	32942
E(ad)	32307	31788	32134	31915	31587	31702	31911

Tabelle 4.9.: Auf MRCI(SD) Niveau mit verschiedenen Korrekturen zur Größenkonsistenz berechnete spektroskopische Größen des CS_2 Moleküls. Basissatz und aktiver Raum siehe Text.

ca. 30 cm^{-1} , für den $2^{3}A_{2}$ Zustand ca. 100 cm^{-1} . In allen drei Fällen ist die Barriere auf MRCI(SD) Niveau etwas größer als bei den Größenkonsistenz-korrigierten MRCI(SD) Werten.

Die Ergebnisse können mit den entsprechenden Größen verglichen werden, die im vorhergehenden Unterkapitel 4.4 auf MRCI+Q Niveau bestimmt wurden: Die Abstände der Gleichgewichts- bzw. Übergangszustandsstrukturen sind hier gegenüber den vorhergehenden Rechnungen alle um ca. 0.003 a.u. verkürzt, was auf den etwas größeren (und generalized contracted) Basissatz (g Funktionen!) zurückzuführen ist, da die aktiven Räume und die Art und Weise der Orbitaloptimierung sich entsprechen. Die Winkel unterscheiden sich um maximal 0.6°. Die vertikalen Anregungsenergien sind bei den meisten Zuständen sehr ähnlich, nur bei den Zuständen ${}^{1}B_{2}$ bzw. 2 H_{2} fallen die Abweichungen mit 324 cm⁻¹ bzw. 83 cm⁻¹ relativ groß aus. Bei den adiabatischen Anregungsenergien T_{e} zeigt nur der 2 H_{2} Zustand eine etwas größere Abweichung von 98 cm⁻¹.

4.6. Variationelle Bestimmung der Schwingungsniveaus

4.6.1. Vorgehensweise

Die Schwingungsniveaus eines elektronischen Zustands lassen sich am genauesten variationell, d.h. durch Lösen der Kernschrödingergleichung bestimmen. Resonanzphänomene sowie die Biegeschwingung bei quasi-linearen (dreiatomigen) Molekülen werden auf diese Weise automatisch adäquat beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Auswirkung der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf das Absorptionsspektrum des CS₂ Moleküls untersucht, wobei Renner-Teller-Effekte und Wechselwirkungen mit hochliegenden Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustands aus technischen Gründen nicht berücksichtigt werden konnten. Bei linearen Geometrien gibt es kein nicht-verschwindendes Übergangsdipolmoment zwischen dem Grundzustand und den betrachteten angeregten Zuständen. Durch Biegeschwingung geht der Grundzustand in C_{2v} Symmetrie über; hier gibt es ein nicht-verschwindendes Übergangsdipolmoment zum ${}^{1}B_{2}$ Zustand. In der vorliegenden Arbeit wurden daher diejenigen angeregten Zustände berücksichtigt, die mit dem ${}^{1}B_{2}$ Zustand eine nicht zu vernachlässigende Spin-Bahn-Wechselwirkung eingehen, dabei handelt es sich um die beiden ${}^{3}A_{2}$ Zustände.

Spin-Bahn–Effekte können berücksichtigt werden, indem die entsprechenden Spin-Bahn korrigierten Energieflächen verwendet werden. Dabei erhöht sich allerdings die Zahl der explizit zu berücksichtigenden Flächen, gleichzeitig verringert sich die Zahl der möglichen Symmetrien, da die Spinmultiplizität als Symmetrieindex entfällt. Dies hat zur Folge, daß sich die Zahl an vermiedenen Kreuzungen deutlich erhöht.

Um die damit verbundenen technischen Schwierigkeiten zu vermeiden, können zu-

nächst die einzelnen Spin-Bahn-Matrixelemente, die im state-interacting Ansatz auftreten, separat analytisch angepaßt werden. Die Schwingungsfunktionen der betrachteten (Spin-Bahn freien) elektronischen Zustände werden bestimmt und in dieser Basis die Spin-Bahn–Matrix aufgebaut, wobei die einzelnen Spin-Bahn–Matrixelemente als Kopplungselemente zwischen solchen Schwingungsfunktionen fungieren, die zu den entsprechenden elektronischen Zuständen gehören¹⁴. Die Diagonale dieser Matrix bilden die Spin-Bahn freien Schwingungsniveaus, wobei die adiabatischen Anregungsenergien T_o zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen berücksichtigt werden müssen. Diagonalisierung dieser Matrix ergibt die Spin-Bahn korrigierten Schwingungsniveaus. Die Abbildungen 4.17 – 4.19 zeigen die Spin-Bahn-Flächen zwischen dem ${}^{1}B_{2}$ Zustand und den beiden ${}^{3}A_{2}$ Zuständen. Die beiden Matrixelemente über die y-Komponente des Spin-Bahn-Operators sind dabei am größten und verschwinden in \mathcal{C}_{2v} Symmetrie nicht, das y-Matrixelement zum $1 \mathcal{A}_2$ Zustand auch nicht in $\mathcal{D}_{\infty h}$ Symmetrie. Die beiden Matrixelemente über die x-Komponente verschwinden in \mathcal{C}_{2v} Symmetrie, dabei sind die Matrixelemente mit dem 2³A₂ Zustand vernachlässigbar klein. Ebenfalls vernachlässigbar klein sind Spin-Bahn-Matrixelemente zwischen den beiden A_2 Zuständen, die in C_{2v} Symmetrie zudem verschwinden. Letzteres läßt sich dadurch erklären, daß sich die führenden Konfigurationen der $1 \frac{3}{4}_2$ und $2 \frac{3}{4}_2$ Zustände in vier Orbitalen unterscheiden. Dagegen unterscheidet sich die führende Konfiguration des $1^{3}A_{2}$ bzw. des $2^{3}A_{2}$ Zustands jeweils in zwei Orbitalen von den beiden führenden Konfigurationen des ${}^{1}B_{2}$ Zustands. Die y-Komponente des Übergangdipolmoments zwischen dem Grundzustand und dem ${}^{1}B_{2}$ Zustand wird in Abbildung 4.20 gezeigt. Dies ist die einzige Komponente des Ubergangsdipolmoments, welche in \mathcal{C}_{2v} Symmetrie ungleich null ist. Die in \mathcal{C}_s Symmetrie ebenfalls nicht-verschwindende x-Komponente ist gegenüber der y-Komponente vernachlässigbar.

Um die Übergangsintensitäten zu erhalten, wird in der Basis der Schwingungsfunktionen für jede kartesische Komponente jeweils eine analoge Übergangsdipolmomentmatrix \mathbf{V} aufgebaut und dann in die Basis der Eigenfunktionen der Spin-Bahn-Matrix $\mathbf{V}^{SO} = \mathbf{U}^{\dagger}\mathbf{V}\mathbf{U}$ transformiert. Die Übergangsdipolmomentmatrix muß dabei auch die Schwingungsübergänge innerhalb eines elektronischen Zustands sowie als Diagonalelemente die Dipolmomente berücksichtigen. In dieser Arbeit wird nur das Absorptionsspektrum bzgl. des Schwingungsgrundzustands des elektronischen $X^{1}\Sigma_{g}^{+}$ Grundzustands betrachtet, wobei dessen Spin-Bahn-Wechselwirkung mit den angeregten elektronischen Zuständen vernachlässigbar ist. In der Basis der Schwingungsfunktionen (es werden die vier Zustände $X^{1}\Sigma_{g}^{+}$, ${}^{1}B_{2}$, $1\,^{3}A_{2}$ und $2\,^{3}A_{2}$ betrachtet) reduziert sich die Übergangsmatrix damit auf einen Spaltenvektor \mathbf{v}^{tdm} , in welchem nur die Übergänge vom $X^{1}\Sigma_{g}^{+}$ (v = 0) Grundzustand zu den Schwingungsniveaus des ${}^{1}B_{2}$ Zustands ungleich null sind 15 . Um die Übergangsintensitäten bzgl. der Spin-Bahn korrigierten Schwingungszustände zu erhalten, muß dieser Vektor mit der Matrix \mathbf{U}^{\dagger} transformiert werden, wobei \mathbf{U} aus den Eigenfunktionen der

¹⁴Eine Schwingungsfunktion wird hierbei durch ihr Schwingungsniveau und ihrem elektronischen Zustand *inklusive* der M_s Komponente des Spins charakterisiert.

¹⁵Tatsächlich gibt es bei diesen vier Zuständen in C_{2v} Symmetrie nur zwischen dem elektronischen Grundzustand und dem ${}^{1}B_{2}$ Zustand ein nicht-verschwindendes Übergangsdipolmoment.



r₂ = 3.00 a.u.

ϑ = 150

Abbildung 4.17.: Das verwendete Spin-Bahn- $\langle {}^{1}B_{2}(2 \, {}^{1}A') \mid H_{x}^{SO} \mid 1 \, {}^{3}A_{2}(1 \, {}^{3}A'') \rangle$





Abbildung 4.18.: Das verwendete $\langle {}^{1}B_{2}(2 \, {}^{1}A') \mid H_{y}^{SO} \mid 1 \, {}^{3}A_{2}(1 \, {}^{3}A'') \rangle$

Spin-Bahn-Matrixelement



r₂ = 3.00 a.u.

ϑ = 150

Abbildung 4.19.: Das verwendete Spin-Bahn-Matrixelement $\langle {}^1B_2(2\,{}^1A') \mid H_y^{SO} \mid 2\,{}^3A_2(2\,{}^3A'') \rangle$



Abbildung 4.20.: Das verwendete $\langle X^1 \Sigma_g^+(1 \, {}^1A') \mid \mu_y \mid {}^1B_2(2 \, {}^1A') \rangle$

Übergangsdipolmoment

Spin-Bahn–Matrix aufgebaut ist. Im folgenden soll gezeigt werden, daß dann nur die Übergangsdipolmomente vom Grundzustand in die Schwingungsniveaus des ${}^{1}B_{2}$ Zustands notwendig sind:

Aus dem allgemeinen transformierten Matrixelement

$$V_{ij}^{SO} = \sum_{mn}^{el,vib} U_{mi}^* V_{mn} U_{nj}$$
(4.1)

wird, da nur Übergänge zwischen dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands und den angeregten Zuständen betrachtet werden sollen, d.h. wegen j = 1

$$V_{i1}^{SO} = \sum_{mn}^{el,vib} U_{mi}^* V_{mn} U_{n1}$$
(4.2)

Mit $U_{n1} = \delta_{n1}$, da der Grundzustand nach Voraussetzung keine Spin-Bahn-Kopplung aufweist, folgt:

$$V_{i1}^{SO} = \sum_{m}^{el,vib} U_{mi}^* V_{m1}$$
(4.3)

wobei $V_{m1} \neq 0$ nur für $n \in (X^1\Sigma_g^+, {}^1B_2)$ ist. In Matrixschreibweise lautet die Gleichung:

$$\mathbf{v}^{SO} = \mathbf{U}^{\dagger} \mathbf{v}^{tdm} \tag{4.4}$$

Wegen $U_{n1} = \delta_{n1}$ ist $v_1^{SO} = v_1$ (d.h. das Dipolmoment des Grundzustands wird nicht transformiert) und für $i \neq 1$ muß aus demselben Grund die Summation nur über die Schwingungsfunktionen des ${}^{1}B_2$ Zustands laufen.

Die technische Durchführung der in diesem Abschnitt beschriebenen Vorgehensweise wird im Anhang E genau beschrieben.

4.6.2. Ergebnisse

Variationell bestimmte Schwingungsfrequenzen nullter Ordnung

Tabelle 4.10 gibt die variationell berechneten Frequenzen der Fundamentalschwingungen ohne Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplung an und vergleicht sie mit den Ergebnissen der anharmonischen Kraftfeldanalyse aus Unterkapitel 4.4 bzw., soweit verfügbar, mit experimentellen Ergebnissen. Die theoretischen Werte weichen

4. CS_2

	ν_s	$ u_{as}$	$ u_b$	
${}^{1}\Sigma_{g}^{+}$	658.7	1547.9	397.1	
	660.2	1548.1	402.9	
	658.0	1535.4	396.1	[255]
	658.0	1535.4	396.1	[254]
			396.0	[257]
${}^{1}\!B_{2}$	761.6	833.0	225.2	
	763.2	835.6	227.8	
			258	[25]
$1 A_2$	689.9	848.4	308.3	
	692.0	848.5	315.8	
$2 \ ^{3}A_{2}$	592.9	1059.2	(190.6)	
	586.8	1064.7	350.8	

Tabelle 4.10.: Vergleich von berechneten mit experimentellen anharmonischen Frequenzen. Die ersten beiden Zeilen geben die störungstheoretisch bzw. variationell berechneten Frequenzen dieser Arbeit an, die folgenden Zeilen experimentelle Werte (soweit vorhanden).

nur wenig voneinander ab, was die Qualität der störungstheoretisch ermittelten Werte unterstreicht. Der $2^{3}A_{2}$ Zustand ist quasi-linear, hier bricht die störungstheoretische Näherung für die Biegeschwingung zusammen, die entsprechende Schwingungsfrequenz ist daher nur in Klammern angegeben. Wie in Unterkapitel 4.4 diskutiert, beruht die relativ große Abweichung beim ${}^{1}B_{2}$ Zustand zwischen den theoretischen Werten dieser Arbeit und dem experimentellen Wert von Brasen et al. [25] darauf, daß bei der Bestimmung dieses Wertes *ab initio* Ergebnisse von Zhang et. al [28] verwendet wurden.

Die Spin-Bahn korrigierten Schwingungsfrequenzen des ${}^{1}B_{2}$ Zustands können aus den Spin-Bahn korrigierten Anregungsenergien berechnet werden. Dabei ergibt sich eine Spin-Bahn korrigierte Anregungsenergie $T_{o} = 28900 \text{ cm}$, welches sich vom Spin-Bahn-freien Wert $T_{o} = 28873 \text{ cm}^{-1} \text{ um } 27 \text{ cm}^{-1}$ unterscheidet. Anhand der Zusammensetzung der Spin-Bahn korrigierten Schwingungswellenfunktionen können die Spin-Bahn korrigierten Fundamentalschwingungen ermittelt werden, die in Tabelle 4.11 zusammen mit den nicht-relativistischen Werten aufgeführt sind. Ein deutlicher relativistischer Einfluß ist erkennbar, der die Frequenzen von allen drei Fundamentalschwingungen deutlich erhöht.
${}^{1}B_{2}$

	ν_s	ν_{as}	$ u_b$
nicht-rel.	763.2	835.6	227.8
rel.	835.6	988.0	241.7
Tabelle 4	.11.: Va	riation	ell be-
rechnete	nicht-	-relativi	stische
und rel	ativistis	sche 1	Funda-

mentalschwingungen des

Berechnetes Absorptionsspektrum des CS_2 Moleküls im V System

Zustands

Abbildung 4.22 vergleicht das experimentelle Absorptionsspektrum mit den berechneten Spektren ohne bzw. bei Berücksichtigung von Spin-Bahn–Wechselwirkung. Die Daten für das experimentelle Absorptionsspektrum wurden dabei der Doktorarbeit von G. Brasen [32] entnommen. In dieser Arbeit sind die Anregungsenergien zusammen mit den zugehörigen (relativen) Intensitäten im Frequenzbereich zwischen $29669.9 \,\mathrm{cm}^{-1}$ und $32251.9 \,\mathrm{cm}^{-1}$ angegeben. Abbildung 4.21 zeigt die Dichte der Spin-Bahn korrigierten Schwingungsniveaus bis $31800 \,\mathrm{cm}^{-1}$. Bei noch höheren Anregungsenergien bricht die Kurve nach oben aus, was auf fehlende höhere Schwingungsniveaus des $1 \,\text{A}_2$ Zustands zurückzuführen ist, die aber aus technischen Gründen nicht berechnet werden konnten. Bei linearen Geometrien geht der ${}^{1}B_{2}$ Zustand in eine Komponente des ${}^{1}\Delta_{u}$ Zustands über, der $1 {}^{3}A_{2}$ Zustand in eine Komponente des ${}^{3}\Delta_{u}$ Zustands. Sie gehören damit zu denjenigen Zuständen, die eine Renner-Teller-Kopplung aufweisen. Die Auswirkung dieser Kopplung auf das Schwingungsspektrum dieser Zustände konnte nicht berücksichtigt werden, was eine weitere Einschränkung darstellt. Bei gewinkelten Zuständen beginnt sich dieser Effekt besonders stark etwas unterhalb der Barriere zur Linearität auszuwirken, die beim ¹B₂ Zustand gemäß Tabelle 4.6 $(T_o + \Delta E(TS))$ 31147 cm⁻¹ über dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands und damit ebenfalls im problematischen Bereich liegt. Beim $1\frac{3}{4}$ Zustand liegt diese Barriere $29427 \,\mathrm{cm}^{-1}$ über dem Grundzustand.

Ein deutlicher Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung auf das Spektrum kann festgestellt werden: Es kommt zu Aufspaltungen und energetischen Verschiebungen von Schwingungsniveaus und damit verbunden zu teilweise großen Änderungen der Intensitäten. Die Übereinstimmung des berechneten und Spin-Bahn korrigierten Schwingungsspektrums mit dem experimentellen ist angesichts der erwähnten Einschränkungen überraschend gut und besser als die Übereinstimmung mit dem nichtrelativistischen Absorptionsspektrum. Die berechneten Spin-Bahn freien bzw. Spin-Bahn korrigierten Schwingungsniveaus sind zusammen mit den relativen Intensitäten und im letzteren Fall mit einer prozentualen Aufschlüsselung der Beiträge hinsichtlich der beteiligten elektronischen Zustände ${}^{1}B_{2}$, $1\,{}^{3}A_{2}$ und $2\,{}^{3}A_{2}$ im Anhang F aufgelistet. Aus Platzgründen wurden dabei nur diejenigen Niveaus angegeben,



Abbildung 4.21.: Dichte der Spin-Bahn korrigierten Schwingungsnive
aus bis $31800\,{\rm cm^{-1}}$

deren relative Intensität mindestens 0.1 beträgt¹⁶ Da die Analyse der Schwingungswellenfunktionen im verwendeten Programm RVIB nicht zuverlässig ist, konnte eine Charakterisierung der Energieniveaus nicht durchgeführt werden.

Ursprünglich war auch die Berechnung des Emissionspektrums vorgesehen. Leider konnte die dafür notwendige hohe Zahl an Schwingungsniveaus des Grundzustands mit den zur Verfügung stehenden Programmen nicht berechnet werden.

¹⁶Die maximalen relativen Intensitäten betragen 228.01 bzw. 176.6. In Abbildung 4.22 wurden die relativen Intensitäten so skaliert, daß in allen drei Spektren die jeweils maximale relative Intensität gleich groß ist.



Abbildung 4.22.: Vergleich des experimentellen Absorptionsspektrums mit den berechneten Spektren ohne bzw. unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Wechselwirkung

4. CS_2

5. ICN

In diesem Kapitel wird nach einer kurzen Einführung in die Problemstellung und der Darstellung der bisherigen theoretischen Arbeiten zunächst detailliert beschrieben, wie diverse *vtz*- bzw. *vqz*-artige Basissätze für zwei der vorliegenden Pseudopotentiale optimiert wurden. Daraufhin wird dargelegt, wie die *ab initio* Rechnungen für das ICN-Molekül durchgeführt wurden. Daran anschließend werden berechnete spektroskopische Daten vorgestellt und soweit möglich mit dem Experiment verglichen; damit verbunden sind Konvergenzuntersuchungen hinsichtlich der Größe des Basissatzes bzw. des aktiven Raums. Es folgt eine ausführliche Diskussion der Auswirkungen der Spin-Bahn-Wechselwirkung. Anschließend wird auf die analytische Darstellung der Hyperflächen eingegangen.

5.1. Einführung

Die bisher einzigen, auf *ab initio* Niveau berechneten Potentialflächen für das ICN– System wurden bereits 1990 von Yabushita und Morokuma veröffentlicht [33]. Ein Ziel dieser Arbeit war es daher, bessere Hyperflächen für die Photodissoziationsdynamik des A Kontinuums bereitzustellen; besser insbesondere hinsichtlich der Größe des verwendeten Basissatzes und der Erfassung von Korrelationseffekten. Auf CASSCF Niveau wurden Spin-Bahn–Matrixelemente zwischen den berücksichtigten Zuständen berechnet, die dann in die Dynamikrechnungen mit eingingen. Die dynamischen Untersuchungen, die nicht Bestandteil dieser Arbeit sind, wurden ebenfalls am Institut für Theoretische Chemie in Stuttgart durchgeführt [258], wobei als Methode die zeitabhängige Propagation von Wellenpaketen [259–262] verwendet wurde. Zwei Reaktionskanäle sind bei der Dissoziation von ICN aus dem A-Kontinuum von Bedeutung:

$$ICN \to ICN^* \to I^*({}^2P_{1/2}) + CN(X^2\Sigma^+)$$
$$\to I \ ({}^2P_{3/2}) + CN(X^2\Sigma^+)$$

Die Dynamikuntersuchungen sollen Auskunft geben über:

- das Absorptionsspektrum des ICN Moleküls.
- das Resonanz-Raman Spektrum des ICN Moleküls.
- den partiellen Streuquerschnitt der Fragmente (Rotationszustände des CN-Moleküls und die elektronischen Zustände des Iodatoms).

Die *ab initio* Flächen von Yabushita und Morokuma wurden in einer Reihe von Dynamikuntersuchungen verwendet, wobei klassische Trajektorien [36], Wellenpaketpropagation [263] und zeitunabhängige *coupled-channel* Streurechnungen [264] zum Einsatz kamen. Einen kurzen Überblick über ältere Dynamikarbeiten bietet Referenz [36]. In frühen Dynamikarbeiten wurden insbesondere die empirischen Modellflächen von Goldfield und Mitarbeitern [265] verwendet; allerdings werden dort nur für zwei angeregte Zustände Flächen bereitgestellt.

5.2. Frühere Arbeiten

Wie bereits erwähnt, wurde bisher nur eine *ab initio* Arbeit zum ICN Molekül angefertigt [33], die hier kurz vorgestellt werden soll. Für Kohlenstoff und Stickstoff wurden die Huzinaga-Dunning DZP Basissätze [266] verwendet, für Iod das relativistische Potential von Hay und Wadt [34] mit zugehörigem triple-zeta Basissatz, ergänzt um eine d Polarisationsfunktion ($\zeta_d = 0.405$). Spin-Bahn-Effekte wurden durch einen effektiven Spin-Bahn-Operator berücksichtigt [35]. Es wurden state-averaged MCSCF Rechnungen mit denselben sechs Zuständen wie in dieser Arbeit durchgeführt (s.u.), die allerdings entsprechend ihrer Spinmultiplizität gewichtet wurden (Triplettzustände also mit Wichtungsfaktor 3). Für $r_{IC} < 4.50$ a.u. wurde ein zweiter ${}^{3}\Sigma^{+}$ (\mathcal{A}') Zustand berücksichtigt, wobei die beiden ${}^{3}\Sigma^{+}$ Zustände dann allerdings jeweils nur mit einem Faktor 1.5 (statt 3) gewichtet wurden. Der aktive Raum bei linearen Geometrien wurde als $(\sigma', \pi, \sigma, n, \sigma^*, \pi^*)^{12}$ angegeben. Im anschließenden Spin-Bahn-CI wurden alle Singulett- und Triplett-Konfigurationen verwendet, die dem Besetzungsmuster $(\sigma'\pi)^{5-6}(\sigma n\sigma^*)^{5-7}(\pi^*)^{0-1}$ genügen, sowie alle Einfachanregungen daraus. Dies entspricht in etwa 140000 CSFs in jeder irred. Darstellung der Doppelgruppe $\overline{\mathcal{C}}_s$. An der Gleichgewichtsgeometrie wurden zusätzlich MRCI(SD) Spin-Bahn-Rechnungen durchgeführt mit ca. 1.6 Millionen CSFs in jeder irred. Darstellung der Doppelgruppe \overline{C}_{2v} . Für diese Rechnungen wurde das Programm COLUMBUS [267] verwendet.

Als Fazit kann gesagt werden, daß die Effekte des Spin-Bahn-Operators durch das Spin-Bahn CI adäquat erfaßt wurden, die Elektronenkorrelation allerdings aufgrund der Korrelationsmethode (MRCI(S)) sowie des kleinen Basissatzes nur unzureichend. Zudem scheint der Wechsel der Anzahl der im *state-averaged* MCSCF berücksichtigten Zustände aufgrund der damit verbundenen Unstetigkeiten in den Hyperflächen etwas problematisch zu sein. Die Gewichtung der einzelnen Zustände in der MCSCF Rechnung entsprechend ihrer Spin-Multiplizität wurde wohl durch die sich anschließende Spin-Bahn-CI-Rechnung motiviert.

5.3. Basissatzoptimierung für das lodatom

5.3.1. Bestehende Basissätze und Motivation

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die Iod-Pseudopotentiale ECP2 und ECP3 (vgl. Unterkapitel 1.1) eigene Basissätze optimiert, da die vorhandenen Basissätze für genaue korrelierte Rechnungen nicht geeignet waren. Für das Pseudopotential ECP2 wurde nur ein *vtz*-artiger Basissatz bereitgestellt, der mit den folgenden Einschränkungen optimiert wurde:

- Für die s und p Funktionen wurden dieselben Exponenten verwendet.
- Das Exponentenverhältnis der s und p Funktionen beträgt exakt 2.00.
- Die Polarisationsfunktionen wurden nur auf eine Stelle genau optimiert.

Für das Iod–Pseudopotential ECP3 standen nur s und p
 Funktionen zur Verfügung, die auf SCF Niveau¹ optimiert wurden. Alle hier besprochenen Basissätze und Pseudopotentiale sind in Anhang C aufgelistet.

5.3.2. Vorgehensweise

Eigene vtz- bzw. vqz-artige Basissätze wurden angelehnt an die Vorgehensweise von Dunning und Peterson [56] optimiert. Diffuse Basisfunktionen (avtz bzw. avqz) wurden durch ein einfaches Extrapolationsschema ermittelt, welches sich an den korrelationskonsistenten Allelektronen-Basissätzen der leichteren Homologen (insbesondere des Broms) orientierte.

Zunächst wurden auf SCF Niveau¹ sieben s und sieben p(vtz) bzw. acht s und acht p Funktionen (vqz) mit einem *even-tempered* Ansatz optimiert:

$$\zeta_k = \alpha \beta^k \qquad k = 0 \quad \text{bis} \quad n - 1 \tag{5.1}$$

 ζ_k stellt dabei die Exponenten und *n* die Anzahl der primitiven Basisfunktionen dar, wobei *n* durch einen Vergleich mit den entsprechenden korrelationskonsistenten Basissätzen von Dunning für das Bromatom festgelegt wurde. Dazu wurde die Zahl der Brom-Basisfunktionen bestimmt, die für den *vtz*-artigen Basissatz einen Exponenten kleiner als 10, für den *vqz*-artigen Basissatz kleiner als 16 besitzen. Diese Grenzwerte wurden durch Vergleich mit dem bestehenden Basissatz für das Pseudopotential ECP2 ermittelt. Die daraus resultierende Anzahl an *s* und *p* Basisfunktionen (6 für *vtz* bzw. 7 für *vqz*) wurde schließlich noch um jeweils eine *s* und *p* Funktion erhöht, um den im Vergleich zum Bromatom diffuseren Valenzbereich des Iodatoms adäquat beschreiben zu können. Alle vier Parameter α_s , β_s , α_p und β_p wurden vollständig optimiert. Die Kontraktionskoeffizienten ergeben sich aus den

 $^{^1}state\text{-}averaged$ CASSCF Niveau, um die dreifache räumliche Entartung des $^2\!P$ Grundzustands richtig zu beschreiben

AO–Koeffizienten der besetzten Orbitale (auf CASSCF Niveau). Für die nachfolgende Optimierung auf korreliertem Niveau wurde jeweils die diffuseste s bzw. pFunktion dekontrahiert.

Die Korrelationsbasisfunktionen² wurden analog zu der Vorgehensweise von Dunning auf RCCSD(T) Niveau³ jeweils als primitive Basisfunktionen optimiert. Für die vtz Basis wurden jeweils eine s, eine p, zwei d und eine f Funktion optimiert, für die vqz Basis zwei s, zwei p, drei d, zwei f und eine g Funktion. Damit ergibt sich für vtz ein (9s9p2d1f)/[3s3p2d1f], für vqz ein (11s11p3d2f1g)/[4s4p3d2f1g] Basissatz.

Die Optimierung erfolgte mit Hilfe eines Gitters (verallgemeinerte Intervallschachtelung), das sukzessive verfeinert wurde. Diese Art der Optimierung ist zwar aufwendiger als der Gebrauch der in MOLPRO implementierten eindimensionalen Optimierungsroutine MIN1D, dafür wird die Gefahr, in ein lokales Minimum zu geraten⁴, deutlich verringert und es ergeben sich auch bei sehr flachen Minima keine Konvergenzprobleme⁵.

Für das Pseudopotential ECP2 wurde ein vqz-artiger Basissatz sowie ein zugehöriger Satz an diffusen Funktionen optimiert. Für das Pseudopotential ECP3 wurden von Metz bereits auf SCF Niveau optimierte s und p Funktionen bereitgestellt, die in dieser Arbeit um eine s, eine p, zwei d und eine f Funktion, jeweils auf RCCSD(T) Niveau optimiert, ergänzt wurden. Dieser vtz-artige Basissatz wurde noch um einen Satz diffuser Funktionen ergänzt. Außerdem wurde für ECP3 auch ein kompletter vqz-artiger Basissatz mit einem zugehörigen Satz an diffusen Funktionen optimiert. Die technischen Einzelheiten der Basissatzoptimierung sind im Anhang D beschrieben.

5.3.3. Spin-Bahn-Aufspaltung des lodatoms

Mit dem state-interacting Ansatz wurde auf CASSCF bzw. MRCI(SD) Niveau die Spin-Bahn-Aufspaltung des Iodatoms berechnet, wozu die Pseudopotentiale ECP2 und ECP3 jeweils mit CPP und mit verschiedenen Basissätzen verwendet wurden. Die Rechnungen wurden mit MOLPRO in \mathcal{D}_{2h} Symmetrie durchgeführt, wobei die drei räumlichen Komponenten des ²P Grundzustands des Iodatoms (mit jeweils einer Konfiguration pro Zustand) berücksichtigt wurden. Die Ergebnisse der Rechnungen zeigt Tabelle 5.1. Bei den mit Dolg bzw. mit Metz bezeichneten Basissätzen handelt es sich jeweils um vtz artige Basissätze; die restlichen Basissätze wurden im Rahmen dieser Arbeit optimiert (siehe Anhang C). Der vtz Basissatz für die Rechnung mit dem Pseudopotential ECP2 wurde für das Pseudopotential ECP3 optimiert.

²Hier wird nicht weiter zwischen Polarisations- und Korrelationsfunktionen unterschieden.

 $^{^3\}mathrm{Diese}$ Korrelationsmethode hat sich bei der Optimierung von Basissätzen für energiekonsistente Pseudopotentiale bewährt.

 $^{^4{\}rm Z.B.}$ können die Exponenten der
 sBasisfunktionen bei der Optimierung auf SCF Nive
au leicht zu klein (weich) werden.

 $^{{}^{5}}$ Z.B. bei der Optimierung der härtesten d-Funktion des vqz Basissatzes.

	Dolg/ Metz	vtz	$\begin{array}{c} sp(avtz) \\ df(vtz) \end{array}$	vqz	$\begin{array}{c} sp(avqz) \\ df(vqz) \end{array}$	vqz unkontr.
ECP2	7720.82	7824.65	7824.47	7840.53	7840.17	7840.72
	7332.35	7440.62	7442.72	7450.71	7450.47	7466.40
ECP3	7208.90	7280.31	7280.09	7282.28	7281.98	7282.44
	6798.67	6909.88	6911.88	6905.31	6905.10	6919.57
Exp.			760)3.15		

Tabelle 5.1.: Berechnete Spin-Bahn-Aufspaltung des ${}^{2}P$ Grundzustands des Iodatoms mit verschiedenen Basissätzen und Pseudopotentialen. Die jeweils erste Zeile gibt das Ergebnis auf CASSCF, die zweite Zeile auf MRCI(SD) Niveau an. Alle Angaben in cm⁻¹.

Das Pseudopotential ECP2 gibt den experimentellen Wert der Aufspaltung (7603.15 cm⁻¹) deutlich besser wieder als ECP3; Ursache dafür ist die deutlich stärkere Gewichtung der Konfiguration des Grundzustands bei der Justierung von ECP2, wie im Abschnitt 1.1.7 bereits ausführlich diskutiert wurde. Die eigentlichen Rechnungen am ICN Molekül wurden alle konsistent mit dem sp(avqz)df(vqz) Basissatz und dem Pseudopotential ECP2 durchgeführt. Mit diesem Basissatz ergibt sich eine Spin-Bahn–Aufspaltung des Iodatoms, die nur 3% über dem experimentellen Wert liegt.

Elektronenkorrelation verringert die Spin-Bahn-Aufspaltung bei beiden Pseudopotentialen um ca. $380 \,\mathrm{cm}^{-1}$. Diffuse s und p Funktionen haben erwartungsgemäß keinen Einfluß, auch die Vergrößerung des Basissatzes von vtz auf vqz verändert die Aufspaltung kaum. Eine Dekontraktion des vqz Basissatzes vergrößert die Spin-Bahn-Aufspaltung auf korreliertem Niveau lediglich um $15 \,\mathrm{cm}^{-1}$. Die mitgelieferten Basissätze (Dolg, Metz) ergeben jeweils eine um ca. $120 \,\mathrm{cm}^{-1}$ kleinere Spin-Bahn-Aufspaltung. Im Vergleich zum vtz Basissatz sind deren Basisfunktionen diffuser. Allerdings verändern weder die Hinzunahme einer harten p Funktion zum Basissatz von Metz noch das Hinzufügen einer weichen p Funktion zum vtz Basissatz die Spin-Bahn-Aufspaltung signifikant. Werden in der vtz Basis für ECP3 die pBasisfunktionen durch eine even tempered Reihe zwischen 0.0643 und 10.00 mit einem Quotienten $\alpha = 1.40$ ersetzt, so ergibt sich auf CASSCF Niveau für die Spin-Bahn-Aufspaltung $7207.38 \,\mathrm{cm}^{-1}$. Dieser Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit der Spin-Bahn-Aufspaltung, die bei Verwendung des Basissatzes von Metz erhalten wird, und weist darauf hin, daß der Unterschied von $120 \,\mathrm{cm}^{-1}$ auf die Wahl der *p* Funktionen im intermediären Bereich zurückzuführen ist.

5.4. Spezifizierung der ab initio Rechnungen

5.4.1. Betrachtete Zustände

In dieser Arbeit wurden diejenigen Zustände berücksichtigt, die im Dissoziationslimit mit $CN(^{2}\Sigma) + I(^{2}P_{3/2})$ bzw. $CN(^{2}\Sigma) + I(^{2}P_{1/2})$ korrelieren. Gemäß der Wigner-Wittmer-Regeln [268, 269] handelt es sich dabei um die folgenden Zustände:

$\mathcal{C}_{\infty v}$	$^{1}\Sigma^{+}$	$^{3}\Sigma^{+}$	$^{1}\Pi$	Π^{ϵ}
\mathcal{C}_s	A'	$^{3}A'$	A' + A''	$^{3}A' + ^{3}A''$

Der ¹II Zustand kann als lp(I) $\rightarrow \sigma^*(IC)$ Einfachanregung charakterisiert werden, ebenso der ³II Zustand, der aber eine $\pi(CN) \rightarrow \sigma^*(IC)$ Beimischung besitzt. Beim ³ Σ^+ Zustand handelt es sich eigentlich um eine (energetisch hochliegende) $\sigma(IC)$ $\rightarrow \sigma^*(IC)$ Einfachanregung, die in der Nähe des Gleichgewichtszustands allerdings etwas über einem weiteren ³ Σ^+ Zustand liegt, der als $\pi \rightarrow \pi^* + lp(I) \rightarrow \pi^*$ Anregung charakterisiert werden kann⁶.

Als nächsthöhere Dissoziationskanäle treten $CN(^{2}\Pi) + I(^{2}P_{3/2})$ bzw. $CN(^{2}\Pi) + I(^{2}P_{1/2})$ auf⁷, welche mit den folgenden angeregten Zuständen des ICN Moleküls korrelieren:

Für die Zustände, die mit den oben aufgeführten Dissoziationskanälen korrelieren, wurde auf CASSCF Niveau ein eindimensionaler Schnitt in $\mathcal{C}_{\infty v}$ Symmetrie $(r_{CN} = 2.1901 \text{ a.u.})$ berechnet. Die Abbildungen 5.1 bzw. 5.2 zeigen das Ergebnis, wobei in der zweiten Abbildung der Effekt der Spin-Bahn-Wechselwirkung mit berücksichtigt wurde. Diese Rechnungen, die einen ersten Einblick in die energetischen Verhältnisse der tiefliegenden Zustände und etwaiger vermiedener Kreuzungen im interessanten Bereich geben, wurden in \mathcal{C}_{2v} Symmetrie durchgeführt, wobei insgesamt 12 nicht-relativistische Zustände und 36 relativistische Zustände (bzw. Komponenten) auftraten. Abbildung 5.1 zeigt, daß die im folgenden betrachteten Zustände, die mit dem ersten Dissoziationskanal korrelieren, von den übrigen Zuständen energetisch gut abgetrennt sind, eine Ausnahme bildet der ${}^{3}\Sigma^{+}$ Zustand im Bereich der Gleichgewichtsstruktur des elektronischen Grundzustands. Diese liegt allerdings im Vergleich zu den beiden angeregten Π Zuständen energetisch sehr hoch, so daß eine geeignete Extrapolation dieses Zustands in diesem Bereich für die Verwendung in den Dynamikrechnungen ausreichend ist. Die Zustände, die zum zweiten Dissoziationskanal gehören, weisen für kleine r_{IC} Abstände einige weitere vermiedene

⁶Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Perlskript ORBSORT (siehe Anhang B) erleichtert die nicht-graphische Interpretation der Orbitale erheblich.

⁷Der ² Π Zustand des CN Moleküls spaltet weiter in ² $\Pi_{3/2}$ und ² $\Pi_{1/2}$ auf; diese Aufspaltung wurde aber im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt.

Kreuzungen mit noch höher liegenden Zuständen auf, die in diesen Rechnungen nicht berücksichtigt wurden, d.h. eine energetische Separation dieser Zustände von noch höher liegenden ist nicht mehr möglich.

Die experimentell bestimmte Spin-Bahn-Aufspaltung des $5s^25p^5$ Grundzustands des Iodatoms beträgt 7603.15 cm⁻¹ (0.943 eV), wobei die ${}^{2}P_{3/2}$ Komponente energetisch tiefer liegt. Der nächsthöhere ${}^{4}P_{5/2}$ Zustand $(5s^{2}5p^{4}({}^{3}P)6s)$ des Iodatoms liegt um $54633.46 \,\mathrm{cm}^{-1}$ (6.774 eV) über dem Grundzustand [270]. Die beiden tiefstliegenden elektronischen Zustände des CN Moleküls sind der Grundzustand $X^2\Sigma^+$ und ² Π mit einer experimentellen Anregungsenergie von 9245.28 cm⁻¹ (1.146 eV) [271]. Der Reaktionskanal zu $CN(^{2}\Pi) + I(^{2}P_{3/2})$ liegt damit experimentell 0.203 eV über dem Reaktionskanal $CN(^{2}\Sigma^{+}) + I(^{2}P_{1/2})$. Auf CASSCF Niveau ergibt sich dagegen aufgrund der fehlenden Elektronenkorrelation ein deutlich größerer energetischer Abstand von $0.588 \, \text{eV}$ (0.0216 a.u.). Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Spin-Bahn korrigierten Zustände, die mit den nicht-relativistischen Zuständen des ersten Dissoziationskanals aus Abb. 5.1 korrelieren, von den höherliegenden relativistischen Zuständen energetisch deutlich schlechter getrennt sind als dies bei den nicht-relativistischen Zuständen der Fall ist. Gegen eine direkte Verwendung der Energieflächen der relativistischen Zustände spricht außerdem die Tatsache, daß zwei dieser Flächen bei gewinkelten Geometrien eine vermiedene Kreuzung bei $r_{IC} \approx 5.0 \,\mathrm{a.u.}$ aufweisen, die bei linearen Geometrien in eine erlaubte Kreuzung eines ${}^{1}\Pi_{1}$ und eines ${}^{3}\Pi_{o+}$ Zustands übergeht (vgl. Abb. 5.4).

Weitere eindimensionale Schnitte, bei denen die Energien auf MRCI+Q Niveau berechnet wurden, werden weiter unten diskutiert. Es handelt sich dabei um die Abbildungen 5.3 - 5.6.

5.4.2. Pseudopotentiale und Basissätze

Bei den Rechnungen am ICN Molekül kamen das Pseudopotential ECP3 von Metz [55] sowie insbesondere das Pseudopotential ECP2 von Dolg [54] zum Einsatz. Für die Berechnung der Hyperflächen wurde ausschließlich ECP2 verwendet, da sich damit eine deutlich bessere Spin-Bahn-Aufspaltung des Iodatoms ergibt. Bei den Basissatzuntersuchungen wurden vtz- und vqz-artige Basissätze verwendet; die eigentlichen Rechnungen wurden mit einem sp(avqz), df(vqz)-artigen Basissatz für alle drei Atome durchgeführt, wobei für Kohlenstoff und Stickstoff die korrelationskonsistenten Basissätze von Dunning [30] verwendet wurden und die Basissätze für das Iodatom im Rahmen dieser Arbeit optimiert wurden (siehe Anhang C).

5.4.3. Geometrien und Orientierung im kartesischen Koordinatensystem

Das Molekül wurde entsprechend den Mulliken Regeln [217] in der xy Ebene orientiert, mit dem Kohlenstoffatom im Ursprung und dem Iodatom auf der positiven

5. ICN



Abbildung 5.1.: Die tiefsten 12 Zustände des linearen ICN Moleküls in $\mathcal{C}_{\infty v}$ Symmetrie ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung. Die Rechnungen wurden auf CASSCF Niveau durchgeführt.



Abbildung 5.2.: Die tiefsten 36 Zustände des linearen ICN Moleküls in C_{2v} Symmetrie, die sich aus den tiefsten 12 nicht-relativistischen Zuständen ergeben, wenn Spin-Bahn–Wechselwirkung berücksichtigt wird. Die Rechnungen wurden auf CASSCF Niveau durchgeführt.

5. ICN

y-Achse, das Stickstoffatom liegt je nach Winkel im ersten ($\vartheta \leq 90^{\circ}$) oder vierten ($90^{\circ} < \vartheta \leq 180^{\circ}$) Quadranten. Für den C – N Abstand wurde immer der experimentelle Gleichgewichtsabstand im ICN Molekül, $r_{CN} = 2.1901$ a.u. verwendet [36]. Dieser ist nur geringfügig kleiner als der experimentelle Gleichgewichtsabstand des CN Moleküls im X² Σ^+ Grundzustand mit $r_{CN} = 2.2144$ a.u.; im angeregten ² Π Zustand des CN Moleküls ist der experimentelle Abstand dagegen deutlich größer und beträgt $r_{CN} = 2.3306$ a.u. [271]. MRCI(SD) Rechnungen wurden an den folgenden Geometrien durchgeführt:

 $r_{IC} = [3.40, 3.50, 3.60, 3.70, 3.75, 3.85, 4.00, 4.25, 4.50, 5.00, 6.00, 7.00, 8.00, 9.00, 10.00]$ $\vartheta = [80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180]$

Rechnungen auf CASSCF Niveau zur Bestimmung der Spin-Bahn-Matrixelemente wurden zusätzlich noch an den folgenden Abständen durchgeführt:

 $r_{IC} = [4.75, 5.25, 5.50, 5.75, 6.25, 6.50, 6.75, 7.50]$

Außerdem wurden noch bei $\vartheta = 0^{\circ}$ für $r_{IC} = [6.00, 7.00, 8.00, 9.00, 10.00]$ Energien, Dipol- und Übergangsdipolmomente sowie Spin-Bahn-Matrixelemente berechnet, um die Rotation des CN Moleküls bei großen r_{IC} Abständen vollständig erfassen zu können. Zwischen 0° und 80° wurde dabei mit Legendrepolynomen vierten Grades interpoliert (s.u.). Es sei explizit darauf hingewiesen, daß die Rechnungen in internen und nicht in Jacobi-Koordinaten durchgeführt wurden. Auch den analytischen Flächenanpassungen durch Spline-Interpolation lagen interne Koordinaten zugrunde. Dies bedeutet, daß sich das Iodatom bei $\vartheta = 0^{\circ}$ deutlich näher am Stickstoffatom befindet als bei gleichem r_{IC} Abstand und $\vartheta = 180^{\circ}$ am Kohlenstoffatom. Entsprechend ist auch noch bei relativ großen r_{IC} Werten eine merkliche Winkelabhängigkeit der Hyperflächen zu beobachten.

5.4.4. CASSCF und MRCI(SD) Rechnungen

Auf CASSCF Niveau wurden in C_s Symmetrie vier verschiedene aktive Räume untersucht. Dies waren neben dem *full valence* CASSCF Raum (11,3/2,0) die Räume (10,3/2,0), (10,3/3,0) und (10,3/4,0), wobei die ersten beiden Zahlen die Anzahl der besetzten Orbitale in a' bzw. in a'' Symmetrie angeben und die letzten beiden Zahlen die Anzahl der doppelt besetzten (*closed*) Orbitale in diesen Symmetrien. Im folgenden werden diese aktiven Räume als CAS(14,2), CAS(13,2), CAS(13,3) bzw. CAS(13,4) bezeichnet. An der Gleichgewichtsstruktur des Grundzustands des ICN-Moleküls stellen die Orbitale 1 a' und 2 a' die 1s Orbitale des Stickstoff- bzw. des Kohlenstoffatoms dar, 3 a' eine σ_{CN} Bindung, 4 a' ein *lone-pair* am Iodatom, 5 a' ein *lone-pair* am Stickstoffatom, 6 a' eine σ_{IC} Bindung, 7 a' ein $\pi_x(ICN)$ Orbital und 11 a' ein σ_{CN}^* Orbital. Die Orbitale 1 a'' - 3 a'' stellen ein $\pi_z(ICN)$ Orbital⁸, ein *lone-pair* am Iodatom und ein $\pi_z^*(CN)$ Orbital dar. Der *full valence* CASSCF

⁸Das lineare Molekül liegt auf der y-Achse.

Raum CAS(14/2) umfaßt in \mathcal{C}_{2v} Symmetrie die Orbitale $3a_1 - 8a_1$, $1b_1 - 3b_1$ sowie $1b_2 - 3b_2$. In den restlichen aktiven Räumen wird die Zahl der aktiven Orbitale mit A_1 Symmetrie immer weiter eingeschränkt: Während in CAS(13/2) nur das Orbital $8a_1$ entfällt, werden in den aktiven Räumen CAS(13/3) bzw. CAS(13/4) zusätzlich die Orbitale $3a_1$ bzw. $3a_1$ und $4a_1$ dem inaktiven Raum zugeordnet. In den eigentlichen Rechnungen wurde schließlich der CAS(13/4) Raum verwendet; für die Referenz-Wellenfunktion der MRCI(SD) Rechnung wurde zusätzlich noch gefordert, daß die Orbitale 10a' und 3a" zusammen maximal zweifach (statt vierfach) besetzt werden können; es handelt sich also um eine RASSCF Referenz-Wellenfunktion, deren aktiver Raum als CAS(13,4, res) bezeichnet wird. Diese Einschränkung war aus Gründen der Rechenzeit notwendig. Um keine Unstetigkeiten (Sprünge) in den Potentialflächen zu erhalten (vgl. Unterkapitel 1.4), wurden auch bei linearen Geometrien die Rechnungen in \mathcal{C}_s Symmetrie durchgeführt. Für lineare Geometrien wurden auch einige Rechnungen in \mathcal{C}_{2v} Symmetrie (mit Spezifikation des L_z Erwartungswertes) mit der z-Achse als Molekülachse⁹ durchgeführt, wobei als aktiver Raum hier (7,3,3,0/4,0,0,0) verwendet wurde (die Reihenfolge der Orbitalsymmetrien lautet hier a_1, b_1, b_2, a_2).

Hinsichtlich der natürlichen Besetzungszahlen ist dieser aktive Raum bei linearen Geometrien auch dann ausreichend, wenn alle 18 der weiter oben diskutierten Zustände berücksichtigt werden (Abb. 5.1).

Alle Orbitale wurden auf CASSCF Niveau *state averaged* optimiert, wobei alle 6 Zustände unabhängig von ihrer Spinmultiplizität gleich gewichtet wurden. Bei allen Rechnungen auf MRCI(SD) Niveau wurden Einfach- und Doppelanregungen aus dem gesamten Valenzraum zugelassen.

Die Energien, die für die analytische Flächenanpassung verwendet wurden, wurden auf MRCI(SD)+Q Niveau (renormalisierte Davidson Korrektur) bestimmt, Dipolund Übergangsdipolmomente auf MRCI(SD) Niveau, Spin-Bahn-Matrixelemente auf CASSCF Niveau. Tabelle 5.2 gibt die Zahl der Konfigurationen an, die in C_s Symmetrie für die betrachteten sechs Zustände auftraten. Die Konfigurationen der MRCI(SD) Rechnung sind gemäß ihres Anregungstyps weiter aufgeschlüsselt in interne Anregungen, externe Einfachanregungen und externe Doppelanregungen. Außerdem ist die Gesamtzahl der Konfigurationen im hier verwendeten intern kontrahierten MRCI(SD) angegeben¹⁰ sowie die Anzahl der Konfigurationen, die in einem entsprechenden unkontrahierten MRCI(SD) auftreten würden. MR-CI(Referenz) gibt die Zahl der Konfigurationen in der Referenz-Wellenfunktion an.

 $^{^{9}}$ Für lineare Moleküle kann in MOLPRO im MCSCF–Programmteil die Projektion des Drehimpulses auf die Molekülachse mit Hilfe der LQUANT Karte spezifiziert werden; dies setzt aber voraus, daß es sich bei der Molekülachse um die z-Achse handelt.

¹⁰Nur die zweifach externen Konfigurationen wurden kontrahiert.

	1 + 2 A'	$1 + 2 \ {}^{3}\!A'$	1 A''	$1 \ {}^{3}\!A''$
$\overline{\text{CASSCF}(13,4)}$	1292	1692	1228	1710
MRCI(Referenz: CAS(13,4,res)	542	688	508	698
MRCI(intern)	4352	6129	4198	6234
MRCI(einfach extern)	1452768	2489568	1448928	2502064
MRCI(doppelt extern)	1140504	1140504	570252	570252
MRCI(insges.,kontrahiert)	2597624	3636201	2023378	3078550
MRCI(insges.,unkontrahiert)	137155980	252800661	137851482	258296318

Tabelle 5.2.: Zahl der Konfigurationen der betrachteten sechs Zustände des ICN Moleküls in \mathcal{C}_s Symmetrie.

Zustand	CASSCF	MRCI
1¼′	-103.7440383	-104.1036548
2A'	-103.6310702	-103.9966095
$1^{3}A'$	-103.6507359	-104.0162920
$2^{3}A'$	-103.5971128	-103.9546971
${}^{1}\!A''$	-103.6309397	-103.9958484
3A''	-103.6502343	-104.0156315

Tabelle 5.3.: Referenzenergien in a.u. für die Geometrie $r_{IC} = 4.50$ a.u., $r_{CN} = 2.1901$ a.u., $\vartheta = 160^{\circ}$.

5.4.5. Referenzenergien

Als Referenz werden in Tabelle 5.3 die Energien der sechs Zustände für die Geometrie $r_{IC} = 4.50 \text{ a.u.}, \vartheta = 160^{\circ}$ so angegeben, wie sie sich direkt aus der Rechnung ergeben. Diese Geometrie wurde als Referenzgeometrie zur Lösung des Phasenproblems ausgewählt.

5.4.6. Spin-Bahn-Aufspaltung

Wie bereits erwähnt, wurde das Molekül so in der xy Ebene orientiert, daß es bei linearer Geometrie auf der y-Achse liegt (mit dem Iodatom auf der positiven Seite). Tabelle 5.4 zeigt die Struktur der Spin-Bahn-Matrix in dieser Orientierung in der Basis der sechs betrachteten Zustände, wobei die verwendete Phasenkonvention (Vorzeichen der einzelnen Spin-Bahn-Matrixelemente) mit angegeben wurde. Der Spin-Bahn-Operator ist zwar ein skalarer Operator, doch können die einzelnen kartesischen Beiträge voneinander unterschieden werden, da der z-Beitrag A'-A' sowie A''- A'' Zustände koppelt, während die x-und y-Beiträge A'- A'' koppeln und außerdem der y-Beitrag reell, die x- und z-Beiträge dagegen imaginär sind, sofern (nur) reelle Wellenfunktionen als Basis verwendet werden. Zwischen zwei Singulett-Zuständen findet keine Spin-Bahn-Kopplung statt. Für den z-Beitrag gilt als Auswahlregel $\Delta M_S = 0$, für die x- und y-Beiträge $\Delta M_S = \pm 1$. Elemente, die hell (gelb) hinterlegt sind, verschwinden für lineare Geometrien. Einige Matrixblöcke sind grau (farbig) hinterlegt. Innerhalb desselben Grau- bzw. Farbtons muß nur ein einziger Matrixblock explizit berechnet werden, die Werte der übrigen Blöcke ergeben sich aus den Wigner-Eckart–Regeln. Bei linearer Geometrie treten bedingt durch die räumlich entarteten II Zustände noch weitere Symmetrie-Abhängigkeiten auf, die hier nicht mit erfaßt wurden. Insgesamt treten in C_s Symmetrie 39 nicht-verschwindende Matrixelemente auf, von denen allerdings nur 18 voneinander unabhängig sind. Das Matrixelement $M_{5,6}$ verschwindet aufgrund einer besonderen Auswahlregel, das Matrixelement $M_{9,11}$ weist Werte unter $10 \,\mathrm{cm}^{-1}$ auf und kann vernachlässigt werden.

5.5. Voruntersuchungen und spektroskopische Eigenschaften

5.5.1. Vergleich der aktiven Räume auf CASSCF Niveau

Alle Rechnungen in diesem Abschnitt wurden mit dem Pseudopotential ECP3 mit einem vqz Basissatz mit 6 Zuständen state-averaged auf CASSCF Niveau durchgeführt. Die daraus gewonnenen Ergebnisse lassen sich aber ohne weiteres auf des Pseudopotential ECP2 übertragen.

Um einen geeigneten aktiven Raum auszuwählen, wurden Rechnungen mit verschiedenen aktiven Räumen durchgeführt. Neben dem *full valence* CASSCF Raum CAS(14/2) wurden auch die Räume CAS(13/2), CAS(13/3) und CAS(13/4) untersucht.

Die Rechnungen wurden für $r_{CN} = 2.20$ a.u. bei $r_{IC} = 3.75, 4.00, 4.25, 4.50, 5.00, 6.00, 10.00, 30.00$ a.u. und $\vartheta = 100, 130, 160, 178$ durchgeführt.

In den Rechnungen empfehlen sich eindimensionale Schnitte entlang r_{IC} , wobei es vorteilhaft ist, von kleineren zu größeren r_{IC} Abständen zu gehen (d.h. die konvergierten Startorbitale bei kleinerem r_{IC} Abstand dienen als Startorbitale für den nächstgrößeren Abstand), da die Rechnungen bei großen Abständen sonst die Tendenz zeigen, in höherliegende Zustände zu konvergieren.

Die Rechnungen wurden nach den folgenden Kriterien ausgewertet:

- Besetzungszahlen der natürlichen Orbitale
- Führende CI Koeffizienten der CASSCF Wellenfunktionen
- Konvergenz der Energien relativ zum Grundzustand
- Parallelität der Flächen

			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
			${}^{1}A'(1)$	${}^{1}A'(2)$	${}^{3}A'(1)$	${}^{3}A'(2)$	${}^{3}A'(1)$	${}^{3}A'(2)$	${}^{3}A'(1)$	${}^{3}A'(2)$	${}^{1}A''(1)$	${}^{3}A''(1)$	${}^{3}A''(1)$	${}^{3}A''(1)$
			$^{1}\Sigma^{+}$	$^{1}\Pi_{\alpha}$	$^{3}\Pi_{\alpha}$	$^{3}\Sigma^{+}$	$^{3}\Pi_{\alpha}$	$^{3}\Sigma^{+}$	$^{3}\Pi_{\alpha}$	$^{3}\Sigma^{+}$	$^{1}\Pi_{\beta}$	$^{3}\Pi_{\beta}$	$^{3}\Pi_{\beta}$	$^{3}\Pi_{\beta}$
			0, 0>	0, 0>	1, 1>	1, 1>	1, 0>	1, 0>	1, -1>	1, -1>	0, 0>	1,1>	1, 0>	1, -1>
01	$^{1}A'(1)$ $^{1}\Sigma^{+}$ $ 0,$	0, 0 >					+z	-z				+x +y		-x +y
02	$^{1}A'(2)$ $^{1}\Pi_{\alpha}$ $ 0,$, 0 >					-z	-Z				+x -y		-x -y
03	$^{3}A'(1)$ $^{3}\Pi_{\alpha}$ 1,	, 1 >				-Z					-x -y		<mark>-x</mark> -y	
04	${}^{3}A'(2)$ ${}^{3}\Sigma^{+}$ 1,	, 1 >									-x <mark>+</mark> y		-x <mark>+y</mark>	
05	$^{3}A'(1)$ $^{3}\Pi_{\alpha}$ 1,	,0>						0				-x +y		<mark>-x</mark> -y
06	${}^{3}A'(2)$ ${}^{3}\Sigma^{+}$ 1,	,0>										-x -y		-x <mark>+</mark> y
07	${}^{3}A'(1)$ ${}^{3}\Pi_{\alpha}$ 1,	, -1 >								+z	+x -y		-x +y	
08	${}^{3}A'(2)$ ${}^{3}\Sigma^{+}$ 1,	, -1 >									+x <mark>+</mark> y		-x -y	
09	$^{1}A''(1)$ $^{1}\Pi_{\beta}$ $ 0,$,0>											z (0)	
10	$^{3}A''(1)$ $^{3}\Pi_{\beta}$ 1,	, 1 >												
11	$^{3}A''(1)$ $^{3}\Pi_{\beta}$ 1,	, 0 >												
12	$^{3}A''(1)$ $^{3}\Pi_{\beta}$ $ 1,$, -1 >												

Tabelle 5.4.: Struktur der Spin-Bahn-Matrix des ICN Moleküls bei Orientierung in der xy Ebene. Bei linearen Geometrien wird die y-Achse zur Molekülachse. Hell (gelb) hinterlegte Matrixelemente verschwinden bei linearen Geometrien. Blöcke, die mit demselben Grau- bzw. Farbton hinterlegt sind, stehen zueinander in Symmetriebeziehung. Symmetriebeziehungen, die nur bei linearer Geometrie auftreten, sind nicht gekennzeichnet.

5.5.	Vorunte	rsuchungen	und a	spektrosl	kopische	Eigenschaf	ten
		0		1	-	0	

Orbitar	Desetzungszam
3 a'	> 1.99
4 a'	1.99
5 a'	1.96 - 1.98
6 a'	1.92 - 1.97
7 a'	1.67 - 1.89
8 a'	1.62 - 1.67
9 a'	1.02 - 0.69
10 a'	0.07 - 0.15
11 a'	0.018
1 a″	1.94 - 1.90
2 a ^{''}	$1.54 1.50 \\ 1.65 - 1.67$
⊿ a 2//	1.05 - 1.07
3 a''	0.07 - 0.15

Orbital Bogotzunggabl

Tabelle 5.5.: Natürliche Besetzungszahlen

Besetzungszahlen der natürlichen Orbitale

In der Regel sollten diejenigen Orbitale in den aktiven Raum aufgenommen werden, deren Besetzungszahlen zwischen 0.02 und 1.98 liegen. Eine CAS(14/2) Rechnung zeigt, daß gemäß dieses Kriteriums die Orbitale 5 a'- 10 a' sowie die ersten drei Orbitale mit a'' Symmetrie dem aktiven Raum zuzuordnen sind. Die resultierenden Besetzungszahlen der Orbitale, die in *state-averaged* CASSCF Rechnungen optimiert wurden, zeigt Tabelle 5.5.

Aufgrund der Besetzungszahlen der natürlichen Orbitale in C_s Symmetrie ergibt sich als aktiver Raum somit CAS(13/4).

Führende CI Koeffizienten der CASSCF Wellenfunktionen

Bei *state-averaged* MCSCF Rechnungen sollten neben den natürlichen Besetzungszahlen auch die führenden Konfigurationen betrachtet werden, da ein Orbital eventuell nur für einen oder wenige der betrachteten Zustände von Bedeutung ist und deshalb allein aufgrund seiner natürlichen Besetzungszahl eventuell nicht in den aktiven Raum mit aufgenommen wird. Bei allen betrachteten Geometrien tritt in einer *full-valence* CAS(14/2) Rechnung das Orbital 11 a' in keiner Konfiguration auf, die einen Koeffizienten größer gleich 0.05 besitzt. Tabelle 5.6 zeigt für alle sechs betrachtete Zustände für die Orbitale 3 a' bzw. 4 a' den größten Koeffizienten aller Konfigurationen, in welchen das Orbital 3 a' bzw. 4 a' nicht doppelt besetzt ist. Demgemäß spielen auch die Orbitale 3 a' und insbesondere 4 a' vor allem bei den Triplettzuständen eine gewisse Rolle. Andererseits besitzen gerade diese Zustände eine Vielzahl von deutlich stärker gewichteten Konfigurationen, was die absolute Bedeutung dieser Orbitale wieder stark relativiert.

	1 ¼′	2 A'	$1 \ ^{3}A'$	$2 \ ^{3}\!A'$	A''	³ A″
3 a'	< 0.06	< 0.06	0.0840	0.1075	< 0.06	0.0843
4 a'	0.1074	0.0855	0.1209	0.1633	0.0855	0.1209

Tabelle 5.6.: Größter CI–Koeffizient aller Konfigurationen, in welchen die Orbitale 3 a' bzw. 4 a' nicht doppelt besetzt sind.

		CAS(14/2)		CAS(13/2)				
	CAS(13/2)	CAS(13/3)	CAS(13/4)	(CAS(13/3)	CAS(13/4)		
2 A'	0.06	0.07	0.09	- —	0.04	0.03		
$1 \ ^{3}A'$	0.06	0.08	0.08		0.02	0.05		
$2 \ ^{3}A'$	0.25	0.26	0.27		0.02	0.03		
A''	0.06	0.07	0.09		0.02	0.03		
3A″	0.04	0.06	0.07		0.02	0.05		

Tabelle 5.7.: Maximale Abweichung der CASSCF Anregungsenergien von den CAS(14/2) bzw. CAS(13/2) Ergebnissen in eV.

Konvergenz der Energien relativ zum Grundzustand

Die (vertikalen) CASSCF (Anregungs-) Energien relativ zum Grundzustand wurden hinsichtlich der Größe des aktiven Raums miteinander verglichen. Die maximalen Abweichungen der kleineren aktiven Räume vom *full-valence* CASSCF Raum CAS(14/2) sowie vom nächstkleineren CASSCF Raum CAS(13/2) sind in Tabelle 5.7 in eV angegeben. Für den ${}^{3}\Sigma^{+}$ Zustand ergeben sich aufgrund einer vermiedenen Kreuzung, die allerdings energetisch sehr hoch liegt, für die Abstände $r_{IC} = 3.75, 4.00$ a.u. größere Abweichungen; diese wurden von der Betrachtung ausgeschlossen. Die Abweichungen vom *full valence* CASSCF Raum CAS(14/2) liegen für alle Zustände lediglich in der Größenordung von 0.1 eV oder kleiner. Bezüglich des CAS(13/2) Raums betragen die Abweichungen sogar nur maximal 0.05 eV. Die Anwendung des CAS(13/4) Raums scheint unter diesem Kriterium also legitim zu sein.

Parallelität der Flächen

Die Parallelität der CASSCF Flächen, die mit verschiedenen aktiven Räumen berechnet wurden, wurde untersucht. Als Referenz dienten die CAS(14/2) bzw. die CAS(13/2) Fläche. Die anderen Flächen wurden auf die jeweilige Referenzfläche so verschoben, daß sie an der Geometrie $r_{IC} = 3.75$ a.u., $r_{CN} = 2.20$ a.u. und $\vartheta = 180^{\circ}$ dieselbe Energie besitzen. Tabelle 5.8 zeigt die maximalen Abweichungen der Flächen von der jeweiligen Referenzfläche in eV. Abgesehen vom $2\frac{34}{2}$ Zustand, welcher, wie bereits angedeutet, bei kleinen Abständen aufgrund einer vermiedenen Kreuzung etwas problematisch ist, liegt die maximale Abweichung bei den Zuständen zwischen 0.02 und 0.13 eV bzgl. CAS(14/2) bzw. zwischen 0.02 und 0.07 eV bzgl. CAS(13/2).

		CAS(14/2)		CAS(13/2)					
	CAS(13/2)	CAS(13/3)	CAS(13/4)	CAS(13/3)	CAS(13/4)				
$1 \ {}^{1}\!\!A'$	0.06	0.09	0.13	0.03	0.07				
2 ¹ A'	0.03	0.05	0.07	0.03	0.05				
$1 \ ^{3}A'$	0.06	0.07	0.08	0.02	0.02				
$2 \ ^{3}A'$	0.21	0.17	0.16	0.04	0.07				
A''	0.02	0.04	0.07	0.03	0.05				
3 <i>A''</i>	0.06	0.07	0.08	0.02	0.03				

Tabelle 5.8.: Maximale Abweichung der CASSCF-Flächen von der Paralleität bzgl. der CAS(14/2) bzw. CAS(13/2) Referenzflächen in eV.

Schlußfolgerung:

Die Untersuchungen zeigen, daß ein CAS(13/4) Raum ausreicht, um die wesentlichen statischen Korrelationseffekte zu erfassen. Hinsichtlich der CI–Koeffizienten wäre es zwar wünschenswert, auch die 3 a' und 4 a' Orbitale in den aktiven Raum mit aufzunehmen, jedoch sind MRCI(SD) Rechnungen mit einem CAS(13/2) oder CAS(13/3) Referenzraum in C_s Symmetrie aufgrund der sehr großen Zahl an internen und einfach extern angeregten Konfigurationen praktisch nicht mehr durchführbar. Um die in der MRCI(SD) Referenz-Wellenfunktion besetzten Orbitale zu optimieren, wurde der aktive Raum der CASSCF Rechnung demjenigen der MRCI(SD) Referenz-Wellenfunktion im wesentlichen gleichgesetzt; letzterer enthält lediglich noch die Einschränkung, daß die Orbitale 10 a' und 3 a'' zusammen maximal zweifach besetzt werden können.

5.5.2. Anregungs- und Dissoziationsenergien

Auf MRCI+Q Niveau wurden Anregungs- und Dissoziationsenergien bezüglich des Grundzustands sowie Relativenergien der angeregten Zustände bezüglich des asymptotischen Limits mit verschiedenen aktiven Räumen und Basissätzen¹¹ bestimmt, wobei alle Rechnungen in C_{2v} Symmetrie durchgeführt wurden. Die Rechnungen wurden an der experimentellen Geometrie des Grundzustands¹² sowie, zur Bestimmung der Dissoziations- und asymptotischen Relativenergien, in einer supermolekularen Rechnung mit großem r_{IC} Abstand¹³ durchgeführt. Um den richtigen Dissoziationskanal ($I(^{2}P_{u}) + CN(^{2}\Sigma)$) zu erhalten, waren zunächst CASSCF Rechnungen

¹¹Es wurden die Basissätze vqz, [s,p(avqz) d,f,g(vqz)] und [s,p(avqz) d,f(vqz)] und die aktiven Räume CAS(13/3), CAS(13/4) und CAS(13/4,res) verwendet.

 $^{^{12}\}text{Es}$ wurde die in Referenz [36] angegebene Geometrie $r_{IC}=3.77\,\text{a.u.},\ r_{CN}=2.1901\,\text{a.u.}$ und $\theta=180^\circ$ verwendet.

¹³Aus Referenz [271]: $r_{IC} = 30.0 \text{ a.u.}, r_{CN} = 2.2144 \text{ a.u.}$ und $\theta = 180^{\circ}$. Der CN Abstand entspricht hier dem experimentellen Gleichgewichtsabstand des CN Moleküls in seinem X² Σ^+ Grundzustand. Rechnungen bei noch größeren I – C Abständen konnten nicht durchgeführt werden, da dann das verwendete CPP des Iodatoms potentiell numerisch instabil wurde. Da die MRCI(SD)+Q Methode nicht exakt größenkonsistent ist, muß die Dissoziationsenergie durch eine supermolekulare Rechnung bestimmt werden.

bei kleineren Abständen¹⁴ notwendig, deren Orbitale dann als Start für die jeweils nachfolgende CASSCF Rechnung verwendet wurden.

Anregungsenergien

Tabelle 5.9 zeigt die erhaltenen Anregungsenergien. Dynamische Korrelation (Unterschied CASSCF zu MRCI+Q) verringert die Anregungsenergien um ca. 0.42 (${}^{3}\Sigma^{+}$) bzw. 0.32 (${}^{1}\Pi$) bzw. 0.15 eV (${}^{3}\Pi$), wozu die Größenkonsistenz-Korrektur ca. 0.20 bzw. 0.10 bzw. 0.05 eV beiträgt¹⁵. Die Basissatzabhängigkeit ist relativ klein und beträgt auf korreliertem Niveau maximal 0.06 eV; wie erwartet fällt auf CASSCF Niveau diese Abhängigkeit mit maximal 0.02 eV noch geringer aus. Diffuse *s* und *p* Funktionen verringern dabei die Anregungsenergie um maximal 0.02 eV; werden die *g* Funktionen entfernt, so nimmt die Anregungsenergie um bis zu 0.04 eV ab. Auf korreliertem Niveau ist i.a. nur eine schwache Abhängigkeit von der Größe des aktiven Raums beobachtbar; dies gilt insbesondere für die beiden Methoden mit Größenkonsistenz-Korrektur, wo die Abweichung maximal 0.06 eV beträgt und in den meisten Fällen nur bis zu 0.02 eV groß ist. Die beiden betrachteten Korrekturen zur Größenkonsistenz (MRCI+Q bzw. MRCI+P) unterscheiden sich nur unwesentlich um maximal 0.03 eV.

Mit dem aktiven Raum CAS(13/3) wurden auch Rechnungen mit einem vtz bzw. einem [sp(avtz), df(vtz)] Basissatz durchgeführt, die Ergebnisse zeigt Tabelle 5.11. Der Übergang vom vtz zum vqz Basissatz führt zu einer leichten Erhöhung der Anregungsenergie des ${}^{3}\Sigma^{+}$ Zustands um ca. 0.02 eV, während sie sich beim ${}^{1}\Pi$ Zustand um ca 0.04 eV, beim ${}^{3}\Pi$ Zustand um ca. 0.02 eV verringert. Ein ähnliches Verhalten zeigt der Vergleich der beiden Rechnungen, bei welchen die verwendeten Basissätze jeweils um diffuse s und p Funktionen ergänzt wurden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Anregungsenergien auf MRCI+Q Niveau nur schwach vom aktiven Raum der Referenzwellenfunktion abhängen und beim Übergang von der vqz zur [sp(avqz), df(vqz)] Basis um 0.03 – 0.06 eV abnehmen.

Relativenergien zur Asymptote

Die berechneten Dissoziations- bzw. Relativenergien der angeregten Zustände bzgl. des asymptotischen Limits sind in Tabelle 5.10 in eV angegeben. Elektronenkorrelation (Unterschied CASSCF zu MRCI+Q) erhöht die Dissoziationsenergie des Grundzustands um ca. 0.85 eV, während die Energien der angeregten Zustände relativ zur Asymptote um ca. 1.30 eV (${}^{3}\Sigma^{+}$), 1.20 eV (${}^{1}\Pi$) bzw. 1.00 eV (${}^{3}\Pi$) verringert werden. Die Korrektur zur Größenkonsistenz trägt dazu ca. 0.3 – 0.5 eV (${}^{3}\Sigma^{+}$), 0.20 eV (${}^{1}\Pi$) bzw. 0.15 eV (${}^{3}\Pi$) bei. Elektronenkorrelation sorgt also dafür, daß die nicht-bindenden Flächen deutlich "flacher" werden. Die Basissatzabhängigkeit ist wiederum klein und beträgt maximal 0.05 eV, wobei diffuse *s* und *p* Funktionen und die Vernachlässigung der *g* Funktionen zu einer Verringerung der Energien der

 $^{^{14}\}mathrm{Es}$ wurden Rechnungen bei $r_{IC}=4,8$ und 15 a.u. durchgeführt.

 $^{^{15}\}text{Im}$ Fall des $^{3}\Sigma^{+}$ Zustands mit CAS(13/4,res) sogar um ca. $0.4\,\mathrm{eV}$

		$^{3}\Sigma^{+}$			$^{1}\Pi$			$^{3}\Pi$	
Niveau	vqz_1	vqz_2	vqz_3	vqz_1	vqz_2	vqz_3	vqz_1	vqz_2	vqz_3
CAS(13/3):									
CASSCF	6.68	6.68	6.68	5.52	5.50	5.50	4.73	4.71	4.71
MRCI	6.43	6.43	6.41	5.29	5.27	5.25	4.61	4.60	4.57
MRCI+Q	6.25	6.24	6.22	5.19	5.17	5.14	4.57	4.55	4.51
MRCI+P	6.27	6.27	6.24	5.19	5.16	5.14	4.60	4.58	4.54
CAS(13/4):									
CASSCF	6.66	6.66	6.66	5.50	5.48	5.48	4.69	4.67	4.67
MRCI	6.43	6.43	6.41	5.28	5.26	5.24	4.60	4.59	4.56
MRCI+Q	6.26	6.26	6.23	5.18	5.16	5.14	4.57	4.55	4.51
MRCI+P	6.29	6.28	6.26	5.18	5.16	5.13	4.60	4.58	4.54
CAS(13/4, res):				•			•		
MRCI	6.64	6.64	6.61	5.29	5.27	5.25	4.61	4.59	4.56
MRCI+Q	6.23	6.22	6.20	5.18	5.16	5.14	4.57	4.55	4.51
MRCI+P	6.25	6.25	6.22	5.18	5.16	5.13	4.60	4.58	4.54
Exp.				3.72	2 - 6.20	eV			

Tabelle 5.9.: Anregungsenergien aus dem X ${}^{1}\Sigma^{+}$ Grundzustand des ICN Moleküls in eV. Basissätze: $vqz_{1} = vqz$, $vqz_{2} = sp(avqz)$ dfg(vqz), $vqz_{3} = sp(avqz) df(vqz)$.

angeregten Zustände relativ zur Asymptote um jeweils maximal 0.03 eV führen; die Dissoziationsenergie des Grundzustands bleibt praktisch unverändert. Die auf MRCI+Q bzw. MRCI+P berechneten Energiedifferenzen zeigen eine nur schwache Abhängigkeit vom aktiven Raum, die in den meisten Fällen innerhalb 0.02 eV liegt und nur beim ${}^{3}\Sigma^{+}$ Zustand mit maximal 0.06 eV etwas größer ausfällt. MRCI+Q und MRCI+P Ergebnisse unterscheiden sich nur marginal.

Mit dem aktiven Raum CAS(13/3) wurden auch Rechnungen mit einem vtz bzw. einem [sp(avtz), df(vtz)] Basissatz durchgeführt, die Ergebnisse zeigt Tabelle 5.12. Der Übergang vom vtz zum vqz Basissatz bringt eine Erhöhung der Dissoziationsenergie des Grundzustands um etwa 0.1 eV mit sich, während sich die Relativenergien der angeregten Zustände um ca. 0.1 bis 0.15 eV erniedrigen. Die Rechnungen, die mit den diffusen Basissätzen durchgeführt wurden, zeigen ein ähnliches Verhalten.

Die Relativenergien zur Asymptote zeigen auf korreliertem Niveau eine nur schwache Abhängigkeit von der Größe des verwendeten aktiven Raums und eine Verringerung der Relativenergien der angeregten Zustände relativ zum asymptotischen Limit um maximal 0.05 eV beim Übergang vom vqz zum [sp(avqz), df(vqz)] Basissatz.

Experimentell [36, 263] ergibt sich für die Anregung ein breites Signal mit einem Zentrum bei 4,77 eV (260 nm) und einer Ausdehnung von 300 nm (3,72 eV) bis 200 nm (6,20 eV). Dies ist in guter Übereinstimmung mit den berechneten Anregungsenergien, die zwischen ca. 4.5 und 6.2 eV ¹⁶ liegen.

Die experimentelle Dissoziationsenergie des Grundzustands in $I({}^{2}P_{3/2}) + CN(X^{2}\Sigma)$ beträgt $D_{o} = 26130 \text{ cm} = 3.240 \text{ eV}$ [272]. Unter Berücksichtigung der experimentellen Nullpunktsenergien [271, 273, 274] ergibt sich eine Dissoziationsenergie $D_{e} =$ 3.296 eV. Dieser Wert muß noch um ein Drittel der experimentellen Spin-Bahn-Aufspaltung des Iodatoms, also 2534 cm^{-1} , erhöht werden, um ihn mit den nicht-

 $^{^{16}{\}rm Mit}$ Spin-Bahn–Wechselwirkung verschiebt sich dieser Bereich auf ca. 4.2 bis $6.3\,{\rm eV}.$

		${}^{1}\Sigma^{+}$			$^{3}\Sigma^{+}$			$^{1}\Pi$			$^{3}\Pi$	
Niveau	vqz_1	vqz_2	vqz_3	vqz_1	vqz_2	vqz_3	vqz_1	vqz_2	vqz_3	vqz_1	vqz_2	vqz_3
CAS(13/3):												
CASSCF	2.84	2.84	2.84	-3.83	-3.84	-3.84	-2.68	-2.66	-2.67	-1.88	-1.87	-1.87
MRCI	3.58	3.58	3.58	-2.84	-2.84	-2.83	-1.71	-1.69	-1.67	-1.03	-1.02	-0.99
MRCI+Q	3.69	3.69	3.68	-2.56	-2.55	-2.54	-1.50	-1.48	-1.46	-0.88	-0.86	-0.83
MRCI+P	3.68	3.68	3.68	-2.56	-2.56	-2.54	-1.50	-1.48	-1.46	-0.89	-0.87	-0.84
CAS(13/4):												
CASSCF	2.80	2.80	2.80	-3.86	-3.87	-3.87	-2.70	-2.68	-2.69	-1.89	-1.88	-1.88
MRCI	3.56	3.56	3.56	-2.87	-2.87	-2.85	-1.72	-1.70	-1.69	-1.04	-1.03	-1.00
MRCI+Q	3.68	3.68	3.67	-2.58	-2.58	-2.56	-1.51	-1.49	-1.47	-0.89	-0.87	-0.84
MRCI+P	3.67	3.67	3.67	-2.58	-2.58	-2.57	-1.51	-1.49	-1.47	-0.89	-0.88	-0.85
CAS(13/4, res):												
MRCI	3.58	3.58	3.58	-3.05	-3.05	-3.03	-1.70	-1.68	-1.67	-1.02	-1.00	-0.98
MRCI+Q	3.69	3.69	3.68	-2.54	-2.54	-2.52	-1.50	-1.47	-1.46	-0.88	-0.86	-0.83
MRCI+P	3.68	3.68	3.68	-2.54	-2.53	-2.51	-1.50	-1.47	-1.46	-0.88	-0.87	-0.84
Exp.	ĺ	3.61		1			1			1		

Tabelle 5.10.: Relativenergien verschiedener Zustände des ICN Moleküls bezüglich des asymptotischen Limits in eV. Basissätze: $vqz_1 = vqz$, $vqz_2 = sp(avqz) dfg(vqz)$, $vqz_3 = sp(avqz) df(vqz)$.

		vtz	sp(avtz)	vqz	sp(avqz)	sp(avqz)
			df(vtz)		dfg(vqz)	df(vqz)
$^{3}\Sigma^{+}$	CASSCF	6.69	6.69	6.68	6.68	6.68
	MRCI	6.41	6.41	6.43	6.43	6.41
	MRCI+Q	6.23	6.22	6.25	6.24	6.22
	MRCI+P	6.26	6.24	6.27	6.27	6.24
$^{1}\Pi$	CASSCF	5.57	5.53	5.52	5.50	5.50
	MRCI	5.33	5.29	5.29	5.27	5.25
	MRCI+Q	5.23	5.18	5.19	5.17	5.14
	MRCI+P	5.23	5.18	5.19	5.16	5.14
зП	CASSCF	4.79	4.76	4.73	4.71	4.71
	MRCI	4.64	4.61	4.61	4.60	4.57
	MRCI+Q	4.59	4.55	4.57	4.55	4.51
	MRCI+P	4.61	4.58	4.60	4.58	4.54

Tabelle 5.11.: Basissatzabhängigkeit der Anregungsenergien am Gleichgewichtsabstand mit CAS(13/3) als aktiven Raum.

		vtz	sp(avtz)	vqz	sp(avqz)	sp(avqz)
			df(vtz)		dfg(vqz)	df(vqz)
$^{1}\Sigma^{+}$	CASSCF	2.80	2.80	2.84	2.84	2.84
	MRCI	3.48	3.49	3.58	3.58	3.58
	MRCI+Q	3.57	3.58	3.68	3.69	3.68
	MRCI+P	3.57	3.58	3.68	3.68	3.68
$^{3}\Sigma^{+}$	CASSCF	-3.89	-3.89	-3.83	-3.84	-3.84
	MRCI	-2.93	-2.92	-2.85	-2.84	-2.83
	MRCI+Q	-2.66	-2.64	-2.56	-2.55	-2.54
	MRCI+P	-2.66	-2.64	-2.56	-2.56	-2.54
$^{1}\Pi$	CASSCF	-2.77	-2.73	-2.68	-2.66	-2.67
	MRCI	-1.85	-1.80	-1.71	-1.69	-1.67
	MRCI+Q	-1.66	-1.60	-1.50	-1.48	-1.46
	MRCI+P	-1.66	-1.60	-1.50	-1.48	-1.46
$^{3}\Pi$	CASSCF	-1.99	-1.95	-1.88	-1.87	-1.87
	MRCI	-1.16	-1.12	-1.03	-1.02	-0.99
	MRCI+Q	-1.02	-0.97	-0.88	-0.87	-0.83
	MRCI+P	-1.02	-0.97	-0.89	-0.87	-0.84

Tabelle 5.12.: Basissatzabhängigkeit der (negativen) Dissoziationsenergien mit CAS(13/3) als aktiven Raum.

relativistisch berechneten Dissoziationsenergien vergleichen zu können¹⁷. Die sich ergebende Dissoziationsenergie von $3.610 \,\mathrm{eV}$ stimmt gut mit den Dissoziationsenergien überein, die sich auf korreliertem Niveau ergeben ($3.68 - 3.69 \,\mathrm{eV}$ auf MR-CI(SD)+Q Niveau).

5.5.3. Dipol- und Übergangsdipolmomente

Die Dipolmomente der betrachteten Zustände sowie die erlaubten Übergangsdipolmomente $(X^1\Sigma^+ \rightarrow {}^1\Pi \text{ und } {}^3\Sigma^+ \rightarrow {}^3\Pi)$ wurden mit verschiedenen aktiven Räumen und vqz Basis am experimentellen Gleichgewichtszustand des Grundzustands¹² in C_{2v} Symmetrie berechnet. Das Molekül liegt auf der z-Achse, das Iodatom auf der positiven Seite. Die (vertikalen) Übergangsdipolmomente in x- bzw. in y-Richtung besitzen dieselben Werte. Die CASSCF Wellenfunktion kann sich von der MR-CI(SD) Wellenfunktion in der Phase (Vorzeichen der Konfigurationen) unterscheiden, was gegebenenfalls korrigiert werden muß. Die absolute Phasenwahl ist im Prinzip beliebig, sie muß aber mit der Phasenwahl konsistent sein, die bei der Berechnung der Spin-Bahn-Matrixelemente verwendet wurde. Sie wurde so gewählt, daß die MRCI(SD) Übergangsdipolmomente ein positives Vorzeichen besitzen. Tabelle 5.13 zeigt die Ergebnisse. Korrelation erhöht die Dipolmomente aller Zustände

¹⁷Der X¹ Σ^+ Grundzustand des ICN Moleküls zeigt keine Spin-Bahn–Aufspaltung. Die Spin-Bahn–Wechselwirkung senkt die Energie des ${}^2P_{3/2}$ Zustands des Iodatoms gegenüber der nicht-relativistischen Energie um 1/3 der Spin-Bahn Aufspaltung ab und erhöht die Energie des ${}^2P_{1/2}$ Zustands um 2/3.

	${}^{1}\Sigma^{+}$	${}^{3}\Sigma^{+}$	$^{1}\Pi$	Π^{c}	${}^{1}\Sigma^{+} \rightarrow {}^{1}\Pi$	${}^{3}\Sigma^{+} \rightarrow {}^{3}\Pi$
CAS(13/3):						
CASSCF	1.3153	1.1065	0.8599	1.1373	0.3261	-0.0550
MRCI	1.3596	1.1297	0.9168	1.1632	0.2093	0.0008
CAS(14/3):						
CASSCF	1.3425	1.1059	0.8837	1.1592	0.3333	-0.0475
MRCI	1.3700	1.1302	0.9310	1.1765	0.2110	0.0082
CAS(13/4, res):						
MRCI	1.3821	1.1443	0.9431	1.1829	0.2119	0.0203

Tabelle 5.13.: Dipol
momente und Übergangsdipolmomente des ICN Moleküls mit vqz Basis am experimentellen GGW Abstand in atomaren Einheiten.

um ca. 2% bzw. beim ¹II Zustand sogar um ca. 6%; dagegen wird das Übergangsdipolmoment aus dem Grund- in den ¹II Zustand um etwa 1/3 kleiner. Eine Verkleinerung des MRCI Referenzraums führt zu einer leichten Erhöhung der (Übergangs-) Dipolmomente. Ein positives Dipolmoment impliziert eine positive Partialladung am Iodatom.

Die Übergangsdipolmomente aus dem Grundzustand, die sich bei den Spin-Bahn korrigierten Zustände ergeben, unterscheiden sich deutlich von denjenigen, die in Referenz [36] angegeben werden. Tabelle 5.14 vegleicht die erhaltenen Übergangsdipolmomente und Anregungsenergien. Die Rechnungen in Referenz [36] wurden dabei bei $r_{IC} = 3.77$ a.u., $r_{CN} = 2.1901$ a.u. und $\vartheta = 180^{\circ}$ durchgeführt. Während die (vertikalen) Übergangsdipolmomente in die ${}^{3}\Pi_{1}$ und ${}^{1}\Pi_{1}$ Zustände in dieser Arbeit um einen Faktor 2.3 bzw. 3.6 größer sind, ist das Übergangsdipolmoment in den ${}^{3}\Pi_{0+}$ Zustand um eine Größenordnung zu klein. Referenz [36] kann nicht entnommen werden, ob die Werte in Referenz [36] in a.u. oder in Debye (1 a.u. = 2.54158 Debye) angegeben werden, hier wird von einer Angabe in a.u. ausgegangen.

Eine Erweiterung der Basis um weitere ${}^{1}\Sigma^{+}$ oder ${}^{3}\Sigma^{+}$ Zustände¹⁸ oder eine dreifache Gewichtung der Triplettzustände bei der Orbitaloptimierung, wie sie in der Arbeit von Morokuma und Mitarbeitern verwendet wurde, führte nur zu einer marginalen Änderung der Übergangsdipolmomente. Außerdem ließen sich diese Rechnungen nur in C_{2v} aber nicht in C_s Symmetrie durchführen.

Die Übergangsdipolmomente aus [36] wurden offensichtlich mit Hilfe einer geeigneten Version von COLUMBUS berechnet. Da mit der zur Verfügung stehenden Version von COLUMBUS keine Übergangsdipolmomente berechnet werden konnten, konnten die Werte aus [36] nicht nachvollzogen werden.

¹⁸Nur ³ Σ^+ Zustände haben einerseits ein nicht-verschwindendes Spin-Bahn–Matrixelement mit dem ¹ Σ^+ Grundzustand und andererseits ein nicht-verschwindendes Übergangsdipolmoment mit dem besonders fraglichen ³ Π_{0+} Zustand. Allerdings konnten aufgrund von technischen Einschränkungen maximal drei ³ Σ^+ Zustände berücksichtigt werden.

	Anregungs-	μ_x	μ_y	μ_z
	energie $[eV]$			
$X^{1}\Sigma^{+} \rightarrow {}^{3}\Pi_{1}$	4.682	0.1032	0.1032	0.0
	4.502	0.0766	0.0766	0.0
	4.565	0.0454	0.0454	0.0
$X^{\scriptscriptstyle 1}\Sigma^+ \to {}^{\scriptscriptstyle 3}\Pi_{0+}$	5.113	0.0	0.0	0.0213
	4.955	0.0	0.0	0.0230
	4.916	0.0	0.0	0.2060
$X^{\scriptscriptstyle 1}\Sigma^+ \to {}^{\scriptscriptstyle 1}\Pi_1$	5.673	0.3198	0.3198	0.0
	5.348	0.1940	0.1940	0.0
	5.493	0.0897	0.0897	0.0

Tabelle 5.14.: Vergleich der berechneten Anregungsenergien und Übergangsdipolmomente (in a.u.) mit Referenz [36][†]. Die jeweils erste Zeile gibt dabei die in dieser Arbeit berechneten Werte auf CASSCF Niveau, die zweite Zeile diejenigen auf MRCI Niveau an. Spin-Bahn-Matrixelemente wurden jeweils auf CASSCF Niveau berechnet. Die Energien und Übergangsdipolmomente beziehen sich auf die Spin-Bahn korrigierten Zustände. Die Rechnungen wurden in C_{2v} Symmetrie bei $r_{IC} =$ 3.75 a.u. durchgeführt. Der I–C Abstand ist in Referenz [36] um 0.02 a.u. länger. [†]Es wird davon ausgegangen, daß die Angaben in [36] ebenfalls in a.u. sind.

r_{IC}	r_{CN}	$\tilde{\nu}_1$	$\tilde{\nu}_2$	$\tilde{\nu}_3$	Quelle
3.768	2.1901				[275]
3.77	2.1901	470	2158	321	[36]
		488.83	2179.18	304.14	[273, 274]
3.7651	2.1914				[276]
		$485.8 \ 3$	2188	304.59	[277, 278]
3.7645	2.1929	(496.4)	(2208.9)	(302.3)	[279]

Tabelle 5.15.: Experimentelle Geometrieparameter und anharmonische Schwingungsfrequenzen des ICN Moleküls. Die Abstände sind in atomaren Einheiten angegeben, die Schwingungsfrequenzen für das Isotopomer I¹²⁷C¹²N¹⁴ in Wellenzahlen. $\tilde{\nu}_1$: I – C Streckschwingung, $\tilde{\nu}_2$: C - N Streckschwingung, $\tilde{\nu}_3$: Biegeschwingung.

5.5.4. Geometrieoptimierung und harmonische Streckfrequenzen des ICN Grundzustands

Experimentelle Daten

Die experimentell bestimmten Geometrieparameter und Schwingungsfrequenzen des ${}^{1}\Sigma^{+}$ Grundzustands des ICN Moleküls zeigt Tabelle 5.15.

Ab initio Ergebnisse

Wenn nicht anders vermerkt, wurde bei der Geometrieoptimierung nur der Grundzustand berücksichtigt und die Rechnungen in C_{2v} Symmetrie (d.h. nur für $\vartheta = 180^{\circ}$) mit einem vtz bzw. vqz Basissatz und den Pseudopotentialen ECP2 bzw. ECP3 durchgeführt, wobei ein CAS(13/3) Raum verwendet wurde. Für die Berechnung der harmonischen Frequenzen der Streckschwingungen wurden die folgenden Massen (in atomaren Masseneinheiten (amu)) verwendet: $\mu_I = 126.904473$, $\mu_C = 12.000000$, $\mu_N = 14.003074$. Für die analytische Anpassung wurde ein Polynom vierten Grades mit allen Kreuztermen in $\Delta r_{IC} = r_{IC} - r_{IC,ref}$ und $\Delta r_{CN} = r_{CN} - r_{CN,ref}$ benutzt. Die Ergebnisse der Rechnungen zeigt Tabelle 5.16. Die Frequenz der Winkelschwingung konnte hier natürlich nicht berechnet werden.

Der Einfluß der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf die spektroskopischen Eigenschaften der Grundzustands wurde mit dem *state-interacting* Ansatz auf CASSCF Niveau¹⁹ abgeschätzt. Bei $r_{IC} = 3.75$ a.u. beträgt die energetische Absenkung der CASSCF Energie etwa 250 cm⁻¹, mit größer werdendem r_{IC} Abstand nimmt diese Absenkung pro $\Delta r_{IC} = 0.05$ a.u. um etwa 22 cm⁻¹ zu, d.h. die Potentialkurve wird etwas flacher. Dies ist zu erwarten, da die Dissoziationsenergie des ICN Grundzustands durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung deutlich verringert wird. Gegenüber einer Variation des r_{CN} Abstandes zeigt sich die energetische Absenkung dagegen ziemlich konstant. Werden die MRCI+Q Energien um die so ermittelten Energie-

¹⁹Mit einer vqz Basis ohne g Funktionen und einem CAS(13/3) Raum.

differenzen korrigiert, so ergibt sich eine allerdings nur geringfügige Vergrößerung des r_{IC} Abstandes um 0.0082 a.u., der r_{CN} Abstand bleibt unverändert.

Die Wahl des Pseudopotentials hat einen merklichen Einfluß auf den r_{IC} Gleichgewichtsabstand. Dieser verringert sich bei der Verwendung von ECP3 gegenüber ECP2 auf korreliertem Niveau um ca. 0.022 a.u. Eine Verkleinerung der Basis von vqz nach vtz führt auf korreliertem Niveau zu einer Vergrößerung um ca. 0.023 a.u. Der r_{CN} Gleichgewichtsabstand ist von der Wahl des Pseudopotentials praktisch unabhängig, eine Verkleinerung der Basis führt hier auf korreliertem Niveau zu einer Vergrößerung um ca. 0.007 a.u. Auf CASSCF Niveau fallen diese Änderungen jeweils etwas geringer aus. Eine Verkleinerung des aktiven Raums von CAS(13,3) auf einen für den Grundzustand noch sinnvollen aktiven CAS(12,8) Raum hat auf korreliertem Niveau eine Vergrößerung des r_{IC} Gleichgewichtsabstandes um ca. 0.01 a.u. zur Folge; der r_{CN} Gleichgewichtsabstand wird dagegen um ca. 0.01 a.u. verringert. Eine analytische Anpassung auf CASSCF Niveau war für den kleinen aktiven Raum aus numerischen Gründen nicht möglich. Eine state-averaged Rechnung mit 6 Zuständen auf CASSCF Niveau vergrößert den r_{IC} Abstand im Vergleich zu der zustandsspezifischen Rechnung deutlich um 0.064 a.u. und verringert den r_{CN} Abstand um 0.013 a.u. Der auf vqz Niveau mit state-averaged optimierten Orbitalen bestimmte r_{IC} Abstand stimmt sehr gut mit dem experimentellen Wert überein. Diese Orbitale wurden bei der Bestimmung aller Hyperflächen verwendet. Spin-Bahn und dynamische Korrelationseffekte heben sich dabei weitgehend auf. Auch der r_{CN} Abstand stimmt mit einer Abweichung von ca. 0.015 a.u. vom experimentellen Wert noch gut mit dem Experiment überein. Hier sind die Auswirkungen von Spin-Bahn- und Korrelationseffekten deutlich kleiner als beim r_{IC} Abstand.

Die Frequenz der ν_{IC} Streckschwingung wird beim Übergang von ECP2 nach ECP3 um 5 - 7 cm⁻¹ erhöht, während die ν_{CN} Streckschwingung um lediglich eine Wellenzahl erniedrigt wird. Eine Verkleinerung des Basissatzes verringert die ν_{IC} Schwingung auf korreliertem Niveau um 5 - 7 cm⁻¹, ν_{CN} um 11 cm⁻¹. Die CASSCF Schwingungsfrequenzen bleiben dagegen hier jeweils nahezu unverändert. Sowohl die Verkleinerung des aktiven Raums als auch die Verwendung von *state-averaged* Energien haben einen drastischen Effekt auf die Schwingungsfrequenzen. Im ersten Fall wird ν_{IC} um 70 - 90 cm⁻¹ und ν_{CN} um 40 - 80 cm⁻¹ vergrößert, wobei die Korrektur zur Größenkonsistenz eine wichtige Rolle spielt; im zweiten Fall werden ν_{IC} auf CASSCF Niveau um 60 cm⁻¹ und ν_{CN} um 16 cm⁻¹ verringert. Spin-Bahn-Wechselwirkung verringert die ν_{IC} Schwingung auf korreliertem Niveau um 7 cm⁻¹, die ν_{CN} Schwingung um 4 cm⁻¹. Die mit *state-averaged* optimierten Orbitalen auf MRCI+Q Niveau berechneten harmonischen Streckschwingungen stimmen gut mit den experimentellen (anharmonischen) Schwingungsfrequenzen überein.

5.5.5. Schlußfolgerungen

Die durchgeführten Untersuchungen bezüglich des aktiven CASSCF Raumes zeigten, daß ein CAS(13/4) Raum zusammen mit einem sp(avqz), df(vqz) Basissatz mit den zur Verfügung stehenden Computer-Ressourcen den besten Kompromiß bilden,

	r_{IC}	r_{CN}	ω_{IC}	ω_{CN}
ECP2,vqz:				
CAS	3.7290	2.2030	532.83	2219.57
MRCI	3.7123	2.2011	527.19	2220.35
MRCI+P	3.7235	2.2058	515.37	2203.07
MRCI+Q	3.7228	2.2056	515.86	2203.82
ECP3,vqz:				
CAS	3.7086	2.2033	537.99	2218.70
MRCI	3.6901	2.2014	533.42	2219.35
MRCI+P	3.7004	2.2060	522.13	2202.17
MRCI+Q	3.6998	2.2058	522.60	2202.91
ECP3, vqz, SO korrigiert:				
MRCI+Q	3.7080	2.2058	515.33	2198.56
ECP3, vqz, state-averaged				
CAS	3.7729	2.1908	473.01	2202.51
CAS+SO	3.7843	2.1903	463.45	2180.65
$MRCI+Q^{\dagger}$	3.7641	2.1933	457.62	2186.72
$MRCI+Q+SO^{\dagger}$	3.7755	2.1928	448.06	2164.86
ECP3,vtz:				
CAS	3.7216	2.2067	538.52	2217.38
MRCI	3.7116	2.2086	528.91	2208.60
MRCI+P	3.7234	2.2133	516.72	2191.99
MRCI+Q	3.7229	2.2131	517.13	2192.52
ECP3, vqz, CAS(12, 8)				
CAS				
MRCI	3.7008	2.1859	624.17	2300.96
MRCI+P	3.7098	2.1970	591.88	2241.57
MRCI+Q	3.7091	2.1964	594.13	2244.69
Morokuma	3.7909	2.2141	_	_
Exp.	3.768	2.1901	488.83	2179.18

Tabelle 5.16.: Gleichgewichtsabstände (in a.u.) und harmonische Frequenzen (in cm⁻¹) der Streckschwingungen des ICN Grundzustands. Die experimentellen Werte [273–275] beziehen sich auf anharmonische Schwingungsfrequenzen. † Abgeschätzte Werte.

wobei für die Referenz-Wellenfunktion der MRCI(SD) Rechnungen eine RASSCF Wellenfunktion CAS(13/4, res) verwendet wurde. Auf MRCI(SD) Niveau wurden Anregungs- und Dissoziationsenergien bzgl. des Grundzustands sowie Relativenergien bzgl. der angeregten Zustände berechnet. Auch diese Ergebnisse stützen den verwendeten aktiven Raum bzw. Basissatz. Die berechneten Übergangsdipolmomente der Spin-Bahn korrigierten Zustände stimmen nicht mit den berechneten Werten aus Referenz [36] überein; die Unterschiede müssen im unterschiedlichen Ansatz bzgl. der Erfassung der relativistischen Spin-Bahn-Effekte gesucht werden. Für lineare Geometrien wurde mit einem CAS(13/3) Raum für den Grundzustand eine Geometrieoptimierung sowie eine Bestimmung der harmonischen Streckfrequenzen durchgeführt. Rechnungen, die state averaged durchgeführt wurden, ergaben aufgrund von Fehlerkompensation eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit dem experimentellen r_{IC} Abstand als Rechnungen, bei denen die Orbitale nur für den Grundzustand optimiert wurden. Die harmonischen Streckschwingungen, die auf MRCI(SD)+Q, ECP2, vqz Niveau berechnet wurden, fallen im Vergleich zu den experimentellen anharmonischen Schwingungsfrequenzen etwas zu groß aus. Die Abweichungen betragen hier ca. 10% für die (weiche) I – C Schwingung und ca. 2% für die C – N Schwingung. Dieses Niveau entspricht in etwa dem Niveau, mit welchem die eigentlichen Hyperflächen berechnet wurden. Für die eigentlichen Flächenrechnungen wurde der r_{CN} Abstand bei $r_{CN} = 2.1901$ a.u. festgehalten.

5.6. Analytische Flächenanpassungen

Nachdem die *ab initio* Rechnungen durchgeführt wurden, liegen die Hyperflächen zunächst diskret vor. Bevor jedoch zu einer analytischen Darstellung übergegangen werden kann, müssen die vorliegenden Daten zunächst hinsichtlich der im nächsten Abschnitt beschriebenen Kriterien überprüft und ggf. entsprechend korrigiert werden.

5.6.1. Modifizierung der diskret vorliegenden Flächen

Diabatisierung

Zustände gleicher Symmetrie weisen i.a. vermiedene Kreuzungen (avoided crossings) auf, wenn sie sich (zu) nahe kommen [215]. In diesen Bereichen tauschen die beiden beteiligten (adiabatischen) Zustände ihren Charakter d.h. die führende bzw. die führenden Konfigurationen in der CI Entwicklung ihrer Wellenfunktionen aus; eine relativ kleine Änderung der Geometrie hat eine große Änderung der elektronischen Wellenfunktion zur Folge, die Born-Oppenheimer Näherung verliert ihre Gültigkeit. Um glatte Flächen zu erhalten, werden die Flächen diabatisiert [280–284], wobei die vermiedene in eine echte Kreuzung übergeht. Diabatische Zustände ändern im Gegensatz zu den adiabatischen Zuständen ihren elektronischen Charakter auch in diesen Bereichen nicht. Allerdings ist in der Basis diabatischer Wellenfunktionen die Hamiltonmatrix nicht mehr diagonal, es treten diabatische Kopplungselemente auf. Da diese im allgemeinen in der nachfolgenden Dynamik benötigt werden, ist eine einfache (graphische) Interpolation nicht möglich, sondern erfolgt unter Verwendung der CI Koeffizienten der führenden CI Konfigurationen [282] oder physikalischer Eigenschaften wie z.B. dem Dipolmoment [280]. Hierbei wird gefordert, daß sich die entsprechende Größe einerseits möglichst "glatt" ändert und andererseits außerhalb des Bereichs der vermiedenen Kreuzung in die adiabatische Kurve übergeht; letztere Forderung ist dabei in der Praxis nicht ganz unproblematisch.

Übergangsmatrixelemente, an denen eine dieser adiabatischen Wellenfunktionen beteiligt ist, ändern sich ebenfalls sprunghaft im Bereich vermiedener Kreuzungen, müssen also auch "diabatisiert" werden. Werden die Übergangsmatrixelemente auf einem anderen theoretischen Niveau berechnet als die Energien, so müssen dazu die Wellenfunktionen bzw. die damit berechneten Eigenschaften (Dipolmomente etc.) zur Diabatisierung verwendet werden, die auf demselben Niveau bestimmt wurden.

Im ICN Molekül tritt eine vermiedene Kreuzung zwischen den beiden \mathcal{A}' (${}^{1}\Sigma^{+}$ + ${}^{1}\Pi$) Zuständen bei $r_{IC} \approx 8$ a.u. auf. Diese Zustände liegen nun aufgrund des großen r_{IC} Abstandes und da sie demselben Dissoziationskanal angehören energetisch schon sehr nahe, außerdem tragen sie in genau demselben Verhältnis zu den Dissoziationskanälen ${}^{2}P_{1/2}$ bzw. ${}^{2}P_{3/2}$ des Iodatoms bei, so daß eine einfache Interpolation hier ausreicht. Schließlich sei darauf hingewiesen, daß die beiden betrachteten Zustände in $\mathcal{C}_{\infty v}$ Symmetrie zu verschiedenen irred. Darstellungen gehören, bei linearen Geometrien also keine vermiedene Kreuzung vorliegt. Da die Rechnungen aber aus Kontinuitätsgründen auch hier in \mathcal{C}_s Symmetrie durchgeführt wurden, ändert sich bei $r_{IC} \approx 8$ a.u. die energetische Reihenfolge der beiden \mathcal{A}' (${}^{1}\Sigma^{+} + {}^{1}\Pi$) Zustände auch hier, was bei der Zuordnung der entsprechenden Übergangsmatrixelemente berücksichtigt werden muß. Die beiden \mathcal{A}' Zustände (${}^{3}\Pi + {}^{3}\Sigma^{+}$) weisen keine vermiedene Kreuzung auf.

Der zweite A' (${}^{3}\Sigma^{+}$) Zustand kreuzt bei kleinen Abständen und großen Winkeln einen weiteren A' (${}^{3}\Sigma^{+}$) Zustand; dies allerdings in einem energetischen sehr hoch liegenden Bereich. Um eine glatte Energiefläche zu erhalten und da für die Spline-Interpolation ein (vollständiges) reguläres Gitter benötigt wurde, wurde zunächst bei $r_{IC} = 3.40$ und $\vartheta = [90, 100, 110, 120, 130]$ eine Legendre-Extrapolation durchgeführt²⁰, mit diesen Werten konnte dann für die entsprechenden Winkel eine eindimensionale Spline-Interpolation in r_{IC} erfolgen²¹. Die so erhaltene Fläche war dann sowohl in der r_{IC} Abstands- als auch in der Winkelkoordinate glatt. Die Flächen der Übergangsmatrixelemente, an denen dieser Zustand beteiligt war, wurden entsprechend angepaßt.

Konvergenzverhalten im Dissoziationsbereich

Für hinreichend große r_{IC} Abstände sollten die sechs betrachteten Zustände des ICN Moleküls alle dieselbe Energie aufweisen. Allerdings muß dabei beachtet werden, daß

 $^{^{20}\}mathrm{Mit}$ dem Fortran Programm legendre und m=0

²¹Der UNIX-Befehl spline (mit der Voreinstellung -k 1.0) wurde hierzu verwendet.

	CASSCF	MRCI(SD)	MRCI+Q
$^{1}\Sigma^{+}$	0.00	0.00	0.00
$^{1}\Pi$	-3.47	-3.23	-3.03
$^{3}\Pi$	-3.47	11.68	24.10
$^{3}\Sigma^{+}$	0.00	14.90	27.13

Tabelle 5.17.: Energiedifferenzen relativ zum ${}^{1}\Sigma^{+}$ Grundzustand des I + CN Systems bei $r_{IC} = 25.00 \text{ a.u.}$ (in cm⁻¹). Die Rechnungen wurden mit einem CPP in C_{2v} Symmetrie durchgeführt.

das verwendete Rumpfpolarisationspotential in seiner derzeitigen Implementierung in MOLPRO numerisch instabil wird, wenn sehr große interatomare Abstände auftreten. Für $r_{IC} = 10.0 \text{ a.u.}$ liegen die sechs Zustände auf MRCI+Q Niveau in einem Intervall von 130 cm^{-1} , bei $r_{IC} = 25.0 \text{ a.u.}$ in einem Intervall von knapp 30 cm^{-1} . Die analytische Flächenanpassung wurde im Bereich zwischen $3.40 \text{ a.u.} \leq r_{IC} \leq$ 10.00 a.u. durchgeführt, eine Konvergenzkorrektur erfolgte nicht. Tabelle 5.17 zeigt die bei $r_{IC} = 25 \text{ a.u.}$ ($\vartheta = 180^{\circ}$) berechneten Energiedifferenzen in Wellenzahlen relativ zum Grundzustand, die auf CASSCF bzw. MRCI bzw. MRCI+Q Niveau erhalten wurden. Wie man sieht, sind die Energien bei diesem Abstand bis auf wenige Wellenzahlen konvergiert. Die numerische Instabilität des CPP zeigt sich erst bei noch größeren Abständen.

Entartete Zustände

Um glatte Flächen zu erhalten, sollten die Rechnungen an allen Geometrien in \mathcal{C}_s Symmetrie durchgeführt werden. Dies führt dazu, daß bei linearen Geometrien die beiden Komponenten des ${}^{1}\Pi$ bzw. des ${}^{3}\Pi$ Zustands, d.h. 4 ' und 4 ' bzw. 3 und \mathcal{A}'' nicht exakt zueinander entartet sind. Die Energien der \mathcal{A}' bzw. \mathcal{A}' Komponente liegen etwas tiefer, da in diesen Symmetrien jeweils noch ein weiterer Zustand auf MRCI(SD) Niveau berechnet wurde und in solchen Fällen die Referenz-Wellenfunktionen von beiden Zuständen in die MRCI(SD) Optimierung dieses Zustands eingehen. Da die A' Komponenten also mehr Korrelationsenergie erfassen (die entsprechenden CASSCF Energien sind gleich), wird die Energiefläche der jeweiligen A" Komponente so verschoben, daß bei linearen Geometrien die Energien der beiden Komponenten gleich sind. Da der Energieunterschied mit dem Abstand etwas variiert, wird diese Verschiebung (shift) für jeden r_{IC} Abstand separat durchgeführt²². Der Energieunterschied zwischen den beiden Komponenten beträgt beim $^{1}\Pi$ Zustand etwa 250 cm⁻¹ und beim $^{3}\Pi$ Zustand etwa 60 cm⁻¹. Vor dieser Anpassung wurde sichergestellt, daß die entsprechende A' Fläche wirklich glatt ist. Schließlich sei noch angemerkt, daß die beiden Komponenten des ${}^{1}\Pi$ bzw. des ${}^{3}\Pi$ Zustands in \mathcal{C}_{2v} Symmetrie auch auf MRCI(SD) Niveau genau entartet sind.

²²Zu diesem Zwecke wurden die Perlskripte icndiff und surface_shift geschrieben.

Symmetrie bezüglich linearen Geometrien

Die Hyperflächen müssen bzgl. linearen Geometrien Symmetrie aufweisen, wobei zwei Fälle zu unterscheiden sind:

- Energieflächen sowie Flächen von Matrixelementen, deren Werte bei 180° ungleich null sind, besitzen an den Geometrien $180^\circ \Delta\theta$ und $180^\circ + \Delta\theta$ dieselben Werte. Der Gradient besitzt bei linearen Geometrien keine Komponente bzgl. der Winkelkoordinate.
- Matrixelemente, deren Werte bei 180° gleich null sind, ändern beim Übergang von 180° $\Delta\theta$ nach 180° + $\Delta\theta$ ihr Vorzeichen.

Um das richtige Symmetrieverhalten sicherzustellen, werden die Werte bei den entsprechenden Geometrien mit $\vartheta > 180^{\circ}$ im Spline-Anpassungsprogramm AKIMA automatisch ergänzt. Jede Fläche besitzt dazu einen Index, der sie einem der beiden oben beschriebenen Fälle zuordnet.

Phasenproblem

Das Vorzeichen der Wellenfunktionen der verschiedenen Zustände ist nicht festgelegt und kann sich daher von einer Geometrie zur nächsten oder zwischen CASSCF und MRCI Wellenfunktion ändern. Ein Phasenwechsel hat zwar auf Energien und Dipolmomente keinen Einfluß, ändert aber ggf. das Vorzeichen von Übergangsmatrixelementen. Um glatte Flächen zu erhalten, ist es absolut notwendig, daß die einzelnen Wellenfunktionen an den verschiedenen Geometrien dieselbe (relative) Phase aufweisen. Spin-Bahn-Matrixelemente wurden auf CASSCF, Ubergangsdipolmomente auf MRCI Niveau berechnet. Hier ist es notwendig, daß die Phasen der CASSCF und der MRCI Wellenfunktionen übereinstimmen. Um dies zu gewährleisten, wurden die Phasen der CASSCF Wellenfunktionen bei der Geometrie $r_{IC} = 4.25 \, \text{a.u.},$ $\vartheta = 140$ als Referenz ausgewählt. MRCI und CASSCF Wellenfunktionen weisen dieselbe Phase auf, wenn die Koeffizienten der (führenden) CI Konfigurationen dasselbe Vorzeichen besitzen. Da aus technischen Gründen die Spin-Bahn-Matrixelemente in separaten Rechnungen bestimmt wurden, mußten außerdem noch die relativen Vorzeichen der CASSCF Orbitale, die in den (führenden) CI Konfigurationen einfach besetzt sind, berücksichtigt werden. Es stellte sich heraus, daß die allermeisten Übergangsmatrixelemente in einem Wertebereich lagen, die einen Vorzeichenwechsel ausschließen. In diesen Fällen konnte ein Wechsel in der Phase einfach behoben werden. Um zu kontrollieren, ob das Phasenproblem für die Spin-Bahn-Matrixelemente richtig gelöst wurde, wurde die Spin-Bahn Matrix aus den korrigierten Matrixelementen wieder aufgebaut und diagonalisiert²³. Die resultierenden Eigenwerte müssen dabei mit den ursprünglichen übereinstimmen. Die Phasenkorrektur der Ubergangsdipolmomente kann entsprechend kontrolliert werden.

²³Für den Aufbau der Matrix kann das Perlskript BUILDSO verwendet werden, für die Diagonalisierung der Matrix das Fortran-Programm SODIAG.

Erweiterung der Hyperflächen bezüglich des Winkels im Dissoziationsbereich

Erste Dynamikrechnungen zeigten, daß im Dissoziationsbereich das verwendete Gitter im Winkelbereich $80 \le \vartheta \le 180$ nicht ausreicht, um die Rotation des CN Fragmentes vollständig zu beschreiben. Um den zusätzlichen Rechenaufwand klein zu halten, wurden weitere Rechnungen in \mathcal{C}_{2v} Symmetrie für $\vartheta = [0, 180]$ und $r_{IC} =$ [6.00,7.00,8.00,9.00,10.00] durchgeführt. Um konsistent zu bleiben, wurden die so erhaltenen Werte für jeden r_{IC} Abstand so verschoben, daß bei $\vartheta = 180^{\circ}$ die in \mathcal{C}_{2v} Symmetrie berechneten Werte mit den entsprechenden in \mathcal{C}_s Symmetrie berechneten Werte übereinstimmten. Werte im Bereich $0^{\circ} \leq \vartheta \leq 80^{\circ}$ und 6.00 a.u. $\leq r_{IC} \leq 10.00$ a.u. werden direkt im Anpassungsprogramm AKIMA durch Legendre-Interpolation ermittelt. Um den Wert an der Geometrie (r_{IC}^o, ϑ^o) zu bestimmen, werden dazu zunächst die Werte bei r_{IC}^{o} und $\vartheta = [0, 80, 100, 140, 180]$ bestimmt. Der Funktionswert bei $\vartheta = 0^{\circ}$ wird durch eine (eindimensionale) Interpolation mit natürlichen (kubischen) Splines erhalten [285], die restlichen Werte durch eine zweidimensionale Interpolation mit Akima-Splines. Mit diesen Werten kann nun eine (eindimensionale) Legendre-Interpolation $(l_{max} = 4)$ bzgl. der Koordinate ϑ durchgeführt und so der Funktionswert bei (r_{IC}^o, ϑ^o) ermittelt werden. Bei der Legendre-Interpolation wird für Flächen, bei denen der Funktionswert bei linearen Geometrien ungleich null ist, m = 0 verwendet, für die restlichen m = 1. Im ersten Fall besitzen die eindimensionalen Kurven bei $\vartheta = 0,180$ eine Steigung gleich null. Für gerade l Werte sind die Funktionswerte bei $\vartheta = 0,180$ und 360° identisch, bei ungeraden l Werten nur bei $\vartheta = 0$ und 360°. Bei der Legendre-Interpolation müssen aber immer alle *l* Terme zwischen 0 (für m = 0) bzw. 1 (für m = 1) und l_{max} eingehen.

5.6.2. Analytische Flächenanpassung

Die im Bereich 3.60 a.u. $\leq r_{IC} \leq 10.00$ a.u. und $80^{\circ} \leq \vartheta \circ 180^{\circ}$ diskret vorliegenden und – wie oben beschrieben – bereits modifizierten Flächen wurden zunächst durch eindimensionale Spline-Interpolation in r_{IC} ergänzt, so daß für $r_{IC} > 4.00$ a.u. Datenpunkte im Abstand 0.25 a.u. vorlagen. Dazu wurde der UNIX-Befehl spline benutzt. Alle Datenpunkte wurden dann für eine zweidimensionale Anpassung in kubischen Akima-Splines [5] verwendet. Diese Art von Splines mit der Genauigkeit eines bikubischen Polynoms zeichnen sich dadurch aus, daß starke Auslenkungen zwischen den Gitterpunkten vermieden werden. Sie sind daher auch dann geeignet, wenn sich die Werte plötzlich deutlich ändern. Zudem zeigen sie keine so große Abhängigkeit von der Wahl der Gitterpunkte wie natürliche Splines. Der entsprechende Fortran77 Quellcode für reguläre Gitter ist im Internet verfügbar [5] und stellt den Kern des Fortranprogramms AKIMA dar, welches im Rahmen dieser Arbeit programmiert wurde. Zunächst werden die Daten, die für die Flächenanpassungen benötigten werden, eingelesen und im Bereich $180^{\circ} \leq \vartheta \leq 360^{\circ}$ automatisch ergänzt (Unterroutinen readdata, dissdat, surtype). Die Unterroutine middler nützt Symmetriebeziehungen aus, die zwischen verschiedenen Flächen bestehen, und ruft die eigentlichen Anpassungsprogramme AKIM2D und dissregion auf, wobei letztere Unterroutine für die Legendre-Interpolation bzgl. der Winkelkoordinate für Winkel $\vartheta < 80^{\circ}$ im Dissoziationsbereich zuständig ist. Die hierfür ebenfalls benötigte Routine für eindimensionale Spline-Interpolation in der Abstandskoordinate r_{IC} wurde [285] entnommen und entsprechend angepaßt.

Um sicherzustellen, daß wirklich glatte Flächen vorliegen, müssen die Flächen visualisiert werden. Dazu sind neben einer zweidimensionalen perspektivischen Ansicht bzw. Konturdarstellung auch systematische eindimensionale Schnitte entlang der Winkel bzw. der Abstandskoordinate notwendig. Hierfür wurden die beiden Perlskripte ICNFIT und AKIMDATA_1D entwickelt. ICNFIT erweitert die berechneten Datenpunkte durch eindimensionale Spline-Interpolation in der Abstandskoordinate, AKIMDATA_1D erzeugt zunächst die Steuer- und Datendateien für das Visualisierungsprogramm GNUPLOT und zwar für alle möglichen eindimensionalen Schnitte in r_{IC} bzw. in ϑ sowie für die zweidimensionale perspektivische Ansicht bzw. Darstellung als Konturplot und ruft anschließend GNUPLOT für alle erzeugten Steuerfiles auf. Die von ICNFIT erzeugten erweiterten Datenfiles werden vom Anpassungsprogramm AKIMA benutzt. In einer Version des Programms AKIMA werden die interpolierten Daten mit einer Schrittweite $\Delta r_{IC} = 0.1$ a.u. bzw. $\Delta \vartheta = 5^{\circ}$ ausgegeben. Das Perlskript AKIM_1D kann benutzt werden, um diese Daten zu visualisieren.

Die nachfolgenden Seiten zeigen ein- und zweidimensionale Darstellungen von allen analytisch angepaßten Flächen. Dabei handelt es sich um die sechs Energiehyperflächen X^IA', 2^IA', 1^IA'', 2^IA', 1^IA'', 1^IA'', um die beiden Dipolkomponenten des Grundzustands, um die 3 Komponenten des Übergangsdipolmomente aus dem Grundzustand in die beiden angeregten Singulett-Zustände²⁴ sowie um die 17 Spin-Bahn–Matrixelemente. Die restlichen Spin-Bahn–Matrixelemente stehen mit den analytisch angepaßten in Symmetriebeziehung (Wigner-Eckart–Theorem) und müssen daher nicht ebenfalls analytisch angepaßt werden.

Energieflächen

Die nicht-relativistischen Energien der hier vorgestellten eindimensionalen Schnitte und Flächen wurden auf MRCI(SD)+Q Niveau mit einem sp(avqz), df(vqz) artigen Basissatz bestimmt, die Spin-Bahn-Matrixelemente der Spin-Bahn korrigierten Energien auf CASSCF Niveau mit demselben Basissatz.

Abbildung 5.3 zeigt die vier tiefsten nichtrelativistischen Zustände X¹ Σ^+ , ³ Π , ¹ Π und ³ Σ^- des linearen ICN Moleküls ($r_{CN} = 2.1901 \text{ a.u.}$). Die angeregten ¹ Π und ³ Σ^+ Zustände sind nichtbindend, wobei der ³ Σ^+ Zustand im Bereich der Gleichgewichtsstruktur des ICN Grundzustands energetisch deutlich höher liegt als die beiden Π Zustände. Der ³ Π Zustand besitzt ein Minimum bei $r_{IC} = 4.73 \text{ a.u.}$ mit einer Potentialtiefe (bei linearer Geometrie) von 2676 cm⁻¹.

Abbildung 5.4 zeigt, wie diese nicht-relativistischen Zustände aufspalten, wenn Spin-Bahn–Wechselwirkung berücksichtigt wird. Hier besitzt der ${}^{3}\Pi_{o+}$ Zustand ein Minimum bei $r_{IC} = 4.88$ a.u. mit einer Potentialtiefe (bei linearer Geometrie) von 4360 cm⁻¹. Ein deutlicher relativistischer Effekt auf Lage und Tiefe des Minimums ist also vorhanden. Besonders bemerkenswert ist auch die Kreuzung des ${}^{1}\Pi_{1}$ mit

²⁴2 vertikale Komponenten $X^{1}\Sigma^{+} \rightarrow {}^{1}\Pi$ (¹A'), eine horizontale Komponente $X^{1}\Sigma^{+} \rightarrow {}^{1}\Pi$ (¹A'').
dem ${}^{3}\Pi_{o+}$ Zustand, die in C_{s} Symmetrie in eine vermiedene Kreuzung zweier A' Zustände (sowie einen A'' Zustand) übergeht. Der untere Dissoziationskanal mündet in $I({}^{2}P_{3/2}) + CN(X^{2}\Sigma)$, der obere in $I({}^{2}P_{1/2}) + CN(X^{2}\Sigma)$.

Abbildung 5.5 zeigt die Winkelabhängigkeit der betrachteten nicht-relativistischen Zustände in der Nähe des experimentellen Gleichgewichtsabstandes des Grundzustands ($r_{IC} = 3.75$ a.u., $r_{CN} = 2.1901$ a.u.). Die beiden II Zustände spalten wie erwartet auf. Während der Grundzustand linear ist, besitzen die angeregten Zustände bei $\vartheta \approx 130^{\circ}$ ihre tiefsten Energien. Die relativistische Aufspaltung dieser Zustände zeigt schließlich Abb. 5.6.

Die sich anschließenden Abbildungen zeigen perspektivische Darstellungen sowie Konturplots der nicht-relativistischen zweidimensionalen Energiehyperflächen der sechs betrachteten Zustände $1 \frac{1}{4}$, $2 \frac{1}{4}$, $1 \frac{3}{4}$, $2 \frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}$ " und $\frac{3}{4}$ ".

Der 1¹A' (X¹ Σ^+) Grundzustand besitzt ein ausgeprägtes Minimum bei einem r_{IC} Abstand von 3.737 a.u., $\vartheta = 180^{\circ}$ mit einer Tiefe von 3.704 eV. Eine bound state Rechnung für die (anharmonische) Biegeschwingung²⁵ ergibt $\nu_b = 320.16 \text{ cm}^{-1}$ und für die (anharmonische) I-C Streckschwingung $\nu_{IC} = 513.09 \text{ cm}^{-1}$. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten $\nu_b = 304.14 \,\mathrm{cm}^{-1}$ und $\nu_{IC} = 488.83 \,\mathrm{cm}^{-1}$. Der Einfluß der Kopplung zur C – N Schwingung konnte dabei aufgrund des festgehaltenen C-N Abstandes natürlich nicht berücksichtigt werden. Der 2 A' Zustand geht bei linearer Geometrie in eine Komponente des ¹ Π Zustands über und besitzt ein flaches Minimum bei $r_{IC} = 7.30 \text{ a.u.}, \vartheta = 130^{\circ}$ mit einer Tiefe von $155 \,\mathrm{cm}^{-1}$. Der 1 ³/₄ Zustand geht bei linearer Geometrie in eine Komponente des $^{3}\Pi$ Zustands über und besitzt ein Minimum bei $r_{IC} = 4.50 \text{ a.u.}, \vartheta = 130^{\circ}$ mit einer Tiefe von $2880 \,\mathrm{cm}^{-1}$. Der $2 \,\mathrm{\r{A}'}$ Zustand geht bei linearer Geometrie in den ${}^{3}\Sigma^{+}$ Zustand über und weist keine Minima auf. Der 'A" Zustand geht bei linearer Geometrie in eine Komponente des ¹ Π Zustands über und besitzt ein $r_{IC} = 7.20$ a.u., $\vartheta = 150^{\circ}$ mit einer Tiefe von $150 \,\mathrm{cm}^{-1}$. Der A'' Zustand geht bei linearer Geometrie in eine Komponente des ³ Π Zustands über und besitzt ein Minimum bei $r_{IC} = 4.73$ a.u., $\vartheta = 180^{\circ}$ mit einer Tiefe von 2676 cm⁻¹.

Die für die Dynamik relevanten Bereiche der einzelnen angeregten Energiehyperflächen ergeben sich nicht nur aus energetischen Aspekten, sondern auch durch Betrachtung der Form der Flächen und dem daraus resultierenden Verlauf von klassischen Trajektorien. Für die Zustände $2^{3}A'$ ($^{3}\Sigma^{+}$) und $^{3}A''$ ($^{3}\Pi$) wird man erwarten, daß sich die Trajektorien nicht weit von $\vartheta = 180^{\circ}$ entfernen, während für die Zustände $2^{4}A'$ ($^{1}\Pi$) und $1^{3}A'$ ($^{3}\Pi$) auch größere Abweichungen von der Linearität anzunehmen sind. Die Trajektorien des $^{4}A''$ ($^{1}\Pi$) Zustand schließlich werden ebenfalls eine gewisse Abweichung zeigen. Bei dieser Betrachtungsweise werden allerdings die doch sehr großen Effekte der Spin-Bahn–Kopplung vernachlässigt.

 $^{^{25}}$ Bei linearen Molekülen ist für die Biegeschwingung kein 1 \leftarrow 0 Übergang möglich, für den 2 \leftarrow 0 Übergang ergibt sich als Schwingungsfrequenz $\nu_{b_{02}} = 640.33~{\rm cm}^{-1}$

Dipol- und Übergangsdipolmomentflächen

Die Dipolmomente des Grundzustands sowie die Ubergangsdipolmomente aus dem Grundzustand in die beiden Komponenten des ¹Π Zustands wurden auf MRCI(SD) Niveau mit einem sp(avqz), df(vqz) artigen Basissatz bestimmt. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß das lineare Molekül auf der y-Achse mit dem Iodatom auf der positiven Seite liegt. Ein positives Dipolmoment in y-Richtung impliziert somit eine positive Partialladung am Iodatom. Bei gewinkelten Geometrien befindet sich das Iodatom weiterhin auf der positiven y-Achse und das Kohlenstoffatom im Ursprung. Das Stickstoffatom liegt je nach Winkel im ersten ($\vartheta \ge 90^\circ$) oder im vierten Quadranten. Die negativen Werte des x-Dipolmoments, deren Betrag mit zunehmender Abwinkelung deutlich zunimmt, implizieren eine positive Partialladung am Kohlenstoffatom. Das mit zunehmender Abwinkelung abnehmende y-Dipolmoment erklärt sich durch den kleiner werdenden Abstand der Ladungsschwerpunkte. Interessanterweise nimmt das y-Dipolmoment zunächst leicht zu (von 1.357 a.u. bei $r_{IC} = 3.40$ a.u. auf 1.451 a.u. bei $r_{IC} = 4.20$ a.u.), um dann rasch auf 0.614 a.u. abzufallen. Die Übergangsdipolmomente zeigen bei kleinen Abständen eine starke Winkel- und Abstandsabhängigkeit, ändern sich aber ab etwa $r_{IC} = 5.50$ a.u. nur noch unwesentlich.

Spin-Bahn–Flächen

Die Spin-Bahn-Matrixelemente wurden auf CASSCF Niveau mit einem sp(avqz), df(vqz) artigen Basissatz bestimmt. Aufgrund der Auswahlregeln treten nicht-verschwindende x- und y-Beiträge immer gemeinsam auf, wobei bei Verwendung von reellen Wellenfunktionen der x-Beitrag imaginär, der y-Beitrag reell ist. Entsprechend wurden diese Flächen getrennt analytisch angepaßt, letztendlich besitzt aber nur die Summe der Beiträge physikalische Signifikanz. Nicht-verschwindende z-Beiträge treten hier nur separat auf und sind unter der Voraussetzung reeller Wellenfunktionen imaginär. Es lassen sich drei verschiedene Flächentypen unterscheiden, wobei am häufigsten ein starker Abfall bzw. Anstieg bei kleinen Abständen auftritt, während bei größeren Abständen ab etwa 5 a.u. signifikante Änderungen höchstens noch bei kleinen Winkeln auftreten. Prototyp dafür ist die $\langle 1^3A'11 \mid H_z^{SO} \mid 2^3A'11 \rangle$ Fläche. Bei einem weiteren, häufigeren Typ sind die Werte der Spin-Bahn-Matrixelemente bei linearen Geometrien gleich null und fallen mit kleiner werdenden Winkeln stark ab bzw. steigen stark an, wobei der stärkste Abfall zwischen 5 und 6 a.u. zu beobachten ist. Prototyp hierfür ist die $\langle 2^1 A' 00 \mid H_z^{SO} \mid 1^3 A' 10 \rangle$ Fläche. Der dritte Flächentyp schließlich ist durch $\langle 2^1 A' \, 00 \mid H_x^{SO} \mid^3 A^{\tilde{\prime}} 11 \rangle$ vertreten.



Abbildung 5.3.: Die vier tiefsten nichtrel. Zustände des linearen ICN Moleküls ($r_{CN} = 2.1901 \text{ a.u.}$). Berechnet auf MRCI+Q Niveau mit einem sp(avqz), df(vqz) Basissatz.



Die tiefsten Zustände des ICN Moleküls

Abbildung 5.4.: Die Aufspaltung der vier tiefsten nichtrel. Zustände des linearen ICN Moleküls, wenn Spin-Bahn–Wechselwirkung berücksichtigt wird ($r_{CN} = 2.1901 \text{ a.u.}$). Energien wurden auf MRCI+Q Niveau, Spin-Bahn-Matrixelemente auf CASSCF Niveau jeweils mit einem sp(avqz), df(vqz) Basissatz berechnet.



Abbildung 5.5.: Die sechs tiefsten nichtrel. Zustände des gewinkelten ICN Moleküls ($r_{IC} = 3.75$ a.u. und $r_{CN} = 2.1901$ a.u.). Berechnet auf MRCI+Q Niveau mit einem sp(avqz), df(vqz) Basissatz.



Die tiefsten Zustände des ICN Moleküls

Abbildung 5.6.: Die Aufspaltung der sechs tiefsten nichtrel. Zustände des gewinkelten ICN Moleküls, wenn Spin-Bahn–Wechselwirkung berücksichtigt wird ($r_{IC} = 3.75$ a.u. und $r_{CN} = 2.1901$ a.u.). Energien wurden auf MRCI+Q Niveau, Spin-Bahn-Matrixelemente auf CAS-SCF Niveau jeweils mit einem sp(avqz), df(vqz) Basissatz berechnet.



 $^1\Sigma^+$ / $^1A^{\scriptscriptstyle \rm I}$ Grundzustand des ICN Moleküls



 $^1\Pi$ / 2 $^1A^{\scriptscriptstyle |}$ Zustand des ICN Moleküls





Konturlinien zwischen -104.06 und -104.03 a.u. im Abstand von 50 cm $^{-1}$



$^3\Pi$ / 1 ^3A Zustand des ICN Moleküls



 $^3\Sigma^{\text{+}}$ / 2 $^3\text{A}^{\text{+}}$ Zustand des ICN Moleküls









 $^1\Pi$ / $^1A^{\scriptscriptstyle \|}$ Zustand des ICN Moleküls



 $^3\Pi$ / $\,^3A^{\scriptscriptstyle \|}$ Zustand des ICN Moleküls





Konturlinien zwischen -104.07 und -104.04 a.u. im Abstand von 50 cm $^{-1}$

5. ICN

Dipolmoment μ_{χ} des $^{1}\Sigma^{+}$ / 1 $^{1}A^{I}$ Grundzustands

Dipolmoment μ_y des $^{1}\Sigma^{+}$ / 1 $^{1}A^{1}$ Grundzustands





Übergangsdipolmoment <1 $\Sigma^{+}|\mu_{\chi}|^{1}\Pi$ > / <1 $^{1}A^{|}|\mu_{\chi}|2$ $^{1}A^{|}$ >

Übergangsdipolmoment <1 $\Sigma^{+}|\mu_{y}|^{1}\Pi$ > / <1 $^{1}A^{\cdot}|\mu_{y}|^{2}$ ^{1}A >



Übergangsdipolmoment <1 Σ^+ | μ_z |1 Π > / <1 1A'| μ_z |1A''>



. 60.00

 ϑ_{ICN}

4.00

5.00

6.00

r_{IC} [a.u.]

7.00

8.00

9.00

40.00

30.00

. 20.00

10.00

100.00

4.00

5.00

6.00

r_{IC} [a.u.]

7.00

8.00

9.00

191

160.00

 ϑ_{ICN}

150.00

140.00

30.00

. 20.00

110.00

100.00 10.00





ICN: Spin–Bahn Matrixelement <^1\Pi 0 0 | H^{SO_z} | $^3\Sigma^+$ 1 0> / <2 $^1A'$ 0 0 | H^{SO_z} |2 $^3A'$ 1 0>

ICN: Spin–Bahn Matrixelement < $^{1}\Pi$ 0 0 | H $^{SO_{y}}$] $^{3}\Pi$ 1 1> / <2 1 A' 0 0 | H $^{SO_{y}}$] 3 A'' 1 1>



192

0.00

-500.00

-1500.00

E [cm⁻¹]_{-1000.00}





1400.00 0.00 -200.00 1200.00 -400.00 E [cm⁻¹] ^{1000.00} Е $[cm^{-1}]^{-600.00}$ -800.00 800.00 -1000.00 600.00 -1200.00 -1400.00 400.00 -1600.00 200.00 180.00 180.0 -1800.00 ر 170.00 く 170.00 0.00 -2000.00 بر 160.00 60.00 150.00 150.00 140.00 . 40 or 4.00 4.00 5.00 5.00 ϑ_{ICN} ϑ_{ICN} 30.00 . 30 00 6.00 6.00 7.00 20.00 7.00 8.00 8.00 10.00 10.00

r_{IC} [a.u.]

9.00

100.00 10.00

r_{IC} [a.u.]

9.00

100.00



5. ICN

6. Ausblick

Die hochgenaue Berechnung von Hyperflächen stellt eine große Herausforderung an die zur Verfügung stehende Rechenleistung dar. Der Fortschritt in der Computertechnik sowie die Entwicklung von noch effizienteren *ab initio* Programmen erlaubt es, die Hyperflächen mit der Zeit immer weiter zu verbessern. In diesem Kapitel soll diskutiert werden, wie die im Rahmen dieser Arbeit berechneten Flächen aus heutiger Sicht weiter verbessert werden können und was dabei zu beachten ist.

- Die Elektronenkorrelation konvergiert nur langsam mit der Vergrößerung der üblichen Basissätze, da diese das Verhalten bei kleinen Elektronenabständen (cusp) nicht gut beschreiben können. Eine Vergrößerung des Basissatzes um qund eventuell auch h (v5z Basis) Funktionen, verbunden mit einer Basissatz-Extrapolation [286] für die Korrelationsenergie wäre daher wünschenswert. Alternativ könnten auch Methoden eingesetzt werden, die die Elektronenkorrelation explizit erfassen [286, 287]. Diese erzielen bei gleichem Einelektronen-Basissatz eine deutlich höhere Genauigkeit und besitzen zudem den Vorteil, daß neben den Energien auch die Wellenfunktionen und damit die berechneten Ubergangsmatrixelemente genauer werden. Inwieweit solche Größen auch durch Basissatz-Extrapolation verbessert werden können, muß erst noch genauer untersucht werden. Um Basisfunktionen mit einer hohen Drehimpulsquantenzahl (f, g, \ldots) zu vermeiden, wurde auch vorgeschlagen, zusätzliche Basisfunktionen einzuführen, die nicht atom- sondern z.B. auf dem Mittelpunkt einer chemischen Bindung zentriert sind [288]. Die Schwierigkeiten, die bei diesen sogenannten distributed basis sets auftreten (lineare Abhängigkeiten, bei Dissoziationsprozessen werden die Moleküle besser als die Dissoziationsprodukte beschrieben), dürfen aber nicht unterschätzt werden.
- Für das Iodatom kann das neue Pseudopotential ECP4 von Metz verwendet werden, bei dessen Justierung auch die Breit-Wechselwirkung berücksichtigt wurde (siehe Anhang C).
- Die Genauigkeit der Energiehyperflächen kann erhöht werden, wenn die Orbitale nicht in einer state-averaged sondern in einer zustandsspezifischen CAS-SCF Rechnung bestimmt werden. Allerdings muß dann dafür gesorgt werden, daß die Orbitale auftretende Entartungen (Π , Δ etc. Zustände) richtig wiedergeben, ohne daß es zu Sprüngen auf der Energiehyperfläche kommt. Dies kann z.B. dadurch erreicht werden, daß die andere Komponente mit einem winkelabhängigen Wichtungsfaktor, der bei $\vartheta = 180^{\circ}$ gleich eins ist, in einer state-

6. Ausblick

averaged Rechnung mit berücksichtigt wird. Auch energetisch tieferliegende Zustände gleicher Symmetrie müssen ggf. ein kleines Gewicht bekommen, um root flipping Probleme zu vermeiden. In diesem Zusammenhang wären auch Programme wünschenswert, die Übergangsmatrixelemente zwischen Wellenfunktionen berechnen können, die nur denselben Basissatz gemein haben.

- Elektronenkorrelation kann statt auf MRCI(SD) Niveau auch auf ACPF Niveau berechnet werden; diese Methode ist näherungsweise größenkonsistent. Auch *Equation of Motion* (EOM) *Coupled-Cluster* Rechnungen wären denkbar, allerdings können diese Methoden statische Korrelationseffekte in der Regel nicht ausreichend erfassen. Dafür steht mit der CC2, CCSD, CC3 Hierarchie eine Möglichkeit zur Verfügung, die Energie auch bezüglich des *N*-Teilchenraums zu extrapolieren.
- Um bei Allelektronenrechnungen skalar-relativistische Effekte in den CAS-SCF Rechnungen zu berücksichtigen, könnte der (variationell stabile) Douglas-Kroll-Hess *no-pair* Hamiltonoperator eingesetzt werden.
- In der vorliegenden Arbeit werden die Spin-Bahn-Effekte im ICN Molekül nur durch das Spin-Bahn-Potential des Iodatoms erfaßt. Um die Effekte, die durch das Kohlenstoff- und das Stickstoffatom hervorgerufen werden, bei Rechnungen zu berücksichtigen, die mit MOLPRO durchgeführt werden, müssen entweder für diese beiden Atome ebenfalls Pseudo- und Spin-Bahn-Potentiale verwendet, oder der Quellcode muß entsprechend abgeändert werden.
- Spin-Bahn-Effekte werden mit zunehmender Kernladungszahl immer wichtiger; ihre Auswirkungen auf die Orbitale sollte daher für schwere Elemente berücksichtigt werden. Dies kann effektiv durch ein Spin-Bahn-CI auf MR-CI(S) Niveau geschehen, da so die Relaxation der einkomponentig optimierten Orbitale beschrieben werden kann. Elektronenkorrelation kann durch die *spin-free state-shift* Methode [55, 204, 205] eingeführt werden, wobei die relevanten nicht-relativistischen Zustände auf hohem Niveau einkomponentig berechnet werden. Anders als in der vorliegenden Arbeit enthalten die resultierenden Energiehyperflächen bereits Spin-Bahn-Effekte. Die damit verbundene Symmetrieerniedrigung bedingt aber mehr vermiedene Kreuzungen, was eine aufwendigere Diabatisierung erforderlich macht.
- Um analytische Flächen zu erhalten, die sich im Dissoziationsbereich nur noch wenig mit dem Winkel ändern, sollte die Flächenanpassung statt in internen in Jakobi-Koordinaten durchgeführt werden.
- Um die Qualität der ICN-Flächen weiter zu verbessern, können auch Rechnungen bei verschiedenen C – N Abständen durchgeführt werden. Eine analytische Anpassung der resultierenden dreidimensionalen Daten kann z.B. gemäß der von Wang und Mitarbeitern [226] vorgeschlagenden SOFA Strategie durchgeführt werden; hier können die einzelnen Freiheitsgrade mit verschiedenen analytischen Ansätzen analytisch angepaßt werden. Für den C–N Abstand des ICN-Moleküls könnte hierfür z.B. eine Polynomentwicklung verwendet werden.

A. Symmetrieangepaßte Spinfunktionen

In diesem Anhang werden die symmetrieangepaßten Spinfunktionen der zu den acht binären Punktgruppen zugehörigen Doppelgruppen in tabellarischer Form angegeben. Der Gebrauch dieser Tabellen bedarf einer kurzen Erläuterung [211]. Die Funktionen $|S M_S\rangle_+$ bzw. $|S M_S\rangle_-$ sind wie folgt definiert:

$$|S M_S\rangle_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (|S M_S\rangle + |S - M_S\rangle) \qquad S \ge M_S \ge 0$$
$$= \frac{1}{\sqrt{2}} (|S M_S\rangle + |S \bar{M}_S\rangle)$$
$$|S M_S\rangle_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (|S M_S\rangle - |S - M_S\rangle) \qquad S \ge M_S \ge 0$$
$$= \frac{1}{\sqrt{2}} (|S M_S\rangle - |S \bar{M}_S\rangle)$$

Die Zahlen ι und μ geben die Inkremente an, die (wiederholt) zu den S bzw. M_S Werten in der Tabelle addiert werden müssen, um weitere symmetrieangepaßte Spinfunktionen zur gleichen irreduziblen Darstellung zu erzeugen. Sind bei einer (zweifach) entarteten Darstellung mehr als eine Basisfunktion angegeben, so kann im Prinzip jeder erste Partner einer Basis mit jedem zweiten Partner einer zweiten Basis zu einer neuen Basis kombiniert werden, jedoch scheint es am günstigsten, die Werte so zu wählen, daß beide Partner dieselbe Quantenzahl S und denselben Betrag der Quantenzahl M_S besitzen. Als Beispiel sollen einige symmetrieangepaßte Spinfunktionen der irreduziblen Darstellungen A_g und B_{1g} der Doppelgruppe $\overline{\mathcal{D}}_{2h}$ explizit angegeben werden:

\mathcal{C}_1	$ S M_S\rangle$	ι	μ			\mathcal{C}_i	$ S M_S\rangle$	ι	μ
A	$ 0 0\rangle$	1	± 1			A_g	$ 0 0\rangle$	1	± 1
$A_{1/2}$	$\left \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}\right\rangle$	1	± 1			$A_{1/2,g}$	$\left \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}\right\rangle$	1	± 1
					_				
\mathcal{C}_s	S M	$\langle I_S \rangle$	l	μ	_	\mathcal{C}_2	$ S M_S\rangle$	ι	μ
A'	$ 0 0\rangle$	$ 1 0\rangle$	2	± 2	-	A'	$ 0 0\rangle$	1	± 2
A''	$ 1 1\rangle$	$ 2 1\rangle$	2	± 2		$A^{\prime\prime}$	$ 1 1\rangle$	1	± 2
${}^{1}E_{1/2}$	$\left \frac{1}{2} \ \frac{\overline{1}}{2}\right\rangle$		1	± 2		${}^{1}E_{1/2}$	$\left \frac{1}{2} \ \frac{\overline{1}}{2}\right\rangle$	1	± 2
${}^{2}E_{1/2}$	$\left \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}\right\rangle$		1	± 2		${}^{2}E_{1/2}$	$\left \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}\right\rangle$	1	± 2
	\mathcal{C}_{2v}				$ S M_S\rangle$		ι	μ	
	$\overline{A_1}$	0	$0\rangle_+$		$ 3 2\rangle_{-}$		2	2	
	A_2	2	$2\rangle_{-}$		$ 1 0\rangle_+$		2	2	
	B_1	2	$1\rangle_{-}$		$ 1 1\rangle_+$		2	2	
	B_2	2	$1\rangle_+$		$ 1 1\rangle_{-}$		2	2	

Symmetrieangepaßte Spinfunktionen der zu den acht binären Punktgruppen zugehörigen Doppelgruppen

 $E_{1/2} \quad \left(\left| \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right\rangle, \ \left| \frac{1}{2} \ \frac{\overline{1}}{2} \right\rangle \right) \quad \left(\left| \frac{3}{2} \ \frac{\overline{3}}{2} \right\rangle, \ -\left| \frac{3}{2} \ \frac{3}{2} \right\rangle \right) \quad 2 \quad \pm 2$

	\mathcal{C}_{2h}	$ S M_S\rangle$	ι	μ		
	$\overline{A_g}$	$ 0 0\rangle$	1	± 2		
	B_g	$ 1 1\rangle$	1	± 2		
	${}^{1}E_{1/2,g}$	$\left \frac{1}{2} \ \frac{\overline{1}}{2}\right\rangle$	1	± 2		
	${}^{2}E_{1/2,g}$	$\left \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}\right\rangle$	1	± 2		
\mathcal{D}_2		$ SM_S\rangle$			ι	μ
A	$ 0 0\rangle_+$	$ 3 2\rangle_{-}$	-		2	2
B_1	$ 1 0\rangle_+$	$ 2 2\rangle_{-}$			2	2
B_2	$ 1 1\rangle_+$	$ 2 \ 1\rangle_{-}$			2	2
B_3	$ 1 \ 1\rangle_{-}$	$ 2 1\rangle_+$	-		2	2
$E_{1/2}$	$\left(\left \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}\right\rangle, \ \left \frac{1}{2} \ \frac{\overline{1}}{2}\right\rangle\right)$	$\bigg) \bigg(\big \tfrac{3}{2} \tfrac{\overline{3}}{2} $	$\rangle, -$	$-\left \frac{3}{2} \frac{3}{2}\right\rangle\right)$	2	± 2
\mathcal{D}_{2h}		$ S M_S\rangle$			l	μ
A_g	$ 00\rangle_+$	$ 32\rangle$	_		2	2
B_{1g}	$ 22\rangle_{-}$	$ 10\rangle$	F		2	2
B_{2g}	$ 21\rangle_{-}$	$ 11\rangle$	F		2	2
B_{3g}	$ 21\rangle_+$	$ 11\rangle$	_		2	2
$\mathrm{E}_{1/2,g}$	$\left(\left \frac{1}{2}\frac{1}{2}\right\rangle,\left \frac{1}{2}\overline{\frac{1}{2}}\right\rangle\right)$	$\left(\left \frac{3}{2}\frac{\overline{3}}{2}\right.\right)$	\rangle , -	$-\left \frac{3}{2}\frac{3}{2}\right\rangle\right)$	2	± 2

Symmetrieangepaßte Spinfunktionen der zu den acht binären Punktgruppen zugehörigen Doppelgruppen (Fortsetzung)

 $A. \quad Symmetrie angepa \\ \beta te \ Spinfunktionen$

B. Verwendete Programme und Perlskripte

Es werden die Programme und Skripte beschrieben, die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt und überwiegend selbst entwickelt wurden. Für die hier nicht aufgeführten Programme steht andersweitig eine umfangreiche Dokumentation zur Verfügung. Die Programme werden in der logischen Reihenfolge ihrer Anwendung aufgeführt.

B.1. Surgen

Mit dem Fortran77 Programm SURGEN können die minimal notwendigen Geometrien erzeugt werden, an denen Datenpunkte berechnet werden sollten, um eine vernünftige analytische Flächenanpassung durch Polynomentwicklung durchführen zu können. Es ist aber ratsam, diesen Datensatz durch weitere Punkte zu ergänzen, damit die Zahl der Datenpunkte (signifikant) größer wird als die Zahl der Terme in der Polynomentwicklung. Das Programm kann (auch) interaktiv verwendet werden, dabei müssen nacheinander der Name der Ausgabedatei, die Referenzgeometrie, die Schrittweite in r_1 , r_2 und ϑ , der Polynomgrad, weitere Beschränkungen der Kreuzterme sowie eventuelle Kopplungen der Koordinaten angegeben werden. Um die Symmetrie eines linearen Moleküls zu berücksichtigen, muß hier 0 0 2 eingegeben werden. Übliche Werte für die Schrittweite liegen bei ca. 0.1 a.u. für r_1 und r_2 und ca. 10° für ϑ . Das Programm wird mit surgen aufgerufen.

B.2. Datenextraktion aus Molpro-Ausgabedateien: Getmatel

Das im Rahmen dieser Arbeit verfaßte Perlskript GETMATEL kann verwendet werden, um aus den MOLPRO-Ausgabedateien die einzelnen Spin-Bahn-Matrixelemente und Übergangsdipolmomente aus den entsprechenden (nicht symmetrieangepaßten) Matrizen automatisch auszulesen, wobei für jedes Matrixelement eine eigene Datei im Unterverzeichnis MATELEMENTS angelegt wird; diese Dateien können dann direkt in SURFIT bzw. in SWISSFIT weiterverwendet werden. Ein üblicher Programmaufruf lautet: cat *out | getmatel dummy aba für ABA Moleküle wie CS_2 bzw. ...abc für ABC Moleküle. Eine detailliertere Programmbeschreibung findet sich im Quellcode selbst.

Auch die berechneten Energien können ausgelesen werden. Dazu stehen die Perlskripte GETENERGIES (für korrelierte Energien), GETCASENERGIES (für CASSCF Energien) und GETSOENERGIES bzw. SOSYMENGET (für Spin-Bahn-korrigierte Energien in symmetrieangepaßter Basis) zur Verfügung. GETENERGIES gibt neben der MRCI-Referenzenergie und der MRCI(SD) Energie auch alle Größenkonsistenzkorrigierten Energien aus, die im Unterkapitel 1.5 beschrieben wurden. Für die Berechnung der modifizierten Davidson-Silver und der Meissner Korrektur muß dazu als Parameter die Zahl der korrelierten Elektronen mit angegeben werden. Die Programme werden alle sehr ähnlich benutzt, z.B.

```
cat *out | getcasenergies > result.
```

Weitere Einzelheiten können dem dokumentierten Quellcode entnommen werden.

B.3. Swissfit

B.3.1. Allgemeine Programmbeschreibung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das in Fortran77 geschriebene Programm SWISSFIT entwickelt, welches eine analytische Anpassung von diskret gegebenen Flächen dreiatomiger Moleküle durch eine Polynomentwicklung in internen Auslenkungskoordinaten r_1 , r_2 , ϑ oder in Funktionen dieser Koordinaten ermöglicht. Auch eine analytische Anpassung in ein oder zwei Dimensionen ist möglich. Das Programm arbeitet nicht interaktiv, sondern mittels einer Steuerdatei. Optional können das Minimum der angepaßten Fläche sowie die harmonischen Frequenzen¹ berechnet werden, bei gewinkelten Molekülen auch die Geometrie des Übergangszustands, dessen harmonische Frequenzen sowie die Barrierenhöhe mit und ohne Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungen.

Außerdem werden die Koeffizienten und die mittlere Standard- sowie die maximale Abweichung zwischen berechneten und gegebenen Datenpunkten und die Abweichung an jedem einzelnen Datenpunkt (sortiert nach der Größe der Abweichung) ausgegeben. Das Potential (die analytische Darstellung der Fläche) wird auch in einem Format ausgegeben, welches von SURFIT direkt eingelesen werden kann. Die Kreuzterme können durch Angabe der maximal erlaubten Polynomgrade i_c , j_c , k_c weiter eingeschränkt werden. Weiterhin können Terme mit fest vorgegebenen Koeffizienten angegeben werden, die auch außerhalb des festgelegten Polynombereichs liegen können. Für jeden Term kann festgelegt werden, ob er in die Optimierung

¹Zur Minimumssuche wird die Fletcher-Reeves-Polak-Ribiere Variante der Methode der konjugierten Gradienten verwendet [285], zur Bestimmung der harmonischen Frequenzen Wilsons FG Analyse [285].

mit eingehen soll oder nicht. Es ist möglich, Daten, die zu Geometrien mit kleinen Winkeln gehören, zu wichten. Für lineare Moleküle kann eine lineare Gleichgewichtsgeometrie erzwungen werden (sofern die Referenzgeometrie linear ist), dabei werden alle Terme, die ungerade in ϑ sind, gelöscht.

Als Referenzgeometrie für die Polynomentwicklung wird voreingestellt diejenige Geometrie verwendet, die den kleinsten Wert aufweist, da dies die übliche Wahl für Energiehyperflächen gebundener Zustände darstellt. Die Referenzgeometrie kann aber auch explizit vorgegeben werden. Sie muß *nicht* als Datenpunkt vorliegen. Es kann auch gefordert werden, daß die Referenzgeometrie ein (lokales) Minimum ist (indem der Gradient gleich null gesetzt wird). Wenn die Referenzgeometrie gleich dem Minimum der Fläche ist, kann außerdem vorgegeben werden, daß es sich um ein ABA Molekül handelt. In diesem Fall wird der Gradient gleich null und die Koeffizienten $C_{ijk} = C_{jik}$ (mit $i \neq j$) gesetzt.

Einige Streckkoordinaten z.B. die Morsekoordinate enthalten einen nicht-linearen Parameter β . Dieser kann im Programm durch einen Scan optimiert werden. Aufgrund der immer wieder beobachteten lokalen Minima und auch aufgrund von numerischen Schwierigkeiten ist es ratsam, β auf diese einfache Weise zu bestimmen, zumal es keinen nennenswerten Zeitaufwand bedeutet. Für den besten Wert von β (kleinste Standardabweichung) erfolgt dann eine ausführliche Datenausgabe (*output*). Es wurden auch drei Streckkoordinaten aufgenommen, die von zwei Parametern α und β abhängen. Hier läßt sich nur der β Parameter automatisch optimieren. Für die Winkelkoordinate ϑ steht außer der internen Auslenkungskoordinate ϑ noch die Carter-Handy–Koordinate ϑ^{CH} zur Verfügung, die bei gewinkelten Molekülen die Barriere zur Linearität richtig beschreibt. Die Carter-Handy–Koordinate kann nicht verwendet werden, wenn um eine (fast) lineare Geometrie entwickelt wird.

In einer Steuerdatei können beliebig viele ein- und zweidimensionale Schnitte durch die analytische Fläche festgelegt werden. Diese werden dann in GNUPLOT Steuerdateien (*inputs*) umgesetzt und durch automatischen Aufruf von GNUPLOT sofort in PostScript-Dateien umgewandelt. Für zweidimensionale Schnitte werden dabei jeweils ein Konturplot und eine perspektivische Ansicht erstellt. Die GNUPLOT Steuerdateien können natürlich auch noch weiter bearbeitet werden. der Programmaufruf lautet sfit < steuerdatei > output.

B.3.2. Steuerdatei

In diesem Abschnitt soll anhand Abbildung B.1 die SWISSFIT-Steuerdatei diskutiert werden. Da nur ein sehr einfacher Parser programmiert wurde, müssen immer *alle* Angaben gemacht werden, auch wenn sie eigentlich überflüssig sind. Die Eingabe ist formatfrei.

1. In der ersten Zeile wird der Polynomgrad bezüglich der Koordinaten r_1 , r_2 und ϑ angegeben. Im Beispiel ist der Polynomgrad bzgl. r_1 und r_2 jeweils gleich 6 und bzgl. ϑ gleich 8. Der maximal mögliche Polynomgrad beträgt 35.

B. Verwendete Programme und Perlskripte

Zeile	Beispiel	Kurzbeschreibung
01	6 6 8	Polynomgrade bzgl. r_1, r_2, ϑ
02	-1 -1 4	Beschränkung der Kreuzterme $(-1 = \text{keine})$
03	fixcoeffs	Name der Datei, die die festen Koeffizienten enthält
04	120 0.8	Wichtung für kleine Winkel
05	y n n	Spezifizierung von Molekül- und Referenzgeometrie
06	y 3.0 3.0 160.	Referenzgeometrie
07	m 2.0 1.0 d 1.0 1.0	Typ und Parameter der beiden Streckkoord.
08	y 0.1 31 n 1. 1	Scan bzgl. β Parameter der Streckkoord.
09	n 1.5 n .1 11	Carter-Handy–Koordinate und A_o Optimierung
10	cs2.state1	Name der Datendatei
11	contfile	Name der Datei mit Visualisierungsvorschriften
12	у	Minimumssuche
13	y 32. 32. 12.	Frequenzberechnung

Abbildung B.1.: Eine typische SWISSFIT-Steuerdatei

Polynomgrade über 9 werden dabei durch Großbuchstaben (10 = A, 11 = B, ...) definiert. Typische Polynomgrade sind aber 4 4 6 oder 6 6 8.

- 2. In der zweiten Zeile kann eine weitere Beschränkung der Kreuzterme erfolgen. Im Beispiel darf kein Kreuzterm auftreten, der bezüglich ϑ einen Polynomgrad größer als 4 aufweist. Die Angabe von -1 bezüglich r_1 und r_2 bedeutet, daß hier keine weiteren Einschränkungen gemacht werden sollen. Weitere Kreuzterme können in Zeile 3 definiert werden.
- 3. In manchen Fällen, z.B. um bestimmte Extrapolationseigenschaften zu erhalten, ist es hilfreich, die Koeffizienten bestimmter Terme auf einen festen Wert zu setzen. Diese Koeffizienten werden in einer eigenen Datei, die im Beispiel fixcoeffs heißt, definiert. In dieser Datei kann pro Zeile ein Koeffizient definiert werden. Einige typische Zeilen sind:

8 0 0 0.01 y 0 0 8 0.02 n 3 3 2 0.00 y 4 4 2 0.01 r

Die ersten drei Ziffern geben die Exponenten in r_1 , r_2 und ϑ an und definieren damit den Term. Die vierte Zahl ist der zugehörige Wert des Koeffizienten. Zudem muß definiert werden, ob der konstante Term in den *least-square-fit* mit eingehen (y) oder erst nachträglich hinzugefügt (n) werden soll oder ob der Koeffizient des betreffenden Terms zwar frei optimiert, nachher aber ersetzt (r) werden soll. Hier können auch Terme definiert werden, die nicht in der durch die Zeilen 1 und 2 definierten Polynomexpansion enthalten sind. Einzelne Terme können gelöscht werden, indem die Koeffizienten auf null gesetzt werden, im Beispiel ist dies für den Term mit dem Koeffizienten C_{332} der Fall. Auch wenn keine konstanten Koeffizienten vorgegeben werden sollen, muß dennoch die leere Datei existieren. Der Term mit dem Koeffizienten C_{442} wird frei optimiert, nachher aber auf den Wert 0.01 gesetzt. Tritt dieser Term in der Polynomentwicklung nicht auf, so wird er nach der Optimierung hinzugefügt. Wird in Zeile 05 die Symmetrie eines BAB Moleküls gefordert, muß bei der Definition der konstanten Koeffizienten darauf geachtet werden, daß C_{ijk} und C_{jik} auf denselben Wert gesetzt werden.

- 4. Es ist möglich, die Daten, die zu kleinen Winkeln gehören, mit einem Wichtungsfaktor w zu wichten. Im Beispiel werden alle Daten, bei denen der zugehörige Winkel ϑ^{int} kleiner als 120° ist, mit w = 0.8 gewichtet. Keine Wichtung wird erhalten, wenn w = 1.0 gesetzt oder der Winkel hinreichend klein bzw. groß gewählt wird.
- 5. In der fünften Zeile können bestimmte Symmetrie
eigenschaften erzwungen werden.

erstes (y/n):

Viele Flächen z.B. alle Energieflächen sind bezüglich $\vartheta^{int} = 180^{\circ}$ d.h. bezüglich linearer Geometrien symmetrisch. Ist die Referenzgeometrie ebenfalls linear, so kann diese Symmetrie erzwungen werden, indem alle Terme, die ungerade in ϑ sind, von der Polynomentwicklung eliminiert werden.

zweites (y/n):

Hier kann erzwungen werden, daß der Gradient am der Referenzgeometrie verschwindet. Damit kann z.B. bei Energieflächen forciert werden, daß die Referenzgeometrie zur Gleichgewichtsgeometrie wird.

drittes (y/n):

Unter der Voraussetzung, daß der Gradient an der Referenzgeometrie verschwindet und daß $r_1^{ref} = r_2^{ref}$ gilt, kann für ABA Moleküle deren besondere Symmetrie berücksichtigt werden. In diesem Fall wird (für alle $i \neq j$) $C_{ijk} = C_{jik}$ gesetzt.

- 6. Die Referenzgeometrie kann explizit vorgegeben werden (y/n). Im Beispiel wird die Referenzgeometrie auf $r_1^{ref} = 3.00, r_2^{ref} = 3.00, \vartheta^{ref} = 160^{\circ}$ gesetzt.
- 7. Hier werden die Koordinatentypen der beiden Streckkoordinaten sowie die zugehörigen Parameter β und α in der Reihenfolge r₁-Koordinatentyp β₁ α₁ r₂-Koordinatentyp β₂ α₂ vorgegeben. Die verwendeten Kürzel zeigt Tabelle B.1. Im Beispiel wird für die erste Streckkoordinate r₁ die Morse-Koordinate mit β₁ = 1.20 verwendet, für die zweite Streckkoordinate r₂ die einfache interne Auslenkungskoordinate (displacement coordinate).
- 8. In dieser Zeile wird definiert, ob bezüglich der Parameter β_1 bzw. β_2 ein Scan durchgeführt werden soll. Zu jedem Parameter wird die Schrittweite (die auch negativ sein kann) sowie die Zahl der Schritte festgelegt. Als Startwert wird jeweils der in Zeile 07 vorgegebene β -Wert verwendet. Im Beispiel soll für den

В.	Verwendete	Programme	und	Perlskripte
----	------------	-----------	-----	-------------

Displacement	d
Dunham	D oder x
Simons-Parr-Finlan	S
Ogilvie	0
Morse	m
anti-Morse	a
Huffaker	h
Thakkar	t
Engelke	е
Mattera	M oder z
Surkus	S oder y

Tabelle B.1.: Streckkoordinaten-Kürzel in SWISSFIT

Parameter β_1 der Morse–Koordinate r_1 ein Scan durchgeführt werden. Die Schrittweite beträgt 0.1, die Zahl der Schritte 31.

- 9. Hier wird angegeben, ob für die Winkelkoordinate die interne (displacement) Koordinate (n) oder die Carter-Handy-Koordinate (y) verwendet werden soll. Dann folgt der für die Carter-Handy-Koordinate notwendige Wert des Parameters A₀. Schließlich wird angegeben, ob bzgl. A₀ ein Scan durchgeführt werden soll (s/n)². Es folgen die Schrittweite des Scans (die auch negativ sein kann) sowie die Zahl der Schritte. Im Beispiel soll die displacement Koordinate verwendet werden.
- 10. Name der Datei, die die Daten enthält. Das Auslesen erfolgt unformatiert, jedoch muß jede Zeile genau eine Geometrie in der Reihenfolge $r_1^{int} r_2^{int} \vartheta^{int} \text{Größe enthalten}$, z.B

3.75	2.1901	160.0	-104.1833460
3.85	2.1901	160.0	-104.1822740
4.00	2.1901	160.0	-104.1775697

Die Winkel sollten in Grad angegeben werden, die Abstände in atomaren Einheiten. Letzteres ist notwendig, um die richtigen Frequenzen zu erhalten.

11. Name der Steuerdatei, die die Beschreibung der gewünschten ein- bzw. zweidimensionalen Schnitte enthält. Es kann eine beliebige Zahl von Schnitten definiert werden. Auch wenn keine Visualisierung gewünscht ist, muß die angegebene (leere) Datei existieren. Eine typische Steuerdatei sieht folgendermaßen aus:

2 1 3 2 3.20 4.50 0.1 120. 180. 5. 2.1901 statela.twodim.dat 'state 1' 1 1 3 2 3.40 4.50 0.1 120. 120. 5. 2.1901 statela.onedim.dat 'state 1'

²Es kann auch eine (lokale) Optimierung (y) durchgeführt werden

Die erste Zahl gibt an, ob es sich um einen ein- oder zweidimensionalen Schnitt handelt. Bei einem zweidimensionalen Schnitt werden zwei PostScript-Dateien erzeugt, die den Konturplot bzw. die perspektivische Ansicht enthalten. Die nächsten beiden Zahlen geben an, welche beiden Koordinaten variabel sind, im ersten Beispiel also die Koordinaten 1 (r_1) und 3 (ϑ) . Auch bei einem eindimensionalen Schnitt müssen zwei Koordinaten als variabel deklariert werden. Die vierte Zahl gibt die konstante Koordinate an, hier also 2 (r_2) . Die nächsten sechs Zahlen definieren Start- und Endwert sowie Schrittweite der beiden variablen Koordinaten. Bei einem eindimensionalen Schnitt müssen für die zweite "variable" Koordinate Start- und Endwert beide gleich dem konstanten Wert sein. Es folgt der Wert der konstanten Koordinate, im Beispiel $r_2 = 2.1901$. Schließlich werden noch der Name des zu erzeugenden Datendateien und – in einfachen Anführungsstrichen – die Uberschrift angegeben. Der Name der Datendatei definiert auch die Namen der GNUPLOT Steuerdatei (Endung .gnu) sowie der PostScript-Dateien (Endung .ps bzw. bei zweidimensionalen Schnitten auch .cont.ps). In der Überschrift können Sub- und Superscripts (wie in LATEX) gesetzt und Sonderzeichen über ihren ASCII Code spezifiziert werden, eine ausführlichere Beschreibung gibt die entsprechende GNUPLOT Dokumentation³.

- 12. Hier wird festgelegt (y/n), ob das Minimum der Fläche gesucht werden soll (Ausgangspunkt der Suche ist die Referenzgeometrie). Zusätzlich wird ggf. die Geometrie des Übergangszustands (Minimum bei linearen Geometrien) bestimmt.
- 13. Hier wird festgelegt (y/n), ob am gefundenen Minimum sowie am Übergangszustand die harmonischen Frequenzen berechnet werden sollen. Zusätzlich werden ggf. die Barriere zur Linearität mit bzw. ohne Korrektur der Nullpunktsschwingungen ermittelt. Für ein ABC Molekül werden die Massen der drei Atome in der Reihenfolge $m_A - m_C - m_B$ in atomaren Masseneinheiten (*atomic mass units*, z.B. $m_{12C} = 12.0000$) angegeben, für das CS₂ Molekül also (ungefähr) 32. 32. 12.

B.4. Legendre-Interpolation

Im ICN-Projekt wurden eindimensionale Interpolationen bezüglich der Winkelkoordinate in Legendre-Polynomen durchgeführt. Dazu wurde das Programm LE-GENDRE entwickelt, welches auf der Routine pm1 aufbaut und die Lapack-Routine DSYSVX in Version 3.0 benötigt. Vorzugeben sind der Name der Datendatei (jede Zeile dieser Datei enthält einen Winkel (in Grad) und den zugehörigen Funktionswert), die Spezifikationen l_{max} und m der Legendre-Polynome, wobei m = 0 zu wählen ist, falls die Steigung für $\vartheta = 180^{\circ}$ gleich null ist, und m = 1, falls die Steigung für $\vartheta = 180^{\circ}$ ungleich null, der Funktionswert aber gleich null ist. Die Zahl der

³Syntax for postscript enhanced option von D. Crawford (Datei ps_guide.ps).

Datenpunkte muß mindestens gleich $l_{max} + 1$ sein. Die berechneten Funktionswerte werden zwischen 0 und 180° ausgegeben, dazu muß schließlich noch die Schrittweite spezifiziert werden. Das Programm wird mit legendre aufgerufen.

B.5. Surfit

Von SURFIT, welches in Fortran77 geschrieben wurde, existieren mehrere Programmversionen nebeneinander, zumeist ohne Dokumentation. SURFIT kann interaktiv oder über eine Steuerdatei verwendet werden. Graphische Schnittstellen beruhen entweder auf dem XGKS-Standard oder auf der graphischen PGPLOT Bibliothek, die an der California Institute of Technology entwickelt wurde. Es wird aber empfohlen, die graphische Schnittstelle zu GNUPLOT zu benutzen, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde; dies vereinfacht auch die Installation des Programms erheblich.

Die wichtigsten Befehle⁴ werden in diesem Abschnitt kurz vorgestellt⁵. Abbildung B.2 zeigt eine typische SURFIT-Steuerdatei: Zunächst werden die berechneten Daten eingelesen, wobei jede Zeile die Form $r_1 - r_2 - \vartheta$ – Größe besitzen muß mit den (absoluten) Abständen r_1, r_2 in atomaren Einheiten und den Winkeln ϑ in Grad. In der zweiten und dritten Zeile wird ein (mit SWISSFIT erstelltes) Potentialfile im ASCII Format eingelesen, in der vierten Zeile wird die maximale Anzahl an Iterationen (Voreinstellung 10) bei der analytischen Anpassung vorgegeben, die in der nächsten Zeile gestartet wird. In den folgenden Zeilen wird das Minimum bestimmt, die Minimumsgeometrie als neue Referenzgeometrie definiert, wiederum eine Flächenanpassung durchgeführt und das neue Minimum bestimmt. Diese Iteration muß solange fortgesetzt werden, bis sich Referenz- und Minimumsgeometrie nicht mehr unterscheiden und die Koeffizienten C_{100} , C_{010} und C_{001} jeweils praktisch gleich null sind. Danach wird eine anharmonische Kraftfeldanalyse durchgeführt, wobei die Atommassen eines ABC Moleküls in der Reihenfolge A – B – C in atomaren Masseneinheiten⁶ vorgegeben werden müssen. Schließlich wird noch das Schwingungs-Rotations-Spektrum bis 4000 Wellenzahlen berechnet⁷. Schließlich wird noch das Kraftfeld in Normalkoordinaten bzw. in internen Koordinaten ausgegeben, das Potential (die analytische Darstellung der Fläche) im ASCII–Format abgespeichert und das Programm verlassen. Das in internen Koordinaten berechnete Kraftfeld⁸ wird für die variationelle Bestimmung der Schwingungsniveaus benötigt.

Der Programmaufruf im Batchbetrieb lautet:

⁶Die Masse von ¹²C ist $m_C = 12.000000$.

⁴in manchen Versionen müssen alle Befehle groß geschrieben werden.

⁵Die Befehle können abgekürzt werden, solange sie noch eindeutig sind.

⁷Für gewinkelte Moleküle ist es nur bis maximal zur Barrierenhöhe zuverlässig, Resonanzphänomene werden nur teilweise, die bei elektronisch entarteten linearen Molekülen auftretende Renner-Teller-Kopplung naturgemäß überhaupt nicht erfaßt. Abhängig von dem zu berechnenden Bereich können in den aktuellen Programmversionen einzelne Schwingungsterme fehlen.

⁸Die Kraftkonstanten sind hierbei mit den Fakultäten, die in der Polynomentwicklung auftauchen, skaliert.

	Befehl	Kurzbeschreibung
01	read cs2.data	Datendatei einlesen
02	load cs2.pot	(SWISSFIT) Potentialfile einlesen
03	a	Einlesen im ASCII Format
04	iter 12	Maximale Anzahl der Iterationen für Flächenanpassung
05	fit	Flächenanpassung
06	min	Minimumssuche
07	ref/min	Minimumsgeometrie ist neue Referenzgeometrie
08	fit	Flächenanpassung
09	min	Minimumssuche
10	ana $m_S m_C m_S$	anharm. Kraftfeldanalyse (atomare Masseneinheiten)
11	$\operatorname{spec}/4000$	Ausgabe des Schwingungs-Rotations-Spektrums bis $4000 \mathrm{cm}^{-1}$
12	force/normal	Kraftfeld in Normalkoord. ausgeben
13	force/internal	Kraftfeld in internen Koord. ausgeben
14	save cs2.pot2	Speichern des Potentials (der analyt. Fläche)
15	a	Speichern im ASCII Format
16	exit	Programm verlassen

Abbildung B.2.: Beispiel für eine SURFIT-Eingabedatei

surfit < cs2.surfin > cs2.surfout,

wobei die Bildschirmausgabe in die Datei cs2.surfout umgeleitet wird.

Einige weitere nützliche Befehle sind in Abbildung B.3 zusammengestellt. Sollen Morse-Koordinaten verwendet werden, so müssen die harmonische Kraftkonstante k in A/A^2 sowie die Dissoziationsenergie D in eV spezifiziert werden, bei der Carter-Handy-Koordinate der dimensionslose Parameter A_o . In Zeile 8 müssen die (absoluten) Abstände in atomaren Einheiten und der Winkel in Grad angegeben werden.

	Befehl	Kurzbeschreibung
01	poly 4 4 6	Polynomentwicklung (r_1, r_2, ϑ)
02	${\rm cross}~2~2~4$	Beschränkung der Kreuzterme, $(-1 = \text{keine})$
03	sym 0 0 2 $$	Minimum und Referenzgeometrie bei linearer Geometrie
04	coo 1 mo $k \ D$	Morsekoordinate für r_1 A,B siehe Text
05	$\cos 1 \mathrm{spf}$	Simons-Parr-Finlan–Koordinate für r_1
06	$\cos 3$ carter A_o	Carter-Handy–Koordinate für ϑ und A_0
07	\cos /settings	aktuelle Koordinaten anzeigen
08	calc r1 r2 th	Berechne Größe an angegebener Geometrie
09	del 3 3 2	Lösche Term $r_1^3 r_2^3 \vartheta^2$
10	include $2\ 2\ 8$	Füge den Term $r_1^2 r_2^2 \vartheta^8$ hinzu
11	report	Wiederholt Differenzen, Potential und Referenzgeometrie

Abbildung B.3.: Weitere nützliche SURFIT-Befehle

B.6. Perskript Sur2gnu

Um die Visualisierung der mit SURFIT erzeugten analytischen Flächenanpassungen wesentlich zu erleichtern, wurde das Perlskript SUR2GNU entwickelt. Dieses liest den mit SURFIT (oder SWISSFIT) erzeugten Potentialfile sowie eine Steuerdatei ein, die die zu erzeugenden ein- bzw. zweidimensionalen Schnitte enthält. In der Steuerdatei wird angegeben, ob es sich um einen ein- oder zweidimensionalen Schnitt handelt (one bzw. two), die Koordinate(n) (r1,r2,th), der Bereich und der Name der zu erzeugenden Dateien (ohne Endung):

one r2 3.1 160 2.5 3.5 file1 two r1 th 3.1 2.5 3.5 120 180 file2

Anders als bei der in SWISSFIT direkt implementierten Schnittstelle zu GNUPLOT wird keine Datendatei erzeugt, welches die Werte auf einem Gitter enthält und von GNUPLOT eingelesen wird, sondern die Funktion wird *analytisch* in der GNUPLOT Steuerdatei selbst vorgegeben. Es werden interne Auslenkungskoordinaten sowie die Carter-Handy–Koordinate unterstützt. Da die Daten formatfrei eingelesen werden, muß darauf geachtet werden, daß die einzelnen Felder im Potentialfile alle durch mindestens eine Leerstelle (*blank*) voneinander getrennt sind. Weitere Einzelheiten können der Dokumentation des Quellcodes entnommen werden. Der Programmaufruf lautet:

sur2gnu <potfile> <steuerdatei>

B.7. Perlskript Orbsort

Eine nicht-graphische Analyse der in MOLPRO ausgegebenen Orbitale hinsichtlich der wichtigen beitragenden Basisfunktionen ist mit dem Perlskript ORBSORT möglich, welches im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde. Für jedes Orbital werden die Basisfunktionen bis zu einem vorgegebenen Schwellenwert entsprechend ihres Beitrags ausgegeben. Auf diffuse Basisfunktionen mit einem großem Koeffizienten, die auf einen potentiellen Rydberg - Zustand hinweisen, wird aufmerksam gemacht. Der Programmaufruf lautet:

orbsort MOLPRO-Ausgabedatei Methode threshold Rydberg

Die optionalen Parameter Methode, threshold und Rydberg erlauben es, die Art der Orbitale (SCF, Pipek, MCSCF (Voreinstellung)), den Grenzwert für die AO-Koeffizienten (Voreinstellung 0.1) der auszugebenden Basisfunktionen sowie einen Grenzwert für die Koeffizienten diffuser Basisfunktionen, oberhalb welchem eine Rydberg-Warnung ausgegeben wird, zu spezifizieren.

C. Pseudopotentiale und Basissätze für lod

Es werden die vier Iod-Pseudopotentiale ECP1 – ECP4 zusammen mit den zugehörigen Rumpfpolarisationspotentialen (CPPs) und den mitgelieferten Basissätzen im MOLPRO-Eingabeformat angegeben, sowie die in dieser Arbeit für ECP2 und ECP3 optimierten Basissätze.

ECP1: Bergner/WB [53, 289]

```
basis={
ecp,I,46,4,2;
                                                                                   ! Bergner et al. (Wood-Boring)

      1; 2
      1.000000,
      0.000000;
      1.000000;

      2; 2
      3.511200,
      83.113863; 2,
      1.755600,
      5.201876;
      ! PP fuer s

                                                                                  ! lokaler Term (= 0)

      2; 2
      2.968800, 82.811109; 2, 1.484400, 3.379682;
      ! PP fuer p

      2; 2
      1.906600, 10.304277; 2, 0.953300, 7.588032;
      ! PP fuer d

      1; 2
      2.307500, -21.477936;
      ! PP fuer f

2; 2 2.968800, 0.382417; 2, 1.484400, 1.752857; ! SO-PP fuer p
2; 2 1.906600, 0.084094; 2, 0.953300, 0.224298; ! SO-PP fuer d
s,I,10.741271,7.685960,3.842560,1.526500,0.285520,0.102544; ! Exponenten fuer s
                                                                                        ! Kontraktionskoeffizienten
! Exponenten fuer p
! Kontraktionskoeffizienten
c,1.4,0.0299115,-0.1163391,0.4512249,-1.3130980;
p,I,8.651963,2.850229,1.867716,0.376669,0.154766,0.052839;
c,1.4,-0.0052576,0.3131488,-0.7324978,1.1785200;
d,I,0.266;
                                                                                        ! Exponenten fuer d
}
. .
cpp, init, 1;
                                                                                   ! CPP
I,1,1.0280,,,0.8028;
```

Für dieses Pseudopotential stehen mittlerweile weitere, *vtz* bzw *vqz* artige Basissätze zur Verfügung, die der MOLPRO *basis library* [40] entnommen werden können.

ECP2: Dolg/DF

```
basis={
ecp, I, 46, 4, 3;
                                                                                                                              ! Dolg (Dirac-Fock)
1; 2, 1.0000000,
                                          0.0000000;
                                                                                                                              ! lokaler Term (=0)

      1.000000000,
      0.000000000;
      ! lokaler T

      3.50642001,
      83.09814545;
      2,
      1.74736492,
      5.06370919;
      ! PP fuer s

      2.99860773,
      1/3*
      81.88444526;
      2,
      3.01690894,
      2/3*
      83.41280402;
      ! PP fuer p

      1.59415934,
      1/3*
      2.32392477;
      2,
      1.19802939,
      2/3*
      2.72079843;

2; 2,
4; 2,
     2,
4; 2, 1.03813792, 2/5* 6.40131754; 2, 1.01158599, 3/5* 6.21328827; ! PP fuer d
     2, 2.04193864, 2/5* 19.11604172; 2, 1.99631017, 3/5* 19.08465909;
2, 2.64971585,-3/7* 24.79106489; 2, 2.75335574,-4/7* 24.98147319;
                                                                          2.75335574,-4/7* 24.98147319; ! PP fuer f
4;2,
          0.49970082,-3/7* 0.27936581; 2, 0.79638982,-4/7* 0.70184261;
     2,
4; 2, 2.99860773,-2/3* 81.88444526; 2, 3.01690894, 2/3* 83.41280402; ! SO-PP fuer p
```

```
1.59415934,-2/3* 2.32392477; 2, 1.19802939, 2/3* 2.72079843;
    2,
       1.03813792,-2/5*6.40131754; 2,1.01158599, 2/5*6.21328827; ! SO-PP fuer d2.04193864,-2/5*19.11604172; 2,1.99631017, 2/5*19.08465909;2.64971585, 2/7*24.79106489; 2,2.75335574,-2/7*24.98147319; ! SO-PP fuer f
4; 2,
   2,
4; 2,
        0.49970082, 2/7* 0.27936581; 2, 0.79638982, -2/7* 0.70184261;
   2.
s,I,0.2027624,0.4080619,0.8212297,1.6527350,3.3261500;
c,1.5,-0.4782372,-0.5811680,0.2617769,0.4444120,-0.1596560;
s,I,0.05,0.1007509;
p,I,0.2027624,0.4080619,0.8212297,1.6527350,3.3261500;
c,1.5,0.4251859,0.2995618,0.0303167,-0.2064228,0.0450858;
p,I,0.05,0.1007509;
d.I.0.2.0.4;
f,I,0.3;
}
. . .
cpp, init, 1;
I,2,1.028,,,1.23;
```

Die *s* und *p* Funktionen wurden in einem gemeinsamen *even tempered* Ansatz optimiert. Zusätzlich wurde noch eine *g* Funktion mit dem Exponenten $\zeta_g = 0.3$ vorgeschlagen. Trägt das Iodatom eine negative Partialladung, so ist eine zusätzliche diffuse *p*-Funktion mit einem Exponenten $\zeta_p \approx 0.01$ wichtig.

ECP3: Metz,1/DF+B

```
basis={
                                                                                                        ! Metz,1 (DFB)
ecp, I, 46, 4, 3;
1; 2, 1.0000000, 0.00000000;
2; 2, 3.5021121, 83.0982026; 2, 1.7450905,
                                                                                                        ! lok. Term (= 0)
                                                                             5.0640734 ! PP fuer s

      4;
      2,
      2.9842915,
      1/3*
      81.8845938;
      2,
      3.0178404,
      2/3*
      83.4127945

      2,
      1.5902274,
      1/3*
      2.3249436;
      2,
      1.1986566,
      2/3*
      2.7206686

      4;
      2,
      1.9990362,
      2/5*
      20.5863806;
      2,
      1.9677672,
      3/5*
      20.8134942

                                                                                                       ! PP fuer p
                                                                                                       ! PP fuer d
2, 0.9989822, 2/5* 5.4433344; 2, 0.9722721, 3/5* 5.2790022
4; 2, 2.9288123, -3/7* 27.4800265; 2, 2.9040686, -4/7* 27.1696633
                                                                                                       ! PP fuer f
     2, 0.2873525, -3/7* 0.3466171; 2, 0.4893800, -4/7* 0.4789441
4; 2, 2.9842915, -2/3* 81.8845938; 2, 3.0178404, 2/3* 83.4127945
                                                                                                       ! SO-PP fuer p
2, 1.5902274, -2/3* 2.3249436; 2, 1.1986566, 2/3* 2.7206686
4; 2, 1.9990362, -2/5* 20.5863806; 2, 1.9677672, 2/5* 20.8134942
                                                                                                       ! SO-PP fuer d
     2, 0.9989822, -2/5* 5.4433344; 2, 0.9722721, 2/5* 5.2790022
4; 2, 2.9288123, 2/7* 27.4800265; 2, 2.9040686, -2/7* 27.1696633
2, 0.2873525, 2/7* 0.3466171; 2, 0.4893800, -2/7* 0.4789441
                                                                                                       ! SO-PP fuer f
s.I.5.779948.4.105534.1.487440;
c,1.3,-0.0784969,0.2234420,-0.5675934;
s,I,0.309745,0.141149,0.064651,0.030;
p,I,2.676359,1.911685,0.389627;
c,1.3,0.1365898,-0.2874169,0.3833888;
p,I,0.190312,0.096497,0.047393,0.023;
d, I, 0.355, 0.1851, 0.1025;
f,I,0.433,0.2026;
cpp,init,1;
I,2,1.028,,,1.236;
```

Die d und f Funktionen wurden im Rahmen dieser Arbeit optimiert.

basis={						
ecp,I,46,4,3; ! Metz,2 (I						
1; 2, 1.0000000, 0.0000000;	! lok. Term (= 0)					
2; 2, 3.3802296, 83.1075465; 2, 1.9734539	, 5.0993428; ! PP fuer s					
4; 2, 2.9253234, 1/3* 81.8970600; 2, 3.0735565	5, 2/3* 83.4117704; ! PP fuer p					
2, 1.9031876, 1/3* 2.3349647; 2, 1.1196894	2/3* 2.6266927;					
4; 2, 1.9990362, 2/5* 20.5863806; 2, 1.9677672	2, 3/5* 20.8134942; ! PP fuer d					
2, 0.9989822, 2/5* 5.4433344; 2, 0.9722721	, 3/5* 5.2790022;					
4; 2, 2.9288123, -3/7* 27.4800265; 2, 2.9040686	5, -4/7* 27.1696633; ! PP fuer f					
2, 0.2873525, -3/7* 0.3466171; 2, 0.4893800), -4/7* 0.4789441;					
4; 2, 2.9253234, -2/3* 81.8970600; 2, 3.0735565	, 2/3* 83.4117704; ! SO-PP fuer p					
2, 1.9031876, -2/3* 2.3349647; 2, 1.1196894	a, 2/3* 2.6266927;					
4; 2, 1.9990362, -2/5* 20.5863806; 2, 1.9677672	2, 2/5* 20.8134942; ! SO-PP fuer d					
2, 0.9989822, -2/5* 5.4433344; 2, 0.9722721	, 2/5* 5.2790022;					
4; 2, 2.9288123, 2/7* 27.4800265; 2, 2.9040686	, -2/7* 27.1696633; ! SO-PP fuer f					
2, 0.2873525, 2/7* 0.3466171; 2, 0.4893800	0, -2/7* 0.4789441;					
s,I,5.311170,3.762566,1.628957;						
c,1.3,-0.0980050,0.2971094,-0.5339216;						
s,I,1.163541,0.289886,0.114132;						
p,I,5.727873,4.068994,1.743004;						
c,1,3,-0,0180737,0,0628404,-0,1956218;						
p. I. 0. 378180.0. 162712.0.066961;						
d, I, 0, 355, 0, 1851, 0, 1025;						
f, I, 0, 433, 0, 2026;						
cpp,init,1;						
I,2,1.028,,,1.247;						

Eigene Basissatzoptimierungen für ECP2

vqz Basissatz

Dieser Basissatz wurde zusammen mit einer diffusen s- bzw. p-Funktion in den Rechnungen am ICN Molekül verwendet.

```
s,I,15.759525,7.504536,3.573588,1.701709,0.810338,0.385875,0.183750;
c,1.7,0.002855,-0.033583,0.233588,-0.539037,-0.174839,0.588496,0.582331;
s,I,0.087500;
p,I,7.273366,3.600676,1.782513,0.882432,0.436848,0.216261,0.107060;
c,1.7,-0.005266,0.059549,-0.204053,-0.020531,0.329283,0.455823,0.304142;
p,I,0.053000;
s,I,0.3716,0.2654; ! RCCSD(T) optimiert
p,I,0.6290,0.1434; ! RCCSD(T) optimiert
d,I,0.819,0.5225,0.1834; ! RCCSD(T) optimiert
f,I,0.697,0.2685; ! RCCSD(T) optimiert
g,I,0.4884; ! RCCSD(T) optimiert
```

Diffuse avqz Funktionen:

s 0.03672 p 0.02489 d 0.07135 f 0.1286 g 0.2340

Eigene Basissatzoptimierungen für ECP3

vtz Basissatz

```
s,I,7.135459,3.447914,1.666062,0.805055,0.389009,0.187973; ! SCF optimiert
c,1.6,-0.024500,0.229008,-0.558243,-0.151662,0.564338,0.583119;
s,I,0.090830;
p,I,3.238341,1.653227,0.844000,0.430876,0.219969,0.112298;
c,1.6,0.051827,-0.227442,0.023684,0.301858,0.451167,0.295030;
p,I,.057330;
s,I,0.518; ! RCCSD(T) optimiert
p,I,0.0950; ! RCCSD(T) optimiert
d,I,0.355,0.1851; ! RCCSD(T) optimiert
f,I,0.433; ! RCCSD(T) optimiert
```

Die zugehörigen even-tempered Parameter lauten: $\alpha_s = 0.09083$, $\beta_s = 2.0695$, $\alpha_p = 0.05733$ und $\beta_p = 1.9588$. Für Spin-Bahn–Rechnungen sollten die s und p Funktionen etwas weniger stark kontrahiert werden.

Diffuse avtz Funktionen:

- s = 0.0351
- p 0.0329
- d 0.1025
- f 0.2026

vqz Basissatz

```
s,I,15.665589,7.472258,3.564158,1.700052,0.810900,0.386787,0.184492;
c,1.7,0.002818,-0.033605,0.234408,-0.539648,-0.175731,0.584903,0.583398;
s,I,0.088000;
p,I,7.279985,3.598608,1.778847,0.879312,0.434657,0.214858,0.106207;
c,1.7,-0.005275,0.059534,-0.204508,-0.019666,0.332033,0.456346,0.302693;
p,I,0.052500;
s,I,0.371,0.265; ! RCCSD(T) optimiert
p,I,0.627,0.1426; ! RCCSD(T) optimiert
d,I,0.817,0.532,0.185; ! RCCSD(T) optimiert
f,I,0.681,0.2640; ! RCCSD(T) optimiert
q,I,0.488; ! RCCSD(T) optimiert
```

Die zugehörigen even-tempered Parameter lauten: $\alpha_s = 0.0880$, $\beta_s = 2.0965$, $\alpha_p = 0.0525$ und $\beta_p = 2.0230$.

Diffuse avqz Funktionen:

- s = 0.0370
- p 0.0246
- d 0.0713
- f 0.1273
- g 0.2338

Basissätze im Vergleich

Die folgende Tabelle zeigt die verschiedenen Iod-Basissätze im Vergleich. Es werden die Zahl der primitiven bzw. der kontrahierten Basisfunktionen angegeben.
Pseudopotential	Basissatz	Spezifikation
ECP1	Berger	[6s6p1d]/(3s3p1d)
ECP2	Dolg	[7s7p2d1f]/(3s3p2d1f)
	vqz	[10s10p3d2f]/(4s4p3d2f)
ECP3	Metz	[7s7p3d2f]/(4s4p3d2f)
	vtz	[8s8p2d1f]/(3s3p2d1f)
	vqz	[10s10p3d2f]/(4s4p3d2f)
ECP4	Metz	[6s6p3d2f]/(4s4p3d2f)

C. Pseudopotentiale und Basissätze für Iod

D. Optimierung des Basisfunktionen für das Iodatom

In diesem Teil des Anhangs werden die technischen Einzelheiten der Optimierung der Basissätze für das Iodatom besprochen.

- Das verwendete Gitter sollte bei der Optimierung auf SCF Niveau nicht zu grob gerastert sein. Besser ist es, die beiden *s* und *p* Parameter abwechselnd und dafür auf einem feineren Gitter zu optimieren.
- Für die Optimierung der primitiven s und p Funktionen auf RCCSD(T) Niveau sollten bereits zwei d und eine f Funktion vorhanden sein, um eine gewisse Balance sicherzustellen. Für den Start können diese bereits vorhandenen Basissätzen entnommen werden; hier wurden die Exponenten $\zeta_{d_1} = 0.4$, $\zeta_{d_1} = 0.2$ und $\zeta_{f_1} = 0.3$ aus Dolgs Basissatz verwendet.
- Auf RCCSD(T) Niveau wurden nur zwei bis maximal drei Basisfunktionen gleichzeitig optimiert. Dabei zeigte es sich, daß die Kopplung zwischen den Basisfunktionen mit steigender Nebenquantenzahl immer geringer wird, d.h. daß f und g Funktionen praktisch unabhängig von den s, p und d Funktionen optimiert werden können. Mit steigender Nebenquantenzahl nimmt auch die Kopplung zwischen den Basisfunktionen gleicher Nebenquantenzahl ab; werden z.B. zwei f Funktionen optimiert, so unterscheidet sich der Wert der härteren f Funktion kaum von dem Wert, der bei der Optimierung einer einzigen f Funktion erhalten wird.
- Teilweise zeigen die Korrelationsfunktionen die Tendenz zusammenzulaufen, was unerwünscht ist und zudem zu numerischen Schwierigkeiten führen kann. Als Randbedingung wurde daher gefordert, daß der Quotient zweier aufeinanderfolgender Korrelationsfunktionen (gleicher Nebenquantenzahl) größer gleich 1.4 sein muß¹.
- Für die Optimierung des vqz-artigen Basissatzes für das Pseudopotential ECP2 wurden Startwerte für die Exponenten der Korrelationsfunktionen wie folgt ermittelt: Zunächst wurde das geometrische Mittel der d und f Polarisationsfunktionen des mitgelieferten Basissatzes [291] gebildet und davon ausgehend mit einem Exponentenverhältnis von etwa zwei die Exponenten der

¹Dieser Wert liegt zwischen dem von Dolg vorgeschlagenen Wert von 1.5 und dem von Metz verwendeten Wert von 1.3 [290].

D. Optimierung des Basisfunktionen für das Iodatom

Startfunktionen bestimmt. Eine g Startfunktion wurde durch Extrapolation der g Funktionen aus Dunnings vqz Basissätzen für die Elemente Fluor bis Brom ermittelt. Die verwendeten Startfunktionen lauten $d_1 = 0.13, d_2 = 0.26, d_3 = 0.50, f_1 = 0.30, f_2 = 0.59$ und g = 0.50.

- Um die Güte der optimierten s und p Basisfunktionen abzuschätzen, wurde die damit berechnete SCF Energie für das Iodatom mit der numerisch bestimmten Energie verglichen; letztere stellt das Basissatzlimit dar und kann daher nicht unterschritten werden. Diese numerischen Rechnungen wurden mit GRASP bzw. mit *MCHF95* durchgeführt. Diese von Dolg modifizierten Programme basieren auf GRASP von Dyall und Grant [141] bzw. auf *MCHF77* von Froese-Fischer [292]. Tabelle D.1 zeigt die erhaltenen SCF bzw. RCCSD(T) Energien für ECP2 und ECP3 (jeweils mit CPP berechnet). Die Abweichungen auf SCF Niveau zwischen den Rechnungen mit einem vqz Basissatz und dem numerisch berechneten Wert liegen jeweils unter $5 \, \mathrm{cm}^{-1}$.
- Die diffusen Basisfunktionen wurden durch Vergleich der entsprechenden Basisfunktionen der Halogenatome Fluor, Chlor und Brom festgelegt. Dazu wurden jeweils die drei diffusesten Basisfunktionen des *avtz* bzw. *avqz* Basissatzes betrachtet; diese unterscheiden sich von den *vtz* bzw. *vqz* Basissätzen nur durch eine zusätzliche diffuse Basisfunktion pro Nebenquantenzahl. Seien ζ_1 , ζ_2 und ζ_3 die Exponenten der drei diffusesten Basisfunktionen einer gegebenen Nebenquantenzahl, wobei ζ_1 den kleinsten Exponenten darstelle, und seien $Q_{12} = \frac{\zeta_1}{\zeta_2}, Q_{23} = \frac{\zeta_2}{\zeta_3}$. Es zeigt sich, daß der Quotient $Q = \frac{Q_{12}}{Q_{23}}$ für jede Nebenquantenzahl *l* für alle drei Halogenatome sehr ähnliche Werte besitzt; zur Anwendung kamen schließlich die Q Werte des Bromatoms. Für die diffuse g Funktion des *vqz* bzw. die diffuse f Funktion des *vtz* Basissatzes wurde der einfache Quotient Q_{12} verwendet. Mit Hilfe der Quotienten Q bzw. Q_{12} können die Exponenten der diffusen Basisfunktionen des Iods ζ_1 bestimmt werden:

$$\zeta_1 = Q \cdot \frac{\zeta_2^2}{\zeta_3} \qquad \text{bzw.} \qquad \zeta_1 = Q_{12} \cdot \zeta_2 \tag{D.1}$$

	ECP2	ECP3
$vtz vqz numerisch \Delta(vqz)$	-11.33315755 -11.33317915 4.74	-11.32796631 -11.32821091 -11.32823151 4.52
	$\operatorname{RCCSD}(T)$	
	ECP2	ECP3
vtz		-11.45144784
vqz	-11.48164888	-11.47747842

SCF

Tabelle D.1.: Absolute Energien des Iodatoms in atomaren Einheiten, $\Delta(vqz) = E(vqz) - E_{num}$ in Wellenzahlen. Alle Rechnungen mit CPP. D. Optimierung des Basisfunktionen für das Iodatom

E. CS₂ Kerndynamik – technische Vorgehensweise

Schwingungswellenfunktionen und Energieniveaus

Die Schwingungswellenfunktionen und Energieniveaus werden mit Hilfe des Programms RVIB von S. Carter bestimmt. Die Integration über die Streckschwingungen wird numerisch durchgeführt, wobei der Integrationsbereich zunächst aus einem effektiven Potential bestimmt wird. Für die Biegeschwingungen werden Legendre– Funktionen verwendet; bzgl. der Winkelkoordinate wird analytisch von 0° bis 180° integriert.

Ausgangspunkt ist die Potentialdatei der entsprechenden Energiehyperfläche im SURFIT Format. Diese Datei muß auf die Datei fort. 35 kopiert und dort die achte Zeile nach dem Potentialteil gelöscht werden. Als nächstes muß für den betreffenden Zustand eine Steuerdatei angelegt werden. Abbildung E.1 zeigt die Steuerdatei für den ${}^{1}B_{2}$ Zustand des CS₂ Moleküls. Für das Programm RVIB existiert eine Dokumentation, so daß hier nur wenige Anmerkungen notwendig sind. Die Eingabedatei ist für ein Molekül in C_{2v} Symmetrie konzipiert, wobei Rotation vernachlässigt wird. Es werden die ersten 10 Streckschwingungen und die ersten 11 Biegeschwingungen berechnet. Es werden Symmetrie angepaßte Streckkoordinaten verwendet. In Zeile 14 werden die Kraftkonstanten der Streckschwingungen angegeben, die dem mit SURFIT bestimmten internen Kraftfeld (Terme 2 0 0 bzw. 0 2 0) entnommen werden können, in Zeile 18 die atomaren Massen und in Zeile 19 die Referenzgeometrie, wobei die Bindungslängen in Angstrom anzugeben sind. Der Programmaufruf lautet:

rvib < steuerdatei.rvib > rvib.output

Bestimmung der Franck-Condon-Faktoren

Als Franck-Condon–Faktor wird das Überlappungsintegral zweier Schwingungsfunktionen bezeichnet, die zu verschiedenen elektronischen Zuständen gehören. Unter der Näherung, daß das Übergangsdipolmoment unabhängig von der Geometrie ist, ist das Quadrat dieses Überlappungsintegrals zur Übergangswahrscheinlichkeit zwischen diesen beiden Schwingungszuständen proportional. Der Franck-Condon– Faktor kann mit Hilfe der Programme RVIB und RVIBTRAN (von S. Carter) berechnet werden. Zunächst werden wie oben beschrieben mit RVIB die Schwingungswellenfunktionen der beiden beteiligen elektronischen Zustände berechnet. Da das

```
*** CS2 1B2
       0
   0
           0
               1
       0
   0
                   26
  10
      10
          30
               26
                       42
      10
          10
              11
   0
       0
   0
       0
   0
1.0000000E- 781.0000000E- 161.0000000E 75
0.0000000e+00 .0000000E0
                             0.1000000E+5
   5
     -1
   4
       2
   1
           3
                4
   5000.0
                   5000.0
                                   5000.0
                                                   5000.0
      4.2118665
                      4.2118665
      0.7071068
                     -0.7071068
                     0.7071068
      0.7071068
      1.000000
                      1.0000000
     31.972070
                     31.972070
                                    12.000000
                                   127.238805
      1.638329
                      1.638329
   0
   0
   0
   0
   0
   0
   0
```

Abbildung E.1.: Rv
ı B
 Steuerdatei für den ${}^1\!B_2$ Zustand des CS2 Moleküls

0				
0 0	2	1	0.	
12				
300	50	00		

Abbildung E.2.: RVIBTRAN Steuerdatei

Programm einen gemeinsamen Basissatz voraussetzt, muß beidesmal dieselbe Steuerdatei verwendet werden. Für die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten aus dem Grundzustand wird dabei im allgemeinen die Steuerdatei des angeregten Zustands verwendet. Die erzeugten Dateien fort.35, fort.50, fort.60 und fort.61 müssen jeweils umbenannt werden. Nachdem für beide Zustände die RVIB Rechnungen durchgeführt worden sind, müssen die umbenannten Dateien fort.50 und fort.61 nochmals umbenannt werden, z.B.:

fort.50	\rightarrow	a1.fort.50	\rightarrow	fort.10
fort.61	\rightarrow	a1.fort.61	\rightarrow	fort.61
fort.50	\rightarrow	b2.fort.50	\rightarrow	fort.11
fort.61	\rightarrow	b2.fort.61	\rightarrow	fort.62

Die für RVIBTRAN verwendete Steuerdatei zeigt Abbildung E.2. Für alle betrachteten elektronischen Zustände konnte dieselbe Steuerdatei verwendet werden. Auch für RVIBTRAN existiert eine Dokumentation. Der Programmaufruf lautet:

rvibtran < steuerdatei.rvibtran > rvibtran.output

Bestimmung der Spin-Bahn-Matrixelemente

Zunächst wird wie bei der Bestimmung der Franck-Condon-Faktoren vorgegangen. Zusätzlich wird das Spin-Bahn-Potential (ohne die achte Zeile) auf den Dateinamen fort.34 kopiert. Da RVIBTRAN ursprünglich dafür konzipiert wurde, über Übergangsdipolmomente zu integrieren, wobei eine gleichzeitige Integration über die *x*und die *y*-Komponente vorgesehen ist, muß bei der Integration über eine Spin-Bahn-Fläche für die zweite Komponente eine fiktive Potentialdatei (fort.35), z.B. wie in Abbildung E.3 abgebildet, aufgestellt werden.

Bestimmung der Übergangsdipolmomente

Für die Bestimmung der Übergangsdipolmomente wird analog zur Bestimmung der Spin-Bahn–Matrixelemente vorgegangen.

Aufstellen und Diagonalisierung der Spin-Bahn-Matrix

Mit Hilfe des Programms RVIBTRAN können die Spin-Bahn–Matrixelemente zwischen den mit RVIB berechneten Schwingungsfunktionen zweier elektronischer Zustände berechnet werden, der Aufbau der eigentlichen Spin-Bahn–Matrix erfolgt unter Verwendung des Perlskripts SOAVER, welches im Rahmen dieser Arbeit programmiert wurde und im Quellcode ausführlich dokumentiert ist. Die aufgestellte

	1	4	4	4	0	0	0	3	3	3	0	0	0	0	
0	0 (0 0	0.0												
	0.0	00000	0000	0	0.00	0000	0000		0.000	0000	0000				
	1.0	00000	0000	0	1.00	0000	0000		1.000	0000	0000				
	0.1	L0000	0000	0	0.10	0000	0000		0.100	0000	0000				
	0.0	00000	0000	0	0.00	0000	0000		0.000	0000	0000				
	1.0	00000	0000	0	0.00	0000	0000		0.000	0000	0000				
	0.0	00000	0000	0	1.00	0000	0000		0.000	0000	0000				
	0.0	00000	0000	0	0.00	0000	0000		1.000	0000	0000				

Abbildung E.3.: Fiktives Spin-Bahn–Potential für die Mittelung mittels RVIBTRAN

Spin-Bahn–Matrix wird mit dem Programm¹ SODIAG diagonalisiert. Dieses Programm liest außerdem den Übergangsdipolmomentvektor \mathbf{v}^{SO} ein und transformiert ihn in die Basis der Eigenfunktionen der Spin-Bahn–Matrix. Es werden die Spin-Bahn korrigierten Schwingungsfrequenzen ausgegeben, wobei jeweils die relative Intensität² angegeben ist sowie eine Analyse der zugehörigen Schwingungsfunktion bezüglich der Beiträge der verschiedenen elektronischen Zustände.

 $^{^1 \}mathrm{Dabei}$ handelt es sich ebenfalls um ein im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes Fortranprogramm. $^2 \mathrm{Bezüglich}$ der Absorption aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands

F. Absorptionsspektrum des CS₂ Moleküls

Die nachfolgende Tabelle zeigt die variationell berechneten nicht-relativistischen Frequenzen und Intensitäten des Absorptionsspektrums aus dem elektronischen Grundzustand in den ${}^{1}B_{2}$ Zustand, wobei nur diejenigen Schwingungen aufgelistet werden, deren relative Intensität mindestens 0.1 beträgt (Maximalwert 228.01). Da die Analyse der Schwingungswellenfunktionen im verwendeten Programm RVIB nicht zuverlässig ist, konnte eine Charakterisierung der Energieniveaus nicht durchgeführt werden.

Nr.	Frequenz	rel. Int.	Nr.	Frequenz	rel. Int.
7	29885.07	0.16	33	31605.80	10.24
9	30197.80	1.96	34	31634.20	67.24
12	30519.18	25.00	35	31707.29	158.76
15	30621.91	1.96	36	31768.08	0.49
17	30815.24	118.81	37	31852.87	3.24
18	30838.23	2.56	38	31864.40	1.21
19	30928.68	24.01	39	31876.44	108.16
20	31018.80	0.49	40	31935.58	33.64
21	31076.79	84.64	42	32034.81	139.24
22	31099.90	100.00	43	32043.43	25.00
24	31206.89	16.00	44	32046.60	0.16
27	31349.69	0.81	45	32103.76	67.24
28	31357.71	0.49	46	32144.24	13.69
29	31409.21	228.01	47	32183.34	174.24
30	31507.08	106.09	48	32244.80	0.16
31	31526.03	3.24	49	32284.11	29.16
32	31600.08	6.25	50	32295.48	11.56

In der nachfolgenden Tabelle sind die Spin-Bahn korrigierten variationell berechneten Schwingungsniveaus des Absorptionsspektrums des CS₂ Moleküls im V System angegeben, deren relative Intensität mindestens 0.1 beträgt (Maximalwert 176.6). Außerdem ist die prozentuale Zusammensetzung der Schwingungswellenfunktionen bzgl. der Beiträge der elektronischen Zustände ${}^{1}B_{2}$, $1\,{}^{3}\!A_{2}$ und $2\,{}^{3}\!A_{2}$ angegeben. Die erste Spalte gibt schließlich die Nummer der durchnumerierten Schwingungsniveaus an, wobei die zu Beginn fehlenden Schwingungsniveaus dem $1\,{}^{3}\!A_{2}$ Zustand zuzuordnen sind.

Nr.	Anregungsfreq.	${}^{1}\!B_{2}$	$1 {}^{3}\!A_{2}$	$2 {}^{3}\!A_{2}$	rel. Int.
40	28469.09	0.014	0.986	0.000	0.190
49	28632.45	0.047	0.953	0.000	0.355
58	28798.77	0.015	0.985	0.000	0.509
64	28886.92	0.019	0.981	0.000	0.289
68	28927.02	0.016	0.984	0.000	0.327
74	29021.79	0.166	0.834	0.000	2.766
83	29127.86	0.215	0.785	0.000	1.481
84	29142.04	0.636	0.363	0.000	0.144
87	29183.84	0.023	0.977	0.000	0.128
93	29252.01	0.070	0.930	0.000	2.009
96	29305.28	0.147	0.853	0.000	2.032
102	29355.53	0.486	0.513	0.000	0.263
106	29401.93	0.331	0.669	0.000	4.543
112	29461.69	0.020	0.980	0.000	0.491
116	29525.34	0.015	0.985	0.000	0.335
124	29587.31	0.646	0.354	0.000	1.531
125	29612.76	0.146	0.854	0.000	0.322
131	29659.34	0.874	0.126	0.000	0.239
132	29678.81	0.210	0.790	0.000	2.014
136	29714.02	0.120	0.880	0.000	2.114
148	29780.87	0.110	0.890	0.000	0.650
149	29802.79	0.049	0.951	0.000	0.751
154	29855.31	0.121	0.879	0.000	1.583
157	29888.36	0.833	0.167	0.000	0.216
165	29966.85	0.143	0.857	0.000	4.974
175	30042.53	0.035	0.965	0.000	1.320
185	30098.69	0.631	0.369	0.000	0.317
192	30155.19	0.035	0.965	0.000	0.391
199	30220.43	0.254	0.746	0.001	1.917
200	30241.12	0.294	0.705	0.000	0.299
204	30267.05	0.029	0.971	0.000	0.107
214	30332.81	0.223	0.777	0.000	3.114
218	30379.28	0.427	0.573	0.000	0.566

220	30385.54	0.331	0.669	0.000	0.655
228	30425.26	0.212	0.788	0.000	0.152
239	30485.19	0.023	0.977	0.000	0.335
245	30523.74	0.596	0.401	0.003	6.094
246	30541.44	0.302	0.696	0.002	8.299
248	30559.01	0.067	0.933	0.000	3.259
251	30576.92	0.686	0.313	0.000	1.208
252	30582.60	0.434	0.566	0.001	4.850
255	30610.75	0.081	0.919	0.000	0.893
260	30626.20	0.884	0.115	0.001	0.317
265	30646.31	0.746	0.253	0.001	0.169
268	30671.65	0.041	0.959	0.000	0.432
269	30691.01	0.115	0.885	0.000	0.886
280	30753.25	0.146	0.854	0.000	2.164
285	30786.38	0.793	0.207	0.000	0.218
295	30827.74	0.031	0.968	0.000	1.938
296	30833.13	0.932	0.054	0.013	95.579
304	30902.52	0.284	0.716	0.001	1.925
307	30922.72	0.361	0.636	0.003	4.937
311	30945.67	0.498	0.495	0.007	19.555
315	30969.73	0.026	0.974	0.000	0.446
318	30980.53	0.108	0.891	0.002	3.719
324	31008.41	0.120	0.877	0.002	9.470
328	31043.63	0.595	0.404	0.000	2.355
331	31059.84	0.199	0.801	0.000	0.529
332	31068.17	0.034	0.966	0.000	0.587
343	31108.49	0.815	0.157	0.028	93.410
345	31122.37	0.156	0.841	0.003	7.326
348	31130.66	0.847	0.124	0.028	60.877
359	31194.84	0.038	0.962	0.000	0.555
367	31225.61	0.713	0.062	0.225	16.252
369	31240.39	0.273	0.020	0.707	10.496
370	31247.23	0.032	0.967	0.001	1.487
380	31316.07	0.571	0.429	0.000	0.357
381	31326.07	0.236	0.764	0.000	0.636
385	31349.29	0.330	0.670	0.000	0.293
390	31361.13	0.871	0.121	0.008	0.219
395	31381.92	0.667	0.333	0.000	0.202
398	31402.73	0.175	0.824	0.001	6.392
403	31431.04	0.711	0.277	0.012	176.591
406	31447.12	0.361	0.635	0.004	43.751

408	31456.78	0.039	0.961	0.000	3.316
417	31506.00	0.226	0.767	0.007	0.651
420	31513.74	0.065	0.934	0.001	0.244
423	31529.68	0.680	0.230	0.090	41.054
428	31543.38	0.599	0.400	0.000	0.209
434	31573.61	0.165	0.604	0.231	6.235
437	31592.30	0.481	0.354	0.165	56.505
443	31612.64	0.420	0.574	0.007	19.464
450	31643.51	0.718	0.278	0.003	6.996
453	31663.08	0.279	0.718	0.003	5.625
454	31670.11	0.483	0.507	0.010	28.496
460	31723.43	0.246	0.739	0.015	27.008
464	31734.31	0.855	0.090	0.055	127.222
471	31761.07	0.075	0.925	0.001	0.698
475	31790.47	0.436	0.561	0.003	0.630
482	31823.06	0.460	0.524	0.016	0.209
483	31824.51	0.097	0.016	0.887	37.398
490	31877.77	0.978	0.021	0.001	0.330
491	31892.66	0.954	0.043	0.003	0.128
494	31907.46	0.936	0.047	0.017	83.853
497	31958.43	0.610	0.015	0.375	20.451
500	31976.63	0.779	0.017	0.204	3.558
501	31987.97	0.571	0.016	0.412	22.427
502	32061.64	0.977	0.017	0.006	9.721
503	32065.43	0.964	0.021	0.015	152.382
505	32069.75	0.981	0.018	0.000	2.036
506	32127.18	0.958	0.019	0.024	50.473
509	32166.89	0.970	0.017	0.013	8.177
513	32186.48	0.199	0.003	0.798	8.292
515	32218.75	0.820	0.019	0.161	158.330
517	32269.05	0.977	0.023	0.000	0.121
521	32303.79	0.976	0.014	0.011	28.381
522	32318.15	0.977	0.018	0.005	10.481
523	32337.79	0.934	0.019	0.048	39.100
528	32388.50	0.171	0.003	0.827	1.560
531	32407.15	0.598	0.010	0.392	5.089
532	32423.27	0.346	0.006	0.649	34.996
533	32438.28	0.937	0.014	0.049	13.669
535	32460.23	0.978	0.014	0.008	5.332

Literaturverzeichnis

- [1] H.-J. Werner, Adv. Chem. Phys. 69, 1 (1987).
- [2] A. Berning, M. Schweizer, H.-J. Werner, P. J. Knowles und P. Palmieri, Mol. Phys. 98, 1823 (2000).
- [3] H. Akima, J. Assoc. Comput. Mach. 17, 589 (1970).
- [4] H. Akima, Commun. Assoc. Comput. Mach. 15, 914 (1972).
- H. Akima, ACM transactions on Mathematical Software 22, 357 (1996), Fortranprogramm frei erhältlich unter: www.acm.org/pubs/citations/journals/toms/1996-22-3/p357-akima.
- [6] S. Carter und N. C. Handy, J. Chem. Phys. 87, 4294 (1987).
- [7] B. Kleman, Can. J. Phys. **41**, 2034 (1963).
- [8] A.E. Douglas, J. Chem. Phys. 45, 1007 (1966).
- [9] R.M. Hochstrasser und B.A. Wiersma, J. Chem. Phys. 54, 4165 (1971).
- [10] C. Jungen, D.N. Malm und A.J. Merer, Chem. Phys. Lett. 16, 302 (1972).
- [11] C. Jungen, D.N. Malm und A.J. Merer, Can. J. Phys. 51, 1471 (1973).
- [12] T. Barrow und R.N. Dixon, Mol. Phys. 25, 137 (1973).
- [13] H. Orita, H. Morita und S. Nagakura, Chem. Phys. Lett. 81, 29 (1981).
- [14] H. Kasahara, N. Mikami, M. Ito, S. Iwata und I. Suzuki, Chem. Phys. 86, 173 (1984).
- [15] N. Ochi, H. Watanabe, S. Tsuchiya und S. Koda, Chem. Phys. 113, 271 (1987).
- [16] A.J. Merer, S.A. Morris und C. Jungen, J. Mol. Spect. **127**, 425 (1988).
- [17] J.P. Pique, M. Joyeux, J. Manners und G. Sitja, J. Chem. Phys. 95, 8744 (1991).
- [18] J.P. Pique, J. Manners, G. Sitja und M. Joyeux, J. Chem. Phys. 96, 6495 (1992).
- [19] Q. Zhang, S.A. Kandel, T.A.W. Wasserman und P.H. Vaccaro, J. Chem. Phys. 96, 1640 (1992).

- [20] S.A. Kandel, T.A.W. Wasserman, Q. Zhang, H. Wang, A.A. Arias und P.H. Vaccaro, SPIE **126**, 1858 (1993).
- [21] K. Nishizawa, S. Kubo, A. Doi und H.J. Katô, J. Chem. Phys. 100, 3394 (1994).
- [22] A. Habib, R. Görgen, G. Brasen, R. Lange und W. Demtröder, J. Chem. Phys. 101, 2752 (1994).
- [23] A. Habib, R. Lange, G. Brasen und W. Demtröder, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 99, 265 (1995).
- [24] T. Weyh und W. Demtröder, J. Chem. Phys. **104**, 6938 (1996).
- [25] G. Brasen, M. Leidecker, W. Demtröder, T. Shimàmoto und H. Katô, J. Chem. Phys. 109, 2779 (1998).
- [26] J.T. Hougen, J. Chem. Phys. 41, 363 (1964).
- [27] D.C. Tseng und R.D. Poshusta, J. Chem. Phys. 100, 7481 (1994).
- [28] Q. Zhang und P.H. Vaccaro, J. Phys. Chem. **99**, 1799 (1995).
- [29] J.B. Foresman, M. Head-Gordon, J.A. Pople und M.J. Frisch, J. Phys. Chem. 96, 135 (1992).
- [30] T.H. Dunning, J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989).
- [31] D.E. Woon und T.H. Dunning, J. Chem. Phys. 98, 1358 (1993).
- [32] G. Brasen, Hochauflösende Laser-Spektroskopie am CS₂, Doktorarbeit, Universität Kaiserslautern, 1998.
- [33] S. Yabushita und K. Morokuma, Chem. Phys. Lett. **175**, 518 (1990).
- [34] W.R. Wadt und P.J. Hay, J. Chem. Phys. 82, 284 (1985).
- [35] S. Yabushita und K. Morokuma, Chem. Phys. Lett. 153, 517 (1988).
- [36] Y. Amatatsu, S. Yabushita und K. Morokuma, J. Phys. Chem. 100, 4894 (1994).
- [37] M. Dolg, Effective Core Potentials, in: Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, herausgegeben von J. Grotendorst, Band 3 of *NIC Series*, S. 507. John von Neumann Institute for Computing, Jülich, 2000, http://www.fz-juelich.de/wsqc/proceedings.html.
- [38] P. Pyykkö und H. Stoll, Relativistic Pseudopotential Calculations, 1993 -June 1999, in: Chemical Modelling, Applications and Theory, herausgegeben von A. Hinchliffe, Band 1 of *R.S.C. Specialist Periodical Reports*, S. 239. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2000.
- [39] S. Huzinaga, Can. J. Chem. **73**, 619 (1995).

- [40] MOLPRO ist ein ab initio Programmpaket, das von H.-J. Werner and P. J. Knowles geschrieben wurde, mit Beiträgen von R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, P. Celani, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, T. Korona, R. Lindh, A.W. Lloyd, S.J. McNicholas, F.R. Manby, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklaß, P. Palmieri, R. Pitzer, G. Rauhut, M. Schütz, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni und T. Thorsteinssson, www.tc.bham.ac.uk/molpro/.
- [41] www.itc.univie.ac.at/ hans/Columbus/columbus.html.
- [42] http://theochem.chem.rug.nl/ broer/Molfdir/Molfdir.html.
- [43] L. Visscher, O. Visser, P.J.C. Aerts, H. Merenga und W.C. Nieuwpoort, Comp. Phys. Commun. 81, 120 (1994).
- [44] L. Visscher, W.A. de Jong, O. Visser, P.J.C. Aerts, H. Merenga und W.C. Nieuwpoort, Relativistic Quantum Chemistry: The MOLFDIR program package, in: Methods and Techniques in Computational Chemistry, METECC-95, herausgegeben von E. Clementi und G. Corongiu, S. 169. Université L. Pasteur, Strasbourg, France, 1995.
- [45] W.A.de Jong, L. Visscher, O. Visser, P.J.C. Aerts und W.C. Nieuwpoort, MOLFDIR: A Program Package for Molecular Dirac-Fock-CI Calculations, in: New Challenges in Computational Quantum Chemistry, herausgegeben von R. Broer, P.J.C. Aerts und P.S. Bagus, S. 239. Rijksuniversiteit Groningen, Groningen, 1994.
- [46] RELMOL ist ein nicht veröffentlichtes Programm, welches von F.M. Dolg entwickelt wurde.
- [47] R. M. Pitzer und N. W. Winter, J. Phys. Chem. 92, 3061 (1988).
- [48] A. Chang und R.M. Pitzer, J. Am. Chem. Soc. **111**, 2500 (1989).
- [49] M. Dolg und H. Stoll, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths 22, 1 (1996).
- [50] P. Schwerdtfeger, J.R. Brown, J.K. Laerdahl und H. Stoll, J. Chem. Phys. 113, 7110 (2000).
- [51] W. Müller, J. Flesch und W. Meyer, J. Chem. Phys. 80, 3297 (1984).
- [52] W. Müller und W. Meyer, J. Chem. Phys. 80, 3311 (1984).
- [53] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll und H. Preuß, Mol. Phys. 80, 1431 (1993).
- [54] F.M. Dolg, Quasirelativistische und relativistische energiekonsistente Pseudopotentiale f
 ür quantentheoretische Untersuchungen der Chemie schwerer Elemente, Habilitationsschrift, Universität Stuttgart, 1997.

- [55] B. Metz, *Relativistische Pseudopotentiale für Hauptgruppenelemente*, Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 2001.
- [56] T. H. Dunning und K. A. Peterson, Basis Sets: Correlation Consistent Sets, in: Enzyclopaedia of Computational Chemistry, herausgegeben von P von Ragué Schleyer, Band 1, S. 88. John Wiley, 1998.
- [57] J. Almlöf und P.R. Taylor, J. Chem. Phys. 86, 4070 (1987).
- [58] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951).
- [59] A. Szabo und N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, 2d ed., (McGraw-Hill, New York, 1989).
- [60] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **32**, 179 (1960).
- [61] R. Carbo und J. M. Riera, A General SCF Theory, (Springer-Verlag, Berlin, 1978).
- [62] R. McWeeny, Methods of Molecular Quantum Mechanics, (Academic Press, London, 1992).
- [63] S. Krebs, Comput. Phys. Commun. **116**, 137 (1998).
- [64] H.B. Schlegel, Spin Contamination, in: Encyclopedia of Computational Chemistry, herausgegeben von P. v. R. Schleyer, Band 4, S. 2665. John Wiley & Sons, Chichester, 1998.
- [65] P. J. Knowles und H.-J. Werner, Chem. Phys. Lett. **115**, 259 (1985).
- [66] H.-J. Werner und P. J. Knowles, J. Chem. Phys. 82, 5053 (1985).
- [67] R. Shepard, Adv. Chem. Phys. 69, 63 (1987).
- [68] B. O. Roos, The Multiconfigurational (MC) Self-Consistent Field (SCF) Theory, Band 58 of Lecture Notes in Chemistry, S. 241, (Springer Verlag, lecture notes in quantum chemistry. Auflage, 1992).
- [69] T. Helgaker, P. Jørgensen und J. Olsen, Molecular Electronic Structure Theory, (John Wiley & Sons, Chichester, 2000).
- [70] P. E. M. Siegbahn, Chem. Phys. 25, 197 (1977).
- [71] P. E. M. Siegbahn, Int. J. Quantum Chem. 23, 1869 (1983).
- [72] H.-J. Werner und P. J. Knowles, J. Chem. Phys. 89, 5803 (1988).
- [73] W. Meyer, Configuration Expansion by Means of Pseudonatural Orbitals, in: Modern Theoretical Chemistry 3. Methods of Electronic Structure Theory, herausgegeben von H. F. Schaefer III. Plenum Press, New York, 1977.
- [74] P. E. M. Siegbahn, Int. J. Quantum Chem. 18, 1229 (1980).
- [75] H.-J. Werner und E.-A. Reinsch, J. Chem. Phys. 76, 3144 (1982).

- [76] H.-J. Werner und E.-A. Reinsch, Internally Contracted MCSCF-SCEP Calculations, in: Advanced Theories and Comutational Approaches to the Electronic Structure of Molecules, herausgegeben von C. E. Dykstra, S. 79. Reidel, Dordrecht, 1984.
- [77] P. Celani und H.-J. Werner, J. Chem. Phys. **112**, 5546 (2000).
- [78] R.J. Buenker, S.D. Peyerimhoff und W. Butscher, Mol. Phys. 35, (1978).
- [79] M. Hanrath und B. Engels, Chem. Phys. **225**, 197 (1997).
- [80] B. Engels, M. Hanrath und C. Lennartz, Computers and Chemistry 25, 15 (2001).
- [81] R. J. Gdanitz und R. Ahlrichs, Chem. Phys. Lett. 143, 413 (1988).
- [82] B. O. Roos, M. P. Fülscher, P.-Å. Malmqvist, P.-L. Serrano-Andrés und M. Merchán, Theoretical studies of electronic spectra of organic molecules., in: Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy, herausgegeben von S. R. Langhoff, S. 357. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995.
- [83] K. Andersson und B. O. Roos, Multiconfigurational Second-Order Perturbation Theory, in: Modern Electronic Structure Theory Part 1, herausgegeben von D. R. Yarkony. World Scientific, Singapore, 1995.
- [84] H.-J. Werner, Mol. Phys. 89, 645 (1996).
- [85] P. R. Taylor, Coupled-cluster Methods in Quantum Chemistry, in: Lecture Notes in Quantum Chemistry II, herausgegeben von B. O. Ross, Band 64 of *Lecture Notes in Chemistry*. Springer, Berlin, 1994.
- [86] J. A. Pople, J. S. Binkley und R. Seeger, Int. J. Quantum Chem. Symp. 10, 1 (1976).
- [87] R. J. Bartlett und G. D. Purvis, Int. J. Quantum Chem. 14, 561 (1978).
- [88] R. J. Bartlett, Annu. Rev. Phys. Chem. **32**, 359 (1981).
- [89] W. Duch und G. H. F. Diercksen, J. Chem. Phys. **101**, 3018 (1994).
- [90] S. R. Langhoff und E. R. Davidson, Int. J. Quantum Chem. 8, 61 (1974).
- [91] R. J. Bartlett und I. Shavitt, Int. J. Quantum Chem. Symp. 11, (1977).
- [92] P. E. M. Siegbahn, Chem. Phys. Lett. 55, 386 (1978).
- [93] C. David Sherrill, Some Comments on the Davidson Correction, http://zopyros.ccqc.uga.edu/lec_top/davidcorr/davidcorr.html, 1996.
- [94] E. R. Davidson und D. W. Silver, Chem. Phys. Lett. 52, 403 (1977).
- [95] R. J. Bartlett und I. Shavitt, Int. J. Quantum Chem. Symp. 12, 543 (1978).
- [96] P. E. M. Siegbahn, Chem. Phys. Lett. 58, 421 (1978).

- [97] J. A. Pople, R. Seeger und R. Krishnan, Int. J. Quantum Chem. Symp. 11, (1977).
- [98] L. Meissner, Chem. Phys. Lett. **146**, (1988).
- [99] J. M. L. Martin, J. P. François und R. Gijbels, Chem. Phys. Lett. 172, 346 (1990).
- [100] D.R. McKelvey, J. Chem. Ed. **60**, 112 (1983).
- [101] W. Kutzelnigg, Physica Scripta **36**, 416 (1987).
- [102] P. Pyykkö, Chem.Rev. 88, 563 (1988).
- [103] H.M. Quiney, I.P. Grant und S. Wilson, On the Relativistic Many-Body Perturbation Theory of Atomic and Molecular Electronic Structure, in: Many-Body Methods in Quantum Chemistry, herausgegeben von U. Kaldor, Band 52 of *Lecture Notes in Chemistry*, S. 307. Springer, Berlin, 1989.
- [104] I.P. Grant, Adv. At. Mol. Opt. Phys. 32, 169 (1994).
- [105] B.A. Heß, C.M. Marian und S.D. Peyerimhoff, Ab Initio Calculation of Spin-Orbit Effects in Molecules Including Electron Correlation, in: Modern Electronic Structure Theory, herausgegeben von D.R. Yarkony, Band 1, S. 152. World Scientific, Singapore, 1995.
- [106] J. Almlöf und O. Gropen, Relativistic Effects in Chemistry, in: Reviews in Computational Chemistry, herausgegeben von K.B. Lipkowitz und D.B. Boyd, Band 8, S. 203. VCH, New York, 1996.
- [107] Y. Ishikawa und U. Kaldor, Relativistic Many-Body Calculations on Atoms and Molecules, in: Computational Chemistry. Reviews of Current Trends, herausgegeben von J. Leszczynski, Band 1, S. 1. World Scientific, Singapore, 1996.
- [108] C.M. Marian, Fine and hyperfine structure: Spin properties of molecules, in: Problem Solving in Computational Molecular Science. Molecules in Different Environments, herausgegeben von S.Wilson und G.H.F. Diercksen, Band 500 of NATO ASI Series C, S. 291. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1997.
- [109] C.B. Kellogg, 1997, http://zopyros.ccqc.uga.edu/ kellogg/docs/rltvt/rltvt.html.
- [110] B.A. Heß, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. **101**, 1 (1997).
- [111] B.A. Hess, Relativistic Theory and Applications, in: Encyclopedia of Computational Chemistry, herausgegeben von P. v. R. Schleyer, Band 4, S. 2499. John Wiley & Sons, Chichester, 1998.
- [112] H.M. Quiney, H. Skaane und I.P. Grant, Adv. Quant. Chem. **32**, 1 (1998).
- [113] M. Reiher und B. Heß, Relativistic Electronic-Structure Calculations for Atoms and Molecules, in: Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, herausgegeben von J. Grotendorst, Band 3 of *NIC Series*, S. 479.

John von Neumann Institute for Computing, Jülich, 2000, verfügbar unter http://www.fz-juelich.de/nic-series/Volume3/Volume3.html.

- [114] C.M. Marian, Spin-Orbit Coupling in Molecules, http://www.thch.unibonn.de/tc/people/marian.christel/index.html.
- [115] P. Pyykkö, Relativistic Theory of Atoms and Molecules, Band 41 of Lecture Notes in Chemistry, (Springer, Berlin, 1986).
- [116] P. Pyykkö, Relativistic Theory of Atoms and Molecules II. A Bibliography 1986- 92, Band 60 of Lecture Notes in Chemistry, (Springer, Berlin, 1993).
- [117] P. Pyykkö, Relativistic Theory of Atoms and Molecules III. A Bibliography 1993-99, Band 76 of Lecture Notes in Chemistry, (Springer, Berlin, 2000).
- [118] P. Pyykkö, Database RTAM: www.csc.fi/lul/rtam.
- [119] A. Einstein, Ann. Phys. **17**, 891 (1905).
- [120] H.A. Lorentz, Proc. Acad. Sci. Sci. Amsterdam 6, 809 (1904).
- [121] R.E. Moss, Advanced Molecular Quantum Mechanics, Studies in Chemical Physics. (Chapman and Hall, London, 1973).
- [122] P.A.M. Dirac, The Principles of Quantum Mechanics. 4th edition, Band 27 of International Series of Monographs on Physics, (Clarendon Press, Oxford, 1995).
- [123] N.R. Hanson, The Positron: a Philosophical Analysis, (University Press, Cambridge, 1963).
- [124] J.C.A. Boeyens, J. Chem. Ed. **72**, 412 (1995).
- [125] R.E. Powell, J. Chem. Ed. 45, 558 (1968).
- [126] A. Szabo, J. Chem. Ed. 46, 678 (1969).
- [127] C. Itzykson und J.-B. Zuber, Quantum Field Theory, (McGraw-Hill, New York, 1980).
- [128] G. Breit, Phys. Rev. A **34**, 553 (1929).
- [129] B. Swirles, Proc. R. Soc. London A **152**, 625 (1935).
- [130] B. Swirles, Proc. R. Soc. London A **157**, 680 (1936).
- [131] I.P. Grant, Adv. Phys. **19**, 747 (1970).
- [132] J.P. Desclaux, Comp. Phys. Commun. 9, 31 (1975).
- [133] K.G. Dyall, R.R. Taylor, K. Fægri und H. Partridge, J. Chem. Phys. 95, 2583 (1991).
- [134] L. Pisani und E. Clementi, J. Chem. Phys. **101**, 3079 (1994).
- [135] F.A. Parpia und A.K. Mohanty, Phys. Rev. A 52, 962 (1995).

- [136] M. Gorman, J. Chem. Ed. 50, 189 (1973).
- [137] K.E. Hyde, J. Chem. Ed. **52**, 87 (1975).
- [138] J. Vicente, J. Chem. Ed. **60**, 560 (1983).
- [139] C.W. Haigh, J. Chem. Ed. **72**, 206 (1995).
- [140] E. Steven, J. Gauerke und M.L. Campbell, J. Chem. Ed. 71, 457 (1994).
- [141] K.G. Dyall, I.P. Grant, C.T. Johnson, F.A. Parpia und E.P. Plummer, Comp. Phys. Commun. 55, 425 (1989).
- [142] F.A. Parpia, C. Froese-Fischer und I.P. Grant, Comp. Phys. Commun. 94, 249 (1996).
- [143] L. Visscher und K.G. Dyall, At. Data Nucl. Data Tables 67, 207 (1997).
- [144] D. Andrae, M. Reiher und J. Hinze, Chem. Phys. Lett. **320**, 457 (2000).
- [145] P.J. Mohr, G. Plunien und G. Soff, Phys. Rep. **293**, 227 (1998).
- [146] L. Pisani, J.-M. André, M.-C. André und E. Clementi, J. Chem. Ed. 70, 894 (1993).
- [147] W.C. Nieuwpoort, P.J.C. Aerts und L. Visscher, Molecular Electronic Structure Calculations based on the Dirac-Coulomb(-Breit) Hamiltonian, in: Relativistic and Electron Correlation Effects in Molecules and Solids, herausgegeben von G.L. Malli, Band 318 of NATO ASI Series, Series B, S. 59. Plenum, New York, 1994.
- [148] H.A. Bethe, Ann. der Physik **3**, 133 (1929).
- [149] M. Hamermesh, Group Theory and its Application to Physical Problems, (Dover Publications, New York, 1989).
- [150] V. Heine, Group Theory in Quantum Mechanics, (Dover Publications, New York, 1993).
- [151] L. Visscher, Chem. Phys. Lett. **253**, 20 (1996).
- [152] W. Ludwig und C. Falter, Symmetries in Physics. Zweite Auflage, Band 64 of Solid-State Sciences, (Springer, Berlin, 1996).
- [153] K.G. Dyall, Chem. Phys. Lett. **224**, 186 (1994).
- [154] W. Kutzelnigg, Perturbation Theory of Relativistic Effects, in: Quantum Chemistry - Basic Aspects, Actual Trends, herausgegeben von R. Carbó, Band 62 of Studies in Physical and Theoretical Chemistry, S. 275. Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [155] A. Rutkowski, Phys. Rev. A 53, 145 (1996).
- [156] W. Kutzelnigg, E. Ottschoffski und R. Franke, J. Chem. Phys. 102, 1740 (1995).

- [157] J.-M. Lévy-Leblond, Commun. Math. Phys. 6, 286 (1967).
- [158] M. Barysz, Chem. Phys. Lett. **275**, 161 (1997).
- [159] P.O. Löwdin, Adv. Chem. Phys. 2, 207 (1959).
- [160] L. Visscher, T. Saue, W.C. Nieuwpoort, K. Fægri und O. Gropen, J. Chem. Phys. 99, 6704 (1993).
- [161] L. Visscher, T.J. Lee und K.G. Dyall, Int. J. Quantum Chem. Symp. 29, 411 (1995).
- [162] L. Visscher, T.J. Lee und K.G. Dyall, J. Chem. Phys. 105, 8769 (1996).
- [163] L. Visscher und K.G. Dyall, J. Chem. Phys. **104**, 9040 (1996).
- [164] E. Eliav und U. Kaldor, Chem. Phys. Lett. **248**, 405 (1996).
- [165] I. Lindgren, A Relativistic Coupled-Cluster Approach with Radiative Corrections, in: Many-Body Methods in Quantum Chemistry, herausgegeben von U. Kaldor, Band 52 of *Lecture Notes in Chemistry*, S. 293. Springer, Berlin, 1989.
- [166] S. Wilson, Practical Ab Initio Methods for Molecular Electronic Structure Studies. IV. Relativistic Many-Body Perturbation Theory, in: Problem Solving in Computational Molecular Science. Molecules in Different Environments, herausgegeben von S.Wilson und G.H.F. Diercksen, Band 500 of NA-TO ASI Series C, S. 185. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1997.
- [167] J.J.Å. Jensen, K.G. Dyall, T. Saue und J.K. Fægri, J. Chem. Phys. 104, 4083 (1996).
- [168] G.E. Brown und D.G. Ravenhall, Proc. R. Soc. (London) A208, 552 (1951).
- [169] J. Sucher, Phys. Rev. A 22, 348 (1980).
- [170] J.D. Morrison und R.E. Moss, Mol. Phys. 41, 491 (1980).
- [171] C.G. Darwin, Philos. Mag. **39**, 537 (1920).
- [172] B. Thaller, *The Dirac Equation*, (Springer, Berlin, 1992).
- [173] H.A. Bethe und R.W. Jackiw, Intermediate Quantum Mechanics. Third Edition, (Benjamin/Cummings Publishing Company, Menlo Park, California, 1986).
- [174] C. Chang, M. Pelissier und P. Durand, Phys. Scr. 34, 394 (1986).
- [175] R. van Leeuwen, E. van Lenthe, E.J. Baerends und J.G. Snijders, J. Chem. Phys. 101, 1271 (1994).
- [176] E. van Lenthe, R. van Leeuwen, E.J. Baerends und J.G. Snijders, Int. J. Quantum Chem. 57, 281 (1996).
- [177] S. Faas, J.G. Snijders, J.H. van Lenthe, E. van Lenthe und E.J. Baerends, Chem. Phys. Lett. 246, 632 (1995).

- [178] K.G. Dyall, J. Chem. Phys. **106**, 9618 (1997).
- [179] K.G. Dyall, J. Chem. Phys. **109**, 4201 (1998).
- [180] L. Foldy und S. Wouthuysen, Phys. Rev. 78, 29 (1950).
- [181] T. Itoh, Rev. Mod. Phys. **37**, 157 (1965).
- [182] M. Douglas und N.M. Kroll, Ann. Phys. 82, 99 (1974).
- [183] B.A. Heß, Phys. Rev. A **33**, 3742 (1986).
- [184] G. Jansen und B.A. Heß, Phys. Rev. A **39**, 6016 (1989).
- [185] R. Samzow, B.A. Heß und G. Jansen, J. Chem. Phys. 96, 1227 (1992).
- [186] M. Barysz, A.J. Sadlej und J.G. Snijders, Int. J. Quantum Chem. 65, 225 (1997).
- [187] R. Samzow und B.A. Heß, Chem. Phys. Lett. 184, 491 (1991).
- [188] U. Kaldor und B.A. Hess, Chem. Phys. Lett. 230, 1 (1994).
- [189] E. Eliav, U. Kaldor und B.A. Heß, J. Chem. Phys. 108, 3409 (1998).
- [190] C. Park und J.E. Almlöf, Chem. Phys. Lett. 231, 269 (1994).
- [191] K. Molzberger und W.H.E. Schwarz, Theor. Chim. Acta 94, 213 (1996).
- [192] W. Kutzelnigg, Z. Phys. D 11, 15 (1989).
- [193] W. Kutzelnigg, Z. Phys. D 15, 27 (1990).
- [194] W.H.E. Schwarz, Fundamentals of Relativistic Effects in Chemistry, in: The Concept of the Chemical Bond, herausgegeben von Z.B. Maksic, S. 593. Springer, Berlin, 1990.
- [195] L.J. Norrby, J. Chem. Ed. 68, 110 (1991).
- [196] W. Kutzelnigg, Angew. Chem. **96**, 262 (1984).
- [197] M.S. Banna, J. Chem. Ed. **62**, 197 (1985).
- [198] P. Pyykkö, Relativistic Effects on Periodic Trends, in: Eff. Relativ. At. Mol., Solid State (Proc. Meet.), herausgegeben von S. Wilson, I.P. Grant und B.L. Gyorffy, S. 1. Plenum, New York, 1991.
- [199] W.H.E. Schwarz, A. Rutkowski und S.G. Wang, Int. J. Quantum Chem. 57, 641 (1996).
- [200] H. Lefebvre-Brion und R.W. Field, Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules, (Academic Press, Orlando, 1986).
- [201] K.G. Dyall, J. Chem. Phys. **100**, 2118 (1994).
- [202] L. Visscher und E. van Lenthe, Chem. Phys. Lett. **306**, 357 (1999).
- [203] S. Yabushita, Z. Zhang und R.M. Pitzer, J. Chem. Phys. 103, 5791 (1999).

- [204] R. Llusar, M. Casarrubios, Z. Barandiarán und L. Seijo, J. Chem. Phys. 105, 5321 (1996).
- [205] F. Rakowitz, M. Casarrubios, L. Seijo und C. M. Marian, J. Chem. Phys. 108, 7980 (1998).
- [206] V. Vallet, L. Maron, C. Teichteil und J.-P. Flament, J. Chem. Phys. 113, 1391 (2000).
- [207] B.A. Hess, C.M. Marian, U. Wahlgren und O. Gropen, Chem. Phys. Lett. 251, 365 (1996).
- [208] S.L. Altmann, Molecular Physics **38**, 489 (1979).
- [209] S.L. Altmann und F. Palacio, Molecular Physics 38, 513 (1979).
- [210] H.-R. Trebin, Skript zur Vorlesung Gruppentheoretische Methoden der Physik, Institut f
 ür Theoretische und Angewandte Physik, Universit
 ät Stuttgart, Skript in Vorbereitung.
- [211] S.L. Altmann und P. Herzig, *Point-Group Theory Tables*, (Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford, 1994).
- [212] F.A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, 3d ed., (John Wiley & Sons, New York, 1990).
- [213] R.L. Flurry, Symmetry Groups. Theory and Chemical Applications, (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1980).
- [214] D.M. Bishop, Group Theory and Chemistry, (Dover, Mineola, 1993).
- [215] J. v. Neumann und E. Wigner, Physikalische Zeitschrift 15, 465 (1929).
- [216] G.F. Koster, J.O. Dimmock, R.G. Wheeler und H. Statz, Properties of the thirty-two point groups, (Massachusetts Institute of Technology, Massachusett, 1963).
- [217] R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 23, 1997 (1955).
- [218] M. Weissbluth, Atoms and Molecules, (Academic Press, New York, 1978).
- [219] J. N. Murrell, Structure and Bonding **32**, 93 (1977).
- [220] Faraday Discussions of the Chemical Society Potential Energy Surfaces, Band 62, 1977.
- [221] J. N. Murrell, S. Carter, S. C. Farantos, P. Huxley und A. J. C. Varandas, Molecular potential energy functions, (John Wiley & Sons, Chichester, 1984).
- [222] N. Sathyamurthy, Computer Physics Reports 3, 1 (1985).
- [223] P. Lancaster und K. Salkauskas, Curve and Surface Fitting an Introduction, (Academic Press, London, 1986).
- [224] G.C. Schatz, Reviews of Modern Physics **61**, 669 (1989).

- [225] R. Jaquet, Interpolation and fitting of potential energy surfaces: Concepts, recipes and applications, in: Potential Energy Surfaces, herausgegeben von A. F. Sax, Band 71 of *Lecture Notes in Chemistry*. Springer, Berlin, 1999.
- [226] D.Y. Wang, T. Peng, J.Z.H. Zhang, W.C. Chen und C.H. Yu, Phys. Chem. Chem. Phys. 1, 1076 (1999), siehe www.nyu.edu/fas/faculty/profile/Chemistry.html#Mark_Tuckerman.
- [227] D. E. Makarov und H. Metiu, J. Chem. Phys. 108, 590 (1998).
- [228] H. Akima, ACM transactions on Mathematical Software 22, 362 (1996), Fortranprogramm frei erhältlich unter: www.acm.org/pubs/citations/journals/toms/1996-22-3/p362-akima.
- [229] Persönliche Mitteilung von R. Jaquet.
- [230] K. Jug, Mathematik in der Chemie, (Springer, Berlin, 1993).
- [231] J. Senekowitsch, Spektroskopische Eigenschaften aus elektronischen Wellenfunktionen, Doktorarbeit, Universität Frankfurt, 1988.
- [232] J. L. Dunham, Phys. Rev. 41, 713 (1932).
- [233] J. L. Dunham, Phys. Rev. 41, 721 (1932).
- [234] G. Simons, R. G. Parr und J. M. Finlan, J. Chem. Phys. 59, 3229 (1973).
- [235] J. F. Ogilvie, Proc. R. Soc. London Ser. A 378, 287 (1981).
- [236] P. M. Morse, Phys. Rev. 34, 57 (1929).
- [237] S. Sato, J. Chem. Phys. 23, 592 (1955).
- [238] S. Sato, J. Chem. Phys. 23, 2465 (1955).
- [239] J. N. Huffaker, J. Chem. Phys. 64, 3175 (1976).
- [240] A.J. Thakkar, J. Chem. Phys. 62, 1693 (1975).
- [241] R. Engelke, J. Chem. Phys. 68, 3514 (1978).
- [242] R. Engelke, J. Chem. Phys. **70**, 3745 (1978).
- [243] L. Mattera, C. Salvo, S. Terreni und F. Tommasini, J. Chem. Phys. 72, 6815 (1980).
- [244] L. Mattera, C. Salvo, S. Terreni und F. Tommasini, Surf. Sci. 97, 158 (1988).
- [245] A. A. Surkus, R. J. Rakauskas und A. B. Bolotin, Chem. Phys. Lett. 105, 291 (1984).
- [246] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney und D. Sorensen, *LA-PACK Users' Guide*, (Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, dritte Auflage, 1999).
- [247] M.F. Arendt und L.J. Butler, J. Chem. Phys. **109**, 7835 (1998).

- [248] R.R. Sadeghi, S.R. Gwaltney, J.L. Krause, R.T. Skodje und P.M. Weber, J. Chem. Phys. 107, 6570 (1997).
- [249] C. Cossart-Magos, M. Horani, M. Jungen und F. Launay, J. Chem. Phys. 104, 7412 (1996).
- [250] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules, (Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1950).
- [251] J. Zúñiga, A. Bastida, M. Alacid und A. Requena, Chem. Phys. Lett. 313, 670 (1999).
- [252] H. Tatewaki und S. Huzinaga, J. Comput. Chem. 1, 205 (1980).
- [253] Mitteilung von P. Knowles.
- [254] P.F. Bernath, M. Dulick, R.W. Field und J.L. Hardwick, J. Mol. Spectrosc. 86, 275 (1981).
- [255] D.F.J. Smith und J. Overend, J. Chem. Phys. 54, 3632 (1971).
- [256] I. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 1685 (1975).
- [257] K. Jolma und J. Kauppinen, J. Mol. Spectrosc. 82, 214 (1980).
- [258] H.-J. Werner D. Skouteris, M. Schweizer, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [259] R. Kosloff, J. Phys. Chem. 92, 2087 (1988).
- [260] R. Schinke, *Photodissociation Dynamics*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1993).
- [261] G.C. Schatz und M.A. Ratner, Quantum Mechanics in Chemistry, (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1993).
- [262] R. Kosloff, Annu. Rev. Phys. Chem. 45, 145 (1994).
- [263] J. Qian, D.J. Tannor, Y. Amatatsu und Morokuma, J. Phys. Chem. 101, 9597 (1994).
- [264] J.M. Bowman, R.C. Mayrhofer und Y. Amatatsu, J. Phys. Chem. 101, 9469 (1994).
- [265] E.M. Goldfield, P.L. Houston und G.S. Ezra, J. Chem. Phys. 84, 3120 (1986).
- [266] T.H. Dunning und P.J. Hay, ?????, in: Modern Theoretical Chemistry 3. Methods of Electronic Structure Theory, herausgegeben von H. F. Schaefer III. Plenum Press, New York, 1977.
- [267] R. Shepard, I. Shavitt, R.M. Pitzer, D.C. Comeau, M. Pepper, H. Lischka, P.G. Szalay, R. Ahlrichs, F.B. Brown und J.-G. Zhao, Int. J. Quantum Chem. Symp. 22, 149 (1988).

- [268] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules, (Van Nostrand Reinhold Company, Princeton, New Jersey, 1950).
- [269] R.N. Zare, Angular momentum, (Wiley & Sons, New York, 1988).
- [270] C.E. Moore, Atomic Energy Levels, Band 3 of Circular of the National Bureau of Standards 467, (National Bureau of Standards 467, Washington D.C., 1958).
- [271] K.P. Huber und G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules, (Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1979).
- [272] R. Bersohn und A.H. Zewail, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 92, 373 (1988).
- [273] J.H.D. Eland, P. Baltzer, L. Karlsson und B. Wannberg, Chem. Phys. 222, 229 (1997).
- [274] G. Thompson, J. Mol. Spectrosc. **160**, 73 (1993).
- [275] J.K. Tyler und J. Sheridan, Trans. Faraday Soc. 59, 2661 (1963).
- [276] D.H. Whiffen, Spectrochim. Acta, Part A 34, 1183 (1978).
- [277] S. Hample und E.R. Nixon, J. Chem. Phys. 47, 4237 (1967).
- [278] S. Hample und E.R. Nixon, J. Chem. Phys. 48, 5288 (1968).
- [279] G. Cazzoli, C. Degli Esposti und P.G. Favero, J. Mol. Struct. 48, 1 (1978).
- [280] H.-J. Werner und W. Meyer, J. Chem. Phys. 74, 5802 (1981).
- [281] D.R. Yarkony, Electronic Structure Aspects of Nonadiabatic Processes in Polyatomic Systems, in: Modern Electronic Structure Theory Part 1, herausgegeben von D. R. Yarkony. World Scientific, Singapore, 1995.
- [282] G.J. Atchity und K. Ruedenberg, Theor. Chim. Acta 97, 47 (1997).
- [283] M. Persico, Electronic Diabatic States: Definition, Computation, and Applications, in: Encyclopedia of Computational Chemistry, herausgegeben von Paul v. Ragué Schleyer, Band 2, S. 852. John Wiley & Sons, Chichester, 1998.
- [284] Carlo Petrongolo, Adv. Quant. Chem. **32**, 121 (1998).
- [285] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky und W.T. Vetterling, Numerical Recipes (Fortran Version), (Cambridge University Press, Cambridge, 1989).
- [286] W. Klopper, R12 Methods, Gaussian Geminals, in: Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, herausgegeben von J. Grotendorst, Band 3 of *NIC Series*, S. 181. John von Neumann Institute for Computing, Jülich, 2000, http://www.fz-juelich.de/wsqc/proceedings.html.
- [287] R.J. Gdanitz, Chem. Phys. Lett. **210**, 253 (1993).

- [288] S. Wilson, Practical ab initio Methods for molecular electronic structure studies II. Finite basis sets and the algebraic approximation, in: Problem Solving in Computational Molecular Science. Molecules in Different Environments, herausgegeben von S. Wilson und G.H.F. Diercksen, Band 500 of NATO ASI Series C. Mathematical and Physical Sciences, S. 109. Kluwer Academic Publishers, 1997.
- [289] F.M. Dolg, Energiejustierte quasirelativistische Pseudopotentiale für die 4f-Elemente, Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 1988.
- [290] Persönliche Mitteilung von B. Metz.
- [291] Persönliche Mitteilung von F.M. Dolg.
- [292] Charlotte Froese-Fischer, The Hartree Fock Method for Atoms, (John Wiley & Sons, New York, 1977).

Lebenslauf

Lebenslauf

Ν	Aarcus Schweizer
*	27.11.68 in Stuttgart

Schule

09/75 - 07/79	Zeppelin–Grundschule in Echterdingen
09/79 - 05/88	P.M.Hahn–Gymnasium in Echterdingen

Militärdienst

07	/88 - 0	09/89	Materialwart	in	Achern	und	München
----	---------	-------	--------------	---------------	--------	-----	---------

Studium

10/89 - 02/96	Chemiestudium an der Universität Stuttgart
08/96 - 02/96	Diplomarbeit bei Prof. Dr. HJ. Werner
	am Institut für Theoretische Chemie
	der Universität Stuttgart
14. 02. 1996	Diplom

Promotion

03/96 - 10/02	Bei Prof. Dr. HJ. Werner
	am Institut für Theoretische Chemie
	der Universität Stuttgart
03/99, 05/01	Forschungsaufenthalte bei Prof. Rosmus
	Université de Marne la Vallée, Paris
08/96, 09/97,	Teilnahme an diversen Konferenzen in
09/98, 12/98	Deutschland und in der Schweiz
18. 10. 2002	Tag der mündlichen Prüfung