

# Relativistische Pseudopotentiale für Hauptgruppenelemente

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

Vorgelegt von

**Bernhard Metz**

aus Esslingen

Hauptberichter: Prof. Dr. H. Stoll

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

Tag der mündlichen Prüfung: 04. Februar 2002

Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart

2002



Ich danke Herrn Professor Stoll für die hervorragende  
Betreuung dieser Arbeit.



# Inhaltsverzeichnis

Relativistic pseudopotentials for main-group elements	7
1 Einleitung	19
2 Theoretische Grundlagen	23
2.1 Behandlung der Relativistik . . . . .	23
2.1.1 Vierkomponentige Verfahren . . . . .	23
2.1.2 Ein- und zweikomponentige Verfahren . . . . .	28
2.2 Ein- und zweikomponentige Pseudopotentiale . . . . .	30
2.2.1 Verschiedene Arten von Pseudopotentialen . . . . .	30
2.2.2 Skalar-relativistische Pseudopotentiale . . . . .	36
2.2.3 Zweikomponentige Pseudopotentiale . . . . .	39
2.3 Behandlung der Elektronenkorrelation in atomaren und moleku- laren Rechnungen . . . . .	42
2.3.1 Rumpf-Valenzkorrelation . . . . .	42
2.3.2 Valenzkorrelation . . . . .	43
2.3.3 Die <i>spin-free-state shift</i> Methode . . . . .	44
3 Numerische Methoden der Pseudopotentialjustierung	49
3.1 Implementierung der Pseudopotentialmethode in GRASP . . . . .	49
3.1.1 Allelektronen-Referenzrechnungen . . . . .	50
3.1.2 Zweikomponentige Pseudopotential-MCHF Rechnungen .	51
3.2 Minimierung der Fehlerquadratsumme . . . . .	51
4 Justierte Potentiale	57
4.1 Allgemeines . . . . .	57
4.2 <i>small-core</i> -Pseudopotentiale . . . . .	57
4.2.1 Thallium . . . . .	60
4.2.2 Indium . . . . .	62
4.2.3 Gallium . . . . .	64
4.2.4 Blei . . . . .	64

4.2.5	Zinn . . . . .	73
4.2.6	Germanium . . . . .	76
4.2.7	Element 114 . . . . .	79
4.2.8	Wismut . . . . .	86
4.2.9	Antimon . . . . .	89
4.2.10	Arsen . . . . .	94
4.3	<i>large-core</i> -Pseudopotentiale . . . . .	98
4.3.1	Zinn und Germanium . . . . .	99
4.3.2	Wismut, Antimon und Arsen . . . . .	99
4.3.3	Polonium, Selen und Tellur . . . . .	101
4.3.4	Jod, Brom und Astatin . . . . .	102
5	Testrechnungen . . . . .	113
5.1	Allgemeines . . . . .	113
5.2	Atomare Rechnungen . . . . .	114
5.2.1	Thallium . . . . .	114
5.2.2	Blei . . . . .	117
5.3	Molekulare Rechnungen . . . . .	123
5.3.1	Thalliumhalogenide . . . . .	123
5.3.2	Bleimonohydrid . . . . .	128
5.3.3	Bleidihydrid . . . . .	138
5.3.4	Bleimonoxid . . . . .	141
5.3.5	Bleimonofluorid . . . . .	147
5.3.6	Bleimonochlorid . . . . .	152
5.3.7	Bleimonobromid . . . . .	156
5.3.8	Bleimonojodid . . . . .	157
5.3.9	Wismutmonohydrid . . . . .	161
5.3.10	Wismutmonoxid . . . . .	165
5.3.11	Wismutmonofluorid . . . . .	168
5.3.12	Wismutmonochlorid . . . . .	171
5.3.13	Wismutmonobromid und Wismutmonoiodid . . . . .	173
5.3.14	Fluorsubstituierte Distannane . . . . .	175
6	Zusammenfassung . . . . .	179

## Relativistic pseudopotentials for main-group elements

During the past 10 to 15 years, pseudopotentials have gained much importance in quantum chemistry. This can be attributed to the fact, that they can be used to perform molecular calculations with moderate expense in the presence of heavy atoms. Thereby, relativistic effects can be implicitly introduced keeping a non-relativistic formalism. Relativistic effects are most important for heavy elements since the electrons reach large kinetic energies close to nuclei. For instance, bond distances shorten by up to 0.40 Å in diatomic gold compounds. Corresponding dissociation energies change by between -0.8 and 1.9 eV.

While all electrons of the system have to be considered explicitly in standard quantum-chemical *ab-initio* calculations, this is necessary only for the valence electrons in the pseudopotential approach. Pseudopotentials simulate the atomic cores. They are adjusted to atomic all-electron quantities and are used then without further modifications in molecular calculations. This can be done since the core region changes only marginally when introducing the free atom in a molecular environment.

Pseudopotentials differ in the way they are adjusted, we distinguish between model potentials, shape-consistent (or norm-conserving) and energy-consistent pseudopotentials. While the nodal structure of the valence orbitals is maintained with model potentials (and core orbitals are transferred directly from the atom, this is called the frozen-core approach), the radial nodes in the core region are eliminated both in shape-consistent and energy-consistent pseudopotentials. This means, that larger basis sets are needed for model potentials to describe the inner nodes while shape- and energy-consistent potentials do with more compact basis sets. Both model potentials and shape-consistent pseudopotentials are usually adjusted to orbital properties of a single atomic state, while energy-consistent potentials are fitted to the total-energy valence spectrum of an atom, i.e., to a multitude of reference states. Since heavy atoms usually possess several low-lying states which may contribute to molecular bonding, a multi-state fit is highly desirable.

The pseudopotential Hamiltonian of a system with  $N$  atoms and  $n_v$  valence electrons is of the following formally non-relativistic form:

$$H_{PP} = \sum_i^{n_v} \left[ \frac{1}{2} \vec{p}_i^2 + \sum_\lambda^N \left( -\frac{Q_\lambda}{r_{i\lambda}} + V_\lambda^{PP}(r_{i\lambda}) \right) \right] + \sum_{i<j}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\lambda<\mu}^N \frac{Q_\lambda Q_\mu}{r_{\lambda\mu}}. \quad (0.1)$$

Herein  $Q_\lambda = Z_\lambda - n_{c,\lambda}$  is the difference between the nuclear charge and the number of core electrons of nucleus  $\lambda$ . For the potential  $V_\lambda^{PP}(r_{i\lambda})$ , a semi-local *ansatz* depending on the relativistic quantum number  $\kappa$  (or the angular-momentum

quantum numbers  $l, j$  is chosen:

$$V_{\lambda}^{PP}(r_{i\lambda}) = \sum_{l=0}^{L-1} \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} \left( V_{\lambda,lj}^{PP}(r_{i\lambda}) - V_{\lambda,L}^{PP}(r_{i\lambda}) \right) P_{lj}^{\lambda} + V_{\lambda,L}^{PP}(r_{i\lambda}), \quad (0.2)$$

where  $P_{lj}^{\lambda}$  is a projector onto spinors located at nucleus  $\lambda$

$$P_{lj}^{\lambda} = \sum_{m_j=-j}^j |\lambda l j m_j\rangle \langle \lambda l j m_j| \quad . \quad (0.3)$$

The  $V_{\lambda,lj}^{PP}$  can be transcribed to scalar-relativistic potentials

$$V_{\lambda,l}^{PP} = \frac{1}{2l+1} (l V_{\lambda,l,l-1/2}^{PP} + (l+1) V_{\lambda,l,l+1/2}^{PP}), \quad (0.4)$$

to be used in standard one-component molecular calculations, and additional spin-orbit (SO) potentials

$$V_{\lambda,l}^{SO} = \frac{2}{2l+1} (V_{\lambda,l,l+1/2}^{PP} - V_{\lambda,l,l-1/2}^{PP}), \quad (0.5)$$

so that

$$V_{\lambda}^{PP} = \sum_{l=0}^{L-1} \left[ (V_{\lambda,l}^{PP} - V_{\lambda,L}^{PP}) P_l^{\lambda} + (1 - \delta_{l,0}) V_{\lambda,l}^{SO} P_l^{\lambda} \vec{l} \cdot \vec{s} P_l^{\lambda} \right] + V_{\lambda,L}^{PP} \quad (0.6)$$

with

$$P_l^{\lambda} = \sum_{m_l=-l}^l |\lambda l m_l\rangle \langle \lambda l m_l| \quad . \quad (0.7)$$

The radial potentials  $V_{\lambda,lj}^{PP}(r_{i\lambda})$  in eq. 0.2 (and similarly  $V_{\lambda,L}^{PP}(r_{i\lambda})$ ) are expanded, in the simplest case, into a linear combination of spherical Gaussians:

$$V_{\lambda,lj}^{PP}(r_{i\lambda}) = \sum_k B_{lj,k}^{\lambda} \exp(-\beta_{lj,k}^{\lambda} r_{i\lambda}^2). \quad (0.8)$$

The parameters  $B_{lj,k}^{\lambda}$  and  $\beta_{lj,k}^{\lambda}$  are determined, in the energy-consistent approach, in such a way that the total-energy valence spectrum obtained with the valence Hamiltonian, eq. 0.1, reproduces as closely as possible the corresponding all-electron atomic spectrum (all-electron energies minus the energy of the bare core). In this work, the reference data are taken from atomic multi-configuration Dirac-Hartree-Fock (MCDHF) calculations. The Dirac-Coulomb Hamiltonian is used which fully includes one-particle relativistic effects. Two-particle relativistic effects are included to order  $\alpha^2$  ( $\alpha$ : fine-structure constant), by means of the Breit interaction, evaluated to first-order perturbation theory. The four-component



MCDHF wavefunctions are obtained in state-averaged calculations, for all relativistic states which can be derived from non-relativistic orbital configurations. This provides for a realistic relativistic coupling of the wavefunctions over the Periodic Table, from the *LS*-coupling of the light atoms to the *jj*-coupling of the very heaviest.

Using these data, two-component energy-consistent small- and large-core pseudopotentials have been adjusted for main-group elements of the 4th to 7th row of the Periodic Table. The valence space of the small-core pseudopotentials comprises both  $(n - 1)spd$  and  $nsp$  shells, while the large-core pseudopotentials only include  $nsp$ . Small-core pseudopotentials are more accurate, while large-core pseudopotentials are more economic. Small-core pseudopotentials have been adjusted for the elements Ga – Tl, Ge – E114, As – Bi, and large-core pseudopotentials for Ge – Sn, As – Bi, Se – Po and Br – At. These elements have been selected since energy-consistent spin-orbit potentials were previously not available for most of them.

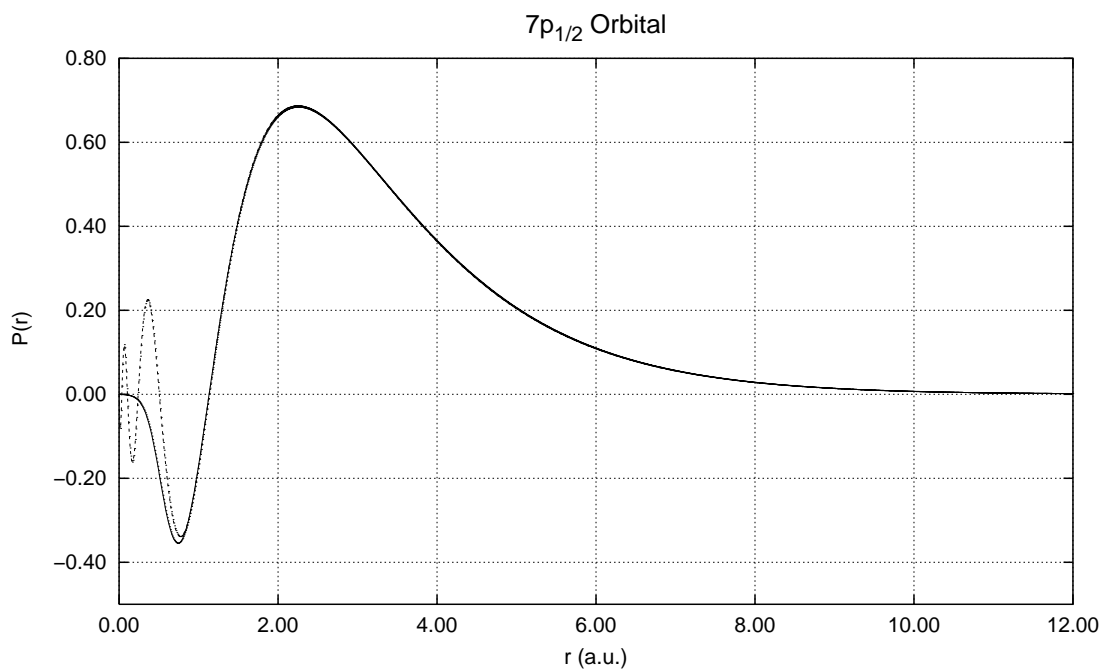
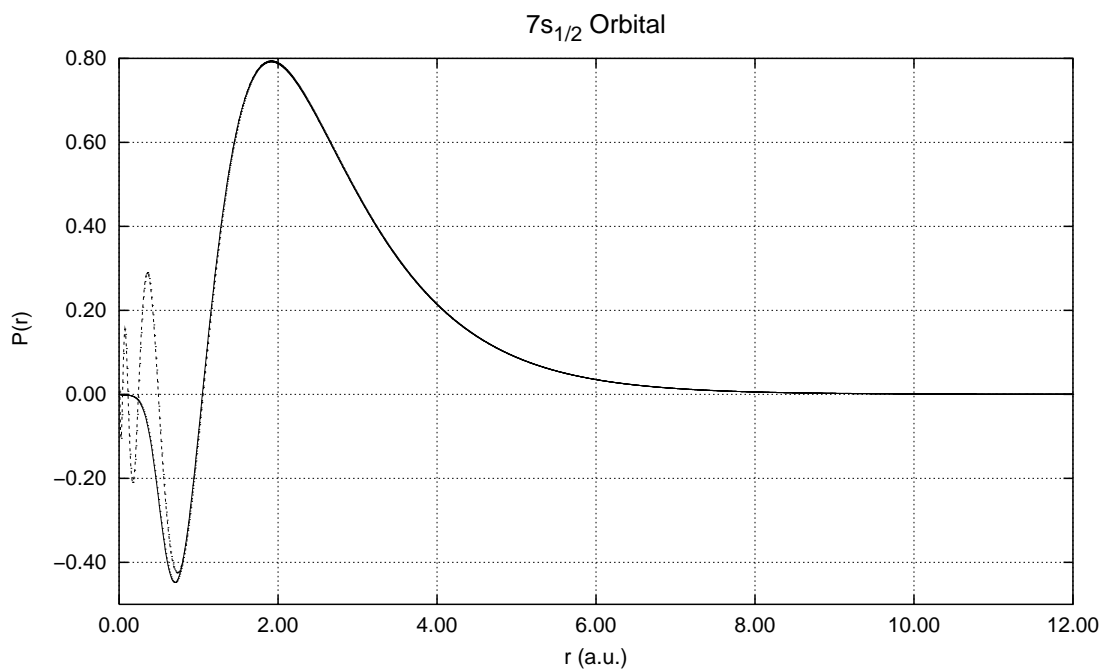
The orbital configurations used for fitting the *spd* part of the small-core E114 pseudopotential, e.g., were the following:

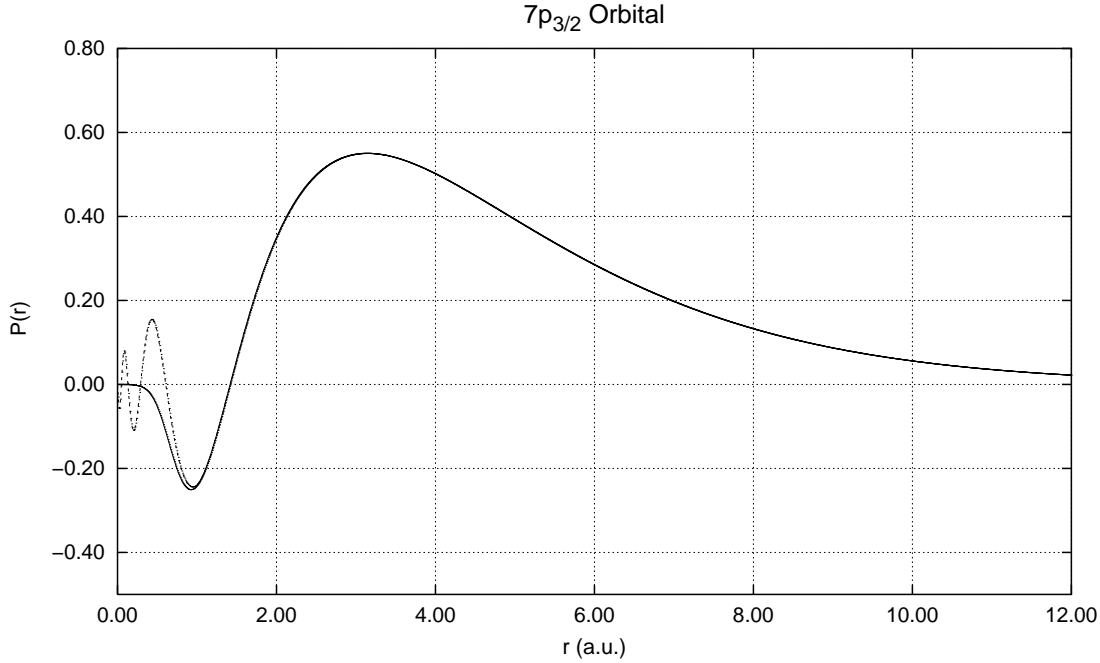
$$\begin{aligned}
 \text{E114}^0 & 7s^27p^2, 7s^17p^3, 7s^27p^18s^1 \\
 \text{E114}^+ & 7s^27p^1, 7s^17p^2, 7s^28s^1, 7s^28p^1, 6d^97s^27p^2 \\
 \text{E114}^{2+} & 7s^2, 7s^17p^1, 7s^17d^1, 7p^2, 7p^17d^1, 6d^97s^27p^1 \\
 \text{E114}^- & 7s^27p^3
 \end{aligned}$$

The accuracy of the fit was better than 0.03 eV for individual relativistic states and 0.02 eV for configurational averages. Although only total energies have been used for fitting, orbital properties come out very reliably. For the *7s* and *7p* orbitals of E114, e.g.,  $\langle r \rangle$  expectation values are accurate to 0.3%, orbital energies to 0.1 eV. Figure 0.1 shows the radial all-electron and pseudo-valence orbitals. The nodeless structure of the latter in the core region and the good agreement with the all-electron orbitals in the valence region can be clearly seen. For outer-core orbitals, the reliability is not quite as high. For Pb, e.g., the *5d* (*5p*, *5s*) pseudo-valence  $\langle r \rangle$  expectation values deviate by 1.3 (2.5, 2.7) % from the all-electron case, the corresponding deviations for orbital energies are 0.1 (0.9, 0.7) eV, cf. Fig. 0.2. An obvious reason is the larger relative change of the nodal structure of the outer-core orbitals, as compared to that of the genuine valence orbitals. Another reason is the fact that we included only few excitations from the outer-core shell (and only from  $(n - 1)d$ ), within the reference data set.

Large-core potentials become more accurate the higher the group number, but are too inaccurate for post-*d* elements of group 13. In any case, core-valence correlation contributions of the underlying *d* shell cannot be neglected. In order

Figure 0.1: Radial parts of pseudo-valence (solid line) and corresponding all-electron (broken line) orbitals of the  $7s^2 7p^2$  ground state configuration of element 114.





to describe these contributions, core-polarization potentials (CPP) can be introduced. Such CPPs have been adjusted for all large-core pseudopotentials. They are of the following form:

$$V_{CPP} = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda} \alpha_{\lambda} \vec{f}_{\lambda}^2, \quad (0.9)$$

where  $\alpha_{\lambda}$  is the dipole polarizability of the core  $\lambda$  and  $\vec{f}_{\lambda}$  is the electric field at site  $\lambda$  due to other cores and the valence electrons:

$$\vec{f}_{\lambda} = -\sum_i \frac{\vec{r}_{i\lambda}}{r_{i\lambda}^3} (1 - \exp(-\delta_{\lambda} r_{i\lambda}^2))^2 + \sum_{\mu \neq \lambda} Q_{\mu} \frac{\vec{r}_{\mu\lambda}}{r_{\mu\lambda}^3} (1 - \exp(-\delta_{\lambda} r_{\mu\lambda}^2))^2. \quad (0.10)$$

The cut-off parameters  $\delta_{\lambda}$  have been adjusted to correlation contributions of ionization potentials for single-valence-electron ions.

One-component large-core energy-consistent pseudopotentials (and CPPs) had been adjusted earlier in the Stuttgarter group using (one-component) Wood-Boring reference data (without Breit interaction)<sup>1</sup>. These potentials had been supplemented by spin-orbit potentials adjusted to DHF all-electron data of single-valence-electron ions. However, such highly charged states are of little importance in atomic and molecular systems. Within the new approach, scalar-

<sup>1</sup>The two-component Wood-Boring operator is obtained by elimination of the small component in the Dirac equation.

relativistic and spin-orbit effects are treated on the same footing, in a two-component formalism. Moreover, only energies of states of the neutral atom and low-charged ions, are used as reference data for the pseudopotential adjustment. Thus, the new pseudopotentials have a better theoretical foundation.

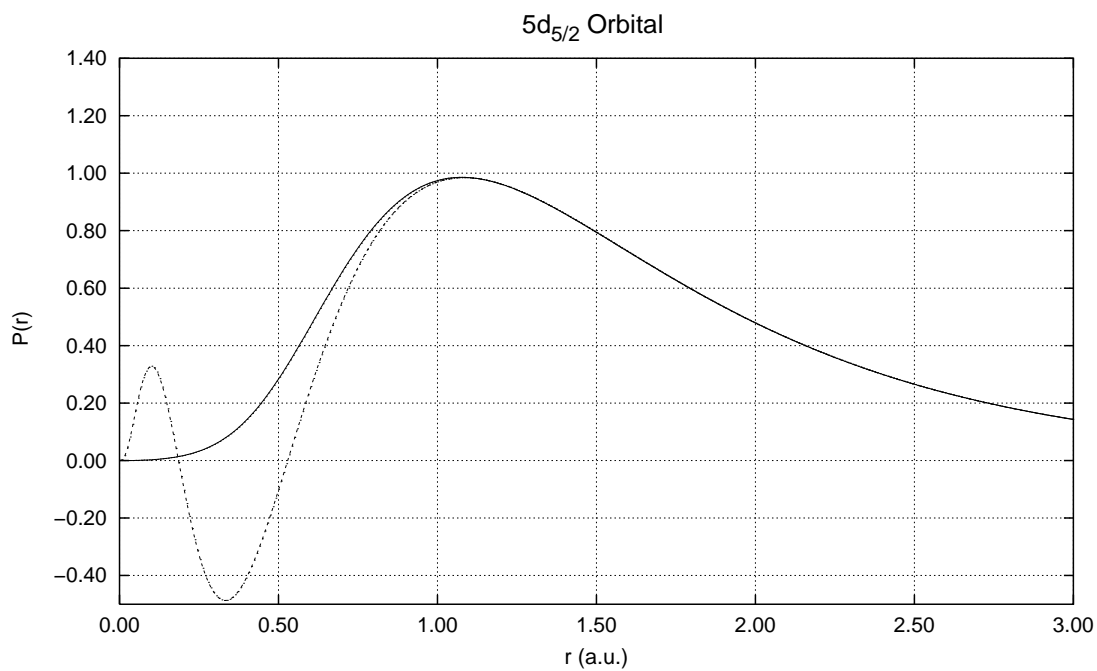
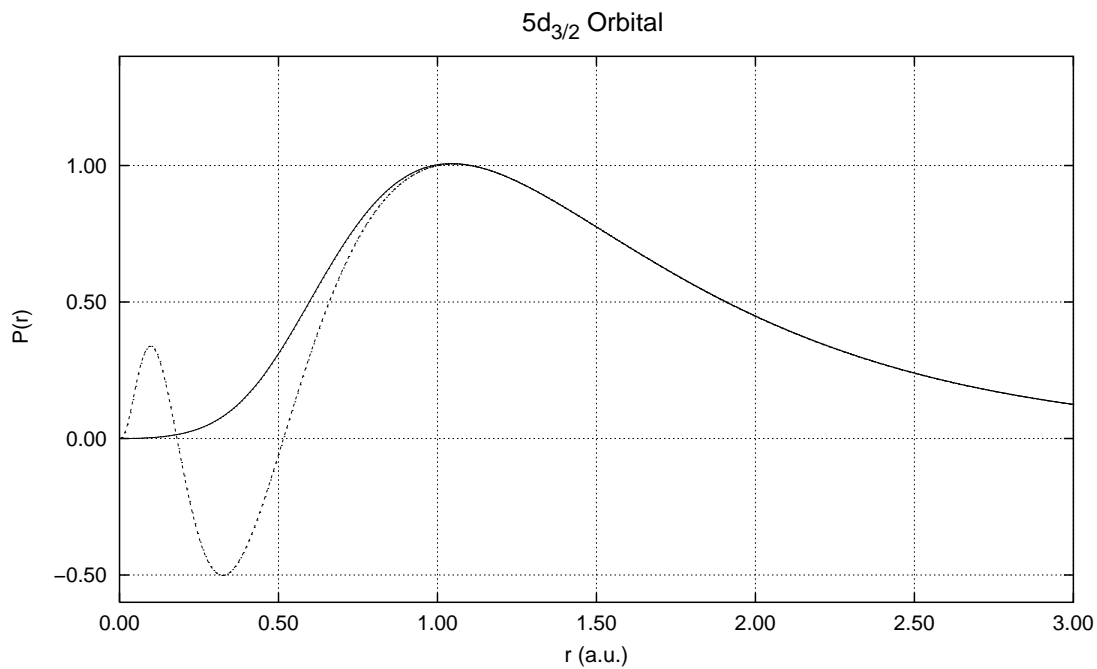
Both pseudopotential and all-electron calculations for the adjustment of the pseudopotentials have been done in the present work using the numerical atomic program GRASP [72]. Since the pseudopotential incorporates SO effects it is necessary to perform the pseudopotential calculations in a formally non-relativistic but two-component framework. Applying GRASP by setting the velocity of light,  $c$ , to a very large number led to strong numerical instabilities. Therefore, an alternative and significantly more stable algorithm has been implemented in this work for performing pseudopotential calculations with GRASP for  $c \rightarrow \infty$ , involving the analytic elimination of the small component in the radial equations. The optimization of the pseudopotential parameters is done by means of a least-squares fit. A Levenberg-Marquardt like (augmented Hessian) algorithm, implemented in this work, is used for that purpose.

For use in algebraic atomic and molecular calculations, basis sets have optimized at the SCF level for all pseudopotentials. These basis sets are of the size  $(12s12p8d)/[6s6p3d]$  ( $(6s6p)/[4s4p]$ ) for small-core (large-core) pseudopotentials. Additional polarization and diffuse functions have been optimized at the CCSD(T) level for those elements, where test calculations have been performed.

One- and two-component benchmark calculations have been performed in the present work for testing the derived pseudopotentials and basis sets. Two-component spin-orbit configuration-interaction (CI) calculations take both relativistic and correlation effects accurately into account, however, they become quite expensive since less symmetry can be exploited in comparison to one-component calculations. An accurate, yet economic SO-CI approach has been suggested by Seijo et al [9]: The two-component calculation is performed including only single excitations (CIS), while the bulk of correlation effects is taken into account in a one-component approach and the resulting energy shifts are projected onto the CIS Hamiltonian. This *spin-free-state-shift* (SFSS) method has been implemented in the COLUMBUS program package. Test calculations (see below) show, that further savings can be achieved without compromising accuracy, by using small-core pseudopotentials for the one-component calculations but only large-core pseudopotentials in the two-component CIS.

Test calculations have been performed for the Tl and Pb atoms, and for the PbH, BiH, PbO, BiO molecules as well as for the monohalides of Tl, Pb and Bi. Comparison is made with both experiment and results from other pseudo-potential calculations.

Figure 0.2: Radial parts of  $5d$  pseudo-orbitals (solid line) and all-electron-orbitals (broken line) of the  $6s^2 6p^2$  ground state configuration of Pb.



Examples are given in the tables 0.1 - 0.3 for the lead compounds PbH, PbO and PbF, with *spin-free-state-shifts* calculated at the coupled-cluster level, with single and double excitations and perturbative account of triples (CCSD(T)), using the program MOLPRO. One can see that it is important to introduce *spin-free-state-shifts* for sufficiently many low-lying states. It is also important, that the CIS is carried out with enough reference configurations. Note that for PbH good results are obtained from calculations, where the large-core pseudopotential has been used at both the one- and two-component levels, whereas for the PbO and the PbF molecules it is necessary to use the small-core pseudopotential in the highly correlated one-component calculations.

Table 0.1: Comparison of large- and small-core pseudopotentials: spectroscopic constants of the  $X^2\Pi_{1/2}$  and  $^2\Pi_{3/2}$  states of PbH.

method	$^2\Pi_{1/2}$ or $^2\Pi$			$^2\Pi_{3/2}$		
	$r_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$D_e(\text{eV})$	$r_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{cm}^{-1})$
CIS(two component) +SFSS(CCSD(T)) <sup>1)4)7)</sup>	1.830	1580	1.61	1.822	1616	6707
CIS(two component) +SFSS(CCSD(T)) <sup>2)4)7)</sup>	1.831	1584	1.66	1.818	1629	7050
CIS(two component) +SFSS(CCSD(T)) <sup>2)4)8)</sup>	1.836	1559	1.68	1.817	1612	6944
CIS(two component) +SFSS(CCSD(T)) <sup>2)4)9)</sup>	1.834	1541	1.71	1.817	1610	6449
CIS(two component) +SFSS(CCSD(T)) <sup>3)7)</sup>	1.843	1626	1.75	1.827	1678	6982
CCSDT(one component) <sup>5)</sup>	1.831	1595	2.52			
CCSDT(one component) <sup>6)</sup>	1.843	1641	2.63			
exp.	1.839	1564	$\leq 1.69$			ca. 8000

1) Calculation using the small-core potential,  $(12s12p9d3f)/[6s6p4d3f]$  basis for Pb,  $sp$ -aug-cc-pVTZ basis for H in the CIS.

2) CIS calculation using the large-core potential, calculation of the *spin-free-state shifts* with the small-core potential.  $(6s6p2d)/[4s4p2d]$  basis for Pb,  $sp$ -aug-cc-pVTZ basis for H in the CIS.

3) Calculation with the large-core potential;  $(6s6p2d)/[4s4p2d]$  basis for Pb,  $sp$ -aug-cc-pVTZ basis for H in the CIS; uncontracted  $(6s6p4d3f2g)$  basis for Pb, aug-cc-pVTZ basis for H, for the calculation of the SFSS.

4)  $(12s12p6d3f2g)/[6s6p4d3f2g]$  basis for Pb, aug-cc-pVTZ basis for H, for the calculation of the SFSS.

5) Calculation using the small-core potential, basis like in 4).

6) Calculation using the large-core potential, uncontracted  $(6s6p4d3f2g)$  basis for Pb, aug-cc-pVTZ basis for H.

7) 2 reference configurations in the CIS, SFSS for  $^2\Pi$ .

8) 5 reference configurations in the CIS, SFSS for  $^2\Pi$ ,  $2 \times ^2\Sigma^+$ .

9) 6 reference configurations in the CIS, SFSS for  $^2\Pi$ ,  $2 \times ^2\Sigma^+$ ,  $^2\Sigma^-$ ,  $^4\Sigma^+$  und  $^2\Delta$ .

Table 0.2: Comparison of large- and small-core pseudopotentials: spectroscopic constants of the PbO ground state.

method	$r_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$D_e(\text{eV})$
CIS(two component)+SFSS(CCSD(T)) <sup>1)4)</sup>	1.919	741	3.80
CIS(two component)+SFSS(CCSD(T)) <sup>2)4)</sup>	1.920	741	3.78
CIS(two component)+SFSS(CCSD(T)) <sup>3)4)</sup>	1.886	754	4.20
CIS(two component)+SFSS(CCSD(T)) <sup>7)4)</sup>	1.923	739	3.87
CCSD(T)(one component) <sup>5)8)</sup>	1.922	739	5.14
CCSD(T)(one component) <sup>6)8)</sup>	1.888	752	5.58
exp.	1.922	721	3.87

1) Calculation using the small-core potential,  $(12s12p9d1f)/[6s6p4d1f]$  basis for Pb,  $sp$ -aug-cc-pVTZ and  $d$ -cc-pVDZ basis for O in the CIS.  $(12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g]$  basis for Pb and aug-cc-pVTZ basis for O to calculate the SFSS. One reference configuration in the CIS, SFSS for  $^1\Sigma^+$ .

2) CIS calculation using the large-core potential. Calculation of the SFSS using the small-core potential.  $(6s6p2d)/[4s4p2d]$  basis for Pb, basis for O like in 1) in the CIS. One reference configuration in the CIS, SFSS for  $^1\Sigma^+$ .

3) Calculation using the large-core potential basis sets like in 2). One reference configuration in the CIS, SFSS for  $^1\Sigma^+$ .

4) SFSS calculated using the  $(12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g]$  basis, when the small-core potential was used. Uncontracted  $(6s6p4d3f2g)$  basis, when the large-core potential was used for Pb. Aug-cc-pVTZ basis for O.

5) Calculation using the small-core potential

6) Calculation using the large-core potential

7) Like 2) but with 9 reference configurations. Additional SFSS for  $^1\Sigma^+$  and  $^3\Pi$ .

8) Basis sets like in 4).



Table 0.3: Comparison of large- and small-core pseudopotentials: spectroscopic constants of the  $X^2\Pi_{1/2}$  and  $^2\Pi_{3/2}$  states of PbF.

method	$^2\Pi_{1/2}$ or $^2\Pi$			$^2\Pi_{3/2}$		
	$r_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$D_e(\text{eV})$	$r_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{cm}^{-1})$
CIS(tc)+SFSS(CCSD(T)) <sup>1)4)7)</sup>	2.052	519	3.71	2.040	530	7060
CIS(tc)+SFSS(CCSD(T)) <sup>2)4)7)</sup>	2.050	521	3.74	2.038	533	7417
CIS(tc)+SFSS(CCSD(T)) <sup>2)4)7)</sup>	2.050	520	3.74	2.038	533	7392
CIS(tc)+SFSS(CCSD(T)) <sup>2)4)8)</sup>	2.060	505	3.81	2.038	533	7947
CIS(tc)+SFSS(CCSD(T)) <sup>2)4)9)</sup>	2.059	509	3.80	2.038	532	7757
CIS(tc)+SFSS(CCSD(T)) <sup>3)9)</sup>	1.996	531	4.21	1.975	557	7780
CCSDT(one comp.) <sup>5)</sup>	2.046	526	4.64			
CCSDT(one comp.) <sup>6)</sup>	1.983	550	5.12			
exp.	2.058	503	3.67	2.034	529	8264

1) Calculation using the small-core potential,  $(12s12p4d1f)/[6s6p4d1f]$  basis for Pb,  $sp$ -part of aug-cc-pVTZ and  $d$ -part of cc-pVDZ basis for F, in the CIS.

2) CIS calculation using the large-core potential, calculation of SFSS using the small-core potential,  $(6s6p2d)/[4s4p2d]$  basis for Pb, basis for F like in 1) in the CIS.

3) Calculation using the large-core potential, basis in CIS like in 2). Determination of SFSS with uncontracted  $(6s6p4d3f2g)$  basis for Pb and aug-cc-pVTZ basis for F.

4)  $(12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g]$  basis for Pb, aug-cc-pVTZ basis for F, for determination of SFSS.

5) Calculation using small-core potential, basis like in 5).

6) Calculation using large-core potential, uncontracted  $(6s6p4d3f2g)$  basis for Pb, and aug-cc-pVTZ basis for F.

7) Calculations using two reference configurations in CIS, SFSS for  $^2\Pi$ .

8) Calculations using three reference configurations in CIS, SFSS for  $^2\Pi$  and  $^2\Sigma^+$ .

9) Calculations using four reference configurations in CIS, SFSS for  $^2\Pi$  and  $^2\Sigma^+$ .



# 1 Einleitung

Pseudopotentiale haben in den vergangenen 10 bis 15 Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen, da mit ihrer Hilfe Rechnungen auch für Moleküle, die schwere Atome enthalten, mit relativ geringem Rechenaufwand durchgeführt werden können. Außerdem können mit Hilfe von Pseudopotentialen relativistische Effekte implizit in nicht-relativistische Formalismen eingeführt werden [55], [63]. Relativistische Effekte sind vor allem bei schweren Elementen von Bedeutung, da dort die Elektronen in Kernnähe sehr große kinetische Energien besitzen. Schwerdtfeger und Mitarbeiter [3], [4] zeigten durch Vergleich von einkomponentigen SCF-Rechnungen mit nicht-relativistischen und skalar-relativistischen Pseudopotentialen, daß sich für zweiatomige Goldmoleküle Bindungslängen um 0.15 bis 0.40 Å durch relativistische Effekte verkürzen; Änderungen in Bindungsenergien liegen zwischen -0.8 eV bis 1.9 eV.

Im Gegensatz zu Allelektronenverfahren, bei denen alle Elektronen des betrachteten Systems explizit quantenchemisch behandelt werden müssen, werden bei Verwendung von Pseudopotentialen nur Valenzelektronen berücksichtigt. Effekte des Rumpfes und auch relativistische Effekte werden vom Pseudopotential beschrieben. Die Pseudopotentiale werden an atomare Allelektronen-Daten angepaßt und werden dann unverändert auf molekulare Systeme übertragen. Motivation hierfür ist, daß sich die Atomrümpfe beim Übergang vom freien Atom zum Molekül nur marginal ändern.

Die Art und Weise der Justierung unterscheidet sich hier bei Modellpotentialen [7]-[11], orbitalkonsistenten Pseudopotentialen [12]-[19], [21]-[25], [26] und energiekonsistenten Pseudopotentialen [5], [34], [76], [128], vgl. Kapitel 2.2.1. Bei Modellpotentialen wird die Knotenstruktur der Valenzorbitale beibehalten, während Rumpforbitale unverändert von den Atomen übernommen werden (*frozen-core* Näherung); zur Beschreibung dieser Orbitale werden aber relativ große Basissätze benötigt. Dagegen werden bei orbital- bzw. energiekonsistenten Pseudopotentialen die radialen Knoten der Valenzorbitale im Rumpfbereich eliminiert; dies bedeutet, daß hier kompaktere Basissätze für eine adequate Beschreibung

ausreichen. Sowohl Modellpotentiale als auch orbitalkonsistente Pseudopotentiale werden üblicherweise nur an einem einzigen atomaren Zustand auf Hartree-Fock (HF) bzw. Dirac-Hartree-Fock- (DHF) Niveau justiert. Da insbesondere bei schweren Atomen viele tiefliegende Zustände existieren können, die auch für molekulare Eigenschaften von Bedeutung sind, sind dieser Art der Justierung in der Anwendung gewisse Grenzen gesetzt. Dagegen können energiekonsistente Pseudopotentiale auch an mehreren Referenzzuständen auf Multikonfigurations-HF- (MCHF) bzw. MCDHF-Niveau justiert werden. Die Anpassung erfolgt an observable Größen (Valenzenergien einer Auswahl von neutralen atomaren und ionischen Zuständen).

Man unterscheidet auch zwischen Pseudopotentialen, die an nicht-relativistischen Daten, an skalar-relativistischen (d.h. einkomponentigen) Referenzdaten, an zweikomponentigen Daten bzw. an vollrelativistischen, vierkomponentigen Dirac-Hartree-Fock-Daten gefittet wurden. Die verschiedenen relativistischen Niveaus werden in Kapitel 2.1 beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurden energiekonsistente, zweikomponentige Pseudopotentiale an vierkomponentigen Multikonfigurations-Dirac-Hartree-Fock- (MCDHF) Allelektronen-Daten einschließlich Breit-Wechselwirkung (dies ist eine relativistische Korrektur zur Elektron-Elektron-Wechselwirkung, vgl. Kapitel 2.1) justiert. Die Justierung an vierkomponentigen MCDHF-Daten ist eine Neuerung gegenüber den energiekonsistenten Pseudopotentialen, die früher in der Stuttgarter Gruppe justiert wurden; damals wurden einkomponentige Pseudopotentiale an Wood-Boring- (WB) Daten<sup>1</sup> gefittet, die durch einen Spin-Bahn-Operator ergänzt wurden. Dieser wurde an Dirac-Hartree-Fock-Daten von Einvalenzelektronensystemen angepaßt [1], [2], [5], [6], [34], [76], [87]. Diese Pseudopotentiale haben den Nachteil, daß keine relativistische Korrektur zur Elektron-Elektron-Wechselwirkung möglich ist [128]; außerdem ist die Justierung des Spin-Bahn-Operators an Einvalenzelektronensystemen nicht optimal, da dieser an hochgeladenen Zuständen, die für atomare und molekulare Systeme nur von geringer Bedeutung sind, justiert wurde. Bei den zweikomponentigen MCDHF-Pseudopotentialen dieser Arbeit ist Spin-Bahn-Kopplung durch den zweikomponentigen Formalismus automatisch enthalten. Dies bedeutet, daß skalar-relativistische und Spin-Bahn-Effekte auf demselben Niveau behandelt werden (die Idee, Pseudopotentiale am Valenzspektrum von neutralen bzw. fast neutralen Systemen zu justieren, wird konsequent umgesetzt); eine Überschätzung des einen oder anderen Einflusses ist damit ausgeschlossen.

---

<sup>1</sup> Der zweikomponentige Wood-Boring-Operator wird durch Eliminierung der kleinen Komponente aus dem Dirac-Fock-Operator erhalten. Durch weitere Mittelung über den Spin ergibt sich ein einkomponentiger Formalismus (vergleiche Kapitel 2.1).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden MCDHF-Pseudopotentiale für Hauptgruppenelemente der Gruppen 13-17 (4. bis 6. Periode) justiert, da für die meisten dieser Elemente noch keine energiekonsistenten Spin-Bahn-Potentiale vorhanden waren. Ein grundlegendes Ziel dieser Arbeit war es, die neujustierten MCDHF-Pseudopotentiale anhand von atomaren und molekularen Systemen mit älteren Pseudopotentialen zu vergleichen, um die Verbesserungen des theoretischen Niveaus quantitativ dokumentieren zu können.

Die numerischen Verfahren, die zur Durchführung der Justierung erforderlich waren, werden in Kapitel 3 besprochen.

In Kapitel 4 werden die resultierenden Pseudopotentiale für die Elemente In - Tl, Ge - E114, As - Bi, Se - Po und Br - At vorgestellt. Für alle diese Pseudopotentiale wurden auch Basissätze optimiert. Man unterscheidet zwischen *small-core*-Pseudopotentialen und *large-core*-Pseudopotentialen. Erstere sind solche, bei denen außer der Valenzschale auch die äußersten *spd*-Rumpfschalen nicht im Pseudopotentialrumpf enthalten sind; bei den *large-core*-Pseudopotentialen dagegen ist nur die Valenzschale frei. *Small-core*-Pseudopotentiale wurden für die Elemente In - Tl, Ge - E114, As - Bi und *large-core*-Pseudopotentiale für Ge, Sn, As - Bi, Se - Po und Br - At bereitgestellt. Mit *large-core*-Pseudopotentialen können keine Korrelations- und Polarisations-Effekte des Rumpfes auf die Valenzschale beschrieben werden, deshalb wurden für diese Pseudopotentiale zusätzlich Rumpfpolarisationspotentiale (*core polarization potentials*, CPP) justiert, die diese Effekte erfassen.

Bei der Anwendung zweikomponentiger Pseudopotentiale in Molekülrechnungen ist es nötig, Valenz-*ab initio* Rechnungen auf zweikomponentigem Niveau durchzuführen; dabei ist es aber wichtig, Elektronenkorrelation möglichst vollständig zu erfassen. Die *spin-free-state shift* Spin-Bahn-CI Methode von Sejio [9] ermöglicht es, Spin-Bahn- und Korrelationseffekte effizient zu koppeln; die Implementierung dieser Methode in das verwendete CI-Programm wird in Kapitel 2.3.3 vorgestellt.

*Small-core*-Pseudopotentiale liefern genauere Ergebnisse als *large-core*-Pseudopotentiale, jedoch ermöglichen *large-core*-Pseudopotentiale kürzere Rechenzeiten. Vorteile beider Pseudopotentialtypen können unter Verwendung der *spin-free-state shift* Spin-Bahn-CI Methode sehr effizient kombiniert werden: Spin-Bahneffekte werden dabei mit *large-core*-, skalar-relativistische Effekte mit *small-core*-Pseudopotentialen erfaßt. In Kapitel 5 wird anhand von Testrechnungen für Blei- und Wismutverbindungen gezeigt, daß diese Methode exzellente Ergebnisse er-

gibt. In Kapitel 5 werden dann auch, ebenfalls anhand von Blei- und Wismutverbindungen, die verschiedenen Arten von Pseudopotentialen (Modellpotentiale, orbitalkonsistente Pseudopotentiale sowie WB- bzw. MCDHF-justierte energie-konsistente Pseudopotentiale) verglichen.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Behandlung der Relativistik

Im folgenden werden einige Methoden der relativistischen Quantenmechanik, die im Rahmen dieser Arbeit von Bedeutung sind, kurz skizziert. Wir unterscheiden hier zwischen a) Allelektronen-Verfahren, bei denen (wie der Name schon sagt) alle Elektronen des betrachteten Systems explizit quantenmechanisch behandelt werden, und b) Verfahren, bei denen nur Valenzelektronen explizit behandelt werden.

Die Pseudopotentialmethode gehört zur Kategorie b). In ihrer *ab initio* Variante geht sie aber von atomaren Rechnungen aus, die mit Verfahren der Kategorie a) durchgeführt werden. Die Rumpfelektronen und deren Wechselwirkung mit den Valenzelektronen werden hier durch ein atomar justiertes Pseudopotential (PP) ersetzt, welches relativistische Effekte implizit enthält.

#### 2.1.1 Vierkomponentige Verfahren

Da wir im Rahmen dieser Arbeit unsere energiekonsistenten Pseudopotentiale (vgl. Kapitel 2.2) an vollrelativistischen, vierkomponentigen, atomaren Referenzdaten justiert haben, wollen wir das Multikonfigurations-Dirac-Hartree-Fock-(MCDHF) Verfahren für atomare Systeme kurz beschreiben, ohne tiefer in die Theorie einzudringen, vgl. hierzu Refs. [98], [101], [102].

Der Hamiltonoperator für ein  $n$ -Elektronen-Atom kann auf folgende Art geschrieben werden:

$$H = \sum_{i=1}^n h(i) + \sum_{i<j}^n g(i, j). \quad (2.1)$$

$h(i)$  sind hierbei die Einteilchen- und  $g(i, j)$  die Zweiteilchenterme,  $h(i)$  ist gegeben durch den Diracoperator (vgl. [64])

$$h(i) = c \cdot \vec{\alpha}_i \cdot \vec{p}_i + (\beta - \mathbf{I}_4) c^2 + V_{nuc}(r_i). \quad (2.2)$$

Hierbei ist  $\mathbf{I}_4$  die  $4 \times 4$  Einheitsmatrix und  $\vec{p}_i = -i\vec{\nabla}_i$  der Impulsoperator in atomaren Einheiten (*atomic units*, a.u.) für Elektron  $i$ .  $\vec{\alpha}_i$  ist ein Vektor, dessen Komponenten zusammen mit  $\beta$  die  $4 \times 4$  Dirac-Matrizen bilden,

$$\beta = \begin{pmatrix} \mathbf{I}_2 & \mathbf{0}_2 \\ \mathbf{0}_2 & -\mathbf{I}_2 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{\alpha} = \begin{pmatrix} \vec{\mathbf{0}}_2 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & \vec{\mathbf{0}}_2 \end{pmatrix}; \quad (2.3)$$

hierbei ist  $\vec{\sigma}$  der Vektor der  $2 \times 2$ -Paulimatrizen:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.4)$$

$g(i, j) = 1/r_{ij}$  sind, wie im nichtrelativistischen Fall, die Zweiteilchenoperatoren.  $V_{nuc}(r_i)$  ist das vom Atomkern erzeugte elektrostatische Potential für das  $i$ -te Elektron. Für einen punktförmigen Kern hat es die Form  $V_{nuc}(r) = -Z/r$ , wobei  $Z$  die Kernladung ist. Oftmals wird ein endliches Kernmodell angesetzt. Hierbei wird eine endliche Ladungsdichte  $Z\rho(r)$  mit der Normierung

$$4\pi \int_0^\infty \rho(r)r^2 dr = 1 \quad (2.5)$$

angenommen. In den vierkomponentigen Allelektronenrechnungen, die im Rahmen dieser Arbeit mit dem Programmpaket GRASP [72] angefertigt wurden, wurde stets entweder das Punktladungsmodell oder eine Fermi-Zweiparameter Ladungsverteilung [102] mit

$$\rho(r) = [1 + \exp[(r - R_{nuc})/t]]^{-1}, \quad (2.6)$$

$R_{nuc} = 0.836 * M^{1/3} + 0.73587$  und  $t = 2.30$ , verwendet. Hierbei ist  $M$  die Kernmasse des betrachteten Atoms. Im Dirac-Hartree-Fock (DHF) Verfahren wird die  $N$ -Elektronenwellenfunktion als antisymmetrisiertes Produkt von Zentralfeld-Dirac-Spinoren

$$\mathbf{u}_{n\kappa m} = \frac{1}{r} \begin{bmatrix} P_{n\kappa}(r)\chi_{\kappa m}(\theta, \phi) \\ iQ_{n\kappa}(r)\chi_{-\kappa m}(\theta, \phi) \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

gebildet. Hierbei ist  $\kappa$  die relativistische Quantenzahl  $\kappa = -2(j - l)(j + \frac{1}{2})$ ,  $\chi_{\kappa m}(\theta, \phi)$  sind 2-Spinoren

$$\chi_{\kappa m}(\theta, \phi) = \sum_{\sigma} Y_{l, m-\sigma}(\theta, \phi) \Phi^{\sigma} C(l; \frac{1}{2}; j; m - \sigma; \sigma),$$

die als Linearkombinationen von Produkten der Kugelflächenfunktionen  $Y_{l, m-\sigma}(\theta, \phi)$  und der Pauli-Spinoren  $\Phi^{\sigma}$  gebildet werden. Hierbei sind  $C(l; \frac{1}{2}; j; m - \sigma; \sigma)$  die Clebsch-Gordan-Koeffizienten.



$P_{n\kappa}(r)$  ist die große Komponente und  $Q_{n\kappa}(r)$  die kleine Komponente der radialen Wellenfunktion. Mit Hilfe des Variationsprinzips erhält man die radialen DHF-Gleichungen (dies ist ein System zweier Differentialgleichungen erster Ordnung, vgl. [102]) für das Orbital  $a$ :

$$\begin{aligned} \frac{dP_a}{dr} + \kappa_a \frac{P_a}{r} - \left( 2c + \frac{\epsilon_a}{c} + \frac{Y_a}{cr} \right) Q_a &= -\frac{X_a^P}{r} \\ \frac{dQ_a}{dr} - \kappa_a \frac{Q_a}{r} + \left( \frac{\epsilon_a}{c} + \frac{Y_a}{cr} \right) P_a &= -\frac{X_a^Q}{r}, \end{aligned} \quad (2.9)$$

mit den Coulombintegralen

$$Y_a = -rV_{nuc} - \sum_{b,k} y^k(ab) Y_k(bb; r) \quad (2.10)$$

und den Austauschintegralen

$$\begin{aligned} X_a^P(r) &= \frac{1}{c} \sum_{b \neq a} \left[ \sum_k x^k(ab) Y_k(ab; r) Q_b + \sum_{k,cd} x^k(abcd) Y_k(cd; r) Q_c \right] \\ &\quad - \frac{r}{c\bar{q}_a} \sum_{b \neq a} \epsilon_{ab} Q_b \end{aligned} \quad (2.11)$$

sowie

$$\begin{aligned} X_a^Q(r) &= -\frac{1}{c} \sum_{b \neq a} \left[ \sum_k x^k(ab) Y_k(ab; r) P_b + \sum_{k,cd} x^k(abcd) Y_k(cd; r) P_c \right] \\ &\quad + \frac{1}{c\bar{q}_a} \sum_{b \neq a} \epsilon_{ab} P_b, \end{aligned} \quad (2.12)$$

$\bar{q}_a$  ist hierbei die Besetzungszahl von Orbital  $a$ . Zur Definition der Integrale  $Y_k(ab; r)$  vgl. [98], [99], [101], [102]. Die Koeffizienten  $x^k$  und  $y^k$  werden im folgenden genauer erklärt.

Die MCDHF-Gleichungen:

Die in (2.7) beschriebenen Lösungen der DHF-Gleichungen werden als Konfigurationen (CSFs, *configuration state functions*) bezeichnet. Diese Eigenfunktionen von  $\mathcal{J}^2$  und  $J_z$  mit den Eigenwerten  $J(J+1)$  und  $M$  bezeichnen wir mit  $\Phi(\gamma JM)$ . Hierin repräsentiert  $\gamma$  all solche Informationen (wie z.B. Orbitalbesetzungszahlen) die die CSFs eindeutig bestimmen. Eine atomare Konfiguration (ASF, *atomic state function*) mit den Quantenzahlen  $JM$  kann als Linearkombination eines orthogonalen Satzes von CSFs  $\{\Phi(\gamma_r JM)\}_{r=1}^{n_c}$  dargestellt werden:

$$\Psi_{\alpha}(JM) = \sum_{r=1}^{n_c} c_r(\alpha) \Phi(\gamma_r JM).$$

Die Energie des Zustandes  $\alpha$  ist durch

$$\begin{aligned} E_{\alpha} &= \int \Phi_{\alpha}^{\dagger}(JM) H \Phi_{\alpha}(JM) d\tau \\ &= \sum_{r,s} c_r^*(\alpha) H_{rs} c_s(\alpha) \\ &= C_{\alpha}^{\dagger} H C_{\alpha} \end{aligned}$$

gegeben, hierbei ist

$$H_{rs} = \int \Psi^{\dagger}(\gamma_r JM) H \Psi(\gamma_s JM) d\tau.$$

Mit Hilfe der Funktionen  $Y^k$  aus (2.9) bis (2.12) führen wir die Integrale

$$R^k(abcd) = \int_0^{\infty} (P_a P_c + Q_a Q_c) \frac{1}{r} Y_k(bd; r) dr$$

und

$$\begin{aligned} I(ab) &= \int_0^{\infty} \delta_{\kappa_a \kappa_b} \left[ c(Q_a \frac{d}{dr} P_b - P_a \frac{d}{dr} Q_b) - 2c^2 Q_a Q_b + \frac{c\kappa_b}{r} (P_a Q_b + Q_a P_b) \right. \\ &\quad \left. + V_{nuc}(r)(P_a P_b + Q_a Q_b) \right] dr, \end{aligned} \quad (2.16)$$

sowie die Koeffizienten

$$V_{rs}^k(abcd),$$

die mit Hilfe der  $3j$ -Symbole (vgl. [102]) dargestellt werden, ein.

Die Diagonalelemente der Hamiltonmatrix können als

$$\begin{aligned} H_{rr} &= \sum_a q_a(r) I(aa) + \sum_{a,b;b \geq a} \sum_k f_r^k(ab) F^k(ab) \\ &\quad + \sum_{a,b;b > a} \sum_k g_r^k(ab) G^k(ab) \end{aligned} \quad (2.18)$$

geschrieben werden. Hierin ist  $q_a(r)$  die Besetzungszahl des Orbitales  $a$  in der  $r$ -ten Konfiguration. Die Integrale  $F^k$  und  $G^k$  ergeben sich zu

$$F^k(ab) = R^k(abab), \quad G^k(ab) = R^k(abba),$$

die Koeffizienten  $f_r^k$  und  $g_r^k$  ergeben sich zu

$$f_r^k(ab) = V_{rr}^k(abab), \quad g_r^k(ab) = V_{rr}^k(abba).$$

Die erste Summe in (2.18) beschreibt die Einteilchenterme, die zweite Summe die Coulombterme und die dritte Summe die Austauschterme.

Die Nichtdiagonalelemente mit  $r \neq s$  werden durch

$$H_{rs} = \sum_{ab} T_{rs}(ab) I(ab) + \sum_{abcd} \sum_k V_{rs}^k(abcd) R^k(abcd) \quad (2.21)$$

gegeben. Zur Definition der Koeffizienten  $T_{rs}$  vgl. [102]. Die verallgemeinerten Orbitalbesetzungszahlen in (2.9) bis (2.12) ergeben sich nun zu

$$\bar{q}_a = \sum_{r=1}^{n_c} d_r^2 q_a(r),$$

mit den Überlappungskoeffizienten  $d_r$ , die zu  $\sum_r d_r^2 = 1$  normiert sind. Mit diesen Größen ergeben sich nun im MCDHF-Fall die Koeffizienten  $y^k$  und  $x^k$  in (2.9) bis (2.12) zu

$$y^k(ab) = \left( \frac{1 + \delta_{ab}}{\bar{q}_a} \right) \sum_r d_r^2 f_r^k(ab),$$

$$x^k(ab) = \frac{1}{\bar{q}_a} \sum_r d_r^2 g_r^k(ab)$$

und

$$x^k(abcd) = \frac{1}{\bar{q}_a} \sum_{r,s;r < s} d_{rs} V_{rs}^k(abcd).$$

Zur Definition der Koeffizienten  $d_{rs}$  vgl. [102]. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten *average level calculations* (AL, vgl. Kapitel 3) gilt stets  $d_r = 1/\sqrt{n_c}$  und  $d_{rs} = 0$  ( $n_c$  ist hierbei die Anzahl der CSFs).

In dem von uns verwendeten numerischen Atomprogramm GRASP[72] werden die Gleichungen (2.9) numerisch und iterativ bis zur Selbstkonsistenz (SCF) gelöst. Bei dem verwendeten Algorithmus wird ein Differentialgleichungssystem 1. Ordnung wie in (2.9) mit Hilfe von finiten Differenzen gelöst. Da bei den MCDHF-Gleichungen für Orbital  $a$  die Coulomb- und Austauschterme das Orbital  $a$  mit den anderen Orbitalen koppeln, kann dieser Prozess nur iterativ durchgeführt werden. Dieser Algorithmus ist von Desclaux, Mayers und O'Brian [98] detailliert beschrieben.

Relativistische Beiträge höherer Ordnung:

Zusätzlich gibt es noch eine Korrektur relativistischen Ursprungs zur Elektron-Elektron-Wechselwirkung, die sogenannte Breitwechselwirkung [85]. In GRASP

wird diese störungstheoretisch bis zur zweiten Ordnung in  $1/c$  berücksichtigt. Der (bis zur zweiten Ordnung in  $1/c$  exakte) Dirac-Coulomb-Breit-Operator ( $H_{DCB}$ ) hat folgenden Zweiteilchenanteil für die Elektronen  $i, j$  (vgl. [86]):

$$g_{CB}(i, j) = \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2r_{ij}} \left[ \vec{\alpha}_i \vec{\alpha}_j + \frac{(\vec{\alpha}_i r_{ij})(\vec{\alpha}_j r_{ij})}{r_{ij}^2} \right] \quad (2.26)$$

Terme von höherer als zweiter Ordnung in  $1/c$  (z.B. Vakuumpolarisation und Selbstenergie) lassen sich aus der Quantenelektrodynamik (QED) herleiten (vgl. [56],[59],[100]). Diese werden in GRASP ebenfalls störungstheoretisch berücksichtigt.

### 2.1.2 Ein- und zweikomponentige Verfahren

Eine sehr häufig angewandte Vereinfachung des vierkomponentigen Formalismus ist der Übergang zu einem zweikomponentigen Formalismus. Hier werden die elektronischen Lösungen von den positronischen Lösungen entkoppelt.

Durch Eliminierung der Spinfreiheitsgrade aus einem zweikomponentigen Verfahren kommt man zu einem einkomponentigen oder skalar-relativistischen Verfahren.

Das bekannteste zweikomponentige Verfahren ist die Foldy-Wouthuysen-Transformation (FW) [40]. Hier wird eine unitäre Transformation  $U_{FW}\Psi = \exp(i\mathbf{S})\Psi$  ( $\mathbf{S}$  hermitesch) gesucht, die bis zu einer vorgegebenen Ordnung in  $1/c^2$  alle Operatoren eliminiert, die große und kleine Komponente koppeln. Eine FW bis zur Ordnung  $1/c^2$  führt zu dem sogenannten Paulioperator [41]. Der Einteilchen-Paulioperator hat folgende Form:

$$\begin{aligned} h_{BP}(i) &= \frac{\vec{p}_i^2}{2} + V(r_i) - \frac{(\vec{p}_i^2)^2}{8c^2} + \frac{\Delta V}{8c^2} + \frac{1}{4c^2} \vec{\sigma}_i (\vec{\nabla}_i V \times \vec{p}_i) \\ &= h_{NR}(i) + h_{MV}(i) + h_{DSO}(i) \end{aligned} \quad (2.27)$$

Hierbei ist  $h_{NR}$  der nichtrelativistische Einteilchenoperator,  $h_{MV}$  ist der Masse-Geschwindigkeits-Term,  $h_{DSO}$  ist der Darwin- und Spin-Bahn-Term und  $V$  ist ein externes skalares Potential, im Falle eines Atoms ist dies das Kernpotential, im Hartree-Fock Fall ergänzt durch Coulomb- und Austauschpotentiale. Da die relativistischen Terme stark singular sind, können diese nicht variationell, sondern nur in Störungstheorie zweiter Ordnung behandelt werden.

Ein weiteres Beispiel für einen zweikomponentigen Hamiltonoperator ist der Wood-Boring-Operator (WB) [42]. Hier wird die kleine Komponente direkt aus der Diracgleichung eliminiert, und man erhält den exakten, aber energieabhängigen und nicht hermiteschen Einteilchenoperator:

$$h_{WB}(\mathbf{i}) = \frac{1}{2}(\vec{\sigma}_i \vec{p}_i) \left( 1 + \frac{\epsilon_i - V}{2c^2} \right)^{-1} (\vec{\sigma}_i \vec{p}_i) + V(\mathbf{i}) \quad (2.28)$$

Da der Wood-Boring-Operator nicht hermitesch ist, sind die Einteilchenwellenfunktionen nicht orthogonal, was (zusammen mit der Energieabhängigkeit) eine Anwendung in Molekülrechnungen sehr erschwert. Durch Spinmittelung kann diese zweikomponentige Form in eine einkomponentige überführt werden. Für die früheren Pseudopotentiale der Stuttgarter Gruppe wurden atomare Wood-Boring-Allelektronenrechnungen in der einkomponentigen Form als Referenzdaten verwendet [1], [128].

Als letztes Beispiel für einen skalar-relativistischen (bzw. zweikomponentigen, falls ein Spin-Bahn-Operator eingeführt wird) Einteilchenoperator sei noch der Douglas-Kroll-Hess-Operator erwähnt. Bei der Douglas-Kroll-Hess-Transformation [56], [57], [58] wird zuerst eine vollständige Foldy-Wouthuysen-Transformation für ein freies Teilchen durchgeführt. Anschließend werden alle Terme, die über das Potential große und kleine Komponente koppeln, sukzessive wegtransformiert. Die Einteilchenoperatoren sind durch

$$h_{DKH}(\mathbf{i}) = E_i + A_i [V(\mathbf{i}) + \mathbf{R}_i V(\mathbf{i}) \mathbf{R}_i] A_i - W_1(\mathbf{i}) E_i W_1(\mathbf{i}) - \frac{1}{2} \{W_1(\mathbf{i})^2, E_i\} \quad (2.29)$$

gegeben. Hierin ist  $\{a, b\} = ab + ba$  der Antikommutator von  $a$  und  $b$ . Die Größen  $E_i$ ,  $A_i$  und  $\mathbf{R}_i$  sind durch

$$E_i = c\sqrt{\vec{p}_i^2 + c^2}, \quad A_i = \sqrt{\frac{E_i + c^2}{2E_i}}, \quad \mathbf{R}_i = \frac{\vec{\sigma}_i \vec{p}_i}{E_i + c^2} \quad (2.30)$$

gegeben.

Der Integraloperator  $W_1(\mathbf{i})$  ist durch den folgenden Kern gegeben:

$$W_1(\vec{p}, \vec{p}') = A_p(\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_{p'}) A_{p'} \frac{V(\vec{p}, \vec{p}')}{E_p + E_{p'}}, \quad (2.31)$$

wobei  $V(\vec{p}, \vec{p}')$  die Fouriertransformierte des externen Potentials ist.

## 2.2 Ein- und zweikomponentige Pseudopotentiale

Die Pseudopotential-Methode ist eine äußerst nützliche Näherung zur Allelektronenmethode. Vor allem für molekulare Rechnungen mit schweren Atomen ist die Allelektronenbehandlung aufgrund der großen Elektronenzahl und der Notwendigkeit, relativistische Effekte mitzuberücksichtigen, sehr aufwendig. Da beim Einsatz von Pseudopotentialen in quantenchemischen Rechnungen nur die Valenzelektronen der entsprechenden Atome berücksichtigt und relativistische Effekte implizit erfaßt werden, wird die Rechenzeit erheblich reduziert. Pseudopotentiale sollen einerseits möglichst gute Ergebnisse liefern, andererseits sollen sie eine möglichst große Vereinfachung gegenüber einer Allelektronenbehandlung ermöglichen. Deshalb werden häufig Pseudopotentiale mit verschiedenen Rumpfgrößen angeboten. Pseudopotentiale mit kleinem Rumpf ergeben genauere Ergebnisse, während Pseudopotentiale mit größerem Rumpf kürzere Rechenzeiten ermöglichen (vgl. hierzu Kapitel 5.1).

Der Pseudopotential-Hamiltonoperator eines Systems aus  $N$  Atomen mit  $n_v$  Valenzelektronen hat folgende, formal nichtrelativistische Form:

$$H_{PP} = \sum_i^{n_v} \left[ \frac{1}{2} \vec{p}_i^2 + \sum_\lambda^N \left( -\frac{Q_{i\lambda}}{r_{i\lambda}} + V_\lambda^{PP}(r_{i\lambda}) \right) \right] + \sum_{i<j}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\lambda<\mu}^N \frac{Q_\lambda Q_\mu}{r_{\lambda\mu}}. \quad (2.32)$$

Hierbei ist  $Q_\lambda = Z_\lambda - n_{c,\lambda}$  die Differenz der Kernladung des Kernes  $\lambda$  und der Zahl der Rumpfelektronen am Kern  $\lambda$ . Kurzreichweitige Effekte der Rumpfelektronen auf die Valenzelektronen werden durch die an atomaren Daten gefitteten Pseudopotentiale  $V_\lambda^{PP}$  beschrieben. Relativistische Effekte, auch solche, die direkt auf die Valenzelektronen wirken, werden ebenfalls durch die Pseudopotentiale beschrieben; dies ist möglich, da relativistische Effekte vor allem im Rumpfgebiet entstehen. Zur Theorie der Pseudopotentiale vgl. auch Refs. [128], [55].

### 2.2.1 Verschiedene Arten von Pseudopotentialen

Modellpotentiale:

Die theoretisch einfachste und klarste Strategie, um Pseudopotentiale zu konstruieren, beruht auf der direkten Übertragung der Operatoren und Potentiale von Allelektronenmethoden. Das Niveau der Allelektronen-Referenznäherung wird so gewählt, daß die betrachteten Operatoren (solche, die Rumpf-Valenzwechselwirkung bzw. relativistische Effekte auf die Valenzschale beschreiben) eine Einzentren- bzw. Einelektronenform annehmen. Diese Operatoren wer-

den dann durch Potentiale modelliert. Die erfolgreichste und am häufigsten angewandte Variante ist die der *ab initio* Modellpotentiale (AIMP) von Huzinaga, Seijo, Barandiarán und Mitarbeitern [7]-[11]. Für Rumpf-Valenz-Wechselwirkung führt eine nicht- oder quasi-relativistische Hartree-Fock-Beschreibung zu einem Einelektronenpotential

$$V_{cv} = -\frac{Z}{r} + \sum_c (2J_c - K_c), \quad (2.33)$$

wobei die Summe über alle Rumpforbitale läuft. J und K sind die gewöhnlichen Coulomb- und Austauschoperatoren. Relativistische Operatoren können mit Hilfe der in Kapitel 2.1.2 beschriebenen ein- und zweikomponentigen Methoden beschrieben werden. Das Coulomb- und Austauschpotential  $V_{nlj}(r)$  für einen Orbitalspinor mit den atomaren Quantenzahlen  $n, l, j = l \pm 1/2$  wird hierbei durch einen relativistischen Term der Form

$$V_{rel}^{(nlj)} = -\frac{1}{2c^2} (\epsilon_{nlj} - \tilde{V}_{nlj})^2 - \frac{1}{4c^2} \frac{d\tilde{V}_{nlj}}{dr} \left( 1 + \frac{1}{2c^2} [\epsilon_{nlj} - \tilde{V}_{nlj}] \right)^{-1} \left( \frac{d}{dr} \mp \frac{2j+1}{2r} \right) \quad (2.34)$$

ergänzt. Hierin ist  $\epsilon_{nlj}$  die Orbitalenergie, und  $\tilde{V}_{nlj}$  ist eine geeignete Approximation von  $V_{nlj}$  (vgl. (2.28)).

Es ist zu beachten, daß die Gleichungen (2.33) und (2.34) auf der Approximation freier Teilchen beruhen. Gleichung (2.33) kann keine Rumpf-Valenz-Korrelation beschreiben. Außerdem hängt das Potential  $V_{rel}^{(nlj)}$  in (2.34) von den Spinoren ab, auf die es wirkt. Da das Modellpotential energieunabhängig und auf beliebige Wellenfunktionen übertragbar sein soll, wird folgende zusätzliche Näherung eingeführt:

$$V_{rel} = \sum_{lj} V_{rel}^{(nlj)} P_{lj}. \quad (2.35)$$

Die Größen  $P_{lj}$  sind Projektoren auf die atomaren Spinoren mit den Drehimpulsquantenzahlen  $l, j$  (vgl. Kapitel 2.2.3) und die Potentiale  $V_{rel}^{(nlj)}$  sind die Operatoren aus Gleichung (2.34), die zu den Valenzspinoren tiefster Energie einer gegebenen  $lj$ -Kombination gehören. Gleichung (2.34) kann in einen skalar-relativistischen und in einen Spin-Bahn-Teil separiert werden (vgl. Kapitel 2.2.3).

Nachdem nun die zu modellierenden Operatoren definiert sind, kommt die *frozen-core*-Näherung ins Spiel. Die Operatoren werden an die Daten eines geeigneten atomaren Zustandes angepaßt und für molekulare Betrachtungen nicht weiter verändert. Für die gemittelten (skalar-relativistischen) und Spin-Bahn-Teile des Modellpotentials erhält man (vgl. [55])

$$V_{\text{AIMP}}^{\text{av}} = -\frac{Q}{r} + \sum_k \frac{C_k}{r} e^{-\alpha_k r^2} + \sum_{l, m_l, p, q} |\chi_{lm_l}^p\rangle A_{pq}^{(l)} \langle \chi_{lm_l}^q|, \quad (2.36)$$

$$V_{\text{AIMP}}^{\text{SO}} = \sum_l \left( \sum_k \frac{B_k^{(l)}}{r^2} e^{-\beta_k^{(l)} r^2} \right) P_l \vec{l} \cdot \vec{s} P_l. \quad (2.37)$$

Verwendet man in Gleichung (2.36) große Hilfsbasissätze  $\{\chi_{lm_l}^p\}$ , dann können mit Hilfe der Modellpotentiale sehr genaue Ergebnisse erzielt werden. Allerdings braucht man dazu (Hilfs- und Orbital-) Basissätze, die annähernd dieselbe Größe wie die entsprechenden Allelektronenbasissätze haben.

Orbitalkonsistente Pseudopotentiale:

Während mit Modellpotentialen die Wellenfunktion bezüglich des Valenzteils einer Allelektronen-Wellenfunktion mit eingefrorenem Rumpf (idealerweise) nicht verändert wird, ist solch eine Änderung aus rechentechnischen Gründen wünschenswert, denn die Knotenstruktur der Valenzorbitale im Rumpfbereich erfordert stark lokalisierte Basisfunktionen, die für die Beschreibung von Bindungseigenschaften in Molekülen nicht benötigt werden.

Bei den orbitalkonsistenten Pseudopotentialen (wie auch bei den energiekonsistenten Pseudopotentialen, s.u.) werden die Knoten der Pseudoorbitale im Rumpfbereich eliminiert. Orbitalkonsistente Pseudopotentiale wurden unter anderem von Lee, Kahn, Christiansen und Mitarbeitern [12]-[20], Wadt und Hay [21]-[25] sowie Krauss und Stevens [26]-[28] justiert.

Im Falle von zweikomponentigen Pseudopotentialen wird eine Justierung an DHF-Orbitaldaten vorgenommen. Für den Radialteil  $\phi_{lj}(r)/r$  der großen Komponente der energetisch tiefsten Valenzspinoren eines geeigneten atomaren Valenzzustandes wird für  $j = l \pm 1/2$  gefordert, daß

$$\phi_{lj}^{PP}(r) = \begin{cases} \phi_{lj}^{AE}(r) & \text{für } r \geq r_c \\ f_{lj}(r) & \text{für } r \leq r_c \end{cases} \quad (2.38)$$

gilt. Hierbei bezeichnet  $\phi_{lj}^{PP}$  Pseudoorbitale und  $\phi_{lj}^{AE}$  Allelektronenorbitale.  $f_{lj}(r)$  soll im Rumpfbereich ( $r < r_c$ ) knotenlos und glatt sein. Die Wahl von  $f_{lj}(r)$  und  $r_c$  (die sich für verschiedene  $lj$ -Kombinationen unterscheiden können) ist hierbei, abgesehen von Normierungs- und Stetigkeitsbedingungen, nicht eindeutig. Die Übereinstimmung von  $\phi_{lj}^{PP}(r)$  und  $\phi_{lj}^{AE}(r)$  im Valenzbereich dagegen ist von äußerster Wichtigkeit für die physikalische Bedeutung von Valenzwechselwirkungen, die mit den  $\phi_{lj}^{PP}$  berechnet werden. Im nächsten Schritt muß ein Pseudopotential für die Orbitale  $\phi_{lj}^{PP}$  in Gleichung (2.38) justiert werden. Dazu wird ein Einelektronen-Operator  $V^{PP}$  gesucht, der nach Einsetzen in den



Valenz-Hamiltonoperator (2.32) die Pseudoorbitale als Hartree-Fock-Orbitale für den ausgewählten Referenzzustand mit den ursprünglichen Allelektronen-Orbitalenergien  $\epsilon_{lj}$  liefert. Man muß hier beachten, daß ein atomarer Operator nicht durch seine tiefsten Eigenwerte für jede  $lj$ -Kombination festgelegt werden kann. Die Wahl eines semilokalen Pseudopotentials (vgl. Kapitel 2.2.2 und 2.2.3), das heißt, für jede  $lj$ -Kombination wird ein radial multiplikatives Potential  $V_{lj}^{PP}(r)$  eingesetzt, ermöglicht eine eindeutige Justierung (vgl. [55]). Für jede  $lj$ -Kombination kann hierfür eine Hartree-Fock-ähnliche radiale Gleichung der Form

$$\left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{lj}^{PP}(r) + W_{lj}^v[\{\phi_{lj}^{PP}(r)\}] \right) \phi_{lj}^{PP}(r) = \epsilon_{lj} \phi_{lj}^{PP}(r) \quad (2.39)$$

aufgestellt werden.  $W_{lj}^v$  ist ein effektives Coulomb-Austauschpotential das auf  $\phi_{lj}^{PP}(r)$  wirkt, welches aus dem Satz der Valenz-Pseudoorbitale, anstatt der Allelektronenorbitale, gebildet wird. Mit gegebenen Pseudoorbitalen und gegebenen Orbitalenergien  $\epsilon_{lj}$  ist  $V_{lj}^{PP}$  die einzige Unbekannte in Gleichung (2.39), die punktweise durch Inversion bestimmt werden kann. Die langreichweitigen Effekte des Rumpfes werden von der Coulombanziehung des Rumpfes  $-Q/r$  dominiert, deshalb muß nur der kurzreichweitige Anteil des Pseudopotentials  $V_{lj}^{PP}$  bestimmt werden.

Dieses Verfahren wird für alle  $lj$ -Kombinationen wiederholt und es wird ein gemeinsames semilokales Pseudopotential, wie in Gleichung (2.35), gebildet. Dieses kann ebenfalls, wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, in ein skalar-relativistisches und in ein Spin-Bahn-Potential separiert werden.

Wir betrachten nun einige Gemeinsamkeiten der Modellpotentiale und der orbitalkonsistenten Pseudopotentiale. In einem (Dirac-)Hartree-Fock Modell sollten beide Methoden die korrekten Allelektronen-Valenzorbitalenergien ergeben. Der einzige Unterschied hierbei ist, daß die Orbitale im Falle der Modellpotentiale mit den Allelektronenorbitalen übereinstimmen, während im Falle der orbitalkonsistenten Pseudopotentiale die Radialteile der Orbitale im Rumpfbereich knotenlos sind. In beiden Fällen wurden die Pseudopotentiale nicht an einem Valenzspektrum, sondern nur an einem einzigen atomaren Zustand gefittet. Deshalb gibt es keine Garantie für die Übertragbarkeit auf andere atomare Zustände oder auf molekulare Systeme.

Die energiekonsistenten Pseudopotentiale (im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich energiekonsistente Pseudopotentiale justiert) unterscheiden sich in diesem letzten Punkt entscheidend von den Modellpotentialen und den orbitalkonsistenten Pseudopotentialen. Hier wird das Pseudopotential an ein Spektrum atomarer Zustände angepaßt.

Energiekonsistente Pseudopotentiale:

Die grundlegende Idee der Pseudopotentiale ist die Übertragbarkeit von atomaren auf molekulare Informationen. Es ist aber nicht immer gerechtfertigt, die atomaren Informationen auf einen einzigen Zustand zu beschränken, außerdem werden atomare Zustände auf HF/DHF-Niveau oftmals nicht gut beschrieben (Korrelationseffekte, Abweichungen von reiner *LS* bzw. *jj*-Kopplung). Auch für molekulare Bindungen sind, vor allem bei schweren Atomen, oftmals mehrere tiefliegende atomare Zustände wichtig, deren Energiedifferenzen nicht gut durch HF/DHF beschrieben werden können. Da Modellpotentiale und orbitalkonsistente Pseudopotentiale nur an einem einzigen Zustand auf HF/DHF-Niveau justiert werden, ist dort eine Berücksichtigung weiterer atomarer Zustände nicht möglich. Es stellt sich außerdem die Frage, ob Pseudopotentiale anstatt an Orbitalmodelle an physikalische Observablen angepaßt werden können; damit ist man nicht auf eine Justierung an HF/DHF-Daten gebunden, sondern man kann die Pseudopotentiale an Referenzdaten auf beliebigem theoretischem Niveau anpassen. Diese Probleme werden bei den energiekonsistenten Pseudopotentialen gelöst: Hier wird das Pseudopotential an einem ganzen Spektrum von Valenzenergien justiert.

Die Idee der energiekonsistenten Pseudopotentiale reicht bis in die Anfangszeit der Pseudopotentialtheorie zurück (vgl. Refs. [31], [32]). Dort wurden die Pseudopotentiale an experimentelle Spektren von Einvalenzelektronen-Ionen angepaßt. Dies hat jedoch den Nachteil, daß diese Pseudopotentiale aus hochgeladenen ionischen, oftmals artifiziellen Einvalenzelektronen-Zuständen generiert wurden. Außerdem enthalten die experimentellen Daten Rumpf-Valenz-Korrelationseffekte, die durch Einzentren- bzw. Einelektronen-Pseudopotentiale nicht gut beschrieben werden. Die spezielle Form der energiekonsistenten Pseudopotentiale, die im Rahmen dieser Arbeit justiert wurden, geht auf Preuß, Stoll, Dolg und Mitarbeiter [5], [34], [76], [77], [78], [79], [80], [81], [82], [35], [83], [84], [128] zurück. Hier erfolgt die Anpassung an *ab initio* Spektren von Mehrvalenz-Elektronenzuständen neutraler Atome bzw. niedrig geladener Ionen. Rumpf-Valenz-Korrelationseffekte werden separat behandelt und über Rumpfpolarisationspotentiale beschrieben (s. Kapitel 2.3.1). Für die Pseudopotentiale selbst wird ein semilokaler Ansatz wie in Gleichung (2.35) verwendet. Es stellt sich hier allerdings die Frage, ob die Information von endlich vielen energetischen Daten alleine ausreichend ist, um die Valenzdichte der Pseudowellenfunktion und die Knotenstruktur der Pseudoorbitale eindeutig festzulegen. Normalerweise ist die Antwort hierauf nein, da ein quantenmechanischer Operator im allgemeinen nur durch seine Eigenwerte und Eigenvektoren eindeutig bestimmt wird. Im vorliegenden Fall jedoch kann die Frage bejaht werden. Der

Grund dafür ist, daß das Pseudopotential im Valenzbereich verschwindet (mit Ausnahme des langreichweitigen  $-Q/r$  Terms, der auch im Allelektronenfall auftritt), so daß das korrekte externe Potential im Valenzbereich garantiert ist. Um zu gewährleisten, daß das Pseudopotential im Valenzbereich wirklich abgeklungen ist, muß das Startpotential für die Justierung geeignet gewählt werden. Die einzige Aufgabe des Pseudopotential ist es dann nur noch, die Randbedingungen für die Wellenfunktion beim Übergang von Valenz- zum Rumpfbereich festzulegen. Im Rumpfbereich selbst sind die Pseudoorbitale knotenlos (die energetisch tiefsten Orbitale einer gegebenen  $lj$ -Kombination sind die tiefsten Lösungen eines radialen Potentials für diese  $lj$ -Kombination und deshalb knotenlos) und glatt, sofern das Pseudopotential glatt ist.

Beim Justieren der Pseudopotentiale dieser Arbeit und den oben zitierten, auf Preuß, Stoll und Dolg zurückgehenden Pseudopotentialen, wurde ein Mehr-Elektronen-Fit (*multi-electron fit*, MEFIT) vorgenommen, d.h. die Justierung wird, wie oben schon erwähnt, für einen Satz von Valenzenergien in energetisch tief liegenden neutralen atomaren und fast neutralen ionischen Zuständen mit mehreren Valenzelektronen durchgeführt. Dabei werden alle Potentiale  $V_{lj}^{PP}$  mit  $lj$ -Kombinationen, die in der nichtrelativistischen Grundzustandskonfiguration des neutralen Atoms besetzt sind, gleichzeitig justiert. Die Potentiale  $V_{lj}^{PP}$  mit  $l$ -Quantenzahlen, die in der Grundzustandskonfiguration des neutralen Atoms nicht besetzt sind, werden oftmals auch in einem Ein-Elektronen Fit (*single-electron fit*, SEFIT) justiert, d.h. die Potentiale  $V_{lj}^{PP}$  werden an Einvalenzelektronensysteme angepaßt. Die Referenzdaten der energiekonsistenten Pseudopotentiale, die im Rahmen dieser Arbeit justiert wurden, wurden 4-komponentigen MCDHF-Allelektronenrechnungen (vgl. Kapitel 2.1.1) einschließlich Breit-Wechselwirkung und QED-Effekten entnommen. Die früheren Pseudopotentiale der Stuttgarter Gruppe wurden an einkomponentigen WB-Daten (in einem MEFIT) gefittet, anschließend wurde auf DHF-Niveau in einem SEFIT ein Spin-Bahn-Operator an hochgeladenen Einvalenzelektronen-Zuständen justiert. Die MCDHF-justierten Pseudopotentiale haben den Vorteil, daß die WB-Näherung nicht mehr notwendig ist und daß alle relativistischen Effekte im MEFIT inklusive Spin-Bahn-Kopplung automatisch in das Pseudopotential justiert werden. Dies bedeutet insbesondere, daß auch Spin-Bahn-Effekte an Energiedaten von neutralen bzw. niedrig geladenen ionischen Zuständen, die für atomare bzw. molekulare Zustände wichtig sind, angepaßt wurden. Außerdem ist auf WB-Niveau eine Korrektur zur Elektron-Elektron-WW nicht möglich.

Die Justierung des Pseudopotentials wird in einem *least-squares fit* (kleinste Fehlerquadratsumme) durchgeführt. Die Pseudopotentiale  $V_{\lambda}^{PP}$  in Gleichung (2.32) werden hierbei als Linearkombinationen von Gaußfunktionen angesetzt (zur ge-

nauen analytischen Form siehe Kapitel 2.2.2 und Kapitel 2.2.3). Die Pseudopotential-Parameter sind dabei die Koeffizienten und Exponenten der Gaußfunktionen. Die Fehlerquadratsumme

$$S = \sum_k^N w_k (E_k^{AE} - E_k^{PP})^2, \quad (2.40)$$

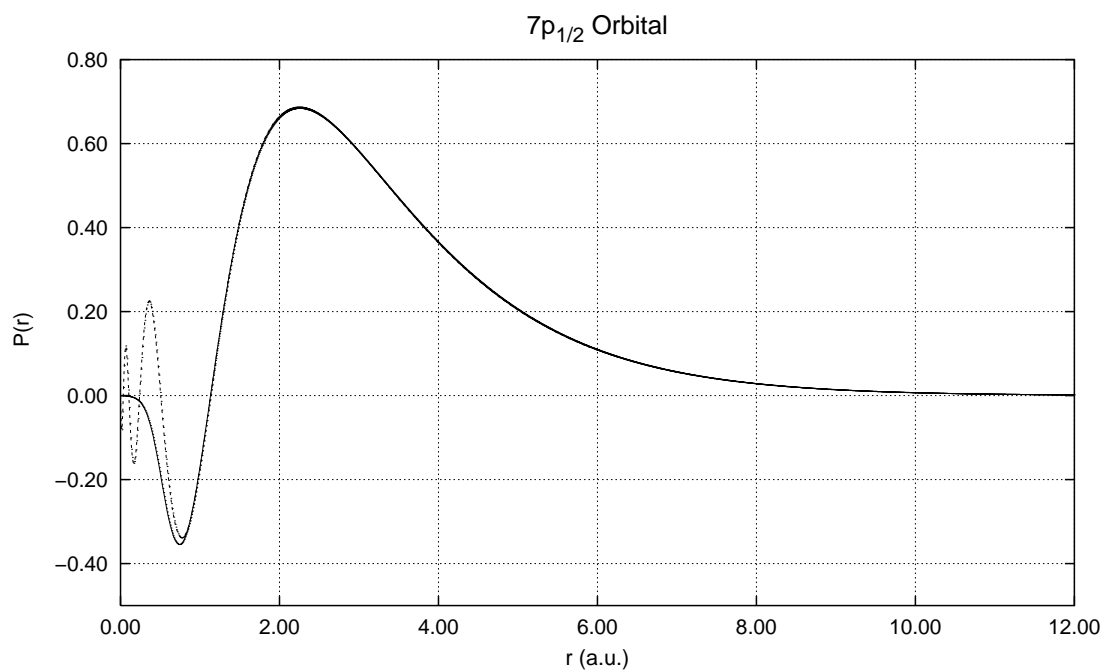
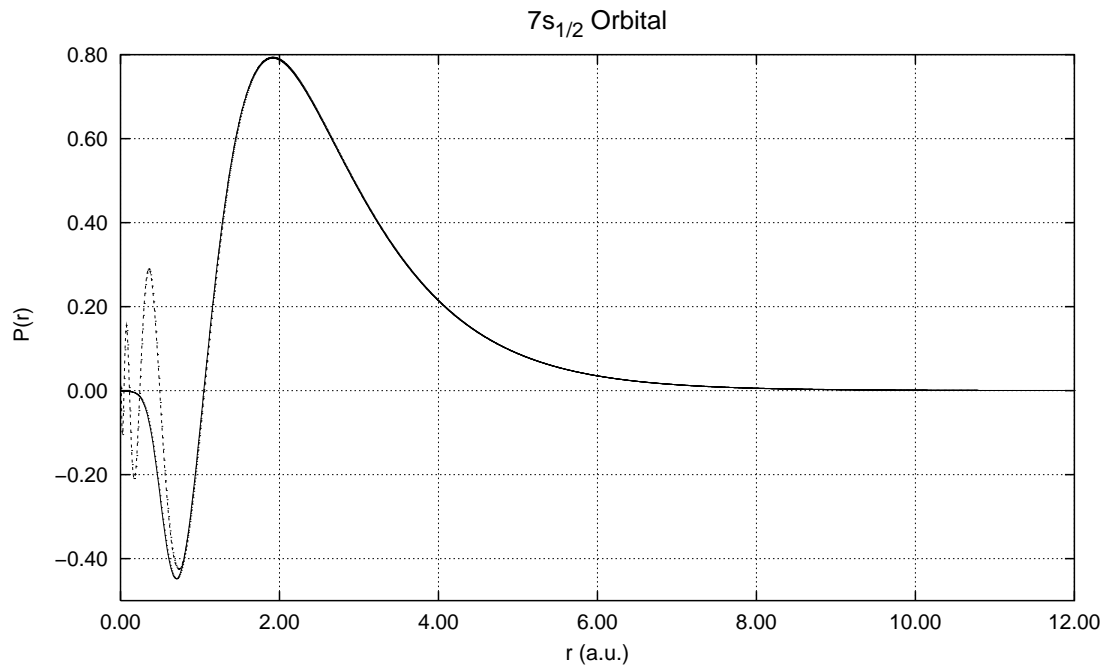
wird in Abhängigkeit von den Pseudopotential-Parametern minimiert.  $E_k^{AE}$  ist die Valenzenergie aus einer Allelektronenrechnung (diese wird als Differenz der Gesamtenergien des Zustandes  $k$  und des Pseudopotentialrumpfes bestimmt) und  $E_k^{PP}$  die Energie der Pseudopotentialrechnung des  $k$ -ten Zustandes.  $w_k$  sind Gewichtungsfaktoren, die u.a. die Entartung der Zustände berücksichtigen. Abbildung 2.1 zeigt die Radialteile von Allelektronen- und Pseudoorbitalen des im Rahmen dieser Arbeit justierten energiekonsistenten Pseudopotentials für das superschwere Element 114 (Eka-Blei). Der Knotenverlust der Pseudoorbitale im Rumpfbereich ist genauso wie die gute Übereinstimmung der Pseudoorbitale mit den Allelektronenorbitalen außerhalb des Rumpfbereiches deutlich zu sehen.

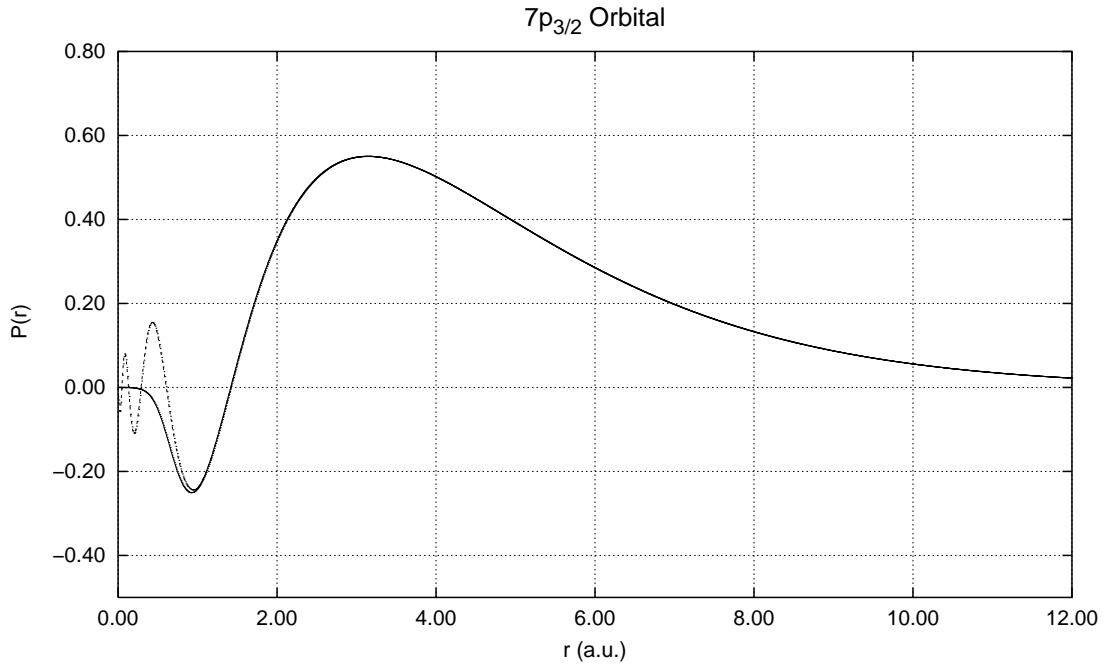
Was alle Arten von Pseudopotentialen betrifft, ist der Umstand, daß der Übergang von Allelektronenorbitalen  $\phi_{lj}^{AE}$  zu Pseudoorbitalen  $\phi_{lj}^{PP}$  einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf die Wechselwirkung der Valenzelektronen hat. Dieser kann für die Referenzzustände besser kompensiert werden als für Zustände, die nicht im Referenzsatz enthalten waren. Eine vollständige Unterdrückung des Einflusses ist jedoch mit einem Einelektronen-/Einzentren-Pseudopotential nicht möglich (vgl. Ref. [55]), denn Valenz-Korrelations-Effekte beruhen auf Zweielektronen-Austauschintegralen, die durch die Änderung der Knotenstruktur beim Übergang  $\phi_{lj}^{AE} \rightarrow \phi_{lj}^{PP}$  der Valenzorbitale beeinflußt werden. Dies führt dazu, daß Valenzkorrelation in Pseudopotentialrechnungen oftmals überschätzt wird (vgl. Refs. [55], [36], [37]). Absolute Änderungen (Überschätzung bis zu  $\sim 10\%$ ) sind dabei nicht zu vernachlässigen. Jedoch sind differentielle Korrelations-Fehler bei Anregungs- und Bindungsenergien im Mittel in der Größenordnung von nur  $\sim 1$  mH.

## 2.2.2 Skalar-relativistische Pseudopotentiale

Skalar-relativistische Pseudopotentiale werden an skalar-relativistischen Allelektronendaten (z.B. WB-Daten) gefittet. Es wird ein formal nichtrelativistischer Valenz-Hamiltonoperator wie in Gleichung (2.32) verwendet. Relativistische Beiträge sind ausschließlich im Pseudopotential  $V_\lambda^{PP}$  enthalten.

Abbildung 2.1: Radialteile der Pseudoorbitale (durchgezogene Kurve) im Vergleich mit den Radialteilen der Allelektronenorbitale (gestrichelte Kurve) der  $7s^27p^2$  Grundzustandskonfiguration des E114. Verwendet wurde ein 22-Valenzelektronen Pseudopotential.





Analytische Form der skalar-relativistischen Pseudopotentiale:

Semilokale Pseudopotentiale wie sie z.B. von Preuß, Stoll, Dolg und Mitarbeitern [1], [2], [5] [34], [36], [37], [76], [128] sowie von Hay, Wadt und Mitarbeitern [21], [22], [23], [24], [25], angefertigt wurden, haben die Form

$$V_{\lambda}^{PP}(r_{i\lambda}) = \sum_{l=0}^{L-1} (V_{\lambda,l}^{PP}(r_{i\lambda}) - V_{\lambda,L}^{PP}(r_{i\lambda})) P_l^{\lambda} + V_{\lambda,L}^{PP}(r_{i\lambda}). \quad (2.41)$$

Hierbei ist  $L - 1$  die höchste Bahndrehimpulsquantenzahl, die im semilokalen Teil des Pseudopotentials vorkommt.  $V_{\lambda,L}^{PP}$  ist ein lokaler Term, der in den Pseudopotentialen der Gruppe um Preuss, Stoll und Dolg immer Null gewählt wurde. (Einen lokalen Term kann man theoretisch aufsplitten und zu den semilokalen Termen addieren; es ist dann darauf zu achten, daß  $L$  so groß gewählt wird, daß die Potentiale für  $l \geq L$  im wesentlichen nur noch aus dem  $-Q/r$ -Term bestehen.)  $P_l^{\lambda}$  ist ein Projektionsoperator auf die Kugelflächenfunktionen am Kern  $\lambda$  mit

$$P_l^{\lambda} = \sum_{m_l=-l}^l |\lambda l m_l\rangle \langle \lambda l m_l|. \quad (2.42)$$

Die semilokalen und lokalen Terme  $V_{\lambda,l}^{PP}(r_{i\lambda})$  werden durch eine Linearkombination von Gaußfunktionen, multipliziert mit Potenzen von  $r$ , dargestellt:

$$V_{\lambda,l}^{PP}(r_{i\lambda}) = \sum_k A_{\lambda,lk} r_{i\lambda}^{n_{\lambda,lk}} \exp(-\alpha_{\lambda,lk} r_{i\lambda}^2). \quad (2.43)$$

### 2.2.3 Zweikomponentige Pseudopotentiale

Zweikomponentige orbitalkonsistente Pseudopotentiale wurden z.B. in der Gruppe um Christiansen [14], [15], [16], [17], [19] justiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zweikomponentige, energiekonsistente Pseudopotentiale, die an MCDHF-Referenzdaten gefittet wurden, justiert. Früher wurden in der Stuttgarter Gruppe schon energiekonsistente zweikomponentige WB-Pseudopotentiale justiert [1], [2], [5]. Zuerst wurde auf einkomponentigem Niveau in einem MEFIT (vgl. Kapitel 2.2.1) ein skalar-relativistisches Pseudopotential an WB-Allelektronendaten angepaßt. Das so erhaltene Pseudopotential wurde dann durch ein Spin-Bahn-Potential ergänzt, welches in einem SEFIT (vgl. Kapitel 2.2.1) an Dirac-Hartree-Fock (DHF) Daten von Einvalenzelektronensystemen angepaßt wurde.

Nachteile der Justierung an WB-Daten sind die Verwendung des LS-Kopplungsschemas (vor allem für schwere Elemente ist das intermediäre Kopplungsschema vorzuziehen) und die Tatsache, daß eine relativistische Korrektur zur Elektron-Elektron-Wechselwirkung nicht möglich ist. Die Justierung eines Spin-Bahn-Potentials in einem SEFIT hat außerdem den Nachteil, daß sehr hoch geladene Zustände betrachtet werden, die in atomaren und molekularen Systemen keine bedeutende Rolle spielen.

Um diese Probleme zu vermeiden, wurde die in dieser Arbeit verwendete Methode der zweikomponentigen MCDHF-Pseudopotentiale entwickelt. Die MCDHF-justierten Pseudopotentiale wurden in einem MEFIT an vierkomponentige Dirac-Hartree-Fock-Referenzdaten, einschließlich Breit-Wechselwirkung und QED-Effekte (vgl. 2.1.1), angepaßt. Hierzu wurde im Rahmen dieser Arbeit ein zweikomponentiger, dem einkomponentigen MCHF-Algorithmus [126] entsprechender Algorithmus, der jedoch den zweikomponentigen Formalismus beibehält, in das numerische Atomprogramm GRASP [72] eingebaut. Die Implementierung wird in Kapitel 3 beschrieben.

Analytische Form der zweikomponentigen Pseudopotentiale :

Entsprechend zu den skalar-relativistischen Pseudopotentialen wird ein semilokaler Ansatz gewählt, der nun allerdings die folgende Gestalt hat:

$$V_{\lambda}^{PP}(r_{i\lambda}) = \sum_{I=0}^{L-1} \sum_{j=|I-1/2|}^{I+1/2} \left( V_{\lambda,Ij}^{PP}(r_{i\lambda}) - V_{\lambda,L}^{PP}(r_{i\lambda}) \right) P_{Ij}^{\lambda} + V_{\lambda,L}^{PP}(r_{i\lambda}). \quad (2.44)$$

Der Projektionsoperator auf die Spinor-Kugelflächenfunktionen am Kern  $\lambda$  hat jetzt die Form

$$P_{lj}^\lambda = \sum_{m_j=-j}^j |\lambda l j m_j\rangle \langle \lambda l j m_j| \quad . \quad (2.45)$$

Für skalar-relativistische Rechnungen kann aus dem zweikomponentigen Pseudopotential durch gewichtete Mittelung über den Spin ein skalar-relativistisches Pseudopotential

$$V_\lambda^{PP,av}(r_{i\lambda}) = \sum_{l=0}^{L-1} (V_{\lambda,l}^{PP}(r_{i\lambda}) - V_{\lambda,L}^{PP}(r_{i\lambda})) P_l^\lambda + V_{\lambda,L}^{PP}(r_{i\lambda}) \quad (2.46)$$

mit

$$V_{\lambda,l}^{PP}(r_{i\lambda}) = \frac{1}{2l+1} \left( l V_{\lambda,l,l-1/2}^{PP}(r_{i\lambda}) + (l+1) V_{\lambda,l,l+1/2}^{PP}(r_{i\lambda}) \right) \quad (2.47)$$

gewonnen werden. Weiterhin läßt sich für  $l \geq 1$  ein Spin-Bahn-Operator

$$V_\lambda^{PP,SO}(r_{i\lambda}) = \sum_{l=1}^L \frac{\Delta V_{\lambda,l}^{PP}(r_{i\lambda})}{2l+1} \left[ l P_{l,l+1/2}^\lambda - (l+1) P_{l,l-1/2}^\lambda \right] \quad (2.48)$$

mit

$$\Delta V_{\lambda,l}^{PP}(r_{i\lambda}) = \left( V_{\lambda,l,l+1/2}^{PP}(r_{i\lambda}) - V_{\lambda,l,l-1/2}^{PP}(r_{i\lambda}) \right) \quad (2.49)$$

eingeführen. Für praktische Rechnungen werden nach einem Vorschlag von R. M. Pitzer [92] die Operatoren nach Spin- und Ortskoordinaten getrennt (vgl. [93]) und der Spin-Bahn-Operator nimmt die Form

$$V_\lambda^{PP,SO}(r_{i\lambda}) = \sum_{l=1}^L \frac{2\Delta V_{\lambda,l}^{PP}(r_{i\lambda})}{2l+1} P_l^\lambda \mathbf{ls} P_l^\lambda \quad (2.50)$$

an.

Wie bei den skalar-relativistischen Pseudopotentialen werden die semilokalen und lokalen Terme wieder als Linearkombinationen von Gaußfunktionen dargestellt

$$V_{\lambda,lj}^{PP}(r_{i\lambda}) = \sum_k A_{\lambda,ljk} r_{i\lambda}^{n_{\lambda,ljk}} \exp(-\alpha_{\lambda,ljk} r_{i\lambda}^2). \quad (2.51)$$

Diese zweikomponentigen Pseudopotentiale lassen sich nun entsprechend den Gleichungen (2.47) und (2.50) in ein skalar-relativistisches Pseudopotential

$$\begin{aligned} V_{\lambda,l}^{PP}(r_{i\lambda}) = & \frac{1}{2l+1} \sum_k \left( l A_{\lambda,l,l-1/2,k} r_{i\lambda}^{n_{\lambda,l,l-1/2,k}} \exp(-\alpha_{\lambda,l,l-1/2,k} r_{i,\lambda}^2) \right. \\ & \left. + (l+1) A_{\lambda,l,l+1/2,k} r_{i\lambda}^{n_{\lambda,l,l+1/2,k}} \exp(-\alpha_{\lambda,l,l+1/2,k} r_{i\lambda}^2) \right) P_l^\lambda \end{aligned} \quad (2.52)$$



und ein Spin-Bahn-Potential

$$V_{\lambda,l}^{PP,SO}(r_{i\lambda}) = \frac{2}{2l+1} \sum_k \left( A_{\lambda,l,l+1/2,k} r_{i\lambda}^{n_{\lambda,l,l+1/2,k}} \exp(-\alpha_{\lambda,l,l+1/2,k} r_{i\lambda}^2) \right. \\ \left. - A_{\lambda,l,l-1/2,k} r_{i\lambda}^{n_{\lambda,l,l-1/2,k}} \exp(-\alpha_{\lambda,l,l-1/2,k} r_{i\lambda}^2) \right) P_l^\lambda \mathbf{1}_s P_l^\lambda \quad (2.53)$$

separieren. Man unterscheidet zwischen *large-core*-Pseudopotentialen (*lc*), bei denen nur die *ns* und *np* Schalen im Valenzraum sind und *small-core*-Pseudopotentialen (*sc*), bei denen auch die  $(n-1)s$ ,  $(n-1)p$  und  $(n-1)d$  Schalen in den Valenzraum aufgenommen werden.

## 2.3 Behandlung der Elektronenkorrelation in atomaren und molekularen Rechnungen

Zum Test unserer MCDHF-justierten Pseudopotentiale und dem Vergleich mit experimentellen Daten ist es notwendig, Elektronenkorrelation mitzuberücksichtigen. Dabei muß auch die Kopplung von Elektronenkorrelation und relativistischen Effekten, insbesondere Spin-Bahn-Wechselwirkung, erfaßt werden.

### 2.3.1 Rumpf-Valenzkorrelation

Bei Verwendung von *small-core*-Pseudopotentialen kann Rumpf-Valenzkorrelation direkt eingeführt werden, indem man Anregungen aus den nicht im Rumpf enthaltenen  $(n - 1)spd$  Schalen zuläßt. Bei Verwendung von *large-core*-Pseudopotentialen ist dies nicht möglich, da die  $(n - 1)spd$  Schalen im Rumpf enthalten sind. Deshalb wird ein Rumpfpolarisationspotential (*core polarization potential*, CPP) eingeführt, welches Polarisations- und Korrelationseffekte des Rumpfes auf die Valenzschalen beschreibt. Ein CPP hat die folgende Form:

$$V_{CPP} = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda} \alpha_{\lambda} \vec{f}_{\lambda}^2. \quad (2.54)$$

Hierbei ist  $\alpha_{\lambda}$  die Dipolpolarisierbarkeit des Rumpfes  $\lambda$ .  $\vec{f}_{\lambda}$  ist das elektrische Feld am Ort von Rumpf  $\lambda$ , welches von den anderen Rumpfen und den Valenzelektronen erzeugt wird.

In den CPPs, die in dieser Arbeit verwendet bzw. justiert wurden, wird für das Feld der Ansatz

$$\vec{f}_{\lambda} = -\sum_i \frac{\vec{r}_{i\lambda}}{r_{i\lambda}^3} (1 - \exp(-\delta_{\lambda} r_{i\lambda}^2))^2 + \sum_{\mu \neq \lambda} Q_{\mu} \frac{\vec{r}_{\mu\lambda}}{r_{\mu\lambda}^3} (1 - \exp(-\delta_{\lambda} r_{\mu\lambda}^2))^2 \quad (2.55)$$

gewählt, welcher auf Arbeiten von Müller, Meyer und Flesch [50] sowie von Fuentealba, Stoll, Szentpály, Igel-Mann und Preuß [51], [52], [129], [130] zurückgeht. In (2.55) ist  $(1 - \exp(-\delta_{\lambda} r^2))^2$  eine Abschneidefunktion mit dem Abschneideparameter  $\delta_{\lambda}$  um ein singuläres Verhalten für  $r \rightarrow 0$  zu vermeiden. (Das Polarisierungsmodell versagt, wenn die polarisierende Ladung den Rumpf  $\lambda$  durchdringt, vgl. Ref. [50]). Werte für Dipolpolarisierbarkeiten wurden aus früheren Arbeiten entnommen [76], [130], der Abschneideparameter  $\delta_{\lambda}$  wurde an den Korrelationsbeitrag zur Ionisierungsenergie von Einvalenzelektronensystemen (Differenz der experimentellen Ionisierungsenergie und der Ionisierungsenergie aus einer DHF-Allelektronenrechnung) angepaßt. Die Parameter der CPPs, die im Rahmen dieser Arbeit justiert wurden sind in Kapitel 4.3.4 (Tabelle 4.50) aufgelistet.

### 2.3.2 Valenzkorrelation

Skalar-relativistische Pseudopotentialrechnungen wurden mit dem Programmpaket MOLPRO [73] durchgeführt. Dabei wurden die dort implementierten Korrelationsmethoden der Multi-Referenz-Konfigurationswechselwirkung (*multi-reference configuration interaction*, MRCI) und *Coupled Cluster* (CC) eingesetzt, jeweils unter Verwendung des Spin-Bahn-gemittelten Pseudopotentials (vgl. Kapitel 2.2.3).

Die MRCISD-Methode [73], [74], [75] (MRCI mit Ein- und Zweifachanregungen) beruht auf dem Variationsprinzip. Die MRCISD-Wellenfunktion berechnet sich zu

$$\Psi_{MRCI} = c_0 \Psi^{Ref} + \sum_I c_I \Phi_I, \quad (2.56)$$

hierbei bezeichnet  $\Psi^{Ref}$  die Referenzwellenfunktion (MCSCF-Wellenfunktion für einen vorgegebenen Raum von Referenzkonfigurationen).  $\Phi_I$  sind die Konfigurationen (CSFs) der Ein- und Zweifachanregungen aus dem Referenzraum. Die CI-Koeffizienten  $c_I$  werden nach dem Variationsprinzip so bestimmt, daß die MRCI-Energie

$$E_{MRCI} = \frac{\langle \Psi_{MRCI} | H | \Psi_{MRCI} \rangle}{\langle \Psi_{MRCI} | \Psi_{MRCI} \rangle}$$

minimiert wird. Die MRCISD-Methode hat den Nachteil, daß sie nicht größenkonsistent ist. (Eine Methode ist größenkonsistent, wenn die Energie zweier nicht wechselwirkender Moleküle gleich der Summe der getrennt berechneten Molekülenergien ist.) Deshalb werden MRCI-Rechnungen meistens mit einer Korrektur (Davidson-Korrektur [45], [46], [47], [48]) zur Größenkonsistenz versehen:

$$E_{MRCI+Q} = E_{MRCI} + \frac{1 - c_0^2}{c_0^2} \Delta E_{MRCI}^{CORR}.$$

Hierbei ist  $\Delta E_{MRCI}^{CORR}$  die im CASSCF noch nicht erfasste Korrelationsenergie.

Bei der CCSD(T)-Methode [73] wird ein exponentieller Ansatz der Wellenfunktion angenommen, bei dem Anregungsoperatoren für Ein- und Zweifachanregungen eingeführt werden (CCSD); Dreifachanregungen werden störungstheoretisch behandelt. Die CCSD(T)-Methode ist zwar nicht variationell, aber größenkonsistent und ist für *single-reference*-Fälle der MRCISD-Methode vorzuziehen. Allerdings kann die CCSD(T)-Methode nur für *high-spin*-Zustände angewandt werden, angeregte *low-spin*-Zustände müssen mit MRCISD gerechnet werden.

Zweikomponentige korrelierte Rechnungen auf MRCIS- und MRCISD-Niveau (ohne Davidson-Korrektur) wurden mit dem Programmpaket COLUMBUS [91]

durchgeführt. Hier wird zuerst ein einkomponentiges SCF mit dem Spin-Bahngemittelten Pseudopotential durchgeführt. Erst im MRCI wird der Spin-Bahn-Operator aus (2.48) eingeführt. Die Spin-Bahn-Hamiltonmatrix wird in einer Basis doppelgruppen-angepaßter Linearkombinationen von Determinanten aufgebaut und anschließend diagonalisiert (vgl. hierzu [92],[94],[95],[96],[97]).

### 2.3.3 Die *spin-free-state shift* Methode

Um Spin-Bahn-Aufspaltungen und spektroskopische Daten in zweikomponentigen Rechnungen gut zu beschreiben, ist es wichtig, daß die Zustände des betrachteten Systems auch schon ohne Spin-Bahn-Kopplung gut beschrieben werden. Deshalb muß oftmals ein großer Anteil von Elektronenkorrelation gleichzeitig mit Spin-Bahn-Effekten in das zweikomponentige CI eingeführt werden. Dies macht jedoch oft Probleme, da der Symmetriebruch bei zweikomponentigen Rechnungen (Doppelgruppensymmetrie ist notwendig) zu wesentlich größeren Hamiltonmatrizen führt als im einkomponentigen Fall. Eine elegante Näherung zu einer gleichzeitigen Behandlung von Elektronenkorrelation und Spin-Bahn-Effekten ist die von Seijo et al. [9] eingeführte Methode der *spin-free-state shifts*. Hierbei sei auch auf den Artikel von Vallet et al. hingewiesen [122].

Der Spin-Bahn-Operator ist ein Einteilchenoperator, was dazu führt, daß Spin-Bahn-Effekte in erster Ordnung durch Einfachanregungen aus dem Referenzraum von Doppelgruppenfunktionen beschrieben werden. Dies bedeutet, daß die „echten“ Korrelationseffekte, bzw. die Korrelationseffekte, die im Spin-Bahn-MRCIS noch nicht enthalten sind, ohne Spin-Bahn-Kopplung gerechnet werden können, um sie anschließend auf die Matrixelemente der Spin-Bahn-MRCIS-Hamiltonmatrix zu projizieren. Diese mit *spin-free-state shifts* versehene Spin-Bahn-MRCIS-Hamiltonmatrix wird anschließend diagonalisiert.

Die einkomponentigen Rechnungen, aus denen die *spin-free-state shifts*  $\Delta E_J$  bestimmt werden, können auf jedem beliebigen Korrelationsniveau durchgeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde stets MRCISD(+Q) oder CCSD(T) gewählt. Die *spin-free-state shifts* (SFSS)  $\Delta E_J$  sind dann die Differenz der Energien aus den zuletzt genannten, gut korrelierten einkomponentigen Rechnungen und den entsprechenden Energien aus einkomponentigen MRCIS-Rechnungen. Hierbei ist darauf zu achten, daß die ein- und zweikomponentigen MRCIS-Rechnungen mit derselben Basis durchgeführt werden. Außerdem muß für ein- und zweikomponentige MRCIS-Rechnungen derselbe Referenzraum gewählt werden. Da die Beschreibung von Korrelationseffekten wesentlich stärker vom Basissatz abhängt als die Beschreibung von Spin-Bahn-Effekten (vor allem

diffuse und Polarisationsfunktionen sind im ersten Fall von wesentlich größerer Bedeutung), wurde für die CCSD(T) bzw. MRCISD-Rechnungen meist eine größere Basis gewählt als im MRCIS.

Zur näheren Erläuterung der Methode einige Bezeichnungen: Die zweikomponentige MRCIS-Wellenfunktion des Zustandes I sei:  $\Psi_I^{(2)} = \sum_m C_{I,m}^{(2)} \Phi_m$ , die einkomponentige MRCIS-Wellenfunktion des Zustandes J ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung sei:  $\Psi_J^{(1)} = \sum_m C_{J,m}^{(1)} \Phi_m$ . Hierin sind die  $\Phi_m$  die orthonormierten Determinanten (bzw. Doppelgruppenfunktionen), und  $C_{J,m}^{(1)}$  bzw.  $C_{I,m}^{(2)}$  sind die CI-Vektoren der betrachteten Zustände.

Wir wollen nun einen Spin-Bahn-gekoppelten Zustand I mit der Wellenfunktion  $\Psi_I^{(2)}$  betrachten. Für einen Satz  $\{J\}$  von Zuständen ohne Spin-Bahn-Kopplung, welche zum Zustand I beimischen, sollen *spin-free-state shifts*  $\Delta E_J$ , welche wie oben beschrieben bestimmt werden, eingeführt werden.

Der Projektor, der die *spin-free-state shifts* auf den zweikomponentigen Zustand I projiziert, hat die Form:

$$\mathbf{P} = \sum_J |\Psi_J^{(1)}\rangle \Delta E_J \langle \Psi_J^{(1)}|, \quad (2.59)$$

wobei  $J$  über die Anzahl der betrachteten Zustände ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung läuft. Der Hamiltonoperator  $\hat{H}^{sfs}$  des zweikomponentigen Systems mit *spin-free-state shifts* ist demnach durch

$$\hat{H}^{sfs} = \hat{H} + \sum_J |\Psi_J^{(1)}\rangle \Delta E_J \langle \Psi_J^{(1)}| \quad (2.60)$$

und die Energie durch

$$\begin{aligned} E_I^{(2)} &= \langle \Psi_I^{(2)} | \hat{H}^{sfs} | \Psi_I^{(2)} \rangle \\ &= E_{CIS}^{(2)} + \langle \Psi_I^{(2)} | \sum_J |\Psi_J^{(1)}\rangle \Delta E_J \langle \Psi_J^{(1)} | \Psi_I^{(2)} \rangle \end{aligned} \quad (2.61)$$

gegeben. Da die Hamiltonmatrix in Determinantenbasis (bzw. Basis von Doppelgruppenfunktionen) gegeben ist, ergibt sich wegen

$$\langle \Phi_n | \Phi_m \rangle = \delta_{nm}$$

folgende Identität

$$\langle \Psi_I^{(2)} | \hat{H}^{fss} | \Psi_I^{(2)} \rangle = \langle \Psi_I^{(2)} | \hat{H} | \Psi_I^{(2)} \rangle + \langle \Psi_I^{(2)} | \sum_J |\Psi_J^{(1)}\rangle \Delta E_J \langle \Psi_J^{(1)} | \Psi_I^{(2)} \rangle \quad (2.63)$$

$$= \sum_{m,n} C_{I,m}^{(2)} C_{I,n}^{(2)} H_{nm} + \sum_J \Delta E_J \langle \Psi_I^{(2)} | \Psi_J^{(1)} \rangle \langle \Psi_J^{(1)} | \Psi_I^{(2)} \rangle \quad (2.64)$$

$$= \sum_{m,n} C_{I,m}^{(2)} C_{I,n}^{(2)} \left( H_{nm} + \sum_J \Delta E_J C_{J,m}^{(1)} C_{J,n}^{(1)} \right), \quad (2.65)$$

woraus sich für das Matrixelement  $H_{nm}^{fss}$  der Hamiltonmatrix in Determinanten- (bzw. Doppelgruppenfunktionen-)basis

$$H_{nm}^{fss} = H_{nm} + \sum_J \Delta E_J C_{J,m}^{(1)} C_{J,n}^{(1)} \quad (2.66)$$

ergibt.

In einigen Fällen wurde die *spin-free-state shift* -Methode auch dazu verwendet, um Dirac-Hartree-Fock- (DHF) Ergebnisse zu simulieren. Ein Spin-Bahn-CI im Entartungsraum des spin-freien SCF-Grundzustands mit Orbitalen aus einer einkomponentigen SCF-Rechnung entspricht nicht einer Dirac-Hartree-Fock-Rechnung, da keine Orbitalrelaxation erzielt wird. In einer DHF-Rechnung haben  $nlj$  Orbitale mit  $j = l - 1/2$  und  $j = l + 1/2$  unterschiedliche Radialanteile, während in einem einkomponentigen SCF mit  $j$ -gemitteltem Pseudopotential die beiden  $nlj$  Orbitale mit  $j = l - 1/2$  und  $j = l + 1/2$  denselben radialen Anteil haben. Orbitalrelaxation gewinnt man erst durch Einführen von Einfachanregungen: durch unterschiedliche CI-Vektoren für die  $jj$ -gekoppelten Zustände wird die Relaxation der Orbitale implizit eingeführt. Werden nun aber Einfachanregungen in einem Spin-Bahn-MRCI berücksichtigt, so wird im allgemeinen außer Orbitalrelaxation auch Elektronenkorrelation beschrieben. Dies bedeutet, daß auf diese Weise Ergebnisse auf DHF-Niveau nur bei *closed-shell*-Atomen oder Molekülen simuliert werden können, wo das Brillouin-Theorem gilt. Bei *open-shell*-Atomen wie z.B. Blei, oder *open-shell*-Molekülen wie z.B. PbH gilt das Brillouin-Theorem nicht mehr und es müssen *spin-free-state shifts* eingeführt werden, welche die durch Einfachanregungen erzielten Korrelationseffekte wieder abziehen. Die *spin-free-state shifts* berechnen sich in diesem Fall zu

$$\Delta E_J = E_{SCF}^{(1)} - E_{CIS}^{(1)}. \quad (2.67)$$

Hierin ist  $E_{CIS}^{(1)}$  die Energie der einkomponentigen CIS-Rechnung,  $E_{SCF}^{(1)}$  ist die Energie der einkomponentigen SCF- (bzw. MCSCF-) Rechnung.

In dem von uns verwendeten Programmpaket COLUMBUS [91] war die Methode der *spin-free-state shifts* nicht implementiert. Deshalb wurde sie im Rahmen dieser Arbeit nach Gleichung (2.66) in den CI-Teil des Programms eingebaut.





# 3 Numerische Methoden der Pseudopotentialjustierung

In diesem Kapitel wird beschrieben, wie die energiekonsistenten Pseudopotentiale unter Verwendung des numerischen Multikonfigurations-Dirac-Hartree-Fock (MCDHF) Programms GRASP [72] justiert wurden. Die Referenzdaten wurden vierkomponentigen Allelektronenrechnungen mit GRASP entnommen, die Pseudopotentialrechnungen wurden in einem zweikomponentigen Formalismus (durch Eliminieren der kleinen Komponenten) durchgeführt. Da kein zweikomponentiges, numerisches Atomprogramm zur Verfügung stand, wurde solch ein Formalismus in das Programm GRASP eingebaut. Anschließend wird der Algorithmus, mit dem die Fehlerquadratsumme

$$S = \sum_k^N w_k (E_k^{AE} - E_k^{PP})^2,$$

minimiert wird, beschrieben. Zur Erinnerung sei nochmals erwähnt (vgl. Kapitel 2.2) daß hierin  $E_k^{AE}$  die Valenzenergie (Gesamtenergie abzüglich Rumpfergie) aus einer vierkomponentigen Allelektronenrechnung und  $E_k^{PP}$  die Valenzenergie (Gesamtenergie) aus einer zweikomponentigen Pseudopotentialrechnung für den Zustand  $k$  ist.

## 3.1 Implementierung der Pseudopotentialmethode in GRASP

Die vierkomponentigen MCDHF-Allelektronen-Referenzdaten, einschließlich störungstheoretisch berücksichtigter Breitwechselwirkung und QED-Effekte, werden, wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, mit dem numerischen Atomprogramm GRASP [72] bestimmt (zur Theorie sei auf den Artikel von Grant und Quiney [100] verwiesen). Da alle relativistischen Effekte von dem Pseudopotential übernommen werden, wird für den zweikomponentigen Pseudopotential-Hamiltonoperator (vgl. Kapitel 2.2) die formal nichtrelativistische Form (2.32) erreicht. Diese erhält man, indem man den Grenzübergang  $c \rightarrow \infty$  bildet und

anschließend die kleine Komponente eliminiert. Eine zweikomponentige Form wird durch die  $lj$ -Abhängigkeit des Pseudopotentials induziert. Die älteren energiekonsistenten 2-komponentigen Pseudopotentiale mit MCDHF-Referenzdaten von Dolg (vgl. Ref. [128]) wurden mit dem in GRASP implementierten 4-komponentigen Algorithmus mit einem Wert für die Lichtgeschwindigkeit  $c \gg 1$  durchgeführt. Dies führte aber in vielen Fällen zu erheblichen Konvergenzschwierigkeiten in den Pseudopotentialrechnungen, da der verwendete Algorithmus zur Lösung der MCDHF-Gleichungen (2.9) (vgl. Kapitel 2.1.1) für große Werte der Lichtgeschwindigkeit numerisch instabil wird. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Formalismus implementiert, bei dem man durch den Übergang  $c \rightarrow \infty$  und anschließender Eliminierung der kleinen Komponente einen formal nichtrelativistischen Hamiltonoperator wie in Gleichung (2.32) erhält. Anschließend werden die erhaltenen Pseudopotential-MCHF Gleichungen, die abgesehen von der Verwendung des  $jj$ -Kopplungsschemas den nichtrelativistischen MCHF-Gleichungen entsprechen, gelöst. Dies wird in Kapitel 3.1.2 kurz beschrieben. Zuerst erläutern wir die Auswahl der Referenzdaten.

### 3.1.1 Allelektronen-Referenzrechnungen

Der Referenzsatz von vierkomponentigen Allelektronenrechnungen besteht aus einer Anzahl von ausgewählten nichtrelativistischen Orbitalkonfigurationen (d.h. für jede Konfiguration wird die Besetzung aller  $nl$ -Schalen spezifiziert ohne Bezugnahme auf die  $j$ -Quantenzahl der Orbitale). Innerhalb jeder Orbitalkonfiguration werden alle relativistischen Zustände betrachtet (d.h. alle Zustände im Raum der mit den obigen Spezifikationen verträglichen  $jj$ -gekoppelten Konfigurationen aus Orbitalen  $\{\phi_{nlj}\}$ ). Man könnte alternativ zu diesem Verfahren sich direkt einen Satz von relativistischen Zuständen auswählen. Dies hätte den Vorteil, daß hoch angeregte Zustände, wie sie innerhalb einer nichtrelativistischen Orbitalkonfiguration (auch wenn die mittlere Energie tief ist) auftreten können, nicht berücksichtigt werden müßten. Allerdings wäre dieses Verfahren wesentlich aufwendiger, da für jeden einzelnen Zustand eine MCDHF-Rechnung angefertigt werden müßte. Bei dem obigen Verfahren werden für alle relativistischen Zustände innerhalb einer Orbitalkonfiguration gemeinsame Orbitale optimiert. Optimiert wird darin der folgende gemittelte Energieausdruck (*average energy*), wobei jede Konfiguration  $k$  (CSF) mit ihrer Entartung  $2J_k + 1$  gewichtet wird:

$$E_{av} = \frac{1}{\sum_{k=1}^{n_c} (2J_k + 1)} \sum_k (2J_k + 1) H_{kk}. \quad (3.2)$$

$H_{kk}$  sind die Hamiltonmatrixelemente aus (2.18),  $n_c$  ist die Anzahl der CSFs. Anschließend wird die Hamiltonmatrix diagonalisiert, woraus sich die Energien der

einzelnen Zustände ergeben.

### 3.1.2 Zweikomponentige Pseudopotential-MCHF Rechnungen

Da alle relativistischen Effekte in das Pseudopotential justiert werden, wird ausgehend von den 4-komponentigen MCDHF-Gleichungen (2.9) für das Orbital  $a$  der Grenzübergang  $c \rightarrow \infty$  vollzogen. Es sei bemerkt, daß

$$\lim_{c \rightarrow \infty} \frac{X_a^P}{r} = 0$$

ist, wie man aus (2.11) sieht, und daß  $\frac{X_a^Q}{r}$  nur von der großen Komponente  $P_a$  und von den großen Komponenten der anderen Orbitale abhängt (vgl. (2.12)). Es sei

$$\tilde{Q}_a(r) = \lim_{c \rightarrow \infty} cQ_a(r). \quad (3.4)$$

Aus der ersten Gleichung in (2.9) folgt

$$2\tilde{Q}_a(r) = \frac{dP_a(r)}{dr} + \kappa_a \frac{P_a}{r}, \quad (3.5)$$

was zeigt, daß der Grenzwert in (3.4) existiert und  $\tilde{Q}_a$  wohldefiniert ist. Setzt man (3.5) in die zweite Gleichung von (2.9) ein, so erhält man mit der Identität  $\kappa(\kappa + 1) = l(l + 1)$  nach Ersetzen des Kernpotentials  $V_{nuc}$  durch  $V_{nuc} + V^{PP}$

$$\frac{d^2 P_a}{dr^2} + \left[ \frac{2Y_a(r)}{r} + 2\epsilon_a - \frac{l_a(l_a + 1)}{r^2} + V^{PP} \right] P_a = -2c \frac{X_a^Q}{r}. \quad (3.6)$$

Gleichung (3.6) wird nun wie in dem einkomponentigen numerischen Atomprogramm MCHF [126] iterativ gelöst. Mit dem auf Numerov zurückgehenden Algorithmus (vgl. [126]) wird eine Differentialgleichung zweiter Ordnung der Form:

$$y'' = F(x)y + G(x) \quad (3.7)$$

gelöst. Die zweite Ableitung  $y''$  wird hierbei durch finite Differenzen approximiert (zur Theorie siehe [126]). Die Hartree-Fock-Gleichungen werden dann wiederum iterativ bearbeitet.

Entsprechend zu den Referenz-Allelektronenrechnungen wird für alle nichtrelativistischen Orbitalkonfigurationen eine *average-level*-Rechnung durchgeführt.

## 3.2 Minimierung der Fehlerquadratsumme

Zur Minimierung der Fehlerquadratsumme in (2.40) wurde von M. Dolg das Programm NEWTON entwickelt. Der dort implementierte Algorithmus konvergier-

te allerdings nur sehr langsam zum Minimum. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit in das Programm NEWTON zusätzlich ein auf Levenberg und Marquardt [53],[54],[127] zurückgehender Algorithmus implementiert, was die Konvergenz des Verfahrens wesentlich verbesserte.

Zur Minimierung der Fehlerquadratsumme werden für jeden zu justierenden Zustand erste und zweite Ableitungen der Valenzenergie nach den Pseudopotential-Parametern benötigt. Diese werden in GRASP unter Ausnutzung des Hellmann-Feynman-Theorems berechnet. Der ursprünglich von Dolg implementierte Algorithmus arbeitet ebenfalls mit ersten und zweiten Ableitungen. Das Hellmann-Feynman-Theorem

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \langle \Psi | \hat{H}^{PP} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}^{PP}}{\partial \mathbf{x}} | \Psi \rangle \quad (3.8)$$

impliziert

$$\left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{x}} \left| \hat{H}^{PP} \right| \Psi \right\rangle = 0, \quad (3.9)$$

wobei  $\mathbf{x}$  eine beliebige Größe ist, von der der Hamiltonoperator abhängt.

Unter Berücksichtigung von (3.9) und der Näherung

$$\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x} \partial \mathbf{y}} \langle \Psi | \hat{H}^{PP} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \frac{\partial^2 \hat{H}^{PP}}{\partial \mathbf{x} \partial \mathbf{y}} | \Psi \rangle \quad (3.10)$$

erhält man die ersten und zweiten Ableitungen der Valenzenergien des Zustandes  $I$ . Gleichung (3.10) ist nicht exakt, da das Hellman-Feynman-Theorem nicht für zweite Ableitungen gilt. Es hat sich aber anhand von Beispielen gezeigt (durch Vergleich mit numerischen zweiten Ableitungen, die aus einfachen Differenzenformeln entnommen wurden), daß die Näherung hinreichend genau ist; das Endergebnis der Optimierung ist von ihr ohnehin unabhängig.

Aus den radialen MCDHF-Gleichungen erhält man nun die folgenden Größen (zur Definition von  $I_{aa}$  siehe Kapitel 2.1.1). Erste Ableitung nach einem Koeffizienten  $A_{ljk}$ :

$$\frac{\partial E_I^{PP}}{\partial A_{ljk}} = \sum_a q_a \frac{\partial I_{aa}^{PP}}{\partial A_{ljk}} = \sum_a q_a \langle P_a | \exp(-\alpha_{ljk} r^2) | P_a \rangle. \quad (3.11)$$

Erste Ableitung nach einem Exponenten  $\alpha_{ljk}$ :

$$\frac{\partial E_I^{PP}}{\partial \alpha_{ljk}} = \sum_a q_a \frac{\partial I_{aa}^{PP}}{\partial \alpha_{ljk}} = \sum_a q_a \langle P_a | -A_{ljk} r^2 \exp(-\alpha_{ljk} r^2) | P_a \rangle. \quad (3.12)$$

Zweite Ableitung nach einem Exponent  $\alpha_{ljk}$ :

$$\frac{\partial^2 E_I^{PP}}{\partial \alpha_{ljk}^2} = \sum_a q_a \frac{\partial^2 I_{aa}^{PP}}{\partial \alpha_{ljk}^2} = \sum_a q_a \langle P_a | A_{ljk} r^4 \exp(-\alpha_{ljk} r^2) | P_a \rangle. \quad (3.13)$$

Gemischte Ableitung nach Koeffizient  $A_{ljk}$  und Exponent  $\alpha_{ljk}$ :

$$\frac{\partial^2 E_I^{PP}}{\partial \alpha_{ljk} \partial A_{ljk}} = \sum_a q_a \frac{\partial^2 I_{aa}^{PP}}{\partial \alpha_{ljk} \partial A_{ljk}} = \sum_a q_a \langle P_a | -r^2 \exp(-\alpha_{ljk} r^2) | P_a \rangle. \quad (3.14)$$

Der Index  $a$  läuft hierbei wieder über die besetzten Orbitale. Zweite Ableitungen nach Koeffizienten, gemischte Ableitungen nach zwei verschiedenen Exponenten sowie gemischte Ableitungen nach einem Koeffizient und einem Exponent mit verschiedenem  $ljk$  verschwinden. Es sei noch bemerkt, daß auch die ersten Ableitungen nicht exakt gültig sind, da innerhalb einer Orbitalkonfiguration die Orbitale für einen gemittelten Hamiltonoperator bestimmt wurden. Das heißt, daß für die Wellenfunktion eines einzelnen Zustandes das Hellman-Feynman-Theorem nicht exakt gilt. Wie schon am Beispiel der zweiten Ableitungen erläutert wurde, wurden auch hier die Abweichungen von numerischen ersten Ableitungen getestet und es wurde gezeigt, daß sie im numerischen Fehlerbereich liegen.

In Abhängigkeit von den Pseudopotentialparametern läßt sich die Fehlerquadratsumme folgendermaßen schreiben:

$$S(\vec{A}, \vec{\alpha}) = \sum_I w_I \left( E_I^{AE} - E_I^{PP}(\vec{A}, \vec{\alpha}) \right)^2, \quad (3.15)$$

wobei die Komponenten des Vektors  $\vec{A}$  die Koeffizienten und die Komponenten des Vektors  $\vec{\alpha}$  die Exponenten sind.

Für den Gradient ergibt sich:

$$\frac{\partial S(\vec{A}, \vec{\alpha})}{\partial A_{ljk}} = -2 \sum_I w_I \left( E_I^{AE} - E_I^{PP}(\vec{A}, \vec{\alpha}) \right) \frac{\partial E_I^{PP}}{\partial A_{ljk}} \quad (3.16)$$

bzw.

$$\frac{\partial S(\vec{A}, \vec{\alpha})}{\partial \alpha_{ljk}} = -2 \sum_I w_I \left( E_I^{AE} - E_I^{PP}(\vec{A}, \vec{\alpha}) \right) \frac{\partial E_I^{PP}}{\partial \alpha_{ljk}} \quad (3.17)$$

Für die Hessematrix ergibt sich:

$$\frac{\partial^2 S(\vec{A}, \vec{\alpha})}{\partial A_{ljk}^2} = 2 \sum_I w_I \left\{ \frac{\partial E_I^{PP}}{\partial A_{ljk}} \right\}^2, \quad (3.18)$$

$$\frac{\partial^2 S(\vec{A}, \vec{\alpha})}{\partial \alpha_{ljk}^2} = 2 \sum_I w_I \left[ \left\{ \frac{\partial E_I^{PP}}{\partial \alpha_{ljk}} \right\}^2 - \left( E_I^{AE} - E_I^{PP}(\vec{A}, \vec{\alpha}) \right) \frac{\partial^2 E_I^{PP}}{\alpha_{ljk}^2} \right], \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial^2 S(\vec{A}, \vec{\alpha})}{\partial A_{ljk} \partial \alpha_{ljk}} = 2 \sum_I w_I \left[ \frac{\partial E_I^{PP}}{\partial A_{ljk}} \frac{\partial E_I^{PP}}{\partial \alpha_{ljk}} - \left( E_I^{AE} - E_I^{PP}(\vec{A}, \vec{\alpha}) \right) \frac{\partial^2 E_I^{PP}}{\partial A_{ljk} \partial \alpha_{ljk}} \right] \quad (3.20)$$

$$\frac{\partial^2 S(\vec{A}, \vec{\alpha})}{\partial A_{ljk} \partial \alpha_{l'j'k'}} = 2 \sum_I w_I \frac{\partial E_I^{PP}}{\partial A_{ljk}} \frac{\partial E_I^{PP}}{\partial \alpha_{l'j'k'}}, \quad (3.21)$$

$$\frac{\partial^2 S(\vec{A}, \vec{\alpha})}{\partial A_{ljk} \partial A_{l'j'k'}} = 2 \sum_I w_I \frac{\partial E_I^{PP}}{\partial A_{ljk}} \frac{\partial E_I^{PP}}{\partial A_{l'j'k'}}, \quad (3.22)$$

$$\frac{\partial^2 S(\vec{A}, \vec{\alpha})}{\partial \alpha_{ljk} \partial \alpha_{l'j'k'}} = 2 \sum_I w_I \frac{\partial E_I^{PP}}{\partial \alpha_{ljk}} \frac{\partial E_I^{PP}}{\partial \alpha_{l'j'k'}}, \quad (3.23)$$

$$(3.24)$$

für  $l'j'k' \neq ljk$ .

Beschreibung des Algorithmus zur Minimierung der Fehlerquadratsumme:

$\mathbf{g}^{(k)}$  und  $\mathbf{H}^{(k)}$  bezeichnen Gradient und Hessematrix (siehe (3.16)-(3.24)) der Fehlerquadratsumme  $S^{(k)}$  des  $k$ -ten Iterationsschrittes. Der hier verwendete Algorithmus ist ein quasi-Newton ähnlicher Algorithmus.

Newton Optimierungen gehen von einer quadratischen Näherung (Taylorentwicklung bis zur zweiten Ordnung)

$$\mathbf{q}^{(k)}(\boldsymbol{\delta}) = S^{(k)} + \mathbf{g}^{(k)T} \boldsymbol{\delta} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\delta}^T \mathbf{H}^{(k)} \boldsymbol{\delta}, \quad (3.25)$$

mit  $\boldsymbol{\delta} = \mathbf{x} - \mathbf{x}^{(k)}$  aus. Der Gradient von  $\mathbf{q}^{(k)}$  ist durch

$$\mathbf{g}(\boldsymbol{\delta}) = \mathbf{g}^{(k)} + \mathbf{H}^{(k)} \boldsymbol{\delta} \quad (3.26)$$

gegeben. Eine notwendige und hinreichende Bedingung für ein lokales Minimum der quadratischen Näherung ist

$$\mathbf{g}(\mathbf{x}_{\min}) = 0 \quad \text{und} \quad \mathbf{H}(\mathbf{x}_{\min}) \quad \text{ist positiv definit} \quad (3.27)$$

Die Bedingung (3.27) führt mit (3.26) zu dem Newtonschritt

$$\boldsymbol{\delta}^{(k)} = -\mathbf{H}^{(k-1)} \mathbf{g}^{(k)}. \quad (3.28)$$

Nun ist aber die Hessematrix  $\mathbf{H}$  der Fehlerquadratsumme selbst in der Nähe des Minimums in vielen Fällen nicht positiv definit. Oftmals ist die Hessematrix im Minimum nur positiv semi-definit und dieses ist damit nicht eindeutig bestimmt (es gibt ein „Minimumtal“). Damit kann das Newtonverfahren in der eben vorgestellten Form nicht angewandt werden.

Der Algorithmus von Levenberg und Marquardt bietet hier Abhilfe. Statt (3.28) wird der quasi-Newtonschritt

$$\boldsymbol{\delta}^{(k)} = -(\mathbf{H}^{(k)} + \nu^{(k)}\mathbf{I})^{-1}\mathbf{g}^{(k)} \quad (3.29)$$

eingeführt (Quasi-Newtonverfahren, da die Hessematrix  $\mathbf{H}^{(k)}$  durch die Matrix  $\mathbf{H}^{(k)} + \nu^{(k)}\mathbf{I}$  ersetzt wird). Hierin ist  $\mathbf{I}$  die Einheitsmatrix und  $\nu^{(k)}$  ist ein positiver *Levelshift*, der mindestens so groß ist, daß  $\mathbf{H}^{(k)} + \nu^{(k)}\mathbf{I}$  positiv definit ist. Da  $\mathbf{q}^{(k)}$  nur für genügend kleine  $\|\boldsymbol{\delta}\|$  eine gute Näherung für  $S(\mathbf{x}^{(k)} + \boldsymbol{\delta})$  ist, ist eine Steuerung der Schrittweite  $\boldsymbol{\delta}$  nötig.  $\nu^{(k)}$  dient auch hierzu, denn je größer  $\nu^{(k)}$ , desto kleiner ist  $\|\boldsymbol{\delta}_k\|$ . Um die Güte der quadratischen Näherung zu bestimmen, wird die Größe

$$r^{(k)} = \frac{S^{(k)} - S(\mathbf{x}^{(k)} + \boldsymbol{\delta}^{(k)})}{q^{(k)}(\mathbf{0}) - q^{(k)}(\boldsymbol{\delta}^{(k)})} = \frac{S^{(k)} - S(\mathbf{x}^{(k)} + \boldsymbol{\delta}^{(k)})}{S^{(k)} - q^{(k)}(\boldsymbol{\delta}^{(k)})} \quad (3.30)$$

bestimmt. Ist  $r^{(k)}$  nahe bei eins, so ist die quadratische Näherung gut. Ist  $r^{(k)}$  positiv, aber klein, dann ist die Fehlerquadratsumme  $S$  zwar abgefallen, jedoch war die Abnahme geringer als erwartet. Ist  $r^{(k)}$  negativ, dann ist  $S$  angewachsen.

Der hier verwendete Algorithmus arbeitet auf folgende Weise:

- (1)  $\mathbf{x}^{(k)}$  und  $\nu^{(k)}$  sind gegeben.
- (2) Bestimme  $\mathbf{H}^{(k)} + \nu^{(k)}\mathbf{I}$ ; falls nicht positiv definit, setze  $\nu^{(k)} = 4\nu^{(k)}$  und wiederhole.
- (3) Löse (3.29).
- (4) Berechne  $S(\mathbf{x}^{(k)} + \boldsymbol{\delta}^{(k)})$  und  $r^{(k)}$ .
- (5) Für  $r^{(k)} < 0.25$  setze  $\nu^{(k+1)} = 4\nu^{(k)}$ ,  
für  $0.75 < r^{(k)} \leq 0.85$  setze  $\nu^{(k+1)} = \nu^{(k)}/2$ ,  
für  $r^{(k)} > 0.85$  setze  $\nu^{(k+1)} = \nu^{(k)}/4$ ,  
sonst setze  $\nu^{(k+1)} = \nu^{(k)}$ .
- (6) Für  $r^{(k)} \leq 0$  setze  $\mathbf{x}^{(k+1)} = \mathbf{x}^{(k)}$  sonst  $\mathbf{x}^{(k+1)} = \mathbf{x}^{(k)} + \boldsymbol{\delta}^{(k)}$ .

Zum Schluß wird mit Hilfe eines *line-search* noch eine Feinoptimierung durchgeführt.





# 4 Justierte Potentiale

## 4.1 Allgemeines

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zweikomponentige MCDHF-justierte *small-core*-Pseudopotentiale  $((n-1)s(n-1)p(n-1)d\ n\ n\ p)$  Schalen im Valenzraum) für die Elemente Ga - Tl, Ge - E114, As - Bi, sowie *large-core*-Pseudopotentiale  $(n\ s\ n\ p)$  Schalen im Valenzraum) für die Elemente Ge und Sn, As - Bi, Se - Po, Br - At justiert. Zu den *sc*-Pseudopotentialen wurde jeweils auf einkomponentigem SCF-Niveau eine Basis mit je 12 primitiven Gaußfunktionen für  $s$  und  $p$  und 8 primitiven Gaußfunktionen für  $d$  optimiert, diese wurden zu einer  $(12s12p8d)/[6s6p3d]$  Basis kontrahiert. Für Testrechnungen (im Falle von Tl, Pb, Bi und Sn) wurden diese Basissätze durch eine diffuse  $d$  Funktion, drei  $f$  und zwei  $g$  Funktionen (auf CCSD(T)-Niveau optimiert) ergänzt. Für die *lc*-Pseudopotentiale wurden (ebenfalls auf einkomponentigem SCF-Niveau optimierte) Basissätze mit jeweils 6 primitiven Gaußfunktionen für  $s$  und  $p$ , die zu  $(6s6p)/[4s4p]$  Basissätzen kontrahiert wurden, bereit gestellt. Für Testrechnungen wurden diese Basissätze durch auf CCSD(T)-Niveau optimierte  $d$ ,  $f$  und  $g$  Funktionen ergänzt. Die Anzahl der  $s$ ,  $f$  und  $g$  Funktionen hängt hierbei vom Element ab. Alle Basissätze wurden für den Grundzustand des jeweiligen neutralen Atoms optimiert.

In diesem Kapitel stellen wir nun diese Pseudopotentiale, sowie die dazu justierten Basissätze vor und diskutieren deren Genauigkeit.

Die Potentiale werden hier stets in der zweikomponentigen Form angegeben. Wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, können diese Potentiale dann in einen skalarrelativistischen und einen Spin-Bahn-Teil separiert werden.

## 4.2 *small-core*-Pseudopotentiale

Für die im Rahmen dieser Arbeit justierten *small-core*-Pseudopotentiale wurden  $s$ ,  $p$  und  $d$  Potentiale in einem MEFIT (vgl. Kapitel 2.2.1) an Zuständen von Element<sup>0</sup>, Element<sup>+</sup>, Element<sup>2+</sup> und Element<sup>-</sup> justiert. Die Einbeziehung von höhergeladenen Zuständen macht wenig Sinn, da diese in atomaren und molekular-

laren Systemen keine bedeutende Rolle spielen. Außerdem können fast neutrale und hochgeladene Zustände wegen des starren Pseudopotentialrumpfes nicht gleichzeitig durch dasselbe Pseudopotential gut beschrieben werden. Dies ist anhand des *small-core*-Pseudopotentials von Blei in Abb. 4.1 deutlich zu sehen, in welcher die Radialteile der 6s-Pseudo- und Allelektronenorbitale der Pb  $6s^26p^2$  und  $Pb^{21+} 6s^1$  Konfigurationen abgebildet sind. Im Bereich des ersten Extremums außerhalb des Rumpfbereiches (bei ca. 0.6 - 0.7 a.u.) weicht das Pseudoorbital des hochgeladenen Zustandes deutlich vom Allelektronenorbital ab. Beim neutralen Blei ist die Übereinstimmung signifikant besser.

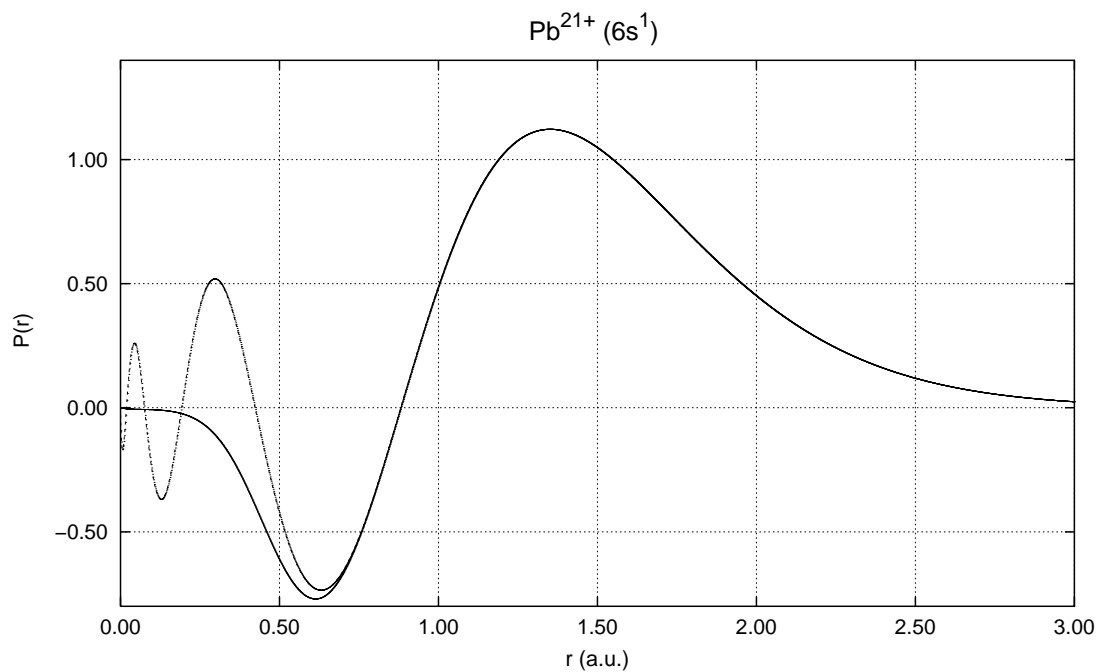
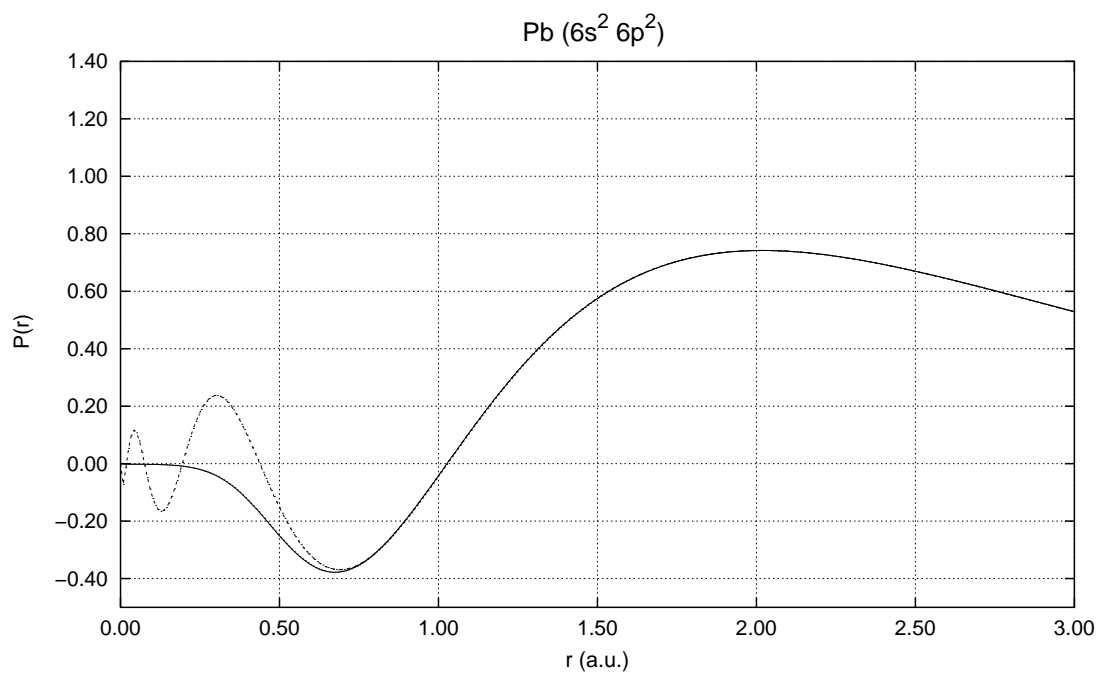
Um in korrelierten atomaren und molekularen Rechnungen Rumpf-Valenz-Korrelation besser beschreiben zu können und um mit *small-core*-Pseudopotentialen auch Rumpfanregungen diskutieren zu können, wurden bei der Justierung stets Zustände mit Anregungen aus  $(n - 1)d$  in den Referenzraum mit aufgenommen.

Für die  $s$ ,  $p_{1/2}$  und  $p_{3/2}$  Projektoren im Pseudopotential wurden stets jeweils zwei Gaußfunktionen verwendet (vgl. Kapitel 2.2.3). Für die  $d_{3/2}$  und  $d_{5/2}$  Projektoren wurden jeweils zwei Gaußfunktionen für die Elemente der 5. bis 7. Periode und jeweils 3 Gaußfunktionen für die Elemente der 4. Periode verwendet. Bei den Elementen der 4. Periode ließ sich mit jeweils 2 Gaußfunktionen pro  $d$ -Projektor keine befriedigende Genauigkeit erzielen. Dies liegt wahrscheinlich an dem im Vergleich zu den Elementen der höheren Perioden größeren Energieunterschied und der Notwendigkeit für  $3d$  Allelektronenorbitale (anstelle der im Rumpfbereich schnell gegen Null gehenden Pseudoorbitale) durch das Pseudopotential beschreiben zu müssen.

Die maximalen Fehler bei der Justierung der *small-core*-Pseudopotentiale liegen ungefähr bei 0.02-0.07 eV für einzelne Zustände und 0.01-0.02 eV für die Konfigurationsmittel (bei manchen Elementen ist der Fehler auch geringfügig größer). Die größten Fehler treten stets bei hochangeregten Zuständen mit Anregungen aus  $(n - 1)d$  oder  $ns$  auf.

$f$ - und  $g$ -Potentiale wurden in einem SEFIT justiert (zur Bedeutung von MEFIT und SEFIT vgl. Kapitel 2.2.1). Da Allelektronenrechnungen mit  $f$  und  $g$  Elektronen für neutrale und niedrig geladene Zustände mit GRASP nicht erzeugt werden können (SCF divergiert), konnten  $f$ - und  $g$ -Potentiale nicht zusammen mit den  $s$ -,  $p$ - und  $d$ -Potentialen im MEFIT justiert werden.

Abbildung 4.1: 6s Orbital aus Pseudopotential- (durchgezogene Kurve) und All-elektronen- (gestrichelte Kurve) Rechnungen für die  $\text{Pb } 6s^2 6p^2$  und  $\text{Pb}^{21+} 6s^1$  Konfigurationen



### 4.2.1 Thallium

Das erste *small-core*-Pseudopotential, das im Rahmen dieser Arbeit justiert wurde, war das für Thallium. Als Referenzzustände dienten alle Zustände (in *jj*-Kopplung), die aus den folgenden Orbitalkonfigurationen erzeugt werden können:

$$\begin{aligned}
 \text{Tl}^0 & 6s^2 6p^1, 6s^1 6p^2, 6p^3, 6s^2 7s^1, 6s^2 8s^1, 5d^9 6s^2 6p^2 \\
 \text{Tl}^+ & 6s^2, 6s^1 6p^1, 6p^2, 5d^9 6s^2 6p^1 \\
 \text{Tl}^{2+} & 6s^1, 6p^1, 6d^1, 7d^1 \\
 \text{Tl}^{3+} & 5d^{10} \\
 \text{Tl}^{20+} & 5f^1 - 8f^1, 5g^1 - 8g^1
 \end{aligned}$$

Die Genauigkeit des Fits ist  $\leq 0.09$  eV für die einzelnen relativistischen Zustände und  $\leq 0.06$  eV für die Konfigurationsmittel. Die Abweichung der Pseudopotentialrechnungen von den Allelektronenrechnungen ist hier größer als bei den meisten anderen Elementen, da hier der neue, auf Levenberg und Marquardt zurückgehende Algorithmus zur Minimierung der Fehlerquadratsumme (Gleichung (2.40)) noch nicht in das Programm NEWTON implementiert war (vgl. Kapitel 3.2). Deshalb war die Konvergenz der Optimierungsprozedur sehr langsam und das Minimum der Fehlerquadratsumme wurde nicht erreicht. Außerdem war die Auswahl der Referenzzustände hier nicht optimal (vgl. Indium, Kapitel 4.2.2).

In Tabelle 4.1 sind die Pseudopotential-Parameter aufgelistet. Tabelle 4.4 zeigt einen Vergleich von Orbitalenergien und Erwartungswerten von  $r$  und  $r^2$  für die  $6s^2 6p^1$  Grundzustandskonfiguration und für die  $\text{Tl}^+ 5d^9 6s^2 6p^1$  Konfiguration. Es ist deutlich zu sehen, daß die Orbitalenergien für  $5s$  und  $5p$  im Vergleich mit den Allelektronenreferenzdaten mit recht großen Fehlern behaftet sind (zum Beispiel ist die Energie des  $5p_{3/2}$  Orbitals der  $6s^2 6p^1$  Grundzustandskonfiguration um ca. 0.03 a.u. (ca. 1%) zu tief). Die Orbitalenergien der  $5d$  Orbitale sind dagegen in recht guter Übereinstimmung (Abweichungen von ca. 0.1%) mit den Referenzzuständen; dies ist darauf zurückzuführen, daß Zustände mit Anregungen aus  $5d$ , im Gegensatz zu Zuständen mit Anregungen aus  $5s5p$ , im Satz der Referenzzustände enthalten waren. Die Erwartungswerte über  $r$  und  $r^2$  sind allerdings für  $5s$ ,  $5p$  und  $5d$  mit ungefähr denselben Fehlern behaftet (ca. 1.5-2% für  $r$  bzw. 1.5-3% für  $r^2$ ). Für die  $6s$  und  $6p$  Orbitale sind die Fehler dann kleiner als 0.2% (Energie,  $r$ ) bzw. 0.5% ( $r^2$ ).

Die Tabellen 4.2 und 4.3 zeigen die zu unserem Potential optimierte  $(12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g]$  Basis. Im Gegensatz zu den anderen Pseudopotentialen, die im Rahmen dieser Arbeit justiert wurden, wurde hier auf SCF-Niveau

Tabelle 4.1: Parameter des *small-core* (21 Valenzelektronen) Pseudopotentials von Thallium

<i>l</i>	<i>j</i>	$B_1$	$\beta_1$	$B_2$	$\beta_2$
<i>s</i>	1/2	281.2846630	12.1678054	62.4342508	8.2949095
<i>p</i>	1/2	216.8977583	9.8910721	13.9002249	7.1514923
<i>p</i>	3/2	216.8370558	9.0033908	14.0126334	5.1728648
<i>d</i>	3/2	89.8575978	7.1302178	25.9548482	5.4175610
<i>d</i>	5/2	89.8493219	6.9269061	25.9730367	5.1386811
<i>f</i>	5/2	36.9261398	5.6263993	6.8019624	2.8749463
<i>f</i>	7/2	36.9320359	5.5489518	6.8195797	2.8214508
<i>g</i>	7/2	-16.8627023	6.6790575	-17.5454830	7.2092838
<i>g</i>	9/2	-17.1730351	6.7068346	-16.6671425	7.0709638

eine  $(12s12p8d)/[6s6p3d]$  ANO- (*atomic natural orbital*) Basis (vgl. [123]) optimiert, die dann, wie in Kapitel 4.1 beschrieben ist, durch weitere primitive Gaußfunktionen ergänzt wurde.

#### 4.2.2 Indium

Die Referenzzustände für das In-Pseudopotential wurden aus den folgenden Orbitalkonfigurationen erzeugt:

$$\begin{aligned} \text{In}^0 & 5s^2 5p^1, 5s^1 5p^2, 5p^3, 5s^2 6s^1, 5s^2 6p^1, 4d^9 5s^2 5p^2 \\ \text{In}^+ & 5s^2, 5s^1 5p^1, 5s^1 5d^1, 5p^2, 5p^1 5d^1, 4d^9 5s^2 5p^1 \\ \text{In}^{2+} & 5s^1, 5p^1, 6s^1, 6p^1 \\ \text{In}^{12+} & 4s^2 4p^6 4f^1 - 7f^1 \end{aligned}$$

Die Auswahl der Referenzzustände wurde nicht analog zu Tl vorgenommen, da sich gezeigt hat, daß dort die Auswahl nicht optimal war. Dort waren  $\text{TI}^{3+}$  und Zustände mit Anregungen von  $ns$  (bzw  $np$ ) nach  $(n+1)d$  und  $(n+2)s$  im Referenzraum. Solche hochangeregte Zustände erschweren aber einerseits die Justierung (da deren Rumpfe sich signifikant von den Rumpfen der energetisch tief liegenden Zustände unterscheiden) und sind andererseits nur von geringer Bedeutung für atomare und molekulare Rechnungen. Deshalb wurden für In und Ga solche Zustände nicht in den Referenzraum aufgenommen. Die Genauigkeit des Fits für dieses Potentials ist  $\leq 0.02$  eV für die einzelnen relativistischen Zustände und  $\leq 0.01$  eV für die Konfigurationsmittel. Tabelle 4.5 zeigt die Pseudopotential-Parameter. (Bei den Elementen der 4. und 5. Periode wurden keine  $g$ -Potentiale justiert, da diese im wesentlichen durch den  $-Q/r$ -Term bestimmt werden; deshalb können semilokale  $g$ -Terme für  $V^{PP}$  in Gleichung (2.41) (Kapitel 2.2) vernachlässigt werden.) Tabelle 4.7 zeigt einen Vergleich von Orbitalenergien sowie Erwartungswerten von  $r$  und  $r^2$  für die Grundzustandskonfiguration und für die  $\text{In}^+ 4d^9 5s^2 5p^1$  Konfiguration.

Auch hier ist zu sehen, wie bei allen anderen *small-core*-Pseudopotentialen, die im Rahmen dieser Arbeit justiert wurden, daß die Orbitalenergien für  $(n-1)s$  und  $(n-1)p$  mit recht großen Fehlern behaftet sind (vgl. Tl). Zum Beispiel sind die  $4p_{1/2}$  und  $4p_{3/2}$  Orbitalenergien im Schnitt um ca. 0.05 a.u. zu niedrig. Die Orbitalenergien der  $(n+1)d$  Orbitale sind auch hier wieder, ebenfalls wie bei allen anderen *small-core*-Pseudopotentialen, in recht guter Übereinstimmung mit den Referenzzuständen (die Fehler sind  $\leq 0.003$  a.u.); dies liegt wiederum daran, daß Zustände mit Anregungen aus  $4d$  im Satz der Referenzzustände enthalten waren. Zu unserem Pseudopotential für Indium haben wir auf einkomponentigem SCF-Niveau einen  $(12s12p8d)/[6s6p3d]$  Basissatz justiert (siehe Tabelle 4.6).

Tabelle 4.2:  $spd$ -Teil des  $(12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g]$  Basissatzes für das TI *small-core*-Pseudopotential

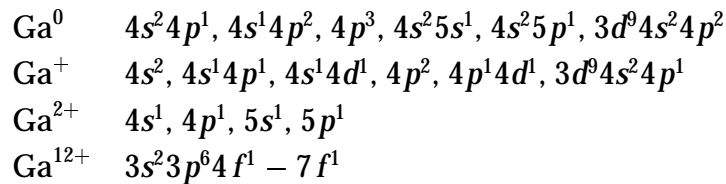
Exponent	Koeffizient					
<i>s</i> Basissatz						
582.14087	0.00019	-0.00008	-0.00015	0.00019	0.	0.
34.00281	0.03132	-0.00866	-0.01960	0.03781	0.	0.
22.16878	-0.22287	0.07233	0.14545	-0.24225	0.	0.
14.77919	0.49901	-0.17880	-0.34433	0.53167	0.	0.
6.04548	-0.94305	0.38963	0.76363	-1.17886	0.	0.
1.69005	0.75090	-0.49804	-1.41492	2.92194	0.	0.
1.12179	0.33975	-0.02040	0.31038	1.34766	0.	0.
0.74457	0.26393	-0.50818	-1.73201	-4.79631	0.	0.
0.49504	0.05877	0.23177	2.70566	-0.17604	0.	0.
0.18238	0.00485	0.61172	0.64877	3.24609	0.	0.
0.08502	0.	0.	0.	0.	1.	0.
0.03951	0.	0.	0.	0.	0.	1.
<i>p</i> Basissatz						
246.72084	0.00005	-0.00002	-0.00004	0.00004	0.	0.
32.00079	0.00483	-0.00039	-0.00206	-0.01245	0.	0.
21.08589	-0.03688	0.00626	0.01762	0.06337	0.	0.
14.05726	0.11607	-0.02652	-0.06154	-0.14919	0.	0.
6.55580	-0.34217	0.09296	0.20346	0.40222	0.	0.
2.06209	0.46398	-0.15945	-0.36009	-0.97866	0.	0.
1.13337	0.48912	-0.15681	-0.48276	-0.76352	0.	0.
0.60917	0.21360	-0.08530	0.11478	2.36609	0.	0.
0.30480	0.03234	0.18055	1.06064	-0.51234	0.	0.
0.13135	0.00150	0.45615	0.14556	-1.36153	0.	0.
0.05705	0.	0.	0.	0.	1.	0.
0.02468	0.	0.	0.	0.	0.	1.
<i>d</i> Basissatz						
45.02860	0.00036	-0.00064	0.00070	0.		
16.50785	-0.00241	0.00502	-0.00532	0.		
10.74719	0.02998	-0.03917	0.05289	0.		
6.97694	-0.08983	0.10849	-0.15868	0.		
2.04372	0.31896	-0.49722	0.95647	0.		
0.97411	0.45652	-0.33346	-0.24927	0.		
0.43601	0.32265	0.39897	-1.24486	0.		
0.17694	0.09989	0.67867	1.17007	0.		
0.05000	0.	0.	0.	1.		

Tabelle 4.3:  $f$ - $g$ -Teil des  $(12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g]$  Basissatzes für das Tl *small-core*-Pseudopotential

Exponent	Koeffizient
$f$ Basissatz	
1.8	1. 0. 0.
0.75	0. 1. 0.
0.27	0. 0. 1.
$g$ Basissatz	
1.45	1. 0.
0.5	0. 1.

#### 4.2.3 Gallium

Die Referenzzustände wurden entsprechend zu Indium aus den folgenden Orbitalkonfigurationen erzeugt:



Die Genauigkeit des Fits für dieses Potentials ist  $\leq 0.05$  eV für die einzelnen relativistischen Zustände und  $\leq 0.01$  eV für die Konfigurationsmittel. Wie eingangs erwähnt, wurden hier aus den dort genannten Gründen, im Gegensatz zu den Pseudopotentialen von Tl und In, jeweils 3 Gaußfunktionen für die  $d$  Projektoren benötigt, um eine hinreichende Genauigkeit bei der Justierung zu erzielen. Die Tabellen 4.8 und 4.9 zeigen Pseudopotential-Parameter und Basissatz. Tabelle 4.10 zeigt einen Vergleich von Orbitalenergien sowie Erwartungswerten von  $r$  und  $r^2$  für die Grundzustandskonfiguration und für die  $\text{Ga}^+ 3d^9 4s^2 4p^1$  Konfiguration.

#### 4.2.4 Blei

Die Referenzzustände für das Pb-*small-core*-Pseudopotential wurden aus den folgenden Orbitalkonfigurationen erzeugt:



Tabelle 4.4: Vergleich von Orbitalenergien ( $\epsilon$ ), Erwartungswerten von Orbitalradien ( $\langle r \rangle$ ) und Quadraten der Orbitalradien ( $\langle r^2 \rangle$ ). Verglichen werden Allelektronenrechnungen (AE) mit den Pseudopotentialrechnungen (PP) der Tl  $6s^2 6p^1$  und Tl<sup>+</sup>  $5d^9 6s^2 6p^1$  Konfigurationen

	$\epsilon$ (AE)	$\epsilon$ (PP)	$\langle r \rangle$ (AE)	$\langle r \rangle$ (PP)	$\langle r^2 \rangle$ (AE)	$\langle r^2 \rangle$ (PP)
<b><math>6s^2 6p^1</math>:</b>						
5s	-5.61906	-5.63963	0.88929	0.91280	0.88648	0.90558
5p <sub>1/2</sub>	-3.98514	-3.99131	0.95504	0.97807	1.02988	1.05014
5p <sub>3/2</sub>	-3.21733	-3.25071	1.04422	1.06609	1.23220	1.24932
5d <sub>3/2</sub>	-0.89449	-0.89407	1.33877	1.36119	2.09389	2.12414
5d <sub>5/2</sub>	-0.80617	-0.80704	1.39401	1.41594	2.27560	2.30533
6s	-0.44919	-0.44839	2.57919	2.58468	7.62939	7.64911
6p <sub>1/2</sub>	-0.21135	-0.21135	3.51663	3.51985	14.47302	14.48885
6p <sub>3/2</sub>	-0.17654	-0.17742	4.01229	4.00040	18.82293	18.69915
<b><math>5d^9 6s^2 6p^1</math>:</b>						
5s	-6.10269	-6.12188	0.88604	0.90983	0.87937	0.89879
5p <sub>1/2</sub>	-4.45285	-4.45763	0.94998	0.97333	1.01777	1.03837
5p <sub>3/2</sub>	-3.67793	-3.71050	1.03687	1.05926	1.21297	1.23089
5d <sub>3/2</sub>	-1.34690	-1.34574	1.30213	1.32585	1.96390	1.99553
5d <sub>5/2</sub>	-1.25612	-1.25615	1.34920	1.37283	2.11044	2.14255
6s	-0.79899	-0.79807	2.36590	2.37146	6.32691	6.34291
6p <sub>1/2</sub>	-0.52560	-0.52536	2.89380	2.89803	9.51562	9.53181
6p <sub>3/2</sub>	-0.46499	-0.46630	3.19230	3.18868	11.55150	11.51158

Tabelle 4.5: Parameter des *small-core*-(21 Valenzelektronen) Pseudopotentials von Indium

l	j	$B_1$	$\beta_1$	$B_2$	$\beta_2$
s	1/2	281.1223503	15.3928224	61.9014694	8.0558637
p	1/2	202.3864626	13.9286715	44.2384206	7.6141323
p	3/2	202.4238738	13.3472344	44.4588926	7.3183654
d	3/2	88.7331361	14.0347149	22.9432018	5.5505503
d	5/2	88.6312879	14.5116163	20.6540165	5.0594154
f	5/2	-32.0321817	12.5390563		
f	7/2	-31.8620154	12.5525615		

$$\begin{aligned}
 \text{Pb}^0 & 6s^2 6p^2, 6s^1 6p^3, 6s^2 6p^1 7s^1 \\
 \text{Pb}^+ & 6s^2 6p^1, 6s^1 6p^2, 6s^2 7s^1, 6s^2 7p^1, 5d^9 6s^2 6p^2 \\
 \text{Pb}^{2+} & 6s^2, 6s^1 6p^1, 6s^1 6d^1, 6p^2, 6p^1 6d^1, 5d^9 6s^2 6p^1 \\
 \text{Pb}^- & 6s^2 6p^3 \\
 \text{Pb}^{13+} & 5s^2 5p^6 5f^1 - 8f^1, 5s^2 5p^6 5g^1 - 8g^1
 \end{aligned}$$

Die Genauigkeit des Fits für das Pb *small-core*-Pseudopotential ist  $\leq 0.03$  eV für die einzelnen relativistischen Zustände und  $\leq 0.01$  eV für die Konfigurationsmittel. Tabelle 4.11 zeigt die Pseudopotential-Parameter. Tabelle 4.14 zeigt einen Vergleich von Orbitalenergien sowie Erwartungswerten von  $r$  und  $r^2$  für die Pb  $6s^2 6p^2$  Grundzustandskonfiguration und für die  $\text{Pb}^+ 5d^9 6s^2 6p^2$  Konfiguration. Auch hier sieht man, daß die Orbitalenergien für  $(n-1)s$  und  $(n-1)p$  mit recht großen Fehlern behaftet sind (z.B. ist die Energie des  $5p_{1/2}$  Orbitals der  $6s^2 6p^2$  Konfiguration von Pb um ca. 0.02 a.u. (ca. 0.4%) zu hoch, die des  $5p_{3/2}$  Orbitals um ca. 0.03 a.u. (ca. 0.9%) zu tief). Die Orbitalenergien der  $(n-1)d$  Orbitale sind wieder in recht guter Übereinstimmung mit den Referenzzuständen (Abweichungen  $< 0.3\%$ ); dies ist wiederum darauf zurückzuführen, daß  $(n-1)d$  Lochzustände im Satz der Referenzzustände enthalten waren. In Figur 4.2 sind die Radialteile der Valenzorbitale aus Allelektronen- und Pseudopotentialrechnungen abgebildet. Es ist gut zu sehen, daß die  $5s$  und  $5p$  Pseudoorbitale, im Gegensatz zu den  $5d$ ,  $6s$  und  $6p$  Orbitalen, im Bereich des ersten Maximums außerhalb des Rumpfbereiches nicht allzugut mit den Allelektronenorbitalen übereinstimmen.

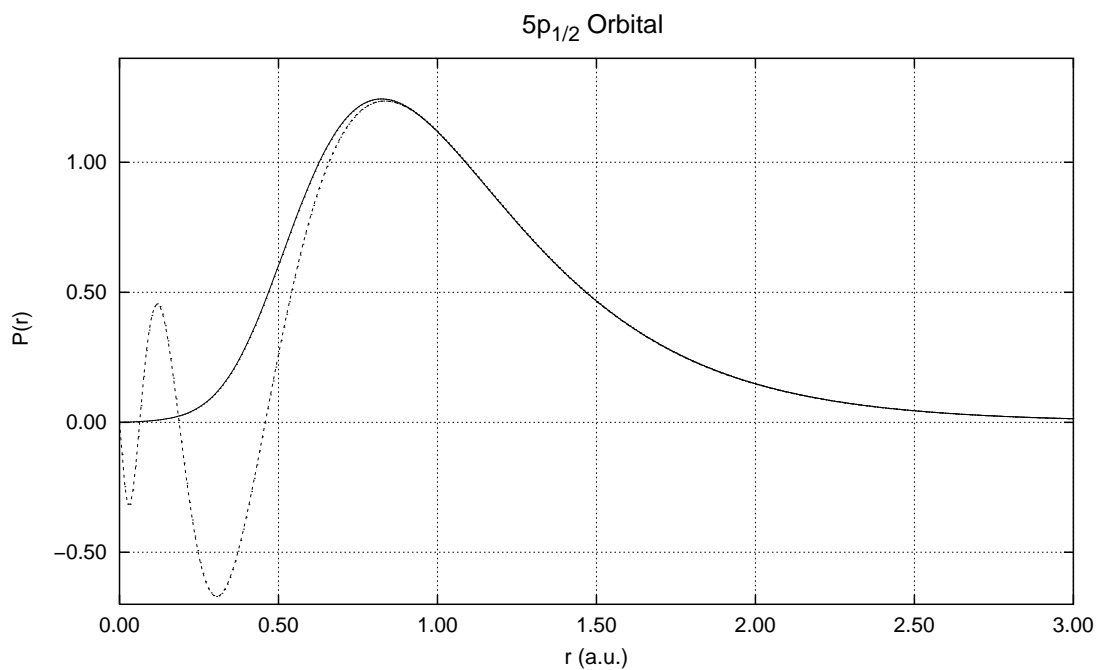
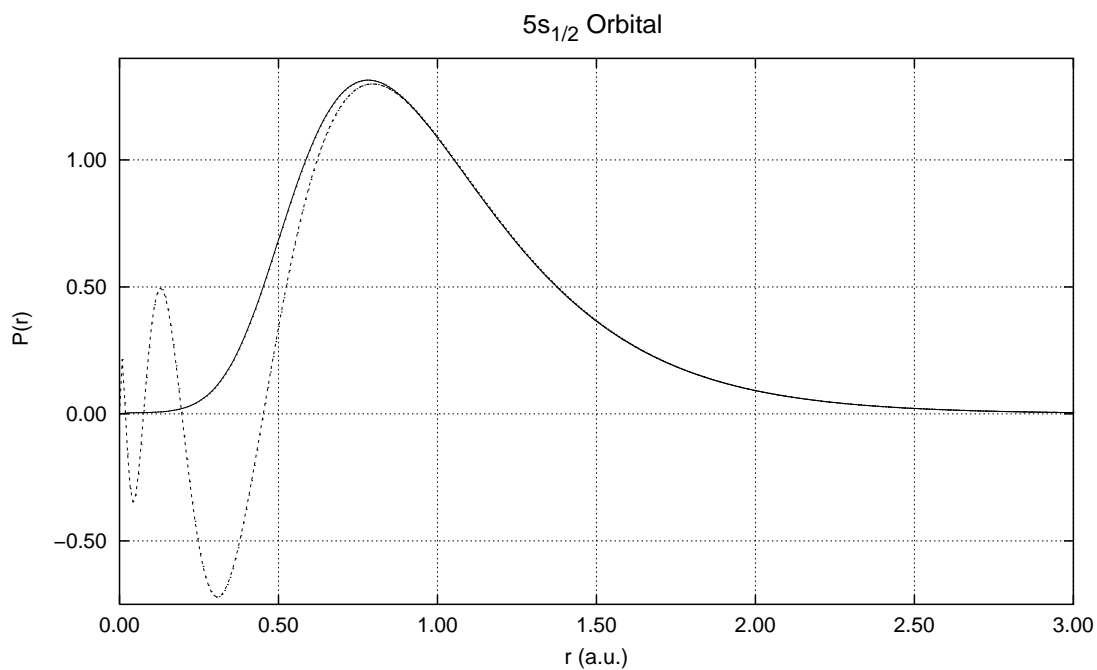
Tabelle 4.6:  $(12s12p8d)/[6s6p3d]$  Basissatz für das In *small-core*-Pseudopotential

Exponent	Koeffizient					
<i>s</i> Basissatz						
1090.5745	0.0002157	-0.0000759	0.	0.	0.	0.
149.89625	0.0010084	-0.0003423	0.	0.	0.	0.
22.809399	-0.1213264	0.0399814	0.	0.	0.	0.
16.766920	0.3527630	-0.1198468	0.	0.	0.	0.
8.459615	-0.3450829	0.1402328	0.	0.	0.	0.
5.633413	-0.4700113	0.1409773	0.	0.	0.	0.
1.933367	0.6867432	-0.2899361	0.	0.	0.	0.
1.014239	0.5885615	-0.3529156	0.	0.	0.	0.
0.512665	0.	0.	1.	0.	0.	0.
0.223229	0.	0.	0.	1.	0.	0.
0.098872	0.	0.	0.	0.	1.	0.
0.043311	0.	0.	0.	0.	0.	1.
<i>p</i> Basissatz						
267.261515	0.0000953	-0.0000306	0.	0.	0.	0.
39.954463	0.0069446	-0.0003808	0.	0.	0.	0.
29.595899	-0.0331684	0.0036128	0.	0.	0.	0.
21.922888	0.0606918	-0.0098722	0.	0.	0.	0.
8.135495	-0.2364520	0.0521805	0.	0.	0.	0.
2.546350	0.4123724	-0.1104677	0.	0.	0.	0.
1.356625	0.4919352	-0.1250302	0.	0.	0.	0.
0.703704	0.2349894	-0.0834287	0.	0.	0.	0.
0.335902	0.	0.	1.	0.	0.	0.
0.143617	0.	0.	0.	1.	0.	0.
0.061814	0.	0.	0.	0.	1.	0.
0.026485	0.	0.	0.	0.	0.	1.
<i>d</i> Basissatz						
47.532388	0.0016012	0.	0.			
10.057513	-0.0289805	0.	0.			
7.401243	0.0310214	0.	0.			
3.520565	0.1822985	0.	0.			
1.889861	0.3490723	0.	0.			
0.946303	0.3723934	0.	0.			
0.442701	0.	1.	0.			
0.186564	0.	0.	1.			

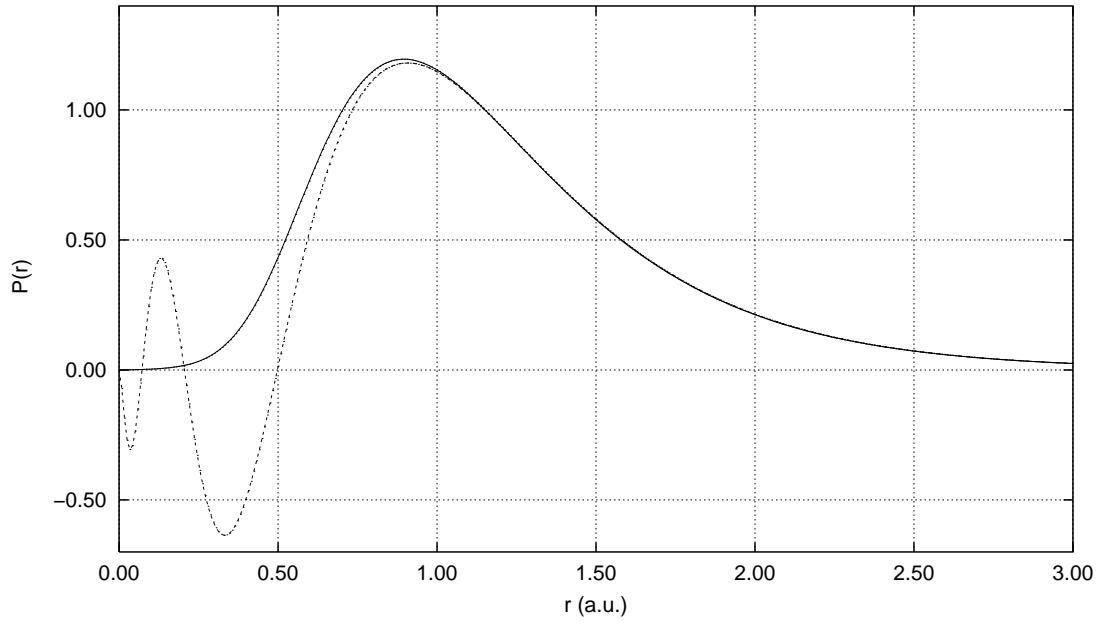
Tabelle 4.7: Vergleich von Orbitalenergien ( $\epsilon$ ), Erwartungswerten von Orbitalradien ( $\langle r \rangle$ ) und Quadraten der Orbitalradien ( $\langle r^2 \rangle$ ). Verglichen werden Allelektronenrechnungen (AE) mit den Pseudopotentialrechnungen (PP) der In  $5s^2 5p^1$  und In<sup>+</sup>  $4d^9 5s^2 5p^1$  Konfigurationen

	$\epsilon$ (AE)	$\epsilon$ (PP)	$\langle r \rangle$ (AE)	$\langle r \rangle$ (PP)	$\langle r^2 \rangle$ (AE)	$\langle r^2 \rangle$ (PP)
<b><math>5s^2 5p^1</math>:</b>						
4s	-5.30884	-5.37356	0.85267	0.87093	0.82214	0.83192
4p <sub>1/2</sub>	-3.75307	-3.79653	0.90817	0.92599	0.94257	0.95205
4p <sub>3/2</sub>	-3.49735	-3.54713	0.93625	0.95402	1.00196	1.01064
4d <sub>3/2</sub>	-1.03229	-1.03019	1.15830	1.16705	1.59763	1.59693
4d <sub>5/2</sub>	-0.99708	-0.99746	1.17497	1.17769	1.64514	1.63098
5s	-0.39653	-0.39607	2.72481	2.72891	8.55025	8.56478
5p <sub>1/2</sub>	-0.20129	-0.20117	3.66858	3.67276	15.75127	15.77611
5p <sub>3/2</sub>	-0.19159	-0.19164	3.80672	3.80871	16.94556	16.95126
<b><math>4d^9 5s^2 5p^1</math>:</b>						
4s	-5.55648	-5.55648	0.84789	0.86651	0.81211	0.82236
4p <sub>1/2</sub>	-3.98295	-3.98295	0.90074	0.91907	0.92567	0.93585
4p <sub>3/2</sub>	-3.72387	-3.72387	0.92790	0.94631	0.98244	0.99207
4d <sub>3/2</sub>	-1.25560	-1.25560	1.12425	1.13351	1.49369	1.49258
4d <sub>5/2</sub>	-1.21937	-1.21937	1.13849	1.14168	1.53226	1.51796
5s	-0.49657	-0.49657	2.53866	2.54228	7.37257	7.38147
5p <sub>1/2</sub>	-0.25380	-0.25380	3.23807	3.24271	12.1711	12.1938
5p <sub>3/2</sub>	-0.23871	-0.23871	3.36239	3.36543	13.1245	13.1346

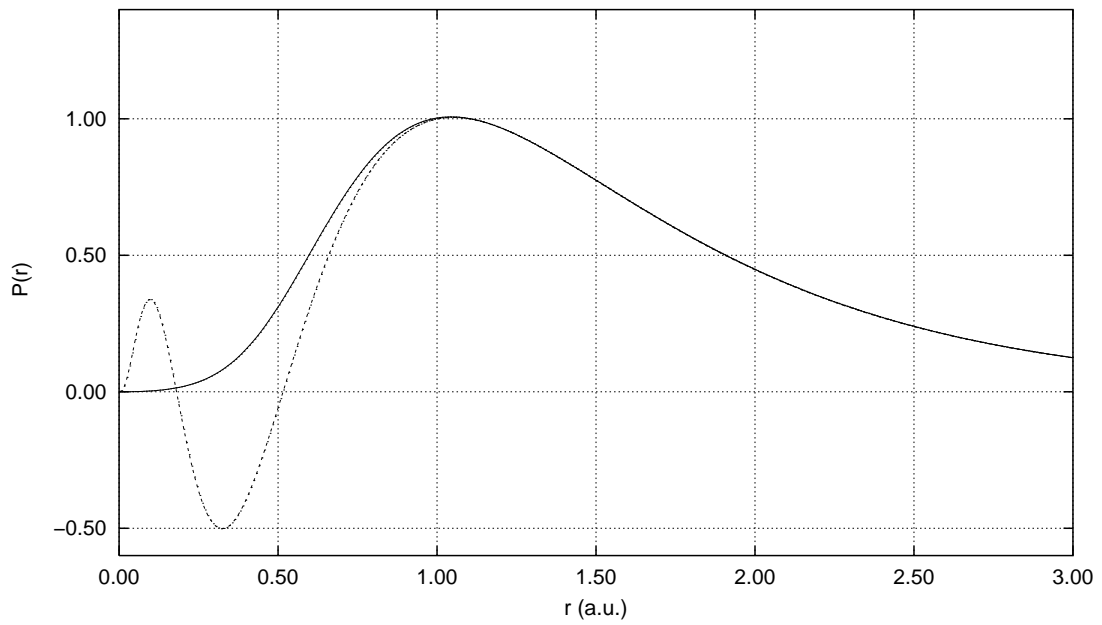
Abbildung 4.2: Radialanteile von Pseudopotential- (durchgezogene Kurve) und Allelektronen- (gestrichelte Kurve) Orbitalen der Pb  $6s^26p^2$  Grundzustandskonfiguration



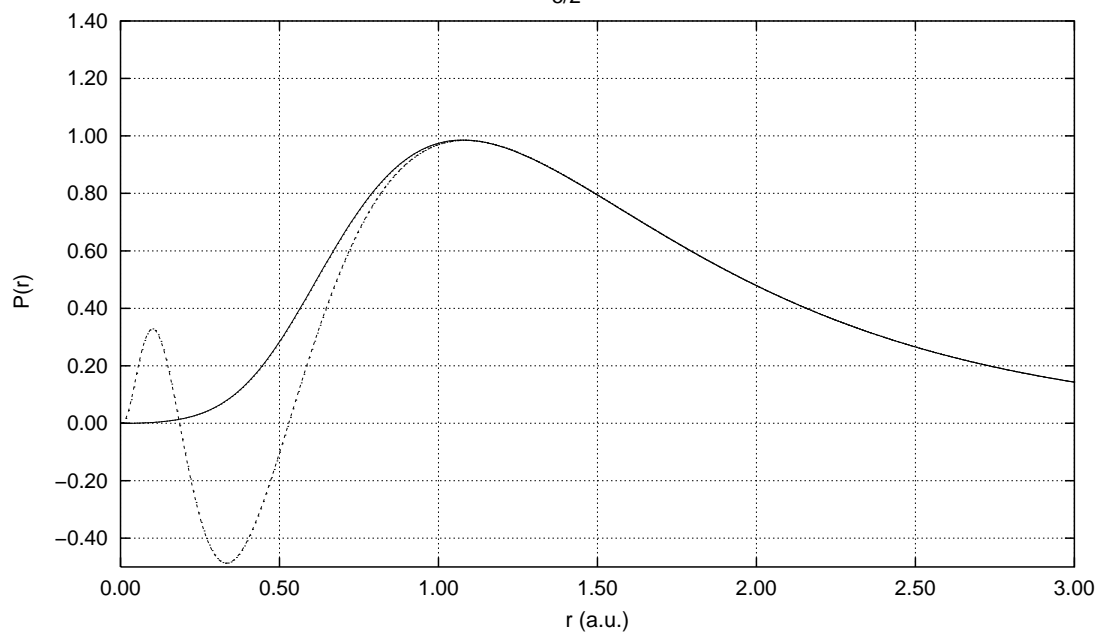
5p<sub>3/2</sub> Orbital



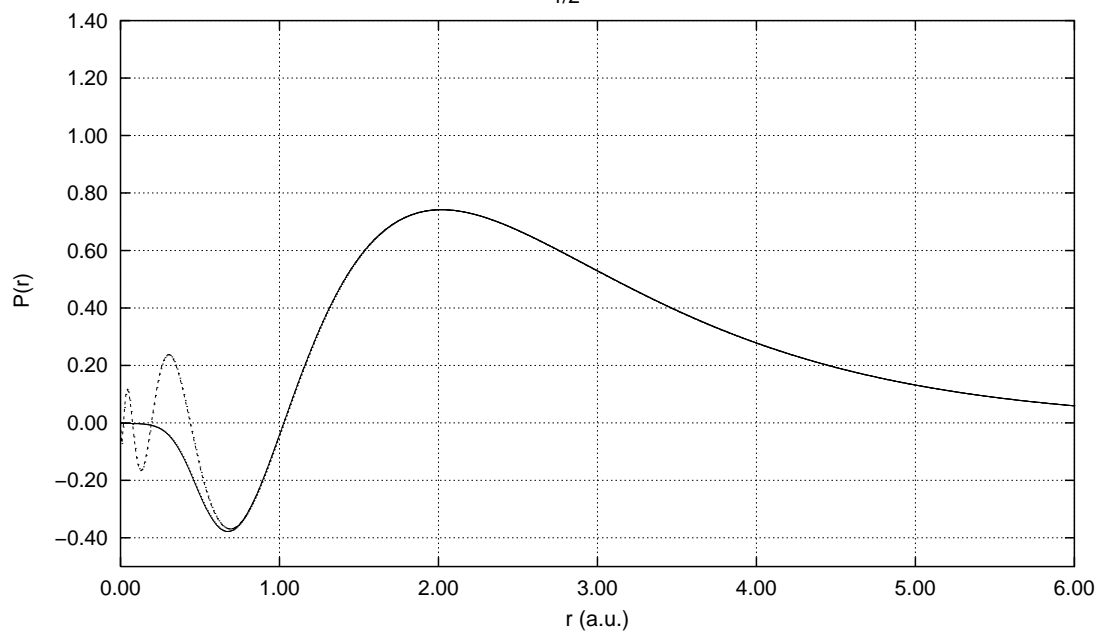
5d<sub>3/2</sub> Orbital



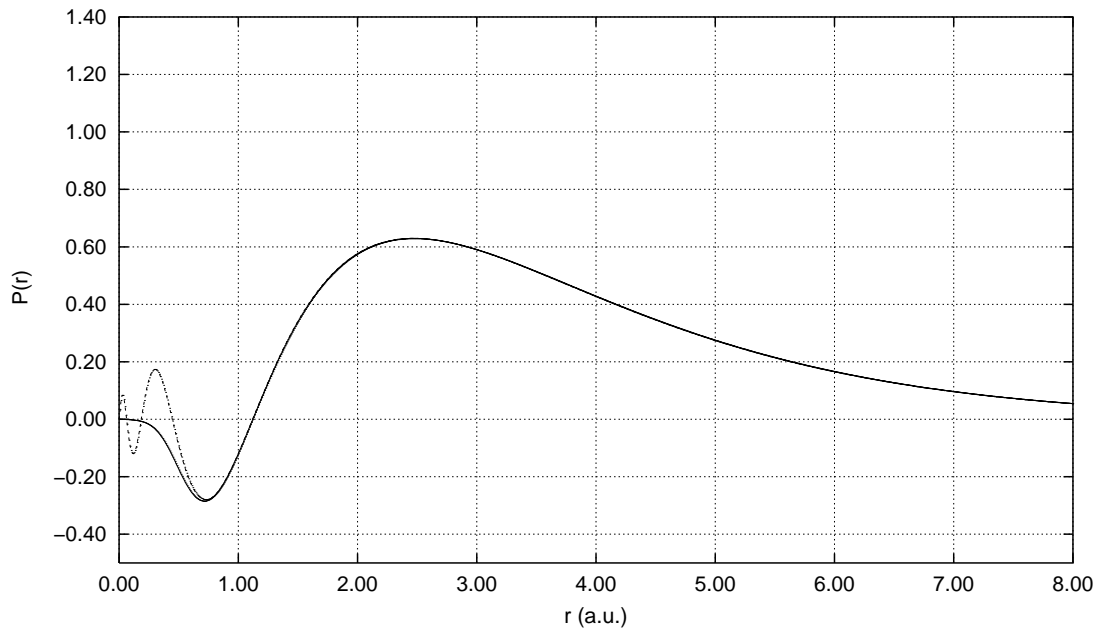
5d<sub>5/2</sub> Orbital



6s<sub>1/2</sub> Orbital



6p<sub>1/2</sub> Orbital



6p<sub>3/2</sub> Orbital

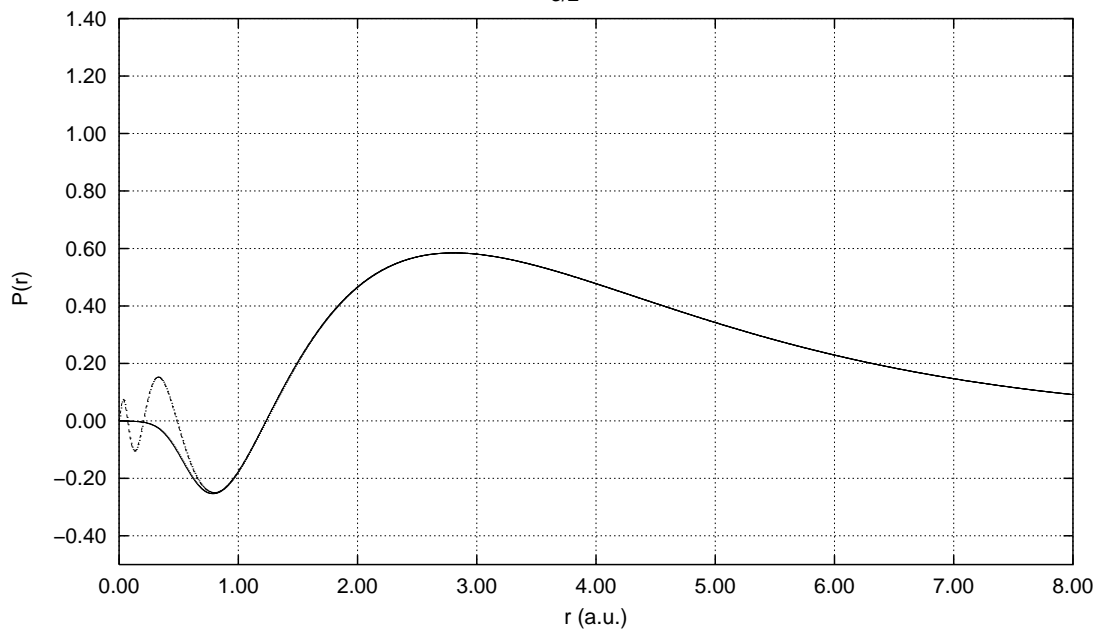




Tabelle 4.8: Parameter des *small-core*- (21 Valenzelektronen) Pseudopotentials von Gallium

l	j	$B_1$	$\beta_1$	$B_2$	$\beta_2$	$B_3$	$\beta_3$
s	1/2	370.2730396	25.8803613	9.1906153	7.9012948		
p	1/2	297.4320018	45.1491899	85.3369589	17.2242508		
p	3/2	297.4432677	44.9799810	85.4245579	16.7473292		
d	3/2	-45.4219916	51.9688121	-3.9675550	15.2417379	0.2079152	4.9185889
d	5/2	-45.6337882	51.6291168	-4.1938207	15.3201926	0.3369960	4.7551029
f	5/2	-1.4396435	10.7622634				
f	7/2	-5.4925212	19.8529386				

In den Tabellen 4.12 und 4.13 ist die nach dem in Kapitel 4.1 erwähnten Verfahren optimierte  $(12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g]$  Basis aufgelistet.

#### 4.2.5 Zinn

Entsprechend zum Blei wurden die Referenzzustände aus den folgenden Orbitalkonfigurationen erzeugt:

$$\begin{aligned}
 \text{Sn}^0 & 5s^2 5p^2, 5s^1 5p^3, 5s^2 5p^1 6s^1 \\
 \text{Sn}^+ & 5s^2 5p^1, 5s^1 5p^2, 5s^2 6s^1, 5s^2 6p^1, 4d^9 5s^2 5p^2 \\
 \text{Sn}^{2+} & 5s^2, 5s^1 5p^1, 5s^1 5d^1, 5p^2, 5p^1 5d^1, 4d^9 5s^2 5p^1 \\
 \text{Sn}^- & 5s^2 5p^3 \\
 \text{Sn}^{13+} & 4s^2 4p^6 4f^1 - 7f^1
 \end{aligned}$$

Die Genauigkeit des Fits für unser Zinn *small-core*-Pseudopotential ist  $\leq 0.04$  eV für die einzelnen relativistischen Zustände und  $\leq 0.015$  eV für die Konfigurationsmittel. Die größten Fehler treten bei Zuständen der  $\text{Sn}^{2+} 5s^1 5d^1$  und  $\text{Sn}^{2+} 5p^2$  Konfigurationen auf. Tabelle 4.15 zeigt die Pseudopotential-Parameter. Die Fehler der Orbitalenergien für 4p (vgl. Tabelle 4.18) sind hier kleiner als die Fehler der 5p Orbitale von Blei ( $4p_{1/2}$  ist um ca. 0.01 a.u. (0.2%) und  $4p_{3/2}$  um ca. 0.004 a.u. (0.1%) zu hoch), obwohl sich hier ebenfalls keine 4p Lochzustände im Satz der Referenzkonfigurationen befanden. Dies ist wahrscheinlich auf die geringere Spin-Bahn-Aufspaltung zurückzuführen, denn bei Blei trat der Fehler durch ein zu hoch liegendes  $5p_{1/2}$  und ein zu tief liegendes  $5p_{3/2}$  Orbital auf (die doch recht

Tabelle 4.9:  $(12s12p8d)/[6s6p3d]$  Basissatz für das Ga *small-core*-Pseudopotential

Exponent	Koeffizient					
<i>s</i> Basissatz						
2247.722439	0.0004733	-0.0001342	0.	0.	0.	0.
333.029284	0.0025429	-0.0006882	0.	0.	0.	0.
51.222109	-0.0330367	0.0069020	0.	0.	0.	0.
37.752932	0.1185169	-0.0284925	0.	0.	0.	0.
13.589557	-0.4375930	0.1195435	0.	0.	0.	0.
2.837523	0.6655703	-0.2266969	0.	0.	0.	0.
1.326171	0.4896922	-0.2630632	0.	0.	0.	0.
0.571694	0.0709139	-0.2276282	0.	0.	0.	0.
0.421785	0.	0.	1.	0.	0.	0.
0.175145	0.	0.	0.	1.	0.	0.
0.082891	0.	0.	0.	0.	1.	0.
0.039271	0.	0.	0.	0.	0.	1.
<i>p</i> Basissatz						
432.598669	0.0002092	-0.0000348	0.	0.	0.	0.
68.899408	0.0058884	-0.0011228	0.	0.	0.	0.
37.507882	-0.0142608	0.0029073	0.	0.	0.	0.
18.623525	-0.0789012	0.0134092	0.	0.	0.	0.
5.611634	0.2816933	-0.0558911	0.	0.	0.	0.
2.841945	0.4419547	-0.0844995	0.	0.	0.	0.
1.430285	0.3172884	-0.0786126	0.	0.	0.	0.
0.707393	0.0915245	0.0100818	0.	0.	0.	0.
0.297567	0.	0.	1.	0.	0.	0.
0.131207	0.	0.	0.	1.	0.	0.
0.058613	0.	0.	0.	0.	1.	0.
0.026097	0.	0.	0.	0.	0.	1.
<i>d</i> Basissatz						
158.883308	0.0036208	0.	0.			
51.102807	0.0316878	0.	0.			
20.046584	0.1100984	0.	0.			
8.602810	0.2424417	0.	0.			
3.805972	0.3426163	0.	0.			
1.673071	0.3362015	0.	0.			
0.713208	0.	1.	0.			
0.278399	0.	0.	1.			

Tabelle 4.10: Vergleich von Orbitalenergien ( $\epsilon$ ), Erwartungswerten von Orbitalradien ( $\langle r \rangle$ ) und Quadraten der Orbitalradien ( $\langle r^2 \rangle$ ). Verglichen werden Allelektronenrechnungen (AE) mit den Pseudopotentialrechnungen (PP) der Ga  $4s^2 4p^1$  und Ga<sup>+</sup>  $3d^9 4s^2 4p^1$  Konfigurationen

	$\epsilon$ (AE)	$\epsilon$ (PP)	$\langle r \rangle$ (AE)	$\langle r \rangle$ (PP)	$\langle r^2 \rangle$ (AE)	$\langle r^2 \rangle$ (PP)
<b><math>4s^2 4p^1</math>:</b>						
3s	-6.58161	-6.59397	0.65027	0.66068	0.48756	0.49107
3p <sub>1/2</sub>	-4.61988	-4.67162	0.67287	0.68254	0.53318	0.53547
3p <sub>3/2</sub>	-4.47766	-4.52774	0.68287	0.69233	0.54907	0.55107
3d <sub>3/2</sub>	-1.17689	-1.17829	0.78838	0.78462	0.79824	0.79195
3d <sub>5/2</sub>	-1.15716	-1.16089	0.79440	0.78881	0.81088	0.80145
4s	-0.43428	-0.43395	2.44844	2.45015	6.97965	6.98593
4p <sub>1/2</sub>	-0.20954	-0.20949	3.39132	3.39322	13.65647	13.66688
4p <sub>3/2</sub>	-0.20593	-0.20593	3.43828	3.43947	14.02998	14.03503
<b><math>3d^9 4s^2 4p^1</math>:</b>						
3s	-6.95774	-6.97140	0.64531	0.65586	0.47942	0.48299
3p <sub>1/2</sub>	-4.97676	-5.02885	0.66525	0.67524	0.51978	0.52240
3p <sub>3/2</sub>	-4.83233	-4.88262	0.67482	0.68463	0.53473	0.53709
3d <sub>3/2</sub>	-1.55151	-1.55755	0.75022	0.74588	0.71008	0.70294
3d <sub>5/2</sub>	-1.53145	-1.54012	0.75495	0.74890	0.71918	0.70928
4s	-0.55320	-0.55311	2.24498	2.24603	5.82643	5.82793
4p <sub>1/2</sub>	-0.26933	-0.26918	2.92142	2.92378	10.05900	10.06987
4p <sub>3/2</sub>	-0.26325	-0.26320	2.96470	2.96627	10.35820	10.36385

Tabelle 4.11: Parameter des *small-core*-Pseudopotentials von Blei

l	j	$B_1$	$\beta_1$	$B_2$	$\beta_2$
s	1/2	281.2854991	12.2963027	62.5202168	8.6326342
p	1/2	216.8306918	10.2417905	14.2760781	6.5813418
p	3/2	216.8866251	8.9241758	14.9109310	6.2554082
d	3/2	89.6212685	7.7543360	25.2881411	4.9702635
d	5/2	89.5405697	7.7202815	24.7228856	4.5637887
f	5/2	28.4897471	3.8875117		
f	7/2	28.3330091	3.8119633		
g	7/2	-20.4674953	5.6915773		
g	9/2	-20.7575926	5.7155672		

große Spin-Bahn-Aufspaltung des 5p Orbitals wurde dort nicht explizit justiert). Die Orbitalenergien für 4d sind erwartungsgemäß wiederum sehr gut (Fehler < 0.12%).

Da auch für Zinn molekulare Rechnungen durchgeführt wurden (betrachtet wurden spektroskopische Konstanten der fluorsubstituierten Distannane), wurde die auf SCF-Niveau optimierte Basis wie eingangs beschrieben durch weitere, auf CCSD(T)-Niveau optimierte Gaußfunktionen erweitert (siehe Tabelle 4.16 und Tabelle 4.17).

#### 4.2.6 Germanium

Entsprechend zu Blei und Zinn wurden die Referenzzustände aus den folgenden Orbitalkonfigurationen erzeugt:

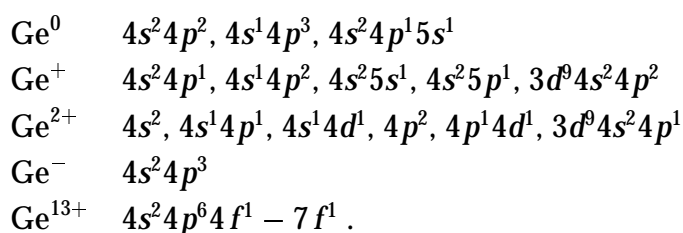


Tabelle 4.12:  $spd$ -Teil des  $(12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g]$  Basissatzes für das Pb *small-core*-Pseudopotential

Exponent	Koeffizient					
<i>s</i> Basissatz						
570.503390	0.0003111	-0.0001344	0.	0.	0.	0.
38.320736	0.0174294	-0.0166186	0.	0.	0.	0.
28.178721	-0.0022391	0.0470648	0.	0.	0.	0.
20.873127	-0.2844214	0.0300289	0.	0.	0.	0.
15.364793	0.5980472	-0.1840191	0.	0.	0.	0.
6.355062	-0.9732191	0.4142292	0.	0.	0.	0.
1.717877	0.9140957	-0.5672541	0.	0.	0.	0.
0.865573	0.4834314	-0.3867216	0.	0.	0.	0.
0.300915	0.	0.	1.	0.	0.	0.
0.174368	0.	0.	0.	1.	0.	0.
0.098531	0.	0.	0.	0.	1.	0.
0.048807	0.	0.	0.	0.	0.	1.
<i>p</i> Basissatz						
207.765387	0.0000853	-0.0000382	0.	0.	0.	0.
27.782277	0.0122322	-0.0013355	0.	0.	0.	0.
20.389950	-0.0740316	0.0134692	0.	0.	0.	0.
15.103619	0.1480202	-0.0344992	0.	0.	0.	0.
6.719426	-0.3570729	0.1033618	0.	0.	0.	0.
2.241566	0.4243057	-0.1568886	0.	0.	0.	0.
1.293078	0.4845445	-0.1621162	0.	0.	0.	0.
0.725623	0.2496338	-0.1199882	0.	0.	0.	0.
0.381019	0.	0.	1.	0.	0.	0.
0.169227	0.	0.	0.	1.	0.	0.
0.075989	0.	0.	0.	0.	1.	0.
0.033508	0.	0.	0.	0.	0.	1.
<i>d</i> Basissatz						
142.026523	0.0000653	0.	0.	0.		
42.053989	0.0004497	0.	0.	0.		
10.345556	0.0353341	0.	0.	0.		
7.663305	-0.0900054	0.	0.	0.		
2.183094	0.3229914	0.	0.	0.		
1.061022	0.4656704	0.	0.	0.		
0.486787	0.	1.	0.	0.		
0.201584	0.	0.	1.	0.		
0.07	0.	0.	0.	1.		

Tabelle 4.13:  $fg$ -Teil des  $(12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g]$  Basissatzes für das Pb *small-core*-Pseudopotential

$f$ Basissatz			
2.205555	1.	0.	0.
0.802020	0.	1.	0.
0.3	0.	0.	1.
$g$ Basissatz			
2.19	1.	0.	
0.7	0.	1.	

Tabelle 4.14: Vergleich von Orbitalenergien ( $\epsilon$ ), Erwartungswerten von Orbitalradien ( $\langle r \rangle$ ) und Quadraten der Orbitalradien ( $\langle r^2 \rangle$ ). Verglichen werden Allelektronenrechnungen (AE) mit den Pseudopotentialrechnungen (PP) der Pb  $6s^26p^2$  und Pb<sup>+</sup>  $5d^96s^26p^2$  Konfigurationen

	$\epsilon$ (AE)	$\epsilon$ (PP)	$\langle r \rangle$ (AE)	$\langle r \rangle$ (PP)	$\langle r^2 \rangle$ (AE)	$\langle r^2 \rangle$ (PP)
<b><math>6s^26p^2</math>:</b>						
$5s$	-6.14500	-6.17010	0.86443	0.88768	0.83699	0.85523
$5p_{1/2}$	-4.44048	-4.42503	0.92451	0.94790	0.96384	0.98489
$5p_{3/2}$	-3.59371	-3.62787	1.01114	1.03513	1.15357	1.17431
$5d_{3/2}$	-1.13878	-1.13527	1.26408	1.28400	1.85362	1.87676
$5d_{5/2}$	-1.03602	-1.03553	1.31189	1.32927	1.99934	2.01653
$6s$	-0.56650	-0.56563	2.39156	2.39760	6.52567	6.54560
$6p_{1/2}$	-0.27511	-0.27419	3.07387	3.08277	10.95409	11.00839
$6p_{3/2}$	-0.21991	-0.22005	3.51618	3.51939	14.36036	14.37021
<b><math>5d^96s^26p^2</math>:</b>						
$5s$	-6.64636	-6.67002	0.86109	0.88462	0.82995	0.84850
$5p_{1/2}$	-4.92468	-4.90749	0.91946	0.94312	0.95230	0.97356
$5p_{3/2}$	-4.06897	-4.10181	1.00393	1.02848	1.13560	1.15715
$5d_{3/2}$	-1.60665	-1.60270	1.23487	1.25565	1.75782	1.78124
$5d_{5/2}$	-1.50098	-1.50016	1.27703	1.29552	1.88098	1.89912
$6s$	-0.92990	-0.92879	2.22858	2.23466	5.60171	5.61858
$6p_{1/2}$	-0.60121	-0.59980	2.66855	2.67583	8.07712	8.11071
$6p_{3/2}$	-0.52060	-0.52041	2.95676	2.96264	9.90213	9.92418

Tabelle 4.15: Parameter des *small-core*-Pseudopotentials von Zinn

l	j	$B_1$	$\beta_1$	$B_2$	$\beta_2$
s	1/2	279.9886822	17.4204138	62.3778099	7.6311552
p	1/2	198.4875675	16.1310239	49.0182499	7.3256078
p	3/2	198.2615934	15.6280771	48.7334387	6.9425189
d	3/2	90.9686023	15.5149763	21.7420570	5.4560243
d	5/2	90.8464017	15.1881598	21.4003468	5.3631052
f	5/2	-29.3447763	12.2823477		
f	7/2	-29.0429016	12.2721501		

Die Genauigkeit des Fits für das MCDHF-justierte *small-core*-Pseudopotential des Germaniums ist  $\leq 0.07$  eV für die einzelnen relativistischen Zustände und  $\leq 0.01$  eV für die Konfigurationsmittel. Im Gegensatz zum entsprechenden Zinnpotential sind hier die größten Fehler bei den  $3d$  Lochzuständen der  $\text{Ge}^+ 3d^9 4s^2 4p^2$  und  $\text{Ge}^{2+} 3d^9 4s^2 4p^1$  Orbitalkonfigurationen zu finden. Pseudopotential-Parameter sind in Tabelle 4.19 aufgeführt, aus denselben Gründen wie bei Gallium werden drei Gaußfunktionen für die  $d_{3/2}$  und  $d_{5/2}$  Potentiale benötigt. Entsprechend zu den vorherigen Elementen werden in Tabelle 4.21 Erwartungswerte der dort genannten Größen verglichen. Tabelle 4.20 zeigt die optimierte Basis.

#### 4.2.7 Element 114

Ein Beispiel für ein superschweres Element ist das Element der 7. Periode mit der Kernladungszahl 114 (Eka-Blei, E114). Hier findet man sehr große Spin- Bahn-Aufspaltungen (vgl. Tabelle 4.25). Zum Beispiel ist die  $^3P_0 \rightarrow ^3P_1$  Anregung (aus einer numerischen MCHF-AL-Pseudopotentialrechnung) mit  $25621 \text{ cm}^{-1}$  beinahe viermal so groß wie beim Blei ( $6764 \text{ cm}^{-1}$ ). Analog zu den anderen Elementen der Gruppe 14 wurden die Referenzzustände aus den folgenden Orbitalkonfigurationen erzeugt (wegen schlechter Konvergenz der Allelektronenrechnungen wurde das  $g$ -Potential nicht an Element $^{13+}$ , sondern an Element $^{19+}$  Systemen justiert; eine Allelektronenrechnung für  $5g$  konnte selbst für Element $^{19+}$  nicht erzeugt werden):

Tabelle 4.16: *sp*-Teil des  $(12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g]$  Basissatzes für das Sn *small-core*-Pseudopotential

Exponent	Koeffizient					
<i>s</i> Basissatz						
1586.593652	0.0003027	-0.0001198	0.	0.	0.	0.
234.779089	-0.0640230	-0.0005654	0.	0.	0.	0.
25.843943	0.2101081	0.0228240	0.	0.	0.	0.
18.959130	-0.3857963	-0.0781947	0.	0.	0.	0.
7.981470	-0.3722668	0.1725630	0.	0.	0.	0.
5.171401	0.5566662	0.1156041	0.	0.	0.	0.
2.308745	0.6725862	-0.2557611	0.	0.	0.	0.
1.252033	0.1894542	-0.4097394	0.	0.	0.	0.
0.657126	0.	0.	1.	0.	0.	0.
0.271380	0.	0.	0.	1.	0.	0.
0.123219	0.	0.	0.	0.	1.	0.
0.054495	0.	0.	0.	0.	0.	1.
<i>p</i> Basissatz						
198.071811	0.0002534	-0.0000739	0.	0.	0.	0.
22.140282	0.0063484	-0.0013596	0.	0.	0.	0.
16.289158	0.0617490	-0.0192900	0.	0.	0.	0.
12.066043	-0.1267875	0.0404408	0.	0.	0.	0.
7.008325	-0.1423575	0.0337287	0.	0.	0.	0.
2.941000	0.3545295	-0.1138735	0.	0.	0.	0.
1.582025	0.5162493	-0.1633072	0.	0.	0.	0.
0.817986	0.2703599	-0.1035343	0.	0.	0.	0.
0.384912	0.	0.	1.	0.	0.	0.
0.178019	0.	0.	0.	1.	0.	0.
0.080521	0.	0.	0.	0.	1.	0.
0.035547	0.	0.	0.	0.	0.	0.



Tabelle 4.17:  $dfg$ -Teil des  $(12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g]$  Basissatzes für das Sn *small-core*-Pseudopotential

<i>d</i> Basissatz				
53.061191	0.0017983	0.	0.	0.
10.022209	-0.0363397	0.	0.	0.
7.423631	0.0596297	0.	0.	0.
3.398105	0.2436361	0.	0.	0.
1.777932	0.3753029	0.	0.	0.
0.905763	0.3366324	0.	0.	0.
0.439545	0.	1.	0.	0.
0.191423	0.	0.	1.	0.
0.06	0.	0.	0.	1.
<i>f</i> Basissatz				
3.882	1.	0.	0.	
1.191	0.	1.	0.	
0.4	0.	0.	1.	
<i>g</i> Basissatz				
2.915	1.	0.		
1.0	0.	1.		

Tabelle 4.18: Vergleich von Orbitalenergien ( $\epsilon$ ), Erwartungswerten von Orbitalradien ( $\langle r \rangle$ ) und Quadraten der Orbitalradien ( $\langle r^2 \rangle$ ). Verglichen werden Allelektronenrechnungen (AE) mit den Pseudopotentialrechnungen (PP) der Sn  $5s^25p^2$  und Sn<sup>+</sup>  $4d^95s^25p^2$  Konfigurationen

	$\epsilon$ (AE)	$\epsilon$ (PP)	$\langle r \rangle$ (AE)	$\langle r \rangle$ (PP)	$\langle r^2 \rangle$ (AE)	$\langle r^2 \rangle$ (PP)
<b><math>5s^25p^2</math>:</b>						
4s	-5.88847	-5.86184	0.82203	0.83835	0.76351	0.77214
4p <sub>1/2</sub>	-4.25113	-4.24230	0.87111	0.88606	0.86600	0.87256
4p <sub>3/2</sub>	-3.96061	-3.95614	0.89857	0.91348	0.92154	0.92770
4d <sub>3/2</sub>	-1.33625	-1.33606	1.08116	1.08211	1.38146	1.36436
4d <sub>5/2</sub>	-1.29430	-1.29579	1.09571	1.09613	1.41947	1.40079
5s	-0.51017	-0.50988	2.48003	2.47913	7.04306	7.03459
5p <sub>1/2</sub>	-0.25754	-0.25730	3.17620	3.17663	11.73184	11.73255
5p <sub>3/2</sub>	-0.24137	-0.24148	3.30591	3.30359	12.71048	12.69017
<b><math>4d^95s^25p^2</math>:</b>						
4s	-6.44811	-6.42175	0.81715	0.83366	0.75374	0.76247
4p <sub>1/2</sub>	-4.79073	-4.78170	0.86402	0.87925	0.85068	0.85746
4p <sub>3/2</sub>	-4.49609	-4.49143	0.89060	0.90584	0.90382	0.91025
4d <sub>3/2</sub>	-1.87002	-1.87250	1.05187	1.05336	1.29877	1.28196
4d <sub>5/2</sub>	-1.82688	-1.83109	1.06461	1.06565	1.33056	1.31239
5s	-0.87956	-0.87992	2.26387	2.26169	5.79390	5.77830
5p <sub>1/2</sub>	-0.58485	-0.58489	2.69104	2.68958	8.23364	8.22034
5p <sub>3/2</sub>	-0.56013	-0.56068	2.77778	2.77447	8.76671	8.74148

Tabelle 4.19: Parameter des *small-core*-Pseudopotentials von Germanium

l	j	$B_1$	$\beta_1$	$B_2$	$\beta_2$	$B_3$	$\beta_3$
s	1/2	370.2360896	27.2422249	9.2146285	7.4679484		
p	1/2	297.4051006	45.5679910	85.1643620	18.2457686		
p	3/2	297.4071811	45.5175053	85.2052064	17.6510777		
d	3/2	-44.9177116	52.7605976	-3.4597316	14.5640789	0.2008359	3.9230420
d	5/2	-44.6925657	53.1366635	-3.4544376	12.6318572	0.3975489	3.7387744
f	5/2	-1.6465856	11.4073779				
f	7/2	-4.3329146	18.4290540				

$$\begin{aligned}
 E114^0 & 7s^27p^2, 7s^17p^3, 7s^27p^18s^1 \\
 E114^+ & 7s^27p^1, 7s^17p^2, 7s^28s^1, 7s^28p^1, 6d^97s^27p^2 \\
 E114^{2+} & 7s^2, 7s^17p^1, 7s^17d^1, 7p^2, 7p^17d^1, 6d^97s^27p^1 \\
 E114^- & 7s^27p^3 \\
 E114^{13+} & 6s^26p^66f^1 - 9f^1 \\
 E114^{19+} & 6s^26g^1 - 9g^1
 \end{aligned}$$

Die Genauigkeit des Fits für dieses Pseudopotential ist  $\leq 0.03$  eV für die einzelnen relativistischen Zustände und  $\leq 0.02$  eV für die Konfigurationsmittel. In Tabelle 4.22 sind die Pseudopotentialparameter und in Tabelle 4.23 die Basissätze aufgelistet. Die  $g_{7/2^-}$  und  $g_{9/2^-}$ -Potentiale wurden, im Gegensatz zu den  $f$ -Potentialen, mit je zwei Gaußfunktionen justiert, da mit je einer Gaußfunktion pro  $lj$ -Wert keine gute Genauigkeit im Pseudopotential-Fit zu erzielen war. (Die Fehler der einzelnen  $g$ -Zustände bei Verwendung von nur einer Gaußfunktion waren bis zu 0.06 eV. Bei Verwendung von zwei Gaußfunktionen sind die Fehler  $\leq 0.008$  eV.) In Tabelle 4.24 werden Erwartungswerte (vgl. vorherige Elemente) verglichen.

In Tabelle 4.25 sind Spin-Bahn-Aufspaltungen aus numerischen Pseudopotentialrechnungen für die  $ns^2np^2$  Grundzustandskonfiguration der Elemente der Gruppe 14 aufgelistet. Die Zunahme der Spin-Bahn-Effekte von Ge bis E114 ist hier deutlich zu erkennen.

Tabelle 4.20:  $(12s12p8d)/[6s6p3d]$  Basissatz für das Ge *small-core*-Pseudopotential

Exponent	Koeffizient					
<i>s</i> Basissatz						
2505.303129	0.0006860	-0.0002185	0.	0.	0.	0.
374.029586	0.0037304	-0.0011652	0.	0.	0.	0.
51.494512	-0.0155797	0.0020667	0.	0.	0.	0.
38.013397	0.1031202	-0.0264424	0.	0.	0.	0.
14.799884	-0.4274715	0.1299220	0.	0.	0.	0.
3.046486	0.6717474	-0.2600031	0.	0.	0.	0.
1.427579	0.4874705	-0.3118763	0.	0.	0.	0.
0.576254	0.0672454	-0.2089927	0.	0.	0.	0.
0.426854	0.	0.	1.	0.	0.	0.
0.189615	0.	0.	0.	1.	0.	0.
0.092515	0.	0.	0.	0.	1.	0.
0.045257	0.	0.	0.	0.	0.	1.
<i>p</i> Basissatz						
466.311599	0.0002465	-0.0000524	0.	0.	0.	0.
79.858527	0.0043643	-0.0009641	0.	0.	0.	0.
30.085251	-0.0276928	0.0065620	0.	0.	0.	0.
18.408953	-0.0679581	0.0136964	0.	0.	0.	0.
6.466076	0.2418999	-0.0589186	0.	0.	0.	0.
3.418954	0.4189277	-0.0977768	0.	0.	0.	0.
1.783521	0.3451097	-0.1016030	0.	0.	0.	0.
0.910883	0.1229604	-0.0083730	0.	0.	0.	0.
0.402032	0.	0.	1.	0.	0.	0.
0.184925	0.	0.	0.	1.	0.	0.
0.084471	0.	0.	0.	0.	1.	0.
0.037763	0.	0.	0.	0.	0.	1.
<i>d</i> Basissatz						
215.503811	0.0022550	0.	0.	0.		
67.132322	0.0224538	0.	0.	0.		
27.033997	0.0851465	0.	0.	0.		
11.692057	0.2106953	0.	0.	0.		
5.231119	0.3311644	0.	0.	0.		
2.319326	0.	1.	0.	0.		
0.995111	0.	0.	1.	0.		
0.388040	0.	0.	0.	1.		

Tabelle 4.21: Vergleich von Orbitalenergien ( $\epsilon$ ), Erwartungswerten von Orbitalradien ( $\langle r \rangle$ ) und Quadraten der Orbitalradien ( $\langle r^2 \rangle$ ). Verglichen werden Allelektronenrechnungen (AE) mit Pseudopotentialrechnungen (PP) für die Ge  $4s^24p^2$  und Ge<sup>+</sup>  $3d^94s^24p^2$  Konfigurationen

	$\epsilon$ (AE)	$\epsilon$ (PP)	$\langle r \rangle$ (AE)	$\langle r \rangle$ (PP)	$\langle r^2 \rangle$ (AE)	$\langle r^2 \rangle$ (PP)
<b><math>4s^24p^2</math>:</b>						
3s	-7.41225	-7.35341	0.62196	0.63154	0.44555	0.44890
3p <sub>1/2</sub>	-5.32711	-5.38242	0.63976	0.64919	0.48101	0.48319
3p <sub>3/2</sub>	-5.15986	-5.21162	0.64968	0.65888	0.49592	0.49784
3d <sub>3/2</sub>	-1.61875	-1.62043	0.72146	0.71731	0.65833	0.65203
3d <sub>5/2</sub>	-1.59458	-1.59934	0.72657	0.72025	0.66783	0.65806
4s	-0.57046	-0.57013	2.18753	2.18795	5.53922	5.53997
4p <sub>1/2</sub>	-0.27255	-0.27246	2.86763	2.86941	9.71489	9.72217
4p <sub>3/2</sub>	-0.26590	-0.26590	2.91385	2.91489	10.02939	10.03209
<b><math>3d^94s^24p^2</math>:</b>						
3s	-8.16528	-8.10757	0.61678	0.62640	0.43751	0.44075
3p <sub>1/2</sub>	-6.05843	-6.11380	0.63227	0.64202	0.46867	0.47115
3p <sub>3/2</sub>	-5.88816	-5.93973	0.64177	0.65131	0.48271	0.48496
3d <sub>3/2</sub>	-2.37318	-2.38079	0.69081	0.68614	0.59481	0.58780
3d <sub>5/2</sub>	-2.34843	-2.35962	0.69504	0.68831	0.60208	0.59196
4s	-0.99841	-0.99867	1.96656	1.96601	4.41391	4.40955
4p <sub>1/2</sub>	-0.64718	-0.64683	2.35566	2.35797	6.38984	6.39692
4p <sub>3/2</sub>	-0.63639	-0.63622	2.38625	2.38791	6.55430	6.55823

Tabelle 4.22: Parameter des *small-core*-Pseudopotential von Element 114

l	j	$B_1$	$\beta_1$	$B_2$	$\beta_2$
s	1/2	281.3647424	10.8734440	62.7196872	8.0726192
p	1/2	216.0460996	8.9630481	14.2177225	6.6327307
p	3/2	217.5338917	6.5265005	15.1120757	5.4855400
d	3/2	89.3725430	5.3401737	27.4877247	3.7890116
d	5/2	89.2227000	4.7563909	26.2196308	3.7311769
f	5/2	40.1052107	2.6116660		
f	7/2	39.1371984	2.5142736		
g	7/2	-119.0834533	10.9345843	-8.8748262	2.2068795
g	9/2	-119.0434175	11.0637526	-9.1993329	2.2359992

Als letztes Beispiel von Dirac-Fock justierten *small-core*-Pseudopotentialen, die im Rahmen dieser Arbeit justiert wurden, stellen wir die Potentiale der Elemente der Gruppe 15 vor.

#### 4.2.8 Wismut

Die Referenzzustände, an denen justiert wurde, wurden aus den folgenden Orbitalkonfigurationen erzeugt:

$$\begin{aligned}
 \text{Bi}^0 & 6s^2 6p^3, 6s^1 6p^4, 6s^2 6p^2 7s^1, 6s^2 6p^2 7p^1 \\
 \text{Bi}^+ & 6s^2 6p^2, 6s^1 6p^3, 6s^2 6p^1 7s^1, 5d^9 6s^2 6p^3 \\
 \text{Bi}^{2+} & 6s^2 6p^1, 6s^1 6p^2, 6s^2 6d^1, 6s^1 6p^1 6d^1, 6p^3, \\
 & 6s^2 7s^1, 6s^2 7p^1, 5d^9 6s^2 6p^2 \\
 \text{Bi}^- & 6s^2 6p^4 \\
 \text{Bi}^{14+} & 5s^2 5p^6 5f^1 - 8f^1, 5s^2 5p^6 5g^1 - 8g^1
 \end{aligned}$$

Die Genauigkeit des Fits für das MCDHF-justierte *small-core*-Pseudopotential des Wismuts liegt im Bereich der Genauigkeit des Pb-Pseudopotentials. Pseudopotential-Parameter sind in Tabelle 4.26, Basissätze in den Tabellen 4.27 und 4.28 aufgelistet. Da für Wismut korrelierte molekulare Testrechnungen angefertigt

Tabelle 4.23:  $(12s12p8d)/[6s6p3d]$  Basissatz für das E114 *small-core*-Pseudopotential

Exponent	Koeffizient					
<i>s</i> Basissatz						
515.241834	0.0002136	-0.0001109	0.	0.	0.	0.
35.725912	-0.0073666	-0.0092382	0.	0.	0.	0.
26.269746	0.1380718	-0.0072904	0.	0.	0.	0.
19.459071	-0.5899963	0.1855576	0.	0.	0.	0.
14.288764	0.8482966	-0.3555743	0.	0.	0.	0.
5.674293	-1.1228583	0.6126923	0.	0.	0.	0.
1.701838	0.8917043	-0.7774080	0.	0.	0.	0.
0.935724	0.5479359	-0.4317750	0.	0.	0.	0.
0.365722	0.	0.	1.	0.	0.	0.
0.268342	0.	0.	0.	1.	0.	0.
0.137556	0.	0.	0.	0.	1.	0.
0.061125	0.	0.	0.	0.	0.	1.
<i>p</i> Basissatz						
212.880593	0.0000296	-0.0000154	0.	0.	0.	0.
20.430886	0.0169723	-0.0035520	0.	0.	0.	0.
15.026004	-0.1097678	0.0284260	0.	0.	0.	0.
11.083728	0.2192313	-0.0638581	0.	0.	0.	0.
5.038831	-0.4641056	0.1564232	0.	0.	0.	0.
2.214414	0.1353100	-0.0726922	0.	0.	0.	0.
1.441978	0.5789372	-0.2162235	0.	0.	0.	0.
0.776055	0.4301168	-0.2002515	0.	0.	0.	0.
0.390489	0.	0.	1.	0.	0.	0.
0.169504	0.	0.	0.	1.	0.	0.
0.074126	0.	0.	0.	0.	1.	0.
0.031902	0.	0.	0.	0.	0.	1.
Exponent	Koeffizient					
<i>d</i> Basissatz						
18.398973	0.0040753		0.	0.		
13.565048	-0.0169972		0.	0.		
9.935425	0.0312460		0.	0.		
4.170986	-0.1318674		0.	0.		
1.640636	0.2827633		0.	0.		
0.842290	0.4787211		0.	0.		
0.392940	0.		1.	0.		
0.163569	0.		0.	1.		

Tabelle 4.24: Vergleich von Orbitalenergien ( $\epsilon$ ), Erwartungswerten von Orbitalradien ( $\langle r \rangle$ ) und Quadraten der Orbitalradien ( $\langle r^2 \rangle$ ). Verglichen werden Allelektronenrechnungen (AE) mit den Pseudopotentialrechnungen (PP) der E114  $7s^27p^2$  und E114<sup>+</sup>  $6d^97s^27p^2$  Konfigurationen.

	$\epsilon$ (AE)	$\epsilon$ (PP)	$\langle r \rangle$ (AE)	$\langle r \rangle$ (PP)	$\langle r^2 \rangle$ (AE)	$\langle r^2 \rangle$ (PP)
<b><math>4s^24p^2</math>:</b>						
6s	-6.71747	-6.52426	0.89537	0.92098	0.89458	0.91531
6p <sub>1/2</sub>	-5.04434	-4.85431	0.95092	0.97773	1.01354	1.03957
6p <sub>3/2</sub>	-3.01089	-3.02398	1.17550	1.20390	1.55000	1.57672
6d <sub>3/2</sub>	-0.95607	-0.95180	1.47641	1.49907	2.50054	2.52526
6d <sub>5/2</sub>	-0.79224	-0.79207	1.58402	1.60810	2.88584	2.91548
7s	-0.72178	-0.72009	2.20228	2.20144	5.49169	5.48220
7p <sub>1/2</sub>	-0.35550	-0.35215	2.72799	2.73519	8.55356	8.60281
7p <sub>3/2</sub>	-0.18428	-0.18463	3.96383	3.96075	18.26315	18.21720
<b><math>3d^94s^24p^2</math>:</b>						
6s	-7.16278	-6.96729	0.89354	0.91921	0.89055	0.91120
6p <sub>1/2</sub>	-5.47827	-5.28487	0.94796	0.97483	1.00661	1.03239
6p <sub>3/2</sub>	-3.42931	-3.44121	1.16793	1.19692	1.52804	1.55566
6d <sub>3/2</sub>	-1.36650	-1.36208	1.44542	1.46916	2.38260	2.40814
6d <sub>5/2</sub>	-1.19803	-1.19747	1.54048	1.56643	2.70873	2.74121
7s	-1.07610	-1.07524	2.11347	2.11149	5.01848	5.00259
7p <sub>1/2</sub>	-0.68839	-0.68525	2.49060	2.49212	7.01115	7.02004
7p <sub>3/2</sub>	-0.45800	-0.45845	3.27774	3.27857	12.14015	12.12557

Tabelle 4.25: Spin-Bahn-Aufspaltung der  $ns^2np^2$  Grundzustandskonfiguration von Ge, Sn, Pb und E114 aus numerischen MCDHF-AL-Pseudopotentialrechnungen. Termenergien sind bezüglich des  $^3P_0$  Grundzustandes (in  $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben.

Term	Ge	Sn	Pb	E114
$^3P_1$	517	1462	6764	25621
$^3P_2$	1385	3344	10542	29328
$^1D_2$	9461	10574	21815	64232
$^1S_0$	22136	22141	32705	73116



Tabelle 4.26: Parameter des *small-core*-Pseudopotentials von Wismut

l	j	$B_1$	$\beta_1$	$B_2$	$\beta_2$
s	1/2	283.2642270	13.0430902	62.4719588	8.2216825
p	1/2	216.0044973	10.4677774	15.0238343	6.7547910
p	3/2	216.0034153	9.1189007	14.9873255	6.2525918
d	3/2	90.9906475	8.0814741	24.9607350	4.9555558
d	5/2	90.9961075	7.8905947	24.9691425	4.7045590
f	5/2	31.9978946	4.2145458		
f	7/2	31.8400382	4.1334006		
g	7/2	-23.0567474	6.2057090		
g	9/2	-23.3202780	6.2277816		

wurden, wurde die auf SCF-Niveau optimierte Basis, wie eingangs beschrieben ist, durch weitere auf CCSD(T)-Niveau optimierte Basisfunktionen erweitert. Tabelle 4.29 vergleicht Orbitalenergien sowie Erwartungswerte von  $r$  und  $r^2$ .

#### 4.2.9 Antimon

Die Referenzzustände für die Justierung des Potentials wurden, in Analogie zu Wismut, aus den folgenden Orbitalkonfigurationen erzeugt:

$$\begin{aligned}
 \text{Sb}^0 & 5s^2 5p^3, 5s^1 5p^4, 5s^2 5p^2 6s^1, 5s^2 5p^2 6p^1 \\
 \text{Sb}^+ & 5s^2 5p^2, 5s^1 5p^3, 5s^2 5p^1 6s^1, 4d^9 5s^2 5p^3 \\
 \text{Sb}^{2+} & 5s^2 5p^1, 5s^1 5p^2, 5s^2 5d^1, 5s^1 5p^1 5d^1, 5p^3, \\
 & 5s^2 6s^1, 5s^2 6p^1, 4d^9 5s^2 5p^2 \\
 \text{Sb}^- & 5s^2 5p^4 \\
 \text{Sb}^{14+} & 4s^2 4p^6 4f^1 - 7f^1
 \end{aligned}$$

Die Genauigkeit des Fits für unser MCDHF-justiertes *small-core*-Pseudopotential für Antimon ist etwas schlechter als für Wismut (allgemein ist zu beobachten, daß die Potentiale für die Elemente der 4. und 5. Periode schlechter zu justieren sind als für die Elemente der 6. Periode). Die Fehler sind hier  $\leq 0.07$  eV für die

Tabelle 4.27:  $spd$ -Teil des  $(12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g]$  Basissatzes für das Bi *small-core*-Pseudopotential

Exponent	Koeffizient					
<i>s</i> Basissatz						
913.635086	0.0003423	-0.0001676	0.	0.	0.	0.
118.855743	0.0015543	-0.0007070	0.	0.	0.	0.
18.421613	-0.3100413	0.1399083	0.	0.	0.	0.
13.587786	1.0938284	-0.5203296	0.	0.	0.	0.
10.065026	-0.7844183	0.4168495	0.	0.	0.	0.
5.702795	-0.6917699	0.2914318	0.	0.	0.	0.
1.942086	0.8509113	-0.5395593	0.	0.	0.	0.
1.009064	0.5751896	-0.4936289	0.	0.	0.	0.
0.404494	0.	0.	1.	0.	0.	0.
0.231190	0.	0.	0.	1.	0.	0.
0.116083	0.	0.	0.	0.	1.	0.
0.055873	0.	0.	0.	0.	0.	1.
<i>p</i> Basissatz						
201.244574	0.0001229	-0.0000586	0.	0.	0.	0.
28.745058	0.0126577	-0.0014119	0.	0.	0.	0.
21.119295	-0.0726932	0.0139023	0.	0.	0.	0.
15.570776	0.1467291	-0.0372690	0.	0.	0.	0.
6.978452	-0.3616974	0.1167764	0.	0.	0.	0.
2.376271	0.4189363	-0.1765716	0.	0.	0.	0.
1.392816	0.4882677	-0.1812147	0.	0.	0.	0.
0.792104	0.2522073	-0.1413042	0.	0.	0.	0.
0.425114	0.	0.	1.	0.	0.	0.
0.193378	0.	0.	0.	1.	0.	0.
0.089312	0.	0.	0.	0.	1.	0.
0.040497	0.	0.	0.	0.	0.	1.
<i>d</i> Basissatz						
145.862483	0.0000838	0.	0.	0.		
42.951436	0.0005850	0.	0.	0.		
10.868938	0.0359179	0.	0.	0.		
8.050661	-0.0902230	0.	0.	0.		
2.313002	0.3342482	0.	0.	0.		
1.137326	0.4719215	0.	0.	0.		
0.530640	0.	1.	0.	0.		
0.222733	0.	0.	1.	0.		
0.07	0.	0.	0.	1.		

Tabelle 4.28:  $fg$ -Teil des  $(12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g]$  Basissatzes für das Bi *small-core*-Pseudopotential

$f$ Basissatz			
2.383	1.	0.	0.
0.882	0.	1.	0.
0.3	0.	0.	1.
$g$ Basissatz			
2.35	1.	0.	
0.7	0.	1.	

Tabelle 4.29: Vergleich von Orbitalenergien ( $\epsilon$ ), Erwartungswerten von Orbitalradien ( $\langle r \rangle$ ) und Quadraten der Orbitalradien ( $\langle r^2 \rangle$ ). Verglichen werden Allelektronenrechnungen (AE) mit Pseudopotentialrechnungen (PP) der Bi  $6s^26p^3$  und Bi<sup>+</sup>  $5d^96s^26p^3$  Konfigurationen.

	$\epsilon$ (AE)	$\epsilon$ (PP)	$\langle r \rangle$ (AE)	$\langle r \rangle$ (PP)	$\langle r^2 \rangle$ (AE)	$\langle r^2 \rangle$ (PP)
<b><math>6s^26p^3</math>:</b>						
5s	-6.68621	-6.68277	0.84068	0.86330	0.79110	0.80850
5p <sub>1/2</sub>	-4.90958	-4.88981	0.89566	0.91824	0.90364	0.92279
5p <sub>3/2</sub>	-3.97693	-4.01053	0.98008	1.00342	1.08242	1.10154
5d <sub>3/2</sub>	-1.38943	-1.38603	1.20117	1.21848	1.66537	1.68065
5d <sub>5/2</sub>	-1.27095	-1.27064	1.24389	1.26033	1.78756	1.80076
6s	-0.68618	-0.68517	2.24287	2.24735	5.71827	5.73072
6p <sub>1/2</sub>	-0.33848	-0.33721	2.78016	2.78773	8.90686	8.94718
6p <sub>3/2</sub>	-0.26117	-0.26136	3.18616	3.18908	11.73891	11.74529
<b><math>5d^96s^26p^3</math>:</b>						
5s	-7.20596	-7.20095	0.83734	0.86020	0.78431	0.80193
5p <sub>1/2</sub>	-5.41115	-5.38939	0.89075	0.91362	0.89290	0.91228
5p <sub>3/2</sub>	-4.46800	-4.50012	0.97318	0.99707	1.06593	1.08580
5d <sub>3/2</sub>	-1.87426	-1.87076	1.17704	1.19514	1.59137	1.60706
5d <sub>5/2</sub>	-1.75254	-1.75214	1.21555	1.23300	1.69781	1.71191
6s	-1.06470	-1.06374	2.11188	2.11603	5.02179	5.03049
6p <sub>1/2</sub>	-0.67831	-0.67671	2.48697	2.49293	7.00514	7.02918
6p <sub>3/2</sub>	-0.57561	-0.57552	2.76603	2.77085	8.66056	8.67472

Tabelle 4.30: Parameter des *small-core*-Pseudopotentials von Antimon

l	j	$B_1$	$\beta_1$	$B_2$	$\beta_2$
s	1/2	281.0715809	16.3308654	61.7166038	8.5565418
p	1/2	202.3721385	14.4703366	44.1490331	8.4249236
p	3/2	202.4002544	13.8161945	44.2777678	8.0927276
d	3/2	88.6195377	14.8863312	22.9480567	5.9082673
d	5/2	88.5724428	15.1463194	22.0670876	5.5943217
f	5/2	-35.8558689	14.4449778		
f	7/2	-35.5182420	14.4492950		

einzelnen relativistischen Zustände und  $\leq 0.02$  eV für die Konfigurationsmittel. Die größten Schwierigkeiten treten hier bei der  $\text{Sb}^{2+} 5s^1 5p^1 5d^1$  Konfiguration auf. Pseudopotential-Parameter sind in Tabelle 4.30, Basissätze in Tabelle 4.31 aufgelistet. Erwartungswerte von Pseudo- und Allelektronenorbitalen werden in Tabelle 4.32 verglichen.

Tabelle 4.31:  $(12s12p8d)/[6s6p3d]$  Basis für das Sb *small-core*-Pseudopotential

Exponent	Koeffizient						
<i>s</i> Basissatz							
1454.545907	0.0004691	-0.0002047	0.	0.	0.	0.	0.
213.800881	0.0021538	-0.0008579	0.	0.	0.	0.	0.
25.684131	-0.0951606	0.0305658	0.	0.	0.	0.	0.
18.944106	0.2824796	-0.0995977	0.	0.	0.	0.	0.
7.437558	-0.7420459	0.3048386	0.	0.	0.	0.	0.
2.325862	0.2739897	-0.2405034	0.	0.	0.	0.	0.
1.722861	0.6850106	-0.2161304	0.	0.	0.	0.	0.
0.934533	0.3197249	-0.5812483	0.	0.	0.	0.	0.
0.689673	0.	0.	1.	0.	0.	0.	0.
0.232516	0.	0.	0.	1.	0.	0.	0.
0.106728	0.	0.	0.	0.	1.	0.	0.
0.049657	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1.
<i>p</i> Basissatz							
263.516799	0.0001834	-0.0000731	0.	0.	0.	0.	0.
44.543850	0.0059658	-0.0003557	0.	0.	0.	0.	0.
31.048247	-0.0320523	0.0039273	0.	0.	0.	0.	0.
22.857567	0.0665047	-0.0135585	0.	0.	0.	0.	0.
9.149069	-0.2471151	0.0717805	0.	0.	0.	0.	0.
2.922439	0.4187064	-0.1520065	0.	0.	0.	0.	0.
1.580166	0.5022829	-0.1757575	0.	0.	0.	0.	0.
0.836507	0.2223307	-0.1072962	0.	0.	0.	0.	0.
0.416877	0.	0.	1.	0.	0.	0.	0.
0.190700	0.	0.	0.	1.	0.	0.	0.
0.088008	0.	0.	0.	0.	1.	0.	0.
0.040306	0.	0.	0.	0.	0.	0.	1.
<i>d</i> Basissatz							
52.128481	0.0023757	0.	0.				
9.749636	-0.0384171	0.	0.				
7.176631	0.0715206	0.	0.				
3.534460	0.2497414	0.	0.				
1.908876	0.3730161	0.	0.				
0.996254	0.3302340	0.	0.				
0.491257	0.	1.	0.				
0.214836	0.	0.	1.				

Tabelle 4.32: Vergleich von Orbitalenergien ( $\epsilon$ ), Erwartungswerten von Orbitalradien ( $\langle r \rangle$ ) und Quadraten der Orbitalradien ( $\langle r^2 \rangle$ ). Verglichen werden Allelektronenrechnungen (AE) mit Pseudopotentialrechnungen (PP) der Sb  $5s^25p^3$  und Sb<sup>+</sup>  $4d^95s^25p^3$  Konfigurationen.

	$\epsilon$ (AE)	$\epsilon$ (PP)	$\langle r \rangle$ (AE)	$\langle r \rangle$ (PP)	$\langle r^2 \rangle$ (AE)	$\langle r^2 \rangle$ (PP)
<b><math>5s^25p^3</math>:</b>						
4s	-6.48981	-6.53011	0.79327	0.81118	0.71053	0.72034
4p <sub>1/2</sub>	-4.76930	-4.81392	0.83674	0.85423	0.79808	0.80713
4p <sub>3/2</sub>	-4.44015	-4.49669	0.86368	0.88117	0.85032	0.85866
4d <sub>3/2</sub>	-1.65526	-1.65327	1.01659	1.02234	1.21491	1.20814
4d <sub>5/2</sub>	-1.60573	-1.60639	1.02971	1.03203	1.24673	1.23312
5s	-0.62731	-0.62699	2.29296	2.29543	5.99744	6.00127
5p <sub>1/2</sub>	-0.31364	-0.31326	2.84567	2.84977	9.37663	9.39329
5p <sub>3/2</sub>	-0.29000	-0.29022	2.96886	2.97024	10.2130	10.21052
<b><math>4d^95s^25p^3</math>:</b>						
4s	-7.07486	-7.11635	0.78849	0.80673	0.70139	0.71154
4p <sub>1/2</sub>	-5.33338	-5.37850	0.82998	0.84795	0.78422	0.79384
4p <sub>3/2</sub>	-4.99933	-5.05622	0.85611	0.87420	0.83432	0.84347
4d <sub>3/2</sub>	-2.21469	-2.21603	0.99245	0.99866	1.15189	1.14501
4d <sub>5/2</sub>	-2.16378	-2.16825	1.00419	1.00695	1.17932	1.16568
5s	-1.01569	-1.01582	2.12293	2.12508	5.08721	5.08771
5p <sub>1/2</sub>	-0.65863	-0.65811	2.48950	2.49367	7.04297	7.05485
5p <sub>3/2</sub>	-0.62604	-0.62622	2.57527	2.57809	7.53333	7.53668

#### 4.2.10 Arsen

Als letztes Element, für das wir ein *small-core*-Pseudopotential auf MCDHF-Niveau justiert haben, stellen wir Arsen vor.

Die Referenzzustände für die Justierung des Potentials wurden, in Analogie zu Wismut und Antimon, aus den folgenden Orbitalkonfigurationen erzeugt:

$$\begin{aligned}
 \text{As}^0 & 4s^24p^3, 4s^14p^4, 4s^24p^25s^1, 4s^24p^25p^1 \\
 \text{As}^+ & 4s^24p^2, 4s^14p^3, 4s^24p^15s^1, 3d^94s^24p^3 \\
 \text{As}^{2+} & 4s^24p^1, 4s^14p^2, 4s^24d^1, 4s^14p^14d^1, 4p^3, \\
 & 4s^25p^1, 4s^25p^1, 3d^94s^24p^2 \\
 \text{As}^- & 4s^24p^4 \\
 \text{As}^{14+} & 3s^23p^64f^1 - 7f^1
 \end{aligned}$$

Tabelle 4.33: Parameters des *small-core*-Pseudopotentials von Arsen

l	j	$B_1$	$\beta_1$	$B_2$	$\beta_2$	$B_3$	$\beta_3$
s	1/2	370.1140253	28.7251216	9.3492956	6.7676806		
p	1/2	297.4263090	45.3310645	85.1492203	19.5390902		
p	3/2	297.4618204	44.7674152	85.3071956	18.9734713		
d	3/2	-46.2128633	51.0571523	-3.0597386	16.1089364	0.2543915	3.8519274
d	5/2	-46.8558840	50.1513398	-2.2429413	14.6722225	0.2838973	3.8135019
f	5/2	-1.8088705	11.9405844				
f	7/2	-3.7752031	17.7611602				

Die Genauigkeit des Fits ist in etwa dieselbe wie für Antimon. Für die einzelnen relativistischen Zustände liegen die größten Fehler (ca. 0.08 eV) bei zwei hochangeregten Zuständen, die aus der Orbitalkonfiguration  $As^+ 3d^9 4s^2 4p^3$  erzeugt sind. Abgesehen von diesen zwei Zuständen sind die Fehler jedoch wie bei Antimon stets kleiner als  $\leq 0.07$  eV. Für die Konfigurationsmittel sind die Fehler sogar kleiner als 0.01 eV. Wie auch bei Ga und Ge wurden für die  $d_{3/2}$  und  $d_{5/2}$  Potentiale jeweils drei Gaußfunktionen verwendet, da sich mit jeweils zwei Gaußfunktionen keine befriedigende Genauigkeit erzielen ließ. Pseudopotential-Parameter bzw. Basissätze sind in den Tabellen 4.33 bzw. 4.34 aufgelistet. In Tabelle 4.35 werden Energien  $\epsilon$  und Erwartungswerte von  $r$  und  $r^2$  der Pseudo- und Allelektronenorbitale verglichen.

Tabelle 4.34:  $(12s12p8d)/[6s6p3d]$  Basis für das As *small-core*-Pseudopotential

Exponent	Koeffizient					
<i>s</i> Basissatz						
9208.158969	0.0002455	-0.0000873	0.	0.	0.	0.
1388.468057	0.0017181	-0.0005804	0.	0.	0.	0.
310.199203	0.0059833	-0.0022148	0.	0.	0.	0.
38.721916	0.0897205	-0.0283164	0.	0.	0.	0.
16.247907	-0.4114513	0.1379285	0.	0.	0.	0.
3.251185	0.6805486	-0.2965009	0.	0.	0.	0.
1.509779	0.4845116	-0.3549842	0.	0.	0.	0.
0.487366	0.0692242	0.0048603	0.	0.	0.	0.
0.358900	0.	0.	1.	0.	0.	0.
0.176979	0.	0.	0.	1.	0.	0.
0.092827	0.	0.	0.	0.	1.	0.
0.050873	0.	0.	0.	0.	0.	1.
<i>p</i> Basissatz						
470.933446	0.0003073	-0.0000749	0.	0.	0.	0.
81.693625	0.0049222	-0.0012245	0.	0.	0.	0.
28.122451	-0.0411274	0.0112724	0.	0.	0.	0.
19.661994	-0.0553607	0.0116724	0.	0.	0.	0.
6.798830	0.2678531	-0.0737229	0.	0.	0.	0.
3.517997	0.4427151	-0.1205495	0.	0.	0.	0.
1.810749	0.3268721	-0.1140072	0.	0.	0.	0.
0.918470	0.0919728	0.	0.	0.	0.	0.
0.428439	0.	0.	1.	0.	0.	0.
0.202130	0.	0.	0.	1.	0.	0.
0.095547	0.	0.	0.	0.	1.	0.
0.044451	0.	0.	0.	0.	0.	1.
<i>d</i> Basissatz						
221.308564	0.0026707	0.	0.			
68.851491	0.0262771	0.	0.			
27.967435	0.0965308	0.	0.			
12.106689	0.2257618	0.	0.			
5.449727	0.3408858	0.	0.			
2.455592	0.3503948	0.	0.			
1.082770	0.	1.	0.			
0.434387	0.	0.	1.			



Tabelle 4.35: Vergleich von Orbitalenergien ( $\epsilon$ ), Erwartungswerten von Orbitalradien ( $\langle r \rangle$ ) und Quadraten der Orbitalradien ( $\langle r^2 \rangle$ ). Verglichen werden Allelektronenrechnungen (AE) mit Pseudopotentialrechnungen (PP) der As  $4s^2 4p^3$  und As<sup>+</sup>  $3d^9 4s^2 4p^3$  Konfigurationen.

	$\epsilon$ (AE)	$\epsilon$ (PP)	$\langle r \rangle$ (AE)	$\langle r \rangle$ (PP)	$\langle r^2 \rangle$ (AE)	$\langle r^2 \rangle$ (PP)
<b><math>4s^2 4p^3</math>:</b>						
3s	-8.29285	-8.10159	0.59557	0.60391	0.40815	0.41112
3p <sub>1/2</sub>	-6.08127	-6.14614	0.60925	0.61854	0.43545	0.43753
3p <sub>3/2</sub>	-5.88531	-5.95120	0.61910	0.62821	0.44951	0.45129
3d <sub>3/2</sub>	-2.09991	-2.10304	0.66741	0.66181	0.55724	0.54955
3d <sub>5/2</sub>	-2.07046	-2.07608	0.67197	0.66554	0.56490	0.55601
4s	-0.71280	-0.71242	1.99253	1.99133	4.57815	4.57417
4p <sub>1/2</sub>	-0.33598	-0.33578	2.52419	2.52615	7.50122	7.50805
4p <sub>3/2</sub>	-0.32553	-0.32560	2.56964	2.57042	7.77533	7.77521
<b><math>3d^9 4s^2 4p^3</math>:</b>						
3s	-9.09540	-8.90555	0.59046	0.59864	0.40062	0.40320
3p <sub>1/2</sub>	-6.86184	-6.92602	0.60205	0.61169	0.42430	0.42669
3p <sub>3/2</sub>	-6.66202	-6.72700	0.61151	0.62099	0.43757	0.43971
3d <sub>3/2</sub>	-2.90942	-2.92016	0.64267	0.63655	0.51072	0.50243
3d <sub>5/2</sub>	-2.87914	-2.89261	0.64658	0.63966	0.51687	0.50749
4s	-1.16789	-1.16890	1.82121	1.81839	3.78071	3.77008
4p <sub>1/2</sub>	-0.73566	-0.73506	2.15183	2.15435	5.33333	5.34043
4p <sub>3/2</sub>	-0.72061	-0.72039	2.18297	2.18471	5.48735	5.49070

### 4.3 *large-core*-Pseudopotentiale

Wie in Kapitel 2.2 angesprochen, sind Rechnungen mit *large-core*-Pseudopotentialen zwar nicht so genau wie Rechnungen mit *small-core*-Pseudopotentialen, ermöglichen jedoch kürzere Rechenzeiten und sind deshalb eine attraktive Ergänzung zu den *small-core*-Pseudopotentialen. MCDHF-justierte, energiekonsistente *large-core*-Pseudopotentiale wurden für die Elemente der Gruppe 14 Zinn und Germanium, die Elemente der Gruppe 15 Wismut - Arsen, die Elemente der Gruppe 16 Polonium - Selen und die Elemente der Gruppe 17 Astatin - Brom hergestellt. Die *s*- und *p*-Potentiale wurden in einem MEFIT und die *d*- und *f*-Potentiale in einem SEFIT justiert (zu MEFIT und SEFIT vgl. Kapitel 2.2). Wie eingangs bemerkt, wurde zu jedem Potential eine auf einkomponentigem SCF-Niveau optimierte  $(6s6p)/[4s4p]$  Basis bereitgestellt, welche für die Elemente, für die Testrechnungen mit diesen Pseudopotentialen angefertigt wurden, durch weitere, auf CCSD(T)-Niveau optimierte Gaußfunktionen ergänzt wurden.

Für Blei war schon von Dolg [128], im Rahmen seiner Habilitationsarbeit, ein entsprechendes Potential justiert worden. Da dieses Potential im Rahmen der vorliegenden Arbeit mitverwendet wurde (vgl. Kapitel 5), wurde hierfür ebenfalls eine  $(6s6p)/[4s4p]$  Basis auf SCF-Niveau optimiert. Diese Basis wurde in zweikomponentigen CIS-Rechnungen, zusammen mit anderen Basissätzen, eingesetzt. Für hochkorrelierte Rechnungen mit diesem Pseudopotential wurde diese Basis, wie in Kapitel 5.2.2 beschrieben ist, zu einer unkontrahierten  $(6s6p4d3f2g)$  Basis erweitert.

Für die Elemente der Gruppe 13 wurden keine *large-core*-Pseudopotentiale justiert, da für diese Dreivalenzelektronensysteme eine explizite Berücksichtigung der  $(n - 1)d$  Schale wichtig ist. Leininger et. al. [2], [1] haben gezeigt, daß bei Verwendung von *large-core*-Pseudopotentialen intermolekulare Pauli-Repulsion unterschätzt wird, was zu den in Kapitel 5.1 genannten Problemen in molekularen Rechnungen führt. Dieses Problem ist bei den Elementen der Gruppe 13 am größten, da diese den kleinsten Valenzraum besitzen. Aus diesem Grund sollte die Genauigkeit der *large-core*-Pseudopotentiale mit steigender Gruppennzahl (14  $\rightarrow$  17) zunehmen.

Auf Grund der fehlenden Flexibilität der  $(n - 1)spd$  Schalen ist die Genauigkeit der *large-core*-Pseudopotentiale wesentlich schlechter als bei den *small-core*-Pseudopotentialen. Die Abweichung von den Allelektronenreferenzdaten liegen hier bei bis zu 0.3 eV für die einzelnen relativistischen Zustände und bei mehreren Hundertstel eV für die Konfigurationsmittel.

Die Fehler der Orbitalenergien für *ns* und *np* liegen bei ca. 0.3-0.7%, während bei den *small-core*-Pseudopotentialen diese Fehler kleiner als 0.2% sind.

Wie anhand von Blei- und Wismutverbindungen weiter unten gezeigt wird (vgl. Kapitel 5.3), sind die Ergebnisse aus korrelierten Rechnungen mit den *large-core*-Pseudopotentialen nicht sehr genau. Kombiniert man jedoch *small-core*- und *large-core*-Pseudopotentiale im Rahmen der *spin-free-state-shift*-Methode (vgl. Kapitel 2.3.3), erhält man exzellente Ergebnisse. Dies zeigt, daß Spin-Bahn-Effekte auch durch *large-core*-Pseudopotentiale gut beschrieben werden, daß aber für eine genaue Beschreibung auf einkomponentigem Niveau *small-core*-Pseudopotentiale verwendet werden müssen. Auf alle Fälle beansprucht diese Kombination von *small-core*- und *large-core*-Pseudopotentialen wesentlich weniger Rechenzeit als reine *small-core*-Pseudopotentialrechnungen, da zweikomponentige CI-Rechnungen zu sehr großen Hamiltonmatrizen führen (vgl. Kapitel 2.3.3).

Zu allen *large-core*-Pseudopotentialen wurden Rumpfpolarisationspotentiale (CPP) justiert, da wegen der eingefrorenen  $(n - 1)spd$  Schalen Rumpf-Valenz-Korrelation nicht direkt eingeführt werden kann (vgl. Kapitel 2.3.1). Dipolpolarisierbarkeiten  $\alpha$  und cut-off-Parameter  $\delta$  sind in Tabelle 4.50 angegeben.

#### 4.3.1 Zinn und Germanium

Die Referenzzustände wurden aus den folgenden Orbitalkonfigurationen erzeugt:

$$\begin{aligned}
 E^0 & ns^2 np^2, ns^1 np^3, ns^2 np^1 (n + 1)s \\
 E^+ & ns^2 np^1, ns^1 np^2, ns^2 (n + 1)s^1, ns^2 (n + 1)p^1 \\
 E^{2+} & ns^2, ns^1 np^1, np^2 \\
 E^- & ns^2 np^3 \\
 E^{3+} & nd^1 - (n + 3)d^1, 4f^1 - 7f^1
 \end{aligned}$$

Die Genauigkeit des Fits ist hier  $\leq 0.15$  eV für die einzelnen Zustände und  $\leq 0.05$  eV für die Konfigurationsmittel. Die Pseudopotentialparameter sind in Tabelle 4.36 aufgelistet. In Tabelle 4.37 sind die optimierten  $(6s6p)/[4s4p]$  Basissätze angegeben.

#### 4.3.2 Wismut, Antimon und Arsen

Die Referenzzustände wurden aus den folgenden Orbitalkonfigurationen erzeugt:

Tabelle 4.36: Parameter der MCDHF-justierten *large-core*-Potentiale für Sn und Ge

		Sn		Ge	
l	j	B	$\beta$	B	$\beta$
s	1/2	67.9255550	2.0817778	149.2467005	4.8020421
		-7.3096654	1.0700420		
p	1/2	56.6010154	2.0942736	132.8432706	4.2968508
		-2.1755382	0.9988660		
p	3/2	56.5986731	2.0200673	132.8443495	4.1643411
		-2.1999155	1.0955041		
d	3/2	6.5059047	0.7540056	4.4900801	1.0618733
d	5/2	6.5389257	0.7417833	4.4711981	1.0500223
f	5/2	-10.1092286	1.2312923	-3.0150146	1.3220766
f	7/2	-10.1093651	1.2291123	-3.0375642	1.3221438

Tabelle 4.37:  $(6s6p)/[4s4p]$  Basissätze für die Sn und Ge *large-core*-Pseudopotentiale

Sn					Ge				
Exp.	Koeff.				Exp.	Koeff.			
<i>s</i> Basissatz									
1.564000	0.8094417	0.	0.	0.	3.025708	0.3926076	0.	0.	0.
1.147943	-1.6414374	0.	0.	0.	2.233471	-0.6288595	0.	0.	0.
0.844112	0.4898369	0.	0.	0.	0.557046	-0.4361730	0.	0.	0.
0.183681	0.	1.	0.	0.	0.412627	0.	1.	0.	0.
0.078194	0.	0.	1.	0.	0.152627	0.	0.	1.	0.
0.033185	0.	0.	0.	0.	0.064612	0.	0.	0.	1.
<i>p</i> Basissatz									
1.897761	0.1273009	0.	0.	0.	1.530000	-0.0186636	0.	0.	0.
1.405749	-0.2456173	0.	0.	0.	1.125000	-0.3059535	0.	0.	0.
0.260882	0.2907654	0.	0.	0.	0.830000	0.3220813	0.	0.	0.
0.124851	0.	1.	0.	0.	0.224090	0.	1.	0.	0.
0.060877	0.	0.	1.	0.	0.089898	0.	0.	1.	0.
0.029202	0.	0.	0.	1.	0.038038	0.	0.	0.	1.

$$\begin{aligned}
E^0 & ns^2 np^3, ns^1 np^4, ns^2 np^2 (n+1)s^1, ns^2 np^2 (n+1)p^1 \\
E^+ & ns^2 np^2, ns^1 np^3, ns^2 np^1 (n+1)s^1 \\
E^{2+} & ns^2 np^1, ns^1 np^2, np^3, ns^2 (n+1)s^1, ns^2 (n+1)p^1 \\
E^- & ns^2 np^4 \\
E^{4+} & nd^1 - (n+3)d^1, kf^1 - (k+3)f^1
\end{aligned}$$

mit  $k=4$  für Sb, As und  $k=5$  für Bi.

Die Genauigkeit des Fits liegt bei ca. 0.25 eV für die einzelnen Zustände und ca. 0.07 eV für die Konfigurationsmittel. Die größten Fehler treten hier bei hochangeregten Zuständen mit Anregungen von  $ns$  nach  $np$  auf.

Die Pseudopotentialparameter sind in Tabelle 4.38 aufgelistet, die optimierten Basissätze sind in Tabelle 4.39 und 4.40 angegeben. Für Bi und Sb wurden jeweils 2 Gaußfunktionen für die  $s$ -,  $p_{1/2}$ - und  $p_{3/2}$ -Potentiale verwendet, während für As nur jeweils eine Gaußfunktion benutzt wurde, da sich dort die Genauigkeit des Fits sich mit weiteren Gaußfunktionen nicht weiter verbessern ließ; dasselbe gilt auch für Se (siehe Kapitel 4.3.3). Da für Wismut molekulare Rechnungen angefertigt wurden, wurde die auf SCF-Niveau optimierte primitive (6s6p) Basis durch 3  $d$  und 2  $f$  Funktionen ergänzt. Die zwei härteren  $d$  Exponenten und die  $f$ -Funktionen wurden auf CCSD(T)-Niveau optimiert, um die diffuse  $d$  Funktion zu bestimmen, wurden die ersten beiden  $d$  Funktionen *even-tempered* fortgesetzt. In den zweikomponentigen CIS-Rechnungen der Kapitel 5.3.9-5.3.13 mit dem *large-core*-Pseudopotential für Bi wurde die (6s6p)/[4s4p] Basis zusammen mit den zwei härteren  $d$  Funktionen verwendet, die korrelierten einkomponentigen Rechnungen wurden mit der unkontrahierten (6s6p3d2f) Basis durchgeführt.

### 4.3.3 Polonium, Selen und Tellur

Die Referenzzustände wurden aus den folgenden Orbitalkonfigurationen erzeugt:

$$\begin{aligned}
E^0 & ns^2 np^4, ns^1 np^5, ns^2 np^3 (n+1)s^1, ns^2 np^3 (n+1)p^1 \\
E^+ & ns^2 np^3, ns^1 np^4, ns^2 np^2 (n+1)s^1, ns^2 np^2 (n+1)p^1 \\
E^{2+} & ns^2 np^2, ns^1 np^3, ns^2 np^1 (n+1)s^1 \\
E^- & ns^2 np^5 \\
E^{5+} & nd^1 - (n+3)d^1, kf^1 - (k+3)f^1
\end{aligned}$$

mit  $k=4$  für Te, Se und  $k=5$  für Po.

Die Justierfehler bei den *large-core*-Pseudopotentialen der Elemente der Gruppe 16 sind  $\leq 0.3$  eV (0.03 eV) für einzelne Zustände (Konfigurationsmittel). Pseudopotentialparameter sind in Tabelle 4.41, Basissätze in den Tabellen 4.42 und 4.43 aufgelistet.

Tabelle 4.38: Parameter der MCDHF-justierten *large-core*-Potentiale für Bi, Sb und As

		Bi		Sb		As	
l	j	B	$\beta$	B	$\beta$	B	$\beta$
s	1/2	35.7556217	1.9941525	67.8928811	2.3320412	54.9261640	3.6251502
		-0.4041129	0.2402860	-7.4205862	1.3765308		
p	1/2	8.0653240	0.8960389	56.5923907	2.2261283	52.0024236	3.4069525
		-0.5137649	0.2625802	-2.2090921	1.2431575		
p	3/2	8.5734050	0.8754630	56.5845355	2.1218095	49.4027992	3.2601947
		-0.2262668	0.2328463	-2.2752362	1.3165956		
d	3/2	10.1511129	0.7797751	9.4355439	0.9300127	6.57435558	1.35595039
d	5/2	9.9671372	0.7392165	9.3959206	0.9126511	6.55008436	1.34184304
f	5/2	-6.1752765	0.9875192	-14.8603690	1.6317906	-5.99219740	5.30385044
f	7/2	-5.9041937	0.9599074	-14.5521407	1.6098025	-8.14260717	5.48617095

#### 4.3.4 Jod, Brom und Astatin

Für Iod und Brom wurden jeweils zwei verschiedene Pseudopotentiale bereitgestellt. Der erste Satz wurde wie früher justiert: die Allelektronenreferenzdaten wurden aus allen relativistischen Zuständen einer Auswahl von Orbitalkonfigurationen erzeugt. Hier hat man jedoch das Problem, daß wegen der Berücksichtigung von hochangeregten, schwer justierbaren Zuständen die Spin-Bahn-Aufspaltung der  $ns^2np^5$  Grundzustandskonfigurationen wesentlich unterschätzt wird (ca. 0.06 eV bei Jod, ca. 0.04 eV bei Brom, vgl. Tabelle 4.49). Da aber bei den Halogenen die Spin-Bahn-Aufspaltung des Grundzustandes besonders beachtet und untersucht wird, ist es wünschenswert, diese durch ein Pseudopotential möglichst gut zu beschreiben.

Bei der zweiten Art von Pseudopotentialen wurde derselbe Satz von Orbitalkonfigurationen gewählt, allerdings wurde die Term-aufspaltung nur für die Grundzustandskonfigurationen von  $E^0$ ,  $E^+$  und  $E^{2+}$  sowie für die  $E^{6+}$   $d$  und  $f$  Zustände berücksichtigt, bei den restlichen Konfigurationen wurde am Konfigurationsmittel (einzelne Zustände jeweils  $2j + 1$  gewichtet) justiert. Jetzt ist die Spin-Bahn-Aufspaltung der  $E^0$   $5s^25p^5$  Grundzustandskonfigurationen nur noch um ca. 0.015 eV zu gering (vgl. Tabelle 4.49).

Tabelle 4.39: Basissätze für die Bi und Sb *large-core*-Pseudopotentiale

Bi					Sb				
Exp.	Koeff.				Exp.	Koeff.			
<i>s</i> Basissatz									
1.696224	0.5191133	0.	0.	0.	1.817000	0.7172710	0.	0.	0.
1.248042	-0.9120446	0.	0.	0.	1.336276	-1.3995826	0.	0.	0.
0.365482	-0.2596028	0.	0.	0.	0.984000	0.3211710	0.	0.	0.
0.270727	0.	1.	0.	0.	0.218237	0.	1.	0.	0.
0.120284	0.	0.	1.	0.	0.094049	0.	0.	1.	0.
0.055908	0.	0.	0.	1.	0.040123	0.	0.	0.	1.
<i>p</i> Basissatz									
3.671058	0.0101980	0.	0.	0.	2.061268	0.1407548	0.	0.	0.
0.555533	-0.3176117	0.	0.	0.	1.526865	-0.2760628	0.	0.	0.
0.411224	0.3860407	0.	0.	0.	0.303261	0.3287999	0.	0.	0.
0.165982	0.	1.	0.	0.	0.148617	0.	1.	0.	0.
0.077856	0.	0.	1.	0.	0.074125	0.	0.	1.	0.
0.036620	0.	0.	0.	1.	0.036257	0.	0.	0.	1.
<i>d</i> Basissatz									
0.256	1.	0.	0.						
0.134	0.	1.	0.						
0.070	0.	0.	1.						
<i>f</i> Basissatz									
0.508	1.	0.							
0.195	0.	1.							

Tabelle 4.40:  $(6s6p)/[4s4p]$  Basissatz für das As *large-core*-Pseudopotential

Exp.	Koeff.			
<i>s</i> Basissatz				
3.069423	0.3325016	0.	0.	0.
2.268204	-0.5657862	0.	0.	0.
0.858631	-0.1684706	0.	0.	0.
0.415970	0.	1.	0.	0.
0.180588	0.	0.	1.	0.
0.078583	0.	0.	0.	1.
<i>p</i> Basissatz				
1.275524	-0.3212083	0.	0.	0.
0.942483	0.3004779	0.	0.	0.
0.289765	0.4662713	0.	0.	0.
0.125374	0.	1.	0.	0.
0.056931	0.	0.	1.	0.
0.023456	0.	0.	0.	1.

Tabelle 4.41: Parameter der MCDHF-justierten *large-core*-Potentiale für Po, Se und Te

		Po		Te		Se	
<i>l</i>	<i>j</i>	<i>B</i>	$\beta$	<i>B</i>	$\beta$	<i>B</i>	$\beta$
<i>s</i>	1/2	33.8366377	1.6728316	50.2176743	2.6564833	62.9446939	3.9113937
		-4.1533972	0.8018972	1.9829412	2.2819741		
<i>p</i>	1/2	35.0043591	1.5091340	119.8140462	2.9469877	29.1017922	2.8728045
		-4.1315978	0.7484075	-1.9533781	1.7501680		
<i>p</i>	3/2	35.0056953	1.3878345	119.8100764	2.7900011	28.1213397	2.7637310
		-4.1255587	0.8186775	-1.9324982	1.9095792		
<i>d</i>	3/2	13.7105368	0.9162418	12.6477389	1.1072335	8.9974457	1.6702411
		13.2232368	0.8649510	12.4978355	1.0840590	8.9674249	1.6535419
<i>f</i>	5/2	-6.1572804	1.0601323	-18.6600932	1.9926134	-6.5465542	2.2569602
		-5.7332460	1.0150934	-18.3136414	1.9682807	-6.5472077	2.2522279



Tabelle 4.42:  $(6s6p)/[4s4p]$  Basissätze für die Po und Te *large-core*-Pseudopotentiale

Po					Te				
Exp.	Koeff.				Exp.	Koeff.			
<i>s</i> Basissatz									
2.549831	-0.0936551	0.	0.	0.	4.620870	-0.0762585	0.	0.	0.
1.856210	0.8748937	0.	0.	0.	3.407086	0.2221625	0.	0.	0.
1.374970	-1.2464530	0.	0.	0.	1.353795	-0.5415143	0.	0.	0.
0.310166	0.	1.	0.	0.	0.278218	0.	1.	0.	0.
0.149667	0.	0.	1.	0.	0.128403	0.	0.	1.	0.
0.069390	0.	0.	0.	1.	0.060012	0.	0.	0.	1.
<i>p</i> Basissatz									
2.490870	-0.0459171	0.	0.	0.	4.772823	-0.0384119	0.	0.	0.
1.843336	0.2857161	0.	0.	0.	3.508559	0.1129921	0.	0.	0.
1.365434	-0.4074035	0.	0.	0.	1.653984	-0.2296047	0.	0.	0.
0.296807	0.	1.	0.	0.	0.326880	0.	1.	0.	0.
0.128541	0.	0.	1.	0.	0.139746	0.	0.	1.	0.
0.053546	0.	0.	0.	1.	0.057761	0.	0.	0.	1.

Tabelle 4.43:  $(6s6p)/[4s4p]$  Basissatz für das Se *large-core*-Pseudopotential

Exp.	Koeff.			
<i>s</i> Basissatz				
3.300301	0.3858156	0.	0.	0.
2.434170	-0.6685115	0.	0.	0.
0.713896	-0.3845978	0.	0.	0.
0.528812	0.	1.	0.	0.
0.211428	0.	0.	1.	0.
0.091713	0.	0.	0.	1.
<i>p</i> Basissatz				
5.153564	0.0111174	0.	0.	0.
2.057511	-0.1024279	0.	0.	0.
0.604512	0.2263770	0.	0.	0.
0.291191	0.	1.	0.	0.
0.133145	0.	0.	1.	0.
0.058335	0.	0.	0.	1.

Erster Satz von Pseudopotentialen:

Die Referenzzustände wurden aus den folgenden Orbitalkonfigurationen erzeugt:

$$\begin{aligned} E^0 & ns^2 np^5, ns^1 np^6, ns^2 np^4 (n+1)s^1, ns^2 np^4 (n+1)p^1 \\ E^+ & ns^2 np^4, ns^1 np^5, ns^2 np^3 (n+1)s^1, ns^2 np^3 (n+1)p^1 \\ E^{2+} & ns^2 np^3, ns^1 np^4 \\ E^- & ns^2 np^6 \\ E^{6+} & nd^1 - (n+3)d^1, kf^1 - (k+3)f^1 \end{aligned}$$

mit  $k=4$  für I, Br und  $k=5$  für At.

Die Genauigkeit des Pseudopotentialfits dieser Elemente liegt bei 0.2 eV für die einzelnen Zustände und 0.05 eV für die Konfigurationsmittel. Auch hier treten die größten Fehler bei Zuständen mit Anregungen von  $ns$  nach  $np$  auf.

Für die  $d$ - und im Falle von I auch  $f$ -Potentiale wurden pro  $lj$ -Wert jeweils 2 Gaußfunktionen benötigt, da sich mit nur 1 Gaußfunktion im Gegensatz zu den Elementen der Gruppen 15 und 16 keine befriedigende Genauigkeit erzielen ließ. Die MCDHF-justierten *large-core*-Pseudopotentiale für Brom und Jod, die hier vorgestellt werden, wurden auch in unseren Testrechnungen für Bleibromid und Bleijodid, zusammen mit den zugehörigen CPPs, eingesetzt. (Der zweite Satz von Pseudopotentialen, welcher für die Testrechnungen für BiBr und BiI verwendet wurde, stand zu diesem Zeitpunkt noch nicht zur Verfügung.) Auch hier wurde jeweils eine  $(6s6p)/[4s4p]$  Basis nach dem eingangs erwähnten Verfahren optimiert. Diese Basissätze wurden (im Falle von Iod und Brom) durch eine diffuse  $s$ -, eine diffuse  $p$ -, 3  $d$ - und 2  $f$ -Funktionen ergänzt. Um die zusätzliche  $s$ - und die zusätzliche  $p$ - Funktion zu bestimmen, wurden jeweils die beiden kleinsten Exponenten der primitiven  $6s$ - bzw.  $6p$ -Sätze *even-tempered* fortgesetzt. Die  $d$ - und  $f$ -Funktionen wurden für Br einem aug-cc-pVTZ [44] Basissatz entnommen. Für Iod wurden die  $d$ - und  $f$ -Funktionen einem aug-cc-pVTZ artigen Basissatz entnommen, den M. Schweizer<sup>1</sup> auf CCSD(T)-Niveau für dieses Pseudopotential optimiert hatte.

Pseudopotentialparameter sind in Tabelle 4.44, Basissätze in Tabelle 4.45 aufgelistet.

---

<sup>1</sup>M. Schweizer, Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart.

Tabelle 4.44: Parameter der MCDHF-justierten *large-core*-Potentiale für I, Br (erster Satz von Potentialen) und Astatin

		I		Br		At	
<i>l</i>	<i>j</i>	<i>B</i>	$\beta$	<i>B</i>	$\beta$	<i>B</i>	$\beta$
<i>s</i>	1/2	83.0982026	3.5021121	61.4869117	5.2825501	170.7113783	10.0004773
		5.0640734	1.7450905	9.0469402	2.3495156	39.5667757	1.8204462
<i>p</i>	1/2	81.8845938	2.9842915	53.8785744	4.3170653	25.4968482	1.4226192
		2.3249436	1.5902274	4.5826913	2.2159634	-2.2932043	0.6126177
<i>p</i>	3/2	83.4127945	3.0178404	53.8839281	4.2110928	25.4889293	1.3410442
		2.7206686	1.1986566	3.6827323	1.9616320	-2.3205076	0.7824939
<i>d</i>	3/2	20.5863806	1.9990362	18.6516738	3.6237105	20.4405231	1.5108494
		5.4433344	0.9989822	3.9407932	1.4870642	5.4940483	0.8183488
<i>d</i>	5/2	20.8134942	1.9677672	18.3313860	3.6139015	20.8172394	1.4502860
		5.2790022	0.9722721	4.0916129	1.4885525	5.1070508	0.7633171
<i>f</i>	5/2	-27.4800265	2.9288123	-8.4701554	2.7645128	-6.2691622	1.1471977
		-0.3466171	0.2873525				
<i>f</i>	7/2	-27.1696633	2.9040686	-8.4452795	2.7566526	-5.8181483	1.0964910
		-0.4789441	0.4893800				

Tabelle 4.45:  $(7s7p3d2f)/[5s5p3d2f]$  Basissätze für die I und Br *large-core*-Pseudopotentiale des ersten Satzes

I						Br					
Exp.	Koeff.					Exp.	Koeff.				
<i>s</i> Basissatz											
5.779948	-0.0784969	0.	0.	0.	0.	9.320222	-0.0115161	0.	0.	0.	0.
4.105534	0.2234420	0.	0.	0.	0.	6.595244	0.0637714	0.	0.	0.	0.
1.487440	-0.5675934	0.	0.	0.	0.	2.069358	-0.3876932	0.	0.	0.	0.
0.309745	0.	1.	0.	0.	0.	0.439306	0.	1.	0.	0.	0.
0.141149	0.	0.	1.	0.	0.	0.199343	0.	0.	1.	0.	0.
0.064651	0.	0.	0.	1.	0.	0.090651	0.	0.	0.	1.	0.
0.030	0.	0.	0.	0.	1.	0.041	0.	0.	0.	0.	1.
<i>p</i> Basissatz											
2.676359	0.1365898	0.	0.	0.	0.	5.745770	0.0169336	0.	0.	0.	0.
1.911685	-0.2874169	0.	0.	0.	0.	2.640047	-0.1205659	0.	0.	0.	0.
0.389627	0.3833888	0.	0.	0.	0.	0.655015	0.2689385	0.	0.	0.	0.
0.190312	0.	1.	0.	0.	0.	0.322455	0.	1.	0.	0.	0.
0.096497	0.	0.	1.	0.	0.	0.151623	0.	0.	1.	0.	0.
0.047393	0.	0.	0.	1.	0.	0.067090	0.	0.	0.	1.	0.
0.023	0.	0.	0.	0.	1.	0.030	0.	0.	0.	0.	1.
<i>d</i> Basissatz											
0.355	1.	0.	0.			0.706190	1.	0.	0.		
0.1851	0.	1.	0.			0.263900	0.	1.	0.		
0.1025	0.	0.	1.			0.104700	0.	0.	1.		
<i>f</i> Basissatz											
0.433	1.	0.				0.551500	1.	0.			
0.2026	0.	1.				0.258000	0.	1.			

Tabelle 4.46:  $(6s6p)/[4s4p]$  Basissatz für das At *large-core*-Pseudopotential

At				
Exp.	Koeff.			
<i>s</i> Basissatz				
5.731120	0.0431111	0.	0.	0.
4.093657	-0.1437493	0.	0.	0.
2.206922	0.8451762	0.	0.	0.
1.576373	0.	1.	0.	0.
0.293374	0.	0.	1.	0.
0.115499	0.	0.	0.	1.
<i>d</i> Basissatz				
2.027481	0.0614820	0.	0.	0.
1.139803	-0.2637416	0.	0.	0.
0.520679	0.1654923	0.	0.	0.
0.259669	0.	1.	0.	0.
0.119985	0.	0.	1.	0.
0.053211	0.	0.	0.	1.

Zweiter Satz von Potentialen:

Die Referenzzustände wurden, wie oben schon angedeutet, aus allen relativistischen Zuständen der Orbitalkonfigurationen  $E^0 ns^2 np^5$ ,  $E^+ ns^2 np^4$ ,  $E^{2+} ns^2 np^3$ ,  $E^{6+} nd^1 - (n + 3)d^1$  und  $E^{6+} 4f^1 - 7f^1$  sowie aus den Konfigurationsmitteln (einzelne Zustände  $2j + 1$  gewichtet) der restlichen Referenzzustände, die für den ersten Potentialsatz verwendet wurden, erzeugt.

$(6s6p)/[4s4p]$  Basissätze (vgl. Tabelle 4.48) und Rumpfpolarisationspotentiale (vgl. Tabelle 4.50) wurden neu justiert. Die Basissätze wurden mit denselben *s*-, *p*-, *d*- und *f*-Funktionen wie beim ersten Pseudopotentialsatz zu  $(7s7p3d2f)/[5s5p3d2f]$  Basissätzen fortgesetzt.

Tabelle 4.47: Parameter des zweiten Satzes von *large-core*-Potentialen von I und Br

		I		Br	
l	j	B	$\beta$	B	$\beta$
s	1/2	83.1075465	3.3802296	61.5422720	4.8860442
		5.0993428	1.9734539	9.1188916	2.6314988
p	1/2	81.8970600	2.9253234	54.0053054	3.9666034
		2.3349647	1.9031876	4.9570312	3.1783146
p	3/2	83.4117704	3.0735565	53.8593632	4.5041668
		2.6266927	1.1196894	3.8370932	1.7291089
d	3/2	20.5863806	1.9990362	18.6516738	3.6237105
		5.4433344	0.9989822	3.9407932	1.4870642
d	5/2	20.8134942	1.9677672	18.3313860	3.6139015
		5.2790022	0.9722721	4.0916129	1.4885525
f	5/2	-27.4800265	2.9288123	-8.4701554	2.7645128
		-0.3466171	0.2873525		
f	7/2	-27.1696633	2.9040686	-8.4452795	2.7566527
		-0.4789441	0.4893800		

Tabelle 4.48:  $(6s6p)/[4s4p]$  Basissätze für die I und Br *large-core*-Pseudopotentiale des zweiten Satzes

I					Br				
Exp.	Koeff.				Exp.	Koeff.			
<i>s</i> Basissatz									
5.311170	-0.0980050	0.	0.	0.	5.589982	0.0401635	0.	0.	0.
3.762566	0.2971094	0.	0.	0.	3.700647	0.1095247	0.	0.	0.
1.628957	-0.5339216	0.	0.	0.	2.270480	-0.4876539	0.	0.	0.
1.163541	0.	1.	0.	0.	0.421604	0.	1.	0.	0.
0.289886	0.	0.	1.	0.	0.186573	0.	0.	1.	0.
0.114132	0.	0.	0.	1.	0.083828	0.	0.	0.	1.
<i>p</i> Basissatz									
5.727873	-0.0180737	0.	0.	0.	6.058912	0.0144726	0.	0.	0.
4.068994	0.0628404	0.	0.	0.	2.648476	-0.1162664	0.	0.	0.
1.743004	-0.1956218	0.	0.	0.	0.689929	0.2247201	0.	0.	0.
0.378180	0.	1.	0.	0.	0.358944	0.	1.	0.	0.
0.162712	0.	0.	1.	0.	0.168180	0.	0.	1.	0.
0.066961	0.	0.	0.	1.	0.072267	0.	0.	0.	1.

Tabelle 4.49:  ${}^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$  Aufspaltung (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der  $ns^2np^5$  Grundzustandskonfiguration von Brom und Iod aus numerischen MCDHF-Allelektronen (AE)- und Pseudopotentialrechnungen des ersten (PP1) bzw. zweiten (PP2) Satzes von Pseudopotentialen

	AE	PP1	PP2
Brom	3683	3290	3637
Iod	7642	7150	7522

Tabelle 4.50: Dipolpolarisierbarkeit  $\alpha$  und *cut-off* Parameter  $\delta$  (a.u.) der Rumpfpolarisationspotentiale der *large-core*-Pseudopotentiale der Gruppen 14-17.

	$\alpha$	$\delta$
Sn	2.2640	0.768
Ge	0.7628	1.251
Bi	2.7780	0.683
Sb	1.6800	1.827
As	0.5096	1.314
Po	2.2020	0.772
Te	1.2950	2.550
Se	0.3604	1.655
At	1.7930	1.088
I	1.0280	1.236 (1.247)
Br	0.2656	2.205 (2.259)

Die in Klammern angegebenen Werte für  $\delta$  gehören zu dem zweiten Satz von Pseudopotentialen für Iod und Brom.

Werte für  $\alpha$  aus Ref. [130].



# 5 Testrechnungen

## 5.1 Allgemeines

Für einige unserer im Rahmen dieser Arbeit angefertigten MCDHF-justierten Pseudopotentiale wurden ein- und zweikomponentige Testrechnungen durchgeführt. Es wurden sowohl *small-core*- als auch *large-core*-Pseudopotentiale eingesetzt. Allgemein ist zu sehen, daß mit *large-core*-Pseudopotentialen zwar atomare Ergebnisse sehr gut reproduziert werden können (dies liegt daran, daß die Pseudopotentiale an atomare Valenzspektren angepaßt wurden), daß aber die Ergebnisse aus molekularen Rechnungen mit den *large-core*-Pseudopotentialen nicht voll befriedigend sind. Hier sind Bindungsabstände oftmals zu kurz, Schwingungskonstanten und Bindungsenergien zu hoch. Dies liegt nicht an der frozen-core Näherung, deren Defekte wir im *large-core*-Fall durch Verwendung von CPPs (vgl. Kapitel 2.3.1) kompensieren können, sondern an einer Unterschätzung von interatomarer Pauli-Repulsion [1]. In dieser Arbeit wird am Beispiel von Blei- und Wismutverbindungen (vgl. Kapitel 5.3.2 - Kapitel 5.3.13) gezeigt, daß man *small-core*- und *large-core*-Pseudopotentiale gut kombinieren kann: Spin-Bahn-Effekte werden auch mit *large-core*-Pseudopotentialen sehr gut erfaßt, skalar-relativistische und Korrelations-Effekte können mit *small-core*-Pseudopotentialen berechnet und über *spin-free-state shifts* (vgl. Kapitel 2.3.3) im zweikomponentigen Fall berücksichtigt werden.

Unsere Rechnungen wurden auch mit anderen in der Literatur angegebenen Daten verglichen. Dort wurden oftmals *medium-core*-Pseudopotentiale verwendet ( $(n-1)d\ n\ s\ n\ p$  im Valenzraum). Obwohl die *medium-core*-Pseudopotentiale durch Aufnahme der  $(n-1)d$  Schale in den Valenzraum eine wesentlich größere Flexibilität als die *large-core*-Pseudopotentiale garantieren, sind auch hier molekulare Ergebnisse oftmals nicht sehr exakt. Hier hat man oft das Problem, daß Bindungsabstände zu groß und Schwingungskonstanten zu niedrig sind. Dies liegt daran, daß alle radialen Knoten der  $n\ s\ n\ p$ -Orbitale entfernt sind, einschließlich derjenigen im Bereich des Maximums von  $(n-1)d$ . Daraus resultiert eine starke

Beeinflussung der  $(n - 1)d - nsnp$ -Wechselwirkung.

## 5.2 Atomare Rechnungen

### 5.2.1 Thallium

Es werden nun Rechnungen für die Spin-Bahn-Aufspaltung des  $^2P$  Grundzustandes des Tl Atoms besprochen. Dabei wurde unser neues MCDHF-justiertes *small-core*-Pseudopotential (vgl. Kapitel 4.2.1) eingesetzt. Die zweikomponentigen Rechnungen wurden mit dem CI Code des Columbus Pakets [91] von R.M. Pitzer durchgeführt. In den meisten Fällen wurde die in Kapitel 4.2.1 beschriebene  $(12s12p9d3f)/[6s6p4d3f]$  Basis verwendet. Da das CI von einem einkomponentigen SCF startet (vgl. Kapitel 2.3), erfaßt man durch Spin-Bahn-Wechselwirkung bedingte Orbitalrelaxation erst durch Einführen von Einfachanregungen. Eine solche Relaxation erfordert unterschiedliche Radialteile der  $nlj$  ( $j = l \pm 1/2$ ) Orbitale. Bei Einführung von Einfachanregungen erhält man diese Relaxation, da sich die Gesamtwellenfunktionen für  $^2P_{1/2}$  und  $^2P_{3/2}$  aufgrund verschiedener CI-Vektoren unterscheiden.

In der Tat ergibt entartete Spin-Bahn-Störungstheorie [121] eine, verglichen mit dem Experiment, um ca.  $1200 \text{ cm}^{-1}$  zu kleine Spin-Bahn-Aufspaltung. Bei der entarteten Spin-Bahn-Störungstheorie wird die Spin-Bahn-Matrix in der Basis der ungestörten Wellenfunktionen aufgestellt und diagonalisiert, wobei im vorliegenden Fall alle  $M_L$  und  $M_S$  Komponenten von  $^2P$  in die Basis eingehen. Durch Einführen von Einfachanregungen bezüglich dieses Referenzraums reduziert sich diese Abweichung auf  $750 \text{ cm}^{-1}$  (bzw.  $520 \text{ cm}^{-1}$ , wenn eine flexiblere Basis ( $p$  und  $d$  Sätze vollständig entkontrahiert) verwendet wird). Wird nur das  $6p$  Orbital relaxiert, erhält man einen um ca.  $1000 \text{ cm}^{-1}$  zu großen Relaxationseffekt. Dies zeigt, daß Relaxation der  $5p$  und  $5d$  Orbitale nötig ist, um die Spin-Bahn-Aufspaltung des Grundzustands richtig zu beschreiben<sup>1</sup>. In Tabelle 5.1 ist die Spin-Bahn-Aufspaltung des Grundzustands auf verschiedenen Korrelationsniveaus gezeigt. Verglichen werden Rechnungen mit unserem ener-

<sup>1</sup> Visscher und Saue [104] zeigten anhand von CIS-Rechnungen, daß in einer Allelektronenbehandlung dieser Effekt noch wesentlich größer ist. Wird dort nur  $6p$  relaxiert, dann wird die Spin-Bahn-Aufspaltung des  $^2P$ -Grundzustandes mit  $14741 \text{ cm}^{-1}$  um fast 100% überschätzt (gegenüber  $7643 \text{ cm}^{-1}$  bei Relaxation aller Orbitale). Um die Aufspaltung sinnvoll zu beschreiben, müssen hier auch tiefliegende Rumpforbitale relaxiert werden, hierzu werden sehr große Basissätze benötigt. Beim Einsatz von Pseudopotentialen wird dieses Problem umgangen; hier wird der Relaxationseffekt der Rumpforbitale durch die Justierung implizit vom Pseudopotential übernommen.

giekonsistenten 21 Valenzelektronen(v.e.)-Pseudopotential und mit dem orbital-konsistenten 13 v.e.-Pseudopotential (*medium-core*-Pseudopotential, aus Referenz [15]). Man sieht hier einen deutlichen Unterschied zwischen den beiden Pseudopotentialen. Ohne Berücksichtigung von Relaxation liefert das 13 v.e.-Pseudopotential eine um  $790 \text{ cm}^{-1}$  größere Spin-Bahn-Aufspaltung. Dafür ist bei Verwendung des 13 v.e.-Pseudopotentials der Relaxationseffekt wesentlich kleiner als mit dem 21 v.e.-Pseudopotential. Werden alle Orbitale außerhalb des Pseudopotentialrumpfes relaxiert, erhöht sich die Spin-Bahn-Aufspaltung im Falle des 13 v.e.-Pseudopotentials nur um ca.  $270 \text{ cm}^{-1}$  (gegenüber  $690 \text{ cm}^{-1}$  bei Verwendung des 21 v.e.-Pseudopotentials).

Vergleicht man in Tabelle 5.1 die beiden Rechnungen auf CISD-Niveau ohne Einschränkungen (außer dem Einfrieren von  $5s$  im Falle des 21 v.e.-Pseudopotentials) so sieht man, daß man bei Verwendung des 13 v.e.-Pseudopotentials deutlich (ca.  $210 \text{ cm}^{-1}$ ) tiefer bleibt, als bei Verwendung des 21 v.e.-Pseudopotentials. Aber auch im letzteren Fall bleibt man im Vergleich mit dem Experiment um ca.  $240 \text{ cm}^{-1}$  zu tief. Dies könnte aber durchaus an der mangelnden Flexibilität der Basis liegen (die angesprochene flexiblere Basis konnte hier aus technischen Gründen nicht verwendet werden), denn die fehlenden  $240 \text{ cm}^{-1}$  entsprechen ziemlich genau dem demonstrierten Basissatzeffekt auf CIS-Niveau (ca.  $225 \text{ cm}^{-1}$ ). Bei Verwendung des 13 v.e.-Pseudopotentials ist der Basissatzeffekt dagegen vernachlässigbar (ca.  $20 \text{ cm}^{-1}$  auf CIS-Niveau). Ein Vergleich der Rechnungen mit eingefrorenem  $5s5p5d$ -Rumpf (was einer Rechnung mit einem *large-core*-Pseudopotential entspricht) zeigt, daß die beiden Pseudopotentiale fast identische Ergebnisse liefern (mit dem 13 v.e.-Pseudopotential ist die Spin-Bahn-Aufspaltung um  $85 \text{ cm}^{-1}$  größer als mit dem 21 v.e.-Pseudopotential), die in besserer Übereinstimmung mit dem Experiment sind (die Spin-Bahn-Aufspaltung ist um  $180 \text{ cm}^{-1}$  mit dem 21 v.e.- und um  $95 \text{ cm}^{-1}$  mit dem 13 v.e.-Pseudopotential zu klein) als die Ergebnisse der Rechnungen mit korrelierten Rumpfen. Dies ist jedoch auf eine Fehlerkompensation zurückzuführen: Die Relaxation von  $6p$  wird überschätzt, was die Spin-Bahn-Aufspaltung erhöht, die fehlende Rumpf-Valenzkorrelation dagegen erniedrigt die Spin-Bahn-Aufspaltung wieder.

In Übereinstimmung mit anderen Autoren [1],[29] haben wir festgestellt, daß Valenzkorrelation die Spin-Bahn-Aufspaltung um ca.  $250 \text{ cm}^{-1}$  reduziert, während Rumpf-Valenzkorrelation diesen Effekt überkompensiert und zu einer Vergrößerung der Spin-Bahn-Aufspaltung von ca.  $500 \text{ cm}^{-1}$  führt.

Tabelle 5.1:  ${}^2P_{1/2} - {}^2P_{3/2}$  Spin-Bahn-Aufspaltung des Grundzustandes des Tl Atoms (in  $\text{cm}^{-1}$ ) mit a) dem Pseudopotential dieser Arbeit und b) dem aus Ref.[15]<sup>1)</sup>.

	a)	b)
SCF <sup>2)</sup>	6580	7370
CIS <sup>3)</sup> , 5s5p5d eingefroren	8280 <sup>4)</sup>	8118 <sup>4)</sup>
CIS <sup>3)</sup> , 5s5p eingefroren	7901 <sup>4)</sup>	7640 <sup>4)</sup> , 7660
CIS <sup>3)</sup> , 5s eingefroren	7268 <sup>4)</sup> , 7041	—
CISD <sup>5)</sup> , 5s5p5d eingefroren, Doppelanregungen nur aus 6s6p <sup>6)</sup>	7613	7698
CISD <sup>5)</sup> , 5s eingefroren, Doppelanregungen nur aus 6s6p <sup>6)</sup>	6791	7034
CISD <sup>5)7)</sup> , 5s eingefroren	7530	7318
exp.	7793	

1) ANO Basissatz: (12s12p9d3f)/[6s6p4d3f], getrennt optimiert für beide Potentiale.

2) Spin-Bahn-CI im Referenzraum des entarteten  ${}^2P$  Zustandes.

3) Spin-Bahn-CI mit allen Einfachanregungen aus dem Referenzraum des entarteten  ${}^2P$  Zustandes.

4) *p* und *d* Basis vollständig entkontrahiert.

5) Spin-Bahn-CI mit allen Ein- und Zweifachanregungen aus dem Referenzraum, Restriktionen sind oben explizit angegeben.

6) Zweifachanregungen, welche die 5*p*, 5*d* Schalen einbeziehen, sind ausgeschlossen.

7) Rumpf-Rumpf Anregungen, d. h. gleichzeitige Anregungen zweier Orbitale der 5*p*, 5*d* Schalen, sind ausgeschlossen.

## 5.2.2 Blei

Nun stellen wir Rechnungen mit unserem MCDHF-justierten *small-core*-Pseudopotential für Blei vor. Alle Rechnungen wurden mit Pitzers Spin-Bahn-CI [91] bzw. MOLPRO [73] durchgeführt. Die Rechnungen mit Pitzers Programm wurden teilweise mit und teilweise ohne *spin-free-state shifts* (vgl. Kapitel 2.3.3) durchgeführt.

1) Feinstrukturaufspaltung der  $6s^26p^2$  Grundzustandskonfiguration:

Die  $6s^26p^2$  Grundzustandskonfiguration des Bleiatoms spaltet in  $^3P$ ,  $^1D$  und  $^1S$  (LS-Kopplungschema) bzw.  $^3P_0$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_2$ ,  $^1D_2$  und  $^1S_0$  (intermediäres Kopplungschema) auf.

Rechnungen auf CIS-Niveau:

Die hier vorgestellten zweikomponentigen Rechnungen wurden mit dem CI Code des Columbuspakets [91] unter Einbeziehung von Einfachanregungen durchgeführt, um die  $j$ -abhängige Relaxation des  $6p$  Orbitales zu beschreiben. Es wurde der in Kapitel 4.2.4 beschriebene  $(12s12p9d3f)/[6s6p4d3f]$  Basissatz, sowie teilweise dekontrahierte  $(12s12p9d3f)/[6s8p5d3f]$  bzw.  $(12s12p9d3f)/[6s10p7d3f]$  Basissätze verwendet. Man sieht (vgl. Tabelle 5.2), daß eine Rechnung mit dem  $[6s8p5d3f]$  Basissatz noch eine Vergrößerung der Termenergien (relativ zum  $^3P_0$  Grundzustand) von bis zu  $1200\text{ cm}^{-1}$  ( $^1D_2$ ) gegenüber einer Rechnung mit der  $[6s6p4d3f]$  Basis mit sich bringt, wogegen durch weitere Vergrößerung des  $pd$  Satzes nur noch Erhöhungen der Termenergien um höchstens  $250\text{ cm}^{-1}$  ( $^1S_0$ ) erzielt werden. (Es wurde nur der  $pd$  Satz vergrößert, da die  $s$  und  $f$  Sätze auf die Relaxation von  $5p$ ,  $5d$  und  $6p$  praktisch keinen Einfluß haben.) Auch hier, wie schon bei Thallium, ist zu sehen (vgl. Tabelle 5.2), daß Relaxation der  $5p5d$  Schalen für die Spin-Bahn-Aufspaltung der  $6s^26p^2$  Grundzustandskonfiguration von enormer Bedeutung ist. Eine Rechnung mit eingefrorenem  $5s5p5d$  Rumpf zeigt, im Vergleich mit einer Rechnung mit eingefrorenem  $5s$  Rumpf (beide Rechnungen mit der  $[6s8p5d3f]$  Basis), daß die Anregung  $^3P_0 \rightarrow ^1D_2$  um ca.  $1800\text{ cm}^{-1}$  und die Anregung  $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$  um ca.  $2400\text{ cm}^{-1}$  überschätzt werden.

Das endgültige Ergebnis ist im Vergleich mit einer numerischen MCDHF-Rechnung immer noch nicht zufriedenstellend (Unterschätzung der  $^3P_0 \rightarrow ^1D_2$  Anregung um ca.  $900\text{ cm}^{-1}$  und Überschätzung der  $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$  Anregung um ca.  $2400\text{ cm}^{-1}$ ). Dies ist zum größten Teil darauf zurückzuführen, daß die  $6s^26p^2$  Grundzustandskonfiguration eine offenschalige Konfiguration ist und daher das Brillouin-Theorem nicht gilt. Das heißt, daß mit Einfachanregungen nicht

nur Spin-Bahn-, sondern auch Korrelationseffekte erhalten werden. Deshalb wurde noch eine Rechnung mit *spin-free-state shifts* für  $^3P$ ,  $^1D$  und  $^1S$ , die die schon erzielten Korrelationseffekte von den Matrixelementen der Spin-Bahn-CIS Hamiltonmatrix abziehen, durchgeführt. Wie in Kapitel 2.3.3 beschrieben, bestehen diese *spin-free-state shifts* aus der Differenz der Energien aus einer einkomponentigen SCF- und einer einkomponentigen CIS-Rechnung (gleicher Referenzraum wie im zweikomponentigen CIS). Die  $^3P_0 \rightarrow ^1D_2$  Anregung stimmt nun bis auf ca.  $100 \text{ cm}^{-1}$  und die  $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$  Anregung bis auf ca.  $600 \text{ cm}^{-1}$  mit dem numerischen MCDHF-Ergebnis überein, die Abweichungen für die  $^3P_j$ -Termenergien sind ca.  $300 \text{ cm}^{-1}$ .

Korrelierte Rechnungen auf CISD-Niveau:

Wiederum wurden zweikomponentige Rechnungen auf CIS-Niveau mit *spin-free-state shifts* (SFSS) für  $^3P$ ,  $^1D$  und  $^1S$  durchgeführt, aber die SFSS wurden jetzt aus einkomponentigen CISD-Rechnungen mit Davidson-Korrektur (Größenkonsistenzkorrektur, vgl. Kapitel 2.3) entnommen. Wie in Kapitel 2.3.3 erklärt, werden diese SFSS aus der Energiedifferenz von einkomponentigen gut korrelierten Rechnungen und einkomponentigen CIS-Rechnungen gebildet. Diese werden dann auf die zweikomponentigen CIS-Hamiltonmatrixelemente projiziert (hierzu vgl. ebenfalls Kapitel 2.3.3). Im zweiten Satz der Rechnungen (vgl. Tabelle 5.4) wurde, im Gegensatz zum ersten Satz (vgl. Tabelle 5.3), die Korrelationsenergie auf  $\text{Pb}^{4+}$  bezogen; dies bedeutet, daß bei der Berechnung der *spin-free-state shifts* die Korrelationsenergie des  $\text{Pb}^{4+}$  von der Korrelationsenergie des Pb-Atoms abgezogen wurde, um Rumpf-Rumpf Korrelation auszuschließen. Dies ist wichtig, da nur relativ wenige einkomponentige Zustände, die zu den betrachteten zweikomponentigen Zuständen stark beimischen, mit SFSS versehen werden können. Bestehen nun die SFSS aus der Korrelationsenergie des gesamten 22 v.e.-Systems, so entsteht ein sehr großes Energieloch zwischen Zuständen mit SFSS und Zuständen ohne SFSS, was dazu führt, daß der Beitrag der Zustände ohne SFSS in den zweikomponentigen Rechnungen deutlich unterschätzt wird. Wird dagegen die Korrelationsenergie auf  $\text{Pb}^{4+}$  bezogen, haben die Zustände mit SFSS nach wie vor die richtigen Energiedifferenzen, aber das Energieloch wird klein gehalten, so daß die Beimischung der höher angeregten Zustände ohne SFSS nicht zu sehr unterschätzt wird. Diese Korrektur bringt eine Erhöhung von ca.  $200\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$  der Termenergien der einzelnen Zustände. Verglichen mit dem Experiment bleibt man jedoch (vgl. Tabelle 5.4) immer noch (Rechnungen mit der [6s8p5d3f] Basis) zu tief (die größte Abweichung liegt bei ca.  $450 \text{ cm}^{-1}$ ). Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß Rumpf-Valenzkorrelation bei den

Tabelle 5.2: Feinstrukturaufspaltung (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der Pb  $6s^26p^2$  Grundzustandskonfiguration unter Einbeziehung von Einfachanregungen. (Die Angaben sind Energiedifferenzen bzgl. des  $^3P_0$  Grundzustandes.)

Korrelierter Raum		Basissatz		
		[6s6p4d3f]	[6s8p5d3f]	[6s10p7d3f]
ohne Anregungen	$^3P_1$	6273	6275	6275
	$^3P_2$	9819	9821	9821
	$^1D_2$	19934	19393	19393
	$^1S_0$	31143	31147	31147
6s6p	$^3P_1$	6910	7462	7495
	$^3P_2$	10335	10940	10977
	$^1D_2$	21481	22699	22773
	$^1S_0$	36301	37461	37533
5d6s6p	$^3P_1$	6610	7163	7196
	$^3P_2$	10113	10730	10767
	$^1D_2$	21001	22210	22280
	$^1S_0$	35921	36889	37136
5p5d6s6p	$^3P_1$	6171	6691	6714
	$^3P_2$	9611	10203	10230
	$^1D_2$	19844	20897	20944
	$^1S_0$	34286	35090	35118
5p5d6s6p mit SFSS (vgl. Text)	$^3P_1$		7068	
	$^3P_2$		10797	
	$^1D_2$		21721	
	$^1S_0$		32101	
numerische DHF- Rechnung	$^3P_1$		6764	
	$^3P_2$		10542	
	$^1D_2$		21815	
	$^1S_0$		32701	

Tabelle 5.3: Feinstrukturaufspaltung (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der Pb  $6s^26p^2$  Grundzustandskonfiguration, aus zweikomponentigen CIS-Rechnungen mit *spin-free-state shifts* (SFSS) aus CISD(+Q) Rechnungen. SFSS ohne Korrektur.

Basis	[6s6p4d3f]	[6s6p4d3f]	[6s8p5d3f]
Korrelierter Raum	5d6s6p	5p5d6s6p	5p5d6s6p
$^3P_1$	7064	6698	7241
$^3P_2$	10201	9850	10469
$^1D_2$	20400	19638	20738
$^1S_0$	28824	27860	28692

Tabelle 5.4: Feinstrukturaufspaltung (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der Pb  $6s^26p^2$  Grundzustandskonfiguration, aus zweikomponentigen CIS-Rechnungen mit SFSS aus CISD(+Q) Rechnungen. Die SFSS wurden auf  $\text{Pb}^{4+}$  bezogen (s. Text). Experimentelle Werte aus Ref. [89]

Basis	[6s6p4d3f]	[6s8p5d3f]	exp.
Korrelierter Raum	5s5p5d6s6p	5s5p5d6s6p	
$^3P_1$	6841	7365	7819
$^3P_2$	9998	10600	10650
$^1D_2$	19920	20994	21457
$^1S_0$	28112	29113	29467

Nichtdiagonalelementen der Spin-Bahn-Matrix nicht vollständig erfaßt werden konnte (SFSS werden nur für Diagonalelemente eingeführt, vgl. Kapitel 2.3.3).

Vergleich *large-core* / *small-core*-Pseudopotential:

Zusätzlich zu den Rechnungen mit unserem *small-core*-Pseudopotential wurden zweikomponentige CIS-Rechnungen einschließlich SFSS mit dem *large-core*-Pseudopotential von M. Dolg [128] sowie gemischte *large-/small-core* Rechnungen (Spin-Bahn-CIS mit *large-core*-Pseudopotential, SFSS aus einkomponentigen CISD-Rechnungen (mit Davidson-Korrektur) mit dem *small-core*-Pseudopotential) durchgeführt. Diese Methode wurde dann vor allem für Molekülrechnungen angewandt. Wie Tabelle 5.5 zeigt, liefern hier alle drei Methoden (*small-core*, *small-core* / *large-core* und *large-core*) vergleichbar gute Ergebnisse. Für das *large-core*-PP wurde eine (6s6p)/[4s4p] Basis auf SCF-Niveau optimiert. Diese wurde



Tabelle 5.5: Feinstrukturaufspaltung (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der Pb  $6s^26p^2$  Grundzustandskonfiguration, aus zweikomponentigen CIS-Rechnungen mit *spin-free-state shifts* aus CISD(+Q) Rechnungen. Vergleich von *large-core*- und *small-core*-Pseudopotential.

	CIS+shift(CISD) <sup>1)</sup>	CIS+shift(CISD) <sup>2)</sup>	CIS+shift(CISD) <sup>3)</sup>	exp.
<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	7365	7245	7341	7819
<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	10600	10380	10810	10650
<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	20994	20771	21506	21457
<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	29113	29082	28984	29467

1) Rechnung mit dem *small-core*-Pseudopotential und  $(12s12p9d3f)/[6s8p5d3f]$  Basis im CIS und zur Berechnung der SFSS.

2) CIS mit *large-core*-Pseudopotential und  $(6s6p2d)/[4s4p2d]$  Basis, *spin-free-state shifts* aus einkomponentiger CISD-Rechnung (mit Davidson-Korrektur, +Q) mit dem *small-core*-Pseudopotential und  $(12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g]$  Basis.

3) Rechnung mit dem *large-core*-Pseudopotential,  $(6s6p2d)/[4s4p2d]$  Basis im CIS, unkontrahierte  $(6s6p4d3f2g)$  Basis zur Berechnung der SFSS.

durch zwei auf CCSD(T)-Niveau optimierte *d* Funktionen ergänzt. Diese  $(6s6p2d)/[4s4p2d]$  Basis wurde in den zweikomponentigen CIS-Rechnungen eingesetzt. Für die einkomponentigen korrelierten Rechnungen wurde diese Basis zu einer unkontrahierten  $(6s6p4d3f2g)$  Basis ergänzt. Hierzu wurden *s* und *p* Satz der  $(6s6p)/[4s4p]$  Basis entkontrahiert. Zu den 2 *d* Funktionen wurde eine härtere und eine diffusere *d* Funktion hinzugefügt (*even-tempered* nach oben und unten fortgesetzt). *f* und *g* Basissätze wurden der Basis des *small-core*-Pseudopotentials entnommen. Diese beiden Basissätze wurden auch bei den molekularen Rechnungen für PbH, PbO und den Bleihalogeniden verwendet (siehe Kapitel 5.3.2 - Kapitel 5.3.7).

2) Erstes Ionisierungspotential des Bleiatoms:

Auch hier wurden Rechnungen mit und ohne SFSS durchgeführt. Die SFSS wurden wieder aus der Differenz von einkomponentigen CISD-Rechnungen (einschließlich Davidson-Korrektur) und einkomponentigen CIS-Rechnungen abzüglich der Korrelationsenergie von Pb<sup>4+</sup> berechnet (vgl. Kapitel 2.3.3).

Für die CIS-Rechnungen (ein- und zweikomponentig) wurde die  $[6s8p5d3f]$  Basis und für die einkomponentigen CISD und CCSD(T) Rechnungen wurde eine  $[6s8p5d3f2g]$  Basis verwendet.

Tabelle 5.6: Erstes Ionisierungspotential von Pb. Rechnungen mit dem Pb *small-core*-Pseudopotential. Experimenteller Wert aus [89]

Methode	erstes IP
CIS eink. <sup>1)</sup>	6.78
CIS zweik. <sup>1)</sup>	6.94
CIS zweik.+SFSS(CISD) <sup>2)</sup>	7.14
CISD eink. <sup>3)</sup>	6.92
CCSD(T) eink. <sup>3)</sup>	6.98
CCSD(T) zweik. <sup>4)</sup>	7.01
CCSD(T) eink. <sup>5)</sup>	7.005
exp.	7.42

1) (12s12p9d3f)/[6s8p5d3f] Basis.

2) Basis im CIS wie bei 1), zur Bestimmung der SFSS wie in 3).

3) (12s12p9d3f2g)/[6s8p5d3f2g] Basis.

4) Rechnung von Liu et al. [30] mit einem orbitalkonsistenten *small-core*-Pseudopotential und einem (6s7p6d1f) Basissatz.

5) Rechnung von Dolg [128] mit einem energiekonsistenten *large-core*-Pseudopotential und (8s8p4d4f4g) Basissatz.

Wie Tabelle 5.6 zeigt, liefern einkomponentige CISD und einkomponentige CCSD(T)-Rechnungen praktisch identische Ergebnisse (6.92 eV bzw. 6.98 eV), welche, verglichen mit dem Experiment, um ca. 0.5 eV zu tief liegen. Eine zweikomponentige korrelierte Rechnung (CIS+SFSS(CISD)) führt jedoch nur zu einer Vergrößerung des IP von 0.2 eV, so daß man immer noch (verglichen mit dem Experiment) um 0.3 eV zu tief liegt. Dieser Fehler ist möglicherweise auch darauf zurückzuführen, daß Rumpf-Valenzkorrelation nicht vollständig erfaßt wurde.

Unsere Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den zweikomponentigen Ergebnissen von Liu et al. [30] und den einkomponentigen Resultaten (beides auf CCSD(T) Niveau) von Dolg [128] (vgl. Tabelle 5.6).

## 5.3 Molekulare Rechnungen

Molekulare Rechnungen wurden für verschiedene zweiatomige Thallium-, Blei- und Wismutverbindungen, sowie für  $\text{PbH}_2$  und fluorsubstituierte Distannane durchgeführt. Hierbei wurden die im Rahmen dieser Arbeit justierten Pseudopotentiale eingesetzt.

Betrachtet wurden spektroskopischen Konstanten wie Bindungslängen ( $r_e$ ), Bindungsenergien ( $D_e$ ), Schwingungskonstanten ( $\omega_e$ ) und Termenergien ( $T_e$ ). Um die Potentialkurven der zweiatomigen Moleküle zu bestimmen, wurden Rechnungen für mehrere Abstände (i. a. wurden 6 bis 7 Punkte im Abstand von 0.05 a.u. gerechnet) angefertigt und durch eine rationale Funktion der Form:

$$q(r) = \sum_{k=-1}^n a_k r^k$$

approximiert.  $r_e$  ist das Minimum von  $q$ .  $D_e$  ist die Differenz der approximierten Potentialkurve am Minimum und der Absolutenergien der getrennten Atome.  $\omega_e$  berechnet sich nach der Formel  $\omega_e = \sqrt{k/\mu}$ , hierin ist  $k$  die Kraftkonstante (zweite Ableitung der Potentialkurve am Gleichgewichtsabstand) und  $\mu$  ist die reduzierte Masse. Termenergien werden immer als Differenz von Minimum zu Minimum der Potentialkurven angegeben (adiabatische Termenergien). Bei  $\text{PbH}_2$  wurde analog vorgegangen, es wurde nur zusätzlich der Bindungswinkel  $\alpha$  variiert.

### 5.3.1 Thalliumhalogenide

Als erstes Beispiel für molekulare Rechnungen mit unseren MCDHF-justierten *small-core*-Pseudopotentialen betrachten wir die Thalliummonohalogenide  $\text{TX}$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

In einer ersten Reihe von Rechnungen betrachten wir die spektroskopischen Konstanten  $r_e$ ,  $D_e$  und  $\omega_e$  für den Grundzustand (vgl. Tabelle 5.7). Alle Rechnungen wurden, falls nicht anders erwähnt, mit MOLPRO durchgeführt. Verglichen werden zwei verschiedene skalar-relativistische *small-core*-Pseudopotentiale; unser Spin-Bahn-gemitteltes MCDHF-Potential und das Wood-Boring-Potential aus Ref. [1]. Unser MCDHF-Potential wird zusammen mit der in Kapitel 4.2.1 vorgestellten  $(12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g]$  Basis, das Wood-Boring-Potential mit einer  $(11s11p8d3f2g)/[6s6p4d3f2g]$  Basis eingesetzt. Für die Halogenatome Fluor, Chlor, Brom und Jod wurden auf Wood-Boring (WB)-Niveau justierte *large-core*-Pseudopotentiale [76] verwendet mit optimierten, aug-cc-pVQZ [43] (augmented valence quadruple-zeta) entsprechenden  $(7s7p4d3f2g)/[6s6p4d3f2g]$

Basissätzen<sup>2</sup>. Für Br und I wurden Rumpfpolarisationspotentiale (CPPs, vgl. Kapitel 2.3.1) eingesetzt [87], um Rumpf-Valenzkorrelation zu berücksichtigen. Die Rechnungen wurden auf einkomponentigem CCSD(T)-Niveau durchgeführt. Korreliert wurden alle Valenzelektronen (einschließlich Tl  $5s5p$ ). Wie Tabelle 5.7 zeigt, führten die skalar-relativistischen Pseudopotentialrechnungen zu einer systematischen Überschätzung des Gleichgewichtsabstandes  $r_e$  (für die Brom und Iodverbindungen um 1 bis 2 pm) und der Bindungsenergie  $D_e$  (bis zu 93 kJ/mol). Die Überschätzung der Bindungsenergie ist auf die nicht berücksichtigte Spin-Bahn-Kopplung zurückzuführen: da Spin-Bahn-Effekte bei den Molekülen (*closed-shell*-Systeme) sehr klein, bei den einzelnen Atomen jedoch (*open-shell*-Systeme) groß sind, werden die Gesamtenergien der einzelnen Atome durch Spin-Bahn-Kopplung wesentlich stärker abgesenkt als die der Moleküle. Die beiden verschiedenen Potentiale liefern praktisch identische Ergebnisse (Unterschiede sind kleiner als 0.4 pm in  $r_e$ , 3 kJ/mol in  $D_e$  und  $2\text{ cm}^{-1}$  in  $\omega_e$ ); dies zeigt, daß im einkomponentigen Fall die Justierung an skalar-relativistischen Daten dieselbe Genauigkeit liefert wie die vollrelativistische MCDHF-Justierung. Die Abweichung der Ergebnisse untereinander ist neben dem unterschiedlichen theoretischen Niveau der Referenzdaten auch auf die unterschiedliche Justiermethode zurückzuführen. Bei den WB-Pseudopotentialen wurde an die tiefsten Zustände der betrachteten Orbitalkonfigurationen angepaßt, während bei den MCDHF-Pseudopotentialen an alle Zustände der betrachteten Orbitalkonfigurationen angepaßt und anschließend eine Potentialmittelung durchgeführt wurde. Addiert man Spin-Bahn-Effekte aus Kramers-restricted Hartree-Fock-Rechnungen [88] zu den CCSD(T) Potentialkurven, so wird für  $r_e$  die größte Abweichung vom Experiment auf  $0.006\text{ \AA}$  und für  $D_e$  auf 10 kJ/mol reduziert,  $\omega_e$  bleibt fast unbeeinflusst und stimmt bis auf  $5\text{ cm}^{-1}$  mit dem Experiment überein.

Zusätzlich zu dem nichtentarteten  $X0^+$  Grundzustand der Tl Monohalogenide wurde auch der erste angeregte  $A0^+$  Zustand, welcher sich hauptsächlich aus dem entarteten  $^3\Pi(5\sigma \rightarrow 1\pi^*)$  Zustand herleitet, betrachtet. Hier werden ebenfalls  $r_e$  und  $\omega_e$  bestimmt. Zusätzlich werden hier Termenergien  $T_e$  berechnet. Da  $^3\Pi$  ein offenschaliger Zustand ist, sind hier Spin-Bahn-Effekte von Bedeutung. Zuerst wurde in einkomponentigen Rechnungen die  $^1\Sigma^+ - ^3\Pi$  Separation auf CCSD(T)-Niveau mit Orbitalen aus einer zustandsgemittelten *state-averaged* CASSCF-Rechnung für die beiden Zustände (mit  $5\sigma, 1\pi^*$  im aktiven

---

<sup>2</sup>Auf SCF-Niveau optimierte  $(6s6p)/[5s5p]$  Basis [87], ergänzt durch jeweils eine diffuse *s*- und *p*-Funktion (*even-tempered* fortgesetzt). *d*-, *f*- und *g*-Sätze wurden für F und Cl aug-cc-pVQZ Basissätzen entnommen. Für Br und I wurden *even-tempered*-Basissätze für *d*, *f* und *g* auf CCSD(T)-Niveau optimiert.

Raum) bestimmt. Hier wurden im CCSD(T) alle Orbitale bis auf Tl  $5s5p$  korreliert. Spin-Bahn-Matrixelemente zwischen den  $^3\Pi_{x,y}$  und  $^1\Sigma^+$  Zuständen wurden anschließend auf CASSCF-Niveau bestimmt. Die  $^3\Pi - ^1\Sigma^+$  Matrixelemente waren klein, was zu einer Absenkung des TlCl Grundzustandes von nur ca.  $200\text{ cm}^{-1}$  führt, deshalb wurden sie im folgenden vernachlässigt. Die Matrixelemente innerhalb des Tripletraumes sind relativ groß. Da es aus technischen Gründen nicht möglich war, Orbitalrelaxation explizit einzuführen, wurden die  $^3\Pi_x - ^3\Pi_y$  Matrixelemente mit einem semiempirischen Faktor, welcher aus dem Verhältnis der experimentellen und der CASSCF Spin-Bahn-Aufspaltung für das Tl Atom ermittelt wurde, skaliert. Die oben genannte CCSD(T)- $^3\Pi$ -Potentialkurve wurde mit der aus dieser Matrix ermittelten Spin-Bahn-Aufspaltung korrigiert. Spektroskopische Daten für den TlX  $A0^+$  Zustand sowie die  $X0^+ \rightarrow A0^+$  Anregungsenergie sind in Tabelle 5.8 aufgeführt. Im Vergleich mit dem Experiment sind Bindungsabstände bei TlF und TlCl (für TlBr und TlI existieren keine experimentellen Werte für  $r_e$ ) stets zu kurz (ca. 1 pm) und  $\omega_e$  ist bei allen betrachteten Verbindungen zu klein ( $9\text{-}14\text{ cm}^{-1}$  für TlCl, TlBr und ca.  $30\text{ cm}^{-1}$  für TlF, TlI).  $T_e$  ist für TlF, TlCl und TlBr jeweils um  $200\text{-}300\text{ cm}^{-1}$  zu hoch und für TlI um ca.  $400\text{ cm}^{-1}$  zu tief. Die Abweichungen, vor allem in  $r_e$ , sind wahrscheinlich zum Großteil auf die nicht ganz richtige Behandlung der Orbitalrelaxation (vgl. Kapitel 5.1) zurückzuführen, da diese aus atomaren Daten entnommen wurde.

Tabelle 5.7: Bindungslängen  $r_e$  (Å), Schwingungskonstanten  $\omega_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) und Bindungsenergien  $D_e$  ( $\text{kJ/mol}$ )<sup>1)</sup> von TlX (X=F,Cl,Br,I); einkomponentige CCSD(T)-*small-core*-Pseudopotentialrechnungen a) mit dem WB-justierten Potential aus Ref. [1], b) mit dem MCDHF-justierten Potential dieser Arbeit und c) dem Potential dieser Arbeit inklusive Spin-Bahn-Korrekturen; WB-*large-core*-Pseudopotentiale [87] für die Halogene.

		a) <sup>1)</sup>	b) <sup>2)</sup>	c) <sup>3)</sup>	exp. <sup>4)</sup>
TlF	$r_e$	2.086	2.085	2.078	2.084
	$\omega_e$	477	478	481	477
	$D_e$	517	514	450	444
TlCl	$r_e$	2.500	2.497	2.486	2.485
	$\omega_e$	280	282	283	284
	$D_e$	435	433	367	370
TlBr	$r_e$	2.635	2.631	2.618	2.618
	$\omega_e$	191	191	194	192
	$D_e$	399	398	321	331
TlI	$r_e$	2.834	2.830	2.813	2.814
	$\omega_e$	150	150	152	(150)
	$D_e$	360	358	262	267

1) Basissätze: (11s11p8d3f2g)/[6s6p4d3f2g] für Tl, (7s7p4d3f2g)/[6s6p4d3f2g] für die Halogene.

2) Basissätze: (12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g] für Tl, (7s7p4d3f2g)/[6s6p4d3f2g] für die Halogene.

3) Spin-Bahn-Effekte aus zweikomponentigen Kramers-restricted HF Rechnungen wurden zu den CCSD(T) Potentialkurven in Spalte b) addiert [88].

4) Ref. [62].

Tabelle 5.8: Pseudopotential<sup>1)</sup> Ergebnisse (mit Spin-Bahn-Kopplung) aus CCSD(T)/CASSCF (vgl. Text) Rechnungen für Bindungslängen  $r_e$  (Å), Schwingungskonstanten  $\omega_e$  (cm<sup>-1</sup>) und Termenergien  $T_e$ <sup>2)</sup> (cm<sup>-1</sup>) des angeregten A0<sup>+</sup> Zustandes von TlX (X=F,Cl,Br,I). Experimentelle Werte [62] in Klammern.

	$r_e$	$\omega_e$	$T_e$
TlF	2.038 (2.049)	467 (436)	35470 (35186)
TlCl	2.464 (2.473)	232 (223)	31442 (31049)
TlBr	2.650 –	123 (108)	29356 (29192)
TlI	2.985 –	61 (30)	25812 (26250)

1) MCDHF-justiertes Tl 21-ve-PP dieser Arbeit, Pseudopotentiale von Refs. [76],[87] für die Halogene. Basissätze siehe Tabelle 5.7.

2) Bezüglich des X0<sup>+</sup> Grundzustandes.

### 5.3.2 Bleimonohydrid

Wir wenden uns nun der Berechnung spektroskopischer Daten von Bleiverbindungen mit unserem neuen *small-core*-Pseudopotential und dem *large-core*-Pseudopotential von Dolg [128] zu. In beiden Fällen handelt es sich um MCDHF-justierte Potentiale, die sich nur in der Rumpfgröße unterscheiden. Als erstes Beispiel betrachten wir PbH. Berechnet wurden spektroskopische Konstanten der beiden energetisch tiefsten Zustände ( ${}^2\Pi_{1/2}$ ,  ${}^2\Pi_{3/2}$ ). Die Rechnungen wurden mit den Programmpaketen COLUMBUS und MOLPRO durchgeführt. Es wurden *spin-free-state shifts* (SFSS) aus hochkorrelierten einkomponentigen Rechnungen in zweikomponentige CIS-Rechnungen eingeführt. Zur Bestimmung der Bindungsenergien aus zweikomponentigen Rechnungen mit *spin-free-state shifts* wurden auch für das Pb-Atom *spin-free-state shifts* für  ${}^3P$ ,  ${}^1D$  und  ${}^1S$  (vgl. Kapitel 5.2.2) eingeführt. Diese wurden einkomponentigen Rechnungen, die auf dem selben theoretischen Niveau wie die entsprechenden Molekülrechnungen durchgeführt wurden, entnommen. Die *spin-free-state shifts* wurden hier stets auf  $\text{Pb}^{4+}$  (vgl. Kapitel 5.2.2) bezogen.

Rechnungen mit dem *small-core*-Pseudopotential :

In einem ersten Satz von Rechnungen wurde das CIS mit zwei Referenzkonfigurationen ( $\sigma^2\pi_x^1$ ,  $\sigma^2\pi_y^1$ ), durch welche der spinfreie  ${}^2\Pi$  Grundzustand im wesentlichen beschrieben wird, durchgeführt. Für  ${}^2\Pi$  wurden *spin-free-state shifts* aus einkomponentigen CCSD(T)-Rechnungen eingeführt. Korreliert wurden, sowohl im Spin-Bahn-CIS als auch im CCSD(T), alle Valenzelektronen einschließlich Pb  $5s5p5d$ . Für Blei wurde in den zweikomponentigen Rechnungen mit dem *small-core*-Pseudopotential die in Kapitel 4.2.4 beschriebene  $(12s12p9d3f)/[6s6p4d3f]$  Basis und in den einkomponentigen Rechnungen die  $(12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g]$  Basis verwendet. Für Wasserstoff wurde von einer aug-cc-pVTZ Basis [43] der *sp*-Teil für die zweikomponentigen und die volle *spd*-aug-cc-pVTZ Basis für die einkomponentigen Rechnungen verwendet.

Rechnungen für den  ${}^2\Pi_{1/2}$  Grundzustand:

Tabelle 5.9 zeigt eine Zusammenstellung der durchgeführten ein- und zweikomponentigen Rechnungen. Da der Grundzustand des PbH ein offenschaliger Zustand ist, werden durch Einfachanregungen schon Korrelationseffekte erhalten (vgl. Kapitel 5.2.2). Deshalb wurden zweikomponentige Zweireferenz-CIS-Rechnungen mit SFSS für  ${}^2\Pi$  aus einkomponentigen SCF-Rechnungen (Korrelationseffekte werden abgezogen, vgl. Kapitel 2.3.3) durchgeführt, um Rechnungen auf Dirac-Fock-Niveau zu simulieren.



Ein Vergleich von einkomponentigen SCF bzw. CCSD(T)-Rechnungen und zweikomponentigen Rechnungen mit *spin-free-state shifts* aus SCF bzw. CCSD(T)-Rechnungen (vgl. Tabelle 5.9) zeigt, daß Spin-Bahn-Effekte auf  $r_e$  und  $\omega_e$  praktisch keinen Einfluß (auf CCSD(T)-Niveau 0.1 pm auf  $r_e$  und  $15\text{ cm}^{-1}$  auf  $\omega_e$ ), aber einen deutlichen Einfluß (ca. 0.9 eV auf CCSD(T)-Niveau) auf  $D_e$  haben. Der große Einfluß auf  $D_e$  ist darauf zurückzuführen, daß sich Spin-Bahn-Effekte beim Pb Atom wesentlich stärker auswirken, und damit die Gesamtenergie stärker absenken, als beim PbH. Verglichen mit dem Experiment liefern zweikomponentige Zweireferenz-CIS Rechnungen mit SFSS auf CCSD(T)-Niveau für  $^2\Pi$  sehr gute Ergebnisse ( $r_e$  ist um ca. 1 pm zu kurz,  $\omega_e$  um ca.  $15\text{ cm}^{-1}$  zu groß und  $D_e$  um ca. 0.08 eV zu klein).

Unsere Ergebnisse der korrelierten Rechnungen sind auch in guter Übereinstimmung mit anderen, in der Literatur angegebenen Daten. Tabelle 5.11 zeigt einen Vergleich unserer Ergebnisse mit denen von Nash und Bursten [38], Marian und Kleinschmidt [39], DiLabio und Christiansen [16], Liu et al. [30] und denen von Dolg [128]. Nash und Bursten verwendeten ebenfalls ein *small-core*-Pseudopotential, allerdings kein energiekonsistentes sondern ein orbitalkonsistentes (vgl. Kapitel 2.2) relativistisches Pseudopotential und führten ein- und zweikomponentige Rechnungen auf MRCI-Niveau mit Ein- und Zweifachanregungen durch. Der Bindungsabstand ist hier jedoch viel zu groß (ca. 5 pm), während wir auf CISD-Niveau einen um ca. 2.5 pm zu kleinen Bindungsabstand bekommen (vgl. Tabelle 5.9).  $\omega_e$  und  $D_e$  sind bei Nash und Bursten in recht guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Liu et al. führten ein- und zweikomponentige CCSD(T)-Rechnungen unter Verwendung des orbitalkonsistenten *small-core*-Pseudopotentials aus Ref. [38] durch. Hier ist  $r_e$  im Vergleich zum Experiment um 1.7 pm zu kurz,  $\omega_e$  ist um  $28\text{ cm}^{-1}$  zu hoch und  $D_e$  ist mit 1.85 eV um ca. 0.15 eV zu hoch. Der große Unterschied in  $r_e$  zu den Ergebnissen von Nash und Bursten ist wahrscheinlich auf die verschiedenen theoretischen Niveaus der Rechnungen zurückzuführen. Die Allelektronenrechnungen von Marian und Kleinschmidt sind auf MRCI-Niveau mit Ein- und Zweifachanregungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment ( $r_e$  ist um ca. 0.5 pm zu lang,  $\omega_e$  ist um ca.  $90\text{ cm}^{-1}$  zu hoch). DiLabio und Christiansen haben, ähnlich wie wir, eine Methode mit Energiekorrekturen, aber mit einem orbitalkonsistenten *medium-core*(14-v.e.)-Pseudopotential verwendet. Die Energiekorrekturen wurden hier aus den Potentialkurven einer einkomponentigen CISD und einer einkomponentigen CIS-Rechnung bestimmt: ihre Differenz wurde zu der Potentialkurve einer zweikomponentigen CIS-Rechnung addiert. Ein Vergleich mit der entsprechenden zweikomponentigen Rechnung auf CISD-Niveau zeigt, daß auch mit dieser einfacheren Methode schon recht gute Ergebnisse er-

zielt wurden ( $\Delta r_e = 0.2$  pm,  $\Delta \omega_e = 40$  cm<sup>-1</sup>,  $\Delta D_e < 0.01$  eV, vgl. Tabelle 5.11). Die Überschätzung von  $r_e$  gegenüber dem Experiment (um ca. 4 pm) liegt laut den Autoren an der fehlenden Korrelation der  $5d$  Schale (nur  $6s6p$  wurde korreliert). Die Autoren erwarten eine Verringerung des Fehlers auf  $\leq 2$  pm bei zusätzlicher Korrelation von  $5d$ . Die Rechnung von Dolg mit einem MCDHF-justierten, energiekonsistenten *large-core*-Pseudopotential auf CASCI+PT2-Niveau liefert einen sehr guten Wert für  $r_e$  (0.7 pm zu lang im Vergleich zum Experiment), aber einen um ca. 140 cm<sup>-1</sup> zu hohen  $\omega_e$  Wert und eine um ca. 0.25 eV zu große Bindungsenergie, was an der Verwendung des *large-core*-Pseudopotentials liegen könnte (vgl. Kapitel 5.1).

Abschließend vergleichen wir noch mit Rechnungen von Dolg et. al [6], die ebenfalls ein- und zweikomponentige CISD-Rechnungen durchgeführt haben. Hier wurde ein energiekonsistentes *large-core*-WB-Pseudopotential verwendet. Vergleicht man mit den Rechnungen mit unseren MCDHF-justierten *large-core*- und *small-core*-Pseudopotential, so fällt auf, daß Bindungsabstände dort wesentlich zu lang (im Vergleich mit dem Experiment um 1.3 pm) sind (vgl. Tabelle 5.11 und Tabelle 5.13). Bindungsenergien und Schwingungsfrequenzen sind jedoch in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Auch hier sind die Spin-Bahn-Einflüsse gering auf  $r_e$  (Verkürzung um 0.1 pm) und  $\omega_e$  (Erhöhung um 22 cm<sup>-1</sup>), aber groß auf  $D_e$  (Absenkung um 0.72 eV). Auffällig ist aber, daß hier  $\omega_e$  durch Spin-Bahn-Effekte erhöht wird, während wir und die anderen erwähnten Autoren eine Erniedrigung beobachten, die wohl der Realität entspricht. Dieser Unterschied ist auf die unterschiedliche Justierung der Pseudopotentiale zurückzuführen. Bei den WB-Pseudopotentialen wurde der Spin-Bahn-Operator in einem SEFIT an Einvalenzelektronensysteme angepaßt, was aus den in Kapitel 2.2.3 genannten Gründen nicht optimal ist.

Tabelle 5.9: Spektroskopische Konstanten aus ein- und zweikomponentigen Zweireferenz-CIS-Rechnungen mit *spin-free-state shifts* (SFSS) für  ${}^2\Pi$  mit unserem *small-core*-Pseudopotential für den  ${}^2\Pi_{1/2}$  PbH Grundzustand.

Methode	$r_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$D_e(\text{eV})$
Spin-Bahn-CIS ohne SFSS <sup>1)</sup>	1.838	1662	
Spin-Bahn-CIS+SFSS(SCF) <sup>2)</sup>	1.837	1642	0.80
SCF (einkomponentig) <sup>3)</sup>	1.837	1667	
Spin-Bahn-CIS+SFSS(CISD) <sup>2)4)</sup>	1.812	1667	1.68
CISD(einkomponentig) <sup>3)4)</sup>	1.813	1684	2.48
Spin Bahn CIS+SFSS(CCSD(T)) <sup>2)</sup>	1.830	1580	1.61
CCSD(T)(einkomponentig) <sup>3)</sup>	1.831	1595	2.52
exp. <sup>5)</sup>	1.839	1564	$\leq 1.69$

1) (12s12p9d3f)/[6s6p4d3f] Basissatz für Pb, *sp*-Teil der aug-cc-pVTZ Basis für H.

2) (12s12p9d3f)/[6s6p4d3f] Basissatz für Pb, *sp*-Teil der aug-cc-pVTZ Basis für H in der CIS-Rechnung, Berechnung der SFSS aus einkomponentigen MOLPRO Rechnungen (Korrelationsmethode in Klammern) mit (12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g] Basissatz für Pb, *spd*-aug-cc-pVTZ Basis für H.

3) (12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g] Basissatz für Pb, *spd*-aug-cc-pVTZ Basis für H.

4) Mit Davidsonkorrektur.

5) Ref. [62]

Tabelle 5.10: Spektroskopische Konstanten aus zweikomponentigen Zweireferenz-CIS-Rechnungen mit *spin-free-state shifts* (SFSS) für  ${}^2\Pi$  mit unserem *small-core*-Pseudopotential für den  ${}^2\Pi_{3/2}$  Zustand des PbH

Methode	$r_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{cm}^{-1})$
Spin-Bahn-CIS+SFSS(SCF) <sup>1)</sup>	1.824	1687	6691
Spin Bahn-CIS+SFSS(CCSD(T)) <sup>1)</sup>	1.822	1616	6707
exp. <sup>2)</sup>			ca. 8000

1) (12s12p9d3f)/[6s6p4d3f] Basissatz für Pb, *sp*-Teil der aug-cc-pVTZ Basis für H in der CIS-Rechnung. Berechnung der SFSS aus einkomponentigen MOLPRO Rechnungen, (12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g] Basissatz für Pb, aug-cc-pVTZ Basis für H.

2) geschätzter experimenteller Wert von Referenz [62]

Rechnungen für den  ${}^2\Pi_{3/2}$  Zustand:

Experimentelle Daten für  $r_e$  und  $\omega_e$  liegen hier nicht vor, nur für die Anregungsenergie  $T_e$  (vgl. [62]) existiert ein geschätzter experimenteller Wert (ca. 8000  $\text{cm}^{-1}$ ). Dieser liegt deutlich (ca. 1300  $\text{cm}^{-1}$ ) über dem von uns aus zweikomponentigen Zweireferenz-CIS-Rechnungen mit SFSS für  ${}^2\Pi$  erhaltenen Resultat. Jedoch sind unsere Ergebnisse für alle drei spektroskopischen Daten in sehr guter Übereinstimmung mit denen von Marian [39] und Dolg [128]. Durch Einführen von Korrelation (verglichen werden Ergebnisse auf SCF- und CCSD(T)-Niveau) wird wie beim  ${}^2\Pi_{1/2}$  Grundzustand  $r_e$  verkürzt und  $\omega_e$  abgesenkt. Der Effekt auf  $\omega_e$  ist für beide Zustände ähnlich (62  $\text{cm}^{-1}$  für  ${}^2\Pi_{1/2}$ , 71  $\text{cm}^{-1}$  für  ${}^2\Pi_{3/2}$ ). Die Verkürzung von  $r_e$  ist jedoch bei  ${}^2\Pi_{1/2}$  mit 0.7 pm deutlich größer als bei  ${}^2\Pi_{3/2}$  (0.2 pm). Die Ergebnisse sind in den Tabellen 5.10 und 5.12 zusammengestellt.

Tabelle 5.11: Spektroskopische Konstanten des  $^2\Pi_{1/2}$  PbH Grundzustandes aus ein- und zweikomponentigen Rechnungen dieser Arbeit im Vergleich mit Literaturwerten.

Methode	$r_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$D_e(\text{eV})$
CIS(zweikomponentig)+SFSS(CCSD(T)) <sup>1)</sup>	1.830	1580	1.61
CCSD(T)(einkomponentig) <sup>1)</sup>	1.831	1595	2.52
CISD(zweikomponentig) <sup>2)</sup>	1.890	1541	1.81
CISD(einkomponentig) <sup>2)</sup>	1.888	1576	$\geq 2.8$
CISD(zweikomponentig) <sup>3)</sup>	1.843	1653	
CASCI/PT2(zweikomponentig) <sup>4)</sup>	1.846	1708	1.94
CIS(zweikomponentig)+SFSS(CISD) <sup>5)</sup>	1.883	1476	1.53
CISD(zweikomponentig) <sup>5)</sup>	1.881	1516	1.54
CCSD(T)(zweikomponentig) <sup>6)</sup>	1.822	1592	1.85
CCSD(T)(einkomponentig) <sup>6)</sup>	1.820	1637	2.57
CISD(zweikomponentig) <sup>7)</sup>	1.852	1567	1.52
CISD(einkomponentig) <sup>7)</sup>	1.853	1545	2.24
exp.	1.839	1564	$\leq 1.69$

- 1) Rechnungen dieser Arbeit, zu Angaben über *spin-free-state shifts* und Basis vgl. Tabelle 5.9.
- 2) Rechnungen von Nash und Bursten [38] mit einem orbitalkonsistenten 22 v.e. Pseudopotential für Pb. Ein- und Zweifachanregungen aus  $6s6p$  und Einfachanregungen aus  $5d$ . ( $6s6p6d1f$ )/ $[5s5p5d1f]$  Basis für Pb, ( $4s3p$ )/ $[3s2p]$  Basis für H. CI Rechnung einschließlich Korrektur zur Größenkonsistenz.
- 3) Allelektronenrechnung von Marian und Kleinschmidt [39]. Korrelierter Raum:  $5p5d6s6p$ . ( $22s17p14d9f$ )/ $[7s7p5d2f]$  Basis für Pb, ( $6s3p1d$ )/ $[3s2p1d]$  Basis für H.
- 4) Rechnung von Dolg [128] mit einem MCDHF-justierten 4 v.e. Pseudopotential + CPP (vgl. Kapitel 2.3.1). ( $5s5p3d1f$ )/ $[4s4p3d1f]$  Basis für Pb, ( $6s3p2d$ )/ $[4s3p2d]$  Basis für H.
- 5) Rechnungen von DiLabio und Christiansen [16] mit einem orbitalkonsistenten 14 v.e. Pseudopotential. Kontrahierter  $[3s3p3d1f]$  Basissatz für Pb (Anzahl der primitiven Gaussfunktionen wurde von den Autoren nicht explizit angegeben) und ( $7s2p$ )/ $[4s2p]$  Basissatz für H, Ein- und Zweifachanregungen aus  $6s6p$ .
- 6) Rechnungen von Liu et al. [30] mit einem orbitalkonsistenten *small-core*-Pseudopotential für Pb. ( $6s7p6d1f$ ) Basis in den zweikomponentigen, ( $7s12p7d3f$ ) Basis in den einkomponentigen Rechnungen für Pb. *spd*-aug-cc-pVTZ Basis für H. Korrelierter Raum wurde nicht angegeben.
- 7) Rechnungen von Dolg et al. [6] mit einem auf WB-Niveau justierten *large-core*-Pseudopotential. CISD mit Davidson-Korrektur. ( $4s4p1d$ ) Basis für Pb und ( $4s1p$ ) Basissatz für H.

Tabelle 5.12: Spektroskopische Konstanten des  ${}^2\Pi_{3/2}$  Zustandes von PbH aus zweikomponentigen Rechnungen dieser Arbeit im Vergleich mit Literaturwerten.

Method	$r_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{cm}^{-1})$
CIS+SFSS(CCSD(T)) <sup>1)</sup>	1.822	1616	6707
CISD <sup>2)</sup>	1.831	1682	6651
CASCI/PT2 <sup>4)</sup>	1.825	1703	6821
exp.			ca. 8000

1) Rechnung dieser Arbeit, zu Angaben über *spin-free-state shifts* und Basis vgl. Tabelle 5.10.

2) Allelektronenrechnung von Marian und Kleinschmidt [39]. Korrelierter Raum:  $5p5d6s6p$ . ( $22s17p14d9f$ )/ $[7s7p5d2f]$  Basis für Pb, ( $6s3p1d$ )/ $[3s2p1d]$  Basis für H.

3) Rechnung von Dolg [128] mit einem MCDHF-justierten 4 v.e. Pseudopotential +CPP (vgl. Kapitel 2.3.1). ( $5s5p3d1f$ )/ $[4s4p3d1f]$  Basis für Pb, ( $6s3p2d$ )/ $[4s3p2d]$  Basis für H.

Kombinierte *small-* / *large-core* Pseudopotentialrechnungen:

Zusätzlich zu den Rechnungen mit unserem *small-core*-Pseudopotential wurden für die  ${}^2\Pi_{1/2}$  und  ${}^2\Pi_{3/2}$  Zustände des PbH zweikomponentige CIS-Rechnungen mit *spin-free-state shifts* (vgl. Kapitel 2.3.3) aus einkomponentigen CCSD(T)-Rechnungen mit dem MCDHF-justierten *large-core*-Pseudopotential von Dolg [128] sowie gemischte *large-* / *small-core* Rechnungen (Spin-Bahn-CIS mit *large-core*-Pseudopotential, SFSS aus einkomponentigen Rechnungen mit dem *small-core*-Pseudopotential) durchgeführt. Für Wasserstoff wurde wieder der *sp*-Teil der aug-cc-pVTZ Basis in den zweikomponentigen und die volle aug-cc-pVTZ -Basis in den einkomponentigen Rechnungen verwendet. Für Blei wurde die in Kapitel 5.2.2 diskutierte ( $6s6p2d$ )/ $[4s4p2d]$  Basis in den zweikomponentigen Rechnungen verwendet, die einkomponentigen Rechnungen wurden mit der ( $12s12p9d3f2g$ )/ $[6s6p4d3f2g]$  Basis, sofern das *small-core*-Pseudopotential verwendet wurde, bzw. mit der unkontrahierten ( $6s6p4d3f2g$ ) Basis, sofern das *large-core*-Pseudopotential verwendet wurde, durchgeführt (vgl. Kapitel 5.2.2). Alle Rechnungen sind auf CCSD(T)-Niveau (bzw. CIS-Niveau mit SFSS aus CCSD(T)-Rechnungen) durchgeführt worden. Wie Tabelle 5.13 zeigt, liefern alle drei Methoden (*small-core-* / *small-core*, *small-core-* / *large-core* und *large-core-* / *large-core*) recht gute Ergebnisse (verglichen mit dem Experiment).

Rechnungen mit zwei Referenzkonfigurationen ( $\sigma^2\pi_x^1, \sigma^2\pi_y^1$ ):

Wie auch schon bei den Rechnungen mit dem *small-core*-Pseudopotential wurde das Spin-Bahn-CIS mit zwei Referenzkonfigurationen, durch die der spinfreie  ${}^2\Pi$  Grundzustand im wesentlichen beschrieben wird, durchgeführt. Für  ${}^2\Pi$  wurden *spin-free-state shifts* eingeführt. Die Rechnung, bei der die *spin-free-state shifts* mit dem *small-core*-Pseudopotential berechnet wurden, liefert praktisch identische Ergebnisse für  $r_e$  und  $\omega_e$  des  ${}^2\Pi_{1/2}$  Grundzustandes wie die Rechnung, die komplett mit dem *small-core*-Pseudopotential durchgeführt wurde.  $D_e$  ist jetzt um ca. 0.05 eV höher als zuvor. Für den  ${}^2\Pi_{3/2}$  Zustand liefert die Rechnung, bei der das Spin-Bahn-CIS mit dem *large-core*- und die SFSS mit dem *small-core*-Pseudopotential berechnet wurden, einen um ca. 0.4 pm kürzeren Bindungsabstand, eine um ca.  $300\text{ cm}^{-1}$  höhere Anregungsenergie und einen um  $13\text{ cm}^{-1}$  größeren  $\omega_e$  Wert als die Rechnung mit dem *small-core*-Pseudopotential. Insgesamt kann man jedoch sagen, daß man sehr ähnliche Ergebnisse bekommt, die recht gut mit den experimentellen Daten für den Grundzustand übereinstimmen. Die größte Abweichung ist bei  $r_e$  für den Grundzustand, der bei beiden Rechnungen fast 1 pm zu klein ist.

Bei den Rechnungen, die vollständig mit dem *large-core*-Pseudopotential durchgeführt wurden (CIS+SFSS(CCSD(T))), ist  $r_e$  für beide betrachteten Zustände um ca. 1 pm größer, als bei den vorherigen Rechnungen (*spin-free-state shifts* mit dem *small-core*-Pseudopotential). Für den  ${}^2\Pi_{1/2}$  Grundzustand ist  $\omega_e$  um ca.  $40\text{ cm}^{-1}$  höher, und  $D_e$  um ca. 0.1 eV größer geworden. Auch für den  ${}^2\Pi_{3/2}$  Zustand ist  $\omega_e$  jetzt höher,  $T_e$  liegt zwischen den zuvor erhaltenen Werten. Auch hier hat man noch eine recht gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten für den Grundzustand.  $r_e$  ist jetzt um ca. 0.5 pm zu groß und  $\omega_e$  um ca.  $60\text{ cm}^{-1}$  zu hoch. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.13 aufgelistet.

Rechnungen mit mehreren Referenzkonfigurationen:

Hier wurden zwei Rechnungen angefertigt (jeweils Spin-Bahn-CIS mit dem *large-core*-Pseudopotential, SFSS mit dem *small-core*-Pseudopotential). Bei der ersten wurden drei zusätzliche Referenzkonfigurationen ( $\sigma^2\sigma^{*1}$ ,  $\sigma^1\pi_x^2$ ,  $\sigma^1\pi_y^2$ ) ins Spin-Bahn CIS-aufgenommen, da es zwei energetisch relativ niedrig und sehr dicht beieinander liegende  ${}^2\Sigma^+$  Zustände gibt (wie eine einkomponentige MCSCF-Rechnung mit dem *large-core*-Pseudopotential zeigt), welche sich hauptsächlich aus diesen drei Orbitalkonfigurationen zusammensetzen. Für diese zwei Zustände wurden ebenfalls SFSS eingeführt. Für den  ${}^2\Pi_{1/2}$  Grundzustand ist, gegenüber der entsprechenden Rechnung mit nur zwei Referenzkonfigurationen, eine leichte Verlängerung (ca. 0.5 pm) von  $r_e$  und eine leichte Absenkung von  $\omega_e$  (um ca.  $25\text{ cm}^{-1}$ ) zu beobachten, beide Werte sind hier

(vor allem  $r_e$ ) in deutlich besserer Übereinstimmung mit dem Experiment.  $r_e$  ist nun nur noch um ca. 0.3 pm zu kurz, und  $\omega_e$  weicht vom experimentellen Wert praktisch nicht ab.  $D_e$  bleibt nahezu gleich. Für den  ${}^2\Pi_{3/2}$  Zustand wird  $\omega_e$  um  $17\text{ cm}^{-1}$  erniedrigt und  $T_e$  um ca.  $100\text{ cm}^{-1}$  abgesenkt. Der Bindungsabstand  $r_e$  bleibt nahezu unverändert (vgl. Tabelle 5.13).

Bei der zweiten Rechnung wurde, zusätzlich zu den obigen fünf Konfigurationen, noch eine Orbitalkonfiguration ( $\sigma^1\pi_x^1\pi_y^1$ ) in den Referenzraum des Spin-Bahn-CIS mit aufgenommen, durch welche ein tiefliegender Quartettzustand ( ${}^4\Sigma^-$ ) und zwei weitere tiefliegende Dublettzustände ( ${}^2\Delta$ ,  ${}^2\Sigma^-$ ) im wesentlichen beschrieben werden. Für  ${}^2\Pi$ ,  $2 \times \Sigma^+$ ,  ${}^2\Delta$ ,  ${}^2\Sigma^-$  und  ${}^4\Sigma^-$ , die auf MCSCF-Niveau ca. 3.3-5.9 eV oberhalb des  ${}^2\Pi$  Grundzustandes liegen, wurden *spin-free-state shifts* eingeführt. Für den Grundzustand wird nun  $r_e$  wieder etwas kürzer (ca. 0.2 pm),  $D_e$  erhöht sich noch um ca. 0.02 eV und  $\omega_e$  wird noch etwas (um ca.  $20\text{ cm}^{-1}$ ) tiefer und ist nun, im Vergleich mit dem Experiment, um ca.  $24\text{ cm}^{-1}$  zu tief.  $r_e$  und  $\omega_e$  des  ${}^2\Pi_{3/2}$  Zustandes ändern sich fast nicht mehr, aber  $T_e$  fällt durch die energetische Absenkung von  ${}^2\Pi_{3/2}$  um weitere  $500\text{ cm}^{-1}$ .

Man sieht hier schon, daß die Wahl des Referenzraumes und die Auswahl der Zustände, für welche *spin-free-state shifts* eingeführt werden sollen, nicht immer einfach und mit einer gewissen Willkür behaftet ist.



Tabelle 5.13: Vergleich von *large*- und *small-core*-Pseudopotentialen anhand spektroskopischer Konstanten der  $X^2\Pi_{1/2}$  und  $^2\Pi_{3/2}$  Zustände von PbH.

Methode	$^2\Pi_{1/2}$ bzw. $^2\Pi$			$^2\Pi_{3/2}$		
	$r_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$D_e(\text{eV})$	$r_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{cm}^{-1})$
CIS(zweikomponentig) +SFSS(CCSD(T)) <sup>1)4)7)</sup>	1.830	1580	1.61	1.822	1616	6707
CIS(zweikomponentig) +SFSS(CCSD(T)) <sup>2)4)7)</sup>	1.831	1584	1.66	1.818	1629	7050
CIS(zweikomponentig) +SFSS(CCSD(T)) <sup>2)4)8)</sup>	1.836	1559	1.68	1.817	1612	6944
CIS(zweikomponentig) +SFSS(CCSD(T)) <sup>2)4)9)</sup>	1.834	1541	1.71	1.817	1610	6449
CIS(zweikomponentig) +SFSS(CCSD(T)) <sup>3)7)</sup>	1.843	1626	1.75	1.827	1678	6982
CCSDT(einkomponentig) <sup>5)</sup>	1.831	1595	2.52			
CCSDT(einkomponentig) <sup>6)</sup>	1.843	1641	2.63			
exp. <sup>10)</sup>	1.839	1564	$\leq 1.69$			ca. 8000

1) Rechnung mit dem *small-core*-Pseudopotential. (12s12p9d3f)/[6s6p4d3f] Basis für Pb, *sp*-Teil der aug-cc-pVTZ Basis für H im CIS.

2) CIS-Rechnung mit dem *large-core*-Pseudopotential, Berechnung der *spin-free-state shifts* mit dem *small-core*-Pseudopotential. (6s6p2d)/[4s4p2d] Basis für Pb, *sp*-Teil der aug-cc-pVTZ Basis für H im CIS.

3) Rechnung mit dem *large-core*-Pseudopotential. (6s6p2d)/[4s4p2d] Basis für Pb, *sp*-Teil der aug-cc-pVTZ Basis für H im CIS. Unkontrahierte 6s6p4d3f2g Basis für Pb, aug-cc-pVTZ Basis für H zur Berechnung der SFSS.

4) (12s12p6d3f2g)/[6s6p4d3f2g] Basis für Pb, aug-cc-pVTZ Basis für H zur Berechnung der SFSS.

5) Rechnung mit dem *small-core*-Pseudopotential, Basis wie in 4).

6) Rechnung mit dem *large-core*-Pseudopotential, unkontrahierte 6s6p4d3f2g Basis für Pb, aug-cc-pVTZ Basis für H.

7) 2 Referenzkonfigurationen im CIS, SFSS für  $^2\Pi$ .

8) 5 Referenzkonfigurationen im CIS, SFSS für  $^2\Pi$ ,  $2 \times ^2\Sigma^+$ .

9) 6 Referenzkonfigurationen im CIS, SFSS für  $^2\Pi$ ,  $2 \times ^2\Sigma^+$ ,  $^2\Sigma^-$ ,  $^4\Sigma^+$  und  $^2\Delta$ .

10) Ref. [62]

### 5.3.3 Bleidihydrid

Unser *small-core*-Pseudopotential für Blei wurde auch am  $^1A_1$  Grundzustand des  $PbH_2$  getestet. Berechnet wurden Bindungslänge ( $r_e$ ) und Bindungswinkel ( $\alpha_e$ ) (ein- und zweikomponentig). Wie bei  $PbH$  wurde in den zweikomponentigen CIS-Rechnungen die  $(12s12p9d3f)/[6s6p4d3f]$  Basis für Pb und der *sp*-Teil der aug-cc-pVTZ [43] Basis für H, und in den einkomponentigen Rechnungen, aus denen die SFSS entnommen wurden, die  $(12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g]$  Basis für Pb und die volle aug-cc-pVTZ Basis für H verwendet. In CIS und CCSD(T) wurden alle Orbitale korreliert. Hier wurden auch in den zweikomponentigen Rechnungen auf SCF-Niveau *spin-free-state shifts* eingeführt, welche aus der Differenz einer einkomponentigen SCF-Rechnung mit der größeren Basis und einer einkomponentigen SCF-Rechnung mit der kleineren Basis ermittelt wurden. Da  $PbH_2$  ein closed-shell Molekül ist, haben Einfachanregungen nach dem Brillouin-Theorem nur durch Spin-Bahn-Wechselwirkung einen Einfluß auf die SCF Grundzustandsdeterminante, deshalb können zweikomponentige SCF Ergebnisse mit einer zweikomponentigen CIS Rechnung ohne weitere Korrektur erhalten werden.

Da für  $PbH_2$  keine experimentellen Daten vorliegen, wurden unsere Ergebnisse mit Literaturdaten von Lee [65], Sejio [10] und Dyall [66] verglichen. Unsere einkomponentigen SCF-Ergebnisse stimmen sehr gut mit denen von Sejio, der ein 14 v.e. Modellpotential benutzt, und denen von Lee, der ein orbitalkonsistentes 14 v.e. Pseudopotential verwendet, überein (bis auf 0.2 pm für  $r_e$  und  $0.2^\circ$  für  $\alpha_e$ ). Der Spin-Bahn-Einfluß auf SCF-Niveau ist bei Lee allerdings wesentlich größer als bei uns: Lee findet eine Verkürzung von  $r_e$  um 1.3 pm und eine Vergrößerung von  $\alpha_e$  um  $0.8^\circ$ , wir dagegen finden eine Verkürzung von  $r_e$  von nur 0.4 pm und eine Vergrößerung von  $\alpha_e$  um nur  $0.1^\circ$ . Verglichen mit Dyllalls Allelektronen-Rechnung auf DHF-Niveau ist bei uns  $r_e$  um ca. 1 pm zu lang, und  $\alpha_e$  um ca.  $0.4^\circ$  zu klein.

Durch Elektronenkorrelation (auf CCSD(T)-Niveau) wird  $r_e$  um 0.7-0.9 pm verkleinert und  $\alpha_e$  um  $1.4-1.7^\circ$  verringert (vgl. Tabelle 5.14). Auf korreliertem Niveau (CCSD(T)) wird durch Spin-Bahn-Kopplung  $r_e$  um 0.5-0.7 pm verkürzt,  $\alpha_e$  bleibt dagegen praktisch unbeeinflusst (Vergrößerung von  $\leq 0.3^\circ$ ). Man kann damit feststellen, daß Spin-Bahn-Effekte auf SCF und auf korreliertem Niveau sehr ähnlich sind. Dyall [66] argumentiert, daß der Spin-Bahn-Effekt auf  $r_e$  vor allem durch Beimischung des angeregten  $^3B_1$  Zustands zustande kommt. Wir finden aber, daß der  $^3B_1$  Zustand auf CCSD(T)-Niveau auch bei Hinzunahme einer zweiten Referenzkonfiguration im Spin-Bahn-CIS und Einführung eines *spin-free-state shift* für diesen Zustand nur wenig zum  $^1A_1$  Grundzustand beimischt (zusätzliche Verkürzung von  $r_e$  um 0.2 pm und Vergrößerung von  $\alpha_e$  um

0.3<sup>o</sup>, vgl. Tabelle 5.14).

Tabelle 5.14: Ein- und zweikomponentige Rechnungen für spektroskopische Konstanten des  $^1A_1$   $PbH_2$  Grundzustandes dieser Arbeit im Vergleich mit Literaturwerten.

Methode	$r_e(\text{Å})$	$\alpha_e(\text{Grad})$
CIS(zweikomponentig) +SFSS(SCF) <sup>1)</sup>	1.827	91.9
SCF(einkomponentig) <sup>2)</sup>	1.831	91.8
SCF(zweikomponentig) <sup>3)</sup>	1.820	92.4
SCF(einkomponentig) <sup>3)</sup>	1.833	91.6
SCF(einkomponentig) <sup>4)</sup>	1.831	91.9
DHF(vierkomponentig) <sup>5)</sup>	1.817	92.3
CIS(zweikomponentig) +SFSS(CCSD(T)) <sup>1)</sup>	1.820	90.2
CIS(zweikomponentig) +SFSS(CCSD(T)) <sup>6)</sup>	1.818	90.5
CCSD(T)(einkomponentig) <sup>2)</sup>	1.825	90.2

1) Rechnungen dieser Arbeit mit dem Pb *small-core*-Pseudopotential.  $(12s12p9d3f)/[6s6p4d3f]$  Basis für Pb und *sp*-Teil der aug-cc-pVTZ Basis für H im CIS, SFSS mit der  $(12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g]$  Basis für Pb und der vollen aug-cc-pVTZ Basis für H. Eine Referenzkonfiguration im CIS, SFSS für  $^1A_1$ .

2) Rechnungen dieser Arbeit.  $(12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g]$  Basis für Pb, aug-cc-pVTZ Basis für H.

3) Rechnungen von Lee et al. [65] mit einem orbitalkonsistenten 14 v.e. PP. Unkontrahierte  $5s5p6d$  Basis für Pb,  $(5s1p)/[3s1p]$  Basis für H.

4) Rechnung von Seijo [10] mit einem quasirelativistischen Modellpotential.  $(13s12p8d5f)/[3s3p3d2f]$  Basis für Pb,  $(5s1p)/[3s1p]$  Basis für H.

5) Allelektronenrechnung von Dyllal [66].  $(20s16p12d7f)/[8s7p5d1f]$  Basis für Pb,  $(5s1p)/[3s1p]$  Basis für H.

6) Wie 1) aber mit zwei Referenzkonfigurationen und SFSS für  $^1A_1$  und  $^3B_1$ .

### 5.3.4 Bleimonoxid

Die Rechnungen für PbO wurden analog zu denen von PbH und PbH<sub>2</sub> durchgeführt. Es wurden wieder zweikomponentige CIS-Rechnungen mit *spin-free-state shifts* durchgeführt. Für Pb wurde in den zweikomponentigen CIS-Rechnungen mit dem *small-core*-Pseudopotential die (12s12p9d)/[6s6p4d] Basis, ergänzt durch die härteste *f* Funktion des in Kapitel 4.2.4 vorgestellten Basissatzes (aus Kostengründen konnten hier keine 3*f*-Funktionen verwendet werden), eingesetzt. Wurde das *large-core*-Pseudopotential im CIS verwendet, so wurde die Pb (6s6p2d)/[4s4p2d] Basis eingesetzt (vgl. Kapitel 5.2.2). Die einkomponentigen Rechnungen zur Ermittlung der *spin-free-state shifts* (SFSS, vgl. Kapitel 2.3.3) wurden wieder mit dem Pb (12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g] Basissatz, sofern das *small-core*-Pseudopotential verwendet wurde, und mit dem unkontrahierten Pb 6s6p4d3f2g Basissatz (vgl. Kapitel 5.3.2 sofern das *large-core*-Pseudopotential verwendet wurde, durchgeführt. Für Sauerstoff wurde der *sp*-Teil einer aug-cc-pVTZ Basis und der *d* Teil einer cc-pVDZ Basis [43] in den zweikomponentigen CIS-Rechnungen und die volle aug-cc-pVTZ Basis in den einkomponentigen Rechnungen verwendet.

Zweikomponentige Rechnungen auf SCF-Niveau wurden wieder durch Mitnahme aller Einfachanregungen im Spin-Bahn-CI und durch Einführung von SFSS, bestehend aus der Differenz der SCF Energie einer Rechnung in der großen Basis und der SCF Energie einer Rechnung in der kleineren Basis, durchgeführt. Nur für das Pb Atom, welches nötig ist, um die Bindungsenergie zu berechnen, mußten zusätzliche SFSS eingeführt werden, welche dazu dienen, die durch Einfachanregungen erhaltenen Korrelationseffekte abzuziehen (vgl. Kapitel 5.2.2 und 5.3.2). SFSS für das Pb-Atom, zur Ermittlung von Bindungsenergien, wurde wie eingangs in Kapitel 5.3.2 beschrieben bestimmt. Die Basissätze wurden dabei analog zu den molekularen Rechnungen eingesetzt.

Tabelle 5.15 zeigt eine Zusammenstellung der ein- und zweikomponentigen Ergebnisse mit unserem *small-core*-Pseudopotential im Vergleich mit dem Experiment und mit Literaturwerten. Hier wurden unsere CIS-Rechnungen mit einer Referenzkonfiguration ( $\sigma^2\pi_x^2\pi_y^2$ ) ausgeführt. *Spin-free-state shifts* wurden für den  $^1\Sigma^+$  Grundzustand eingeführt. Wie zu erwarten sind Spin-Bahn-Effekte auf  $r_e$  (0.3 pm auf SCF und CCSD(T)-Niveau) und  $\omega_e$  (1 cm<sup>-1</sup> auf SCF und 2 cm<sup>-1</sup> auf CCSD(T)-Niveau) sehr klein, da PbO ein *closed-shell*-Molekül ist, und relativ groß auf  $D_e$  (Absenkung von  $D_e$  um ca. 1.1 eV auf SCF und ca. 1.3 eV auf CCSD(T)-Niveau), da Spin-Bahn-Effekte beim Bleiatom (vgl. Kapitel 5.2.2 und 5.3.2) groß sind. Die zweikomponentigen CIS+SFSS(CCSD(T)) Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ( $r_e$  ist um ca. 0.3 pm zu kurz,  $\omega_e$  um

ca.  $20 \text{ cm}^{-1}$  zu groß und  $D_e$  um ca.  $0.07 \text{ eV}$  zu klein).

Liu et al. [30] führten ein- und zweikomponentige CCSD(T)-Rechnungen mit einem orbitalkonsistenten *small-core*-Pseudopotential für Pb durch. Auch sie erzielen exzellente Ergebnisse (auf zweikomponentigem Niveau ist  $r_e$  um  $0.2 \text{ pm}$  zu lang,  $\omega_e$  um  $28 \text{ cm}^{-1}$  zu hoch und  $D_e$  um  $0.06 \text{ eV}$  zu hoch). Auch hier ist der Spin-Bahn-Effekt auf  $r_e$  vernachlässigbar, aber recht groß auf  $D_e$  (Erhöhung um  $1.18 \text{ eV}$ ). Bei  $\omega_e$  wird hier ein größerer Effekt (Erhöhung um  $21 \text{ cm}^{-1}$ ) als bei uns beobachtet, der aber auf die im ein- und zweikomponentigen Fall unterschiedliche Basis zurückzuführen sein mag.

Auf SCF-Niveau wurden unsere Ergebnisse mit Allelektronen-DHF-Ergebnissen von Dyall [67], Rechnungen mit einem quasirelativistischen 14 v.e. AIMP von Seijo [10] und Rechnungen von Dolg mit dem schon erwähnten zweikomponentigen 4 v.e. Pseudopotential [128] verglichen (vgl. Tabelle 5.15). In allen Pseudopotentialrechnungen ist  $r_e$  deutlich kürzer als bei der Allelektronenrechnung ( $3 \text{ pm}$  mit unserem *small-core*-PP,  $5 \text{ pm}$  mit dem *large-core*-PP). Da wir in unseren Rechnungen mit dem *small-core*-Pseudopotential auf SCF-Niveau durch Spin-Bahn-Kopplung eine Verkürzung des Bindungsabstandes von nur  $0.2 \text{ pm}$  und eine Erhöhung von  $\omega_e$  um nur 1 Wellenzahl erhalten, ist anzunehmen, daß man auch mit dem 14 v.e. AIMP bei Einführung von Spin-Bahn-Kopplung einen um ca.  $1.7\text{-}2.0 \text{ pm}$  kürzeren Bindungsabstand als in der Allelektronenrechnung bekommt.  $\omega_e$  ist bei Verwendung von Pseudopotentialen bzw. AIMP's im Vergleich mit der Allelektronenrechnung um  $85 \text{ bis } 115 \text{ cm}^{-1}$  höher. Es ist interessant, daß Dyall ähnliche Abweichungen zwischen seinen DHF-Rechnungen und entsprechenden skalarrelativistischen Allelektronenrechnungen gefunden hat [67]. Eventuell deuten die Abweichungen auf Basissatzprobleme im 4-komponentigen Formalismus hin.

Wie bei PbH wurden auch für den  $\text{PbO } ^1\Sigma^+$  Grundzustand korrelierte Rechnungen mit dem *large-core*-Pseudopotential durchgeführt, sowie gemischte Rechnungen, bei denen das Spin-Bahn-CIS mit dem *large-core*-Pseudopotential und die Berechnung der SFSS mit dem *small-core*-Pseudopotential ausgeführt wurden. Verglichen werden jeweils einkomponentige Rechnungen auf CCSD(T)-Niveau und zweikomponentige CIS-Rechnungen mit *spin-free-state shifts* aus CCSD(T)-Rechnungen. Die gemischte Rechnung (zweikomponentiges CIS mit *large-core*-Pseudopotential, Bestimmung der SFSS mit dem *small-core*-Pseudopotential) liefert praktisch identische Ergebnisse wie die entsprechende zweikomponentige Rechnung mit dem *small-core*-Pseudopotential (eine Referenzkonfiguration im CIS, SFSS für  $^1\Sigma^+$ ), vgl. Tabelle 5.16. Es wurde dann noch eine Rechnung mit neun Konfigurationen im Referenzraum des Spin-Bahn-CIS ( $\sigma^2\pi_x^2\pi_y^2$ ,  $\sigma^1\pi_x^2\pi_x^*\pi_y^2$ ,  $\sigma^1\pi_x^2\pi_y^2\pi_y^*$ ,  $\sigma^{*2}\pi_x^2\pi_y^2$ ,  $\sigma^{*1}\pi_x^2\pi_x^*\pi_y^2$ ,  $\sigma^{*1}\pi_x^2\pi_y^2\pi_y^*$ ,  $\pi_x^2\pi_x^{*2}\pi_y^2$ ,  $\pi_x^2\pi_y^2\pi_y^{*2}$ ,  $\sigma^1\sigma^{*1}\pi_x^2\pi_y^2$ ) und *spin-free-state shifts* für den  $^1\Sigma^+$  Grundzustand und den

Tabelle 5.15: Spektroskopische Konstanten des PbO Grundzustandes aus Rechnungen mit dem Pb *small-core*-Pseudopotential

Methode	$r_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$D_e(\text{eV})$
CIS(zweikomponentig)+SFSS(SCF) <sup>1)</sup>	1.863	875	0.18
SCF(einkomponentig) <sup>2)</sup>	1.865	874	1.25
CIS(zweikomponentig)+SFSS(CCSD(T)) <sup>1)</sup>	1.919	741	3.80
CCSD(T)(einkomponentig) <sup>2)</sup>	1.922	739	5.14
SCF(einkomponentig) <sup>3)</sup>	1.876	870	
SCF(zweikomponentig) <sup>4)</sup>	1.843	901	
DHF <sup>5)</sup>	1.893	785	
CCSD(T) (zweikomponentig) <sup>6)</sup>	1.924	749	3.93
CCSD(T) (einkomponentig) <sup>6)</sup>	1.926	728	5.11
exp. <sup>7)</sup>	1.922	721	3.87

1) Rechnungen dieser Arbeit. (12s12p9d1f)/[6s6p4d1f] Basis für Pb, *sp*-Teil der aug-cc-pVTZ Basis und *d*-Teil der cc-pVDZ [43] Basis für O im CIS, SFSS wurden mit dem (12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g] Basissatz für Pb und aug-cc-pVTZ Basis für O berechnet.

2) Rechnungen dieser Arbeit. (12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g] Basis für Pb und aug-cc-pVTZ Basis für O.

3) Rechnung von Seijo mit einem quasirelativistischen 14 v.e. AIMP [10]. (13s12p8d5f)/[3s3p3d2f] Basis für Pb, (6s6p2d)/[3s3p2d] Basis für O.

4) Rechnung von Dolg mit einem MCDHF-4 v.e. Pseudopotential [128]. (7s7p5d2f) Basis für Pb, (14s9p5d4f3g) Basis für O.

5) DHF-Allelektronenrechnung von Dyall [67], (20s16p12d7f)/[8s7p5d1f] Basis für Pb, (12s7p2d)/[5s4p2d] Basis für O.

6) Rechnungen von Liu et al. [30] mit einem orbitalkonsistenten *small-core*-Pseudopotential für Pb. (7s12p7d1f) Basis in der einkomponentigen, (7p6s6d1f) Basis in der zweikomponentigen Rechnung für Pb. *spdf*-aug-cc-pVTZ Basis in der einkomponentigen, (3s3p) Basis in der zweikomponentigen Rechnung für O.

7) Experimentelle Daten von Referenz [62].

ersten angeregten  $^3\Pi$  Zustand (dies ist im wesentlichen die Einfachanregung von  $\sigma$  nach  $\pi^*$ ) angefertigt. Zur Auswahl der Referenzkonfigurationen wurde eine CASSCF-Rechnung durchgeführt, berücksichtigt wurden die Konfigurationen mit einem CI-Koeffizient der betragsmäßig größer gleich 0.1 für einen der beiden betrachteten Zustände war.  $\omega_e$  wird durch Beimischung des  $^3\Pi$  Zustandes nicht beeinflusst, man sieht jedoch einen kleinen Einfluß auf  $r_e$  (Verlängerung um ca. 0.3 pm) und durch Absenkung der Gesamtenergie einen deutlichen Einfluß auf  $D_e$  (Erhöhung um ca. 0.09 eV). Die beiden letzteren Werte sind nun praktisch identisch mit den experimentellen Daten,  $\omega_e$  ist immer noch um  $18\text{ cm}^{-1}$  (2.5%) zu hoch.

Die Rechnung, die vollständig mit dem *large-core*-Pseudopotential angefertigt wurde (eine Referenzkonfiguration im CIS, SFSS für  $^1\Sigma^+$ ) zeigt, daß die skalarrelativistischen Effekte mit dem *large-core*-Pseudopotential nicht so gut erfaßt werden. Im Vergleich zum Experiment wird  $r_e$  um ca. 3 pm unterschätzt und  $D_e$  ist um ca. 0.4 eV zu groß. Da hier kein CPP (vgl. Kapitel 2.3.1) verwendet wurde, was eigentlich nötig wäre, da sonst keine Rumpf-Valenz-Korrelation erfaßt wird, muß man davon ausgehen, daß mit CPP  $r_e$  sogar um ca. 4.5 pm zu klein wird. (Im Falle des PbO wurde keine Rechnung mit CPP angefertigt. Aber bei BiF (vgl. Kapitel 5.3.11) wurden Rechnungen mit und ohne CPP durchgeführt. Dort wurde eine Verkürzung von  $r_e$  um 1.5 pm und eine Erhöhung von  $\omega_e$  um  $10\text{ cm}^{-1}$  durch Einführen des CPPs erzielt.) Dieser Trend ist auch schon bei den einkomponentigen CCSD(T)-Rechnungen zu sehen (vgl. Tabelle 5.16). Verglichen mit der einkomponentigen CCSD(T)-Rechnung mit dem *small-core*-Pseudopotential ist  $r_e$  um 3.5 pm (ca. 5 pm mit CPP) kleiner und  $\omega_e$  ist um  $13\text{ cm}^{-1}$  (ca.  $25\text{ cm}^{-1}$  mit CPP) höher. Eine Rechnung mit dem *large-core*-WB-Pseudopotential aus Ref. [5] liefert hier wesentlich bessere Ergebnisse (vgl. Tabelle 5.16). Hier ist, verglichen mit der einkomponentigen CCSD(T)-Rechnungen mit dem *small-core*-Pseudopotential,  $r_e$  nur um 2 pm (ca. 3.5 pm mit CPP) zu kurz. Bei den WB-Potentialen wurde das *d*-Potential zusammen mit *s*- und *p*-Potential in einem MEFIT (vgl. Kapitel 2.2.3) justiert, wogegen das *d*-Potential des *large-core*-MCDHF-Pseudopotentials in einem SEFIT (vgl. Kapitel 2.2.3) an Einvalenzelektronensystemen justiert wurde, was sicherlich nicht so gut ist, da hier an hochangeregten, wenig realistischen Zuständen justiert wird. Um zu testen ob das *d*-Potential für diese unterschiedlichen Ergebnisse der verschiedenen *large-core*-Pseudopotentiale verantwortlich ist, wurde das *d*-Potential des *large-core*-MCDHF-Pseudopotentials in einem MEFIT (bei Festhalten von *s*- und *p*-Potential) nachjustiert. Die Referenzzustände wurden aus den nichtrelativistischen Orbitalkonfigurationen  $\text{Pb } 6s^2 6p^1 6d^1$ ,  $\text{Pb}^+ 6s^2 6d^1$  und  $\text{Pb}^{2+} 6s^1 6d^1$  gebildet. Es zeigt sich nun, daß die *large*-



*core*-Pseudopotentiale, zumindest wenn sie in Molekülrechnungen verwendet werden, Ergebnisse liefern, die stark vom *d* Potential abhängen. Dies wurde auch bei PbF, BiO und BiF festgestellt. Gegenüber der Rechnung mit dem ursprünglichen *large-core*-MCDHF-Pseudopotential verlängert sich  $r_e$  um 3 pm und ist damit nur noch um 0.3 pm (ca. 2 pm mit CPP) zu kurz (im Vergleich mit der *small-core*-Pseudopotentialrechnung).  $\omega_e$  sinkt um  $23\text{ cm}^{-1}$  und ist jetzt um  $10\text{ cm}^{-1}$  kleiner als in der *small-core*-Pseudopotentialrechnung (mit CPP würden die beiden Werte in etwa übereinstimmen). Da jedoch, wie an den Molekülen PbF, BiO und BiF gezeigt wird, sowohl die nachjustierten *large-core*-MCDHF-Pseudopotentiale als auch die *large-core*-WB-Pseudopotentiale je nach Molekül signifikant unterschiedliche Abweichungen von den *small-core*-Pseudopotential-Ergebnissen zeigen, scheint es tatsächlich ratsam, für genauere Rechnungen die *large-core*-Pseudopotentiale nur gekoppelt mit *small-core*-Pseudopotentialen zu verwenden. Es sei noch bemerkt, daß die in Kapitel 4.2.4 vorgestellte Pb (*6s6p4d3f2g*) Basis in allen *large-core*-Pseudopotentialrechnungen verwendet wurde.

Tabelle 5.16: Vergleich von *large*- und *small-core* Potentialen anhand spektroskopischer Konstanten des PbO Grundzustandes.

Methode	$r_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$D_e(\text{eV})$
CIS(zweikomponentig)+SFSS(CCSD(T)) <sup>1)4)</sup>	1.919	741	3.80
CIS(zweikomponentig)+SFSS(CCSD(T)) <sup>2)4)</sup>	1.920	741	3.78
CIS(zweikomponentig)+SFSS(CCSD(T)) <sup>3)4)</sup>	1.886	754	4.20
CIS(zweikomponentig)+SFSS(CCSD(T)) <sup>10)4)</sup>	1.923	739	3.87
CCSD(T)(einkomponentig) <sup>5)9)</sup>	1.922	739	5.14
CCSD(T)(einkomponentig) <sup>6)9)</sup>	1.888	752	5.58
CCSD(T)(einkomponentig) <sup>7)9)</sup>	1.919	728	5.30
CCSD(T)(einkomponentig) <sup>8)9)</sup>	1.903	685	5.05
exp. <sup>11)</sup>	1.922	721	3.87

1) Rechnung mit dem *small-core*-Pseudopotential. Basissätze vgl. Tabelle 5.15. Eine Referenzkonfiguration im CIS, SFSS für  $^1\Sigma^+$ .

2) CIS-Rechnung mit dem *large-core*-Pseudopotential, Berechnung der SFSS mit dem *small-core*-Pseudopotential. Im CIS (6s6p2d)/[4s4p2d] Basis für Pb, Basis für O wie in 1). Eine Referenzkonfiguration im CIS, SFSS für  $^1\Sigma$ .

3) Rechnung mit dem *large-core*-Pseudopotential. Basissätze im CIS wie in 2). Eine Referenzkonfiguration im CIS, SFSS für  $^1\Sigma$ .

4) Zur Berechnung der SFSS (12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g] Basis bei Verwendung des *small-core*-Pseudopotentials bzw. unkontrahierte (6s6p4d3f2g) Basis bei Verwendung des *large-core*-Pseudopotentials für Pb, aug-cc-pVTZ Basis für O.

5) Rechnung mit dem *small-core*-Pseudopotential.

6) Rechnung mit dem *large-core*-Pseudopotential.

7) Rechnung mit dem *large-core*-Pseudopotential, *d*-Potential in einem MEFIT nachjustiert.

8) Rechnung mit dem *large-core*-WB-Pseudopotential aus [5].

9) Basissätze wie in 4).

10) Wie 2) jedoch mit 8 zusätzlichen Referenzkonfigurationen (siehe Text) sowie mit SFSS für  $^1\Sigma^+$  und  $^3\Pi$ .

11) Ref. [62].

### 5.3.5 Bleimonofluorid

Als weitere Beispiele für Bleiverbindungen haben wir die Bleimonohalogenide betrachtet. Hier wurden Rechnungen für die  $X^2\Pi_{1/2}$  und  $^2\Pi_{3/2}$  Zustände angefertigt. Zuerst zum Bleifluorid: Da PbF ein offenschaliges Molekül ist, sind Spin-Bahn-Effekte wesentlich größer als bei Bleioxid, und es gibt im Gegensatz zu PbH zuverlässige experimentelle Untersuchungen für den  $^2\Pi_{3/2}$  Zustand (vgl. [62] und [68]). Auch hier wurden zweikomponentige Rechnungen mit dem *small-core*-Pseudopotential, zweikomponentige Rechnungen mit dem *large-core*-Pseudopotential sowie Rechnungen, bei denen das Spin-Bahn-CIS mit dem *large-core*-Pseudopotential durchgeführt wurde und die *spin-free-state shifts* aus CCSD(T)-Rechnungen mit dem *small-core*-Pseudopotential bestimmt wurden, ausgeführt. In allen Rechnungen (CIS und CCSD(T)) wurden alle Valenzelektronen (incl. Pb 5s5p5d im *small-core*-Fall) korreliert.

Rechnungen mit dem *small-core*-Pseudopotential :

Entsprechend zum Bleioxid wurden die zweikomponentigen CIS-Rechnungen mit der (12s12p9d1 f)/[6s6p4d1 f] Basis für Blei, mit dem *sp*-Teil der aug-cc-pVTZ und dem *d* Teil der cc-pVDZ Basis [43] für Fluor durchgeführt. In den einkomponentigen Rechnungen wurde die (12s12p9d3 f2g)/[6s6p4d3 f2g] Basis für Blei und die volle aug-cc-pVTZ Basis für Fluor verwendet. Das Spin-Bahn-CIS wurde mit zwei Referenzkonfigurationen ( $\sigma^2\pi_x^2\pi_x^{*1}\pi_y^2$ ,  $\sigma^2\pi_x^2\pi_y^2\pi_y^{*1}$ ), aus denen sich die  $X^2\Pi_{1/2}$  und  $^2\Pi_{3/2}$  Zustände hauptsächlich zusammensetzen, durchgeführt. In die zweikomponentige Rechnung wurden *spin-free-state shifts* aus CCSD(T)-Rechnungen für  $^2\Pi$  eingeführt. Ein Vergleich der einkomponentigen und der zweikomponentigen Rechnung (vgl. Tabelle 5.17) zeigt, daß durch Spin-Bahn-Effekte, sofern nur die zwei oben genannten Referenzkonfigurationen im CIS mit *spin-free-state shifts* für  $^2\Pi$  verwendet werden,  $r_e$  des  $^2\Pi_{1/2}$  Grundzustandes um ca. 0.6 pm verlängert und  $D_e$  um ca. 0.9 eV verringert werden. Der große Effekt auf  $D_e$  ist wiederum auf die starke Spin-Bahn-Wechselwirkung beim Bleiatom zurückzuführen.  $\omega_e$  ist praktisch nicht durch Spin-Bahn-Kopplung beeinflusst. Mit der zweikomponentigen Rechnung erhält man, bis auf die Anregungsenergie  $T_e$  des  $^2\Pi_{3/2}$  Zustandes (welche um ca. 1200  $\text{cm}^{-1}$  zu klein ist), recht gute Übereinstimmung mit dem Experiment.  $r_e$  ist für den Grundzustand um ca. 0.6 pm zu kurz und für den  $^2\Pi_{3/2}$  Zustand um ca. 0.6 pm zu lang. Für den  $^2\Pi_{3/2}$  Zustand ist  $\omega_e$  praktisch in Übereinstimmung mit dem Experiment, und für den Grundzustand ist  $\omega_e$  um ca. 16  $\text{cm}^{-1}$  zu groß.  $D_e$  ist auf 0.1 eV genau. Daß  $T_e$  wesentlich zu klein ist, liegt daran (wie in späteren Rechnungen noch demonstriert wird), daß der zweite angeregte  $^2\Sigma_{1/2}^+$  Zustand in starker

Wechselwirkung mit dem  ${}^2\Pi_{1/2}$  Grundzustand steht. Dies wurde aber in der Rechnung nicht berücksichtigt, da im Spin-Bahn-CIS keine Konfiguration, die wesentlich zum  ${}^2\Sigma_{1/2}^+$  Zustand beiträgt, explizit als Referenzkonfiguration diente und auch kein SFSS für diesen Zustand eingeführt wurden.

Rechnungen mit dem *large-core*-Pseudopotential sowie gemischte Rechnungen mit *small*- und *large-core* Pseudopotential:

Wie schon bei PbH und PbO wurde hier das Spin-Bahn-CIS mit dem *large-core*-Pseudopotential und der  $(6s6p2d)/[4s4p2d]$  Basis für Blei durchgeführt. Für Fluor wurde (in ein- und zweikomponentigen Rechnungen) jeweils dieselbe Basis wie in den *small-core*-Pseudopotentialrechnungen verwendet (nur in einer Rechnung mit SFSS aus *small-core*-Pseudopotentialrechnungen wurden der *d*-Teil der aug-cc-pVTZ Basis [43] für Fluor im Spin-Bahn-CIS verwendet, was jedoch praktisch keine Änderung gegenüber der entsprechenden Rechnung mit dem *d*-Teil der cc-pVDZ Basis ergibt (vgl. Tabelle 5.17)). Die SFSS wurden wieder aus einkomponentigen CCSD(T)-Rechnungen bestimmt, in denen entweder das *small-core*-Pseudopotential mit der  $(12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g]$  Basis oder das *large-core*-Pseudopotential mit der unkontrahierten  $(6s6p4d3f2g)$  Basis für Blei (vgl. Kapitel 5.2.2, 5.3.2 und 5.3.4) verwendet wurden.

Rechnungen mit zwei Referenzkonfigurationen:

Wie bei der Rechnung mit dem *small-core*-Pseudopotential wurde das Spin-Bahn-CIS mit zwei Referenzkonfigurationen (s.o.) angefertigt. SFSS wurden für  ${}^2\Pi$  aus einkomponentigen CCSD(T)-Rechnungen mit dem *small-core*-Pseudopotential eingeführt. Man erhält ähnliche Ergebnisse wie bei der Rechnung mit dem *small-core*-Pseudopotential. Für den  ${}^2\Pi_{3/2}$  Zustand ist  $r_e$  sogar in noch besserer Übereinstimmung (um 0.2 pm, was jedoch im Fehlerbereich der *ab initio*-Methoden liegt) mit dem Experiment (vgl. Tabelle 5.17). Auch hier ist  $T_e$  wesentlich zu klein (um ca.  $850\text{ cm}^{-1}$ ).

Rechnungen mit drei bzw. vier Referenzkonfigurationen:

Da der spinfreie  $A^2\Sigma^+$  Zustand stark zum  $X^2\Pi_{1/2}$  Grundzustand beimischt, wurden noch Rechnungen mit einer zusätzlichen Referenzkonfiguration ( $\sigma^2\sigma^{*1}\pi_x^2\pi_y^2$ ) (der Konfiguration, die den  $A^2\Sigma^+$  Zustand im wesentlichen beschreibt) durchgeführt.

Bestimmt man SFSS für  ${}^2\Pi$  und  ${}^2\Sigma^+$  aus CCSD(T)-Rechnungen mit dem *small*-

*core*-Pseudopotential, so führt die Beimischung von  $^2\Sigma^+$  zu einer Absenkung der Gesamtenergie von  $^2\Pi_{1/2}$  um ca. 0.07 eV, einer Verlängerung von  $r_e$  um ca. 1 pm und einer Absenkung von  $\omega_e$  um ca. 15  $\text{cm}^{-1}$ . Die beiden letzteren Werte sind nun praktisch in Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Bindungsenergie wird natürlich auch um ca 0.07 eV größer und ist jetzt, verglichen mit dem Experiment, um etwas mehr als 0.1 eV zu hoch, was jedoch immer noch akzeptabel ist. Der  $^2\Pi_{3/2}$  Zustand bleibt unbeeinflusst ( $^2\Sigma_{1/2}$  koppelt auf Grund verschiedener  $m_j$  Werte nicht mit  $^2\Pi_{3/2}$ ). Dadurch steigt  $T_e$  für den  $^2\Pi_{3/2}$  Zustand um mehr als 500  $\text{cm}^{-1}$  und ist nun, verglichen mit dem Experiment, nur noch um ca. 300  $\text{cm}^{-1}$  zu tief.

Anschließend wurde dann noch eine Rechnung mit SFSS aus CCSD(T)-Rechnungen mit dem *large-core*-Pseudopotential angefertigt (ebenfalls 3 Referenzkonfigurationen im CIS und SFSS für  $^2\Pi$  und  $^2\Sigma^+$ ). Hier sind die Ergebnisse weniger gut (vgl. PbO). Für die  $X^2\Pi_{1/2}$  und  $^2\Pi_{3/2}$  Zustände ist  $r_e$  um rund 6 pm zu kurz.  $D_e$  ist um ca. 0.5 eV zu groß und die  $\omega_e$  Werte sind ca. 30 - 40  $\text{cm}^{-1}$  zu hoch. Die Tendenz von zu kurzem  $r_e$ , zu hohem  $\omega_e$  und zu hohem  $D_e$  in CCSD(T)-Rechnungen mit dem Pb *large-core*-Pseudopotential ist, wie bei PbO (vgl. Kapitel 5.3.4), schon an den einkomponentigen CCSD(T)-Rechnungen zu erkennen. Verglichen mit der *small-core*-Pseudopotentialrechnung ist  $r_e$  um 6 pm (ca. 7.5 pm mit CPP, vgl. hierzu PbO, BiO und BiF) zu kurz und  $\omega_e$  ist um 24  $\text{cm}^{-1}$  (ca. 35  $\text{cm}^{-1}$  mit CPP) zu hoch. Wie bei PbO ist jedoch auch hier zu sehen (vgl. Tabelle 5.17), daß die Abweichungen von den *small-core*-Pseudopotentialrechnungen bei Verwendung des im MEFIT nachjustierten  $d$ -Potentials in  $r_e$  (Verlängerung um 4 pm) und  $\omega_e$  (Absenkung um 16  $\text{cm}^{-1}$ ) deutlich abnehmen, allerdings sind die erzielten Ergebnisse immer noch nicht ganz befriedigend. Es wurde wieder eine Rechnung mit dem *large-core*-WB-Pseudopotential aus Ref. [5] angefertigt; im Gegensatz zu PbO ist hier der Bindungsabstand länger als bei der Rechnung mit dem *large-core*-MCDHF-Pseudopotential mit nachjustiertem  $d$  Potential und stimmt besser mit der *small-core*-Pseudopotentialrechnung überein. Allerdings ist  $\omega_e$  bei der Rechnung mit dem WB-Pseudopotential, ebenfalls im Vergleich mit der einkomponentigen CCSD(T)-*small-core*-Pseudopotentialrechnung, um 60  $\text{cm}^{-1}$  zu tief (selbst mit CPP wäre  $\omega_e$  um ca. 50  $\text{cm}^{-1}$  zu tief). Man sieht hier schon, wenn man die Ergebnisse für PbO und PbF vergleicht, daß verschiedene *large-core*-Pseudopotentiale je nach Molekül signifikant unterschiedliche Ergebnisse liefern.

Zuletzt wurde eine weitere Rechnung mit SFSS aus CCSD(T)-Rechnungen mit dem *small-core*-Pseudopotential mit vier Referenzkonfigurationen im CIS (obige drei und  $\sigma^1\pi_x^2\pi_x^{*1}\pi_y^2\pi_y^{*1}$ , welche im wesentlichen einen tiefliegenden  $^4\Sigma^-$  Zustand beschreibt) angefertigt. Hier wurde allerdings, im Gegensatz zu der Rechnung

mit drei Referenzkonfigurationen, mit dem *d*-Teil der aug-cc-pVDZ [43] Basis für F im CIS gerechnet. *spin-free-state shifts* wurden für  ${}^2\Pi$ ,  ${}^2\Sigma^+$  und  ${}^4\Sigma^-$  eingeführt. Gegenüber der entsprechenden Rechnung mit drei Referenzkonfigurationen und SFSS für  ${}^2\Pi$  und  ${}^2\Sigma^+$  ist nahezu keine Änderung der betrachteten Werte für  ${}^2\Pi_{1/2}$  zu beobachten (Verkürzung von  $r_e$  um 0.1 pm, Absenkung von  $D_e$  um 0.01 eV und Erhöhung von  $\omega_e$  um  $4\text{ cm}^{-1}$ ). Der Grund dafür ist, daß  ${}^4\Sigma^-$  keine Komponente mit  $m_j = 1/2$  hat, die direkt mit  ${}^2\Pi_{1/2}$  koppeln könnte. Da alle weiteren angeregten Zustände (dies zeigt eine einkomponentige Rechnung auf CASSCF-Niveau mit dem *large-core*-Pseudopotential) sehr hoch liegen, ist zu schließen, daß die explizite Berücksichtigung weiterer angeregter Zustände (zusätzlich zu  ${}^2\Sigma^+$  und  ${}^4\Sigma^-$ ) praktisch keinen Einfluß auf den  ${}^2\Pi_{1/2}$  Grundzustand hat. Die Termenergie  $T_e$  des  ${}^2\Pi_{3/2}$  Zustandes wird jedoch durch Beimischung von  ${}^4\Sigma^-$  um fast  $200\text{ cm}^{-1}$  abgesenkt, da  ${}^2\Pi_{3/2}$  mit der  $m_j = 3/2$ -Komponente von  ${}^4\Sigma^-$  koppelt, und ist jetzt, im Vergleich mit dem Experiment, um ca.  $500\text{ cm}^{-1}$  zu klein;  $r_e$  und  $\omega_e$  bleiben nahezu unverändert. Bis auf  $T_e$  hat man eine exzellente Übereinstimmung mit dem Experiment (vgl. Tabelle 5.17).

Liu et al. haben zweikomponentige CCSD(T)-Rechnungen mit einem orbitalkonsistenten *small-core*-Pseudopotential für Pb durchgeführt. Hier ist  $r_e$  im Vergleich mit dem Experiment um 2.2 pm zu lang,  $\omega_e$  dagegen ist in exzellenter Übereinstimmung mit dem Experiment (vgl. Tabelle 5.17).  $D_e$  ist hier um 0.24 eV zu hoch. Die erzielten Spin-Bahn-Effekte sind vergleichbar mit den von uns berechneten (vgl. Tabelle 5.17).

Tabelle 5.17: Vergleich von *large-core*- und *small-core*-Pseudopotential-Ergebnissen für spektroskopische Konstanten der  $X^2\Pi_{1/2}$  und  $^2\Pi_{3/2}$  Zustände von PbF (exp. Werte in Klammern von Ref. [71])

Methode	$^2\Pi_{1/2}$			$^2\Pi_{3/2}$		
	$r_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$D_e(\text{eV})$	$r_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{cm}^{-1})$
CIS(zweik.)+SFSS(CCSD(T)) <sup>1)5)10)</sup>	2.052	519	3.71	2.040	530	7060
CIS(zweik.)+SFSS(CCSD(T)) <sup>2)5)10)</sup>	2.050	521	3.74	2.038	533	7417
CIS(zweik.)+SFSS(CCSD(T)) <sup>3)5)10)</sup>	2.050	520	3.74	2.038	533	7392
CIS(zweik.)+SFSS(CCSD(T)) <sup>2)5)11)</sup>	2.060	505	3.81	2.038	533	7947
CIS(zweik.)+SFSS(CCSD(T)) <sup>2)5)12)</sup>	2.059	509	3.80	2.038	532	7757
CIS(zweik.)+SFSS(CCSD(T)) <sup>4)12)</sup>	1.996	531	4.21	1.975	557	7780
CCSDT(eink.) <sup>6)</sup>	2.046	526	4.64			
CCSDT(eink.) <sup>7)</sup>	1.983	550	5.12			
CCSDT(eink.) <sup>8)</sup>	2.022	534				
CCSDT(eink.) <sup>9)</sup>	2.034	467				
CCSD(T) (zweik.) <sup>13)</sup>	2.070	503	3.91			
CCSD(T) (eink.) <sup>13)</sup>	2.055	518	4.64			
exp. (Ref. [62])	2.058	503 (507)	3.67	2.034	529(533)	8264(8262)

1) Rechnung mit dem *small-core*-Pseudopotential. (12s12p4d1f)/[6s6p4d1f] Basis für Pb, *sp*-Teil der aug-cc-pVTZ und *d*-Teil der cc-pVDZ Basis für F im CIS.

2) CIS-Rechnung mit dem *large-core*-Pseudopotential, Berechnung der SFSS mit dem *small-core*-Pseudopotential. (6s6p2d)/[4s4p2d] Basis für Pb, Basis für F wie in 1) im CIS.

3) Wie 2) aber *d*-Teil der cc-pVTZ Basis für F im CIS.

4) Rechnung mit dem *large-core*-Pseudopotential. Basis im CIS wie bei 2). Bestimmung der SFSS mit unkontrahierter (6s6p4d3f2g) Basis für Pb und aug-cc-pVTZ Basis für F.

5) (12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g] Basis für Pb, aug-cc-pVTZ Basis für F zur Bestimmung der SFSS.

6) Rechnung mit dem *small-core*-Pseudopotential, Basis wie in 5).

7) Rechnung mit dem *large-core*-Pseudopotential, unkontrahierte (6s6p4d3f2g) Basis für Pb und aug-cc-pVTZ Basis für F.

8) Rechnung mit dem *large-core*-Pseudopotential, *d*-Potential im MEFIT nachjustiert, Basis wie in 7).

9) Rechnung mit dem *large-core*-WB-Pseudopotential [5], Basis wie in 7).

10) Rechnungen mit zwei Referenzkonfigurationen (vgl. Text) im Spin Bahn CIS, SFSS für  $^2\Pi$ .

11) Rechnungen mit drei Referenzkonfigurationen (vgl. Text) im Spin Bahn CIS, SFSS für  $^2\Pi$  und  $^2\Sigma^+$ .

12) Rechnungen mit vier Referenzkonfigurationen (vgl. Text) im Spin Bahn CIS, SFSS für  $^2\Pi$ ,  $^2\Sigma^+$  und  $^4\Sigma^-$ .

13) Rechnungen von Liu et al. [30] mit orbitalkonsistenten Pseudopotentialen für Pb (*small-core*) und F. (6s7p6d1f) Basis in der zweikomponentigen, (7s12p7d3f) Basis in der einkomp. Rechnung für Pb, (3s3p) Basis in der zweikomponentigen und aug-cc-pVTZ Basis in der einkomponentigen Rechnung für F.

### 5.3.6 Bleimonochlorid

Auch hier wurden zweikomponentige CIS-Rechnungen mit *spin-free-state shifts* aus einkomponentigen CCSD(T)-Rechnungen angefertigt. Für die zweikomponentigen CIS-Rechnungen wurde stets das *large-core*-Pseudopotential verwendet. Die einkomponentigen CCSD(T)-Rechnungen wurden wieder zum Teil mit dem *small-core*- und zum Teil mit dem *large-core*-Pseudopotential durchgeführt.

Für Pb wurden dieselben Basissätze wie beim PbF (Kapitel 5.3.5) verwendet (siehe auch Tabelle 5.18). Für Cl wurde in allen zweikomponentigen CIS-Rechnungen der *sp*-Teil der aug-cc-pVTZ und der *d*-Teil der cc-pVTZ [43] Basis eingesetzt, die einkomponentigen CCSD(T)-Rechnungen wurden mit der vollen aug-cc-pVTZ Basis für Cl durchgeführt. Zuerst wurden wieder Rechnungen mit zwei Referenzkonfigurationen (vgl. PbF, Kapitel 5.3.5) im Spin-Bahn-CIS, durch welche der  ${}^2\Pi$  Grundzustand im wesentlichen beschrieben wird, durchgeführt, mit SFSS für diesen Zustand.

Da es jedoch weitere tiefliegende Zustände gibt (vgl. PbF), die stark zum Grundzustand beimischen, wurden anschließend noch Rechnungen mit mehreren Referenzkonfigurationen und SFSS für angeregte Zustände angefertigt: zunächst eine Rechnung mit drei Referenzkonfigurationen (vgl. PbF) und zusätzlichem *spin-free-state shift* für  ${}^2\Sigma^+$ , anschließend noch eine Rechnung mit 4 Referenzkonfigurationen im CIS und SFSS für  ${}^2\Pi$ ,  ${}^2\Sigma^+$  sowie für den ebenfalls tief liegenden  ${}^4\Sigma^-$  Zustand.

Kombinierte *small-core* / *large-core* Rechnungen:

Eine zweikomponentige CIS-Rechnung mit zwei Referenzkonfigurationen im Spin-Bahn-CIS und SFSS für  ${}^2\Pi$  (vgl. Tabelle 5.18) liefert exzellente Ergebnisse für den  ${}^2\Pi_{1/2}$  Grundzustand.  $r_e$  stimmt praktisch mit dem Experiment überein,  $\omega_e$  ist um ca.  $5\text{ cm}^{-1}$  zu hoch. Nur  $D_e$  ist etwas zu klein (um ca. 0.3 eV). Die Werte für  ${}^2\Pi_{3/2}$  sind weniger befriedigend.  $r_e$  ist um fast 2 pm zu lang und  $T_e$  ist um ca.  $700\text{ cm}^{-1}$  zu klein.

Eine Rechnung mit 3 Referenzkonfigurationen im Spin-Bahn-CIS und SFSS für  ${}^2\Pi$  und  ${}^2\Sigma^+$  ergibt, was  $r_e$  betrifft, nun schlechtere Werte für den Grundzustand ( $r_e$  ist nun im Vergleich mit dem Experiment um ca. 2 pm zu lang), nur  $D_e$  wird etwas besser (ist aber immer noch um über 0.2 eV zu klein). Der  ${}^2\Pi_{3/2}$  bleibt hingegen völlig unbeeinflusst, da er mit dem hinzugenommenen  ${}^2\Sigma_{1/2}^+$  Zustand nicht mischt. Durch die Absenkung des  $X^2\Pi_{1/2}$  Zustandes wird jedoch  $T_e$  um ca.  $440\text{ cm}^{-1}$  größer, und ist nur noch um ca.  $200\text{ cm}^{-1}$  zu klein.



Bei der letzten Rechnung mit vier Referenzkonfigurationen und SFSS für  ${}^2\Pi$ ,  ${}^2\Sigma^+$  und  ${}^4\Sigma^-$  ist keine weitere Verbesserung der spektroskopischen Daten zu beobachten. Der  ${}^2\Pi_{1/2}$  Grundzustand bleibt aus den bei PbF (siehe Kapitel 5.3.5) genannten Gründen nahezu unbeeinflusst (Verringerung von  $r_e$  um 0.3 pm und Absenkung von  $D_e$  um 0.05 eV,  $\omega_e$  ändert sich um nur  $1\text{ cm}^{-1}$ ). Damit ist  $r_e$  immer noch um fast 2 pm zu lang und  $D_e$  ist um ca. 0.25 eV zu niedrig,  $\omega_e$  stimmt allerdings bis auf  $5\text{ cm}^{-1}$  mit dem Experiment überein. Auch für den  ${}^2\Pi_{3/2}$  Zustand bleiben  $r_e$  und  $\omega_e$  trotz der Kopplung mit  ${}^4\Sigma^-$  unbeeinflusst (wie schon bei PbF beobachtet wurde). Damit ist wie beim  ${}^2\Pi_{1/2}$  Grundzustand (im Vergleich mit dem Experiment)  $r_e$  um 2 pm zu lang,  $\omega_e$  dagegen um nur  $5\text{ cm}^{-1}$  zu klein.  $T_e$  wird aber um  $210\text{ cm}^{-1}$  abgesenkt (vgl. PbF, Kapitel 5.3.5) und ist nun um ca.  $400\text{ cm}^{-1}$  zu klein. Die relativ großen Fehler im Vergleich zum Experiment sind auf die, im Vergleich mit PbF, niedrigeren Anregungsenergien (und damit stärkere Kopplung mit den  ${}^2\Pi$ -Komponenten) der nicht berücksichtigten angeregten Zustände zurückzuführen. Um Ergebnisse mit der Güte des PbF zu erzielen, müßten noch mehrere Konfigurationen in den Referenzraum des CIS aufgenommen werden, und es müßten für weitere angeregte Zustände SFSS eingeführt werden.

Lee et al. [30], die ein zweikomponentiges CCSD(T) mit einem orbitalkonsistenten *small-core*-Pseudopotential durchgeführt haben, bekommen hier bessere Ergebnisse. Ihre Werte für  $r_e$  und  $\omega_e$  stimmen nahezu mit dem Experiment überein,  $D_e$  ist um 0.1 eV zu klein. Ähnlich wie in unseren Rechnungen führt Spin-Bahn-Kopplung zu einer Verlängerung von  $r_e$  um 2 pm, einer Absenkung von  $\omega_e$  um  $12\text{-}15\text{ cm}^{-1}$  und einer Absenkung von  $D_e$  um ca. 0.8 eV (vgl. Tabelle 5.18).

Rechnung mit dem *large-core*-Pseudopotential :

Abschließend wurde eine Rechnung gemacht, bei der das *large-core*-Pseudopotential sowohl im Spin-Bahn-CIS wie wie auch zur Bestimmung der SFSS verwendet wurde. Wie bei PbH, PbO und PbF wurde kein CPP eingesetzt. Hier wurden 3 Konfigurationen in den Referenzraum des CIS aufgenommen (s.o.) und SFSS für  ${}^2\Pi$  und  ${}^2\Sigma^+$  eingeführt. Im Vergleich mit der entsprechenden Rechnung, bei der die SFSS mit Hilfe des *small-core*-Pseudopotentials bestimmt wurden, erhält man hier einen um ca. 5 pm kürzeren Bindungsabstand für  ${}^2\Pi_{1/2}$  und  ${}^2\Pi_{3/2}$ ,  $\omega_e$  erhöht sich um  $15\text{ cm}^{-1}$  für  ${}^2\Pi_{1/2}$  und um  $17\text{ cm}^{-1}$  für  ${}^2\Pi_{3/2}$  und auch  $D_e$  steigt um ca. 0.2 eV. Damit hat man, wenn man das *small-core*-Pseudopotential durch das *large-core*-Pseudopotential in den einkomponentigen Rechnungen ersetzt, ungefähr dieselben Änderungen der betrachteten spektroskopischen Konstanten wie bei PbF (vgl. Kapitel 5.3.5). Der Trend, daß mit dem *large-core*-Pseudopotential Bindungslängen zu kurz und Bindungsenergien zu groß sind, zeigt sich, genau wie

bei PbF, auch schon in den einkomponentigen CCSD(T)-Rechnungen (vgl. Tabelle 5.18).

Tabelle 5.18: Spektroskopische Konstanten der  $X^2\Pi_{1/2}$  und  $^2\Pi_{3/2}$  Zustände von PbCl

Methode	$^2\Pi_{1/2}$			$^2\Pi_{3/2}$		
	$r_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$D_e(\text{eV})$	$r_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{cm}^{-1})$
CIS(zweikomponentig) +SFSS(CCSD(T)) <sup>1)3)6)</sup>	2.475	310	2.810	2.458	317	7526
CIS(zweikomponentig) +SFSS(CCSD(T)) <sup>1)3)7)</sup>	2.491	298	2.877	2.457	317	8084
CIS(zweikomponentig) +SFSS(CCSD(T)) <sup>1)3)8)</sup>	2.489	299	2.872	2.459	317	7874
CIS(zweikomponentig) +SFSS(CCSD(T)) <sup>2)7)</sup>	2.441	313	3.073	2.410	334	7987
CCSDT(einkomp.) <sup>4)</sup>	2.469	313	3.696			
CCSDT(einkomp.) <sup>5)</sup>	2.421	328	3.941			
CCSD(T) (zweikomp.) <sup>9)</sup>	2.475	306	3.02			
CCSD(T) (einkomp.) <sup>9)</sup>	2.455	318	3.76			
exp. <sup>10)</sup>	2.471 <sup>11)</sup>	304	3.12	2.439 <sup>11)</sup>	322	8273

1) CIS-Rechnung mit dem *large-core*-Pseudopotential, Berechnung der SFSS mit dem *small-core*-Pseudopotential. (6s6p2d)/[4s4p2d] Basis für Pb, *sp*-Teil der aug-cc-pVTZ und *d*-Teil der cc-pVTZ Basis für Cl im CIS.

2) Rechnung mit dem *large-core*-Pseudopotential. Basissätze im CIS wie bei 1). Zur Berechnung der SFSS Basissätze wie in 5).

3) (12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g] Basis für Pb, *spdf*-aug-cc-pVTZ Basis für Cl zur Berechnung der SFSS.

4) Rechnung mit dem *small-core*-Pseudopotential, Basissätze wie in 3).

5) Rechnung mit dem *large-core*-Pseudopotential. Unkontrahierte (6s6p4d3f2g) Basis für Pb, *spdf*-aug-cc-pVTZ Basis für Cl.

6) Rechnungen mit zwei Referenzkonfigurationen im Spin Bahn CIS, SFSS für  $^2\Pi$ .

7) Rechnungen mit drei Referenzkonfigurationen im Spin Bahn CIS, SFSS für  $^2\Pi$ ,  $^2\Sigma^+$ .

8) Rechnungen mit vier Referenzkonfigurationen im Spin Bahn CIS, SFSS für  $^2\Pi$ ,  $^2\Sigma^+$  und  $^4\Sigma^-$ .

9) Rechnungen von Liu et al. [30] mit einem orbitalkonsistenten *small-core*-Pseudopotential für Pb. 3s3p Basis in der zweikomponentigen und aug-cc-pVTZ Basis in der einkomponentigen Rechnung für Cl, Basissätze für Pb wie in Tabelle 5.17.

10) Von Ref. [62], [71], [68].

11)  $r_0$  Werte.

### 5.3.7 Bleimonobromid

Da Rechnungen mit Allelektronenbehandlung für Br zu teuer wären, und da bei Brom Spin-Bahn-Effekte schon eine bedeutende Rolle spielen, wurde für Brom unser neu justiertes MCDHF-*large-core*-Pseudopotential (7 Valenzelektronen) verwendet (vgl. Kapitel 4.3.4).

Die einkomponentigen CCSD(T)-Rechnungen wurden mit CPP (siehe Kapitel 4) für Brom durchgeführt. In den zweikomponentigen Rechnungen wurde auch für Br, wie für Pb, das Spin-Bahn-Potential eingesetzt. Für die Ermittlung von  $D_e$  in den zweikomponentigen CIS+SFSS(CCSD(T)) Rechnungen mußten für das Br-Atom ebenfalls zweikomponentige Rechnungen angefertigt werden. Hierzu wurde ein Spin-Bahn-CIS mit drei Referenzkonfigurationen ( $5s^2 5p_x^2 5p_y^2 5p_z^1$ ,  $5s^2 5p_x^2 5p_y^1 5p_z^2$ ,  $5s^2 5p_x^1 5p_y^2 5p_z^2$ ) und SFSS aus CCSD(T) Rechnungen für den  $^2P$  Grundzustand (der in  $^2P_{3/2}$  und  $^2P_{1/2}$  aufspaltet) durchgeführt. Die Gesamtenergie des  $^2P_{3/2}$  Grundzustandes wird zur Berechnung von  $D_e$  herangezogen.

Für PbBr wurden nur zweikomponentige CIS-Rechnungen mit zwei Referenzkonfigurationen ( $\sigma^2 \pi_x^2 \pi_x^{*1} \pi_y^2$ ,  $\sigma^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_y^{*1}$ ) und *spin-free-state shifts* aus CCSD(T)-Rechnungen für den  $^2\Pi$  Grundzustand angefertigt. Für das Spin-Bahn-CIS wurde wieder das Pb *large-core*-Pseudopotential verwendet. In den einkomponentigen CCSD(T)-Rechnungen wurde stets das Pb *small-core*-Pseudopotential eingesetzt. Die Basissätze für Blei waren dieselben wie bei PbF und PbCl (siehe auch Tabelle 5.19). Für Br wurde im CIS eine  $(7s7p2d)/[5s5p2d]$  Basis verwendet; dies ist die in Kapitel 4.3.4 beschriebene Basis ohne *f*-Teil und ohne die diffuseste *d*-Funktion. In den CCSD(T)-Rechnungen wurde die volle  $((7s7p3d2f)/[5s5p3d2f])$  Basis eingesetzt.

Da es bei den Versuchen, Rechnungen mit mehreren Referenzkonfigurationen und *spin-free-state shifts* für angeregte Zustände durchzuführen, erhebliche Konvergenzschwierigkeiten im Spin-Bahn-CIS gab (CIS mit SFSS konvergierte nicht), mußten diese Versuche abgebrochen werden. Da es insgesamt vier tiefliegende spinfreie Zustände gibt ( $^2\Pi$  (Grundzustand),  $^2\Sigma^+$ ,  $^4\Sigma^-$  und  $^4\Pi$ ), wie man aus einer einkomponentigen MCSCF-Rechnung mit dem *large-core*-Pseudopotential am Pb und der Pb  $(6s6p2d)/[4s4p2d]$ , Br  $(7s7p2d)/[5s5p2d]$  Basis ersehen kann, ist zu vermuten, daß die spektroskopischen Daten des  $^2\Pi_{1/2}$  Grundzustandes und des  $^2\Pi_{3/2}$  Zustandes durch die weiteren Zustände noch deutlich beeinflußt werden. Der bei PbF und PbCl energetisch sehr hoch liegende  $^4\Pi$  Zustand wird im wesentlichen durch die Konfigurationen  $\sigma^2 \pi_x^2 \pi_x^{*1} \pi_y^1 \pi_y^{*1}$  und  $\sigma^2 \pi_x^1 \pi_x^{*1} \pi_y^2 \pi_y^{*1}$ , also  $\pi \rightarrow \pi^*$  Anregungen, beschrieben. In Tabelle 5.19 sind die Ergebnisse für  $r_e$  und  $\omega_e$  für die  $X^2\Pi_{1/2}$  und  $^2\Pi_{3/2}$  Zustände, sowie  $D_e$  für den  $^2\Pi_{1/2}$  und  $T_e$  für den  $^2\Pi_{3/2}$  Zustand zusammen mit experimentellen Daten aufgelistet.

Wie weiter unten für PbI fällt auf (vergleiche Tabelle 5.21), daß Spin-Bahn-Effekte auf  $r_e$  (Verlängerung um 0.5 pm) und  $\omega_e$  (Absenkung um  $2 \text{ cm}^{-1}$ ) vernachlässigbar sind (die Absenkung von  $D_e$  um über 1 eV liegt, wie bei den anderen Molekülen schon erwähnt, an atomaren Spin-Bahn-Effekten). Dies liegt jedoch daran, daß im CIS nur zwei Referenzkonfigurationen und SFSS nur für  ${}^2\Pi$  berücksichtigt wurden. Denn vergleicht man mit den Molekülen PbF und PbCl (Tabelle 5.21), dann sieht man, daß in den Rechnungen mit nur zwei Referenzkonfigurationen (verglichen mit den einkomponentigen CCSD(T)-Rechnungen mit den *small-core*-Pseudopotentialen) die Spin-Bahn-Effekte auf  $r_e$  ( $\leq 0.6 \text{ pm}$ ) und  $\omega_e$  ( $\leq 7 \text{ cm}^{-1}$ ) ebenfalls sehr gering sind. Erst bei Berücksichtigung von 3 Referenzkonfigurationen im CIS und Einführen von SFSS für  ${}^2\Sigma^+$  wird der  ${}^2\Pi_{1/2}$  Grundzustand durch Kopplung mit der  $m_j = 1/2$  Komponente von  ${}^2\Sigma^+$  beeinflusst (siehe Tabelle 5.21). Deshalb ist auch bei PbBr eine Verlängerung der Bindungslänge von ca. 1-2 pm und eine Absenkung von  $\omega_e$  um  $10\text{-}20 \text{ cm}^{-1}$  durch Spin-Bahn-Einfluß zu erwarten.

Liu et al. bekommen in einer zweikomponentigen CCSD(T)-Rechnung (vgl. PbF und PbCl) einen um 1.5 pm längeren Bindungsabstand, eine um  $3 \text{ cm}^{-1}$  tieferen  $\omega_e$ -Wert und eine um ca. 0.3 eV größere Bindungsenergie. Auf einkomponentigem Niveau sind ihre Ergebnisse fast identisch mit unseren (vgl. Tabelle 5.19).

### 5.3.8 Bleimonojodid

Auch für die PbI  $X^2\Pi_{1/2}$  und  ${}^2\Pi_{3/2}$  Zustände wurden zweikomponentige CIS Rechnungen mit SFSS aus einkomponentigen CCSD(T)-Rechnungen sowie einkomponentige CCSD(T) Rechnungen für die spektroskopischen Konstanten  $r_e$ ,  $\omega_e$ ,  $D_e$  und  $T_e$  angefertigt.

Wie auch bei PbBr wurde für das Halogenatom unser neu justiertes MCDHF-*large-core*-Pseudopotential eingesetzt, wie dort (Kapitel 5.3.7) wurden die einkomponentigen CCSD(T)-Rechnungen mit dem in Kapitel 4.3.4 beschriebenen CPP durchgeführt. Auch hier wurde der in Kapitel 4.3.4 beschriebene  $(7s7p3d2f)/[5s5p3d2f]$  Basissatz für Jod eingesetzt, dieser wurde wie bei PbBr (vgl. Kapitel 5.3.7) in den CIS-Rechnungen zu  $(7s7p2d)/[5s5p2d]$  reduziert. Das CIS wurde mit dem *large-core*-Pseudopotential für Pb und die einkomponentigen CCSD(T)-Rechnungen mit dem *small-core*-Pseudopotential für Pb durchgeführt. Die Basissätze für Pb wurden genau wie bei PbBr eingesetzt.

Aus denselben Gründen wie beim PbBr (vgl. Kap. 5.3.7) wurde nur eine zweikomponentige CIS-Rechnung mit zwei Referenzkonfigurationen ( $\sigma^2\pi_x^2\pi_y^*1\pi_y^2$ ,  $\sigma^2\pi_x^2\pi_y^2\pi_y^*1$ ) und SFSS aus CCSD(T)-Rechnungen für  ${}^2\Pi$  angefertigt.

Tabelle 5.19: Spektroskopische Konstanten der  $X^2\Pi_{1/2}$  und  $X^2\Pi_{3/2}$  Zustände von PbBr

Methode	$^2\Pi_{1/2}$			$^2\Pi_{3/2}$		
	$r_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$D_e(\text{eV})$	$r_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{cm}^{-1})$
CIS(zweikomponentig) +SFSS(CCSD(T)) <sup>1)</sup>	2.603	212	2.334	2.588	216	7577
CCSDT(einkomp.) <sup>2)</sup>	2.598	214	3.350			
CCSD(T) (zweikomp.) <sup>3)</sup>	2.618	209	2.61			
CCSD(T) (einkomp.) <sup>3)</sup>	2.598	218	3.43			
exp. <sup>4)</sup>		207	2.6		218	8198

1) Spin-Bahn-CIS-Rechnung mit *large-core*-Pseudopotentialen für Pb, Br und ohne CPP für Br, Berechnung der SFSS mit dem *small-core*-Pseudopotential für Pb und mit *large-core*-Pseudopotential + CPP für Br. (6s6 p2d)/[4s4 p2d] Basis für Pb und (7s7 p2d)/[5s5 p2d] Basis für Br im CIS, Basissätze zur Berechnung der SFSS wie in 2). Zwei Referenzkonfigurationen im CIS, SFSS für  $^2\Pi$ .

2) *small-core*-Pseudopotential für Pb, *large-core*-Pseudopotential mit CPP für Br. (12s12 p9d3 f2g)/[6s6 p4d3 f2g] Basis für Pb und (7s7 p3d2 f)/[5s5 p3d2 f] Basis für Br.

3) Rechnungen von Liu et al. [30] mit orbitalkonsistenten *small-core*- bzw. *large-core*-Pseudopotentialen für Pb bzw. Br. Pb Basissätze wie in Tabelle 5.17. (7s7 p3d2 f)/[4s4 p3d2 f] Basis in der einkomponentigen und (3s3 p) Basis in der zweikomponentigen Rechnung für Br.

4) Von Ref. [62], [71], [69], [70].

Im Vergleich mit dem Experiment ist  $\omega_e$  um  $7\text{ cm}^{-1}$  zu hoch und  $D_e$  ist um ca  $0.2\text{ eV}$  zu tief.

Wie bei den anderen Bleihalogeniden sieht man aber (vgl. Tabelle 5.20), daß der Bindungsabstand des  ${}^2\Pi_{3/2}$  Zustand um ca.  $0.01\text{Å}$  kürzer ist als derjenige des  ${}^2\Pi_{1/2}$  Grundzustand. Die errechnete Termenergie des  ${}^2\Pi_{3/2}$  liegt mit  $7659\text{ cm}^{-1}$  im Bereich der errechneten Termenergien der anderen Halogeniden. Da wie bei PbBr die Beimischung des  ${}^2\Sigma^+$  Zustandes zu  ${}^2\Pi_{1/2}$  nicht berücksichtigt wurde, hat auch hier die Spin-Bahn-Kopplung praktisch keinen Einfluß auf  $r_e$  ( $0.2\text{ pm}$ ) und  $\omega_e$  ( $3\text{ cm}^{-1}$ ) des Grundzustandes (vgl. Tabelle 5.21). Auch hier ist, bei Berücksichtigung der Wechselwirkung von  ${}^2\Sigma^+$  mit dem  ${}^2\Pi_{1/2}$  Grundzustand, eine Verlängerung von  $r_e$  um  $1\text{-}2\text{ pm}$  und eine Absenkung von  $\omega_e$  um  $10\text{-}20\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten.

Dies wird bestätigt durch ein- und zweikomponentige CCSD(T)-Rechnungen von Liu et al. [30]. Sie haben durch Spin-Bahn-Kopplung eine Verlängerung von  $r_e$  um ca.  $2\text{ pm}$  und eine Absenkung von  $\omega_e$  um  $7\text{ cm}^{-1}$  gefunden.  $D_e$  wird durch Spin-Bahn-Kopplung um ca  $0.9\text{ eV}$  abgesenkt. Vergleicht man die einkomponentigen Rechnungen, dann ist zu beobachten, daß Liu et al. einen um über  $2\text{ pm}$  längeren Bindungsabstand als wir finden. Die  $\omega_e$ - und  $D_e$ -Werte sind nahezu identisch.

Tabelle 5.20: Spektroskopische Konstanten der  $X^2\Pi_{1/2}$  und  $^2\Pi_{3/2}$  Zustände von PbI

Methode	$^2\Pi_{1/2}$			$^2\Pi_{3/2}$		
	$r_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$D_e(\text{eV})$	$r_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{cm}^{-1})$
CIS(zweikomponentig) +SFSS(CCSD(T)) <sup>1)</sup>	2.772	168	1.811	2.760	171	7659
CCSD(T)(einkomp.) <sup>2)</sup>	2.770	169	2.970			
CCSD(T)(zweikomp.) <sup>3)</sup>	2.815	163	2.01			
CCSD(T)(einkomp.) <sup>3)</sup>	2.792	170	2.95			
exp. <sup>4)</sup>		161	2.01		169	7969

1) Spin-Bahn-CIS-Rechnung mit *large-core*-Pseudopotentialen für Pb und I (ohne CPP für I), Berechnung der SFSS mit *small-core*-Pseudopotential für Pb und *large-core*-Pseudopotential mit CPP für I. (6s6p2d)/[4s4p2d] Basis für Pb und (7s7p2d)/[5s5p2d] Basis für I im CIS, (12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g] Basis für Pb und (7s7p3d2f)/[5s5p3d2f] Basis für I zur Berechnung der *spin-free-state shifts*. Zwei Referenzkonfigurationen im CIS, SFSS für  $^2\Pi$ .

2) *small-core*-Pseudopotential für Pb, *large-core*-Pseudopotential mit CPP für I. (12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g] Basis für Pb und (7s7p3d2f)/[5s5p3d2f] Basis für I.

3) Rechnungen von Liu et al. [30] mit *small-core*- bzw. *large-core*-Pseudopotential für Pb bzw. I. Basissätze für Pb wie in Tabelle 5.17. Basissätze für I wie Basissätze für Br in Tabelle 5.19.

4) Von Ref. [62], [71], [69], [70].

Tabelle 5.21: Spin-Bahn-Einflüsse auf  $r_e$  und  $\omega_e$  des  $^2\Pi_{1/2}$  Grundzustandes der Bleihalogenide ( $\Delta x_e = x_e(\text{zweikomp.}) - x_e(\text{einkomp.})$ ,  $x = r, \omega$ )

	PbF	PbCl	PbBr	PbI
a) $\Delta r_e$ (pm)	0.4	0.6	0.5	0.2
$\Delta \omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )	-5	-3	-2	-1
b) $\Delta r_e$	1.4	2.2		
$\Delta \omega_e$	-21	-15		
c) $\Delta r_e$	1.5	2.0	2.0	2.3
$\Delta \omega_e$	-15	-12	-9	-7

a) Zwei Referenzkonfigurationen im CIS, SFSS für  $^2\Pi$ .

b) Drei Referenzkonfigurationen im CIS, SFSS für  $^2\Pi$  und  $^2\Sigma^+$ .

c) Werte von Liu et al. [30] auf CCSD(T)-Niveau. Die einkomponentigen Rechnungen wurden hierbei mit den selben Basissätzen wie die zweikomponentigen Rechnungen ausgeführt (vgl. Tabellen 5.17 - 5.20).



### 5.3.9 Wismutmonohydrid

Entsprechend zum PbH haben wir mit den neujustierten *small*- und *large-core*-Pseudopotentialen für Bi Rechnungen für BiH angefertigt. Auch hier haben wir zweikomponentige CIS-Rechnungen mit dem *large-core*-Pseudopotential, welche mit *spin-free-state shifts* aus einkomponentigen CCSD(T) Rechnungen versehen wurden, durchgeführt.

Für die zweikomponentigen CIS-Rechnungen wurde die in Kapitel 4.3.2 beschriebene  $(6s6p2d)/[4s4p2d]$  Basis für Bi eingesetzt. Für H wurde wie bei PbH der *sp*-Teil einer aug-cc-pVTZ Basis [43] verwendet. Die einkomponentigen CCSD(T)-Rechnungen wurden, sofern das *small-core*-Pseudopotential verwendet wurde, mit der in Kapitel 4.2.8 beschriebenen  $(12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g]$  Basis durchgeführt. Wurde das *large-core*-Pseudopotential in den einkomponentigen CCSD(T)-Rechnungen verwendet, so wurde die in Kapitel 4.3.2 beschriebene unkontrahierte  $6s6p3d2f$  Basis für Bi eingesetzt. Für H wurde in allen einkomponentigen korrelierten Rechnungen die volle aug-cc-pVTZ Basis [43] eingesetzt. In CIS und CCSD(T) wurden stets alle Valenzelektronen korreliert, einschließlich Bi  $5s5p5d$  im *small-core*-Fall.

Rechnungen mit dem *small-core*-Pseudopotential zur Bestimmung der *spin-free-state shifts* :

Zuerst wurde eine Rechnung mit einer Referenzkonfiguration ( $\sigma^2\pi_x^1\pi_y^1$ ) im Spin-Bahn CIS und *spin-free-state shifts* für den spinfreien  $^3\Sigma^-$  Grundzustand, der in  $^3\Sigma_0$  und  $^3\Sigma_1$  aufspaltet, angefertigt. Wie Tabelle 5.22 zeigt, ist  $r_e$  (im Vergleich mit dem Experiment) für den  $^3\Sigma_0$  Grundzustand um 1.8 pm und für den  $^3\Sigma_1$  Zustand um 0.7 pm zu kurz. Die Schwingungskonstanten  $\omega_e$  sind für beide Zustände um mehr als  $100\text{ cm}^{-1}$  zu hoch, und die Termenergie  $T_e$  des  $^3\Sigma_1$  Zustandes ist mit  $1285\text{ cm}^{-1}$  nur ein Bruchteil der experimentellen Termenergie ( $4917\text{ cm}^{-1}$ ). Deshalb wurde noch eine Rechnung mit 6 Referenzkonfigurationen im CIS (obige sowie  $\sigma^2\pi_x^2$ ,  $\sigma^2\pi_y^2$ ,  $\sigma^{*2}\pi_x^2$ ,  $\sigma^{*2}\pi_y^2$ ,  $\sigma^{*2}\pi_x^1\pi_y^1$ ) durchgeführt. Die Konfigurationen mit Zweifachanregungen von  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  wurden berücksichtigt, da diese einen großen (betragsmäßig ca. 0.14) CI-Koeffizienten im CASSCF der spinfreien  $^3\Sigma^-$  und  $^1\Sigma^+$  Zustände haben. SFSS wurden für  $^3\Sigma^-$  und zwei weitere tiefliegende Zustände ( $^1\Delta$  und  $^1\Sigma^+$ ) eingeführt.  $\omega_e$  ist jetzt zwar um  $13\text{ cm}^{-1}$  für  $^3\Sigma_0$  und um  $7\text{ cm}^{-1}$  für  $^3\Sigma_1$  niedriger als in der ersten Rechnung, aber verglichen mit dem Experiment immer noch um über  $100\text{ cm}^{-1}$  zu groß. Die Termenergie  $T_e$  des  $^3\Sigma_1$  Zustandes ist jetzt allerdings mit  $4662\text{ cm}^{-1}$  nur noch um ca.  $250\text{ cm}^{-1}$  zu tief. Dies liegt daran, daß die zwei Singulett-Zustände nur mit dem  $^3\Sigma_0$  Grundzustand koppeln und diesen energetisch absenken.  $r_e$  ist immer noch um 1.6 pm ( $^3\Sigma_0$ ) bzw. 0.6 pm ( $^3\Sigma_1$ )

zu kurz.

Dies steht im Gegensatz zu den Rechnungen von Han et al. [90], welche mit einem orbitalkonsistenten 15 v.e. PP auf zweikomponentigem CCSD(T)-Niveau einen um ca. 3 pm zu langen Bindungsabstand bekommen. Auch DiLabio und Christiansen [16] bekommen (ebenfalls mit einem orbitalkonsistenten 15 v.e PP) in einer Spin-Bahn-CISD-Rechnung einen um ca. 3 pm zu langen Bindungsabstand; dies ist aber darauf zurückzuführen, daß die 5d Schale nicht korreliert wurde. Dies zeigen die Autoren (Wildman, Christiansen und DiLabio) in einer früheren Arbeit [15], Korrelation der 5d Schale verkürzt dort  $r_e$  um 2.3 pm (vgl. Tabelle 5.22). Bei Han dagegen, ist der Grund der großen Abweichung vom Experiment und vor allem von den Ergebnissen von Wildman, Christiansen und DiLabio nicht ersichtlich.

Um unsere eigenen Ergebnisse für BiH weiter zu verbessern, haben wir noch zusätzlich Rechnungen mit 10 Referenzkonfigurationen im CIS ( $\sigma^2\pi_x^1\pi_y^1$ ,  $\sigma^2\pi_x^2$ ,  $\sigma^2\pi_y^2$ ,  $\sigma^1\sigma^{*1}\pi_x^1\pi_y^1$ ,  $\sigma^1\sigma^{*1}\pi_x^2$ ,  $\sigma^1\sigma^{*1}\pi_y^2$ ,  $\sigma^2\sigma^{*1}\pi_x^1$ ,  $\sigma^2\sigma^{*1}\pi_y^1$ ,  $\sigma^1\pi_x^2\pi_y^1$ ,  $\sigma^1\pi_x^1\pi_y^2$ ) und *spin-free-state shifts* für 6 tiefliegende Zustände ( $^3\Sigma^-$ ,  $2 \times ^3\Pi$ ,  $^1\Sigma^+$ ,  $^1\Delta$  und  $^5\Sigma^-$ ) durchgeführt. Die berücksichtigten Konfigurationen sind diejenigen mit den größten CI-Koeffizienten im CASSCF der oben genannten Zustände (die zuvor verwendeten Zweifachanregungen von  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  wurden weggelassen, da die Aufnahme aller dieser Konfigurationen in den Referenzraum des CIS Konvergenzprobleme bereitete, d.h. daß im CIS nicht mehr alle betrachteten Zustände erzeugt werden konnten). Der Gleichgewichtsabstand des Grundzustandes ist jetzt nur noch um 0.5 pm und derjenige des  $^3\Sigma_1$  Zustandes um 0.1 pm zu kurz.  $\omega_e$  ist für beide Zustände jedoch immer noch um ca.  $80 \text{ cm}^{-1}$  zu groß. Die Termenergie des  $^3\Sigma_1$  Zustandes ist mit  $4328 \text{ cm}^{-1}$  leider wieder etwas schlechter (vgl. Tabelle 5.22). Vergleicht man dieses letzte Ergebnis mit der einkomponentigen CCSD(T)-Rechnung (mit dem *small-core*-Pseudopotential), so zeigt sich, daß der Spin-Bahn-Einfluß auf  $r_e$  (1.6 pm) in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Ref. [16] (1.6 pm) und Ref. [90] (1.9 pm) ist. Es zeigt sich auch (ebenfalls in Übereinstimmung mit Ref. [16] und Ref. [90]), daß im Gegensatz zum PbH  $D_e$  durch Spin-Bahn-Kopplung praktisch nicht beeinflusst wird (vgl. Tabelle 5.22).

Rechnungen mit dem *large-core*-Pseudopotential:

Es wurde schließlich noch eine CCSD(T)-Rechnung mit dem *large-core*-PP und dem in Kapitel 4 beschriebenen CPP durchgeführt. Ein Vergleich mit der CCSD(T)-Rechnung, die mit dem *small-core*-PP durchgeführt wurde, zeigt, daß

auch skalar-relativistische und Korrelationseffekte mit dem Bi *large-core*-PP im Falle des BiH gut beschrieben werden können. Vor allem  $r_e$  ist nur um ca. 0.3 pm länger als bei der entsprechenden *small-core*-PP-Rechnung, nur  $\omega_e$  ist um ca.  $60 \text{ cm}^{-1}$  zu hoch.

Wie schon beim PbH ist ein Vergleich möglich mit ein- und zweikomponentigen Rechnungen von Dolg et al. [6], die ein energiekonsistentes *large-core*-WB-Pseudopotential verwendeten. Hier sind, wie auch bei PbH, Bindungslängen wesentlich zu lang (4.2 pm für  $^3\Sigma_0^+$  und 4.9 pm für  $^3\Sigma_1^+$ ),  $\omega_e$ -Werte zu hoch (ca.  $145 \text{ cm}^{-1}$  für  $^3\Sigma_0^+$  und ca.  $130 \text{ cm}^{-1}$  für  $^3\Sigma_1^+$ ).  $D_e$  liegt mit 2.14 eV etwas tiefer als unsere berechneten Werte. Der Spin-Bahn-Effekt auf  $r_e$  (Verkürzung um 1 pm) ist in Übereinstimmung mit den von uns und den anderen Autoren berechneten Werten, allerdings finden Dolg et al. im Gegensatz dazu (wie schon bei PbH) durch Spin-Bahn-Kopplung eine Erhöhung von  $\omega_e$  (um  $44 \text{ cm}^{-1}$ ). Dieser Effekt ist auf die beim PbH (vgl. Kapitel 5.3.2) erwähnten Gründe zurückzuführen. Der Spin-Bahn-Effekt auf  $D_e$  ist auch hier, wie bei den anderen betrachteten Ergebnissen, vernachlässigbar (vgl. Tabelle 5.22).

Tabelle 5.22: Spektroskopische Konstanten des  $X^3\Sigma_0^-$  und des  $^3\Sigma_1^-$  Zustandes von BiH (experimenteller Wert in Klammer von Ref. [124])

Methode	$^3\Sigma_0^-$			$^3\Sigma_1^-$		
	$r_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$D_e(\text{eV})$	$r_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{cm}^{-1})$
SO-CIS+SFSS(CCS(D(T)) <sup>1)4)</sup>	1.786	1773	1.92	1.783	1779	1285
SO-CIS+SFSS(CCS(D(T)) <sup>1)5)</sup>	1.789	1760	2.35	1.784	1771	4662
SO-CIS+SFSS(CCS(D(T)) <sup>1)6)</sup>	1.800	1716	2.38	1.790	1741	4328
CCSD(T) <sup>2)</sup>	1.784	1782	2.40			
CCSD(T) <sup>3)</sup>	1.787	1843				
SO-CISD <sup>7)</sup>	1.832	1635	2.12			
CISD <sup>7)10)</sup>	1.816	1743	2.15			
SO-CISD <sup>8)11)</sup>	1.795					
SO-CISD <sup>8)12)</sup>	1.818					
SO-CCSD(T) <sup>9)</sup>	1.836		2.24			
CCSD(T) <sup>9)10)</sup>	1.817		2.16			
SO-CISD <sup>13)</sup>	1.847	1780	2.14	1.840	1798	
CISD <sup>13)10)</sup>	1.837	1736	2.08			
exp. (Ref. [62])	1.805	1636(1699)	$\leq 2.9$	1.791	1669	4917

1) CIS-Rechnung mit dem *large-core*-Pseudopotential, Berechnung der SFSS mit dem *small-core*-Pseudopotential. (6s6p2d)/[4s4p2d] Basis für Bi und sp-Teil der aug-cc-pVTZ Basis [43] für H im CIS, (12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g] Basis für Bi und volle aug-cc-pVTZ Basis für H zur Berechnung der SFSS.

2) Einkomponentige Rechnung mit dem *small-core*-Pseudopotential, (12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g] Basis für Bi und volle aug-cc-pVTZ Basis für H.

3) Einkomponentige Rechnung mit dem *large-core*-Pseudopotential unter Verwendung eines CPPs, unkontrahierte 6s6p3d2f Basis für Bi, Basis für H wie in 2).

4) Eine Referenzkonfiguration im CIS, SFSS für  $^3\Sigma^-$ .

5) Sechs Referenzkonfigurationen im CIS, SFSS für  $^3\Sigma^-$ ,  $^1\Delta$  und  $^1\Sigma^+$ .

6) 10 Referenzkonfigurationen im CIS, SFSS für  $^3\Sigma^-$ ,  $2 \times ^3\Pi$ ,  $^1\Sigma^+$ ,  $^1\Delta$  und  $^5\Sigma^-$ .

7) Rechnungen von DiLabio et al. [16] mit einem orbitalkonsistenten 15 v.e. PP und 22 Referenzkonfigurationen, Bi 6s6p im aktiven Raum. Kontrahierte [3s3p3d1f] Basis für Bi (Anzahl der primitiven Gaussfunktionen wurde von den Autoren nicht angegeben), (7s2p)/[4s2p] Basis für H.

8) Rechnungen von Wildman et al. [15] mit einem orbitalkonsistenten 15 v.e. PP und 3 Referenzkonfigurationen. (6s6p6d1f)/[4s4p4d1f] Basis für Bi, (7s2p)/[4s2p] Basis für H.

9) Rechnungen von Han et al. [90] mit einem orbitalkonsistenten 15 v.e. PP, Bi 5d6s6p im aktiven Raum. Unkontrahierte (6s6p6d2f) Basis für Bi, (5s2p)/[3s2p] Basis für H.

10) Einkomponentige Rechnungen.

11) Bi 5d6s6p im aktiven Raum.

12) Bi 6s6p im aktiven Raum.

13) Rechnung von Dolg et al. [6] mit einem auf WB-Niveau justierten *large-core*-Pseudopotential. CISD mit Davidson-Korrektur. (4s4p1d) Basis für Pb und (4s1p) Basis für H.

### 5.3.10 Wismutmonoxid

Für BiO wurden ebenfalls Spin-Bahn-CIS-Rechnungen mit *spin-free-state shifts* aus CCSD(T)-Rechnungen ausgeführt. Für die CIS-Rechnungen wurden das *large-core*-Pseudopotential verwendet, die *spin-free-state shifts* wurden mit dem *small-core*-Pseudopotential bestimmt. In den CIS-Rechnungen wurde für Bi die (6s6p2d)/[4s4p2d] Basis (vgl. Kapitel 4.3.2) und für O wurde der *sp*-Teil der aug-cc-pVTZ und *d*-Teil der cc-pVTZ Basis [43] verwendet. Die *spin-free-state shifts* wurden mit der (12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g] Basis für Bi (vgl. Kapitel 4.2.8), und der vollen aug-cc-pVTZ Basis [43] für O bestimmt.

Es wurden Rechnungen mit zwei Referenzkonfigurationen ( $\sigma^2\pi_x^2\pi_x^{*1}\pi_y^2$ ,  $\sigma^2\pi_x^2\pi_y^2\pi_y^{*1}$ ) und *spin-free-state shifts* für den  ${}^2\Pi$  Grundzustand, mit vier Referenzkonfigurationen (obige zwei sowie  $\sigma^2\pi_x^2\pi_x^{*1}\pi_y^1\pi_y^{*1}$ ,  $\sigma^2\pi_x^1\pi_x^{*1}\pi_y^2\pi_y^{*1}$ ) und *spin-free-state shifts* für  $2 \times {}^2\Pi$  und  ${}^4\Pi$  sowie mit sechs Referenzkonfigurationen (die genannten vier und  $\sigma^2\pi_x^2\pi_y^1\pi_y^{*2}$ ,  $\sigma^2\pi_x^1\pi_x^{*2}\pi_y^2$ ) und *spin-free-state shifts* für  $2 \times {}^2\Pi$  und  ${}^4\Pi$  durchgeführt. Die Konfigurationen waren diejenigen mit den größten CI-Koeffizienten bei den berücksichtigten Zuständen. Die Ergebnisse der Rechnung mit vier Referenzkonfigurationen sind jedoch mit Vorsicht zu genießen, da hier zwei Konfigurationen, die einen großen CI-Koeffizienten im angeregten  ${}^2\Pi$  Zustand haben, nicht in den Referenzraum mit aufgenommen wurden. Diese beiden Konfigurationen wurden dann bei der Rechnung mit sechs Referenzkonfigurationen hinzugenommen.

Die Ergebnisse (vgl. Tabelle 5.23) sind hier nicht so befriedigend; dies könnte daran liegen, daß der Referenzraum im Spin-Bahn-CIS zu klein war; wegen Konvergenzproblemen (mit mehr Referenzkonfigurationen konnten im CIS nicht mehr alle betrachteten Zustände erzeugt werden) konnten aber keine Rechnungen mit weiteren Referenzkonfigurationen ausgeführt werden (z.B. Konfigurationen mit Einfachanregungen von  $\pi^* \rightarrow \sigma^*$ ). Erstaunlich ist, daß Spin-Bahn-Einflüsse sehr klein sind (wenn man die zweikomponentige Rechnung mit 6 Referenzkonfigurationen mit der einkomponentigen CCSD(T)-Rechnung vergleicht).  $r_e$  und  $\omega_e$  ändern sich praktisch nicht und  $D_e$  sinkt um ca. 0.3 eV. Im Vergleich zum Experiment liefert die Rechnung mit zwei Referenzkonfigurationen für den  ${}^2\Pi_{1/2}$  Grundzustand, mit einem um ca. 0.8 pm zu kurzen  $r_e$  Wert, einem um ca. 32  $\text{cm}^{-1}$  zu hohen  $\omega_e$ -Wert und einer um ca. 0.1 eV zu geringen Bindungsenergie, bessere Ergebnisse als die Rechnung mit sechs Referenzkonfigurationen: Hier ist  $r_e$  um ca. 1.1 pm zu kurz,  $\omega_e$  um ca. 35  $\text{cm}^{-1}$  zu hoch und  $D_e$  um ca. 0.17 eV zu tief (vgl. Tabelle 5.23). Die Termenergie  $T_e$  des  ${}^2\Pi_{3/2}$  Zustandes ist im ersten Fall zu hoch, im zweiten Fall deutlich zu tief.

Es ist auch auffallend, daß bei der Rechnung mit zwei Referenzkonfigurationen  $r_e$  bei der  ${}^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Pi_{3/2}$ -Anregung um ca. 1 pm abnimmt, im anderen Fall (mit

6 Referenzkonfigurationen) jedoch um ca. 0.3 pm zunimmt. Wahrscheinlich sind die Ergebnisse aus der Rechnung mit zwei Referenzkonfigurationen, bei der auch nur *spin-free-state shifts* für den  ${}^2\Pi$  Grundzustand eingeführt wurden, die verlässlicheren. Darauf deutet auch der Umstand (vgl. Tabelle 5.23), daß die Bindungsenergie bei Berücksichtigung von mehreren Referenzkonfigurationen abnimmt, obwohl eigentlich durch Beimischung der angeregten Zustände eine Absenkung der Molekülenergie zu erwarten wäre. Dies liegt daran, daß die im Grundzustand besetzten  $\pi^*$  Orbitale im MCSCF (welches zur Erzeugung der Orbitale für das CIS diente) für alle drei berücksichtigten spinfreien Zustände gemeinsam optimiert wurden, die daraus resultierende Energieerhöhung ist größer als die Energieabsenkung des  ${}^2\Pi_{1/2}$  Grundzustandes durch die Beimischung der angeregten Zustände.  ${}^2\Pi_{3/2}$  dagegen wird durch die Beimischung der angeregten Zustände energetisch deutlich abgesenkt, daher resultiert auch die starke Erniedrigung von  $T_e$ .

Auf einkomponentigem Niveau wurde dann noch eine CCSD(T)-Rechnung mit dem *large-core*-Pseudopotential (ohne CPP) für Bi angefertigt. Wie bei PbO und PbF zeigt sich auch hier, daß die Ergebnisse auf skalar-relativistischem Niveau mit dem *large-core*-Pseudopotential nicht besonders gut sind. Verglichen mit der einkomponentigen CCSD(T)-Rechnung mit dem *small-core*-Pseudopotential verringert sich  $r_e$  um ca. 2 pm (bei Einführen eines CPP um ca. 3.5 pm, vgl. hierzu Kapitel 5.3.4 und 5.3.5) und  $\omega_e$  erhöht sich um  $38\text{ cm}^{-1}$  (bei Einführen eines CPP um ca.  $50\text{ cm}^{-1}$ ). Bei Nachjustieren des *d*-Potentials in einem MEFIT ( $6s^26p^26d^1$ ,  $6s^26p^16d^1$ ,  $6s^26d^1$  als Referenzkonfigurationen) verringert sich die Abweichung auf 1 pm (ca. 2.5 pm bei Verwendung eines CPP) und  $25\text{ cm}^{-1}$  (ca.  $35\text{ cm}^{-1}$  bei Verwendung eines CPP). Dies zeigt, wie auch schon bei Blei, daß die *large-core*-Pseudopotentiale sehr empfindlich auf die Art der Justierung des *d*-Potentials reagieren, sofern sie in molekularen Rechnungen eingesetzt werden. Eine Rechnung mit dem *large-core*-WB-Potential von W. Kuchle [5] liefert sogar bessere Ergebnisse als unser neujustiertes *large-core*-MCDHF-Pseudopotential (vgl. Tabelle 5.23); hierbei ist zu beachten, daß der Einsatz eines CPPs  $r_e$  um ca. 1.5 pm verkürzen und  $\omega_e$  um ca.  $10\text{ cm}^{-1}$  erhöhen würde.

Tabelle 5.23: Spektroskopische Konstanten der  $X^2\Pi_{1/2}$  und  $^2\Pi_{3/2}$  Zustände von BiO

Methode	$^2\Pi_{1/2}$			$^2\Pi_{3/2}$		
	$r_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$D_e(\text{eV})$	$r_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{cm}^{-1})$
SO-CIS+sfss(CCSD(T)) <sup>1)3)</sup>	1.927	724	3.36	1.917	698	7590
SO-CIS+sfss(CCSD(T)) <sup>1)4)</sup>	1.919	737	3.24	1.928	701	5169
SO-CIS+sfss(CCSD(T)) <sup>1)5)</sup>	1.923	725	3.30	1.926	705	5771
CCSD(T) <sup>2)</sup>	1.923	721	3.59			
CCSD(T) <sup>6)</sup>	1.902	758				
CCSD(T) <sup>7)</sup>	1.914	745				
CCSD(T) <sup>8)</sup>	1.941	735				
exp. (Ref. [62])	1.934	692	3.47		688 <sup>9)</sup>	7089 <sup>9)</sup>

1) CIS-Rechnung mit dem *large-core*-Pseudopotential, Berechnung der SFSS mit dem *small-core*-Pseudopotential. (6s6p2d)/[4s4p2d] Basis für Bi, *sp*-Teil der aug-cc-pVTZ und *d*-Teil der cc-pVTZ [43] Basis für O im CIS. (12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g] Basis für Bi und *spdf*-aug-cc-pVTZ Basis für O zur Berechnung der SFSS.

2) Einkomponentige Rechnung mit dem *small-core*-Pseudopotential, (12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g] Basis für Bi und *spdf*-aug-cc-pVTZ Basis für O.

3) Zwei Referenzkonfigurationen im CIS, SFSS für  $^2\Pi$  Grundzustand.

4) Vier Referenzkonfigurationen im CIS, SFSS für  $2 \times ^2\Pi$  und  $^4\Pi$ .

5) Wie 4) aber 6 Referenzkonfigurationen im CIS.

6) Einkomponentige Rechnung mit dem *large-core*-Pseudopotential, unkontrahierte (6s6p3d2f) Basis für Bi, *spdf*-aug-cc-pVTZ Basis für O.

7) Wie 6), aber *d*-Potential in MEFIT justiert.

8) Einkomponentige Rechnung mit dem *large-core*-WB-Pseudopotential aus Ref. [5], Basissätze aus 6).

9) Von Ref. [125].

### 5.3.11 Wismutmonofluorid

Als letzte Beispiele für Wismutverbindungen betrachten wir die Wismuthalogenide. Hier wurden wie schon zuvor zweikomponentige Rechnungen angefertigt, bei denen das Spin-Bahn-CIS mit dem *large-core*-Pseudopotential durchgeführt wurde, während die *spin-free-state shifts* mit dem *small-core*-Pseudopotential bestimmt wurden. Der spinfreie Grundzustand der Wismuthalogenide ist  $^3\Sigma^-$ , welcher in  $^3\Sigma_0$  und  $^3\Sigma_1$  aufspaltet.  $^3\Sigma_1$  liegt hier ca. 6000-7000  $\text{cm}^{-1}$  über  $^3\Sigma_0$ . Zu  $^3\Sigma_0$  und  $^3\Sigma_1$  haben zwei spinfreie Zustände ( $^1\Sigma^+$  und  $^3\Pi$ ) eine starke Beimischung. Deshalb wurden für diese Zustände *spin-free-state shifts* eingeführt. Vor allem die Beimischung des  $^3\Pi$  bewirkt eine deutliche Verlängerung (1-2 pm) des Gleichgewichtsabstandes  $r_e$  von  $^3\Sigma_0$  und  $^3\Sigma_1$ .

Für BiF wurde zuerst eine Rechnung mit nur einer Referenzkonfiguration ( $\sigma^2\pi_x^2\pi_x^{*1}\pi_y^2\pi_y^{*1}$ ) im Spin-Bahn-CIS und SFSS nur für  $^3\Sigma^-$  angefertigt (vgl. Tabelle 5.24). Hier ist  $r_e$  für den  $^3\Sigma_0$  Zustand um ca. 3.5 pm und für  $^3\Sigma_1$  um ca. 1.2 pm zu kurz. Die  $\omega_e$  Werte liegen um ca. 40  $\text{cm}^{-1}$  ( $^3\Sigma_0$ ) und 12  $\text{cm}^{-1}$  ( $^3\Sigma_1$ ) zu hoch und die  $^3\Sigma_1 \leftarrow ^3\Sigma_0$  Termenergie von 832  $\text{cm}^{-1}$  hat mit dem von Devore [105] angegebenen experimentellen Wert von 6753  $\text{cm}^{-1}$  nicht die geringste Ähnlichkeit. Eine zu kurze Bindungslänge und einen zu hohen  $\omega_e$  Wert erhält man auch in einer einkomponentigen CCSD(T)-Rechnung (vgl. Tabelle 5.24). Da die verfügbaren experimentellen Werte für die Bindungsenergie des BiF stark unterschiedlich sind, macht hier ein Vergleich mit dem Experiment wenig Sinn.

Bei Einführung von *spin-free-state shifts* für den tiefliegenden  $^1\Sigma^+$  Zustand (es gibt noch einen energetisch tieferen  $^1\Delta$  Zustand, der jedoch nicht zu  $^3\Sigma_0$  und  $^3\Sigma_1$  beimischt (vgl. [103], [105], [112])) vergrößert sich  $r_e$  des  $^3\Sigma_0$  Zustandes um ca. 0.8 pm und  $\omega_e$  sinkt um 5  $\text{cm}^{-1}$ . Dagegen wird der  $^3\Sigma_1$  Zustand nicht beeinflusst, was u. a. zu einer Erhöhung von  $T_e$  auf 6234  $\text{cm}^{-1}$  führt. Bei dieser Rechnung wurden im CIS 4 Referenzkonfigurationen (obige sowie  $\sigma^{*2}\pi_x^2\pi_x^{*1}\pi_y^2\pi_y^{*1}$ ,  $\sigma^2\pi_x^2\pi_x^{*2}\pi_y^2$ ,  $\sigma^2\pi_x^2\pi_y^2\pi_y^{*2}$ ) berücksichtigt, aus welchen sich die beiden betrachteten spinfreien Zustände im wesentlichen zusammensetzen (wie bei BiO wurde eine Zweifachanregung von  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  berücksichtigt, da diese einen großen CI-Koeffizienten beim  $^3\Sigma^-$  Grundzustand hat).

Bei Einführung von weiteren *spin-free-state shifts* für  $^3\Pi$  (der hauptsächlich von der  $\pi^* \rightarrow \sigma^*$  Anregung resultiert) und zwei weiteren Referenzkonfigurationen im CIS ( $\sigma^2\sigma^{*1}\pi_x^2\pi_x^{*1}\pi_y^2$ ,  $\sigma^2\sigma^{*1}\pi_x^2\pi_y^2\pi_y^{*1}$ ) verlängert sich  $r_e$  um weitere 1.7 pm ( $^3\Sigma_0$ ) bzw. 0.8 pm ( $^3\Sigma_1$ ) und ist damit nur noch um ca. 1 pm zu kurz.  $\omega_e$  fällt nochmals um 22  $\text{cm}^{-1}$  ( $^3\Sigma_0$ ) bzw. 13  $\text{cm}^{-1}$  ( $^3\Sigma_1$ ) und ist für  $^3\Sigma_0$  um ca. 15  $\text{cm}^{-1}$  zu hoch. Für



$^3\Sigma_1$  stimmt  $\omega_e$  jetzt praktisch mit dem von Devore [105] angegebenen experimentellen Wert überein.  $T_e$  fällt wieder um ca.  $230\text{ cm}^{-1}$ , da  $^3\Sigma_1$  durch  $^3\Pi$  energetisch etwas stärker abgesenkt wird als  $^3\Sigma_0$ . Mögliche Gründe für die systematische Unterschätzung der  $^3\Sigma_1 \leftarrow ^3\Sigma_0$  Termenergien der Wismutmonohalogenide werden im Anschluß an die Diskussion der Moleküle BiBr und BiI gegeben.

Im Gegensatz zu unseren Rechnungen hat Balasubramanian [112], der zweikomponentige CISD-Rechnungen mit einem orbitalkonsistenten 15 v.e.-Pseudopotential für Bi angefertigt hat, um ca. 3 pm zu lange Bindungsabstände und um ca.  $10\text{-}40\text{ cm}^{-1}$  zu niedrige Schwingungskonstanten. Diese Fehler sind vermutlich vor allem auf eine zu kleine Basis (vgl. Tabelle 5.24) zurückzuführen. Allerdings kann diese Abweichung vom Experiment z.T. auch an der Verwendung eines 15 v.e.-Pseudopotentials (vgl. Kapitel 5.1) liegen.

Wie bei Wismuthydrid und -oxid wurde auch hier eine einkomponentige CCSD(T)-Rechnung mit dem *large-core*-PP angefertigt. Wie bei BiO sind die Ergebnisse wesentlich schlechter als bei BiH. Vergleicht man mit der einkomponentigen CCSD(T)-Rechnung bei der das *small-core*-PP verwendet wurde, so stellt man fest, daß  $r_e$  um 4 pm (5.5 pm bei Verwendung eines CPP) kleiner wird. Für  $\omega_e$  ist der Effekt nicht so dramatisch ( $\omega_e$  steigt um  $29\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $38\text{ cm}^{-1}$  mit CPP, vgl. Tabelle 5.24). Wird das *large-core*-Pseudopotential mit in einem MEFIT nachjustierten *d*-Potential (siehe hierzu BiO, Kapitel 5.3.10) verwendet, dann wird  $r_e$  um 1.4 pm länger und  $\omega_e$  sinkt um  $7\text{ cm}^{-1}$ , dies bedeutet aber immer noch, wenn man den CPP-Effekt berücksichtigt, einen um 4 pm zu kurzen Bindungsabstand und eine um  $30\text{ cm}^{-1}$  zu hohe Schwingungskonstante. Verwendet man das auf WB-Niveau justierte *large-core*-Pseudopotential aus Ref. [5] ohne CPP, zusammen mit unserem (6s6p3d2f) Basissatz, dann ist  $r_e$  in Übereinstimmung mit dem  $r_e$ -Wert der einkomponentigen CCSD(T)-Rechnung mit dem *small-core*-Pseudopotential. Berücksichtigt man jedoch den CPP-Einfluß, dann ist auch hier  $r_e$  um ca. 1.5 pm zu kurz.  $\omega_e$  ist ohne CPP um nur ca.  $10\text{ cm}^{-1}$  (bzw. ca.  $20\text{ cm}^{-1}$  mit CPP) zu hoch. Wie schon bei BiO beobachtet, scheint das WB-Pseudopotential bessere Ergebnisse zu liefern. Man sieht aber wieder die Empfindlichkeit auf die Art der Justierung des *d*-Potentials (vgl. Kapitel 5.3.4, 5.3.5 und 5.3.10), so daß man für eine genaue Beschreibung auf einkomponentigem Niveau auch beim Wismut besser das *small-core*-PP verwenden sollte.

Tabelle 5.24: Spektroskopische Konstanten der  $X^3\Sigma_0$  und  $^3\Sigma_1$  Zustände von BiF

Methode	$^3\Sigma_0$			$^3\Sigma_1$		
	$r_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$D_e(\text{eV})$	$r_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{cm}^{-1})$
SO-CIS+SFSS(CCSD(T)) <sup>1)2)</sup>	2.021	554	3.25	2.020	555	832
SO-CIS+SFSS(CCSD(T)) <sup>1)3)</sup>	2.028	549	3.79	2.019	557	6234
SO-CIS+SFSS(CCSD(T)) <sup>1)4)</sup>	2.045	527	3.95	2.026	545	6005
CCSD(T) <sup>7)</sup>	2.020	556	3.85			
CCSD(T) <sup>9)8)</sup>	1.965	594				
CCSD(T) <sup>10)8)</sup>	1.981	585				
CCSD(T) <sup>11)8)</sup>	1.995	578				
CCSD(T) <sup>12)8)</sup>	2.019	568				
SO-CISD <sup>5)</sup>	2.087	502		2.075	501	7280
exp. <sup>6)</sup>	2.052	513	3.79(3.9)	2.032(3.029)	543	6753

1) CIS-Rechnung mit dem *large-core*-Pseudopotential, Berechnung der *spin-free-state shifts* mit dem *small-core*-Pseudopotential. (6s6p2d)/[4s4p2d] Basis für Bi, *sp*-Teil der aug-cc-pVTZ und *d*-Teil der cc-pVTZ Basis [43] für F im CIS, (12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g] Basis für Bi und aug-cc-pVTZ Basis für F zur Berechnung der SFSS.

2) Eine Referenzkonfiguration im CIS, SFSS für  $^3\Sigma^-$ .

3) Vier Referenzkonfigurationen im CIS, SFSS für  $^3\Sigma^-$  und  $^1\Sigma^+$ .

4) Sechs Referenzkonfigurationen im CIS, SFSS für  $^3\Sigma^-$ ,  $^1\Sigma^+$  und  $^3\Pi$ .

5) Rechnung von Balasubramanian [112] mit einem orbitalkonsistenten 15 v.e. Pseudopotential. Unkontrahierte Bi (2s2p2d) und F (4s2p1d) Basissätze von Slaterfunktionen. Korreliert wurden alle Valenzelektronen, incl. Bi 5d.

6) Experimentelle Werte von Ref. [105] - [111].

7) Einkomponentige Rechnung mit dem *small-core*-Pseudopotential, (12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g] Basis für Bi, aug-cc-pVTZ Basis für F.

8) Unkontrahierte (6s6p3d2f) Basis für Bi, Basis für F wie in 7).

9) Einkomponentige Rechnung mit dem *large-core*-Pseudopotential und CPP.

10) Wie 9), aber ohne CPP.

11) Wie 10), aber *d*-Potential in einem MEFIT justiert.

12) Einkomponentige Rechnung mit dem *large-core*-WB-Pseudopotential aus Ref. [5] ohne CPP. Bi Basissatz aus 8) wurde unverändert übernommen.

### 5.3.12 Wismutmonochlorid

Für die Rechnungen an BiCl wurden die Basissätze für Bi in den ein- und zweikomponentigen Rechnungen ganz analog zu BiF (vgl. Kapitel 5.3.11) eingesetzt. Auch für das Cl-Atom wurden, ganz analog zum F-Atom bei BiF, *sp*-aug-cc-pVTZ mit *d*-cc-pVTZ bzw. volle aug-cc-pVTZ Basissätze [43] eingesetzt.

Ebenfalls in Analogie zu BiF wurde zuerst eine Rechnung mit einer Referenzkonfiguration (vgl. Kapitel 5.3.11) im CIS und SFSS für  ${}^3\Sigma^-$  angefertigt (siehe Tabelle 5.25). Auch hier ist  $r_e$  für den  ${}^3\Sigma_0$  Zustand wieder wesentlich zu klein (ca. 3 pm) und  $\omega_e$  ist um  $26\text{ cm}^{-1}$  zu hoch. Die Bindungsenergie ist um ca. 0.8 eV zu tief. Experimentelle Daten für den Bindungsabstand des  ${}^3\Sigma_1$  Zustand existieren nicht; der von uns berechnete Wert unterscheidet sich aber nur um ca. 0.3 pm von dem berechneten Wert des Bindungsabstandes von  ${}^3\Sigma_0$ . Da bei BiF der  ${}^3\Sigma_1$  Zustand einen deutlich kürzeren Bindungsabstand hat als  ${}^3\Sigma_0$  (um 2.3 pm), ist anzunehmen, daß die Verhältnisse bei BiCl ähnlich liegen. Aber bei BiF war ebenfalls schon zu sehen (vgl. Tabelle 5.24), daß bei Berücksichtigung von nur einer Referenzkonfiguration im CIS und SFSS nur für  ${}^3\Sigma^-$  die Bindungsabstände von  ${}^3\Sigma_0$  und  ${}^3\Sigma_1$  nahezu identisch sind. Eine deutliche Verlängerung des Bindungsabstandes von  ${}^3\Sigma_0$  war dort auf die Kopplung mit der  $m_j = 0$  Komponente des angeregten  ${}^3\Pi$  Zustandes zurückzuführen.  $\omega_e$  ist nur um ca.  $9\text{ cm}^{-1}$  zu hoch und unterscheidet sich praktisch nicht von dem für  ${}^3\Sigma_0$  erzielten Wert. Die Termenergie von  $921\text{ cm}^{-1}$  ist wie bei BiF nicht vergleichbar mit dem experimentellen Wert von  $6671\text{ cm}^{-1}$  (vgl. Tabelle 5.25).

Deshalb wurde auch hier zuerst die Beimischung des spinfreien  ${}^1\Sigma^+$  Zustandes zu  ${}^3\Sigma_0$  durch Einführen von SFSS für  ${}^1\Sigma^+$  berücksichtigt. (Wie schon im Falle des BiF bemerkt, hat  ${}^1\Sigma^+$  keine Beimischung zu  ${}^3\Sigma_1$ .) Hierzu wurden 3 weitere Konfigurationen (vgl. BiF, Kapitel 5.3.11) in den Referenzraum des CIS aufgenommen. Es zeigt sich, daß die Beimischung des  ${}^1\Sigma^+$  Zustand so gut wie keinen Einfluß auf  $r_e$  und  $\omega_e$  der beiden betrachteten Zustände hat (vgl. Tabelle 5.25), daß aber die Gesamtenergie des  ${}^3\Sigma_0$  Zustandes deutlich abgesenkt wird (um ca. 0.54 eV), so daß die  ${}^3\Sigma_1 \leftarrow {}^3\Sigma_0$  Termenergie auf  $5265\text{ cm}^{-1}$  steigt. (Zum experimentellen Wert fehlen aber immer noch ca.  $1400\text{ cm}^{-1}$ .)  $D_e$  ist nur noch um ca. 0.2 eV zu klein.

Zuletzt wurden noch *spin-free-state shifts* für  ${}^3\Pi$  eingeführt, da bei BiF, wie oben schon bemerkt, die Kopplung mit diesem Zustand den größten Effekt auf die Bindungslänge des Grundzustandes hat. Hierzu wurden dieselben Konfigurationen wie bei BiF in den Referenzraum des CIS aufgenommen. Es zeigt sich auch hier, daß  ${}^3\Pi$  sowohl zu  ${}^3\Sigma_0$  als auch zu  ${}^3\Sigma_1$  eine starke Beimischung hat. Der Bindungsabstand  $r_e$  verlängert sich für  ${}^3\Sigma_0$  um 2.5 pm (und stimmt nun sehr gut mit dem

Tabelle 5.25: Spektroskopische Konstanten der  $X^3\Sigma_0$  und  $^3\Sigma_1$  Zustände von BiCl

Methode	$^3\Sigma_0$			$^3\Sigma_1$		
	$r_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$D_e(\text{eV})$	$r_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{cm}^{-1})$
SO-CIS+SFSS(CCS(D(T))) <sup>1)3)</sup>	2.446	335	2.33	2.443	336	921
SO-CIS+SFSS(CCS(D(T))) <sup>1)4)</sup>	2.452	334	2.87	2.443	336	5265
SO-CIS+SFSS(CCS(D(T))) <sup>1)5)</sup>	2.477	319	3.04	2.452	328	6159
CCSD(T) <sup>2)</sup>	2.443	336	2.90			
exp. <sup>6)</sup>	2.472	308	3.15		327	6671

1) CIS-Rechnung mit dem *large-core*-Pseudopotential, Berechnung der SFSS mit dem *small-core*-Pseudopotential. (6s6p2d)/[4s4p2d] Basis für Bi, sp-Teil der aug-cc-pVTZ und d-Teil der cc-pVTZ Basis für Cl im CIS, zur Berechnung der SFSS Basissätze wie in 2).

2) Einkomponentige Rechnung mit dem *small-core*-Pseudopotential, (12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g] Basis für Bi, aug-cc-pVTZ Basis für Cl.

3) Eine Referenzkonfiguration im CIS, SFSS für  $^3\Sigma^-$ .

4) Vier Referenzkonfigurationen im CIS, SFSS für  $^3\Sigma^-$  und  $^1\Sigma^+$ .

5) Sechs Referenzkonfigurationen im CIS, SFSS für  $^3\Sigma^-$ ,  $^1\Sigma^+$  und  $^3\Pi$ .

6) Experimentelle Werte von Ref. [62], [111], [113].

Experiment überein, vgl. Tabelle 5.25) und für  $^3\Sigma_1$  um 0.9 pm.  $\omega_e$  fällt um ca. 15  $\text{cm}^{-1}$  für  $^3\Sigma_0$  und 8  $\text{cm}^{-1}$  für  $^3\Sigma_1$  und ist nun noch um 11  $\text{cm}^{-1}$  zu hoch für  $^3\Sigma_0$ . Für  $^3\Sigma_1$  stimmt  $\omega_e$  bis auf eine Wellenzahl mit dem Experiment überein. Auch  $D_e$  ist nur noch um ca. 0.04 eV zu tief. Jedoch  $T_e$  ist mit 6159  $\text{cm}^{-1}$  immer noch um ca. 500  $\text{cm}^{-1}$  zu niedrig (vgl. BiF).

### 5.3.13 Wismutmonobromid und Wismutmonoiodid

Im Gegensatz zu den Rechnungen für PbBr und PbI wurden für die Halogenatome hier die *large-core*-Pseudopotentiale, bei denen für die Justierung Spin-Bahn-Aufspaltungen nur für die Grundzustände von  $\text{Hal}^0$ ,  $\text{Hal}^+$  und  $\text{Hal}^{2+}$  berücksichtigt wurden, eingesetzt. Die verwendeten  $(7s7p3d2f)/[5s5p3d2f]$  Basissätze (in CCSD(T)-Rechnungen) und  $(7s7p2d)/[5s5p2d]$  Basissätze (in CIS-Rechnungen) sind in Kapitel 4.3.4 beschrieben. Die einkomponentigen CCSD(T)-Rechnungen wurden mit CPP (vgl. Kapitel 4.3.4) für die Halogenatome durchgeführt.

Da der Einfluß der spinfreien  $^1\Sigma^+$  und  $^3\Pi$  Zustände auf die  $X^3\Sigma_0$  und  $^3\Sigma_1$  Zustände anhand der BiF und BiCl Moleküle schon demonstriert wurde, wurden hier von vornherein *spin-free-state shifts* für  $^3\Sigma^-$ ,  $^1\Sigma^+$  und  $^3\Pi$  eingeführt. Wie bei BiF und BiCl wurden dabei 6 Referenzkonfigurationen (vgl. hierzu Kapitel 5.3.11) in den Referenzraum des CIS aufgenommen.

Für BiBr hat man wie auch bei BiF und BiCl eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment (vgl. Tabelle 5.26). Für den  $^3\Sigma_0$  Grundzustand ist  $r_e$  um ca. 0.5 pm zu kurz (für  $^3\Sigma_1$  existiert kein experimenteller Wert),  $\omega_e$  ist für  $^3\Sigma_0$  um ca.  $10\text{ cm}^{-1}$  und für  $^3\Sigma_1$  um ca.  $4\text{ cm}^{-1}$  zu groß. Die Termenergie des  $^3\Sigma_1$  Zustandes ist um ca.  $380\text{ cm}^{-1}$  zu niedrig. Ein Vergleich mit der einkomponentigen CCSD(T)-Rechnung zeigt, daß auch bei BiBr, wie bei BiF und BiCl, der Bindungsabstand des  $^3\Sigma_0$  Grundzustandes durch Spin-Bahn-Kopplung deutlich verlängert wird (3 pm).

Für BiI sind die Ergebnisse für  $r_e$  wesentlich schlechter. Der Bindungsabstand des  $^3\Sigma_0$  Grundzustand ist im Vergleich mit dem Experiment um ca. 3 pm zu kurz (für  $^3\Sigma_1$  existiert kein experimenteller Wert), obwohl man auch hier eine Verlängerung von ca. 2 pm gegenüber der einkomponentigen CCSD(T)-Rechnung beobachtet. Die Werte für  $\omega_e$  sind dagegen wesentlich besser (für beide Zustände  $^3\Sigma_0$  und  $^3\Sigma_1$  um ca.  $10\text{ cm}^{-1}$  zu hoch) und auch die Termenergie des  $^3\Sigma_1$  Zustandes stimmt bis auf ca.  $80\text{ cm}^{-1}$  mit dem Experiment überein (vgl. Tabelle 5.26). Die Diskrepanz für  $r_e$  ist wahrscheinlich auf die Beimischung weiterer tief liegender Zustände zurückzuführen.

Bei allen Wismuthalogeniden ist zu beobachten, daß die Termenergie stets zu klein ist. Vergleicht man die Rechnungen mit 6 Referenzkonfigurationen im CIS und SFSS für  $^3\Sigma^-$ ,  $^1\Sigma^+$  und  $^3\Pi$  mit dem Experiment, dann liegt diese Diskrepanz bei ca.  $750\text{ cm}^{-1}$  für BiF,  $510\text{ cm}^{-1}$  für BiCl,  $380\text{ cm}^{-1}$  für BiBr und  $70\text{ cm}^{-1}$  für BiI. Mögliche Gründe hierfür könnten sein, daß die im Grundzustand besetzten  $\pi^*$  Orbitale im MCSCF, welches zur Erzeugung der Orbitale für das Spin-Bahn-CIS diente, für alle drei spinfreien Zustände ( $^3\Sigma^-$ ,  $^1\Sigma^+$  und  $^3\Pi$ ) gemeinsam optimiert

Tabelle 5.26: Spektroskopische Konstanten der  $X^3\Sigma_0$  und  $^3\Sigma_1$  Zustände von BiBr und BiI

Methode	BiBr					
	$^3\Sigma_0$			$^3\Sigma_1$		
	$r_e(\text{Å})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$D_e(\text{eV})$	$r_e(\text{Å})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{cm}^{-1})$
SO-CIS+SFSS(CCSD(T)) <sup>1)3)</sup>	2.604	219	2.618	2.583	224	6150
CCSD(T) <sup>2)</sup>	2.575	228	2.569			
exp. <sup>4)</sup>	2.610	209	2.75		220	6526
	BiI					
	$^3\Sigma_0$			$^3\Sigma_1$		
	$r_e(\text{Å})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$D_e(\text{eV})$	$r_e(\text{Å})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$T_e(\text{cm}^{-1})$
SO-CIS+SFSS(CCSD(T)) <sup>1)3)</sup>	2.768	174	2.047	2.754	176	6110
CCSD(T) <sup>2)</sup>	2.747	179	2.247			
exp. <sup>4)</sup>	2.801	164			169	6182

1) CIS-Rechnung mit dem *large-core*-Pseudopotential, Berechnung der SFSS mit dem *small-core*-Pseudopotential.  $(6s6p2d)/[4s4p2d]$  Basis für Bi und  $(7s7p2d)/[5s5p2d]$  Basis für Br,I im CIS. Zur Berechnung der SFSS Basissätze wie in 2).

2) Einkomponentige Rechnung mit dem *small-core*-Pseudopotential,  $(12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g]$  Basis für Bi und  $(7s7p3d2f)/[5s5p3d2f]$  Basis für Br,I.

3) Sechs Referenzkonfigurationen im CIS, SFSS für  $^3\Sigma^-$ ,  $^1\Sigma^+$  und  $^3\Pi$ .

4) Experimentelle Werte von Ref. [62], [111], [113].

wurden. Deshalb sind diese für  $^3\Sigma^-$  nicht optimal.

### 5.3.14 Fluorsubstituierte Distannane

Zusammen mit M. Kaupp wurden korrelierte skalar-relativistische Rechnungen für fluorsubstituierte Distannane  $\text{Sn}_2\text{H}_{6-n}\text{F}_n$  angefertigt [49]. Untersucht wurden der Sn-Sn Bindungsabstand, die Sn-Sn Dissoziationsenergie und Sn-Sn Kraftkonstante in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad. Die Sn-X (X=H, F) Bindungsabstände und Bindungswinkel wurden auf MP2-Niveau optimiert. Die anschließenden korrelierten Rechnungen wurden auf CCSD- bzw. CCSD(T)-Niveau durchgeführt.

Die Motivation für diese Rechnungen war die Aussage: „Kürzere Bindungen sind stärkere Bindungen.“ Dies ist immer noch der Grundsatz im wesentlichen aller Interpretationen der Molekülstruktur, z.B. bei der Analyse von kristallographischen Daten. Jedoch ist die Anzahl der bekannten Fälle, bei denen kürzere Bindungslängen zu kleineren Bindungsenergien oder Kraftkonstanten führen, zwar langsam aber stetig in den letzten 10 Jahren gestiegen. Die meisten Beispiele (siehe jedoch Refs. [114] und [115]) beziehen sich auf Substitutionseffekte durch stark elektronegative Gruppen wie Fluor. Zum Beispiel verkürzt sich in den  $\text{NH}_{3-n}\text{F}_n$  und  $\text{OH}_{2-n}\text{F}_n$  Reihen die N-F bzw. O-F Bindungslänge mit steigender Fluorsubstitution, während sich die Kraftkonstanten und Bindungsenergien verkleinern [116],[117]. Fluorsubstitution in den Blei(IV)-Verbindungen  $\text{PbR}_{4-n}\text{F}_n$  (R=H,CH<sub>3</sub>) kontrahiert Bindungen, wie durch Rechnungen gezeigt wurde, erleichtert aber reduktive Eliminierung [118]. In einer Anzahl von Titan-Phosphan-Komplexen  $\text{M}(2,4\text{-C}_7\text{H}_{11})_2\text{PX}_3$  wurde experimentell nachgewiesen, daß entlang der Reihe X=CH<sub>3</sub>,OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,F Bindungslängen *und* Bindungsenergien abgesenkt werden [119]. Im Gegensatz dazu steigen in manchen polyfluorierten Kohlenwasserstoffen Bindungslänge *und* Bindungsenergie mit steigender Fluorsubstitution [120]. Die Wahl der Distannane als Modelle für die Untersuchung von Bindungslängen und Bindungsenergien in Abhängigkeit vom Fluorsubstitutionsgrad hat mehrere Vorteile:

- ▷ Eine homonukleare Bindung wird untersucht, daher können polare Bindungsbeiträge minimiert und für symmetrische Substitution ausgeschlossen werden.
- ▷ Im Gegensatz zu Verbindungen der ersten Achterperiode [120] können Effekte, die von negativer Hyperkonjugation kommen, als klein angenommen werden.
- ▷ Die Systeme sind noch klein genug, um CCSD Rechnungen mit genügend großen Basissätzen durchführen zu können.

Für Zinn wurde unser neu justiertes *small-core*-MCDHF-Pseudopotential zusammen mit der in Kapitel 4.2.5 vorgestellten  $(12s12p9d3f)/[6s6p4d3f]$  Basis eingesetzt (die dort beschriebenen *g*-Funktionen wurden hier nicht verwendet). Für Wasserstoff und Fluor wurden die *sp*-Teile der aug-cc-pVTZ und die *d*-Teile (Wasserstoff) bzw. *df*-Teile (Fluor) der cc-pVTZ Basissätze [43] verwendet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.27 zusammengestellt. Es ist zu beobachten, daß Bindungslängen und Dissoziationsenergien nicht korrelieren. Vergleicht man die Ergebnisse auf CCSD-Niveau (Rechnungen auf CCSD(T)-Niveau waren nicht für alle Moleküle möglich), dann ist deutlich zu sehen, daß die Dissoziationsenergie mit dem Grad der Fluorsubstitution sinkt (von 248.7 kJ/mol bei  $\text{H}_3\text{Sn} - \text{SnH}_3$  bis 206.8 kJ/mol bei  $\text{F}_3\text{Sn} - \text{SnF}_3$ ). Bei  $r_e$  ist das Verhalten deutlich anders, die beiden homonuklear substituierten Distannane  $\text{H}_3\text{Sn} - \text{SnH}_3$  und  $\text{F}_3\text{Sn} - \text{SnF}_3$  haben nahezu denselben Sn-Sn Bindungsabstand (vgl. Tabelle 5.27). Dieser verlängert sich bei den symmetrisch substituierten Verbindungen um ca. 0.5 pm. Das unsymmetrische  $\text{F}_3\text{Sn} - \text{SnH}_3$  hat mit 2.767 Å den längsten Bindungsabstand. Jedoch sind die Änderungen in  $r_e$  klein gegenüber den Änderungen in  $D_e$ . Obwohl das  $\text{F}_3\text{Sn} - \text{SnF}_3$  Molekül die kleinste Sn-Sn Dissoziationsenergie besitzt, ist dort die Kraftkonstante der Sn-Sn Bindung am größten, dagegen ist die Kraftkonstante des  $\text{F}_3\text{Sn} - \text{SnH}_3$  mit Abstand am kleinsten (vgl. Tabelle 5.27, Figur 5.1), obwohl die Sn-Sn Dissoziationsenergie im Mittelbereich der 6 betrachteten Moleküle liegt.

Es stellt sich hier die Frage nach dem Grund für die schwächeren aber z.T. kürzeren Bindungen der fluorsubstituierten Spezies. In einer früheren Arbeit [116] wurde gezeigt, daß Fluorsubstitution elektrische Ladung vom Zentralatom (hier Sn) abzieht und damit dessen effektive Größe verringert. Gleichzeitig wird die relative Größe der *s*- und *p*-Orbitale des Zinn-Atoms unterschiedlich verändert; dies führt dazu, daß Hybridisierungsdefekte noch stärker ausgeprägt werden. Die *p*-Orbitale sind zu groß um mit den *s*-Orbitalen effektiv hybridisieren zu können, damit können sie nur wenig zur kovalenten Bindung beitragen. Dies schwächt die Sn-Sn Bindung, aber auch die Sn-F und Sn-H Bindungen. Eine Schwächung der Bindung verkleinert auch die Kraftkonstante, jedoch wirkt die reduzierte Größe des Sn-Atoms wiederum vergrößernd auf diese. Damit läßt sich auch der hohe Wert von  $k$  beim  $\text{F}_3\text{Sn} - \text{SnF}_3$  Molekül erklären, denn dort ist der Bindungsabstand der Sn-Sn Bindung am kleinsten. Genauso kann der kleine Wert von  $k$  beim  $\text{F}_3\text{Sn} - \text{SnH}_3$  Molekül, trotz der relativ hohen Dissoziationsenergie, durch den großen Bindungsabstand der Sn-Sn Bindung erklärt werden.

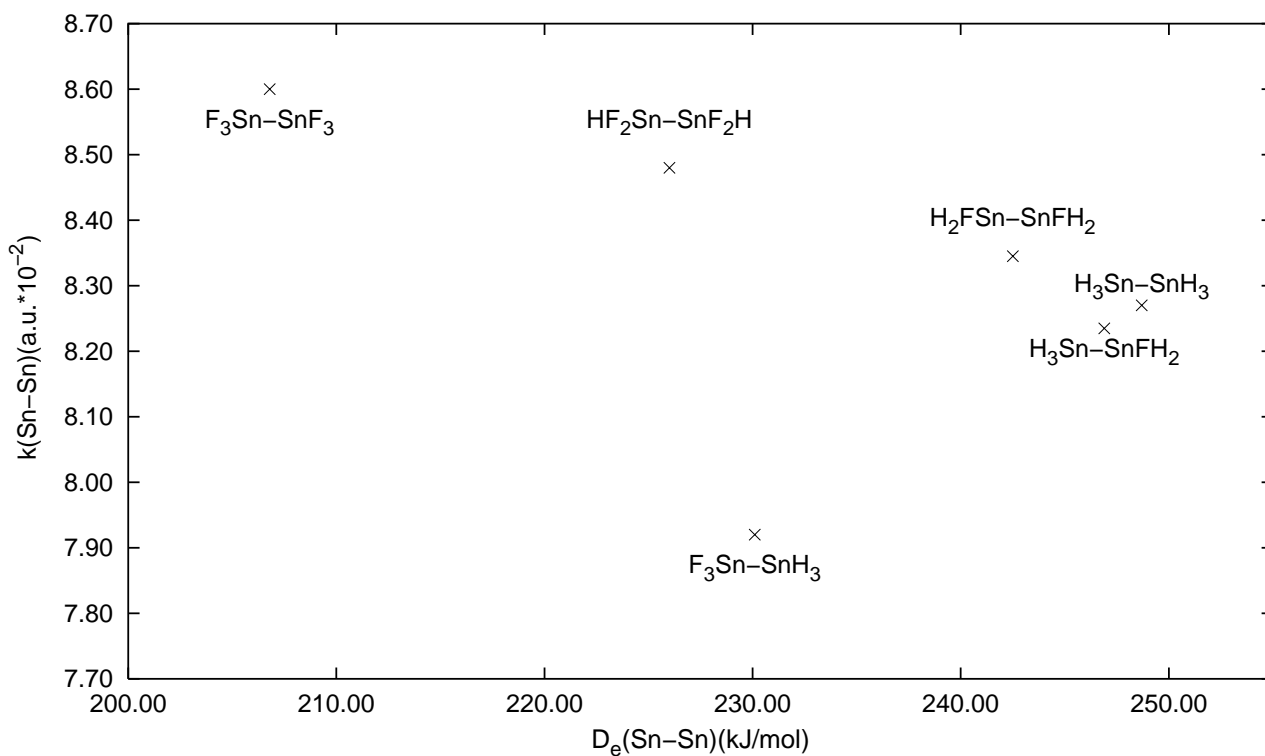


Tabelle 5.27: Sn-Sn Bindungslänge  $r_e$ , Sn-Sn Dissoziationsenergie  $D_e$  und Kraftkonstante  $k$  von  $\text{Sn}_2\text{H}_{6-n}\text{F}_n$

	$r_e(\text{\AA})$		$D_e(\text{kJ/mol})^1$		$k(10^{-2}\text{a.u.})$	
	CCSD	CCSD(T)	CCSD	CCSD(T)	CCSD	CCSD(T)
$(\text{SnH}_3)_2$	2.759	2.758	248.7(250.9)	256.4(258.5)	8.26-8.28	8.13-8.15
$(\text{SnH}_2\text{F})_2$	2.765	2.767	242.5(245.4)	249.1(251.9)	8.34-8.35	8.13-8.14
$(\text{SnF}_2\text{H})_2$	2.764	2.767	226.0(230.0)	231.5(236.3)	8.47-8.49	8.17-8.18
$(\text{SnF}_3)_2$	2.758	–	206.8(208.6)	–	8.59-8.61	–
$\text{SnF}_3 - \text{SnH}_3$	2.767	–	230.1(249.1)	–	7.91-7.93	–
$\text{SnH}_3 - \text{SnH}_2\text{F}$	2.761	2.761	246.9(249.1)	253.9(256.0)	8.23-8.24	8.08-8.09

1) Bei den in Klammern angegebenen Werten wurden die Monomere in der Dimergeometrie eingefroren.

Abbildung 5.1: Kraftkonstanten der Distannane  $\text{Sn}_2\text{H}_{6-n}\text{F}_n$  vs. Dissoziationsenergien aus CCSD Rechnungen





## 6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zweikomponentige, energiekonsistente Pseudopotentiale an vierkomponentigen Multikonfigurations-Dirac-Hartree-Fock- (MCDHF) Allelektronen-Referenzdaten für die Hauptgruppenelemente In-Tl, Ge-E114, As-Bi, Se-Po und Br-At justiert. Diese Elemente wurden ausgewählt, da für die meisten dieser Elemente noch keine energiekonsistenten Spin-Bahn-Potentiale zur Verfügung standen. Die neuen MCDHF-justierten Pseudopotentiale sind gegenüber den früheren Wood-Boring- (WB) Pseudopotentialen theoretisch besser fundiert. Außerdem ist Spin-Bahn-Kopplung bei den MCDHF-Pseudopotentialen durch die Art der Justierung automatisch enthalten, während bei den WB-Pseudopotentialen ein zusätzlicher Spin-Bahn-Operator justiert werden mußte. Dieser Spin-Bahn-Operator wurde damals an Dirac-Hartree-Fock- (DHF) Daten von hochgeladenen Einvalenzelektronen-Systemen angepaßt, die für atomare bzw. molekulare Systeme von geringer Bedeutung sind; auch dieses Problem ist bei den MCDHF-Pseudopotentialen dieser Arbeit gelöst, da die Pseudopotentiale nun an neutrale atomare bzw. fast neutrale ionische Zustände angepaßt werden können.

Für die Elemente der Gruppen 13-15 (In-Tl, Ge-E114, As-Bi) wurden *small-core*-Pseudopotentiale justiert – hier umfaßt der Valenzraum die  $(n - 1)spd$  und  $nsp$ -Schalen –, während für die Elemente der Gruppen 14-17 (Ge-Sn<sup>1</sup>, As-Bi, Se-Po und Br-At) *large-core*-Pseudopotentiale – hier ist nur  $nsp$  im Valenzraum – bereitgestellt wurden. Mit *small-core*-Pseudopotentialen sind genauere Rechnungen als mit *large-core*-Pseudopotentialen möglich, jedoch sind die benötigten Rechenzeiten wesentlich länger. Da aber die Genauigkeit der *large-core*-Pseudopotentiale zu den Elementen der Gruppe 13 hin stark abnimmt, wurde davon abgesehen, für Ga-Tl *large-core*-Pseudopotentiale zu justieren; in molekularen Rechnungen wären damit keine befriedigenden Ergebnisse zu erzielen.

Da bei der Verwendung von *large-core*-Pseudopotentialen in atomaren und molekularen Rechnungen keine Rumpf-Valenzkorrelation beschrieben werden kann, ist es sinnvoll, dort zusätzlich Rumpfpolarisationspotentiale (*core polarization po-*

---

<sup>1</sup>Für Pb wurde schon früher von Dolg [128] ein MCDHF-*large-core*-Pseudopotential justiert.

*tentials*, CPP) einzusetzen, die solche Effekte beschreiben. Im Rahmen dieser Arbeit wurden deshalb für alle justierten *large-core*-Pseudopotentiale Rumpfpolarisationspotentiale bereitgestellt. Zu allen justierten Pseudopotentialen wurden außerdem auf SCF-Niveau Valenz-Basissätze optimiert, die für diejenigen Elemente, für welche Testrechnungen angefertigt wurden, durch auf CCSD(T)-Niveau optimierte Polarisationsfunktionen ergänzt wurden.

Die Pseudopotential- bzw. Allelektronenrechnungen für die Justierung der Pseudopotentiale wurden mit dem numerischen Atomprogramm GRASP [72] durchgeführt. Um den für die Pseudopotentialrechnungen benötigten formal nichtrelativistischen zweikomponentigen Formalismus zu simulieren, muß der in GRASP implementierte vierkomponentige Algorithmus im Grenzfall  $c \rightarrow \infty$  ( $c$  ist hierbei die Lichtgeschwindigkeit) verwendet werden, was zu erheblichen numerischen Instabilitäten führt. Deshalb wurde in GRASP ein zusätzlicher Algorithmus implementiert, der demjenigen des einkomponentigen numerischen Atomprogramms MCHF [126] entspricht, der aber einen zweikomponentigen Formalismus beibehält.

Bei der Justierung der energiekonsistenten Pseudopotentiale wird die Fehlerquadratsumme der Valenzenergien aus Pseudopotentialrechnungen aller betrachteten Zustände bzgl. der entsprechenden Allelektronenrechnungen minimiert. Hierzu wurde ein auf Dolg zurückgehendes Optimierungsprogramm verwendet. Da der dort ursprünglich implementierte Algorithmus sehr langsam konvergierte, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein zusätzlicher, auf Levenberg und Marquardt [53], [54] zurückgehender Algorithmus implementiert.

Um die justierten Pseudopotentiale zu testen, waren atomare und molekulare Rechnungen auf zweikomponentigem korreliertem Niveau nötig. Hierzu bietet sich z.B. ein Spin-Bahn-CI mit Ein- und Zweifachanregungen (SO-CISD) an. Der Nachteil eines zweikomponentigen CISD gegenüber einkomponentigen Korrelationsmethoden ist, daß wesentlich mehr Determinanten benötigt werden und die Rechenzeiten deshalb enorm ansteigen (vgl. [122]). Eine sehr effiziente Alternative zu einem SO-CISD ist die Methode der *spin-free-state shifts* von Seijo [9]. Hier werden Spin-Bahn-Effekte in einem Spin-Bahn-CI mit nur Einfachanregungen beschrieben (SO-CIS); dies ist möglich, da der Pseudopotential-Spin-Bahn-Operator ein Einteilchenoperator ist. Korrelationseffekte werden auf einkomponentigem Niveau bestimmt und auf die Elemente der SO-CIS-Hamiltonmatrix projiziert. Diese Methode der *spin-free-state shifts* wurde im Rahmen dieser Arbeit in das Programmpaket COLUMBUS [91] eingebaut und für atomare und molekulare Rechnungen verwendet.

Atomare und molekulare Testrechnungen wurden auf ein- und zweikomponentigem korreliertem Niveau durchgeführt. Für Thallium und Blei wurde die Spin-Bahn-Aufspaltung der atomaren Grundzustandskonfiguration betrachtet. Sowohl mit zweikomponentigen CISD-Rechnungen (für Tl) als auch mit der Methode der *spin-free-state shifts* (für Pb) wurde eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment erhalten, im Falle von Pb sogar mit dem *large-core*-Pseudopotential von Dolg. Für das Blei-Atom wurden außerdem ein- und zweikomponentige korrelierte Rechnungen für das erste Ionisierungspotential angefertigt, hier sind die Ergebnisse jedoch, im Vergleich mit dem Experiment, um ca. 0.3-0.4 eV zu tief.

Molekulare Rechnungen wurden für die Monohalogenide von Tl, Pb und Bi, für die Monohydride und Monoxide von Pb und Bi sowie für  $\text{PbH}_2$  durchgeführt. Im Falle des Tl wurden für die Halogene WB-Pseudopotentiale eingesetzt, für die Pb- und Bi-Bromide bzw. Iodide wurden die neujustierten MCDHF-Pseudopotentiale auch für die Halogene verwendet. Für Pb und Bi wurden dabei sowohl *large-core*- als auch *small-core*-Pseudopotentiale eingesetzt. Untersucht wurden jeweils Bindungsabstände  $r_e$ , Schwingungskonstanten  $\omega_e$  und Bindungsenergien  $D_e$ . Anhand der Tl-Verbindungen wurde unser MCDHF-justiertes Pseudopotential mit dem WB-Pseudopotential auf einkomponentigem Niveau verglichen; es stellt sich dort heraus, daß beide *small-core*-Pseudopotentiale nahezu identische Ergebnisse liefern. Jedoch wurde anhand von PbH und BiH gezeigt, daß Spin-Bahn-Effekte, im Gegensatz zu den MCDHF-Pseudopotentialen, von den WB-Pseudopotentialen nicht optimal erfaßt werden: z.B. ist für  $\omega_e$  eine Erhöhung statt einer Erniedrigung durch Spin-Bahn-Kopplung zu beobachten. Anhand von Blei- und Wismutverbindungen wurde gezeigt, daß *large-core*-Pseudopotentiale ihre größten Defizite bei der Berechnung von skalar-relativistischen Eigenschaften zeigen, daß aber Spin-Bahn-Effekte sehr gut beschrieben werden. Deshalb wurde in dieser Arbeit eine Methode angewandt, bei der *small-core*- und *large-core*-Pseudopotentiale sehr effizient kombiniert werden können: Nach der oben beschriebenen Methode der *spin-free-state shifts* wird ein SO-CIS mit dem *large-core*-Pseudopotential durchgeführt unter Verwendung von *spin-free-state shifts* aus hochkorrelierten einkomponentigen Rechnungen mit dem *small-core*-Pseudopotential. Die erzielten Ergebnisse sind in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Unsere Ergebnisse für Pb- und Bi-Verbindungen wurden mit Rechnungen von Seijo et al. [9], [10], Christiansen et al. [14]-[19] und anderen Gruppen, die mit Modellpotentialen bzw. orbitalkonsistenten Pseudopotentialen gerechnet haben,

verglichen. Auffällig ist, daß die Güte dieser Rechnungen wesentlich stärker streut als bei uns. Dort sind oftmals viel zu große Bindungslängen zu beobachten. Als Ursache kommen neben den Unterschieden in der Justierung der Pseudopotentiale auch Valenzbasissatzdefekte in Frage; zu erwähnen ist auch der Umstand, daß dort oftmals *medium-core*-Pseudopotentiale ( $(n - 1)d$  und *nsp* im Valenzraum) verwendet wurden.

Zum Abschluß der molekularen Rechnungen wurden, in Zusammenarbeit mit M. Kaupp<sup>2</sup>, fluorsubstituierte Distannane betrachtet. Für Sn wurde hierfür das *small-core*-Pseudopotential eingesetzt. Es wurde demonstriert, daß eine Verlängerung von Bindungslängen nicht notwendigerweise mit einer Schwächung der Bindung verbunden ist.

---

<sup>2</sup>M. Kaupp, Institut für Anorganische Chemie, Universität Würzburg

# Literaturverzeichnis

- [1] T. Leininger, A. Berning, A. Nicklass, H. Stoll, H.-J. Werner und H.-J. Flad, Chem. Phys. 217 (1997) 19
- [2] T. Leininger, A. Nicklass, H. Stoll, M. Dolg und P. Schwerdtfeger, J. Chem. Phys. 105 (1996) 1052
- [3] P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker und P. D. W. Boyd, J. Chem. Phys. 91 (1989) 1762
- [4] P. Schwerdtfeger und M. Dolg, Phys. Rev. A 43 (1991) 1644
- [5] W. Kühle, M. Dolg, H. Stoll und H. Preuß, Mol. Phys. 74 (1991) 1245
- [6] M. Dolg, W. Kühle, H. Stoll, H. Preuß und P. Schwerdtfeger, Mol. Phys. 74 (1991) 1265
- [7] S. Huzinaga, L. Seijo, Z. Barandiarán und M. Klobukowski, J. Chem. Phys. 86 (1986) 2132
- [8] L. Seijo, Z. Barandiarán und S. Huzinaga, J. Chem. Phys. 91 (1989) 7011
- [9] R. Llusar, M. Casarrubios, Z. Barandiarán, und L. Seijo, J. Chem. Phys. 105 (1996) 5321
- [10] Z. Barandiaran und L. Seijo, J. Chem. Phys. 101 (1994) 4049
- [11] M. Casarrubios und L. Seijo, J. Chem. Phys. 110 (1999) 784
- [12] Y. S. Lee, W. C. Ermler und K. S. Pitzer, J. Chem. Phys. 67 (1977) 5861
- [13] L.R. Kahn, P.J. Hay und R. D. Cowan, J. Chem. Phys. 68 (1978) 2386
- [14] P. A. Christiansen, Y. S. Lee und K. S. Pitzer, J. Chem. Phys. 71 (1979) 4445
- [15] S.A. Wildman, G.A. DiLabio und P.A. Christiansen, J. Chem. Phys. 107 (1997) 9975

- [16] G.A. DiLabio und P.A. Christiansen, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 7527
- [17] P. A. Christiansen, W. C. Ermler und K. S. Pitzer, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 36 (1985) 407
- [18] L. F. Pacios und P. A. Christiansen, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 2664
- [19] W. C. Ermler, R. B. Ross und P. A. Christiansen, *Adv. Quantum Chem.* 19 (1988) 139
- [20] W. C. Ermler, R. B. Ross und P. A. Christiansen, *Int. J. Quantum Chem.* 40 (1991) 829
- [21] P. J. Hay und W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 270
- [22] W. R. Wadt und P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 284
- [23] P. J. Hay und W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 299
- [24] P. J. Hay und R. L. Martin, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 3875
- [25] P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 5469
- [26] M. Krauss und W. J. Stevens, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 36 (1985) 407
- [27] W. J. Stevens, H. Basch und M. Krauss, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 6026
- [28] W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch und P. G. Jasien, *Can. J. Chem.* 70 (1992) 612
- [29] F. Rakowitz und C.M. Marian, *Chem. Phys. Lett.* 257 (1996) 105
- [30] W. Liu, C. van Wüllen, Y. K. Han, Y. J. Choi und Y. S. Lee, *Adv. Quant. Chem.*, im Druck
- [31] H. Hellmann, *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 61
- [32] P. Hafner und W. H. E. Schwarz, *J. Phys. B* 11 (1978) 217
- [33] L. Féret und J. Pascale, *Phys. Rev. A* 58 (1998) 3585
- [34] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll und H. Preuß, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 866
- [35] U. Wedig, M. Dolg, H. Stoll und H. Preuß *Quantum Chemistry: The Challenge of Transitions Metals and Coordination Chemistry* A. Veillard, NATO ASI Series C 176, Reichel, Dordrecht (1986) 79
- [36] M. Dolg, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 4061



- [37] M. Dolg, Chem. Phys. Lett. 250 (1996) 75
- [38] C.S. Nash und B. E. Bursten, J. Phys. Chem A 103 (1999) 402
- [39] M. Marian und M. Kleinschmidt, unveröffentlicht
- [40] L.L. Foldy und S.A. Wouthuysen, Phys. Rev. 78 (1950) 29
- [41] W. Pauli, Z. Phys. 43 (1927) 601.
- [42] J. H. Wood und A. M. Boring, Phys. Rev. B18 (1978) 2701
- [43] R. A. Kendall, T. H. Dunning und R. J. Harrison, J. Chem. Phys. 96 (1992) 6796
- [44] D.E. Woon und T.H. Dunning, J. Chem. Phys. 98 (1993) 1358
- [45] S. R. Langhoff und E. R. Davidson, Intern. J. Quantum Chem. 8 (1974) 61
- [46] R. J. Bartlett und I. Shavitt, Intern. J. Quantum Chem. Symp. 11 (1977) 165
- [47] P. E. M. Siegbahn, Chem. Phys. Letters 52 (1977) 403
- [48] J. M. L. Martin, J. P. François und R. Gijbels, Chem. Phys. Lett. 172 (1990) 346
- [49] M. Kaupp, B. Metz und H. Stoll, Angew. Chem. 112 (2000) 4780
- [50] (a) W. Müller, J. Flesch und W. Meyer, J. Chem. Phys. 80 (1984) 3297; (b) W. Müller und W. Meyer, J. Chem. Phys. 80 (1984) 3311
- [51] (a) P. Fuentealba, H. Preuß, H. Stoll und L. von Szentpály, Chem. Phys. Lett. 89 (1982) 418; (b) L. von Szentpály, P. Fuentealba, H. Preuß und H. Stoll, Chem. Phys. Lett. 93 (1982) 555
- [52] G. Igel-Mann, H. Stoll und H. Preuß, Mol. Phys. 65 (1985) 1321
- [53] K. Levenberg, Quart. Appl. Math. 2 (1944) 164
- [54] D. W. Marquardt, SIAM J. 11 (1963) 431
- [55] P. Pyykkö und H. Stoll, *Relativistic pseudopotential calculations, 1993-1999* R.S.C. in: Specialist Periodical Reports, Chemical Modelling, Applications and Theory, vol. 1, Cambridge 2000
- [56] M. Douglas und N. M. Kroll, Ann. Phys. 82 (1974) 89
- [57] (a) B. A. Hess, Phys. Rev. A 32 (1985) 756; (b) B. A. Hess, Phys. Rev. A 33 (1986) 3742 (c) G. Jansen und B. A. Hess, Phys. Rev. A 39 (1989) 6016

- [58] (a) R. Samzow und B. A. Hess, *Chem. Phys. Lett.* 184 (1991) 491; (b) R. Samzow, B. A. Hess und G. Jansen, *J. Chem. Phys.* 96 (1991) 1227
- [59] P. Pyykkö und M. Tokman, *Phys. Rev. A* 57 (1997) 689
- [60] W. H. E. Schwarz und H. Wallmeier, *Mol. Phys.* 46 (1982) 1045.
- [61] G. E. Brown und D. G. Ravenhall, *Proc. Roy. Soc. London A* 208 (1951) 552.
- [62] K.P. Huber und G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. 4, *Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand-Reinhold, Princeton (1979)
- [63] M. Dolg, *Effective Core Potentials*, in: *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, John von Neumann Institute for Computing (2000)
- [64] J.D. Bjorken und S.D. Drell, *Relativistische Quantenmechanik*, Hochschultaschenbücher-Verlag, Mannheim (1966)
- [65] Y.K. Han, C. Bae und Y.S. Lee, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 9353
- [66] K.G. Dyall, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 1210
- [67] K.G. Dyall, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 2191
- [68] K. Ziebarth, K.D. Setzer, O. Shestakov und E.H. Fink, *J. Mol. Spect.* 191 (1998) 108
- [69] L. R. Drake, J. W. Simons und R. C. Oldenbourg, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 11350
- [70] J. W. Simons, R. C. Oldenbourg und S. L. Baughcum, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3840
- [71] K. Ziebarth, R. Breidohr, O. Shestakov, E. H. Fink, *Chem. Phys. Lett.* 190 (1992) 271
- [72] GRASP: Numerisches MCDHF-Atom-Programmpaket; K.G. Dyall, I.P. Grant, C.T. Johnson, F.A. Parpia und E.P. Plummer, *Comput. Phys. Commun.* 55 (1989) 425
- [73] Programmpaket MOLPRO; H.-J. Werner und P.J. Knowles, mit Beiträgen von R.D. Amos, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, T. Leininger, R. Lindh, A.W. Lloyd, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Peterson, R. Pitzer, P. Pulay, G. Rauhut, M. Schütz, H. Stoll, A.J. Stone und T. Thorsteinsson; H.-J. Werner und P.J. Knowles, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 5053; P.J. Knowles und H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.*

- 115 (1985) 259; H.-J. Werner und P.J. Knowles, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 5803; P.J. Knowles und H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* 145 (1988) 514; C. Hampel, K. Peterson, und H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* 190 (1992) 1; P.J. Knowles, C. Hampel und H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 5219; M.J.O. Deegan und P.J. Knowles, *Chem. Phys. Lett.* 227 (1994) 321; A. Berning, M. Schweizer, H.-J. Werner, P. J. Knowles und P. Palmieri, *Mol. Phys.* 98 (2000) 1823.
- [74] H.-J. Werner und E. A. Reinsch, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 3144
- [75] *Adv. Chem. Phys.* LXIX, 1 (1987)
- [76] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll und H. Preuß, *Mol. Phys.* 80 (1993) 1431
- [77] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß und R. M. Pitzer, *J. Chem. Phys.* 97 (1993) 5852
- [78] M. Dolg, H. Stoll und H. Preuß, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1730
- [79] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin und H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* 75 (1989) 173
- [80] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll und H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* 77 (1990) 123
- [81] M. Dolg, H. Stoll und H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* 85 (1993) 441
- [82] U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß und P. Schwerdtfeger, *Mol. Phys.* 78 (1993) 1211
- [83] W. Küchle, M. Dolg, H. Stoll und H. Preuß, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 7535
- [84] M. Seth, P. Schwerdtfeger und M. Dolg, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 3623
- [85] (a) G. Breit, *Phys. Rev.* 34 (1929) 553; (b) G. Breit, *Phys. Rev.* 36 (1930) 385; (c) G. Breit, *Phys. Rev.* 39 (1932) 616.
- [86] W. Kutzelnigg, *Phys. Scr.* 36 (1987) 416.
- [87] M. Dolg, Doktorarbeit, Universität Stuttgart (1989)
- [88] RELMOL: atomares und molekulares Spin-Bahn CI Programmpaket; M. Dolg, unveröffentlicht.
- [89] C.E. Moore, *Atomic Energy Levels*, Vol. 3, Circular 467 (National Bureau of Standards, Washington, 1958)
- [90] Y.K. Han, C. Bae, S.K. Son und Y.S. Lee und *J. Chem. Phys.* 112 (1999) 2684

- [91] ARGOS, CNVRT, SCFPQ, LSTRN, CGDBG, CIDBG: atomares und molekulares Spin-Bahn CI Programmpaket; A. Chang und R.M. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2500
- [92] R. M. Pitzer und N. W. Winter, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 3061
- [93] R. M. Pitzer und N. W. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2500
- [94] R. C. Ladner, Ph. D. thesis, Caltech (1972)
- [95] F. W. Bobrowitz, Ph. D. thesis, Caltech (1974)
- [96] I. Shavitt, NASA-Ames Report, 1977
- [97] R. C. Raffinetti, *J. Comput. Phys.* 32 (1979) 403
- [98] J.P. Desclaux, D.F. Mayers und F. O'Brian, *J. Phys.* B4 (1971) 631
- [99] I. P. Grant, *Proc. R. Soc. A*, 262 (1961) 555
- [100] I. P. Grant und H. M. Quiney, *Advances in Atomic and Molecular Physics* 23 (1988) 37
- [101] I. P. Grant, *Comput. Phys. Commun.* 14 (1978) 312
- [102] I. P. Grant, B.J. McKenzie, P.H. Norrington, D.F. Mayers und N.C. Pyper, *Comput. Phys. Commun.* 21 (1980) 207
- [103] A. J. Ross, R. Bacis, J. D'Incan, C. Effantini, B. Koffend, A. Topouzkhianian und J. Vergès, *Chem. Phys. Lett.* 166 (1990) 539
- [104] L. Visscher und T. Saue, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 3996
- [105] T. C. Devore, L. Brock, R. Kahlshauer, K. Dulany, J. L. Gole, *Chem. Phys.* 155 (1991) 423
- [106] W. E. Jones, T. D. McLean, *J. Mol. Spectrosc.* 90 (1981) 481
- [107] O. Shestakov, E. H. Fink, *Chem. Phys. Lett.* 229 (1994) 273
- [108] E. H. Fink, K. D. Setzer, D. A. Ramsay, M. Vervloet, *Chem. Phys. Lett.* 179 (1991) 95
- [109] B. S. Cheong, M. D. Oberlander, R. P. Kampf, J. M. Parson, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 5104
- [110] R. K. Yoo, B. Ruscic, J. Berkowitz, *Chem. Phys.* 166 (1992) 215

- [111] T. C. Devore, J. L. Gole, Chem. Phys. 174 (1993) 409.
- [112] K. Balasubramanian, Chem. Phys. Lett. 127 (1986) 324
- [113] M. Beutel, K. Setzer, O. Shestakov und E. H. Fink, J. Mol. Spect. 175 (1996) 48
- [114] W. Müller und W. Meyer, J. Chem. Phys. 80 (1984) 3311
- [115] H. Jacobsen und T. Ziegler, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 3667
- [116] D. Christen, O. D. Gupta, J. Kadel, R. L. Kirchmeier, H. G. Mack, H. Oberhammer und J. M. Shreeve, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 9131
- [117] P. Politzer und D. Habibollahzadeh, J. Chem. Phys. 98 (1993) 7659
- [118] M. Kaupp und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 1061
- [119] R. D. Ernst, J. W. Freeman, L. Stahl, D. R. Wilson, A. M. Arif, B. Nuber und M. L. Ziegler, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 5075
- [120] J. M. Martell, R. J. Boyd und Z. Shi, J. Phys. Chem. 97 (1993) 7208
- [121] B. A. Hess, C. M. Marian und S. D. Peyerimhoff: Modern Electronic Structure Theory Part I, World Scientific (1995)
- [122] V. Vallet, L. Maron, C. Teichtel und J. P. Flamment, J. Chem. Phys. 113 (2000) 1391
- [123] J. Almlöf, Adv. Quant. Chem. 22 (1991) 301
- [124] A. B. Alekseyev, R. J. Buenker, H. P. Liebermann und G. J. Hirsch, J. Chem. Phys. 100 (1994) 2989
- [125] O. Shestakov, R. Breidohr, H. Demes, K. D. Setzer und E. H. Fink, J. Mol. Spectrosc. 190 (1998) 28.
- [126] MCHF: Numerisches Atom MCHF Programmpaket; C. Froese-Fischer: *The Hartree-Fock Method for Atoms*, Wiley, New York (1977)
- [127] R. Fletcher: *Practical Methods of Optimization*, Wiley, New York (1987)
- [128] M. Dolg, *Quasirelativistische und relativistische energiekonsistente Pseudopotentiale für quantentheoretische Untersuchungen der Chemie schwerer Elemente*, Habilitationsschrift (1997)

- [129] P. Fuentealba, *Die Rolle der Rumpfpolarisierung in Pseudopotentialverfahren*, Doktorarbeit, Universität Stuttgart (1984)
- [130] G. Igel-Mann, *Semiempirische Pseudopotentiale: Untersuchungen an Hauptgruppenelementen und Nebengruppenelementen mit abgeschlossener d-Schale*, Doktorarbeit, Universität Stuttgart (1987)