

**Relativistische Pseudopotentiale:
Multikonfigurations-Dirac-Hartree-Fock-
Justierung für 4d- und 5d-Elemente und
Anwendung in Molekülrechnungen mit
Spin-Bahn-Kopplung**

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

Vorgelegt von
Detlev Figgen
aus Brilon

Hauptberichter: Prof. Dr. H. Stoll, Universität Stuttgart
Mitberichter: Prof. Dr. M. Dolg, Universität zu Köln

Tag der mündlichen Prüfung: 16. März 2007

Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart

2007

Meinem Heimatdorf Düdinghausen gewidmet.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
2	Theoretischer Teil	15
2.1	Die Schrödinger-Gleichung	15
2.2	Quantenchemische Methoden	16
2.2.1	Das Hartree-Fock-Verfahren	16
2.2.2	Multikonfigurations-SCF	18
2.2.3	Konfigurations-Wechselwirkung	19
2.2.4	Coupled cluster-Methoden	22
2.3	Behandlung der Relativistik	27
2.4	Pseudopotentiale	29
2.4.1	Formkonsistente Pseudopotentiale	30
2.4.2	Energiekonsistente Pseudopotentiale	31
3	Justierte Pseudopotentiale	43
3.1	Elemente der Gruppen 17 und 18	43
3.1.1	Details der Justierung	43
3.1.2	Qualität des Fits	48
3.1.3	Iod, 2. Satz von Parametern	50
3.2	4d-Übergangsmetalle	52
3.2.1	Details der Justierung	52
3.2.2	Qualität des Fits	54
3.3	5d-Übergangsmetalle	56
3.3.1	Details der Justierung	56
3.3.2	Qualität des Fits	58

3.4	Spin-Bahn-Potentiale für die Gruppen 11 und 12	61
3.4.1	Details der Justierung	61
3.4.2	Qualität des Fits	62
4	Atomare Ergebnisse	65
4.1	4d-Übergangsmetalle	65
4.2	5d-Übergangsmetalle	71
4.3	Elemente der Gruppen 11 und 12	77
4.3.1	Einkomponentige Rechnungen	77
4.3.2	Spin-Bahn-Rechnungen mit einkomponentigen Orbitalen	79
4.3.3	Voll zweikomponentige Rechnungen	84
5	Molekulare Ergebnisse	97
5.1	Halogenide der Münzmetalle	97
5.1.1	Kupferhalogenide	98
5.1.2	Silberhalogenide	102
5.1.3	Goldhalogenide	106
5.2	Dimere der Elemente von Gruppe 12	110
5.2.1	Zn ₂	112
5.2.2	Cd ₂	115
5.2.3	Hg ₂	117
5.3	Verbindungen mit 4d-Übergangsmetallen	121
5.3.1	ZrO	121
5.3.2	RuF	129
5.3.3	Pd ₂	135
5.4	Verbindungen von Elementen der 6. Periode	143
5.4.1	LiHg	143
5.4.2	HgH ₂	145
5.4.3	BiH ₃	148
6	Zusammenfassung	153
7	Summary	159

A Pseudopotentialparameter und Justierdaten	163
A.1 Elemente der Gruppen 17 und 18	164
A.2 4d-Übergangsmetalle	171
A.3 5d-Übergangsmetalle	179
A.4 Spin-Bahn-Potentiale der Gruppen 11 und 12	187
B Atomare Daten	195
B.1 4d-Übergangsmetalle	196
B.2 5d-Übergangsmetalle	200
B.3 IHFSCC-Rechnungen für die Gruppen 11 und 12	205
Literaturverzeichnis	211

Verwendete Abkürzungen

ACPF	<i>Averaged coupled pair functional</i>
BSSE	Basissatzsuperpositionsfehler (<i>basis set superposition error</i>)
CASSCF	<i>Complete active space-SCF</i>
CC	<i>Coupled cluster</i>
CCSD	CC mit Ein- und Zweifachanregungen
CCSD(T)	CCSD mit störungstheoretischer Berücksichtigung der Dreifachanregungen
CI	Konfigurationswechselwirkung (<i>configuration interaction</i>)
CISD	CI mit Ein- und Zweifachanregungen
cSOC	SO-Rechnung unter Verwendung intern kontrahierter CI-Funktionen
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DGCI	Doppelgruppen-CI
DHF	Dirac-Hartree-Fock
ECP	<i>Effective core potential</i> , bedeutungsgleich mit PP
FSCC	<i>Fock-space coupled cluster</i>
HF	Hartree-Fock
IHFSCC	<i>Intermediate Hamiltonian Fock-space coupled cluster</i>
MAE	Mittlerer absoluter Fehler (<i>mean absolute error</i>)
MCDHF	Multikonfigurations-Dirac-Hartree-Fock
MCDHF-PP	An Multikonfigurations-Dirac-Hartree-Fock-Daten justiertes PP
MCSCF	Multikonfigurations-SCF
MDF-PP	Bedeutungsgleich mit MCDHF-PP
MEFIT	<i>Multi electron fit</i>
MRACPF	Multireferenz-ACPF
MRCI	Multireferenz-CI
MSIH	<i>Mixed sector-IHFSCC</i>

MWB-PP	An Multikonfigurations-Wood-Boring-Daten justiertes PP
PP	Pseudopotential
REP	Relativistisches formkonsistentes ECP (<i>relativistic effective potential</i>)
RHF	<i>Restricted</i> Hartree-Fock
RMS	Wurzel des mittleren Fehlerquadrats (<i>root mean square</i>)
SCF	<i>Self consistent field</i>
SEFIT	<i>Single electron fit</i>
SO	Spin-Bahn (<i>spin orbit</i>)
SR	Skalar-relativistisch

1 Einleitung

Zum Verständnis chemischer Vorgänge und Prozesse sind neben experimentellen auch theoretische Untersuchungen von großem Nutzen. Leider steigt der für diese theoretischen Untersuchungen nötige Rechenaufwand mit der Zahl der explizit behandelten Elektronen schnell an, was die Untersuchung von Systemen, in denen Schweratome der 4. und höherer Perioden vorkommen, erschwert oder z.T. sogar unmöglich macht. Das Ausmaß dieses Anstiegs des Rechenaufwandes hängt dabei von den verwendeten Methoden ab; eines der vorrangigsten Ziele der theoretischen Chemie ist deshalb die Entwicklung neuer Methoden und die Einführung von Näherungen, welche die Berechnung solcher Systeme ermöglichen, ohne dabei an Genauigkeit zu verlieren.

Eine schon seit Jahrzehnten etablierte Näherung sind die Pseudopotentiale. Mit den Pseudopotentialen greift man eine der grundlegenden Überlegungen der Chemie auf: für das Verständnis chemischer Prozesse muss man im Wesentlichen nur das Verhalten der Valenzelektronen beobachten, während die Atomrümpfe, d.h. die energetisch unterhalb der Valenzelektronen liegenden abgeschlossenen inneren Schalen, nahezu unverändert bleiben. Übertragen auf die Quantenchemie bedeutet das: nur die Valenzelektronen müssen explizit beschrieben werden, während der Einfluss der Rumpfelektronen durch ein einfacheres Modell, eben das Pseudopotential, simuliert werden kann. Dementsprechend entwickelte Hellmann schon 1935 [1] die Grundidee der Pseudopotentiale, um die Wechselwirkung zwischen Valenzelektronen und eingefrorenen Atomrümpfen zu beschreiben. Da die relativistischen Effekte besonders auf die Elektronen in Kernnähe wirken, welche durch die Pseudopotentiale ersetzt werden, ist durch die Verwendung geeigneter justierter Pseudopotentiale die Berücksichtigung von relativistischen Effekten in formal nicht-relativistischen Rechnungen möglich; zusätzlich können auch die direkten relativistischen Effekte auf die Valenzelektronen implizit berücksichtigt werden.

Außerdem ermöglichen Pseudopotentiale systematische Untersuchungen von Trends innerhalb einer Gruppe des Periodensystems, weil die schweren Homologen der Gruppe auf demselben theoretischen Niveau von Basissatz und Methode behandelt werden können wie die leichten, da durch die Verwendung der Pseudopotentiale in allen Fällen nur dieselbe Anzahl von Valenzelektronen explizit beschrieben werden muss.

Anhand der Justierung kann man zwei Arten von Pseudopotentialen unterscheiden: bei den formkonsistenten Pseudopotentialen wird an die Orbitaldaten nur eines atomaren (Grund-)Zustandes gefittet, bei den energiekonsistenten Pseudopotentialen an das Valenzenergiespektrum einer Vielzahl atomarer Zustände. Dabei sollte die Justierung an mehrere atomare Zustände für die Übertragbarkeit der Pseudopotentiale auf molekulare Systeme förderlich sein, da sich molekulare Zustände oft stark von den atomaren (Grund-)Zuständen unterscheiden. Bei beiden Arten von Pseudopotentialen werden knotenlose Pseudoorbitale erzeugt, was zu einer weiteren Reduktion des Rechenaufwandes führt, da zur Beschreibung dieser Pseudoorbitale kleinere Basissätze nötig sind als für eine ebenso gute Beschreibung der knotenbehafteten Allelektronenorbitale.

Da im Rahmen dieser Arbeit energiekonsistente Pseudopotentiale justiert wurden, soll hier auf diese etwas näher eingegangen werden. Energiekonsistente Pseudopotentiale können auf unterschiedlichen relativistischen Niveaus justiert werden: für nicht-relativistische Pseudopotentiale werden die Valenzspektren durch Hartree-Fock-Rechnungen bestimmt, wogegen skalar-relativistische (einkomponentige) Pseudopotentiale durch eine Justierung an z.B. quasirelativistische Wood-Boring-Daten und relativistische (zweikomponentige) Pseudopotentiale durch eine Justierung an Dirac-Hartree-Fock-Daten erhalten werden können.

Man unterscheidet nun noch anhand der Zahl der explizit behandelten Elektronen zwischen *large core*- und *small core*-Pseudopotentialen. Während bei den *large core*-Pseudopotentialen nur diejenigen Elektronen explizit behandelt werden, die auch im chemischen Sinne Valenzelektronen sind (also z.B. die *ns*- und *np*-Elektronen bei den Hauptgruppenelementen), werden bei den *small core*-Pseudopotentialen auch die $(n-1)spd$ -Elektronen explizit behandelt. Somit sind Rechnungen unter Verwendung der *small core*-Pseudopotentiale zwar aufwändiger als solche mit *large core*-

Pseudopotentialen, führen aber auch zu besseren Ergebnissen. In der Stuttgarter Gruppe wurden in den letzten zweieinhalb Jahrzehnten energiekonsistente Pseudopotentiale für nahezu alle Elemente des Periodensystems mit unterschiedlichen Rumpfgößen und auf allen unterschiedlichen relativistischen Niveaus justiert, daher sei für einen Überblick aller aktuell verfügbarer Pseudopotentiale auf die Pseudopotential-Webpage des Instituts (<http://www.theochem.uni-stuttgart.de/pseudopotentiale>) sowie die dortige Liste der Referenzen verwiesen.

In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich zweikomponentige *small core*-Pseudopotentiale an Referenzdaten aus Dirac-Hartree-Fock-Rechnungen unter Verwendung des Programmes GRASP [2] justiert. Zu Beginn dieser Arbeit lagen keine Pseudopotentiale dieses Typs für die Übergangsmetalle vor; zusammen mit den von Dolg [3] justierten Pseudopotentialen für die *3d*-Übergangsmetalle sind mit der vorliegenden Arbeit nun Pseudopotentiale dieses Typs für alle Übergangsmetalle verfügbar. Zusätzlich schließt diese Arbeit die Justierung solcher Pseudopotentiale für die *post-d*-Hauptgruppenelemente ab. Eine ausführliche Beschreibung der Justierung dieser Pseudopotentiale für die Elemente der Gruppen 17 und 18, die *4d*- und *5d*-Übergangsmetalle sowie der Spin-Bahn-Potentiale für die Elemente der Gruppen 11 und 12 wird in Kapitel 3 vorgenommen; die Parameter der so erhaltenen Pseudopotentiale finden sich mit ausgewählten Orbitaldaten numerischer Allelektronen- und Pseudopotentialrechnungen in Anhang A.

Die Qualität der neu justierten Pseudopotentiale für die *4d*- und *5d*-Übergangsmetalle wurde in skalar-relativistischen atomaren Testrechnungen untersucht, wobei unkontrahierte *even tempered*-Basissätze verwendet und anschließend Extrapolationen an das Basissatzlimit vorgenommen wurden; für diese Rechnungen wurde das Programmpaket MOLPRO [4] verwendet. Außerdem wurde untersucht, wie gut die Spin-Bahn-Aufspaltungen der Elemente der Gruppen 11 und 12 durch die zweikomponentigen Pseudopotentiale beschrieben werden; in diesen Rechnungen kam zusätzlich das Programmpaket COLUMBUS [5] zur Anwendung. Da bisher kein quantenchemisches Programm zur Verfügung stand, um die Pseudopotentiale in ihrer zweikomponentigen Form zu testen, wurde das *Fock-space coupled cluster*-Programm von Kaldor *et al.* im

Rahmen dieser Arbeit für die Verwendung von Pseudopotentialen zugänglich gemacht. Mit dem so erzeugten Programm wurden die relativistischen atomaren Anregungsenergien für die Elemente der Gruppen 11 und 12 berechnet; die Ergebnisse dieser sowie der skalar-relativistischen atomaren Testrechnungen werden in Kapitel 4 diskutiert. Die ausführlichen Ergebnisse aller atomaren Rechnungen finden sich in Anhang B.

Zusätzlich wurden molekulare Testrechnungen vorgenommen, bei denen die Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt wurde. Will man mit experimentellen Werten vergleichen, so ist in diesen die Spin-Bahn-Kopplung per se enthalten; deshalb sollte diese auch in quantenchemischen Rechnungen berücksichtigt werden, speziell bei Molekülen mit schweren Atomen. Daher wurden in dieser Arbeit die spektroskopischen Konstanten der Grund- und angeregten Zustände von zweiatomigen Verbindungen der Elemente der Gruppen 11 und 12 speziell unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung dieser Zustände untersucht.

Mit den im Rahmen dieser Arbeit justierten Pseudopotentialen und den speziell zur Verwendung mit diesen Pseudopotentialen optimierten Serien korrelationskonsistenter Basissätze [6] können solche Moleküle, die Atome der $4d$ -Übergangsmetalle enthalten, systematisch untersucht werden. Solche Untersuchungen wurden für drei repräsentative Moleküle (ZrO , RuF und Pd_2) vorgenommen, wobei auch hier wiederum die Spin-Bahn-Effekte berücksichtigt wurden.

Zuletzt wurde noch untersucht, welchen Einfluss die Spin-Bahn-Kopplung auf die spektroskopischen Konstanten mehratomiger Moleküle hat. Dabei dienten diese Untersuchungen auch als Test, wie gut die Spin-Bahn-Effekte durch die zweikomponentigen Pseudopotentiale wiedergegeben werden können. Die Ergebnisse dieser sowie der übrigen molekularen Rechnungen finden sich in Kapitel 5.

Die Kapitel 6 und 7 bieten eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit in deutscher und englischer Sprache, ein Verzeichnis der verwendeten Literatur findet sich am Ende dieser Arbeit.

2 Theoretischer Teil

2.1 Die Schrödinger-Gleichung

Die Grundlage aller hier behandelten Methoden ist die Schrödinger-Gleichung, welche in zeitunabhängiger Form folgendes Aussehen hat:

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Dabei handelt es sich um eine Differential-Eigenwertgleichung für den Hamilton-Operator H , wobei der Eigenwert E der Energie des Systems entspricht und die Eigenfunktion Ψ als Wellenfunktion des Systems bezeichnet wird. Der Hamilton-Operator hat im nicht-relativistischen Fall für ein System mit N Atomkernen und n Elektronen in atomaren Einheiten folgende Form:

$$H = \sum_i^n \left[\frac{1}{2} \vec{p}_i^2 + \sum_\lambda^N \left(-\frac{Z_{i\lambda}}{r_{i\lambda}} \right) \right] + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\lambda<\mu}^N \frac{Z_\lambda Z_\mu}{r_{\lambda\mu}} \quad (2.2)$$

Hierbei entspricht Z der Kernladung und r dem Abstand zweier betrachteter Teilchen, wobei mit den Indizes λ und μ Atomkerne und mit den Indizes i und j Elektronen spezifiziert werden. Will man nur das elektronische Problem lösen, so kann man die Wechselwirkung zwischen zwei Atomkernen abseparieren und den so erhaltenen elektronischen Hamilton-Operator H_{el} noch in Ein- und Zweiteilchenterme $h(i)$ und $g(i, j)$ zerlegen:

$$H_{el} = \sum_i^n h(i) + \sum_{i<j}^n g(i, j) \quad (2.3)$$

Der Einteilchenterm $h(i)$ ist demnach:

$$h(i) = \frac{1}{2} \vec{p}_i^2 + \sum_\lambda^N \left(-\frac{Z_{i\lambda}}{r_{i\lambda}} \right) \quad (2.4)$$

Der erste Term repräsentiert hierbei die kinetische Energie eines Elektrons, der zweite die potentielle Energie eines Elektrons im durch die Kerne hervorgerufenen Potential. Der Zweiteilchenterm $g(i, j)$ beschreibt die potentielle Energie zweier Elektronen, d.h. ihre Coulomb-Abstoßung:

$$g(i, j) = \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

Dabei ist zu beachten, dass $g(i, j)$ die Wechselwirkung zweier sich bewegender Elektronen beschreibt, was die Berechnung besonders aufwändig macht. Wie die so erhaltenen Gleichungen in quantenchemischen Rechnungen gelöst werden, wird im folgenden Abschnitt erläutert.

2.2 Quantenchemische Methoden

2.2.1 Das Hartree-Fock-Verfahren

Bei der Hartree-Fock-Methode (HF-Methode) wird die Wellenfunktion Ψ durch nur eine Orbitalkonfiguration Φ repräsentiert, welche ausgedrückt wird als Slater-Determinante, d.h. als antisymmetrisiertes Produkt eines Satzes von Orbitalen $\{\phi_i\}$:

$$\Phi = ||\phi_1\phi_2\dots\phi_{n/2}|| \quad (2.6)$$

Die Orbitale ϕ_k werden in einen Satz von Basisfunktionen χ_μ entwickelt:

$$\phi_k = \sum_{\mu} C_{\mu k} \chi_{\mu} \quad (2.7)$$

Die Energie E des Systems lässt sich dann als Erwartungswert $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$ berechnen, und die Optimierung dieser Energie führt zu den Hartree-Fock-Gleichungen:

$$f(i)\phi_k(i) = \epsilon_k\phi_k(i) \quad (2.8)$$

Dabei handelt es sich (formal) um Eigenwertgleichungen für den Fock-Operator $f(i)$, wobei die Orbitale $\phi_k(i)$ als dessen Eigenfunktionen und die Orbitalenergien ϵ_k als Eigenwerte erhalten werden. Der Fock-Operator für das Elektron i hat folgendes Aussehen:

$$f(i) = h(i) + \sum_l^{n/2} (2J_l(i) - K_l(i)) \quad (2.9)$$

Hierbei ist $J_l(i)$ der Coulomboperator mit

$$J_l(i) = \int dr_j \psi_l^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_l(j) \quad (2.10)$$

und $K_l(i)$ der Austauschoperator mit

$$K_l(i)\psi_k(i) = \int dr_j \psi_l^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_k(j) \psi_l(i) \quad (2.11)$$

Die Summen über die Coulomboperatoren $J_l(i)$ und die Austauschoperatoren $K_l(i)$ repräsentieren in der Hartree-Fock-Theorie die Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Die Minimierung der Energie E nach den Orbitalen ϕ_k bzw. deren Orbitalkoeffizienten $C_{\mu k}$ liefert dann die Hartree-Fock-Wellenfunktion des Systems. Da die Orbitale vom Fockoperator abhängig sind und dieser wiederum von den Orbitalen abhängt, kann die Optimierung der Orbitale nur iterativ erfolgen; es muss also so lange optimiert werden, bis sich sowohl der Fock-Operator als auch die Orbitale nicht mehr ändern, d.h. selbstkonsistent sind. Somit handelt es sich beim Hartree-Fock-Verfahren um ein *self consistent field*-Verfahren (SCF-Verfahren).

Die angegebenen Gleichungen beschreiben das *closed shell*-HF-Verfahren (*restricted* Hartree-Fock, RHF), bei welchem die Orbitale ϕ_i nur voll besetzt bzw. vollständig unbesetzt sein dürfen; für α - und β -Elektronen wird dabei ein gemeinsamer Satz von Orbitalen optimiert. Es lassen sich mit RHF also nur *closed shell*-Systeme berechnen.

Mit *restricted open shell*-HF (ROHF) lassen sich auch offenschalige Systeme berechnen, sofern es sich um *high spin*-Systeme handelt, d.h. alle ungepaarten Elektronen denselben Spin besitzen. Beim ROHF geht man von den Orbitalen ϕ_k über zu Spinorbitalen ψ_k , welche mit einem Elektron besetzt werden dürfen oder unbesetzt bleiben müssen; ROHF liefert einen einheitlichen Satz doppelt besetzter Orbitale $\{\phi_k\}$ sowie einfach besetzte Orbitale.

Unrestricted-HF (UHF) schließlich erlaubt die Berechnung derselben Systeme wie ROHF, liefert aber komplett unabhängige Sätze von Orbitalen $\{\phi_k(\alpha)\}$ und $\{\phi_k(\beta)\}$ selbst für doppelt besetzte bzw. unbesetzte Orbitale.

2.2.2 Multikonfigurations-SCF

Im Unterschied zur Hartree-Fock-Methode wird beim Multikonfigurations-SCF-Verfahren (MCSCF-Verfahren) die Wellenfunktion Ψ nicht nur durch eine Slater-Determinante Φ wiedergegeben, sondern durch eine Summe über mehrere solcher Determinanten:

$$\Psi = \sum_I c_I \Phi_I \quad (2.12)$$

Im Variationsverfahren werden dann die Koeffizienten c_I sowie die Orbitalkoeffizienten $C_{\mu k}$ gleichzeitig optimiert. MCSCF-Rechnungen sind immer dann nötig, wenn zu einer realistischen Beschreibung des betrachteten Systems eine Orbitalkonfiguration nicht ausreicht. Diese Fälle kann man im Wesentlichen nach folgenden Gesichtspunkten unterteilen:

- Liegen zwei unterschiedliche elektronische Konfigurationen energetisch nahe beieinander, so ist die statische Korrelation zwischen beiden Konfigurationen sehr groß und das System kann nicht mehr durch nur eine Slaterdeterminante realistisch beschrieben werden. Eine MCSCF-Rechnung erlaubt dann die Mischung beider Konfigurationen, d.h. durch MCSCF-Rechnungen lässt sich die statische Korrelation zwischen unterschiedlichen elektronischen Konfigurationen berücksichtigen.
- Angeregte Zustände lassen sich nur in den wenigsten Fällen durch eine Konfiguration beschreiben und erfordern deshalb MCSCF-Rechnungen.
- Die Orbitale sollen eine Mehrzahl von elektronischen Zuständen mit gleicher Qualität beschreiben, weil Energiedifferenzen zwischen diesen Zuständen betrachtet werden. Man führt dann eine *state averaged*-MCSCF-Rechnung durch, wobei ein gemeinsamer Satz von Orbitalen optimiert wird, indem eine über alle betrachteten Zustände gemittelte Energie minimiert wird. Die so erhaltenen Orbitale beschreiben keinen der betrachteten Zustände optimal, aber alle Zustände mit gleicher Qualität.
- Die Beschreibung des Systems mit nur einer Determinante würde zur Verletzung der Symmetrie des Systems führen. So kann z.B. ein Atom mit einem einfach besetzten p -Orbital nur dann symmetriegericht beschrieben werden, wenn man

alle drei Slater-Determinanten gleichzeitig optimiert, bei denen das p_x - oder das p_y - oder das p_z -Orbital einfach besetzt ist; auch in solchen Fällen wird eine *state averaged*-MCSCF-Rechnung benötigt.

In allen Fällen lassen sich die in den MCSCF-Rechnungen zu berücksichtigenden Konfigurationen explizit angeben; allerdings werden häufig auch *complete active space*-SCF-Rechnungen (CASSCF-Rechnungen) durchgeführt. Dabei wird der Raum der Orbitale zunächst in drei Räume unterteilt: die inaktiven Orbitale sind bei allen Konfigurationen doppelt besetzt, die sekundären Orbitale bei allen Konfigurationen unbesetzt und die aktiven Orbitale unterliegen hinsichtlich ihrer Besetzung keinen Beschränkungen. In der CASSCF-Rechnung werden dann sämtliche Konfigurationen erzeugt, die sich bei gegebener Besetzung der inaktiven Orbitale aus der verbleibenden Zahl der Elektronen in den aktiven Orbitalen erzeugen lassen.

2.2.3 Konfigurations-Wechselwirkung

Bei der Methode der Konfigurationswechselwirkung (*configuration interaction*, CI) wird die Wellenfunktion Ψ_{CI} eines Zustandes angesetzt nach:

$$\Psi_{CI} = c_0\Psi_0 + \sum_{n>0} T_n\Psi_0 \quad (2.13)$$

Dabei darf es sich bei der Referenzfunktion Ψ_0 sowohl um eine Hartree-Fock- als auch um eine MCSCF-Wellenfunktion handeln; im letzteren Fall spricht man dann von einem Multireferenz-CI (MRCI). Dabei beschreibt der Anregungsoperator T_n die n -fache Anregung gegenüber der Referenzfunktion, beispielsweise erzeugt T_1 alle gegenüber einer Referenzkonfiguration einfach angeregten Konfigurationen Φ_i^a mit den zugehörigen Koeffizienten c_i^a :

$$T_1 = \sum_{ia} c_i^a \Phi_i^a \quad (2.14)$$

Der zweite Summand in (2.13) listet also alle Anregungen bezüglich der Referenzfunktion auf, welche man erhält, wenn man in einer der Referenzkonfigurationen Φ_I (s. Gl. (2.12)) eines oder mehrere der besetzten Orbitale durch eines oder mehrere der unbesetzten Orbitale ersetzt. Im MRCI-Fall, d.h. mit der MCSCF-Wellenfunktion als Referenzfunktion, ergibt sich also:

$$\Psi_{CI} = \sum_I (c_I \Phi_I + \sum_{ia} c_{i,I}^a \Phi_{i,I}^a + \frac{1}{2} \sum_{ijab} c_{ij,I}^{ab} \Phi_{ij,I}^{ab} + \dots) \quad (2.15)$$

Dabei entsteht $\Phi_{i,I}^a$ durch die Einfachanregung aus einem in der Referenzkonfiguration Φ_I besetzten Orbital i in ein unbesetztes Orbital a und $\Phi_{ij,I}^{ab}$ durch eine entsprechende Zweifachanregung; $c_{i,I}^a$ und $c_{ij,I}^{ab}$ sind die zugehörigen Koeffizienten der Wellenfunktion. In der Regel bricht man die Reihe nach dem dritten Glied ab, berücksichtigt also nur Ein- und Zweifachanregungen (*singles* und *doubles*); daher wird diese Methode üblicherweise als (MR)CISD abgekürzt. Um Rechenzeit zu sparen, können Zweifachanregungen in externe Orbitale (diese Orbitale entsprechen den sekundären Orbitalen der MCSCF-Methode) intern kontrahiert werden: dabei werden diese Zweifachanregung nicht mehr bezüglich der einzelnen Referenzkonfigurationen Φ_I gebildet, sondern bezüglich der kompletten Referenzfunktion $\sum_I c_I \Phi_I$. Das führt letztlich zu Linearkombinationen der zweifach externen Anregungen und zu einer deutlichen Verkleinerung der Anzahl der zu optimierenden Koeffizienten für diese Zweifachanregungen. Diese interne Kontraktion wurde von Werner und Knowles entwickelt [7] und wird bei CI-Rechnungen mit dem Programmpaket MOLPRO routinemäßig angewendet.

Ebenso wie bei den selbstkonsistenten Verfahren handelt es sich bei MRCI um eine variationelle Methode. Somit kann der Energieerwartungswert

$$E_{CI} = \frac{\langle \Psi_{CI} | H | \Psi_{CI} \rangle}{\langle \Psi_{CI} | \Psi_{CI} \rangle} \quad (2.16)$$

bezüglich der Koeffizienten $c_{i,I}^a$ und $c_{ij,I}^{ab}$ minimiert werden und nähert sich dabei von oben dem exakten Ergebnis. Allerdings ist MRCISD (wie alle CI-Methoden endlicher Ordnung) nicht größenkonsistent, d.h. die CISD-Energie eines Systems zweier nicht wechselwirkender Systeme entspricht nicht der Summe der CISD-Energien der einzelnen Systeme. Um diesen Mangel zu beheben, wird häufig eine renormalisierte Davidson-Korrektur der Energie durchgeführt, welche Energiebeiträge höherer Ordnung abschätzt:

$$E_{CISD+Q} = E_{CISD} + \frac{1 - c_0^2}{c_0^2} (E_{CISD} - E_{Ref}) \quad (2.17)$$

Dabei entspricht c_0 dem Koeffizienten, mit dem die Referenzfunktion in die letztlich erhaltene MRCI-Wellenfunktion eingeht, und E_{Ref} der Referenzenergie des betrachteten

Zustandes, d.h. seiner (MC)SCF-Energie.

Unabhängig von der verwendeten Referenzfunktion kann man mit CI nicht nur einen einzigen Zustand, sondern auch mehrere Zustände gleichzeitig berechnen; deshalb liegt es nahe, die CI-Methode zur Berechnung der Spin-Bahn-Kopplung zwischen unterschiedlichen Zuständen zu verwenden. Dabei kann man im Wesentlichen zwei Vorgehensweisen unterscheiden:

- *A priori*: Die Spin-Bahn-Wechselwirkung und die Elektronenkorrelation werden gleichzeitig behandelt, d.h. der in die Berechnung von E_{CI} eingehende Hamilton-Operator H enthält einen Spin-Bahn-Operator H^{SO} . Wegen der Symmetrieeigenschaften des Spins, der nach einer Rotation um 2π sein Vorzeichen ändert und erst nach einer Rotation um 4π wieder auf sich selbst abgebildet wird, muss hierbei in Doppelgruppensymmetrie gerechnet werden. Dieses Doppelgruppen-CI ist im Programmpaket COLUMBUS implementiert [8], wobei als Spin-Bahn-Operator ein nach Gl. (2.57) erhaltenes Spin-Bahn-Potential $V^{PP,SO}$ verwendet werden kann. Allerdings führt die DGCI-Methode zu großen CI-Matrizen, weshalb solche Rechnungen nur für kleine Systeme und mit vergleichsweise kleinen Basissätzen durchgeführt werden können.
- *A posteriori*: Hierbei wird zunächst die CI-Rechnung ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung durchgeführt. Der Spin-Bahn-Operator H^{SO} wird in einer anschließenden störungstheoretischen Rechnung berücksichtigt, wobei die durch die CI-Rechnung erhaltenen Wellenfunktionen Ψ_A und Ψ_B zweier oder mehrerer unterschiedlicher Zustände A und B gekoppelt werden nach $E_{AB}^{SO} = \langle \Psi_A | H^{SO} | \Psi_B \rangle$. Die so erhaltenen Kopplungsterme entsprechen den Nichtdiagonalelementen der Spin-Bahn-Matrix, während die Diagonalelemente dieser Matrix mit den CI-Energien E_{CI} der betrachteten Zustände identisch sind; die Diagonalisierung der so aufgestellten Matrix liefert schließlich die Energien der spin-bahn-gekoppelten Zustände. Dieserart ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung im Programmpaket MOLPRO implementiert, wobei MOLPRO neben der Verwendung von Spin-Bahn-Potentialen $V^{PP,SO}$ auch die Berechnung von Spin-Bahn-Effekten in Allelektronenrechnungen unter Benutzung des Breit-Pauli-Operators ermöglicht. [9]

2.2.4 Coupled cluster-Methoden

Bei der *coupled cluster*-Methode wird die *coupled cluster*-Wellenfunktion Ψ_{CC} angesetzt nach:

$$\Psi_{CC} = e^T \Psi_0 \quad (2.18)$$

Dabei entspricht die Referenzfunktion Ψ_0 (in der Regel) der Slater-Determinante einer SCF-Rechnung, wodurch es sich bei der *coupled cluster*-Methode um ein *single reference*-Verfahren handelt. Grundsätzlich sind aber auch Multireferenz-CC-Verfahren möglich; eines dieser Verfahren wird weiter unten beschrieben.

Der Anregungsoperator T zerfällt in die Anregungsoperatoren T_1, T_2, T_3 usw., welche die Ein-, Zwei- und Dreifachanregungen bezüglich der Referenzkonfiguration beschreiben:

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots \quad (2.19)$$

Die Koeffizienten der Anregungen entsprechen dabei im Wesentlichen den Koeffizienten c_i^a, c_{ij}^{ab} etc. der CI-Methode, werden bei den CC-Methoden aber Amplituden genannt und üblicherweise mit t_i^a, t_{ij}^{ab} usw. bezeichnet.

Der exponentielle Operator e^T wird nun in eine Reihe entwickelt:

$$e^T = 1 + T + \frac{1}{2}T^2 + \frac{1}{3!}T^3 + \dots \quad (2.20)$$

Wird die Reihe der Anregungsoperatoren T_n nach dem zweiten Glied abgebrochen, so spricht man vom CCSD-Verfahren; bei diesem Verfahren erhält man schließlich für e^T :

$$e_{CCSD}^T = 1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2}T_1^2 + T_1T_2 + \frac{1}{2}T_2^2 + \dots \quad (2.21)$$

Man erkennt, dass der Exponentialoperator zusätzlich zu den Ein- und Zweifachanregungen auch diejenigen Drei- und Vierfachanregungen enthält, die sich als Produkte von Ein- und Zweifachanregungen darstellen lassen. Auf Grund des exponentiellen Ansatzes ist die CCSD-Methode (wie auch die CC-Methode im Allgemeinen) im Gegensatz zur CISD-Methode größenkonsistent.

Nach der Bestimmung der Amplituden durch Lösung der *cluster*-Gleichungen

$$0 = \langle \Psi_i^a | e^{-T} H e^T | \Psi_0 \rangle \quad (2.22)$$

$$0 = \langle \Psi_{ij}^{ab} | e^{-T} H e^T | \Psi_0 \rangle \quad (2.23)$$

kann die *coupled cluster*-Energie E_{CCSD} des tiefsten Zustandes schließlich berechnet werden nach:

$$E_{CCSD} = \langle \Psi_0 | e^{-T} H e^T | \Psi_0 \rangle \quad (2.24)$$

Häufig werden anschließend noch die Dreifachanregungen auf störungstheoretischem Niveau berechnet; diese Methode wird dann als CCSD(T) bezeichnet. CCSD(T)-Rechnungen liefern sehr genaue Ergebnisse, welche häufig als Referenzdaten zur Einschätzung der Qualität anderer quantenchemischer Methoden dienen; auch aus diesem Grund findet sich in der vorliegenden Arbeit eine Vielzahl von CCSD(T)-Ergebnissen.

Basissätze Die oben beschriebene *coupled cluster*-Methode wird häufig verwendet, um Serien von korrelationskonsistenten Valenzbasissätzen (cc-pVnZ-Basissätze, wenn diese auch Polarisationsfunktionen enthalten) unterschiedlicher Kardinalzahlen n zu justieren. Dabei ist die Kardinalzahl nicht nur ein Maß für die Größe des Basissatzes, sondern auch für seine Qualität: die erhaltene Korrelationsenergie kann systematisch verbessert werden, indem man einen Basissatz mit größerer Kardinalzahl verwendet. Untersuchungen von Helgaker *et al.* [10, 11] haben gezeigt, dass diese systematische Verbesserung der berechneten Korrelationsenergie ausgenutzt werden kann, um die Korrelationsenergie am Basissatzlimit E_{∞}^{corr} durch Extrapolation zu bestimmen. Grundlage der Extrapolation ist dabei das lineare Verhalten der Korrelationsenergie bei einer Auftragung derselben über $1/n^3$, es gilt also:

$$E_{\infty}^{corr} = E_n^{corr} + \frac{A}{n^3} \quad (2.25)$$

Die Kardinalzahl nimmt bei aktuellen Basissätzen in der Regel Werte zwischen 2 und 5 an, kann aber prinzipiell beliebig groß sein. Bei der Bezeichnung der Basissätze mit $n = 2, 3$ oder 4 werden statt der Zahlen die Buchstaben D (für *double*), T (für *triple*) und Q (für *quadruple*) verwendet, womit sich für diese Basissätze die Bezeichnungen cc-pVDZ, cc-pVTZ und cc-pVQZ ergeben.

Fock-space coupled cluster

Multireferenz-CC-Rechnungen sind durch Anwendung des *Fock-space coupled cluster*-Ansatzes möglich. Dabei ermöglichen Rechnungen im Fock-Raum nicht nur die gleichzeitige Berechnung mehrerer Zustände mit der gleichen Anzahl von Valenzelektronen,

sondern auch die gleichzeitige Berechnung von Zuständen mit unterschiedlicher Anzahl von Valenzelektronen.

Beim FSCC-Ansatz wirkt der exponentielle Operator e^T auf mehrere Slater-Determinanten Ψ_0^I des Modellraums (des sog. P -Raumes) und transformiert diese in die exakten Funktionen Ψ^I :

$$\Psi^I = e^T \Psi_0^I \quad (2.26)$$

Diese Slater-Determinanten entstehen durch eine Projektion mittels des Projektionsoperators P aus den exakten Funktionen:

$$\Psi_0^I = P\Psi^I \quad (2.27)$$

Der zum P -Raum komplementäre Raum ist der Q -Raum, welcher nach $Q = 1 - P$ erzeugt werden kann. Das Superskript I läuft über die Anzahl aller D Eigenfunktionen des Hamilton-Operators, deren größte Komponenten sich im Modellraum befinden und welche die Energien E^I besitzen:

$$H\Psi^I = E^I\Psi^I \quad (2.28)$$

Um die gesuchten Energien E^I zu bestimmen, muss letztlich ein effektiver Hamilton-Operator H_{eff} im P -Raum diagonalisiert werden:

$$H_{eff}\Psi_0^I = E^I\Psi_0^I, \quad (2.29)$$

wobei H_{eff} gegeben ist nach:

$$H_{eff} = PHe^TP \quad (2.30)$$

Der Anregungsoperator T kann nach der Anzahl der Valenzlöcher (m) und der Valenzteilchen (n) separiert werden:

$$T = \sum_{m,n \geq 0} \left(\sum_{l \geq m+n} T_l^{(m,n)} \right) \quad (2.31)$$

Der Index l repräsentiert dabei den Grad der Anregung. Durch diese Separierung ist eine teilweise Entkopplung der *coupled cluster*-Gleichungen möglich, da zur Lösung der Gleichungen im (m, n) -Sektor nur die Terme $T^{(o,p)}$ mit $o \leq m$ und $p \leq n$ benötigt

werden.

Lässt man nur Ein- und Zweifachanregungen zu, so ist $l = 2$ und die *coupled cluster*-Gleichungen werden in den Sektoren (0,0), (0,1), (0,2), (1,0), (2,0) und (1,1) gelöst. Praktisch bedeutet die Entkopplung der Sektoren, dass zunächst die Gleichungen im (0,0)-Sektor, d.h. für die *closed shell*-Referenzwellenfunktion, gelöst werden; anschließend werden diese Lösungen verwendet, um die Gleichungen im (0,1)-Sektor oder dem (1,0)-Sektor zu lösen. Die Lösungen der (0,0)- und (0,1)-Sektoren werden dann für den (0,2)-Sektor gebraucht, Analoges gilt für die beiden übrigen Sektoren.

Bisher wurde nur ein nicht-relativistisches FSCC betrachtet; für den relativistischen Fall ändert sich aber am Prinzip nichts. Für den relativistischen Fall muss der nicht-relativistische Hamilton-Operator H in (2.30) nur durch den Dirac-Coulomb-Operator H_{DC} (2.36) oder den Dirac-Coulomb-Breit-Operator H_{DCB} (2.38) ersetzt werden: außerdem wird dann nicht unter Verwendung von Orbitalen, sondern von vierkomponentigen Spinoren gerechnet. Für die Details der nicht-relativistischen bzw. relativistischen FSCC-Methode sei auf die Literatur [12] bzw. [13] verwiesen. In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich Ergebnisse unter Verwendung der relativistischen FSCC-Methode angegeben, da die FSCC-Rechnungen durchgeführt wurden, um relativistische Pseudopotentiale in ihrer zweikomponentigen Form einsetzen zu können.

Ein grundlegendes Problem aller FSCC-Rechnungen sind *intruder states*. Diese treten dann auf, wenn ein Zustand aus dem Q -Raum energetisch tiefer liegt als ein Zustand des P -Raumes, d.h. wenn der P - und der Q -Raum energetisch nicht gut separiert sind. In diesen Fällen liefert eine FSCC-Rechnung falsche Ergebnisse oder konvergiert erst gar nicht. Diese *intruder states* können insbesondere dann auftreten, wenn man komplette Modellräume zulässt, d.h. wenn man sämtliche Zustände zulässt, die sich im Raum der Valenzorbitale erzeugen lassen. Da komplette Modellräume aus theoretischen Überlegungen heraus jedoch wünschenswert sind, wird dieses Problem durch die Einführung eines intermediären Raumes gelöst.

Intermediate Hamiltonian Fock-space coupled cluster

Die *intermediate Hamiltonian Fock-space coupled cluster*-Methode (IHFSCC-Methode) stellt eine Erweiterung der FSCC-Methode dar, indem der komplette Modellraum P in einen *main space* P_m und einen *intermediate space* P_i separiert wird:

$$P = P_m + P_i \quad (2.32)$$

Die *coupled cluster*-Gleichungen werden nun nur im Raum P_m exakt gelöst, während sie im intermediären Raum P_i nur näherungsweise gelöst werden. Durch diese nur näherungsweise Lösung der Gleichungen in P_i ist es möglich, insgesamt deutlich größere Räume P zu verwenden als bei FSCC-Rechnungen; besteht der Raum P_m typischerweise aus nur einem s -, p - und/oder d -Orbital, so beinhaltet der P_i -Raum oft je 2–4 s -, p - und d -Orbitale sowie einige Orbitale höherer Nebenquantenzahl. Insgesamt wirkt der intermediäre Raum also als Puffer zwischen dem *main space* und dem komplementären Raum Q , was zu einer energetischen Trennung dieser beiden Räume führt.

Zur Lösung der Gleichungen der IHFSCC-Methode wird eine frei wählbare Energiekonstante C benötigt. Da die IHFSCC-Ergebnisse nur wenig von dieser Konstanten abhängen (die Variation der Konstanten über mehrere Hundert Hartree ändert die erhaltenen Anregungsenergien nur um wenige Wellenzahlen), kann C so bestimmt werden, dass die Rechnungen konvergieren. Für die Details der IHFSCC-Methode sei wiederum auf die Literatur [14–16] hingewiesen.

Die IHFSCC-Methode liefert also nicht nur bessere Ergebnisse als die FSCC-Methode, sondern erlaubt z.T. auch Berechnungen solcher Anregungen, bei denen die FSCC-Methode nicht konvergiert. Trotzdem treten auch bei den IHFSCC-Rechnungen Konvergenzprobleme auf, die wiederum auf *intruder states* zurückzuführen sind. Dabei handelt es sich in diesem Fall aber um *intruder states* aus anderen Sektoren; so können z.B. bei der Berechnung von Zuständen im Sektor (0,1) Zustände aus dem Sektor (1,2) stören. Um diese Probleme zu umgehen, wurde die *mixed sector*-IHFSCC-Methode entwickelt [17], welche im Raum P_i die Mischung zweier Sektoren zulässt; daher ist es mit dieser Methode auch möglich, Rechnungen durchzuführen, die von einer *quasiclosed shell*-Konfiguration wie $p_{1/2}^2$ ausgehen.

2.3 Behandlung der Relativistik

Im relativistischen Fall wird aus dem Einteilchen-Hamilton-Operator $h(i)$ (2.4) der Dirac-Operator $h_D(i)$:

$$h_D(i) = c \cdot \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta c^2 + V_{nuc}(r_i) \quad (2.33)$$

Dabei ist c die Lichtgeschwindigkeit und $\vec{p} = -i\nabla_i$ der Impulsoperator des Elektrons i in atomaren Einheiten. $V_{nuc}(r_i)$ beschreibt das vom Atomkern erzeugte elektrostatische Potential, welches auf das Elektron i wirkt; wird ein punktförmiger Kern betrachtet, so ist $V_{nuc}(r_i) = -Z/r_i$. Der Vektor $\vec{\alpha}$ besteht aus den Komponenten $\vec{\alpha}_x$, $\vec{\alpha}_y$ und $\vec{\alpha}_z$ und bildet zusammen mit β die 4×4 -Dirac-Matrizen, welche in der Standarddarstellung wie folgt aussehen:

$$\beta = \begin{pmatrix} \mathbf{I}_2 & \mathbf{0}_2 \\ \mathbf{0}_2 & -\mathbf{I}_2 \end{pmatrix}; \quad \alpha_x = \begin{pmatrix} \mathbf{0}_2 & \sigma_x \\ \sigma_x & \mathbf{0}_2 \end{pmatrix}; \quad \alpha_y = \begin{pmatrix} \mathbf{0}_2 & \sigma_y \\ \sigma_y & \mathbf{0}_2 \end{pmatrix}; \quad \alpha_z = \begin{pmatrix} \mathbf{0}_2 & \sigma_z \\ \sigma_z & \mathbf{0}_2 \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

Hierbei sind σ_x , σ_y , und σ_z die 2×2 Pauli-Spinmatrizen:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.35)$$

Zusammen mit dem Coulomb-Operator $g(i, j)$ (2.5) führt $h_D(i)$ zum Dirac-Coulomb-Operator H_{DC} :

$$H_{DC} = h_D(i) + g(i, j) \quad (2.36)$$

Zusätzlich zum Eielektronenterm kann auch der Zweielektronenterm relativistisch korrigiert werden. Diese Korrektur führt zum Coulomb-Breit-Operator

$$g_{CB}(i, j) = \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2r_{ij}} \left(\vec{\alpha}_i \vec{\alpha}_j + \frac{(\vec{\alpha}_i \vec{r}_{ij})(\vec{\alpha}_j \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right) \quad (2.37)$$

und schließlich zum Dirac-Coulomb-Breit-Operator:

$$H_{DCB} = h_D(i) + g_{CB}(i, j) \quad (2.38)$$

Der Coulomb-Breit-Operator ist exakt bis zur zweiten Ordnung in $1/c$; die Terme höherer Ordnung in $1/c$, z.B. die Vakuumpolarisation und die Selbstenergie, lassen sich aus der Quantenelektrodynamik herleiten. Die Justierung sämtlicher im Rahmen dieser

Arbeit erzeugten Pseudopotentiale wurde an Multikonfigurations-Dirac-Hartree-Fock-Daten unter Berücksichtigung der Breit-Wechselwirkung vorgenommen, wobei diese im zur Justierung verwendeten Programm GRASP [2] in Störungstheorie 1. Ordnung berechnet wird. Während bei den Pseudopotentialrechnungen das Punktladungsmodell Verwendung fand, wurde bei den Allelektronenrechnungen ein endliches Kernmodell verwendet. Bei diesem wird eine endliche Ladungsdichte $Z\rho(r)$ mit folgender Normierung angesetzt:

$$4\pi \int_0^\infty \rho(r)r^2 dr = 1 \quad (2.39)$$

Für die Ladungsverteilung $\rho(r)$ wird in GRASP eine Fermi-Zweiparameter-Ladungsverteilung [18] angenommen:

$$\rho(r) = \frac{1}{1 + \exp((r - R_{nuc})/t)} \quad (2.40)$$

Dabei ist R_{nuc} ein Maß für den Kernradius und wird aus der Masse M des betrachteten Atoms berechnet ($R_{nuc} = 0.836 \cdot M^{1/3} + 0.570$) und t ist 2.30, wobei alle drei Zahlen in fm angegeben sind.

Die 4×4 -Matrizen erfordern konsequenterweise vierkomponentige Wellenfunktionen als Lösungen der Schrödinger-Gleichung, wobei neben Lösungen mit positiven Energien auch solche mit negativen Energien auftreten, welche als positronische Lösungen bezeichnet werden. Die Dirac-Gleichungen führen somit zu einem Gleichungssystem aus vier Gleichungen, welches in zwei Gleichungssysteme mit je zwei Gleichungen überführt werden kann, und es ergibt sich:

$$\begin{pmatrix} mc^2 + V_{nuc}(r_i) & c \cdot \vec{\alpha} \cdot \vec{p} \\ c \cdot \vec{\alpha} \cdot \vec{p} & -mc^2 + V_{nuc}(r_i) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_L \\ \Psi_S \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \Psi_L \\ \Psi_S \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

Die vierkomponentige Wellenfunktion Ψ_k kann so in zwei zweikomponentige Wellenfunktionen zerlegt werden, wobei Ψ_L als große Komponente und Ψ_S als kleine Komponente bezeichnet wird. Daher müssen auch die Lösungen der Dirac-Hartree-Fock-Gleichungen vierkomponentige Spinoren ψ_k sein:

$$f_{DHF}(i)\psi_k(i) = \epsilon_k\psi_k(i) \quad (2.42)$$

Der Dirac-Hartree-Fock-Operator $f_{DHF}(i)$ hat dabei prinzipiell dasselbe Aussehen wie der Fock-Operator (2.9), allerdings wirken die Coulomb- und Austauschoperatoren nun auf vierkomponentige Spinoren:

$$f_{DHF}(i) = h_D(i) + \sum_l^n (J_l(i) - K_l(i)) \quad (2.43)$$

Der vierkomponentige Spinor ψ_k kann ebenfalls in zwei zweikomponentige Spinoren ψ_L und ψ_S zerlegt werden. Die Lösungen des elektronischen Problems werden dann zwar zum größten Teil durch ψ_L beschrieben, aber auch ψ_S liefert Beiträge, die nicht vernachlässigt werden dürfen.

Näherungsweise jedoch können die vierkomponentigen Gleichungen durch Transformationsverfahren (z.B. die Foldy-Wouthuysen-Transformation [19] oder die Douglas-Kroll Methode [20]) oder durch Eliminationsverfahren (z.B. das Wood-Boring-Verfahren [21]) in zweikomponentige Gleichungen überführt werden. Durch die Anwendung eines Eliminationsverfahrens wurden im Rahmen dieser Arbeit die Pseudopotentiale in dasjenige Dirac-Fock-Breit-Programm eingebaut, welches die in den *Fock-space coupled cluster*-Rechnungen verwendeten zweikomponentigen Spinoren erzeugt. Nach der Elimination der kleinen Komponente wird das Pseudopotential $V^{PP}(r_i)$ in seiner zweikomponentigen Form (s. (2.51)) addiert. Da alle relativistischen Effekte vom Pseudopotential übernommen werden sollen, ist es durch Rechnungen am nicht-relativistischen Limit (d.h. für $c \rightarrow \infty$) möglich, zweikomponentige Spinoren unter Verwendung von zweikomponentigen Pseudopotentialen zu erhalten; zusätzlich können unter Verwendung einkomponentiger Pseudopotentiale einkomponentige Orbitale erzeugt werden. Diese Spinoren bzw. Orbitale können dann in den anschließenden *Fock-space coupled cluster*-Rechnungen in derselben Art eingesetzt werden wie Allelektronenspinoren bzw. -orbitale.

2.4 Pseudopotentiale

Der für quantenchemische Rechnungen benötigte Aufwand kann verringert werden, indem man Pseudopotentiale in die Rechnungen einführt. Bei der Verwendung von Pseudopotentialen werden nur noch die Valenzelektronen explizit behandelt, während die Rumpfelektronen durch das Pseudopotential V^{PP} ersetzt werden. Der nicht-

relativistische Hamilton-Operator (2.2) vereinfacht sich somit zum Valenz-Hamilton-Operator

$$H^{PP} = \sum_i^{n_v} \left[\frac{1}{2} \vec{p}_i^2 + \sum_\lambda^N \left(-\frac{Q_{i\lambda}}{r_{i\lambda}} + V_\lambda^{PP}(r_{i\lambda}) \right) \right] + \sum_{i<j}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\lambda<\mu}^N \frac{Q_\lambda Q_\mu}{r_{\lambda\mu}} \quad (2.44)$$

Dabei laufen die Summationen der elektronischen Terme jetzt nur noch über die Zahl der Valenzelektronen n_v statt über alle Elektronen; die damit einhergehende Verminderung des Rechenaufwandes ist deutlich größer als der Aufwand, welcher zur Berechnung der für das Pseudopotential erforderlichen Einelektronenterme nötig ist. Da nur noch die Valenzelektronen betrachtet werden, hat sich auch die Kernladung Z_λ des Kerns λ um die Zahl seiner Rumpfelektronen $n_{c,\lambda}$ auf Q_λ verringert: $Q_\lambda = Z_\lambda - n_{c,\lambda}$.

Durch die Verwendung von Pseudopotentialen werden nun Rechnungen ermöglicht, die bei expliziter Behandlung nicht oder nur auf schlechterem theoretischen Niveau möglich wären; das trifft insbesondere auf Rechnungen für Moleküle zu, die Schweratome ab der 4. Periode des Periodensystems enthalten. Für eben jene Atome spielen aber auch relativistische Effekte eine große Rolle (s. Kapitel 2.3), welche sich zum größten Teil in Kernnähe abspielen und somit hauptsächlich die Rumpfelektronen betreffen. Diese Effekte können, zusammen mit den direkten relativistischen Effekten auf die Valenzelektronen, durch die Justierung von Pseudopotentialen an relativistische Daten in diese Pseudopotentiale hineinjustiert werden; somit können relativistische Effekte durch die Verwendung von Pseudopotentialen in (formal) nicht-relativistischen Rechnungen implizit berücksichtigt werden, wenn die Pseudopotentiale an geeignete relativistische Daten justiert wurden.

2.4.1 Formkonsistente Pseudopotentiale

Formkonsistente Pseudopotentiale werden an die Orbitaldaten eines atomaren Zustandes justiert. Wird ein einkomponentiges Pseudopotential an die Orbitaldaten aus einer HF-Rechnung justiert, so bleiben relativistische Effekte unberücksichtigt; bei der Justierung eines zweikomponentigen Pseudopotentials an Dirac-Hartree-Fock-Orbitaldaten werden die relativistischen Effekte voll berücksichtigt. Im zweiten Fall wird für die energetisch

tiefsten zweikomponentigen Pseudospinoren ϕ_{lj}^{PP} mit $j = l \pm 1/2$ gefordert:

$$\phi_{lj}^{PP}(r) = \begin{cases} \phi_{lj}^{AE}(r) & \text{für } r \geq r_c \\ F_{lj}(r) & \text{für } r \leq r_c \end{cases} \quad (2.45)$$

Dabei ist ϕ_{lj}^{AE} die radiale Funktion der großen Komponente des vierkomponentigen Spinors der Allelektronenrechnung und F_{lj} wird so gewählt, dass die radialen Knoten im Rumpfbereich verschwinden und das Pseudoorbital stattdessen sanft gegen Null geht. Der so erzeugte Pseudospinor reproduziert also für $r \geq r_c$ die großen Komponenten des Allelektronenspinors und ist für $r \leq r_c$ knotenlos und glatt.

Das gesuchte semilokale Pseudopotential V_{lj}^{PP} wird nun erhalten, indem der Pseudospinor in die DHF-Gleichung eingesetzt und diese anschließend invertiert wird. Das Pseudopotential V^{PP} ergibt sich dann durch die Summation über alle semilokalen Terme:

$$V^{PP}(r_i) = \sum_{lj} V_{lj}^{PP}(r_i) \mathcal{P}_{lj} \quad (2.46)$$

Dabei sind die \mathcal{P}_{lj} die Projektoren auf die atomaren Spinoren (vgl. (2.52)). Ausführlichere Darstellungen der Justierung von formkonsistenten Pseudopotentialen finden sich in den Arbeiten von Lee, Christiansen und Mitarbeitern, von denen nur einige repräsentativ zitiert seien [22–25].

2.4.2 Energiekonsistente Pseudopotentiale

Die formkonsistenten Pseudopotentiale leiden unter dem Nachteil, dass sie aus den Daten nur eines atomaren Zustandes (in der Regel des Grundzustandes) gewonnen werden. Das ist für die Verwendung der Potentiale in molekularen Rechnungen ungünstig, da molekulare Zustände oftmals nicht sehr gut durch die atomaren Grundzustände der beteiligten Atome beschrieben werden können. Günstiger wären in diesen Fällen Potentiale, welche sowohl die atomaren Grundzustände als auch angeregte atomare Zustände mit gleicher Qualität wiedergeben. Solche Potentiale kann man erhalten, indem man eine Vielzahl von atomaren Energien, d.h. ein ganzes Spektrum von Valenzenergien, als Referenzdaten für die Justierung eines Potentials verwendet. Ein so erhaltenes

Pseudopotential heißt energiekonsistentes Pseudopotential.

Schon bei den ersten, von Hellmann 1935 entwickelten Pseudopotentialen handelte es sich um energiekonsistente Pseudopotentiale, welche aus den experimentellen atomaren Spektren von Ionen mit nur einem Valenzelektron erhalten wurden.[1] Die in der vorliegenden Arbeit justierten energiekonsistenten Pseudopotentiale wurden jedoch nicht an experimentelle Spektren, sondern an Spektren von *ab initio* Valenzenergien justiert und gehen damit dem Prinzip nach zurück auf Arbeiten von Stoll, Dolg und Mitarbeitern [26, 27]; im Folgenden werden energiekonsistente Pseudopotentiale des entsprechenden Typs *Stuttgarter Pseudopotentiale* genannt. Dabei führt die Wahl der Valenzenergien zu Pseudopotentialen unterschiedlicher Güte: stammen die Valenzenergien aus Hartree-Fock-Rechnungen, so bleiben relativistische Effekte von den Pseudopotentialen unberücksichtigt; stammen die Valenzenergien aus Wood-Boring-Rechnungen (Dirac-Fock-Rechnungen), so werden relativistische Effekte auf einkomponentigem (zweikomponentigem) Niveau berücksichtigt. Durch die Justierung der Pseudopotentiale an Referenzenergien aus unkorrelierten *ab initio* Rechnungen wird gesichert, dass mit Pseudopotentialen versehene Atome in gleicher Weise in Korrelationsrechnungen behandelt werden können wie Allelektronenatome. Somit können beide Arten von Atomen in einer Korrelationsrechnung gleichzeitig beschrieben werden; das ist besonders wichtig bei Molekülen, da bei diesen nur selten alle Atome mit Pseudopotentialen versehen werden, und erleichtert zudem die Anwendung von Pseudopotentialen. Als Referenzzustände zur Bestimmung der Valenzenergiespektren dienten bisher ausschließlich energetisch tiefliegende neutrale bzw. niedrig geladene atomare Zustände; dieser Ansatz wird in der vorliegenden Arbeit erweitert, um auch diejenigen Orbitale besser zu beschreiben (s.u.), die in sämtlichen niedrig angeregten neutralen oder niedrig geladenen Zuständen doppelt besetzt sind.

Bei den Valenzzuständen handelt es sich in der Regel um Zustände mit mehreren Valenzelektronen in mehreren Valenzorbitalen. Es wird dann ein *multi electron fit* (ME-FIT) durchgeführt, bei dem sämtliche Pseudopotentialterme V_l^{PP} gleichzeitig justiert werden, welche auf die in den Valenzzuständen besetzten Orbitale mit der Nebenquantenzahl l wirken. Im Gegensatz dazu werden die Pseudopotentialterme, die auf höhere,

in den Valenzzuständen nicht besetzte Nebenquantenzahlen wirken, in der Regel durch *single electron fits* (SEFITs) erhalten, d.h. durch Fits an Zustände mit nur einem Valenzelektron. In der vorliegenden Arbeit wurden die *s*-, *p*- und *d*-Komponenten eines Pseudopotentials durch einen MEFIT gewonnen, da in den Valenzzuständen jeweils *s*-, *p*- und *d*-Orbitale besetzt sind; die Komponenten für die höheren Nebenquantenzahlen wurden durch einen SEFIT erhalten. Als Referenzenergien dienten dabei Valenzenergien, die aus numerischen Multikonfigurations-DHF-Rechnungen unter störungstheoretischer Berücksichtigung der Breit-Wechselwirkung (2.37) erhalten wurden.

Man unterscheidet bei den Pseudopotentialen noch anhand der Anzahl der explizit behandelten Elektronen bzw. Orbitale zwischen *large core*- und *small core*-Pseudopotentialen. Bei den *large core*-Pseudopotentialen werden nur diejenigen Elektronen explizit behandelt, die auch im chemischen Sinne Valenzelektronen sind, d.h. die Elektronen der *ns*- und *np*-Orbitale bei den Hauptgruppenelementen bzw. der *ns*- und $(n-1)d$ -Orbitale bei den Übergangsmetallen; bei den *small core*-Pseudopotentialen werden außerdem die Elektronen der sog. *outer core*-Orbitale, d.h. der $(n-1)s$ - und $(n-1)p$ -Orbitale bei den Übergangsmetallen sowie zusätzlich der $(n-1)d$ -Orbitale bei den Hauptgruppenelementen explizit behandelt. *Small core*-Pseudopotentiale haben dabei den Vorteil, dass neben der Valenzkorrelation, d.h. der Korrelationseffekte der Valenzelektronen untereinander, auch die Rumpf-Valenzkorrelation, d.h. die Korrelationseffekte zwischen den Valenzelektronen und den *outer core*-Elektronen, explizit berücksichtigt werden können. Somit sind mit *small core*-Pseudopotentialen prinzipiell genauere Ergebnisse möglich als bei der Verwendung von *large core*-Pseudopotentialen; allerdings kann dieser Nachteil der *large core*-Pseudopotentiale durch Justierung eines zusätzlichen Rumpfpolarisationspotentials (CPP, s. [28–31]), welches die Polarisations- und Korrelationseffekte des Rumpfes wiedergibt, behoben werden. In der vorliegenden Arbeit wurden jedoch ausschließlich *small core*-Pseudopotentiale erzeugt.

An die Pseudoorbitale werden zwei Bedingungen gestellt: sie müssen im Valenzbereich mit den Allelektronenorbitalen übereinstimmen und sollen – wie die Orbitale der formkonsistenten Pseudopotentiale – im Rumpfbereich knotenlos und glatt sein. Abbildung 2.1 verdeutlicht dies anhand der Radialteile (genauer: anhand der radialen Verteilungs-

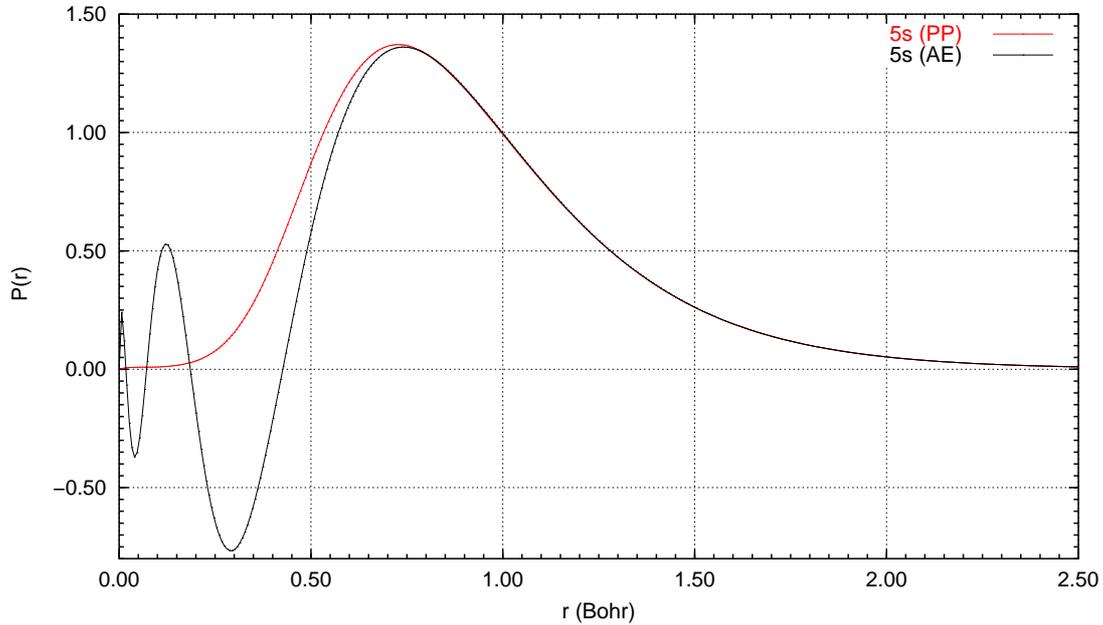


Abbildung 2.1: Radialteil der Pseudorbitale (rote Linie) und der Allelektronenorbitale (schwarze Linie) des $5s$ -Orbitals bei der $6s^26p^5$ -Grundzustandskonfiguration des Astats. Verwendet wurde das in dieser Arbeit justierte *small core*-Pseudopotential mit 25 Valenzelektronen.

funktion $P(r)$) der Allelektronen- und Pseudorbitale des $5s$ -Orbitals beim atomaren Grundzustand des Astats. Die erste Bedingung ist erfüllt, wenn die Pseudopotentiale hinreichend schnell abfallen, was recht leicht zu bewerkstelligen ist (dazu müssen die Exponenten der Gaußfunktionen, durch die das Pseudopotential ausgedrückt wird (s.u.), einfach nur groß genug sein), während die Erfüllung der zweiten Bedingung speziell für *outer core*-Orbitale ungleich schwieriger ist. Verwendet man als Referenzzustände zur Justierung eines *small core*-Pseudopotentials ausschließlich energetisch tief liegende neutrale und niedrig geladene atomare Zustände, so sind in allen diesen Zuständen die *outer core*-Orbitale doppelt besetzt und Informationen über die Beschaffenheit der *outer core*-Orbitale fließen über ihre Orthogonalität zu den Valenzorbitalen nur implizit in die Justierung ein. Daneben läßt die funktionale Form der Stuttgarter Pseudopotentiale (s.u.) für $r \rightarrow 0$ attraktive Singularitäten der Gesamtpotentiale zu, welche auf die

s-Elektronen wirken (s. Kapitel 3.1). Beides zusammen kann – speziell bei Pseudopotentialen mit vielen explizit behandelten Elektronen, z.B. bei *small core*-Pseudopotentialen der Gruppen 17 und 18 mit 25 bzw. 26 Valenzelektronen – zu Artefakten wie z.B. der Ausbildung von Nebenmaxima im Rumpfbereich führen. Man kann diese Ausbildung solcher Nebenmaxima durch Hinzunahme zusätzlicher Pseudopotentialterme vermeiden (s. Kapitel 3.1), was aber nur eine pragmatische Lösung des Problems darstellt. Die Nebenmaxima können systematischer vermieden werden, wenn zusätzlich zu den energetisch tief liegenden neutralen und niedrig geladenen atomaren Zuständen, welche durch Anregungen aus den Valenzorbitalen erhalten werden, auch solche Zustände in den Fit aufgenommen werden, die durch Anregungen aus den *outer core*-Orbitalen entstehen oder die durch Weg- bzw. Hinzunahme eines Elektrons aus derjenigen Konfiguration erzeugt werden können, bei der nur die *outer core*-Orbitale doppelt besetzt sind. Dieser Strategie folgt die Justierung der Pseudopotentiale für die Übergangsmetalle (s. Kapitel 3.2 und Kapitel 3.3). Die Änderung der funktionalen Form der Pseudopotentialterme zur Vermeidung attraktiver Gesamtpotentiale wurde dagegen in dieser Arbeit nicht vorgenommen.

Skalar-relativistische (einkomponentige) Pseudopotentiale

Skalar-relativistische Pseudopotentiale wurden sowohl für die *4d*- und *5d*-Übergangsmetalle [32] als auch für die Elemente der Gruppen 17 und 18 (Br, I: [33], Kr, Xe: [34], At, Rn: [35]) schon früher justiert, wobei es sich bei letzteren jedoch um *large core*-Pseudopotentiale handelt. Als Referenzdaten für den Fit der einkomponentigen Pseudopotentiale dienten dabei die Energien aus skalar-relativistischen Wood-Boring-Rechnungen; somit ist es möglich, durch Verwendung dieser Pseudopotentiale die skalar-relativistischen Effekte auch in formal nicht-relativistischen Rechnungen implizit zu berücksichtigen. Hat der Hamilton-Operator die Form wie in (2.44), dann hat das Pseudopotential V^{PP} am Kern λ folgendes Aussehen (der Index des Kerns wird aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen):

$$V^{PP}(r_i) = V_L^{PP}(r_i) + \sum_{l=0}^{L-1} (V_l^{PP}(r_i) - V_L^{PP}(r_i)) \mathcal{P}_l \quad (2.47)$$

Dabei ist $L - 1$ die höchste Nebenquantenzahl, auf die ein semilokaler Pseudopotenti-

alterm V_l^{PP} wirkt, und \mathcal{P}_l ein Projektionsoperator auf die Kugelflächenfunktionen am Kern λ :

$$\mathcal{P}_l = \sum_{m_l=-l}^l |lm_l\rangle \langle lm_l| \quad (2.48)$$

Da sich ein lokales Potential V_L^{PP} prinzipiell durch semilokale Terme ausdrücken lässt, die semilokalen Terme mit zunehmender Nebenquantenzahl l aber immer kleiner werden, kann auf das lokale Potential verzichtet werden. Somit ergibt sich für V^{PP} :

$$V^{PP}(r_i) = \sum_{l=0}^{L-1} V_l^{PP}(r_i) \mathcal{P}_l \quad (2.49)$$

Die semilokalen Terme des Pseudopotentials stellt man dar als Linearkombinationen von Gaußfunktionen, welche mit Potenzen von r multipliziert werden:

$$V_l^{PP}(r_i) = \sum_k r_i^{n_{lk}} B_{lk} \exp(-\beta_{lk} r_i^2) \quad (2.50)$$

Da die Exponenten n_{lk} bei Stuttgarter Pseudopotentialen in der Regel auf Null gesetzt werden, müssen nur noch die Parameter B_{lk} und β_{lk} , d.h. die Koeffizienten und Exponenten der Gaußfunktionen, justiert werden. Allerdings kann die Verwendung reiner Gaußfunktionen zu einem Gesamtpotential mit einer Singularität bei $r \rightarrow 0$ führen, da diese Funktionen den attraktiven $-Q/r$ -Term der Coulombanziehung zwischen Atomkern und Elektron nicht kompensieren können (s. Kapitel 3.1).

Zweikomponentige Pseudopotentiale

Bei den schon früher erzeugten energiekonsistenten zweikomponentigen Pseudopotentialen wurde zunächst ein einkomponentiges Pseudopotential an Wood-Boring-Daten justiert (s.o.), welches anschließend durch ein Spin-Bahn-Potential ergänzt wurde. Dabei wurde das Spin-Bahn-Potential in einem SEFIT an die Spin-Bahn-Aufspaltungen einer Serie von hochgeladenen Einvalenzelektronenzuständen gefittet. Dieser Ansatz ist von theoretischer Seite jedoch eigentlich nicht gerechtfertigt, da die skalar-relativistischen Effekte und die Spin-Bahn-Effekte hierbei als unabhängig voneinander und auf verschiedenen Niveaus behandelt werden, obwohl sie in Wirklichkeit nicht unabhängig

voneinander sind.

Vom theoretischen Standpunkt aus ist es wünschenswerter, die zweikomponentigen Pseudopotentiale direkt durch einen Fit an vierkomponentige Daten zu erhalten. Als Referenzenergien dienen dabei Valenzenergien aus vierkomponentigen, d.h. voll-relativistischen MCDHF-Rechnungen, die unter Verwendung des Programmpakets GRASP [2] erhalten werden. Die Pseudopotentialrechnungen werden mittels eines zweikomponentigen Algorithmus [36], der dem MCHF-Algorithmus [37] analog ist, ebenfalls unter Verwendung des für die Justierung von Pseudopotentialen modifizierten [38] Programmpakets GRASP durchgeführt. Durch den Fit der Pseudopotential- an die Allelektronenergebnisse erhält man schließlich ein zweikomponentiges Pseudopotential, welches folgendes Aussehen hat (das lokale Potential V_L^{PP} ist wiederum gleich Null):

$$V^{PP}(r_i) = \sum_{l=0}^{L-1} \sum_{j=|l\pm 1/2|} V_{lj}^{PP}(r_i) \mathcal{P}_{lj} \quad (2.51)$$

Der Projektionsoperator auf die Spinor-Kugelflächenfunktionen ist nun

$$\mathcal{P}_{lj} = \sum_{m_j=-j}^j |ljm_j\rangle \langle ljm_j|. \quad (2.52)$$

Man erhält so also ein zweikomponentiges Pseudopotential mit unterschiedlichen Termen für $V_{s_{1/2}}$, $V_{p_{1/2}}$, $V_{p_{3/2}}$, $V_{d_{3/2}}$, $V_{d_{5/2}}$ usw. und somit auch unterschiedliche Pseudoorbitale für $p_{1/2}$, $p_{3/2}$, $d_{3/2}$, $d_{5/2}$ usw. Abbildung 2.2 verdeutlicht dies anhand der Radialteile der Allelektronen- und Pseudoorbitale der $5p_{1/2}$ - und $5p_{3/2}$ -Orbitale der $5d^86s^2$ -Konfiguration des Platins.

Durch gewichtete Mittelung über j lässt sich aus dem zweikomponentigen Potential wiederum ein einkomponentiges Pseudopotential $V^{PP,av}$ erzeugen:

$$V^{PP,av}(r_i) = \sum_{l=0}^{L-1} V_l^{PP}(r_i) \mathcal{P}_l \quad (2.53)$$

Dabei erfolgt die Mittelung analog zur Mittelung über die Energien relativistischer Zustände, bei der man mit dem Entartungsgrad $2J + 1$ eines Zustandes mit Quantenzahl J multipliziert und anschließend durch die Summe aller entarteten Zustände dividiert. Das führt bei den Pseudopotentialtermen mit Nebenquantenzahlen $l > 0$, die

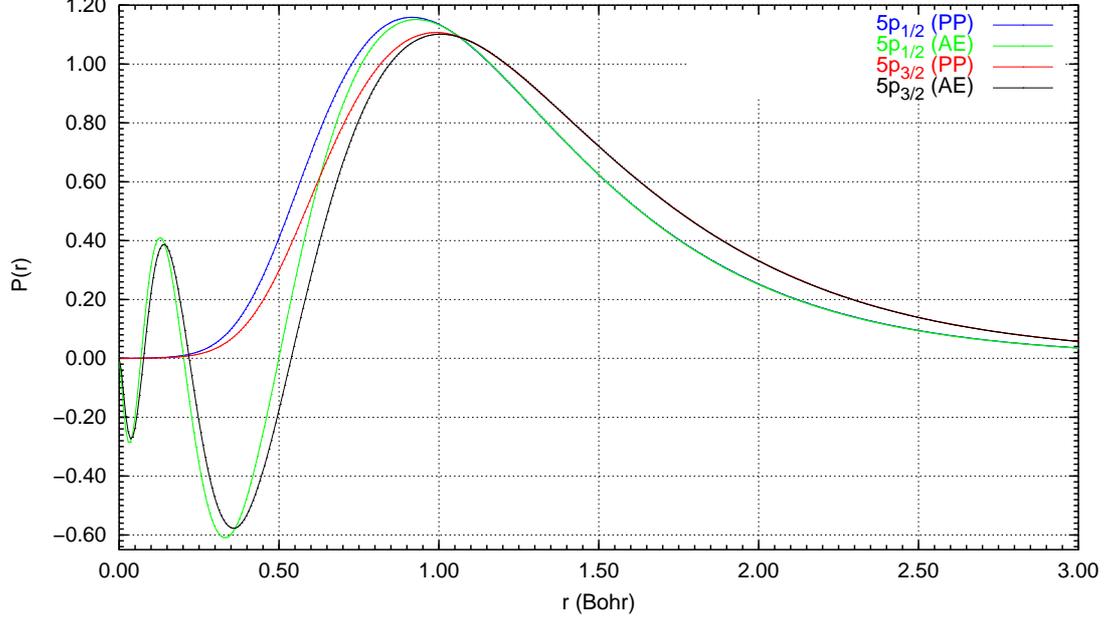


Abbildung 2.2: Radialteil der Pseudoorbitale (blaue bzw. rote Linie) und der Allelektronenorbitale (grüne bzw. schwarze Linie) der $5p_{1/2}$ - bzw. $5p_{3/2}$ -Orbitale der $5d^8 6s^2$ -Konfiguration des Platins. Verwendet wurde das in dieser Arbeit justierte *small core*-Pseudopotential mit 18 Valenzelektronen.

im zweikomponentigen Pseudopotential in zwei Terme mit $j = l - 1/2$ bzw. $j = l + 1/2$ aufgespalten sind, zu einem Entartungsgrad von $2l$ bzw. $2(l + 1)$, womit sich folgende Gleichung für die Mittelung der Pseudopotentialterme ergibt:

$$V^{PP,av}(r_i) = \frac{1}{2l + 1} (lV_{l,l-1/2}^{PP}(r_i) + (l + 1)V_{l,l+1/2}^{PP}(r_i)) \quad (2.54)$$

Zusätzlich lässt sich für $l > 0$ auch ein Spin-Bahn-Potential $V^{PP,SO}$ erhalten:

$$V^{PP,SO}(r_i) = \sum_{l=1}^{L-1} \frac{\Delta V_l^{PP}(r_i)}{2l + 1} (l\mathcal{P}_{l,l+1/2} - (l + 1)\mathcal{P}_{l,l-1/2}) \quad (2.55)$$

Dabei ist

$$\Delta V_l^{PP}(r_i) = V_{l,l+1/2}^{PP}(r_i) - V_{l,l-1/2}^{PP}(r_i). \quad (2.56)$$

Aus technischen Gründen (um Integrale über Spin-Bahn-Funktionen als Produkte von einfacher zu berechnenden Integralen über reine Bahnfunktionen und Integralen über reine Spinfunktionen auszudrücken, s. [39]) werden die Spin- und Ortskoordinaten des Spin-Bahn-Operators getrennt, wodurch das Spin-Bahn-Potential letztlich folgendes Aussehen hat:

$$V^{PP,SO}(r_i) = \sum_{l=1}^{L-1} \frac{2\Delta V_l^{PP}(r_i)}{2l+1} \mathcal{P}_l \mathbf{ls} \mathcal{P}_l \quad (2.57)$$

Die einzelnen semilokalen Terme des zweikomponentigen Pseudopotentials werden analog zu den einkomponentigen Pseudopotentialen wiederum als Linearkombinationen von Gaußfunktionen angesetzt:

$$V_{lj}^{PP}(r_i) = \sum_k r_i^{n_{ljk}} B_{ljk} \exp(-\beta_{ljk} r_i^2) \quad (2.58)$$

Da die n_{ljk} üblicherweise auf Null gesetzt werden, müssen also wiederum nur die Exponenten β_{ljk} und Koeffizienten B_{ljk} der Gaußfunktionen bestimmt werden.

Zweikomponentige *small core*-Pseudopotentiale des Stuttgarter Typs wurden schon für Elemente der Gruppen 1 [40], 2 [41], 11–12 [42], 13–15 [43] und 16–18 [44] sowie die 3d-Übergangsmetalle [3] justiert. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Justierung der Pseudopotentiale für die Elemente der Gruppen 17 und 18 und erweitert die Liste der verfügbaren Pseudopotentiale um die 4d- und 5d-Übergangsmetalle.

Methode der Pseudopotentialjustierung

Die Justierung der Pseudopotentiale erfolgt in einem *least squares fit* an Referenzdaten aus Allelektronenrechnungen. Bei einem *least squares fit* wird die Fehlerquadratsumme S minimiert; die Fehlerquadratsumme S_I einer nicht-relativistischen elektronischen Orbitalkonfiguration mit N relativistischen Zuständen ist dabei gegeben durch

$$S_I = \sum_K^N \omega_K (E_K^{AE} - E_K^{PP})^2. \quad (2.59)$$

Die Wichtungsfaktoren ω_K entsprechen dabei im Normalfall der Entartung des entsprechenden K -ten relativistischen Zustandes, d.h. ein $(2J+1)$ -fach entarteter relativistischer Zustand mit Quantenzahl J hat dementsprechend das $(2J+1)$ -fache

Gewicht. Allerdings ist es grundsätzlich möglich, andere Gewichtungsfaktoren zu verwenden, um z.B. die tiefsten LS -Multipletts einer elektronischen Konfiguration stärker zu gewichten als die energetisch höher liegenden. Die Energien E_K^{AE} bzw. E_K^{PP} bezeichnen die Allelektronen-Referenzenergien bzw. die Pseudopotential-Valenzenergien der betrachteten relativistischen Zustände. Sowohl bei Allelektronen- als auch bei Pseudopotentialrechnungen werden diese aus *average level*-Rechnungen erhalten, bei denen die über alle relativistischen Zustände gewichtet gemittelte Energie für einen Satz von gemeinsamen Spinoren optimiert wird; die Gewichtung erfolgt auch hier über die Entartung der relativistischen Zustände.

Die Allelektronen-Referenzenergie E_K^{AE} wird erhalten aus der Differenz der Allelektronenenergie $E_K^{AE,Ref}$ eines Referenzzustandes und der Rumpfenenergie $E^{AE,Rumpf}$ des Rumpfes, der später durch das justierte Pseudopotential ersetzt werden soll; diese Rumpfenenergie wird durch eine separate Rechnung für den Rumpf erhalten. Die so gebildete Allelektronen-Valenzenergie kann zusätzlich noch um eine vergleichsweise kleine Energie ΔE verschoben werden, die für alle relativistischen Zustände aller elektronischen Konfigurationen gleich ist:

$$E_K^{AE} = E_K^{AE,Ref} - E^{AE,Rumpf} + \Delta E \quad (2.60)$$

Die Einführung dieses Energieshifts ist somit gleichbedeutend mit der Aufgabe der (ohnehin eher unwichtigen) Bedingung, dass die Pseudopotential-Valenzenergie exakt der Allelektronen-Valenzenergie entsprechen muß; stattdessen wird nunmehr nur noch gefordert, dass die Energiedifferenzen zwischen den betrachteten Referenzkonfigurationen richtig wiedergegeben werden müssen.

Die Valenzenergie einer Pseudopotentialrechnung E_K^{PP} entspricht der Gesamtenergie der Pseudopotentialrechnung und ist von den Pseudopotentialparametern n_{ljk} , B_{ljk} und β_{ljk} abhängig. Da an eine Vielzahl von elektronischen Konfigurationen gefittet wird, lässt sich die Fehlerquadratsumme schlussendlich schreiben als

$$S = \sum_I \tilde{\omega}_I \sum_K \omega_K (E_{IK}^{AE} - E_{IK}^{PP}(\vec{n}, \vec{A}, \vec{\beta}))^2. \quad (2.61)$$

Die Wichtungsfaktoren $\tilde{\omega}_I$ werden üblicherweise so gewählt, dass alle elektronischen Konfigurationen mit gleichem Gewicht in die Justierung des Pseudopotentials eingehen;

dabei läuft der Index I über die Anzahl der elektronischen Konfigurationen und die Summen laufen über alle relativistischen Zustände aller elektronischen Konfigurationen. Die Fehlerquadratsumme S wird nun minimiert, indem man die Ableitungen von S nach den einzelnen Pseudopotentialparametern bildet und nach deren Nullstellen sucht.

Der Energieshift ΔE wird in dieser Arbeit neu eingeführt, um kleinere Fehlerquadratsummen bei der Justierung von Potentialen für die Übergangsmetalle zu erhalten; in den bisherigen Arbeiten wurden als Referenzenergien die Allelektronen-Valenzenergien verwendet. Durch diesen zusätzlichen Freiheitsgrad kann nach beendeter Optimierung häufig eine Fehlerquadratsumme erhalten werden, die um fast eine Größenordnung kleiner ist als die Fehlerquadratsumme, die man am Ende einer Optimierung mit $\Delta E = 0$ erhält. Ist ΔE optimiert, so ist die Optimierung von (2.61) gleichbedeutend mit einer Justierung an die Energiedifferenzen $\Delta E_{IK,JL}^{AE}$ zwischen den Energien $E_{IK}^{AE,Ref}$ und $E_{JL}^{AE,Ref}$ zweier Referenzzustände:

$$S' = \sum_{IJ} \tilde{\omega}_I \tilde{\omega}_J \sum_{KL} \omega_K \omega_L (\Delta E_{IK,JL}^{AE} - \Delta E_{IK,JL}^{PP}(\vec{n}, \vec{A}, \vec{\beta}))^2. \quad (2.62)$$

3 Justierte Pseudopotentiale

Als Referenzenergien sämtlicher Fits dienten Energien, die aus numerischen *average level* MCDHF-Rechnungen unter störungstheoretischer Berücksichtigung der Breit-Wechselwirkung erhalten wurden. Dabei wurden für unterschiedliche nicht-relativistische Orbitalkonfigurationen jeweils *average level*-Rechnungen durchgeführt, bei denen eine gemittelte Energie aller relativistischen Zustände der betrachteten nicht-relativistischen Orbitalkonfiguration optimiert wurde; die Mittelung geschah durch gewichtetes Mitteln über die Entartungen der relativistischen Zustände. Die *ab initio* Rechnungen wurden mit dem Programm GRASP [2] durchgeführt, zum Fitten der Pseudopotentiale wurde das von M. Dolg entwickelte und von B. Metz erweiterte [36] Programm NEWTON verwendet.

3.1 Elemente der Gruppen 17 und 18

3.1.1 Details der Justierung

Die Pseudopotentiale für die Elemente der Gruppen 17 und 18 wurden in zwei Schritten justiert. Zunächst wurden in einem MEFIT die *s*-, *p*- und *d*-Komponenten der Pseudopotentiale mit 25 bzw. 26 Valenzelektronen justiert, wobei als Start jeweils das optimierte Pseudopotential des linken Nachbarn im Periodensystem verwendet wurde. Anschließend wurden separat die *f*-Komponenten bzw. bei Astat und Radon auch die *g*-Komponenten der Potentiale justiert; im Unterschied zum in Kapitel 2.4.2 angegebenen Verfahren geschah das hier nicht durch einen SEFIT, sondern durch einen MEFIT (s.u.).

Als Referenzkonfigurationen für den Fit der *s*-, *p*- und *d*-Komponenten dienten dabei für ein Element X der Gruppe 17 die folgenden 15 elektronischen Konfigurationen (*n*

steht für die Periode des entsprechenden Elements; nicht explizit angegebene energetisch tiefer bzw. höher liegende Orbitale sind voll besetzt bzw. komplett leer):

- X^0 : $ns^2np^5, ns^1np^6, ns^2np^4(n+1)s^1, ns^2np^4(n+1)p^1$
- X^+ : $ns^2np^4, ns^1np^5, ns^2np^3(n+1)s^1, ns^2np^3(n+1)p^1, ns^2np^3nd^1, (n-1)d^9ns^2np^5$
- X^{2+} : $ns^2np^3, ns^1np^4, ns^2np^2nd^1, (n-1)d^9ns^2np^4$
- X^- : ns^2np^6

Das führte zu insgesamt 199 relativistischen Zuständen, an deren Energien die Pseudopotentiale letztendlich justiert wurden. Für ein Element der Gruppe 18 wurden 16 Referenzkonfigurationen mit insgesamt 162 relativistischen Zuständen verwendet, wobei die Referenzkonfigurationen wie folgt aussahen:

- X^0 : $ns^2np^6, ns^2np^5(n+1)s^1, ns^2np^5(n+1)p^1, ns^2np^5nd^1, ns^1np^6(n+1)p^1$
- X^+ : $ns^2np^5, ns^1np^6, ns^2np^4(n+1)s^1, ns^2np^4(n+1)p^1, ns^2np^4nd^1, (n-1)d^9ns^2np^6$
- X^{2+} : $ns^2np^4, ns^1np^5, ns^2np^3(n+1)s^1, ns^2np^3nd^1, (n-1)d^9ns^2np^5$

Bei den *small core*-Pseudopotentialen der Gruppen 17 und 18 werden 25 bzw. 26 Elektronen explizit behandelt. Dadurch wird der attraktive $-Q/r$ -Term der Pseudopotentiale so groß, dass es u.U. zur Ausbildung eines Nebenmaximums im Rumpfbereich des Radialteils eines Pseudoorbitals kommen kann. Zu diesem unerwünschten Verhalten kann es insbesondere bei s -Orbitalen kommen, da hier der repulsive Zentrifugalterm $l(l+1)/(2r^2)$ fehlt bzw. gleich Null ist und weil die funktionale Form der semilokalen Terme (welche reine Gaußfunktionen sind) der Singularität des Gesamtpotentials für $r \rightarrow 0$ nicht entgegenwirkt. Abbildung 3.1 zeigt die Gesamtpotentiale, die auf s - bzw. p -Elektronen wirken: während das auf die p -Elektronen wirkende Gesamtpotential dank des Zentrifugalterms im Rumpfbereich stark repulsiv ist, wirkt das auf die s -Elektronen wirkende Gesamtpotential in Kernnähe stark attraktiv und nur im Bereich zwischen ~ 0.1 bis ~ 0.3 Bohr repulsiv.

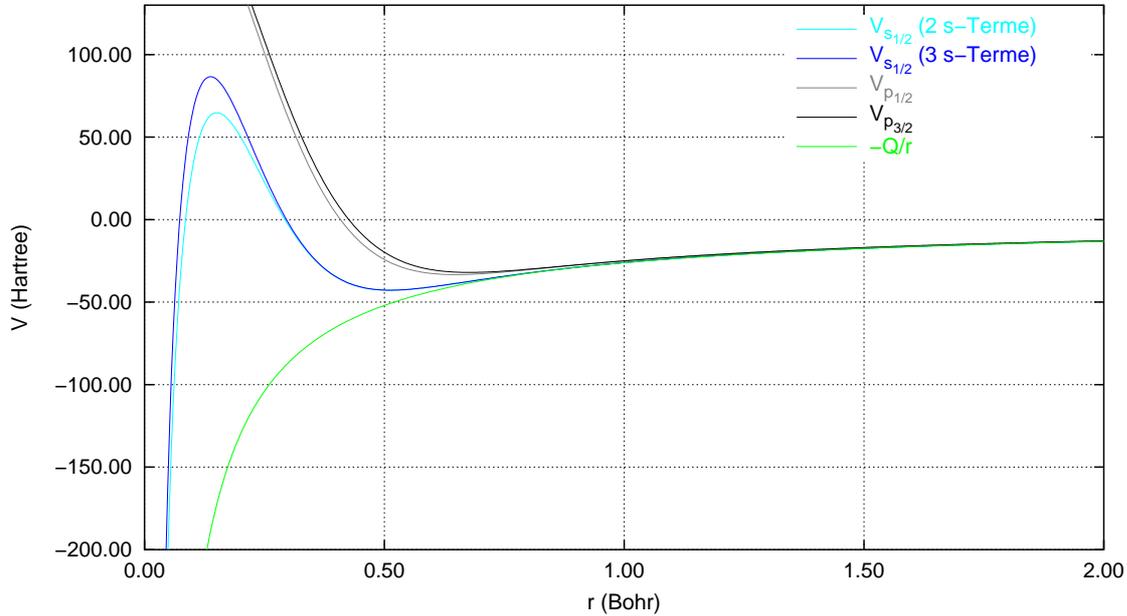


Abbildung 3.1: Gesamtpotentiale $V_{lj} = V_{lj}^{PP} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Q}{r}$, die beim Xenon auf s -, $p_{1/2}$ - und $p_{3/2}$ -Elektronen wirken. Man erkennt, dass durch Hinzunahme des 3. s -Terms des Pseudopotentials (dunkelblaue Kurve) das auf die s -Elektronen wirkende Gesamtpotential repulsiver wird als es mit nur 2 s -Termen ist (hellblaue Kurve). Zum Vergleich ist auch das reine Coulombpotential aufgetragen (grüne Kurve).

Besonders stark tritt dieser Effekt beim $4s$ -Orbital des Xenons, d.h. seinem *outer core*-Orbital, auf (vgl. Abbildung 3.2); die *outer core*-Orbitale sind von diesem Effekt besonders betroffen, da sie in allen Referenzzuständen doppelt besetzt sind und Orbitalinformationen somit nur sehr indirekt in den Fit eingehen. Um dieses Problem systematisch zu umgehen, kann man in den Fit elektronische Konfigurationen aufnehmen, die durch Anregungen aus den *outer core*-Orbitalen entstehen, und/oder Konfigurationen, bei denen im Wesentlichen nur die *outer core*-Orbitale mit Elektronen besetzt sind. Dieser Ansatz wurde bei der Justierung der Pseudopotentiale für die Übergangsmetalle verwendet (s. Kapitel 3.2 und Kapitel 3.3), während bei den Gruppen 17 und 18 das Problem pragmatisch durch Hinzunahme eines dritten s -Terms im Pseudopotential gelöst wurde. Dieser zusätzliche Term sollte folgende Bedingungen erfüllen:

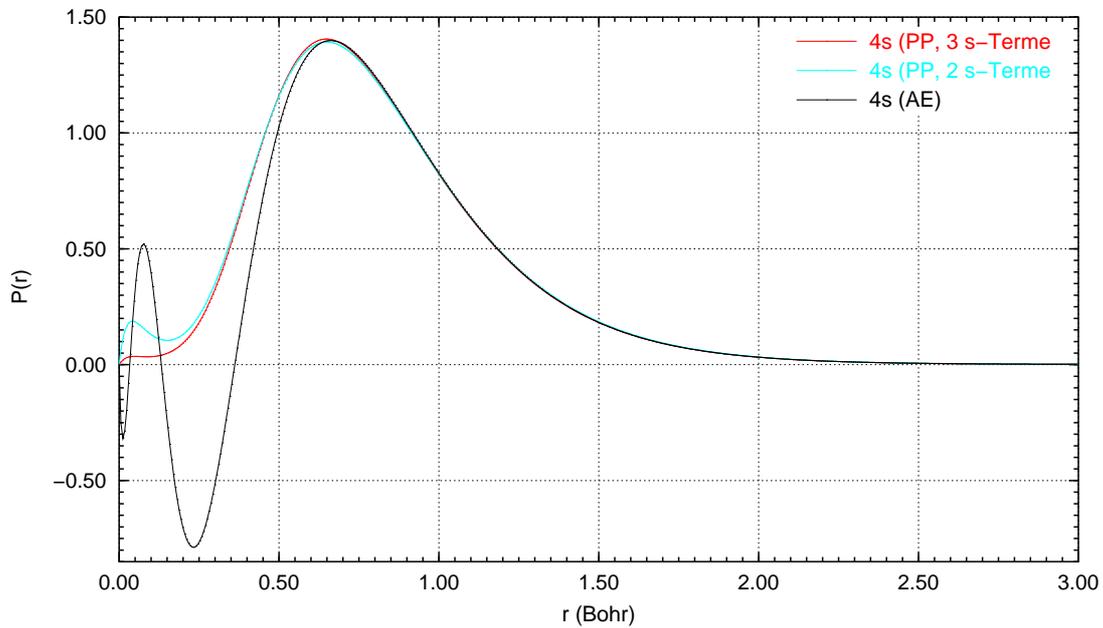


Abbildung 3.2: Radialteil der $4s$ -Pseudoorbitale bei Verwendung eines Pseudopotentials ohne (hellblaue Linie) bzw. mit zusätzlichem s -Term (rote Linie) und des Allelektronenorbitals (schwarze Linie) für die $5s^2 5p^6$ -Grundzustandskonfiguration des Xenons.

- Der zusätzliche Term sollte das Nebenmaximum im Radialteil des Pseudoorbitals verhindern und somit im Rumpfbereich zu einem monoton steigenden Radialteil führen.
- Für $r \rightarrow 0$ sollte der zusätzliche Term stark repulsiv sein, d.h. der Koeffizient sollte groß sein.
- Der Term sollte schnell abfallen, damit er den langreichweitigen Teil des Pseudopotentials nicht verändert, d.h. der Exponent sollte groß sein.
- Der zusätzliche Term sollte das Pseudopotential nicht so stark verändern, dass systematische Untersuchungen innerhalb einer Periode des Periodensystems bzw. das Erkennen von Trends innerhalb derselben gestört werden. Das bedeutet u.a., dass der Basissatz eines Atoms der Gruppe 17 sich nicht zu stark vom Basissatz eines Atoms der Gruppe 16 unterscheiden sollte.

Abbildung 3.1 zeigt, dass sich durch Hinzunahme des dritten s -Terms des Pseudopotentials das grundsätzliche Aussehen des auf die s -Elektronen wirkenden Gesamtpotentials zwar nicht ändert, der Maximalwert des Gesamtpotentials und die Breite der Barriere jedoch größer werden. Diese Änderungen reichen aus, um die Ausbildung des Nebenmaximums im Radialteil des $4s$ -Pseudoorbitals zwar nicht komplett zu verhindern, aber zumindest deutlich zu unterdrücken; außerdem stimmt beim Pseudopotential mit dem zusätzlichen s -Term auch im Bereich des Maximums das Pseudoorbital besser mit dem Allelektronenorbital überein (vgl. Abb. 3.2). Prinzipiell könnte das Maximum durch Wahl eines sehr großen Koeffizienten für den 3. s -Term komplett unterdrückt werden, was aber mit einer starken Änderung des Pseudopotentials gegenüber den Pseudopotentialen der anderen Elemente der Periode einherginge. Das wiederum würde die Untersuchung von Trends innerhalb dieser Periode erschweren, weshalb beim Xenon dieses nicht ganz ideale Pseudoorbital in Kauf genommen wurde.

Da der zusätzliche s -Term in erster Linie auf das $(n-1)s$ -Orbital wirkt, dieses bei allen Referenzzuständen aber doppelt besetzt ist, ändert sich dieser Term im Laufe der Pseudopotentialjustierung kaum. Deshalb muß man o.a. Bedingungen schon beim Erstellen eines Start-Pseudopotentials für die Optimierung beachten bzw. durch Experimentieren herausfinden, welche Koeffizienten und Exponenten diese Bedingungen am besten erfüllen. Als beste Lösungen erwiesen sich hier für alle Elemente ein Koeffizient von 50 a.u. und Exponenten, die etwas mehr als doppelt so groß waren wie der größere Exponent der beiden schon vorhandenen s -Terme. Wie diese Exponenten am Start gewählt wurden, lässt sich anhand der im Anhang A (Kapitel A.1) angegebenen Parameter der optimierten Pseudopotentiale leicht erkennen.

Anders als in Kapitel 2.4.2 beschrieben, wurden sowohl die f -Komponenten sämtlicher Elemente als auch die g -Komponenten für Astat und Radon nicht in einem SEFIT, sondern in einem MEFIT erhalten. Dabei wurde nicht an Konfigurationen mit nur einem Valenzelektron justiert, sondern an Konfigurationen mit 9 Valenzelektronen; bei allen diesen Konfigurationen waren die $(n-1)sp$ -Orbitale voll besetzt. Im Einzelnen handelte es sich um folgende Konfigurationen:

Brom/Krypton:	[Ar](4, 5, 6, 7) f^1
Iod/Xenon:	[Kr](4, 5, 6, 7) f^1
Astat/Radon:	[Xe]4 f^{14} (5, 6, 7, 8) f^1 ; [Xe]4 f^{14} (5, 6, 7, 8) g^1

Gegenüber einem Fit an Einelektronenzustände hat der Fit an die angegebenen Konfigurationen den Vorteil, dass sich diese weniger stark von den niedrig geladenen Zuständen unterscheiden, an welche die s -, p - und d -Komponenten der Potentiale justiert wurden. Die verwendeten Zustände sind zwar 16-fach (Gruppe 17) bzw. 17-fach (Gruppe 18) positiv geladen, damit aber immer noch weniger hoch geladen als die 24-fach bzw. 25-fach positiv geladenen Einelektronenzustände. Beim Fit an diese Mehrelektronenzustände muss allerdings beachtet werden, dass auf die $(n-1)s$ - und $(n-1)p$ -Elektronen die schon justierten s - und p -Komponenten des Pseudopotentials wirken und somit zur Pseudopotentialenergie E_K^{PP} beitragen. Dementsprechend erhält man die Allelektronen-Valenzenergie E_K^{AE} , an die justiert werden soll, nicht mehr als Differenz der Allelektronenenergien des Referenzzustandes $E_K^{AE,Ref}$ und des Rumpfes $E_K^{AE,Rumpf}$ (vgl. (2.60)), sondern als Differenz von $E_K^{AE,Ref}$ und der um die Pseudopotentialenergie $E_K^{PP,oc}$ korrigierten Allelektronenenergie $E_K^{AE,oc}$ derjenigen Konfiguration, bei der nur die *outer core*-Orbitale doppelt besetzt sind:

$$E_K^{AE} = E_K^{AE,Ref} - (E_K^{AE,oc} - E_K^{PP,oc}) \quad (3.1)$$

3.1.2 Qualität des Fits

Die Qualität des Fits lässt sich durch einen Vergleich von Allelektronen- und Pseudopotentialergebnissen für die Energien relativistischer Zustände bzw. deren Konfigurationsmittel überprüfen. Tabelle 3.1 zeigt einen Überblick über die maximalen Abweichungen der Pseudopotential- von den Allelektronenergebnissen sowie die Wurzel der mittleren Quadrate dieser Abweichungen. Dabei treten die größten Abweichungen der relativistischen Zustände von 0.13 eV bzw. 0.10 eV bei energetisch hochgelegenen Zuständen von Konfigurationen mit offener $(n-1)d$ -Schale auf ($3d^9 4s^2 4p^4$ bei Brom, $3d^9 4s^2 4p^5$ bei Krypton), während die größten Abweichungen der Konfigurationsmittel bei Konfigurationen auftreten, bei denen die nd -Schale besetzt ist ($ns^2 np^2 nd^1$ bei den

Tabelle 3.1: Genauigkeit des Fits für die Elemente der Gruppen 17 und 18: Maximale absolute Abweichungen der Pseudopotential- von den Allelektronenenergien; in Klammern Wurzeln der mittleren Quadrate der Abweichungen. Angaben in eV.

Element	Relativistische Zustände	Konfigurationsmittel
Br	0.13 (0.023)	0.01 (0.003)
I	0.06 (0.023)	0.02 (0.013)
At	0.04 (0.011)	0.01 (0.005)
Kr	0.10 (0.024)	0.02 (0.009)
Xe	0.06 (0.018)	0.01 (0.006)
Rn	0.04 (0.017)	0.02 (0.009)

Elementen der Gruppe 17, $ns^2np^3nd^1$ bei Gruppe 18). Bei all diesen Fällen handelt es sich um energetisch hochliegende Konfigurationen von zweifach positiv geladenen Ionen, energetisch tiefer liegende (und somit für molekulare Rechnungen wichtigere) Konfigurationen werden besser beschrieben.

In Anhang A sind zusätzlich zu den Pseudopotentialparametern der V_{ij}^{PP} (vgl. (2.58)) auch die Allelektronen- und Pseudopotentialergebnisse für die Orbitalenergien ϵ sowie für die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ und $\langle r^2 \rangle$ ausgewählter atomarer Zustände angegeben. Man erkennt, dass sich die Pseudopotentialergebnisse für die Orbitalenergien in der Regel um weniger als 1% von den entsprechenden Allelektronenergebnissen unterscheiden; Ausnahmen sind dabei die Orbitalenergien des 4s-Orbitals, d.h. des *outer core-s*-Orbitals, beim Brom und Krypton, die um 3.4% bzw. 3.7% abweichen. Wichtiger für molekulare Rechnungen sind aber die Abweichungen der Valenzorbitale, die zumeist deutlich kleiner als 0.5% sind. (Die einzige Ausnahme stellt die Energie des $6p_{1/2}$ -Orbitals im anionischen Zustand des Astats dar, für welche der relative Fehler etwa 1% beträgt.) Ähnliches gilt auch für die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ und $\langle r^2 \rangle$, die auf Grund der unterschiedlichen Form der Pseudo- und Allelektronenorbitale ohnehin nicht komplett identisch sein können: die größten Abweichungen findet man bei den *outer core*-Orbitalen (etwa 2-3%), während die Übereinstimmung bei den Valenzorbitalen sehr viel besser ist (Abweichungen von maximal 0.5%). Tabelle 3.2 gibt die mittleren Absolutwerte der relativen Fehler der

Tabelle 3.2: Genauigkeit des Fits für die Elemente der Gruppen 17 und 18: Mittlerer Absolutwert der relativen Fehler der Orbitaldaten (für die Konfigurationen aus Anhang A). Angaben in Prozent.

	ϵ	$\langle r \rangle$	$\langle r^2 \rangle$
nur <i>outer core</i> -Orbitale	0.85	2.09	1.31
nur $(n-1)d$ -Orbitale	0.09	0.93	1.44
nur Valenzorbitale	0.14	0.09	0.13
alle Orbitale	0.39	1.05	0.90

Orbitaldaten für die im Anhang aufgeführten Konfigurationen wieder. Auch anhand dieser Werte lässt sich erkennen, dass die wichtigen Valenzorbitale besser wiedergegeben werden als die *outer core*-Orbitale. Insgesamt wird deutlich, dass die Orbitale sehr gut reproduziert werden können, obwohl keine Informationen über diese Orbitale direkt in den Fit eingehen.

3.1.3 Iod, 2. Satz von Parametern

Für Iod wurde zusätzlich zu dem Pseudopotential, welches nach der oben beschriebenen Justierung erhalten wurde, ein weiteres Pseudopotential erzeugt. Um einen besseren Fit zu ermöglichen, wurde hier ein konstanter Energieshift ΔE zugelassen und optimiert (s. Kapitel 2.4.2, Gl. (2.60)). Durch die Einführung von ΔE wird die 25-fach positiv geladene Konfiguration, die beim Fit an die absoluten Valenzenergien implizit im Satz der Referenzkonfigurationen enthalten war, aus diesem entfernt und es gehen Informationen über die *outer core*-Orbitale verloren. Um dieses zu kompensieren, wurde der in Kapitel 3.1 angegebene Satz von Referenzkonfigurationen um drei elektronische Konfigurationen erweitert, die durch Anregungen aus den *outer core*-Orbitalen bzw. dem $(n-1)d$ -Orbital erhalten werden können. Dabei handelte es sich um folgende neutrale Konfigurationen: $4s^1 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$, $4s^2 4p^5 4d^{10} 5s^2 5p^6$ und $4s^2 4p^6 4d^9 5s^2 5p^6$. Der optimierte Energieshift liegt bei 2.0 Hartree, was etwa 0.7% der Allelektronen-Valenzenergie entspricht.

Durch beide Maßnahmen wird die Genauigkeit des Fits stark verbessert, da sich die

maximalen Fehler der relativistischen Zustände und der Konfigurationsmittel von 0.06 eV auf 0.05 eV bzw. von 0.02 auf weniger als 0.003 eV verringern (vgl. Tab. 3.1). Dementsprechend verbessern sich auch die Wurzeln der mittleren Fehlerquadrate auf 0.009 eV für die relativistischen Zustände bzw. 0.001 eV für die Konfigurationsmittel. Insgesamt verringert sich die Fehlerquadratsumme trotz der Einführung der neuen Referenzzustände durch die Einführung und Optimierung von ΔE auf weniger als ein Fünftel des ursprünglichen Wertes, weshalb beim rejustierten Pseudopotential nur 2 Projektoren je d -Komponente benötigt werden.

Allerdings werden beim Grundzustand und dem Anion mit dem neuen Shift-Pseudopotential die Orbitale schlechter beschrieben als durch das schon vorhandene Standard-Pseudopotential (vgl. Tab. A.4 und A.6); so liegen die durch das Shift-Pseudopotential erhaltenen Orbitalenergien energetisch höher und damit in der Regel schlechter als die durch das Standard-Pseudopotential erhaltenen Orbitalenergien. Durch Verwendung des Shift-Pseudopotentials werden die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ größer erhalten als bei Verwendung des Standard-Pseudopotentials; da die $\langle r \rangle$ durch das Standard-Pseudopotential in den meisten Fällen schon größer als die entsprechenden Allelektronenergebnisse erhalten werden, wird die Abweichung von den Allelektronenergebnissen demnach größer. Eine Ausnahme stellt dabei nur das $5p_{3/2}$ -Orbital dar: dieses wird durch das Standard-Pseudopotential als zu klein, durch das Shift-Pseudopotential jedoch als zu groß erhalten. Damit steht das Shift-Pseudopotential im Einklang mit den anderen Pseudopotentialen der Elemente der Gruppen 17 und 18, bei denen immer zu große r -Erwartungswerte für die $np_{3/2}$ -Valenzorbitale erhalten werden. Da der Erwartungswert dieses Orbitals starken Einfluß auf die Bindungslänge in einem Molekül hat, führt ein zu kleiner Wert letztlich zu einer zu kurzen Bindung. Aus diesem Grund ist das Shift-Pseudopotential besonders für hochgenaue Berechnungen von Bindungslängen und spektroskopischen Konstanten kleiner Moleküle wie IO bzw. IO^- geeignet [45].

3.2 4d-Übergangsmetalle

3.2.1 Details der Justierung

Auch bei den 4d-Übergangsmetallen wurde die Justierung der Pseudopotentiale mit 11 (Yttrium) bis 18 (Palladium) Valenzelektronen in zwei Schritten vorgenommen. Wiederum wurden zunächst die s -, p - und d -Komponenten der entsprechenden Pseudopotentiale in einem MEFIT justiert und anschließend die f -Komponenten. Dabei geschah die Justierung der f -Komponenten analog zu der Justierung der f -Komponenten der Elemente der Gruppen 17 und 18 in einem MEFIT.

Wie schon in Kapitel 3.1 erwähnt, wurde bei der Justierung der Pseudopotentiale der Übergangsmetalle ein neuer Ansatz verwendet, um den Fit für die Valenzorbitale zu verbessern. Dieser Ansatz bestand darin, eine Energie ΔE einzuführen, die auf alle Referenzenergien addiert und dabei optimiert wird. Die Einführung von ΔE ist gleichbedeutend mit der Aufgabe der Nebenbedingung, dass die Pseudopotential-Energien (bei einem idealen Fit) exakt den Allelektronen-Valenzenergien entsprechen müssen; stattdessen wird nun lediglich gefordert, dass die Energiedifferenzen zwischen Referenzzuständen, die hierbei zu unterschiedlichen Konfigurationen gehören können, richtig wiedergegeben werden müssen (vgl. Gl. (2.62)). Allerdings gehen dadurch Informationen über die *outer core*-Orbitale verloren (s. Kapitel 3.1.3); um diesen Verlust zu kompensieren, wurden die Pseudopotentiale nicht nur an neutrale und niedrig geladene Zustände justiert, sondern auch an höher geladene Zustände. Bei diesen Zuständen handelte es sich um Zustände derjenigen elektronischen Konfigurationen, die sich aus der $(n-1)s^2(n-1)p^6$ -Konfiguration, d.h. der Konfiguration, bei der nur die *outer core*-Orbitale besetzt sind, durch Weg- oder Hinzunahme eines Elektrons erzeugen ließen. Insgesamt wurden für ein Element X der m -ten Gruppe des Periodensystems folgende 29 Referenzkonfigurationen zur Justierung des Pseudopotentials verwendet:

- X^0 : $4d^{m-2}5s^2, 4d^{m-2}5s^15p^1, 4d^{m-1}5s^1, 4d^{m-1}5p^1, 4d^m,$
 $4d^{m-3}5s^25p^1, 4d^{m-3}5s^26s^1, 4d^{m-3}5s^26p^1$
- X^+ : $4d^{m-2}5s^1, 4d^{m-2}5p^1, 4d^{m-2}6s^1, 4d^{m-1}, 4d^{m-3}5s^2, 4d^{m-3}5s^15p^1$

- X^{2+} : $4d^{m-2}, 4d^{m-3}5s^1, 4d^{m-3}5p^1$
- $X^{(m-1)+}$: $4s^24p^6(5, 6, 7)s^1, 4s^24p^6(5, 6, 7)p^1, 4s^24p^6(4, 5, 6)d^1$
- X^{m+} : $4s^24p^6$
- $X^{(m+1)+}$: $4s^24p^5, 4s^14p^6$

Die nicht angegebenen energetisch tiefer gelegenen Orbitale sind dabei vollständig besetzt; das gilt im Besonderen für die *outer core*-Orbitale, welche bei den neutralen und niedrig geladenen Konfigurationen nicht explizit angegeben werden. Für Yttrium tauchen zweifach positiv geladene Konfigurationen in obiger Auflistung doppelt auf, deshalb führen die angegebenen Konfigurationen dort nur zu 26 Referenzkonfigurationen. Die angegebenen elektronischen Konfigurationen liefern letztlich 163 (Yttrium) bis 2228 (Technetium) relativistische Zustände, an welche die Pseudopotentiale justiert wurden (vgl. Tab. 3.3). Als Startpotentiale für die Fits dienten die schon früher optimierten MWB-Pseudopotentiale von Andrae *et al.* [32]. Da der hier beschriebene Ansatz der Hinzunahme hochgeladener Konfigurationen erst im Laufe dieser Arbeit entwickelt wurde, wurden zuerst Pseudopotentiale in der üblichen Weise nur an die neutralen und niedrig geladenen Zustände justiert; die so erhaltenen Pseudopotentiale wurden dann als Startpotentiale für den Fit an alle Konfigurationen verwendet.

Die Konfigurationen mit der höchsten Ladung sind also nur noch $(m+1)$ -fach positiv geladen, während bei der Justierung an Allelektronen-Valenzenergien die n -fach positiv geladene Konfiguration implizit in den Fit eines Pseudopotentials mit n explizit behandelten Elektronen eingeht. Die Energie ΔE wurde ‘per Hand’ optimiert, indem

Tabelle 3.3: Anzahl N relativistischer Referenzzustände für den Fit sowie optimierte Energieshifts ΔE (in Hartree).

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
N	163	474	1036	1750	2228	2173	1588	861
ΔE	0.10	0.13	0.17	0.21	0.25	0.29	0.33	0.39

unter Verwendung unterschiedlicher Werte für ΔE vollständige Optimierungen durchgeführt wurden; das Pseudopotential desjenigen Fits, welcher schlussendlich die kleinste Fehlerquadratsumme aufwies, wurde letztlich verwendet. Dabei blieb ΔE mit Werten zwischen 0.10 und 0.39 Hartree (s. Tab. 3.3) vergleichsweise klein und war in allen Fällen deutlich kleiner als 1% der Valenzenergien, an die justiert wurde.

Wie auch bei den Pseudopotentialen für die Elemente der Gruppen 17 und 18 (s. voriges Kapitel) wurden die f -Komponenten der Pseudopotentiale für die $4d$ -Übergangsmetalle durch einen MEFIT an Zustände mit 9 Valenzelektronen erhalten. Als Referenzkonfigurationen dienten dabei für jedes Element X der m -ten Gruppe folgende Zustände:

- $X^{(m-1)+}$: $[\text{Kr}](4, 5, 6, 7)f^1$

Dementsprechend mussten auch hier die Referenzenergien nach Gl. (3.1) korrigiert werden.

3.2.2 Qualität des Fits

Verglichen mit den Ergebnissen für die Pseudopotentiale der Elemente der Gruppen 17 und 18 sind die maximalen Fehler (und somit auch die Wurzeln der mittleren Fehlerquadrate) der Energien sowohl der relativistischen Zustände als auch der Konfigurationsmittel bei den $4d$ -Übergangsmetallen deutlich größer (s. Tab. 3.4). Das liegt zum einen an der Hinzunahme der hochgeladenen Zustände, da die größten Fehler der Konfigurationsmittel bei den $4s^2 4p^6 5d^1$ - (Molybdän, Technetium) bzw. $4s^2 4p^6 4d^1$ -Zuständen (Ruthenium, Rhodium, Palladium) auftreten. Da bei steigender Ordnungszahl auch die Energiedifferenzen zwischen neutralen und hoch geladenen Konfigurationen zunehmen, entspricht es der Erwartung, dass auch die Fehler der Konfigurationsmittel in derselben Richtung ansteigen. Die größten Fehler der relativistischen Zustände andererseits tauchen in der Regel bei den energetisch höchsten Zuständen von Konfigurationen auf, die aus sehr vielen relativistischen Zuständen bestehen. Da die teilweise besetzte d -Schale nicht nur zu einer Vielzahl von relativistischen Zuständen innerhalb einer elektronischen Konfiguration führt (maximal 417 Zustände bei der $4d^5 5s^1 5p^1$ -Konfiguration), sondern auch zu größeren Energiedifferenzen zwischen den jeweiligen tiefsten und höchsten Zuständen, sind diese größeren Abweichungen verständlich.

Tabelle 3.4: Genauigkeit des Fits für die 4d-Übergangsmetalle: Maximale absolute Abweichungen der Pseudopotential- von den Allelektronenenergien; in Klammern Wurzeln der mittleren Quadrate der Abweichungen. Angaben in eV.

Element	Relativistische Zustände		Konfigurationsmittel	
Y	0.03	(0.007)	0.01	(0.001)
Zr	0.08	(0.019)	0.01	(0.003)
Nb	0.14	(0.035)	0.02	(0.005)
Mo	0.23	(0.054)	0.03	(0.008)
Tc	0.32	(0.073)	0.04	(0.013)
Ru	0.31	(0.089)	0.06	(0.016)
Rh	0.39	(0.092)	0.10	(0.025)
Pd	0.23	(0.084)	0.11	(0.026)

Tabelle 3.5 zeigt, dass die größeren Fehler bei den Konfigurationsmitteln zurecht in Kauf genommen wurden, da die *outer core*-Orbitale bei den in Anhang A angegebenen Konfigurationen deutlich besser beschrieben werden als es bei den Gruppen 17 und 18 der Fall ist. Speziell die Orbitalenergien dieser Orbitale werden nun deutlich besser und letztlich genauso gut wiedergegeben wie die Orbitalenergien der $(n-1)d$ -Orbitale. Auch die Beschreibung der Erwartungswerte $\langle r \rangle$ und $\langle r^2 \rangle$ dieser $(n-1)d$ -Orbitale hat sich gegenüber den Gruppen 17 und 18 verbessert. Da für die richtige Beschreibung

Tabelle 3.5: Genauigkeit des Fits für die 4d-Übergangsmetalle: Mittlerer Absolutwert der relativen Fehler der Orbitaldaten (für die Konfigurationen aus Anhang A). Angaben in Prozent.

	ϵ	$\langle r \rangle$	$\langle r^2 \rangle$
nur <i>outer core</i> -Orbitale	0.20	1.70	1.10
nur $(n-1)d$ -Orbitale	0.22	0.53	0.22
nur 5s-Orbitale	0.07	0.07	0.09
alle Orbitale	0.19	1.09	0.67

von Bindungen, an denen die $4d$ -Übergangsmetalle beteiligt sind, eben jene $4d$ -Orbitale von Bedeutung sind, ist diese gute Übereinstimmung zwischen Pseudoorbitalen und Allelektronenorbitalen erforderlich.

3.3 5d-Übergangsmetalle

3.3.1 Details der Justierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Pseudopotentiale für die $5d$ -Übergangsmetalle mit 12 (Hafnium) bis 18 (Platin) Valenzelektronen justiert; weil bei diesen Pseudopotentialen die $4f$ -Elektronen nicht zu den Valenzelektronen gehören, wurde Lanthan ausgelassen, da dieses sich wegen der unbesetzten $4f$ -Schale grundsätzlich anders verhält als die hier betrachteten $5d$ -Übergangsmetalle mit einer voll besetzten $4f$ -Schale. In einem MEFIT wurden zunächst die s -, p - und d -Komponenten der Pseudopotentiale bestimmt; die Bestimmung der f - sowie der g -Komponenten erfolgte dann in zwei unabhängigen SEFITs. Als Startpotentiale wurden jeweils die MHF-Pseudopotentiale von Häussermann aus [46] verwendet.

Der Satz der Referenzkonfigurationen bei der Justierung der s -, p - und d -Komponenten entsprach genau dem Satz der Referenzkonfigurationen bei der Justierung der entsprechenden $4d$ -Übergangsmetalle, d.h. im Einzelnen für ein Element X der m -ten Gruppe des Periodensystems:

- X^0 : $5d^{m-2}6s^2, 5d^{m-2}6s^16p^1, 5d^{m-1}6s^1, 5d^{m-1}6p^1, 5d^m,$
 $5d^{m-3}6s^26p^1, 5d^{m-3}6s^27s^1, 5d^{m-3}6s^27p^1$
- X^+ : $5d^{m-2}6s^1, 5d^{m-2}6p^1, 5d^{m-2}7s^1, 5d^{m-1}, 5d^{m-3}6s^2, 5d^{m-3}6s^16p^1$
- X^{2+} : $5d^{m-2}, 5d^{m-3}6s^1, 5d^{m-3}6p^1$
- $X^{(m-1)+}$: $5s^25p^6(6, 7, 8)s^1, 5s^25p^6(6, 7, 8)p^1, 5s^25p^6(5, 6, 7)d^1$
- X^{m+} : $5s^25p^6$
- $X^{(m+1)+}$: $5s^25p^5, 5s^15p^6$

Tabelle 3.6: Anzahl N relativistischer Referenzzustände für den Fit sowie optimierte Energieshifts ΔE (in Hartree).

	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
N	474	1036	1750	2228	2173	1588	861
ΔE	-0.59	-0.46	-0.37	-0.30	-0.23	-0.18	-0.12

Diese 29 Konfigurationen beinhalten also wiederum neben neutralen bzw. niedrig geladenen Zuständen auch solche höher geladenen Zustände, die sich durch Weg- oder Hinzunahme eines Elektrons aus der $5s^25p^6$ -Konfiguration erzeugen lassen. Die bei den obigen Konfigurationen nicht explizit angegebenen energetisch tiefer liegenden Orbitale sind voll besetzt, was insbesondere für die *outer core*-Orbitale bei den neutralen und niedrig geladenen Konfigurationen gilt. Da der Fit an die so erzeugten 474 (Hafnium) bis 2228 (Rhenium) relativistischen Zustände recht anspruchsvoll ist, wurde auch hier ein Energieshift ΔE (vgl. (2.60)) optimiert. Im Gegensatz zu den $4d$ -Übergangsmetallen ergaben sich hier nach der Optimierung negative Werte für ΔE , deren Beträge bei zunehmender Kernladung kleiner wurden (s. Tab. 3.6); die optimierten Energieshifts sind bei allen Elementen kleiner als 1.5% der Valenzenergien, an welche justiert wurde.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Pseudopotentiale justiert, deren s -, p - und d -Komponenten in der Regel der Summe zweier Gaußfunktionen entsprachen, d.h. dass sich die lj -Komponente V_{lj}^{PP} eines Pseudopotentials nach Gl. (2.58) darstellen ließ als:

$$V_{lj}^{PP}(r_i) = r_i^{n_{lj1}} B_{lj1} \exp(-\beta_{lj1} r_i^2) + r_i^{n_{lj2}} B_{lj2} \exp(-\beta_{lj2} r_i^2) \quad (3.2)$$

Auf Grund des Einflusses der $4f$ -Schale trat bei den frühen $5d$ -Übergangsmetallen, d.h. bei Hafnium bis Wolfram, der Effekt auf, dass bei der Optimierung der Parameter der kleinere der beiden Exponenten β_{lj2} auf den größeren β_{lj1} zulief und sich nach erfolgter Optimierung von diesem nur um den Betrag $\Delta\beta_{lj} \ll 1$ unterschied. Da die Fehlerquadratsumme dieser 1. Optimierung sehr unzufriedenstellend war, wurden die so erhaltenen Gaußfunktionen unter Ausnutzung der Taylorentwicklung

$$\exp(-\Delta\beta_{lj} r_i^2) = 1 - \Delta\beta_{lj} r_i^2 \quad (3.3)$$

umgeformt zu:

$$V_{lj}^{PP}(r_i) = r_i^{n_{lj1}}(B_{lj1} + B_{lj2}) \exp(-\beta_{lj1}r_i^2) + r_i^{(n_{lj2}+2)} B_{lj2} \Delta\beta_{lj} \exp(-\beta_{lj1}r_i^2) \quad (3.4)$$

Danach wurde eine dritte Gaußfunktion mit einem kleinen Koeffizienten und mit dem ursprünglichen kleinen Exponenten addiert. Schließlich wurden sämtliche Parameter der so erhaltenen Pseudopotentiale mit drei Gaußfunktionen je Potentialkomponente V_{lj}^{PP} erneut optimiert. Durch dieses Verfahren ließen sich Fehlerquadratsummen zufriedenstellender Größenordnung erhalten und somit auch Pseudopotentiale, die von gleicher Qualität sind wie die Pseudopotentiale der späten $5d$ -Übergangsmetalle (s. 3.3.2). Da bei diesen Pseudopotentialen nun neben reinen Gaußfunktionen mit $r_i^{n_{lj1}} = 1$, d.h. $n_{lj1} = 0$, auch solche Funktionen mit $n_{lj1} = 2$ auftauchen, werden diese Parameter n_{lj1} für die Elemente Hafnium bis Wolfram in Kapitel A.3 explizit angegeben.

Anschließend wurden die f - und g -Komponenten der Pseudopotentiale in zwei unabhängigen SEFITs justiert, da Justierungen an Zustände mit 9 Valenzelektronen wegen Konvergenzschwierigkeiten nicht möglich waren. Somit dienten für ein Element X mit n explizit behandelten Elektronen die folgenden hoch geladenen Eielektronensysteme als Referenzkonfigurationen:

- $X^{(n-1)+}$: $[\text{Kr}]4d^{10}4f^{14} (5, 6, 7, 8)f^1$
- $X^{(n-1)+}$: $[\text{Kr}]4d^{10}4f^{14} (5, 6, 7, 8)g^1$

Allerdings konnten die f -Komponenten bei Hafnium und Tantal nur anhand dreier Referenzkonfigurationen justiert werden, da hier auch die Allelektronenrechnungen der $[\text{Kr}]4d^{10}4f^{14}5f^1$ -Konfiguration nicht konvergierten.

3.3.2 Qualität des Fits

Trotz der im vorigen Kapitel beschriebenen Schwierigkeiten bei der Justierung der Pseudopotentiale der $5d$ -Elemente sind die energetischen Fehler eher kleiner als die der $4d$ -Übergangsmetalle und zeigen ähnliche Trends. So nehmen die Fehler der relativistischen Zustände auch hier entlang der Reihe zu, wobei die maximalen Fehler erneut für die höchsten relativistischen Zustände von Orbitalkonfigurationen wie z.B.

Tabelle 3.7: Genauigkeit des Fits für die 5d-Übergangsmetalle: Maximale absolute Abweichungen der Pseudopotential- von den Allelektronenenergien; in Klammern Wurzeln der mittleren Quadrate der Abweichungen. Angaben in eV.

Element	Relativistische Zustände		Konfigurationsmittel	
Hf	0.08	(0.018)	0.01	(0.003)
Ta	0.16	(0.035)	0.02	(0.006)
W	0.23	(0.050)	0.04	(0.010)
Re	0.29	(0.061)	0.04	(0.010)
Os	0.28	(0.070)	0.04	(0.009)
Ir	0.35	(0.070)	0.03	(0.008)
Pt	0.20	(0.057)	0.02	(0.008)

$5d^66p^1$ entstehen, welche in viele relativistische Zustände mit großen Energiedifferenzen zerfallen. Anders als bei den 4d-Elementen bleiben die Fehler der Konfigurationsmittel entlang der Reihe der 5d-Metalle nahezu konstant, wobei der maximale Fehler in der Regel bei der $5s^25p^65d^1$ -Konfiguration auftritt. Einzige Ausnahme ist dabei Platin, bei welchem der maximale Fehler des Konfigurationsmittels von ca. 130 cm^{-1} für den $5s^25p^65d^{10}$ -Zustand auftritt.

Beim Vergleich der Fehler der Orbitaldaten wird deutlich, dass trotz des unerwarteten Verhaltens beim Fit die letztlich erhaltenen Pseudopotentiale der Elemente Hafnium bis Wolfram die Allelektronendaten mit derselben Genauigkeit wiedergeben wie die Pseudopotentiale der übrigen 5d-Übergangsmetalle. Der einzige signifikante Unterschied tritt bei den Orbitalenergien ϵ der *outer core*-Orbitale auf, welche bei den Elementen Hf–W deutlich schlechter reproduziert werden als bei Re–Pt; dieses Verhalten lässt sich durch den Einfluss der 4f-Elektronen erklären, welcher auf diese *outer core*-Orbitale besonders groß ist und für die frühen Übergangsmetalle größer als für die späten.

Insgesamt weichen die Pseudoorbitaldaten deutlich stärker von den Daten der Allelektronenorbitale ab, als dies bei den 4d-Übergangsmetallen der Fall war: während die für Bindungen besonders wichtigen 6s-Orbitale noch mit guter Genauigkeit reproduziert werden, sind die Abweichungen der $(n-1)d$ -Orbitale in etwa doppelt so groß wie bei den

Tabelle 3.8: Genauigkeit des Fits für die $5d$ -Übergangsmetalle: Mittlerer Absolutwert der relativen Fehler der Orbitaldaten (für die Konfigurationen aus Anhang A). Angaben in Prozent.

	Alle Elemente			Hf – W			Re – Pt		
	ϵ	$\langle r \rangle$	$\langle r^2 \rangle$	ϵ	$\langle r \rangle$	$\langle r^2 \rangle$	ϵ	$\langle r \rangle$	$\langle r^2 \rangle$
nur <i>outer core</i> -Orbitale	0.87	2.06	1.65	1.13	1.92	1.48	0.68	2.17	1.78
nur $(n-1)d$ -Orbitale	0.47	0.97	0.89	0.40	0.90	0.93	0.52	1.02	0.86
nur $6s$ -Orbitale	0.12	0.18	0.26	0.08	0.17	0.24	0.15	0.19	0.28
alle Orbitale	0.64	1.45	1.22	0.75	1.36	1.14	0.56	1.53	1.28

$4d$ -Übergangsmetallen. Am stärksten sind die Unterschiede jedoch (auf Grund des schon oben diskutierten Effekts der $4f$ -Elektronen) bei den Abweichungen der Orbitalenergien der *outer core*-Orbitale, die hier im Mittel fast 1% betragen; allerdings geht dieser deutliche Unterschied zwischen $4d$ - und $5d$ -Übergangsmetallen nur mit einem moderaten Unterschied in den Abweichungen der entsprechenden Erwartungswerte $\langle r \rangle$ und $\langle r^2 \rangle$ einher.

Obwohl der Fit an die energetischen Referenzdaten für die $5d$ -Übergangsmetalle mindestens ebenso gut gelingt wie der Fit für die $4d$ -Übergangsmetalle, werden die Orbitale im ersten Fall also schlechter wiedergegeben als im zweiten. Das liegt vermutlich daran, dass die durch die Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufene Aufspaltung der Orbitale für die $5d$ -Elemente größer ist als für die leichteren $4d$ -Homologen; das gilt nicht nur für die Aufspaltungen $\Delta\epsilon_{nl}$ der Orbitalenergien zweier Orbitale mit den gleichen Quantenzahlen n und l , sondern auch für die Aufspaltungen $\Delta\langle r \rangle_{nl}$ bzw. $\Delta\langle r^2 \rangle_{nl}$ der Erwartungswerte der beiden Orbitale. Betrachtet man z.B. die *outer core*-Orbitale, so beträgt $\Delta\epsilon_{3p}$ bei den $4d$ -Metallen maximal 0.17 Hartree, während $\Delta\epsilon_{4p}$ bei den $5d$ -Übergangsmetallen Werte bis zu 0.60 Hartree annehmen kann; ganz analog können auch die jeweiligen Unterschiede der Erwartungswerte bei den $5d$ -Elementen drei- bis viermal so groß sein wie bei den $4d$ -Übergangsmetallen. Analoge Unterschiede treten auch bei Betrachtung der Aufspaltungen der jeweiligen nd -Orbitale auf, bei denen vor allem die Aufspaltungen $\Delta\langle r^2 \rangle_{nd}$ stark differieren: diese vervielfachen sich von 0.12 Bohr² bei Yttrium (0.06

Bohr² bei Pd) zu 0.48 Bohr² bei Hafnium (0.28 Bohr² bei Pt). Insgesamt lässt sich also die schlechtere Beschreibung der Allelektronenorbitale durch die Pseudoorbitale bei den 5d-Übergangsmetallen darauf zurückführen, dass diese Orbitale stärker aufgespalten sind als die Orbitale der entsprechenden 4d-Übergangsmetalle und somit generell schwieriger zu reproduzieren sind.

3.4 Spin-Bahn-Potentiale für die Gruppen 11 und 12

3.4.1 Details der Justierung

In der vorangegangenen Diplomarbeit [47] wurden MCDHF-Pseudopotentiale für die Elemente der Gruppen 11 und 12 justiert. Der Satz dieser schon existierenden Pseudopotentiale wird hier um Spin-Bahn-Pseudopotentiale erweitert, die auf den MCDHF-Pseudopotentialen basieren und speziell für die Anwendung in solchen Korrelationsrechnungen optimiert wurden, in welchen die $(n-1)sp$ -Orbitale nicht korreliert, sondern einkomponentig eingefroren werden. Diese Spin-Bahn-Pseudopotentiale ermöglichen die Berücksichtigung sämtlicher Spin-Bahn-Effekte (also auch die der *outer core*-Orbitale) auch in solchen Rechnungen, bei denen die Spin-Bahn-Effekte nur für die Valenzelektronen explizit bestimmt werden. Als Referenzdaten zur Justierung dienten jeweils dieselben Referenzenergien, die auch schon bei der Justierung der MCDHF-Pseudopotentiale verwendet wurden (s. [47]).

Bei der Justierung dieser Valenz-SO-Potentiale geht man wie folgt vor: zunächst führt man unter Verwendung des durch Mittelung aus dem MCDHF-Pseudopotential erhaltenen einkomponentigen Potentials (formal) nicht-relativistische Rechnungen mit dem Programm GRASP durch. Bei der anschließenden Justierung des Valenz-SO-Potentials werden die so erzeugten einkomponentigen Orbitale eingelesen und die $(n-1)sp$ -Orbitale einkomponentig eingefroren; alle anderen Valenzorbitale werden in der üblichen Weise, d.h. durch *average level* MCDHF-Rechnungen, variationell behandelt. Bei der Optimierung werden nur die Koeffizienten eines zusätzlichen Spin-Bahn-Potentials optimiert, während die Exponenten fixiert werden; dabei wird der Wert für die Exponenten durch gewichtetes Mitteln der beiden Exponenten der $V_{l,l+1/2}^{PP}$ - und $V_{l,l-1/2}^{PP}$ -Projektoren des

Tabelle 3.9: Genauigkeit des Fits für die Spin-Bahn-Potentiale der Elemente der Gruppen 11 und 12: Maximale absolute Abweichungen der Pseudopotential- von den Allelektronenenergien; in Klammern Wurzeln der mittleren Quadrate der Abweichungen. Angaben in eV.

Element	Relativistische Zustände
Cu	0.05 (0.016)
Ag	0.24 (0.059)
Au	0.19 (0.044)
Zn	0.07 (0.013)
Cd	0.01 (0.005)
Hg	0.04 (0.013)

MCDHF-Potentials erhalten. Durch diese Vorgehensweise wird der komplette Spin-Bahn-Effekt, der zur Aufspaltung der Allelektronenzustände führt, in die Valenzschale justiert; somit sollte es durch die Verwendung dieser Valenz-SO-Potentiale in den wie oben beschriebenen Korrelationsrechnungen möglich sein, die experimentellen Spin-Bahn-Aufspaltungen wiederzugeben.

Die Parameter der so justierten Pseudopotentiale finden sich in Kapitel A.4; die dort angegebenen Parameter der gemittelten Potentiale wurden durch Mittelung nach (2.54) aus den MCDHF-Pseudopotentialen aus [47] gewonnen. Die Valenz-SO-Potentiale sind nach (2.57) angegeben und können so z.B. direkt in MOLPRO-Rechnungen eingesetzt werden.

3.4.2 Qualität des Fits

Die maximalen Abweichungen der Pseudopotential- von den Allelektronenergebnissen stimmen für die relativistischen Zustände nahezu exakt mit den entsprechenden Abweichungen der MCDHF-Pseudopotentiale aus [47] überein; dementsprechend macht man auch hier die Beobachtung, dass die großen Fehler bei Silber und Gold bei ener-

Tabelle 3.10: Genauigkeit des Fits für die Spin-Bahn-Potentiale der Elemente der Gruppen 11 und 12: Mittlerer Absolutwert der relativen Fehler der Orbitaldaten (für die Konfigurationen aus Anhang A). Angaben in Prozent.

	ϵ	$\langle r \rangle$	$\langle r^2 \rangle$
nur $(n-1)d$ -Orbitale	0.24	0.65	0.64
nur Valenzorbitale	0.20	0.17	0.28
alle Orbitale	0.22	0.42	0.47

getisch hoch liegenden Zuständen von Konfigurationen mit d^8 -Besetzung auftreten. Betrachtet man für Silber und Gold nur d^9 - und d^{10} -Konfigurationen, so sind die Abweichungen nicht größer als bei Cadmium und Quecksilber. Da sich die Energien der nicht-relativistischen Konfigurationsmittel bei der Justierung eines Spin-Bahn-Potentials nicht ändern, werden deren Abweichungen von den Allelektronenenergien hier nicht angegeben.

Auch die Fehler der Orbitaldaten der in Anhang A angegebenen Konfigurationen stimmen recht gut mit den entsprechenden Werten aus [47] überein. Insgesamt werden die für Bindungen besonders wichtigen Valenzorbitale besser wiedergegeben als die $(n-1)d$ -Orbitale; allerdings können selbst die Valenzorbitale der schweren Elemente Gold und Quecksilber Fehler von bis zu 0.8% in den Orbitalenergien ϵ und 0.5–1.0% in den Erwartungswerten $\langle r \rangle$ und $\langle r^2 \rangle$ aufweisen. Diese recht großen Fehler verdeutlichen, dass der hier vorgenommenen Ansatz, sämtliche Spin-Bahn-Effekte durch die Valenzorbitale zu beschreiben, für schwere Atome weniger zulässig ist als für die leichteren Homologen.

4 Atomare Ergebnisse

4.1 4d-Übergangsmetalle

Um die Güte der justierten Pseudopotentiale zu testen, wurden auf einkomponentigem Niveau unter Verwendung von MOLPRO atomare Ionisierungs- und Anregungsenergien berechnet; die so erhaltenen Energien wurden mit den experimentellen Werten aus [48] verglichen, wobei letztere gewichtet gemittelt wurden. Es wurden für ein Element X der m -ten Gruppe des Periodensystems die Energien der energetisch tiefsten LS -Zustände folgender Konfigurationen bestimmt:

- X^0 : $4d^{m-2}5s^2$, $4d^{m-1}5s^1$, $4d^m$
- X^+ : $4d^{m-2}5s^1$, $4d^{m-1}$

Bei Yttrium kamen noch die tiefsten LS -Zustände der energetisch tiefliegenden $5s^25p^1$ - und $5s^2$ -Konfigurationen hinzu.

Die Energien wurden aus CCSD(T)-Rechnungen unter Korrelation aller Elektronen und unter Verwendung von Orbitalen erhalten, die in (MC)SCF-Rechnungen für den jeweiligen Zustand optimiert wurden; bei allen Rechnungen wurde derselbe unkontrahierte *even tempered*-Basissatz (mit *ratio* 1.9) verwendet. Dieser (25s21p15d11f9g7h)-Basissatz ist so groß, dass er in den einzelnen Nebenquantenzahlen l als konvergiert angesehen werden kann, d.h. dass die Hinzunahme weiterer Funktionen in schon besetzten Nebenquantenzahlen nicht zu relevanten Änderungen der erhaltenen Energien führen würde. Man kann nun die Energien in Abhängigkeit der höchsten besetzten Quantenzahl L des Basissatzes berechnen und diese Gesamtvalenzenergien $E(L)$ anschließend gegen $1/L^3$ auftragen. Diese Auftragung führt nach [49–51] zu einem linearen Verhalten der Energien für $L > 2$, d.h. die Energien gehorchen

$$E(L) = \frac{a}{L^3} + E(\infty). \quad (4.1)$$

Führt man eine Extrapolation anhand zweier Energien $E(L)$ und $E(L')$ durch, so ergibt sich für die Energie am Basissatzlimit $E(\infty)$:

$$E(\infty) = \frac{L'^3 E(L) - L^3 E(L')}{L'^3 - L^3}. \quad (4.2)$$

Inwieweit es ausreichend ist, diese Extrapolation anhand von nur zwei Energien $E(L)$ und $E(L')$ durchzuführen, wurde anhand der Anregungsenergien des Rutheniums untersucht. Zu Vergleichszwecken wurde deshalb der Basissatz um 5 i -Funktionen erweitert und es wurden nicht nur Extrapolationen mit $L = 3$, $L' = 4$ ("fg-Extrapolation"), $L = 4$, $L' = 5$ ("gh-Extrapolation") und $L = 5$, $L' = 6$ ("hi-Extrapolation") durchgeführt, sondern auch lineare Regressionen unter Verwendung dreier Energien $E(L)$, $E(L')$ und $E(L'')$ ("fgh-Regression" bzw. "ghi-Regression"). Tabelle 4.1 zeigt, dass sich die Ionisierungsenergie $5d^7 6s^1$ (5F) \rightarrow $5d^7$ (4F) auf alle 5 Arten stabil bestimmen lässt, während die Energien von Anregungen, bei denen sich die Besetzung der d -Schale ändert, von der Art der Extrapolation bzw. Regression abhängig sind. Man erkennt, dass Extrapolationen bzw. Regressionen unter Verwendung der Energien mit $L = 4, 5$ und 6 auch bei diesen Anregungsenergien zu stabilen Ergebnissen mit einer maximalen Abweichung von 0.02 eV führen; dagegen führt die Hinzunahme von Energien mit $L = 3$ zu recht deutlichen Änderungen (bis zu 0.08 eV) und zu einer Verschlechterung der Ergebnisse. Da offensichtlich eine gh -Extrapolation zu zuverlässigen Ergebnissen führt, wurde diese Art der Extrapolation bei der Berechnung sämtlicher atomarer Anregungsenergien der Übergangsmetalle verwendet. Die so berechneten atomaren Anregungsenergien finden sich im Einzelnen in Kapitel B.1 und werden hier nur summarisch sowie anhand ausgewählter Beispiele besprochen.

Wie Tabelle 4.2 zeigt, werden sowohl die mittleren absoluten Fehler (MAE) als auch die Wurzeln der mittleren Fehlerquadrate (RMS) bei einer Vergrößerung des Basissatzes wie zu erwarten kleiner. Dabei halbiert der Übergang von $L = 3$ zu $L = 4$ diese Fehler nahezu; die Extrapolation auf $L = \infty$ führt dann etwa zu einer weiteren Halbierung der Fehler. Die letztlich verbleibenden Fehler von 0.06 eV (MAE) bzw. 0.07 eV (RMS) liegen in derselben Größenordnung wie die Justierfehler der relativistischen Zustände des Fits

Tabelle 4.1: Abhängigkeit der auf CCSD(T)-Niveau berechneten Anregungsenergien (in eV) des Rutheniums von der Art der Extrapolation. Es wurde das neu justierte Pseudopotential verwendet, die experimentellen Daten stammen aus [48].

Konf.	Zust.	Extrapolationen			Lin. Regr.		Exp.
		fg	gh	hi	fgh	ghi	
$5d^76s^1$	5F	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$5d^66s^2$	5D	0.75	0.81	0.83	0.78	0.82	0.87
$5d^8$	3F	1.23	1.21	1.21	1.22	1.21	1.09
$5d^7$	4F	7.40	7.39	7.38	7.40	7.39	7.36
$5d^66s^1$	6D	8.33	8.38	8.39	8.35	8.38	8.45

(s. Tab. 3.4). Dass die Ergebnisse der MDF-Potentiale durchgehend etwas schlechter sind als die entsprechenden Ergebnisse der MWB-Pseudopotentiale, entspricht den Erwartungen; da hier die Energien LS -gemittelter Zustände berechnet werden, sollten die MWB-Potentiale, welche an die Energien solcher LS -gemittelter Zustände justiert wurden, zu besseren Ergebnissen führen als die an voll-relativistische Daten optimierten MDF-Potentiale.

Tabelle 4.2: Mittlere absolute Fehler (MAE) sowie Wurzel des mittleren Fehlerquadrates (RMS) sämtlicher berechneter Anregungsenergien der 4d-Übergangsmetalle in Abhängigkeit von der höchsten besetzten Nebenquantenzahl L des *even tempered*-Basissatzes. MWB-Pseudopotentiale aus [32]; alle Angaben in eV.

Zust.	MDF				MWB			
	$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$
MAE	0.24	0.13	0.09	0.06	0.23	0.12	0.07	0.04
RMS	0.30	0.17	0.11	0.07	0.28	0.15	0.09	0.06

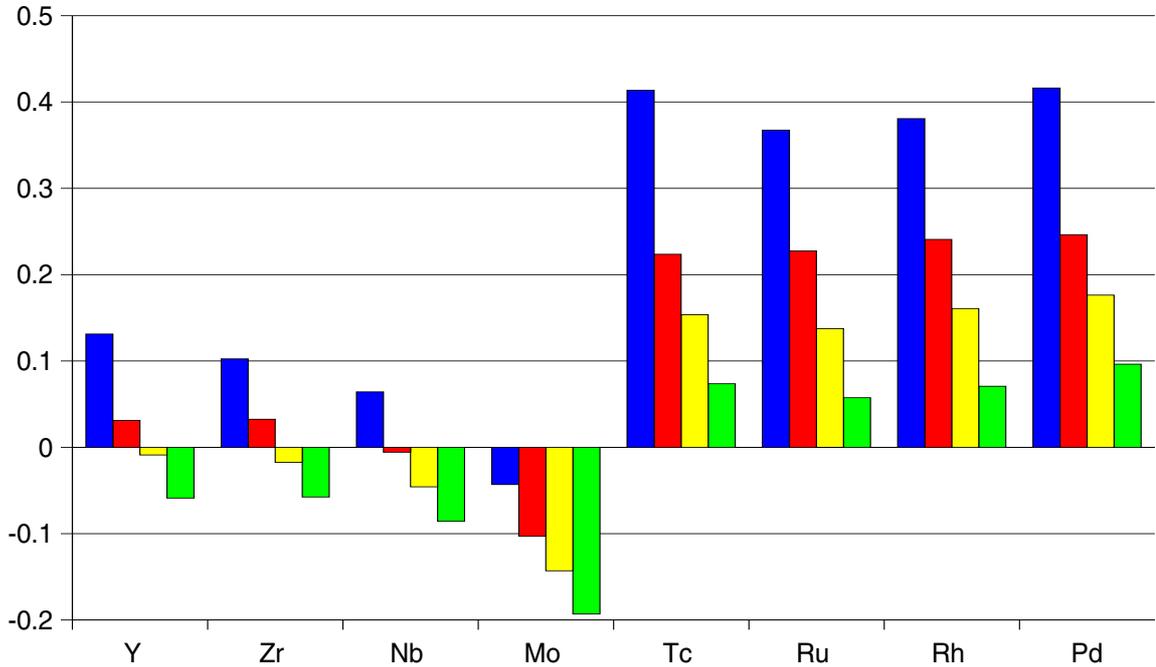


Abbildung 4.1: Abweichungen der berechneten Energien von den experimentellen Werten (in eV) für die Anregung $d^{m-2}s^2 \rightarrow d^{m-1}s^1$ in Abhängigkeit von der höchsten besetzten Nebenquantenzahl L des Basissatzes. Blaue (rote, gelbe, grüne) Balken geben die Ergebnisse für $L = 3$ ($4, 5, \infty$) unter Verwendung der MDF-Pseudopotentiale wieder.

Abbildung 4.1 zeigt die Abweichungen der berechneten Anregungsenergien für die Anregung aus einem $d^{m-2}s^2$ -Zustand in einen $d^{m-1}s^1$ -Zustand von den entsprechenden experimentellen Werten. Es wird deutlich, dass bei steigendem L die berechnete Energie kleiner wird, was sich durch den Fehler der Korrelationsenergie erklären lässt, da die Korrelationsenergie beim $d^{m-1}s^1$ -Zustand größer ist als beim $d^{m-2}s^2$ -Zustand. Wird diese Korrelationsenergie nun für beide Zustände mit demselben relativen Fehler bestimmt, so ist der absolute Fehler beim $d^{m-1}s^1$ -Zustand größer als beim $d^{m-2}s^2$ -Zustand, was zu einer zu großen Energiedifferenz zwischen diesen beiden Zuständen führt. Für kleine L , d.h. bei Rechnungen mit vergleichsweise großen relativen Fehlern, sollte sich dieser Effekt somit stärker bemerkbar machen als am Basissatzlimit; genau dieses Verhalten wird bei den Rechnungen beobachtet. Die nach der Extrapolation erhaltenen Anregungsenergien weichen um weniger als 0.1 eV von den experimentellen Werten ab; eine Ausnahme ist

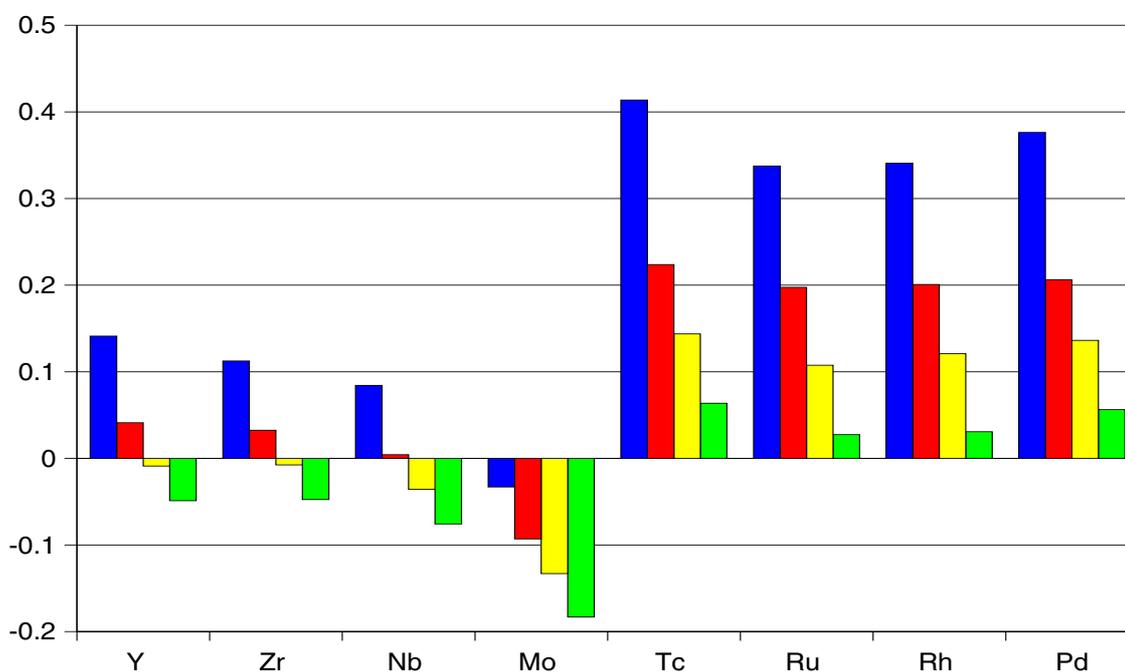


Abbildung 4.2: Wie Abb. 4.1, hier bei Verwendung der MWB-Pseudopotentiale aus [32].

dabei jedoch die um 0.19 eV zu klein berechnete Anregungsenergie beim Molybdän. Alle extrapolierten Energien stimmen bis auf 0.01 eV mit den Anregungsenergien überein, welche man erhält, wenn man die mit korrelationskonsistenten Basissätzen (cc-pwCVnZ) erhaltenen Ergebnisse zum Basissatzlimit extrapoliert [6]; beide Arten der Extrapolation bestätigen sich somit. Der Fehler beim Molybdän verkleinert sich, wenn man die Korrelation jenseits von CCSD(T) berücksichtigt; dieser Beitrag ist mit 0.08 eV beim Molybdän besonders groß [6] und korrigiert den Fehler der berechneten Anregungsenergie. Neben diesem Korrelationsbeitrag spielt auch die Korrelation der 3d-Elektronen eine Rolle, welche die berechneten $d^{m-2}s^2 \rightarrow d^{m-1}s^1$ -Anregungsenergien bei allen Elementen um 0.05–0.06 eV vergrößert (s. Ref. [6]). Nach Berücksichtigung dieser Korrekturen betragen die Fehler der berechneten Anregungsenergien letztlich etwa 0.05 eV für die frühen und ca. 0.10 eV für die späten Übergangsmetalle.

Tabelle 4.3: Anregungsenergien inklusive der Korrekturen (s. Text) für die Anregung $d^{m-2}s^2 \rightarrow d^{m-1}s^1$ bei Verwendung der MDF-Pseudopotentiale. Angaben in eV.

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
Extrapoliert	1.30	0.53	-0.27	-1.66	0.48	-0.81	-1.56	-2.33
+ Korrekturen [6]	1.37	0.61	-0.17	-1.53	0.53	-0.76	-1.51	-2.27
Experiment	1.36	0.59	-0.18	-1.47	0.41	-0.87	-1.63	-2.43

Die 1. Ionisierungsenergien entsprechen bei den $4d$ -Übergangsmetallen vier unterschiedlichen elektronischen Übergängen; im Einzelnen handelt es sich dabei um die Übergänge $d^{m-2}s^2 \rightarrow d^{m-3}s^2$ (Y), $d^{m-2}s^2 \rightarrow d^{m-2}s^1$ (Zr, Tc), $d^{m-1}s^1 \rightarrow d^{m-1}$ (Nb, Mo, Ru, Rh) sowie $d^m \rightarrow d^{m-1}$ (Pd). Trotzdem werden diese Ionisierungsenergien sowohl durch die neu justierten MDF-Pseudopotentiale als auch durch die MWB-Potentiale aus [32] am Basissatzlimit nahezu durchgehend mit exzellenter Genauigkeit wiedergegeben (s. Tab. 4.4). Die größten Abweichungen der Pseudopotentialergebnisse von den experimentellen Werten betragen dabei 0.05 eV (MDF-PP, Zr) bzw. 0.06 eV (MWB-PP, Ru); in den meisten Fällen bewegen sich die Abweichungen jedoch in einem Bereich von nur 0.02 eV. Eine Ausnahme stellt dabei die Ionisierungsenergie des Technetiums dar, die um 0.19 eV (MDF-PP) bzw. 0.17 eV (MWB-PP) zu klein erhalten wird; diese Abweichung lässt sich aber mit größter Wahrscheinlichkeit auf eine Ungenauigkeit des experimentellen Wertes zurückführen. Bei diesem Wert von 7.28 eV aus dem Jahre 1958 (laut [48] *unpublished material* von W. R. Bozman) handelt es sich eher um eine Abschätzung als eine Messung der Ionisierungsenergie; diese Abschätzung kann – wie ein Vergleich

Tabelle 4.4: 1. Ionisierungsenergien (in eV) der $4d$ -Übergangsmetalle. Die berechneten Ergebnisse wurden durch die Basissatzextrapolation erhalten.

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
MDF-PP	6.18	6.59	6.76	7.09	7.09	7.39	7.49	8.51
MWB-PP	6.18	6.60	6.79	7.12	7.11	7.42	7.48	8.53
Experiment	6.18	6.64	6.78	7.09	7.28	7.36	7.48	8.51

der in [48] angegebenen 1. Ionisierungsenergien für Yttrium und Zirkonium mit neueren experimentellen Ergebnissen aus [52] bzw. [53] zeigt – leicht um bis zu 0.3 eV zu groß sein. Deshalb beziehen sich die in Kapitel B.1 aufgeführten Ionisierungs- bzw. Anregungsenergien auf die neuesten experimentell bestimmten Ionisierungsenergien, sofern diese sich deutlich von den Werten aus [48] unterscheiden.

4.2 5d-Übergangsmetalle

Um die Qualität der justierten Pseudopotentiale zu testen, wurden auch für die 5d-Übergangsmetalle skalar-relativistische atomare Rechnungen mit dem Programm MOLPRO durchgeführt. Die so erhaltenen Anregungsenergien wurden ebenfalls mit experimentellen Werten verglichen, welche hauptsächlich [48] entnommen und gewichtet gemittelt wurden. Allerdings wurden oft neuere Daten verwendet, da die Daten aus [48] z.T. unvollständig oder fehlerhaft sind (so sind viele der 1. Ionisierungsenergien der 5d-Übergangsmetalle um $1000\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ zu groß), oder weil Energielevels durch neuere Experimente oder Analysen anderen Orbitalkonfigurationen bzw. *LS*-Multipletts zugeordnet wurden. Sämtliche verwendeten Referenzen werden bei den Tabellen in Kapitel B.2 explizit angegeben.

Prinzipiell ist der Vergleich der berechneten skalar-relativistischen Anregungsenergien mit experimentellen Werten aus zwei miteinander zusammenhängenden Gründen problematisch:

- Trotz der gewichteten Mittelung der experimentellen Energien enthält der experimentelle Vergleichswert noch implizit die Spin-Bahn-Kopplung zwischen unterschiedlichen *LS*-Multipletts, während bei den Rechnungen jeweils nur genau ein einziges *LS*-Multiplett betrachtet wird.
- Da die Spin-Bahn-Kopplung zwischen den unterschiedlichen Konfigurationen bei den 5d-Übergangsmetallen groß ist, kann ein einzelnes experimentell bestimmtes Energieniveau oft nicht eindeutig einer einzigen Konfiguration bzw. einem einzigen *LS*-Multiplett zugeordnet werden.

Diese beschriebenen Unterschiede zwischen experimentellen und theoretischen Daten führen dazu, dass selbst am Basissatzlimit keine perfekte Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Ergebnissen erwartet werden darf; nichtsdestotrotz wird dieser Vergleich hier durchgeführt, um die Qualität der Pseudopotentiale zumindest abzuschätzen.

Für ein Element X der m -ten Gruppe des Periodensystems wurden die Energien des jeweils tiefsten LS -Multipletts folgender Konfigurationen berechnet:

- X^0 : $5d^{m-2}6s^2$, $5d^{m-1}6s^1$, $5d^m$
- X^+ : $5d^{m-2}6s^1$, $5d^{m-1}$

Für Hafnium kam zusätzlich noch das tiefste LS -Multiplett der $5d^16s^2$ -Konfiguration hinzu.

Die Energien wurden durch CCSD(T)-Rechnungen erhalten, bei denen alle Elektronen korreliert wurden; als Referenzfunktionen dienten dabei jeweils symmetriegerechte (MC)SCF-Wellenfunktionen. Bei allen Rechnungen wurde derselbe unkontrahierte *even tempered*-Basissatz (mit *ratio* 1.8 für s -, p - und d -Funktionen und *ratio* 1.9 für Korrelationsfunktionen) verwendet; dieser entspricht in seiner Größe dem bei den atomaren Rechnungen für die $4d$ -Übergangsmetalle (s. Kapitel 4.1) verwendeten Basissatz und kann in den einzelnen Nebenquantenzahlen l als konvergiert angesehen werden. Durch eine Basissatzextrapolation nach Gl. (4.2) der bei $L = 4$ und $L = 5$ erhaltenen Gesamtvalenzenergien wurden dann die Energien am Basissatzlimit bestimmt. Zu Vergleichszwecken wurden alle Rechnungen nicht nur mit den neu justierten MDF-Pseudopotentialen durchgeführt, sondern auch mit den MWB-Pseudopotentialen aus [32]. Die Ergebnisse aller Rechnungen finden sich in Kapitel B.2 und werden im Weiteren nur summarisch bzw. anhand von ausgewählten Beispielen besprochen.

Die oben schon angesprochenen Probleme bei der Vergleichbarkeit der berechneten mit den experimentellen Anregungsenergien machen sich auch dann bemerkbar, wenn man die Verlässlichkeit der Basissatzextrapolation überprüfen will (s. Tab. 4.5). Da am Basissatzlimit keine genaue Übereinstimmung mit den experimentellen Werten zu erwarten

Tabelle 4.5: Mittlere absolute Fehler (MAE) sowie Wurzel des mittleren Fehlerquadrates (RMS) der berechneten Anregungsenergien der 5d-Übergangsmetalle in Abhängigkeit von der höchsten besetzten Nebenquantenzahl L des *even tempered*-Basissatzes. Es wurden nur die Fälle berücksichtigt, in denen mit einem experimentellen Wert verglichen werden konnte. MWB-Pseudopotentiale aus [32]; alle Angaben in eV.

Zust.	MDF				MWB			
	$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$
MAE*	0.18	0.09	0.08	0.10	0.18	0.09	0.09	0.13
RMS*	0.22	0.11	0.10	0.12	0.21	0.11	0.12	0.15
MAE**	0.22	0.10	0.05	0.00	0.22	0.11	0.05	0.00
RMS**	0.26	0.12	0.06	0.00	0.26	0.12	0.06	0.00

* Bezüglich der experimentellen Daten ** Bezüglich der Ergebnisse bei $L = \infty$

ist, die Abweichungen zwischen den (implizit spin-bahn-gekoppelten) experimentellen Anregungsenergien und den ‘exakten’ (nicht spin-bahn-gekoppelten) berechneten Anregungsenergien jedoch je nach Konfiguration in Größe und Vorzeichen unterschiedlich sein können, zeigen sowohl der mittlere absolute Fehler (MAE) wie auch die Wurzel des mittleren Fehlerquadrates (RMS) der berechneten Energien kein regelmäßiges Verhalten bei einer Vergrößerung des Basissatzes. Daher wurde in Tab. 4.5 zusätzlich angegeben, wie groß die Abweichungen der bei einem endlichen Basissatz erhaltenen Ergebnisse von den Ergebnissen am Basissatzlimit sind; man erkennt, dass diese Abweichungen bei einer Vergrößerung des Basissatzes wie erwartet und erwünscht kleiner werden.

Wie bei den 4d-Übergangsmetallen wird auch hier die Anregung $d^{m-2}s^2 \rightarrow d^{m-1}s^1$ bei allen Atomen genauer betrachtet. Die Abbildungen 4.3 und 4.4 stellen die Abweichungen der berechneten Anregungsenergien in Abhängigkeit vom verwendeten Basissatz dar. Man erkennt – wenn auch etwas weniger regelmäßig – dasselbe Verhalten wie schon bei den entsprechenden Anregungen der 4d-Übergangsmetalle: die Anregungsenergien werden für die frühen Übergangsmetalle Hafnium bis Wolfram tendenziell zu klein erhalten und für die späten Metalle tendenziell zu groß. In allen Fällen wird die berechnete Anregungsenergie bei der Vergrößerung des Basissatzes kleiner; das kann wiederum (wie

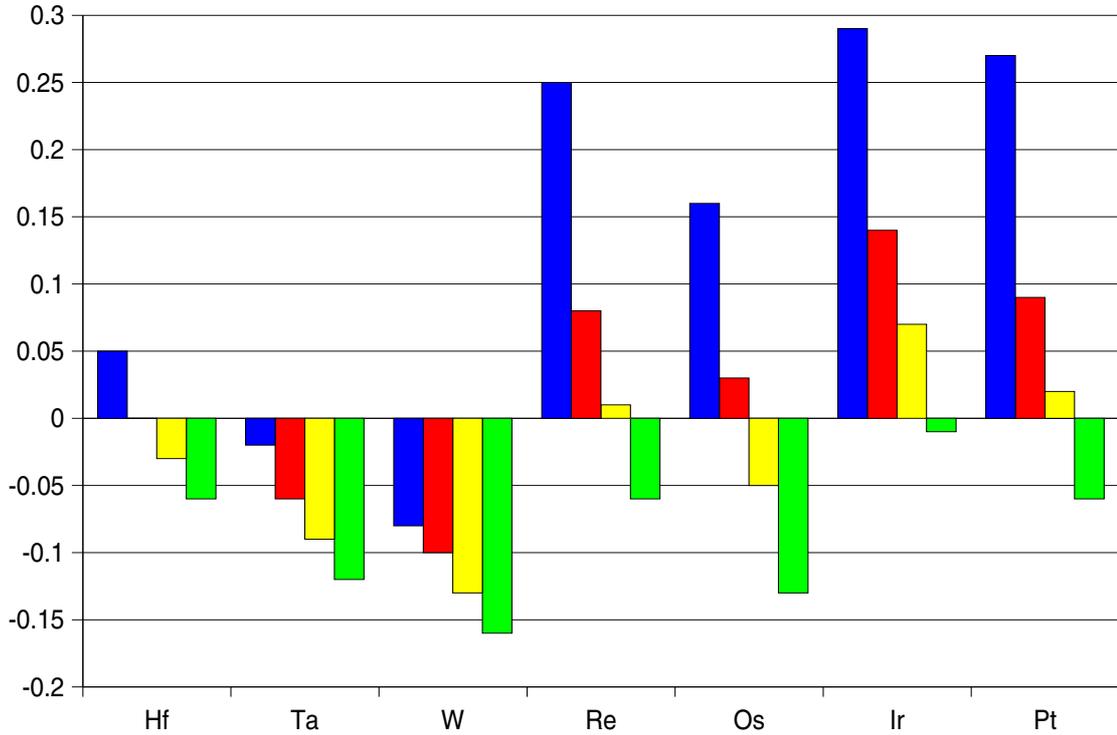


Abbildung 4.3: Abweichungen der berechneten Energien von den experimentellen Werten (in eV) für die Anregung $d^{m-2}s^2 \rightarrow d^{m-1}s^1$ in Abhängigkeit von der höchsten besetzten Nebenquantenzahl L des Basissatzes. Blaue (rote, gelbe, grüne) Balken geben die Ergebnisse für $L = 3$ (4, 5, ∞) unter Verwendung der MDF-Pseudopotentiale wieder.

bei den $4d$ -Metallen) über die unterschiedlichen Korrelationsenergien der $d^{m-2}s^2$ - und der $d^{m-1}s^1$ -Konfigurationen erklärt werden.

Anhand der Anregungsenergie des Osmiums kann das Dilemma der experimentellen Werte der $5d$ -Übergangsmetalle exemplarisch illustriert werden. Waren bei den $4d$ -Übergangsmetallen die Fehler der Anregungsenergien der vier späten Übergangsmetalle (Technetium bis Palladium) noch nahezu identisch, so fällt Osmium bei den $5d$ -Übergangsmetallen etwas aus der Reihe, da hier die Abweichungen um etwa 0.05–0.10 eV nach unten verschoben scheinen. Die in dieser Arbeit verwendete Zuordnung der relativistischen Zustände entspricht der heute üblichen und folgt damit der Zuordnung aus [54], welche nicht mit der Mooreschen Zuordnung der Zustände aus [48] übereinstimmt. So wird in [54] der 5F_2 -Zustand der $5d^76s^1$ -Konfiguration dem Energieniveau bei 12774 cm^{-1} zugeordnet, in [48] jedoch dem Energieniveau bei 10166 cm^{-1} . Dieser Energieun-

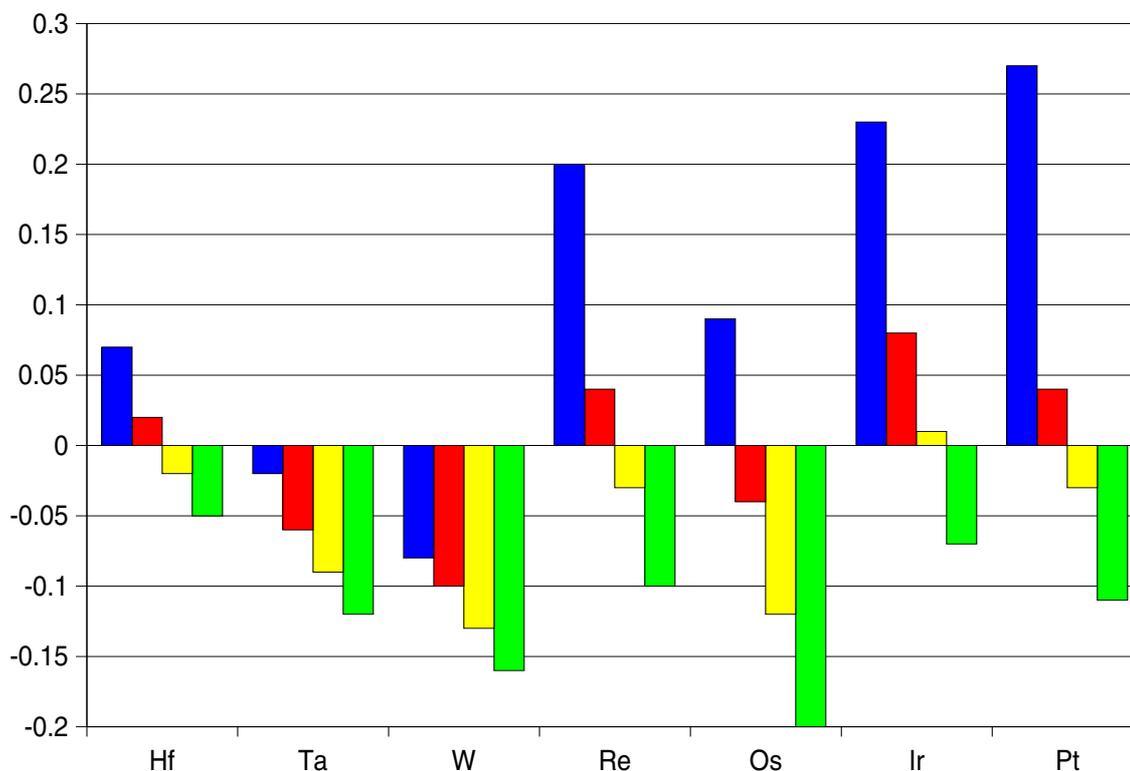


Abbildung 4.4: Wie Abb. 4.3, hier bei Verwendung der MWB-Pseudopotentiale aus [32].

terschied der beiden Niveaus von etwa 0.32 eV führt selbst nach gewichteter Mittelung zu einem Unterschied von ca. 0.05 eV beider Mittelwerte; demnach würde die Verwendung der Mooreschen Zuordnung zu einem experimentellen Wert von 0.75 eV führen statt des hier verwendeten Wertes von 0.80 eV. Die berechneten Anregungsenergien für Osmium wären dann um 0.05 eV weniger zu klein, d.h. die Balken in den Abbildungen 4.3 und 4.4 würden sich um 0.05 eV nach oben verschieben; Osmium fiel somit also kaum noch aus der Reihe der anderen drei späten 5d-Übergangsmetalle.

Noch stärker wirkt sich eine (möglicherweise falsche) Zuordnung der 2D -Zustände beim Iridium aus. Der $5d^9$ -Konfiguration werden in der Literatur zwei Energieniveaus zugeordnet, die gewichtet gemittelt einer Anregungsenergie von 2.63 eV entsprechen; da die hier nach Basissatzextrapolation erhaltenen Anregungsenergien um 0.86 eV (MDF-Pseudopotential) bzw. 0.95 eV (MWB-Pseudopotential) kleiner sind, wurde hier eine andere Zuordnung gewählt. Neben dem (gewichteten gemittelten) 2D -Zustand bei

2.63 eV existieren zwei weitere (gewichtet gemittelte) 2D -Zustände bei 1.79 eV und 2.31 eV, welche in der Literatur jedoch als $5d^86s^1$ - bzw. $5d^76s^2$ -Konfigurationen klassifiziert werden. Da die genaue Analyse des Spektrums von Ir(I) in [55] zeigt, dass das LS -Schema für dieses System ohnehin nur bedingt anwendbar ist, scheint eine Klassifikation des 2D -Zustandes bei 1.79 eV als $5d^9$ -Konfiguration zumindest nicht ausgeschlossen; da diese Zuordnung zu vernünftigen Abweichungen der berechneten Anregungsenergien führt, wurde sie hier verwendet.

Tabelle 4.6: 1. Ionisierungsenergien (in eV) der $5d$ -Übergangsmetalle. Die berechneten Ergebnisse wurden durch die Basissatzextrapolation erhalten.

	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
MDF-PP	6.80	7.44	8.04	7.74	8.38	8.93	9.07
MWB-PP	6.77	7.44	8.02	7.71	8.35	8.91	9.06
Experiment	6.71	7.57	8.01	7.83	8.47	8.93	8.85

Auch bei den $5d$ -Übergangsmetallen entsprechen die 1. Ionisierungsenergien vier unterschiedlichen elektronischen Übergängen, wobei es sich im Einzelnen um die Anregungen $d^{m-2}s^2 \rightarrow d^{m-3}s^2$ (Hf), $d^{m-2}s^2 \rightarrow d^{m-2}s^1$ (Ta, Re, Os, Ir), $d^{m-1}s^1 \rightarrow d^{m-2}s^1$ (W) sowie $d^{m-1}s^1 \rightarrow d^{m-1}$ (Pt) handelt. Wie alle angeregten Zustände weichen auch die berechneten 1. Ionisierungsenergien am Basissatzlimit um ca. 0.1 eV, d.h. deutlich stärker als bei den $4d$ -Übergangsmetallen, von den experimentellen Werten ab. Da der Unterschied zwischen den MDF- und MWB-Ergebnissen jedoch nur maximal 0.03 eV beträgt und somit nicht größer ist als bei den $4d$ -Metallen, beruht die Abweichung zum Experiment wiederum zum großen Teil auf der in Rechnung und Experiment unterschiedlichen Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung zwischen unterschiedlichen LS -Multipletts bzw. Konfigurationen.

4.3 Elemente der Gruppen 11 und 12

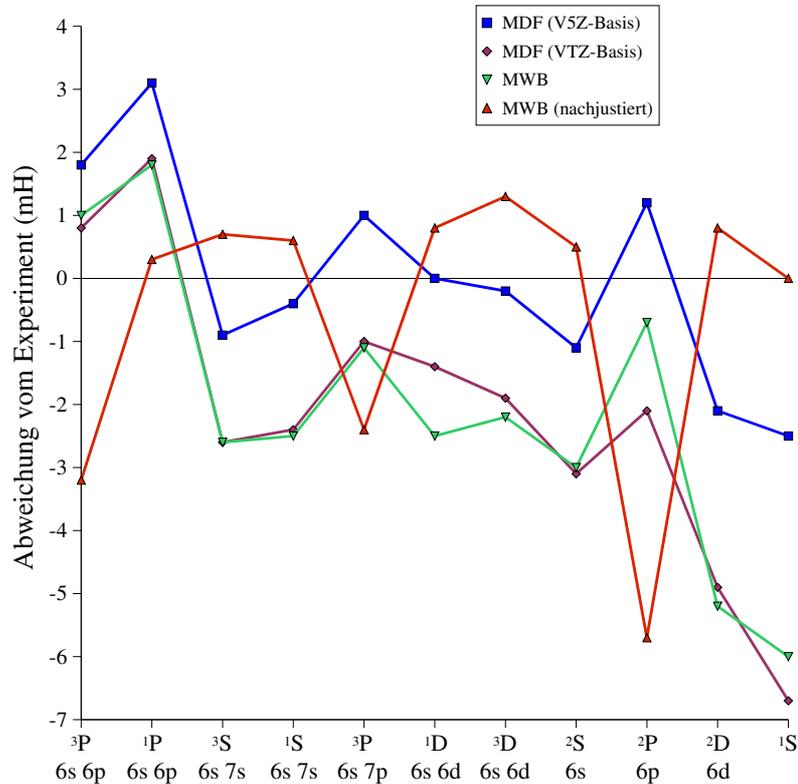
4.3.1 Einkomponentige Rechnungen

Das Valenzenergiespektrum von Quecksilber

Schon in der vorhergehenden Diplomarbeit [47] wurden atomare Anregungsenergien für die Elemente der Gruppen 11 und 12 auf skalar-relativistischem Niveau bestimmt, wobei dort der justierte $(12s12p9d3f2g)$ -Basissatz verwendet wurde. Dieser Basissatz ist jedoch noch zu klein, wenn man auch die Valenzenergien solcher Zustände berechnen will, bei denen die $(n+1)sp$ -Orbitale oder das nd -Orbital besetzt sind. Ein solches Valenzenergiespektrum wurde für Quecksilber von Thiel *et al.* in [56] unter Verwendung des MWB-Pseudopotentials aus [32] und eines unkontrahierten $(11s11p8d4f3g)$ -Basissatzes durch *coupled cluster*-Rechnungen bestimmt. Dabei dienten als Vergleichsenergien die experimentellen Werte aus [48], welche gewichtet gemittelt wurden, wobei der Effekt der Spin-Bahn-Kopplung zwischen diesen Multipletts berücksichtigt und herausgerechnet wurde. Dass die berechneten Anregungsenergien durchgehend als zu klein erhalten wurden (mit Ausnahme der Anregungen in Zustände mit $6s^16p^1$ -Besetzung, s. Abb. 4.5 bzw. Tab. B.16), wurde dabei in erster Linie auf das verwendete MWB-Pseudopotential zurückgeführt und durch Nachjustierung zweier Koeffizienten behoben.

In der vorliegenden Arbeit wurde nun das MDF-Pseudopotential eingesetzt, um das entsprechende Valenzenergiespektrum des Quecksilbers zu berechnen. Dabei wurden die zur Verwendung mit diesem Pseudopotential optimierten aug-cc-pwCVTZ- bzw. aug-cc-pwCV5Z-Basissätze aus [57] verwendet; allerdings mussten diese mit zusätzlichen diffusen Funktionen versehen werden, um die $(n+1)sp$ -Orbitale bzw. das nd -Orbital gut zu beschreiben. Dabei wurden jeweils eine s -Funktion mit Exponent 0.0075, eine p -Funktion mit Exponent 0.005 sowie 2 d -Funktionen mit den Exponenten 0.02 und 0.008 hinzugefügt. Das führte letztlich zu kontrahierten $[9s9p9d4f3g]$ - bzw. $[11s11p11d6f5g4h3i]$ -Basissätzen, die im Weiteren der Einfachheit halber als VTZ-Basis bzw. V5Z-Basis bezeichnet werden. Die Energien angeregter Singulett-Zustände wurden durch EOM-CCSD-Rechnungen erhalten, in denen die Orbitale des 1S -Grundzustandes, d.h. der $6s^2$ -Orbitalkonfiguration, Grundlage für die Korrelationsrechnungen unter Korrelation aller Elektronen waren. Für den Grundzustand sowie die (angeregten) Dublett-

Abbildung 4.5: Anregungsenergien bezüglich des Quecksilbergrundzustandes ($^1S, 6s^2$); bei allen Zuständen sind die explizit angegebenen Orbitale einfach und die $5spd$ -Orbitale voll besetzt.



MDF (V5Z-Basis): MDF-PP, zusätzlich erweiterter aug-cc-pwCV5Z-Basissatz aus [57]

MDF (VTZ-Basis): MDF-PP, zusätzlich erweiterter aug-cc-pwCVTZ-Basissatz aus [57]

MWB: Ergebnisse aus [56]; dabei wurde einmal das unveränderte MWB-Pseudopotential aus [32] und einmal das vom MWB-Pseudopotential ausgehende, durch Nachjustierung erhaltene Pseudopotential verwendet

und Triplett-Zustände wurden zunächst die Orbitale für den jeweiligen Zustand in einer (MC)SCF-Rechnung symmetriegerecht optimiert; anschließend wurden CCSD(T)-Rechnungen unter Korrelation aller Elektronen durchgeführt. Abbildung 4.5 zeigt, dass die mit der VTZ-Basis erhaltenen Ergebnisse recht genau mit den MWB-Ergebnissen aus [56] übereinstimmen und in der Regel zu klein sind; der Übergang zur V5Z-Basis liefert durchgehend größere und damit in fast allen Fällen bessere Anregungsenergien. Auch ist die Wurzel des mittleren quadratischen Fehlers mit 1.6 mH nicht nur kleiner als der entsprechende Wert der VTZ-Ergebnisse (3.1 mH) bzw. der MWB-Ergebnisse (3.0 mH),

sondern auch kleiner als der entsprechende Fehler der Ergebnisse unter Verwendung des nachjustierten Pseudopotentials (2.1 mH). Die Abweichungen der MWB-Ergebnisse lassen sich also weniger auf das Pseudopotential selbst als auf Unzulänglichkeiten des in [56] verwendeten Basissatzes zurückführen.

4.3.2 Spin-Bahn-Rechnungen mit einkomponentigen Orbitalen

Spin-Bahn-Aufspaltungen bei den Elementen der Gruppen 11 und 12

Die schon in der vorhergehenden Diplomarbeit [47] durchgeführten einkomponentigen atomaren Testrechnungen werden hier um atomare Testrechnungen unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung erweitert. Dabei wurden sowohl die Multikonfigurations-Dirac-Hartree-Fock-Potentiale (MDF-Pseudopotentiale) aus [47] als auch die neu erzeugten Valenz-SO-Potentiale unter Verwendung zweier unterschiedlicher Methoden getestet.

Bei sämtlichen atomaren Rechnungen wurden die in [47] erzeugten unkontrahierten ($12s12p9d3f2g$)-Basissätze verwendet. Durch eine MCSCF-Rechnung wurden zunächst die Orbitale für die betrachtete elektronische Konfiguration symmetriegerecht optimiert; wurden Energiedifferenzen zwischen zwei unterschiedlichen Konfigurationen berechnet, so wurden die Orbitale durch eine *state averaged*-MCSCF-Rechnung beider Konfigurationen optimiert. Anschließend wurden die jeweiligen Korrelationsrechnungen (cSOC: intern kontrahiertes MRCI mit störungstheoretischer Spin-Bahn-Kopplung mit MOLPRO, DGCI: Doppelgruppen-CI mit COLUMBUS) durchgeführt, in welchen bei Verwendung der MDF-Potentiale alle Orbitale korreliert wurden. Wurden die neu erzeugten Valenz-SO-Potentiale verwendet, so wurden die $(n-1)sp$ -Orbitale nicht korreliert, sondern auf MCSCF-Niveau eingefroren; die Notwendigkeit des Einfrierens dieser Orbitale resultiert aus dem Einfrieren derselben Orbitale bei der Justierung der Valenz-SO-Potentiale (s. Kapitel 3.4).

Tabelle 4.7: Spin-Bahn-Aufspaltungen (in cm^{-1}) der Atome von Gruppe 11, unter Verwendung der MDF-Pseudopotentiale aus [47] sowie der neu justierten Valenz-SO-Potentiale. Experimentelle Werte aus [48].

Konfig.	Aufspaltung	MDF-PP			Valenz-SO-PP			Exp.
		ACPF	cSOCl	DGCl	ACPF	cSOCl	DGCl	
Cu								
$d^{10}p^1$	${}^2P_{3/2} \leftarrow {}^2P_{1/2}$	225	192	191	238	200	199	248.384
d^9s^2	${}^2D_{3/2} \leftarrow {}^2D_{5/2}$		1958	1956		1957	1962	2042.858
d^9s^1	${}^3D_2 \leftarrow {}^3D_3$		919	922		904	909	918.43
	${}^3D_1 \leftarrow {}^3D_3$		1967	1978		1970	1984	2069.71
	${}^1D_2 \leftarrow {}^3D^a$		3890	3899		3735	3742	3615.83
Ag								
$d^{10}p^1$	${}^2P_{3/2} \leftarrow {}^2P_{1/2}$	796	637	643	833	674	695	920.66
d^9s^2	${}^2D_{3/2} \leftarrow {}^2D_{5/2}$		3922	4266		3642	4125	4472
d^9s^1	${}^3D_2 \leftarrow {}^3D_3$		1527	1601		1425	1527	1577.1
	${}^3D_1 \leftarrow {}^3D_3$		3950	4318		3680	4192	4574.8
	${}^1D_2 \leftarrow {}^3D^a$		5356	5569		5028	5313	5441.14
Au								
$d^{10}p^1$	${}^2P_{3/2} \leftarrow {}^2P_{1/2}$	3438	2753	2917	3351	2703	3165	3815.4
d^9s^2	${}^2D_{3/2} \leftarrow {}^2D_{5/2}$		12047	12108		11081	11214	12274.0
d^9s^1	${}^3D_2 \leftarrow {}^3D_3$		2823	2787		2651	2629	2600.4
	${}^3D_1 \leftarrow {}^3D_3$		12369	12445		11423	11576	12725.5
	${}^1D_2 \leftarrow {}^3D^a$		11426	11327		10630	10644	11169.90
Mittlerer Fehler ^b (in %)		10.95	9.62	8.00	8.62	11.43	7.94	

a) Gemittelt über J b) Mittlerer absoluter prozentualer Fehler

Tabelle 4.8: Spin-Bahn-Aufspaltungen (in cm^{-1}) der Atome von Gruppe 12, unter Verwendung der MDF-Pseudopotentiale aus [47] sowie der neu justierten Valenz-SO-Potentiale. Experimentelle Werte aus [48].

Konfig.	Aufspaltung	MDF-PP			Valenz-SO-PP			Exp.
		ACPF	cSOCl	DGCI	ACPF	cSOCl	DGCI	
Zn								
$d^{10}s^1p^1$	$^3P_1 \leftarrow ^3P_0$	182	175	175	182	176	178	190.082
	$^3P_2 \leftarrow ^3P_0$	554	533	533	554	536	542	579.009
	$^1P_1 \leftarrow ^3P^a$	14151	15062	14888	14239	14641	14483	14049.03
$d^{10}p^1$	$^2P_{3/2} \leftarrow ^2P_{1/2}$	823	769	772	834	794	804	873.8
d^9s^2	$^2D_{3/2} \leftarrow ^2D_{5/2}$		2558	2569		2581	2586	2719.2
Cd								
$d^{10}s^1p^1$	$^3P_1 \leftarrow ^3P_0$	517	499	495	513	493	507	542.113
	$^3P_2 \leftarrow ^3P_0$	1618	1544	1561	1609	1559	1609	1712.979
	$^1P_1 \leftarrow ^3P^a$	12601	13478	13297	12680	13117	12948	12446.098
$d^{10}p^1$	$^2P_{3/2} \leftarrow ^2P_{1/2}$	2331	2128	2161	2339	2204	2276	2482.47
d^9s^2	$^2D_{3/2} \leftarrow ^2D_{5/2}$		5530	5544		5364	5387	5634.75
Hg								
$d^{10}s^1p^1$	$^3P_1 \leftarrow ^3P_0$	1660	1545	1611	1535	1445	1624	1767.220
	$^3P_2 \leftarrow ^3P_0$	5788	5578	5879	5340	5200	6026	6397.897
	$^1P_1 \leftarrow ^3P^a$	12164	12282	12114	12199	12085	12068	12280.240
$d^{10}p^1$	$^2P_{3/2} \leftarrow ^2P_{1/2}$	8228	7529	7986	7652	7218	8370	9123
d^9s^2	$^2D_{3/2} \leftarrow ^2D_{5/2}$		14802	14918		13095	14025	15038
Mittlerer Fehler ^b (in %)		4.92	8.51	7.30	6.67	9.67	5.91	

a) Gemittelt über J b) Mittlerer absoluter prozentualer Fehler

Die Tabellen 4.7 und 4.8 zeigen, dass die Spin-Bahn-Aufspaltungen in der Regel mit Fehlern von etwa 5–10% gut wiedergegeben werden können. Dabei sind die Unterschiede zwischen den Ergebnissen der kontrahierten CI-Rechnungen mit anschließender störungstheoretischer Behandlung der Spin-Bahn-Aufspaltung (cSOCi) und des Doppelgruppen-CI (DGCI) in der Regel klein; der größte Unterschied zwischen beiden Methoden liegt bei ca. 400 cm^{-1} (MDF-PP) bzw. etwa 800 cm^{-1} (Valenz-SO-PP). Insgesamt funktioniert das Valenz-SO-Potential etwa gleich gut wie das MDF-Pseudopotential, weist aber Probleme bei Zuständen mit offener d -Schale auf; so weichen selbst die Doppelgruppen-CI-Ergebnisse für die d^9s^1 -Konfiguration beim Gold und die d^9s^2 -Konfiguration beim Quecksilber um ca. 1000 cm^{-1} vom experimentellen Wert ab. Allerdings wird durch CI-Rechnungen bei beiden Arten von Pseudopotentialen die Spin-Bahn-Aufspaltung von Zuständen mit besetzten np -Orbitalen um etwa 20–30% zu klein erhalten. Diese Orbitale sind diffus und die Zustände somit Rydberg-ähnlich; dass die Spin-Bahn-Aufspaltungen solcher Zustände in CI-Rechnungen deutlich zu klein erhalten werden, wurde von Ramirez-Solis *et al.* [58] dem Pseudopotential angelastet und dort durch ein semi-empirisches Spin-Bahn-Potential behoben. Allerdings zeigt Tabelle 4.9, dass Pseudopotentiale unterschiedlicher Quellen (MWB-Pseudopotentiale von Andrae *et al.* [32] und formkonsistente REP-Potentiale von Ross *et al.* [59]) das gleiche Verhalten zeigen; die großen Fehler bei der Berechnung der Spin-Bahn-Aufspaltungen Rydberg-ähnlicher Zustände sind also eher der Methode (MRCISD) geschuldet und können durch MRACPF-Rechnungen um etwa die Hälfte verringert werden.

Der mittlere bzw. maximale absolute Unterschied zwischen den MDF- und MWB-Ergebnissen der in Tabelle 4.9 betrachteten Spin-Bahn-Aufspaltungen beträgt 127 bzw. 342 cm^{-1} , die entsprechenden Unterschiede zwischen den MDF- und REP-Ergebnissen betragen 315 bzw. 511 cm^{-1} . Die Unterschiede zwischen den Pseudopotentialergebnissen sind somit zwar kleiner als die entsprechenden Abweichungen der MDF-Ergebnisse vom Experiment (340 bzw. 895 cm^{-1}), liegen aber in derselben Größenordnung, weshalb die Frage nach dem besten Pseudopotential nicht allgemeingültig beantwortet werden kann. Die Größe des Korrelationseffekts auf die Spin-Bahn-Aufspaltung lässt sich anhand der mittleren bzw. maximalen absoluten Abweichung der MCSCF-Ergebnisse von den experimentellen Werten erkennen; bei Verwendung des MDF-Pseudopotentials betragen

Tabelle 4.9: Spin-Bahn-Aufspaltungen (in cm^{-1}) von Gold und Quecksilber, aus MRACPF-, MRCISD- und MCSCF-Rechnungen, unter Verwendung der MDF-Pseudopotentiale aus [47] sowie der MWB-Pseudopotentiale aus [32] und der formkonsistenten REP aus [59]. Experimentelle Werte aus [48].

Konfig.	Aufspaltung	MDF			MWB		REP		Exp.
		ACPF	CI	SCF	ACPF	CI	ACPF	CI	
Au									
$d^{10}p^1$	$^2P_{3/2} \leftarrow ^2P_{1/2}$	3438	2753	2526	3450	2764	3705	2972	3815.4
d^9s^2	$^2D_{3/2} \leftarrow ^2D_{5/2}$	12047	12555		11806		12494		12274.0
d^9s^1	$^3D_2 \leftarrow ^3D_3$	2823	3128		2820		2881		2600.4
	$^3D_1 \leftarrow ^3D_3$	12369	12780		12152		12865		12725.5
	$^1D_2 \leftarrow ^3D^a$	11426	12355		11268		11788		11169.90
Hg									
$d^{10}s^1p^1$	$^3P_1 \leftarrow ^3P_0$	1660	1545	1529	1670	1553	1757	1631	1767.220
	$^3P_2 \leftarrow ^3P_0$	5788	5578	5414	5832	5619	6182	5957	6397.897
	$^1P_1 \leftarrow ^3P^a$	12164	12282	15263	12090	12197	12260	12369	12280.240
$d^{10}p^1$	$^2P_{3/2} \leftarrow ^2P_{1/2}$	8228	7529	7046	8304	7593	8776	8032	9123
d^9s^2	$^2D_{3/2} \leftarrow ^2D_{5/2}$	14802	15321		14460		15313		15038

a) Gemittelt über J

diese Fehler 990 bzw. 2983 cm^{-1} und sind somit um fast eine Größenordnung größer als die Fehler der entsprechenden korrelierten Rechnungen. Bei Konfigurationen mit np^1 -Besetzung betragen die mittleren bzw. maximalen absoluten Unterschiede zwischen MRCISD- und MRACPF-Ergebnissen 365 bzw. 699 cm^{-1} ; trotz dieser durch die MRACPF-Rechnungen erreichten großen Verbesserungen werden die Spin-Bahn-Aufspaltungen dieser Konfigurationen weiterhin recht schlecht beschrieben. Das liegt an der Verwendung einkomponentiger Orbitale, welche die unterschiedliche Form der $np_{1/2}$ - und $np_{3/2}$ -Orbitale nicht wiedergeben können und somit zu einer unzureichenden Behandlung der auf die unterschiedlichen Orbitale verschieden wirkenden Effekte führen.

4.3.3 Voll zweikomponentige Rechnungen

Eine unterschiedliche Beschreibung der $p_{1/2}$ - und $p_{3/2}$ -Orbitale ist dagegen in *Fock-space coupled cluster*-Rechnungen möglich, da hierbei in Dirac-Hartree-Fock-Rechnungen zweikomponentige Spinoren für eine *closed shell*-Konfiguration erzeugt werden, welche Grundlage der anschließenden *coupled cluster*-Rechnungen sind. In den hier vorgenommenen Rechnungen diente die $(n-1)d^{10}$ -Konfiguration als Referenzkonfiguration zur Berechnung der Spinoren; anschließend konnte die Aufspaltung der $d^{10}p^1$ -Konfiguration durch Korrelationsrechnungen im (0,1)-Sektor (vgl. (2.31)) berechnet werden. Wie in den zuvor beschriebenen MOLPRO- und COLUMBUS-Rechnungen wurden hierbei die Basissätze unkontrahiert verwendet und es wurden in den Korrelationsrechnungen alle Orbitale korreliert.

Tabelle 4.10: Spin-Bahn-Aufspaltungen der $d^{10}p^1$ -Konfiguration (in cm^{-1}) aus FSCC-Rechnungen, unter Verwendung der MDF-Pseudopotentiale aus [47], der MWB-Pseudopotentiale aus [32] und der formkonsistenten REP aus [59–61]. Experimentelle Werte aus [48].

Element	MDF	MWB	REP	Exp.
Cu	235	—	251	248.384
Ag	868	874	906	920.66
Au	3951	3927	4105	3815.4
Zn	837	—	872	873.8
Cd	2411	2394	2466	2482.47
Hg	8947	8942	9237	9123
Fehler ^a	3.95	3.38	2.06	

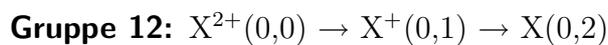
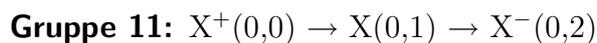
a) Mittlerer absoluter prozentualer Fehler

Tabelle 4.10 zeigt, dass die so berechneten $d^{10}p^1$ -Aufspaltungen von Gold und Quecksilber um etwa $400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ (Gold) bzw. $450\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ (Quecksilber) größer erhalten werden als durch die entsprechenden ACPF-Rechnungen. Das führt zu einer deutlichen Verbesserung der vorher durchgehend zu kleinen Spin-Bahn-Aufspaltungen; eine

Ausnahme stellt dabei nur die mit dem formkonsistenten REP-Potential erhaltene Aufspaltung beim Gold dar, die durch die FSCC-Rechnungen um 290 cm^{-1} zu groß berechnet wird. Diese Abweichung ist gleichzeitig der maximale absolute Fehler aller berechneten Werte, obwohl nicht nur der mittlere absolute Fehler der mit den REP-Potentialen berechneten Aufspaltungen mit 73 cm^{-1} kleiner ist als die entsprechenden Fehler der MDF-Potentiale (81 cm^{-1}) und der MWB-Potentiale (107 cm^{-1}), sondern auch der mittlere absolute prozentuale Fehler (s. Tabelle). Deshalb kann die Frage nach dem besten Pseudopotential auch hier nicht eindeutig beantwortet werden.

Die MDF-Pseudopotentiale wurden außerdem in *Intermediate Hamiltonian Fock-space coupled cluster*-Rechnungen für die Elemente der Gruppen 11 und 12 eingesetzt, wobei die zur Verwendung mit den MDF-Pseudopotentialen optimierten aug-cc-pwCVnZ-Basissätze ($n = 3, 4$) aus [57] in unkontrahierter Form verwendet wurden. Außerdem wurden Extrapolationen nach Gl. (2.25) unter Verwendung der auf VTZ- und VQZ-Niveau erhaltenen Energien durchgeführt, um die Energien am Basissatzlimit zu bestimmen. Dabei ist anzumerken, dass Gl. (2.25) üblicherweise nur für die Extrapolation von Korrelationsenergien verwendet wird; aus technischen Gründen konnten bei den hier vorgenommenen IHFSCC-Rechnungen keine Korrelationsenergien extrapoliert werden, da diese nicht gesondert berechnet werden. Stattdessen wurden hier die Änderungen der Gesamtvalenzenergien extrapoliert, welche durch die zusätzlichen Elektronen in den Sektoren (0,1) und (0,2) hervorgerufen wurden; die Zulässigkeit dieser Extrapolation wird am Ende dieses Kapitels anhand der erhaltenen Ergebnisse diskutiert.

Bei allen Rechnungen wurde als *closed shell*-Referenzkonfiguration wiederum die $(n-1)d^{10}$ -Konfiguration des entsprechenden Atoms verwendet. Anschließend wurden sukzessive zwei Elektronen hinzugefügt, d.h. es wurde nach folgenden Schemata gearbeitet:



Somit konnten für die Elemente der Gruppe 11 neben den Valenzenergiespektren der neutralen Atome die 1. Ionisierungsenergien sowie die Elektronenaffinitäten berechnet

werden, während für die Elemente der Gruppe 12 die Valenzenergiespektren der neutralen und einfach positiv geladenen Atome sowie die ersten beiden Ionisierungsenergien berechnet werden konnten.

Orbitale, die in den Quantenzahlen n und l übereinstimmen, aber in j verschieden sind, wurden bei sämtlichen Rechnungen prinzipiell gleich behandelt, d.h. für diese Orbitale wurden dieselben Basisfunktionen verwendet und sie befanden sich im gleichem Raum; daher wird bei der Beschreibung der Rechnungen nicht zwischen diesen Orbitalen unterschieden. Bei allen Rechnungen bestand der *main space* P_m aus den ns - und np -Orbitalen ($n = 4$ für Cu, Zn; $n = 5$ für Ag, Cd; $n = 6$ für Au, Hg), da Anregungen in diese Orbitale möglichst gut beschrieben werden sollten. Der intermediäre Raum P_i bestand bei den Rechnungen mit dem VTZ-Basissatz aus den nächsthöheren vier s -, fünf p -, drei d - und zwei f -Orbitalen sowie einem g -Orbital; bei den Rechnungen mit dem VQZ-Basissatz kam zusätzlich ein h -Orbital hinzu. Das führte im Sektor (0,1) zu 29 bzw. 31 Energien und im Sektor (0,2) zu deutlich mehr als 1000 Energieniveaus, die berechnet werden mussten, wobei die *coupled cluster*-Gleichungen nur für die Zustände des P_m exakt gelöst wurden. Da außerdem mit den verwendeten Basissätzen nur Zustände im P_m gut beschrieben werden können, sollen auch nur diese Zustände ausführlicher besprochen werden. Bei den ausführlicheren Daten zu diesen Rechnungen in Kapitel B.3 werden zusätzlich auch solche Zustände aufgeführt, bei denen sich ein Elektron im $(n+1)s$ - oder im $(n+1)p$ -Orbital befindet; nur für Cadmium und Quecksilber sind auch zwei Zustände angegeben, bei denen sich ein Elektron im nd -Orbital befindet, da bei diesen Elementen die Änderungen der Ergebnisse für diese Zustände bei einer Vergrößerung der Basis moderat sind. Der mittlere absolute Fehler aller im Anhang aufgeführten Anregungsenergien beträgt auf VTZ-Niveau für P_i -Zustände 819 cm^{-1} und ist damit fast doppelt so groß wie der entsprechende Wert von 474 cm^{-1} für P_m -Zustände.

Kupfer In Tabelle 4.11 sind (wie in den anderen Tabellen in diesem Kapitel) nur die Ergebnisse für diejenigen Zustände aufgeführt, bei denen sich sämtliche Elektronen im *main space* befinden. Man erkennt, dass sich bei der Vergrößerung der Basis auch die erhaltenen Anregungsenergien vergrößern. Da die berechneten Energien zu klein sind,

Tabelle 4.11: Kupfer: Abweichungen der IHFSCC-Ergebnisse von den experimentellen Daten aus [48]. Anregungsenergien (AE) sind in cm^{-1} angegeben, die Ionisierungsenergie (IE) und die Elektronenaffinität (EA) in eV.

	Konfig.	Zustand	wCVTZ	wCVQZ	Limit	Exp.
AE	$4s^1$	$^2S_{1/2}$	0	0	0	0
	$4p^1$	$^2P_{1/2}$	-712	-646	-598	30535
	$4p^1$	$^2P_{3/2}$	-739	-669	-618	30784
IE	$4s^0$	1S_0	-0.314	-0.291	-0.275	7.726
EA	$4s^2$	1S_0	-0.096	-0.077	-0.062	1.227

führt somit auch die Extrapolation zu einer Verbesserung der Ergebnisse um 50–80 cm^{-1} . Auch die Ionisierungsenergie und die Elektronenaffinität ändern sich in derselben Richtung, wobei die Änderungen jedoch stärker sind.

Diese Beobachtung macht man auch bei den Energien der P_m -Zustände der anderen Atome: mit Ausnahme des 1P_1 -Zustandes beim Zink erhält man auf VTZ-Niveau kleinere Anregungsenergien, Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten als auf VQZ-Niveau. Da diese Energien in der Regel kleiner sind als die experimentellen Werte, führt die Basissatzextrapolation zu einer Verbesserung der Ergebnisse. Eine summarische Auswertung der P_m -Zustände aller Atome ergibt, dass die Wurzel des mittleren Fehlerquadrats der Anregungsenergien von 522 cm^{-1} auf VTZ-Niveau über 477 cm^{-1} auf VQZ-Niveau auf 467 cm^{-1} am Basissatzlimit fällt; der mittlere absolute Fehler verringert sich dabei von 474 cm^{-1} über 439 cm^{-1} auf 420 cm^{-1} . Noch deutlicher wird das Bild für die Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten: hier verringert sich die Wurzel des mittleren Fehlerquadrates von 0.159 eV (VTZ) über 0.136 eV (VQZ) auf 0.122 eV (Limit), während der mittlere absolute Fehler von 0.137 eV über 0.115 eV auf 0.101 eV am Basissatzlimit fällt. Somit ist für P_m -Zustände eine solche Basissatzextrapolation gerechtfertigt; für Zustände im intermediären Raum ist diese Extrapolation nicht ratsam, da die verwendeten Basissätze zu unvollständig sind, um diese Zustände zuverlässig beschreiben zu können.

Tabelle 4.12: Silber: Abweichungen der IHFSCC-Ergebnisse von den experimentellen Daten aus [48]. Anregungsenergien (AE) sind in cm^{-1} angegeben, die Ionisierungsenergie (IE) und die Elektronenaffinität (EA) in eV. Zum Vergleich sind Allelektronenergebnisse aus [17] aufgeführt.

	Konfig.	Zustand	wCVTZ	wCVQZ	Limit	AE*	AE**	Exp.
AE	$5s^1$	$^2S_{1/2}$	0	0	0	0	0	0
	$5p^1$	$^2P_{1/2}$	-355	-281	-227	19	32	29552
	$5p^1$	$^2P_{3/2}$	-450	-370	-311	19	32	30473
IE	$5s^0$	1S_0	-0.198	-0.177	-0.162	-0.044	-0.055	7.576
EA	$5s^2$	1S_0	0.034	0.053	0.067			1.302

* MSIH-Rechnungen, bei denen 37 Elektronen korreliert wurden.

** FSCC-Rechnungen, bei denen 37 Elektronen korreliert wurden.

Silber Die Abweichungen der berechneten Werte von den experimentellen Daten sind generell kleiner als bei Kupfer und nur etwa halb so groß. Allerdings erhält man bei Silber schon auf VTZ-Niveau einen zu großen Wert für die Elektronenaffinität, welcher sich durch die Extrapolation noch vergrößert; schlussendlich ist der Fehler der Elektronenaffinität genauso groß wie beim Kupfer, hat aber ein anderes Vorzeichen.

Die erhaltenen Abweichungen vom Experiment sind deutlich größer als die Abweichungen vergleichbarer Allelektronenrechnungen aus [17]. Dabei wurden *mixed sector*-IHFSCC-Rechnungen durchgeführt, d.h. der (0,1)-Sektor wurde mit ausgewählten (1,2)-Sektoren gekoppelt. Durch diese Rechnungen werden die Resultate einer einfachen FSCC-Rechnung verbessert; aber schon diese FSCC-Rechnung lieferte mit Abweichungen von 32 cm^{-1} für $5p^1$ -Zustände bzw. -0.055 eV für die Ionisierungsenergie bessere Ergebnisse als die hier vorgenommenen Pseudopotentialrechnungen. Da die Justierfehler des Pseudopotentials kleiner als 50 cm^{-1} sind, können nur andere Ursachen für diese Unterschiede der Pseudopotential- und Allelektronenergebnisse in Betracht kommen. Zum einen ist der in Ref. [17] verwendete Basissatz deutlich größer als die hier verwendeten Basissätze und schließt Funktionen bis zu der Nebenquantenzahl

Tabelle 4.13: Gold: Abweichungen der IHFSCC-Ergebnisse von den experimentellen Daten aus [48]. Anregungsenergien (AE) sind in cm^{-1} angegeben, die Ionisierungsenergie (IE) und die Elektronenaffinität (EA) in eV. Zum Vergleich sind Allelektronenergebnisse aus [17] aufgeführt.

	Konfig.	Zustand	wCVTZ	wCVQZ	Limit	AE*	AE**	Exp.
AE	$6s^1$	$^2S_{1/2}$	0	0	0	0	0	0
	$6p^1$	$^2P_{1/2}$	441	611	736	649	785	37359
	$6p^1$	$^2P_{3/2}$	459	655	798	918	1130	41175
IE	$6s^0$	1S_0	-0.216	-0.184	-0.161	-0.003	-0.026	9.226
EA	$6s^2$	1S_0	-0.091	-0.066	-0.048			2.309

* MSIH-Rechnungen, bei denen 51 Elektronen korreliert wurden.

** FSCC-Rechnungen, bei denen 51 Elektronen korreliert wurden.

$l = 7$, d.h. k -Funktionen, ein; außerdem wurden in Ref. [17] 37 Elektronen korreliert und in der vorliegenden Arbeit nur 19. Leider existieren keine Allelektronenrechnungen, bei denen nur 19 Elektronen korreliert wurden; allerdings kann man den Ergebnissen skalar-relativistischer Pseudopotentialrechnungen aus [57] entnehmen, dass der Korrelationseffekt der $(n-1)sp$ -Orbitale für die Ionisierungsenergie ca. 800 cm^{-1} beträgt. Die Änderungen, welche sich durch die Korrelation der $(n-2)$ -Schale für die Anregungsenergien ergeben, sollten also deutlich kleiner als die hier erhaltenen Unterschiede sein; somit sind die Abweichungen zwischen Pseudopotential- und Allelektronenergebnissen zum größten Teil auf die unterschiedlichen Basissätze zurückzuführen.

Gold Im Unterschied zu den Ergebnissen für Kupfer und Silber werden beim Gold zu große Anregungsenergien erhalten, deren Abweichungen recht genau mit den Abweichungen der Allelektronenrechnungen aus [17] übereinstimmen. Durch Verwendung des *mixed sector*-Ansatzes werden die Abweichungen der Anregungsenergien um ca. 140 cm^{-1} ($^2P_{1/2}$) und 210 cm^{-1} ($^2P_{3/2}$) verringert; eine vergleichbare Änderung (und somit eine Verbesserung) wäre durch MSIH-Rechnungen auch bei den Pseudopotentialrechnungen zu erwarten. Bei den Allelektronenrechnungen wurden 51 Elektronen

korreliert und es wurde wiederum ein sehr großer Basissatz mit Funktionen bis zu $l = 7$ (d.h. k -Funktionen) verwendet. Schon früher vorgenommene FSCC-Rechnungen [62] unter Verwendung eines deutlich kleineren Basissatzes (mit Funktionen bis zu $l = 3$) lieferten sowohl kleinere Anregungsenergien (die Abweichungen vom Experiment sind 735 cm^{-1} bzw. 710 cm^{-1} für ${}^2P_{1/2}$ bzw. ${}^2P_{3/2}$) als auch eine kleinere Ionisierungsenergie (die Abweichung vom Experiment beträgt -0.124 eV) als die FSCC-Rechnungen mit dem großen Basissatz. Somit zeigt sich auch bei den Allelektronenrechnungen, dass eine Vergrößerung des Basissatzes zu einer Vergrößerung der erhaltenen Anregungs- und Ionisierungsenergien führt.

Wie schon beim Silber ist das Pseudopotentialergebnis für die Ionisierungsenergie deutlich kleiner als das Allelektronenergebnis; wie beim Silber sollte dafür hauptsächlich die Größe der Basissätze verantwortlich sein, da auch beim Gold der Korrelationseffekt der $(n-1)sp$ -Schale nur ca. 0.09 eV beträgt [57] und somit der Korrelationseffekt der kompletten $(n-2)$ -Schale deutlich kleiner sein sollte als der Unterschied zwischen dem Allelektronen- und dem Pseudopotentialergebnis. Allerdings zeigen die Ergebnisse beim Quecksilber (s.u.), dass sich dort der für die entsprechende Ionisierung $5d^{10}6s^1 \rightarrow 5d^{10}$ erhaltene Wert durch die Korrelation der $4f$ -Elektronen um immerhin 0.06 eV vergrößert, was die Abweichung des Pseudopotentialergebnisses vom Allelektronenergebnis in etwa halbieren würde.

Zink Wie beim Kupfer werden auch beim Zink alle Anregungs- und Ionisierungsenergien zu klein erhalten, sodass die Extrapolation bei allen P_m -Zuständen zu einer Verbesserung der Ergebnisse führt. Die Abweichungen der Anregungsenergien des neutralen Zink liegen in derselben Größenordnung wie die Abweichungen der Anregungsenergien des Kupfer und betragen dabei am Basissatzlimit ca. 600 cm^{-1} , während die Anregungsenergien des Zinkkations mit Fehlern von ca. 250 cm^{-1} deutlich besser wiedergegeben werden. Genau umgekehrt verhält es sich bei den Ionisierungsenergien, da die Energie der 2. Ionisierung, d.h. des Übergangs $3d^{10}4s^1 \rightarrow 3d^{10}$, deutlich schlechter reproduziert wird als die 1. Ionisierungsenergie. Dabei tritt bei der 2. Ionisierungsenergie der größte Fehler sämtlicher Ionisierungsenergien der Atome von Gruppe 12 auf; eine analoge Beobachtung kann man beim Kupfer machen, da dort für denselben Übergang

Tabelle 4.14: Zink: Abweichungen der IHFSCC-Ergebnisse von den experimentellen Daten aus [48]. Anregungsenergien (AE) sind in cm^{-1} angegeben, Ionisierungsenergien (IE) in eV.

	Konfig.	Zustand	wCVTZ	wCVQZ	Limit	Exp.
Zn:						
AE	$4s^2$	1S_0	0	0	0	0
	$4s^14p^1$	3P_0	-756	-691	-644	32311
	$4s^14p^1$	3P_1	-762	-696	-648	32501
	$4s^14p^1$	3P_2	-775	-707	-657	32890
	$4s^14p^1$	1P_1	-488	-501	-510	46745
1. IE	$4s^1$	$^2S_{1/2}$	-0.101	-0.074	-0.053	9.394
Zn ⁺ :						
AE	$4s^1$	$^2S_{1/2}$	0	0	0	0
	$4p^1$	$^2P_{1/2}$	-294	-261	-237	48481
	$4p^1$	$^2P_{3/2}$	-337	-300	-273	49355
2. IE	$4s^0$	1S_0	-0.194	-0.168	-0.149	17.964

der größte Fehler der Ionisierungsenergien aller Atome von Gruppe 11 beobachtet wird.

Cadmium Tab. 4.15 zeigt, dass sämtliche berechneten Anregungsenergien bei Fehlern von ca. 200 cm^{-1} sehr gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Dabei tragen diese Abweichungen jedoch unterschiedliche Vorzeichen: während die Anregungsenergien des neutralen Atoms als zu klein bestimmt werden, erhält man für die Anregungsenergien des Kations zu große Werte.

Der Vergleich von Cadmium und Silber verdeutlicht einige Parallelen zwischen beiden Elementen. So erhält man für die Anregungsenergien jeweils die kleinsten Abweichungen innerhalb der Gruppe und es tauchen nur bei diesen beiden Elementen Ionisierungsenergien bzw. Elektronenaffinitäten auf, die zu groß berechnet werden. Dabei handelt es sich in beiden Fällen um die Energie des Übergangs $4d^{10}5s^2 \rightarrow 4d^{10}5s^1$, die zu groß erhalten

Tabelle 4.15: Cadmium: Abweichungen der IHFSCC-Ergebnisse von den experimentellen Daten aus [48]. Anregungsenergien (AE) sind in cm^{-1} angegeben, Ionisierungsenergien (IE) in eV.

	Konfig.	Zustand	wCVTZ	wCVQZ	Limit	Exp.
Cd:						
AE	$5s^2$	1S_0	0	0	0	0
	$5s^15p^1$	3P_0	-451	-294	-180	30114
	$5s^15p^1$	3P_1	-460	-301	-185	30656
	$5s^15p^1$	3P_2	-485	-319	-198	31827
	$5s^15p^1$	1P_1	-239	-151	-86	43692
1. IE	$5s^1$	$^2S_{1/2}$	-0.012	0.027	0.056	8.994
Cd ⁺ :						
AE	$5s^1$	$^2S_{1/2}$	0	0	0	0
	$5p^1$	$^2P_{1/2}$	-2	146	255	44136
	$5p^1$	$^2P_{3/2}$	-87	71	186	46619
2. IE	$5s^0$	1S_0	-0.132	-0.095	-0.068	16.908

wird, während die Energie des Übergangs $4d^{10}5s^1 \rightarrow 4d^{10}$ wie die Energien aller anderen Übergänge, welche mit einer Änderung der Zahl der Elektronen verbunden sind, durch die Rechnungen zu klein bestimmt werden.

Für Cadmium sind in Kapitel B.3 auch Ergebnisse für diejenigen kationischen P_i -Zustände angegeben, bei denen das nd -Orbital mit einem Elektron besetzt wird. Man erkennt, dass diese Anregungsenergien nicht nur auf VTZ-Niveau sehr stark von den experimentellen Werten abweichen (sie sind um ca. 3000 cm^{-1} zu groß), sondern sich auch bei der Vergrößerung des Basissatzes auf VQZ-Niveau sehr stark ändern, da sie um ca. 1500 cm^{-1} kleiner werden. Aus diesem Grund führt auch die Extrapolation an das Basissatzlimit zu einer deutlichen Verringerung der erhaltenen Werte um ca. 1100 cm^{-1} , was schließlich in einer erstaunlich guten Übereinstimmung mit den experimentellen Werten resultiert. Allerdings ist diese Übereinstimmung eher zufälliger Natur, da die

Tabelle 4.16: Quecksilber: Abweichungen der IHFSCC-Ergebnisse von den experimentellen Daten aus [48]. Anregungsenergien (AE) sind in cm^{-1} angegeben, Ionisierungsenergien (IE) in eV. Zum Vergleich sind Allelektronenergebnisse aus [63] aufgeführt.

	Konfig.	Zustand	wCVTZ	wCVQZ	Limit	AE*	AE**	Exp.
Hg:								
AE	$6s^2$	1S_0	0	0	0	0	0	0
	$6s^16p^1$	3P_0	-675	-520	-407	-385	-174	37645
	$6s^16p^1$	3P_1	-673	-516	-401	-321	-94	39412
	$6s^16p^1$	3P_2	-683	-492	-352	-118	166	44043
	$6s^16p^1$	1P_1	-592	-471	-382	1026	1350	54069
1. IE	$6s^1$	$^2S_{1/2}$	-0.089	-0.049	-0.020	0.004	0.045	10.438
Hg ⁺ :								
AE	$6s^1$	$^2S_{1/2}$	0	0	0	0	0	0
	$6p^1$	$^2P_{1/2}$	309	504	646	248	539	51486
	$6p^1$	$^2P_{3/2}$	140	367	533	275	661	60608
2. IE	$6s^0$	1S_0	-0.162	-0.119	-0.087	-0.069	-0.008	18.757

* FSCC-Rechnungen, bei denen 20 Elektronen korreliert wurden.

** FSCC-Rechnungen, bei denen 34 Elektronen korreliert wurden.

großen Änderungen der Ergebnisse belegen, dass diese Zustände durch die verwendeten Basissätze nicht zuverlässig beschrieben werden können.

Quecksilber Wie beim Cadmium werden auch beim Quecksilber die Anregungsenergien des neutralen Atoms zu klein und die Anregungsenergien des Kations zu groß erhalten, allerdings sind die Abweichungen von den experimentellen Werten für das Quecksilber größer. Die berechneten Ionisierungsenergien sind kleiner als die experimentellen Daten, wobei die Abweichung am Basissatzlimit weniger als 0.5% beträgt.

Der Unterschied zwischen den hier erhaltenen Pseudopotentialergebnissen und den

Ergebnissen aus FSCC-Allelektronenrechnungen, bei denen 20 Elektronen korreliert wurden [63], beträgt in der Regel weniger als 400 cm^{-1} ; die einzige Ausnahme ist die Anregung in den 1P_1 -Zustand, für die sich die Ergebnisse der beiden Rechnungen um 1400 cm^{-1} unterscheiden. Wie in Ref. [63] von Mosyagin *et al.* gezeigt wird, treten Unterschiede in der Größenordnung von 400 cm^{-1} schon dann auf, wenn der dortige [7s9p8d6f7g7h]-Basissatz ohne die h -Funktionen verwendet wird. Unter Verwendung derselben Basissätze wurden von Mosyagin *et al.* zusätzlich Pseudopotentialrechnungen durchgeführt, bei denen das *generalized relativistic effective core potential* (GRECP) aus [64] verwendet wurde; die Ergebnisse dieser Rechnungen wichen von den Allelektronenergebnissen in der Regel um weniger als 100 cm^{-1} ab. Dagegen werden nach der Verwendung desselben GRECP und eines kleineren [7s7p4d2f1g]-Basissatzes Ergebnisse erhalten, die von den Pseudopotentialergebnissen aus [63] um ca. 300 cm^{-1} abweichen. Der Unterschied zwischen den in dieser Arbeit erhaltenen Pseudopotentialergebnissen und den Allelektronenergebnissen aus [63] lässt sich also im Wesentlichen auf die unterschiedlichen Basissätze zurückführen und weniger auf die Methode; auch liegen die Justierfehler des Pseudopotentials unter 50 cm^{-1} .

Außerdem zeigt Tab. 4.16, wie sich die Allelektronenergebnisse ändern, wenn zusätzlich die $4f$ -Elektronen korreliert werden: durch die Korrelation der $4f$ -Elektronen werden durchgehend Vergrößerungen der berechneten Anregungsenergien um $200\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ erreicht. Das führt in der Hälfte der Fälle zu einer Verbesserung der berechneten Werte (Anregungsenergien für 3P -Zustände, 2. Ionisierungsenergie), in der anderen zu einer Verschlechterung (Anregungsenergien für den 1P -Zustand und die Zustände des Kations, 1. Ionisierungsenergie). In Ref. [63] sind zusätzlich noch die Allelektronenergebnisse für die Korrelation von nur 18 Elektronen angegeben (d.h., die $5s$ -Elektronen wurden nicht korreliert); erstaunlicherweise unterscheiden sich die Ergebnisse dieser Rechnungen nur um ca. 100 cm^{-1} von den Ergebnissen der Korrelationsrechnungen mit 34 korrelierten Elektronen. Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass die durch die FSCC- bzw. IHFSCC-Rechnungen erhaltenen Ergebnisse so wenig vom Experiment abweichen, dass sich schon kleine Unterschiede bei der Beschreibung der Korrelation in den erhaltenen Ergebnissen bemerkbar machen.

Insgesamt lässt sich also sagen, dass man unter Verwendung von Pseudopotentialen in IHFSCC-Rechnungen die gleiche Genauigkeit erreichen kann wie in Allelektronenrechnungen, wenn dort dieselbe Anzahl von Elektronen korreliert wird. Da aber zum Erreichen höchster Genauigkeit auch die $(n-2)$ -Schale in der Korrelationsrechnung berücksichtigt werden muss, sind die Pseudopotentialrechnungen hinsichtlich ihrer Genauigkeit limitiert, und es verbleiben selbst nach einer Basissatzextrapolation Abweichungen von einigen Hundert Wellenzahlen zum Experiment.

Die Basissatzextrapolation bewährt sich für Anregungsenergien (d.h. innerhalb eines Sektors) sehr gut; dabei kommt ihr zugute, dass die Anregungsenergien schon auf VTZ-Niveau recht gut erhalten werden und sich beim Übergang auf VQZ-Niveau vergleichsweise wenig ändern (diese Änderung beträgt bei allen P_m -Zuständen weniger als 200 cm^{-1}).

Die Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten ändern sich beim Übergang von VTZ- auf VQZ-Niveau um 0.2–0.4 eV und somit deutlich stärker als die Anregungsenergien; allerdings sind diese Änderungen deutlich kleiner als die Änderungen, die man bei der skalar-relativistischen Berechnung der Ionisierungsenergien unter Verwendung derselben (wenn auch kontrahierten) cc-pwCVnZ-Basissätze beobachtet [57]. Bei diesen skalar-relativistischen Rechnungen ändern sich die erhaltenen Ionisierungsenergien beim Übergang von VTZ- auf VQZ-Niveau um ca. 0.08 eV für die Elemente der Gruppe 12 sowie 0.08–0.13 eV für die Elemente der Gruppe 11. Somit konvergieren die IHFSCC-Rechnungen vermutlich sogar schneller bezüglich der Basissatzgröße als die skalar-relativistischen Rechnungen, was am Basissatzlimit zu guten Ergebnissen für die Übergänge $d^{10}s^2 \rightarrow d^{10}s^1$ führt. Während diese nur um ca. 0.05 eV von den experimentellen Werten abweichen, wird der Übergang $d^{10}s^1 \rightarrow d^{10}$ selbst am Basissatzlimit z.T. außerordentlich schlecht beschrieben (der Extremfall ist der Fehler von 0.28 eV für die Ionisierung des Kupfers); trotzdem zeigen auch diese Ionisierungen nur Änderungen von 0.02–0.04 eV beim Übergang vom VTZ- zum VQZ-Basissatz. Da alle diese Ionisierungsenergien zu klein berechnet werden, wird die d^{10} -Konfiguration in den IHFSCC-Pseudopotentialrechnungen anscheinend besser beschrieben als die $d^{10}s^1$ -Konfiguration; ob dieses systematische Gründe hat, kann nicht abschließend beantwortet werden.

Beim Quecksilber ist zusätzlich auch ein Vergleich der IHFSCC-Ergebnisse mit den skalar-relativistischen Ergebnissen aus MOLPRO-Rechnungen möglich (vgl. Tab. B.16). Durch die skalar-relativistischen CCSD(T)-Rechnungen erhält man bei Verwendung des um zusätzliche diffuse *s*, *p*- und *d*-Funktionen erweiterten wCV5Z-Basissatzes und bei Korrelation aller Elektronen eine um 521 cm^{-1} (309 cm^{-1} bzw. 506 cm^{-1}) zu große Energie für die Anregung in den 3P -Zustand (1P - bzw. 2P -Zustand) sowie Ionisierungsenergien, welche um 225 cm^{-1} (1. IE) bzw. 348 cm^{-1} (2. IE) zu klein sind. Demnach weisen die auf diesem hohen theoretischen Niveau berechneten skalar-relativistischen Energien Fehler derselben Größenordnung auf wie die IHFSCC-Rechnungen für die relativistischen Anregungsenergien; die IHFSCC-Methode erlaubt also, relativistische Anregungsenergien mit derselben Genauigkeit zu bestimmen, mit der skalar-relativistische Anregungsenergien berechnet werden können.

5 Molekulare Ergebnisse

5.1 Halogenide der Münzmetalle

Um die in der vorausgegangenen Diplomarbeit [47] justierten Pseudopotentiale für die Elemente der Gruppe 11 zu testen, wurden spektroskopische Konstanten (Gleichgewichtsabstände, Schwingungsfrequenzen, Termenergien) von Grund- und angeregten Zuständen der zweiatomigen Halogenverbindungen CuX, AgX und AuX (X = F, Cl, Br) mit und ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung berechnet. Dafür wurden zunächst die Energien der Grundzustände und der jeweils energetisch tiefsten angeregten $^3\Sigma^+$ -, $^1\Sigma^+$ -, $^3\Pi$ -, $^1\Pi$ -, $^3\Delta$ - und $^1\Delta$ -Zustände auf *coupled cluster*-Niveau berechnet (CCSD(T) für den Grundzustand und angeregte Triplettzustände, EOM-CCSD für angeregte Singulettzustände). Die entsprechenden skalar-relativistischen Ergebnisse finden sich in der dieser Doktorarbeit vorangegangenen Diplomarbeit [47]. Anschließend wurden Spin-Bahn-Rechnungen durchgeführt, bei denen die Spin-Bahn-Matrizen aller o.a. Zustände auf CISD-Niveau aufgestellt und diagonalisiert wurden. Vor der Diagonalisierung der Spin-Bahn-Matrix wurden die Energieeigenwerte der CISD-Rechnungen durch die berechneten CCSD(T)- bzw. EOM-CCSD-Energien ersetzt.

Um die spektroskopischen Konstanten der Moleküle zu erhalten, wurden die Energien bei verschiedenen äquidistanten Abständen der Atome ($\Delta R = 0.03 \text{ \AA}$) berechnet; dabei wurden Abstände aus der Umgebung des Gleichgewichtsabstandes gewählt. An diese Energien wurden dann Polynome mit $E(R) = \sum_{i=-1}^4 a_i R^i$ gefittet, mit deren Hilfe die Energien der Minima und die Schwingungsfrequenzen bestimmt werden konnten. Um für die beteiligten Atome Basissätze vergleichbarer Größe zu verwenden, wurden neben den in der Diplomarbeit für die Metalle entwickelten (12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g]-Basissätzen für die Halogene die aug-cc-pVQZ-Basissätze aus [65–68] benutzt.

Im Falle der einkomponentigen Rechnungen für den Grundzustand und die angeregten Singulettzustände wurden die Orbitale in einer RHF-Rechnung für den Grundzustand bestimmt; bei Rechnungen für die angeregten Triplettzustände wurden die Orbitale in einer zustandspezifischen MCSCF-Rechnung (mit minimalem aktiven Raum) bestimmt, welcher eine RHF-Rechnung für den Grundzustand vorausging. Bei den anschließenden *coupled cluster*-Rechnungen wurden die $(n-1)sp$ -Orbitale des Metalls sowie alle Nichtvalenzorbitale des Halogens nicht korreliert.

Die Orbitale für die Spin-Bahn-Rechnung wurden erzeugt, indem einer RHF-Rechnung für den Grundzustand eine *state averaged*-MCSCF-Rechnung aller Zustände folgte, bei der die $(n-1)sp$ -Orbitale des Metalls sowie alle Orbitale des Halogens doppelt besetzt wurden. Die so erhaltenen Orbitale wurden dann als Start einer weiteren *state averaged*-MCSCF-Rechnung aller Zustände verwendet, bei der nur die $(n-1)sp$ -Orbitale des Metalls und die Nichtvalenzorbitale des Halogens unverändert übernommen wurden, während alle anderen Orbitale neu optimiert wurden. Dabei wurde das ns -Orbital des Halogens doppelt besetzt, während die restlichen Orbitale hinsichtlich ihrer Besetzung uneingeschränkt blieben. Durch diese Abfolge von MCSCF-Rechnungen konnten Konvergenzprobleme derselben umgangen werden. Unter Verwendung der so erhaltenen Orbitale wurden dann MRCISD-Rechnungen durchgeführt, bei welchen die $(n-1)sp$ -Orbitale des Metalls und die Nichtvalenzorbitale des Halogens unkorreliert blieben und bei denen der aktive Raum dem aktiven Raum der vorhergehenden MCSCF-Rechnung entsprach. Aus den dadurch erhaltenen Eigenfunktionen wurde die Spin-Bahn-Matrix aufgebaut, wobei die Diagonalelemente der Matrix durch die *coupled cluster*-Energien ersetzt wurden, und diese anschließend unter Verwendung des SO-Pseudopotentials diagonalisiert.

5.1.1 Kupferhalogenide

Da bei den Kupferhalogeniden die angeregten Zustände durch Anregungen aus den d -Orbitalen des Kupfers entstehen und Kupfer noch relativ leicht ist, ist der Spin-Bahn-Effekt nicht sehr groß, sodass die spin-bahn-gekoppelten Zustände stark den zu Grunde liegenden ungekoppelten $\Lambda\Sigma$ -Zuständen entsprechen. Die berechneten Gleichgewichtsabstände R_e weichen von den experimentell bestimmten um weniger als 1 pm ab; eine Ausnahme stellt dabei nur der b_0^+ -Zustand des CuCl mit einer Abwei-

Tabelle 5.1: Spektroskopische Konstanten für den Grundzustand und die angeregten Zustände des Kupferfluorids. Experimentelle Werte aus [69] in Klammern (wenn nicht anders zitiert); [...] bezieht sich auf Daten für $v = 0$. Nomenklatur nach [70].

Term	State	R_e [Å]	ω_e [cm ⁻¹]	T_e [eV]
X	0^+	1.743 (1.745^b)	619.1 ($622.6, 620.9^a, 621.5^b$)	0.00
	0^-	1.736	675.7	1.69
a	1	1.735 (1.738^b)	676.2 ($674.2^b, 674^c$)	1.70 ($1.81^b, [1.81]^d$)
	2	1.751	647.8	2.02
A	1	1.751 ($[1.773], 1.751^e$)	649.0 ($649.2, 647.6^a, 647.1^e, 649^c$)	2.07 ($2.18, 2.18^{a,e}$)
A	0^+	1.756	641.9	2.08
	0^-	1.749	651.3	2.14
B	0^+	1.762 ($1.763, 1.764^b$)	670.8 ($657.0, 656.0^b, 658^c$)	2.27 ($2.44, 2.44^b$)
C	1	1.754 ($[1.756], 1.754^b$)	654.9 ($645.0, 643.8^a, 643.7^b, 638^c$)	2.35 ($2.51, 2.51^{a,b}$)
	3	1.793	613.2	2.47
	2	1.793	614.9	2.54
D	1	1.792 (1.793^b)	617.4 (616.4^b)	2.67 (2.83^b)
	2	1.791	625.1	2.87

a) Ref. [71] b) Ref. [70] c) Ref. [72] d) Ref. [73] e) Ref. [70], Mittelwerte für beide A -Zustände

chung von 1.8 pm dar. Während die Schwingungsfrequenzen der Grundzustände um 1–3 cm⁻¹ zu klein berechnet werden, sind die berechneten Frequenzen der angeregten Triplet-Zustände um ca. 2 cm⁻¹ (CuF) bzw. 3–5 cm⁻¹ (CuCl und CuBr) zu groß. Der Fehler der berechneten Frequenzen der Singulett-Zustände ist deutlich ausgeprägter (die berechneten Frequenzen sind etwa 10–15 cm⁻¹ zu groß); das ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die zu Grunde liegenden EOM-CCSD-Rechnungen von geringerer Qualität sind als die CCSD(T)-Rechnungen, die dem Grundzustand und den angeregten Triplet-Zuständen zu Grunde liegen. Die erhaltenen Termenergien T_e sind um 0.05–0.10 eV (Triplets) bzw. 0.10–0.17 eV (Singulets) zu niedrig, weil der verwendete (12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g]-Basissatz noch zu klein ist, um die Anregung aus einem

Tabelle 5.2: Spektroskopische Konstanten für den Grundzustand und die angeregten Zustände des Kupferchlorids. Experimentelle Werte aus [69] in Klammern (wenn nicht anders zitiert); [...] bezieht sich auf Daten für $v = 0$. Nomenklatur nach [74].

Term	State	R_e [\AA]	ω_e [cm^{-1}]	T_e [eV]
X 0^+	$^1\Sigma^+$	2.055 (2.051)	414.6 (415.3,417.6 ^a)	0.00
0^-	$^3\Sigma^+$	2.114	411.6	2.27
a 1	$^3\Sigma^+$	2.114	412.1 (407.0)	2.28 (2.36)
2	$^3\Pi$	2.108	400.3	2.44
b 1	$^3\Pi$	2.107 (2.099)	401.5 (399.3,[398.3] ^a)	2.49 (2.54)
b 0^+	$^3\Pi$	2.112 (2.094)	401.9 (396.9,[396.1] ^a)	2.49 (2.56)
0^-	$^3\Pi$	2.107	403.0	2.59
A 1	$^1\Pi$	2.101 (2.102)	406.6 (392.9,[391.5] ^a)	2.72 (2.85)
B 0^+	$^1\Sigma^+$	2.115 (2.112)	414.3 (403.3,[402.2] ^a)	2.71 (2.86)
3	$^3\Delta$	2.156	384.6	2.79
2	$^3\Delta$	2.153	386.7	2.85
c 1	$^3\Delta$	2.153 (2.148)	388.3 (384.9)	2.99 (3.13)
2	$^1\Delta$	2.141	397.8	3.14

a)Ref. [74]

d -Orbital genauer zu beschreiben (vgl. die atomaren Ergebnisse in Ref. [42]). Insgesamt werden die Gleichgewichtsabstände und Schwingungsfrequenzen mit einer exzellenten Genauigkeit wiedergegeben.

Die hier erhaltenen Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die unter Verwendung des schon früher in [27] justierten MWB-Pseudopotentials von Guichemerre *et al.* durch vergleichbare Rechnungen erhalten wurden [78]. Die Unterschiede der Ergebnisse beider Rechnungen betragen in der Regel nicht mehr als ~ 1 pm in den Bindungslängen, ~ 10 cm^{-1} in den Schwingungsfrequenzen und ~ 0.1 eV in den vertikalen Anregungsenergien; Unterschiede dieser Größenordnungen können durch die Verwendung unterschiedlicher Basissätze ohne Weiteres auftreten. Allerdings gibt

Tabelle 5.3: Spektroskopische Konstanten für den Grundzustand und die angeregten Zustände des Kupferbromids. Experimentelle Werte aus [69] in Klammern (wenn nicht anders zitiert); [...] bezieht sich auf Daten für $v = 0$. Nomenklatur nach [69].

Term	State	R_e [Å]	ω_e [cm ⁻¹]	T_e [eV]	
X	0^+	$1\Sigma^+$	2.181 (2.173)	313.1 (314.8,314.8 ^a ,314.0 ^c)	0.00
	0^-	$3\Sigma^+$	2.260	300.8	2.40
A	1	$3\Sigma^+$	2.260	301.0 (296.1)	2.40 (2.54,[2.46] ^b)
	2	3Π	2.246	295.1	2.52
	1	3Π	2.246	296.0	2.57
	0^+	3Π	2.250	296.5	2.57
	0^-	3Π	2.247	297.6	2.68
B	1	1Π	2.238	299.4 (284.2,284.7 ^a ,283.6 ^c)	2.77 (2.86,2.86 ^{a,c})
C	0^+	$1\Sigma^+$	2.255 (2.26)	305.8 (294.7,294.9 ^a ,293,8 ^c)	2.80 (2.91,2.91 ^{a,c})
	3	3Δ	2.298	283.0	2.85
	2	3Δ	2.294	284.6	2.91
D	1	3Δ	2.294	285.4 (281.9)	3.04 (3.17)
	2	1Δ	2.279	294.9	3.19

a) Ref. [75] b) Ref. [76] c) Ref. [77]

es bei den $1,3\Delta$ -Zuständen des CuF Unterschiede in den Frequenzen von ca. 40 cm⁻¹, wobei die in der vorliegenden Arbeit berechneten Energien deutlich besser mit den experimentellen Werten übereinstimmen (s. Tab. 5.1). Besonders auffällig sind beim CuBr die großen Unterschiede der von 3Π abgeleiteten Zustände; die in [78] angegebenen Termenergien sind um etwa 0.5 eV größer als die hier bestimmten Termenergien, während die Schwingungsfrequenzen um etwa 40-50 cm⁻¹ kleiner sind. Allerdings sind die in Ref. [78] berechneten Termenergien auch um ca. 0.2 eV größer als die dort berechneten Termenergien für den 1Σ - und 1Π -Zustand, d.h. der 3Π -Zustand liegt dort höher als die beiden Singulettzustände. Das legt die Vermutung nahe, dass es sich bei dem in Ref. [78] angegebenen 3Π -Zustand um den 2. angeregten 3Π -Zustand handelt. Dementsprechend sollte der experimentell gefundene D -Zustand einem 3Δ -Zustand und nicht einem 3Π -Zustand zugeordnet werden.

In ähnlicher Weise sollte der a -Zustand beim CuCl, der in [79] dem ${}^3\Pi_2$ -Zustand zugeordnet wurde, nach den hier vorliegenden Ergebnissen eher als ${}^3\Sigma_1$ -Zustand klassifiziert werden. Außerdem ist der experimentelle Energieunterschied von 0.18 eV (s. Tab. 5.2) zwischen dem a -Zustand und dem $b1$ -Zustand im Vergleich zum Energieunterschied von 0.02 eV zwischen $b1$ - und $b0^+$ -Zustand zu groß, als dass es sich bei allen diesen Zuständen um ${}^3\Pi$ -Zustände handeln könnte.

5.1.2 Silberhalogenide

Bei den Silberhalogeniden treten neben Zuständen, die durch eine Anregung aus einem $(n-1)d$ -Orbital des Silbers entstehen, auch solche Zustände auf, die durch eine Anregung aus einem np -Orbital des entsprechenden Halogens entstehen. Auch mischen die Zustände hier und bei den Goldhalogeniden deutlich stärker als bei den Kupferhalogeniden, was eine Zuordnung der spin-bahn-gekoppelten Zustände zu den entsprechenden $\Lambda\Sigma$ -Zuständen erschwert (in den Tabellen wird jeweils derjenige $\Lambda\Sigma$ -Zustand angegeben, dessen Anteil am spin-bahn-gekoppelten Zustand am größten ist). Das führt beim AgF dazu, dass der ${}^1\Pi$ -Zustand im untersuchten Abstandsbereich ohne Berücksichtigung des Spin-Bahn-Effekts kein Minimum hat, was sich nach der Berücksichtigung des Spin-Bahn-Effekts jedoch ändert. Bei sämtlichen ${}^3\Sigma$ -, ${}^3\Pi$ - und ${}^1\Pi$ -Zuständen von AgCl und AgBr wurde im untersuchten Bereich kein Minimum gefunden. Die berechneten Grundzustandsbindungslängen sind um 1–2 pm länger als die experimentell bestimmten Gleichgewichtsabstände und die entsprechenden Schwingungsfrequenzen um etwa 5 cm^{-1} kleiner. Für die angeregten Zustände erhält man in etwa dieselben Fehler in den Bindungslängen (1–3 pm), Abweichungen von ca. 10 cm^{-1} in den Frequenzen sowie vertikale Anregungsenergien, die um 0.1–0.2 eV zu groß sind.

Eine Ausnahme bilden die Schwingungsfrequenzen ω_e der $A'1$ - und $A0^+$ -Zustände bei AgF mit Abweichungen von ca. 50 bzw. 80 cm^{-1} (s. Tab. 5.4). Obwohl es sich bei den experimentellen Daten um Werte für $\Delta G_{1/2}$ handelt, liefert auch die direkte Berechnung von $\Delta G_{1/2}$ eine nur um etwa 10 cm^{-1} bessere Übereinstimmung der Ergebnisse. Als mögliche Fehlerquelle kommt in Frage, dass es sich bei CCSD(T) sowie EOM-CCSD um *single reference*-Methoden handelt; leider liefert eine MRCISD-Rechnung für die

Tabelle 5.4: Spektroskopische Konstanten für den Grundzustand und die angeregten Zustände des Silberfluorids. Experimentelle Werte aus [69] in Klammern (wenn nicht anders zitiert); [...] bezieht sich auf Daten für $v = 0$. Nomenklatur nach [80].

Term	State	R_e [Å]	ω_e [cm ⁻¹]	T_e [eV]	
X	0^+	$1\Sigma^+$	1.989 (1.983)	508.8 (513.4)	0.00
a	0^-	$3\Sigma^+$	1.920	561.5	3.19 (3.09 ^a)
A'	1	$3\Sigma^+$	1.920 (1.927 ^{a,b})	559.4 ([506.7] ^a)	3.19 (3.09 ^{a,b})
A	0^+	$1\Sigma^+$	1.938 ([1.958])	532.0 ([455.4])	3.73 (3.62)
	2	3Π	1.955	519.7	3.88
	1	3Π	1.969	456.2	3.95
	0^-	3Π	1.949	527.2	4.14
	0^+	3Π	1.943	532.0	4.21
B	1	1Π	2.018 ([2.022])	395.5 ([373.6])	4.26 (3.93)
	3	3Δ	2.011	516.8	4.80
	2	3Δ	2.009	519.0	4.93
	1	3Δ	2.011	514.3	5.22
	2	1Δ	1.998	532.1	5.54

a) Ref. [80] b) Ref. [81]

$3\Sigma^+$ - und $1\Sigma^+$ -Zustände Ergebnisse, die noch schlechter mit dem Experiment übereinstimmen, da die Bindungslängen um ca. 2.5 pm verkürzt und die ohnehin schon zu großen Frequenzen um etwa 60–70 cm⁻¹ vergrößert werden. Eine mögliche Erklärung dieses großen, verbleibenden Fehlers könnte in der Lage der vermiedenen Kreuzung der Σ -Zustände liegen: da diese durch Anregungen sowohl aus dem d -Orbital des Metalls als auch aus dem p -Orbital des Halogens entstehen können, kommt es zu einer vermiedenen Kreuzung beim Abstand R_K , wobei $R_K > R_e$ ist. Ist $R < R_K$, so liegt eine Anregung aus dem d -Orbital des Metalls vor, bei $R > R_K$ eine Anregung aus dem p -Orbital des Halogens; der Energieunterschied zwischen den Energien bei R_e und R_K beträgt ca. 0.5 eV. Wird die Anregung aus dem p -Orbital des Fluors nun schlechter beschrieben als die Anregung aus dem d -Orbital des Silber, so liegt R_K weiter außen und der Energieunter-

Tabelle 5.5: Spektroskopische Konstanten für den Grundzustand und die angeregten Zustände des Silberchlorids. Experimentelle Werte aus [69] in Klammern (wenn nicht anders zitiert). Nomenklatur nach [69].

Term	State	R_e [Å]	ω_e [cm ⁻¹]	T_e [eV]	
X	0^+	$1\Sigma^+$	2.295 (2.281)	338.4 (343.5)	0.00
B	0^+	$1\Sigma^+$	2.319 (2.317)	275.4 (278.4,279.3 ^a)	4.11 (3.92,3.92 ^a)
	3	$^3\Delta$	2.368	324.6	5.06
	2	$^3\Delta$	2.365	325.9	5.19
	1	$^3\Delta$	2.369	323.3	5.47
	2	$^1\Delta$	2.350	335.9	5.78

a) Ref. [82]

schied nimmt zu; das wiederum sollte zu einer (im Vergleich zum Experiment) steileren Potentialkurve in der Nähe des Minimums und somit zu einer zu großen Frequenz führen.

Der a -Zustand bei AgF wurde zunächst einem Zustand mit $\Omega = 1$ zugeordnet [80, 81], später aber einem Zustand mit $\Omega = 0$ [84], was zu den hier erhaltenen Ergebnissen passt. Allerdings stimmt die Zuordnung des B -Zustandes zu einem 0^+ -Zustand aus [85] nicht mit den hier erhaltenen Ergebnissen für die Bindungslängen und die Schwingungsfrequenzen eines 0^+ -Zustandes überein; da die (im Vergleich zu den anderen Zuständen) recht große Bindungslänge und recht kleine Frequenz des B -Zustandes jedoch sehr gut mit den Ergebnissen für den $^1\Pi$ -Zustand übereinstimmen, wird die entsprechende Zuordnung vorgeschlagen.

Für AgCl existieren nach [69] zwei weitere Zustände C bei 5.40 eV (mit $\omega_e = 294.1$ cm⁻¹) und D bei 6.05 eV (mit $\omega_e = 290$ cm⁻¹); diese Zustände wurden in [78] als $2^3\Pi$ und $3^1\Sigma^+$ klassifiziert und konnten dementsprechend in der vorliegenden Arbeit nicht gefunden werden. Dasselbe gilt für den C -Zustand des AgBr bei 5.40 eV (mit $\omega_e = 205.0$ cm⁻¹), bei dem es sich laut [78] wiederum um einen $2^3\Pi$ -Zustand handelt.

Insgesamt ist die Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus [78] erneut sehr gut, da die Unterschiede in den meisten Fällen kleiner sind als 2 pm in R_e und nur etwa 10–30

Tabelle 5.6: Spektroskopische Konstanten für den Grundzustand und die angeregten Zustände des Silberbromids. Experimentelle Werte aus [69] in Klammern (wenn nicht anders zitiert); [...] bezieht sich auf Daten für $v = 0$. Nomenklatur nach [69].

Term	State	R_e [Å]	ω_e [cm ⁻¹]	T_e [eV]
X 0 ⁺	¹ Σ ⁺	2.410 (2.393,2.391 ^b)	245.2 (247.7,[249.3] ^b)	0.00
B 0 ⁺	¹ Σ ⁺	2.487 (2.451 ^b)	165.3 (180.8,179.8 ^a ,[173.5] ^b)	4.03 (3.88 ^{a,b})
3	³ Δ	2.503	229.1	5.13
2	³ Δ	2.499	230.1	5.25
1	³ Δ	2.503	228.5	5.53
2	¹ Δ	2.482	238.4	5.84

a) Ref. [82] b) Ref. [83]

cm⁻¹ in ω_e betragen. Große Unterschiede finden sich jedoch beim AgF: während die ³Π- und ¹Π-Zustände in der vorliegenden Arbeit als bindend gefunden werden, sind sie in [78] repulsiv – mit Ausnahme des 0⁺-Zustandes von ³Π, dessen dort erhaltenen Ergebnisse ($R_e = 2.06$ Å, $\omega_e = 376.4$ cm⁻¹, $T_e = 4.26$ eV) aber eher zum ¹Π-Zustand passen.

Die ohne Spin-Bahn-Kopplung erhaltenen Ergebnisse können auch mit den CASPT2- (bei AgF) und CASSCF/MRACPF-Ergebnissen (bei AgCl) von Ramirez-Solis *et al.* [86, 87] verglichen werden, bei deren Berechnung das MWB-Pseudopotential aus [32] verwendet wurde. Bei allen Zuständen des AgF findet Ramirez-Solis Energieminima, wobei die Bindungslängen kleiner (bis zu 9 pm bei den angeregten ^{1,3}Σ- und ³Π-Zuständen) und die Frequenzen um ca. 50 cm⁻¹ größer sind als in dieser Arbeit; die vertikalen Anregungsenergien sind um etwa 0.25–0.50 eV kleiner. Für AgCl ergibt sich ein ähnlicher Befund: die Termenergien von Ramirez-Solis sind etwa 0.1–0.2 eV kleiner als die in dieser Arbeit erhaltenen und die Frequenzen um ca. 50 cm⁻¹ größer, allerdings sind die Bindungslängen jetzt um bis zu 8 pm größer (X ¹Σ⁺). Besonders eklatante Unterschiede (40 pm in R_e , 220 cm⁻¹ in ω_e , 0.5–1.0 eV in T_e) ergeben sich für die ^{1,3}Δ-Zustände: die in [87] erhaltenen Zustände liegen mit Anregungsenergien von 6.25 eV (³Δ) bzw. 6.28 eV (¹Δ) nicht nur recht hoch, sondern weisen auch ungewöhnlich große Bindungslängen (2.73 Å bzw. 2.76 Å) sowie ungewöhnlich kleine Frequenzen (105 cm⁻¹

Tabelle 5.7: Ergebnisse für die spektroskopischen Konstanten des $2^1\Sigma^+$ -Zustandes des Silberchlorids bei Verwendung verschiedener theoretischer Methoden.

Methode	R_e [Å]	ω_e [cm ⁻¹]
MRACPF, aktiver Raum [16,9]	—	—
MRACPF, aktiver Raum [16,12]	2.324	249.1
Ramirez-Solis [87]	2.304	324.1
EOM-CCSD	2.307	289.7
EOM-CCSD+SO	2.319	275.4
Exp. [69]	2.317	278.4

bzw. 117 cm⁻¹) auf. Das legt die Vermutung nahe, dass es sich in [87] möglicherweise um höher angeregte $1,3\Delta$ -Zustände handelt als in der vorliegenden Arbeit.

In einer Reihe von Artikeln zu den Silberhalogeniden [86–88] weisen Ramirez-Solis *et al.* darauf hin, dass man zur richtigen Beschreibung der Systeme durch MRACPF- bzw. MRCI-Rechnungen auch die $5p$ -Orbitale des Silbers in den aktiven Raum aufnehmen muss. Dieser Befund wurde in der vorliegenden Arbeit anhand des angeregten $2^1\Sigma^+$ -Zustandes beim AgCl überprüft und konnte bestätigt werden: während eine MRACPF-Rechnung mit 9 aktiven Orbitalen, d.h. ohne die $5p$ -Orbitale des Silbers im aktiven Raum, zu einer repulsiven Potentialkurve führt, findet man mit 12 aktiven Orbitalen, d.h. inklusive der $5p$ -Orbitale des Silbers im aktiven Raum, ein Minimum bei 2.32 Å (s. Tab. 5.7). Allerdings wird dieses Minimum problemlos durch die hier verwendete EOM-CCSD-Methode auch ohne spezielle Berücksichtigung der $5p$ -Orbitale des Silbers gefunden.

5.1.3 Goldhalogenide

Bei den Goldhalogeniden liegen wiederum konkurrierende Anregungen aus dem $(n-1)d$ -Orbital des Goldes und dem np -Orbital des Halogens in das ns -Orbital des Goldes vor. Dabei entstehen insbesondere die angeregten $^1\Sigma$ - und $^1\Pi$ -Zustände durch An-

Tabelle 5.8: Spektroskopische Konstanten für den Grundzustand und die angeregten Zustände des Goldfluorids. Experimentelle Werte in Klammern. Nomenklatur nach [78], in Analogie zu AuCl.

Term	State	R_e [Å]	ω_e [cm ⁻¹]	T_e [eV]
X 0 ⁺	¹ Σ ⁺	1.931 (1.918 ^a)	552.2 (448 ^b ,560 ^c ,563.7 ^d)	0.00
0 ⁻	³ Σ ⁺	1.979	535.2	1.70
1	³ Σ ⁺	1.979	533.7	1.74
2	³ Π	1.964	531.5	2.03
A 1	³ Π	1.977	510.6 (397 ^b)	2.28 (2.19 ^b)
B 0 ⁺	³ Π	1.980	525.2 (409 ^b ,529.5 ^c)	2.33 (2.20 ^{b,c})
3	³ Δ	2.032	488.5	2.67
2	³ Δ	2.023	501.4	2.86
0 ⁻	³ Π	1.950	549.1	3.22
1	¹ Π	1.969	515.5	3.51
0 ⁺	¹ Σ ⁺	1.948	551.8	3.55
1	³ Δ	2.023	490.9	4.16
2	¹ Δ	2.016	509.1	4.33

a) Ref. [89] b) Ref. [90] c) Ref. [91] d) Ref. [92]

regungen aus Orbitalen, die im Wesentlichen den Charakter eines np -Orbitals des entsprechenden Halogens besitzen. Jedoch weisen sämtliche Kurven – anders als bei den Silberhalogeniden – Minima auf, auch ohne Berücksichtigung des Spin-Bahn-Effekts. Die Spin-Bahn-Kopplung ist bei den Goldhalogeniden besonders groß, wodurch die einzelnen ³Π- bzw. ³Δ-Zustände Energieunterschiede von bis zu 1.3 eV bzw. 1.5 eV aufweisen können. Das wiederum führt für einen relativistischen Ω-Zustand zu einer starken Mischung der ΛΣ-Zustände, die sich über den betrachteten Abstandsbereich u.U. zusätzlich stark ändert; letztendlich ist die Zuordnung eines relativistischen Zustandes zu den ΛΣ-Zuständen kaum noch möglich. Das ist besonders bei Zuständen mit Ω = 1 der Fall; die Zuordnung zu den ΛΣ-Zuständen ist dort eher akademischer Natur. Die berechneten Grundzustands-Gleichgewichtsabstände sind um 1–2 pm zu lang, die

Tabelle 5.9: Spektroskopische Konstanten für den Grundzustand und die angeregten Zustände des Goldchlorids. Experimentelle Werte aus [69] in Klammern (wenn nicht anders zitiert); [...] bezieht sich auf Daten für $v = 0$. Nomenklatur nach [93].

Term	State	R_e [Å]	ω_e [cm ⁻¹]	T_e [eV]	
X	0^+	$1^1\Sigma^+$	2.223 (2.199 ^a , 2.199 ^b)	371.9 (382.8, 383.3 ^a , 383.6 ^b)	0.00
	0^-	$3^3\Sigma^+$	2.325	314.6	2.07
	1	$3^3\Sigma^+$	2.321	309.3	2.10
	2	$3^3\Pi$	2.278	328.8	2.20
A	1	$3^3\Pi$	2.318 (2.291 ^c)	298.3 ([312.0] ^a)	2.40 ([2.36] ^a)
B	0^+	$3^3\Pi$	2.297	325.6 (316.3, [313.6] ^a)	2.51 ([2.38] ^a)
	3	$3^3\Delta$	2.384	299.6	2.95
	2	$3^3\Delta$	2.371	309.6	3.12
	0^-	$3^3\Pi$	2.268	340.4	3.39
	1	$1^1\Pi$	2.287	310.6	3.54
	0^+	$1^1\Sigma^+$	2.270	349.3	3.72
	1	$3^3\Delta$	2.373	299.7	4.39
	2	$1^1\Delta$	2.358	315.4	4.57

a) Ref. [93] b) Ref. [94] c) $R_e(^3\Pi)$ aus [93]

entsprechenden Schwingungsfrequenzen um ca. 10 cm⁻¹ zu klein. Für die angeregten Zustände gibt es kaum experimentelle Daten; zusätzlich sehen die Schwingungsfrequenzen von Andreev und BelBruno aus [90] für die angeregten Zustände des AuF nicht sehr verlässlich aus, da in der dortigen Arbeit auch die Frequenz des Grundzustandes mit einer Abweichung von über 100 cm⁻¹ gegenüber den anderen experimentell ermittelten Werten erhalten wurde. Allerdings stimmen die Unterschiede in den Schwingungsfrequenzen dieser Zustände wiederum recht gut mit den hier berechneten überein, wenn man die Zuordnung der Zustände aus [78] ($A \rightarrow ^3\Pi_1$, $B \rightarrow ^3\Pi_0^+$) übernimmt. Die Zuordnung aus [90] ($A \rightarrow ^1\Pi$, $B \rightarrow 2^1\Sigma_0^+$) würde nicht nur diese Übereinstimmung beeinträchtigen, sondern auch zu einer großen Abweichung zwischen den berechneten und gemessenen Anregungsenergien von ~ 1.3 eV führen.

Tabelle 5.10: Spektroskopische Konstanten für den Grundzustand und die angeregten Zustände des Goldbromids. Experimentelle Werte aus [94] in Klammern.

Term	State	R_e [Å]	ω_e [cm ⁻¹]	T_e [eV]
X 0 ⁺	¹ Σ ⁺	2.342 (2.318)	259.4 (264.4,265.6 ^a)	0.00
0 ⁻	³ Σ ⁺	2.462	202.5	2.11
1	³ Σ ⁺	2.452	196.0	2.12
2	³ Π	2.405	218.2	2.15
1	³ Π	2.474	187.1	2.31
0 ⁺	³ Π	2.422	216.0	2.48
3	³ Δ	2.523	198.1	3.00
2	³ Δ	2.509	205.8	3.17
0 ⁻	³ Π	2.402	224.8	3.35
1	¹ Π	2.426	201.8	3.43
0 ⁺	¹ Σ ⁺	2.404	235.6	3.71
1	³ Δ	2.513	197.8	4.42
2	¹ Δ	2.494	210.0	4.61

a) Ref. [95], berechnet nach der Kratzer und Pekeris-Gleichung [96, 97] $\omega_e = Y_{10} = \sqrt{-4Y_{01}^3/Y_{02}}$ (vgl. Ref. [92])

Im Vergleich zu den Ergebnissen aus [78] weichen die hier berechneten Bindungslängen um ca. 1 pm ab (mit einem Maximum von 4 pm beim ³Π₀⁻-Zustand des AuBr) und die Anregungsenergien um etwa 0.1 eV (mit einem Maximum von ca. 0.2 eV für den ³Σ₁⁻- und den ³Π₁-Zustand des AuBr). Die Unterschiede der Schwingungsfrequenzen betragen 10–20 cm⁻¹ bei AuF, aber 40–120 cm⁻¹ bei den ^{1,3}Σ- und ^{1,3}Π-Zuständen des AuCl und bei den ³Π-Zuständen des AuBr. Diese Abweichungen sind zumindest beim AuBr darauf zurückzuführen, dass in [78] im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit der ¹Π-Zustand als repulsiv erhalten wird; wegen der starken Kopplung der Zustände sollte das zu unterschiedlichen Ergebnissen für die ³Π-Zustände führen.

5.2 Dimere der Elemente von Gruppe 12

Um die in der Diplomarbeit [47] justierten Pseudopotentiale und Basissätze für die Elemente von Gruppe 12 zu testen, wurden die spektroskopischen Konstanten der Grund- und angeregten Zustände der entsprechenden homonuklearen Dimere berechnet. Da einige dieser Zustände (z.B. die Grundzustände) van-der-Waals-Bindungen mit dementsprechend langen Gleichgewichtsabständen aufweisen, muss man zur richtigen Beschreibung dieser Zustände vergleichsweise große Basissätze verwenden. Da außerdem die Valenzschale bei diesen Systemen nur durch Multireferenzmethoden richtig erfasst wird und zusätzlich die $(n-1)d$ -Schale mitkorreliert werden muss, ist der Rechenaufwand deutlich höher als für die Halogene der Gruppe 11.

Zur besseren Beschreibung der van-der-Waals-Bindungen wurde der in [47] optimierte jeweilige $(12s12p9d3f2g)$ -Basissatz durch die Hinzunahme diffuser Funktionen bei Zink und Quecksilber zu einem $(15s14p11d4f3g)$ -Basissatz und bei Cadmium zu einem $(15s14p10d4f3g)$ -Basissatz erweitert. Die Erweiterung geschah näherungsweise *even tempered*, was beim Zink zu zusätzlichen Basisfunktionen mit folgenden Exponenten führte: 0.016, 0.007 und 0.003 für s (Cd und Hg dito), 0.0035 und 0.001 für p (Cd: 0.0028, 0.001; Hg: 0.0027, 0.001), 0.03 und 0.01 für d (Cd: 0.02; Hg: 0.02, 0.007), 0.12 für f (Cd: 0.08; Hg: 0.07) und 0.37 für g (Cd: 0.2; Hg: 0.21). Die sechs s - bzw. p -Funktionen mit den größten Exponenten wurden anschließend zu zwei Kontraktionen zusammengefasst und es wurde eine Kontraktion aus den fünf d -Funktionen mit den größten Exponenten erzeugt. Das führte letztlich zu einem $(15s14p11d4f3g)/[11s10p7d4f3g]$ -Basissatz für Zink und Quecksilber sowie einem $(15s14p10d4f3g)/[11s10p6d4f3g]$ -Basissatz für Cadmium.

Zunächst wurde der Grundzustand auf CCSD(T)-Niveau berechnet, wobei die Orbitale für die *coupled cluster*-Rechnung aus einer RHF-Rechnung übernommen wurden und die $(n-1)sp$ -Orbitale nicht korreliert wurden. Anschließend wurden bei denselben Abständen MRACPF-Rechnungen (MRCI-Rechnungen beim Hg_2) für den Grundzustand durchgeführt. Bei diesen Rechnungen folgte einer RHF-Rechnung eine zustandsspezifische MCSCF-Rechnung für den Grundzustand, bei der die ns - und np_z -Orbitale der beiden Atome aktiv waren. Dieser MCSCF-Rechnung folgte eine MRACPF-Rechnung (MRCI-Rechnung bei Hg_2), bei welcher die $(n-1)sp$ -Orbitale nicht korreliert wurden und die

$(n-1)d$ -Orbitale in den Referenzkonfigurationen doppelt besetzt waren, aber korreliert wurden; somit ergab sich in den Korrelationsrechnungen derselbe aktive Raum wie in den vorhergehenden MCSCF-Rechnungen.

Zur Berechnung der angeregten $^3\Pi$ -, $^1\Pi$ -, $^3\Sigma$ - und $^1\Sigma$ -Zustände wurden zunächst *state averaged*-MCSCF-Rechnungen für z.B. alle $^3\Pi$ -Zustände durchgeführt, die sich durch eine Anregung aus einem ns - in ein np -Orbital erzeugen lassen; dadurch beinhaltete diese *state averaged*-Rechnung sowohl gerade als auch ungerade Zustände. (Somit bestand der aktive Raum einer MCSCF-Rechnung bei der Berechnung eines Σ -Zustandes aus allen ns - und np_z -Orbitalen und bei der Berechnung eines Π -Zustandes aus allen ns -, np_x - und np_y -Orbitalen.) Bei der anschließenden MRACPF-Rechnung für den geraden bzw. ungeraden Zustand befanden sich dann alle diejenigen nsp -Orbitale im aktiven Raum, aus denen sich dieser spezielle z.B. $^3\Pi_u$ -Zustand konstruieren ließ; bei der Berechnung eines Σ -Zustandes bestand der aktive Raum also aus den ns - und np_z -Orbitalen, bei der Berechnung eines Π_x -Zustandes aus den ns - und np_x -Orbitalen. In den Korrelationsrechnungen waren Ein- und Zweifachanregungen aus den Orbitalen des aktiven Raumes sowie den doppelt besetzten $(n-1)d$ -Orbitalen erlaubt, was zu Rechnungen mit 14 korrelierten Orbitalen führte; die $(n-1)sp$ -Orbitale blieben unkorreliert. Für Quecksilber wurden auf Grund von Konvergenzproblemen statt der MRACPF-Rechnungen MRCISD+Q-Rechnungen durchgeführt.

Zuletzt wurde noch eine Spin-Bahn-Rechnung aller ungeraden Zustände durchgeführt, da nur für die ungeraden angeregten Zustände experimentelle Vergleichsdaten existieren. Dabei wurden die Orbitale durch eine *state averaged*-MCSCF-Rechnung aller ungeraden Zustände erzeugt, bei der sämtliche nsp -Orbitale im aktiven Raum waren. Danach wurde die Spin-Bahn-Matrix im Raume aller ungeraden Zustände aufgebaut, wobei die Diagonalelemente der Matrix durch die vorher bestimmten MRACPF-Energien (MRCISD+Q-Energien beim Hg) ersetzt und die Nichtdiagonalelemente auf CASSCF-Niveau erhalten wurden, und anschließend diagonalisiert.

Allgemein ist zu sagen, dass bei den Dimeren der Gruppe 12 größere Abweichungen von den experimentellen Ergebnissen auftreten als bei den Halogeniden von Gruppe 11.

Insbesondere bei den Dissoziationsenergien D_e ist das berechnete MRACPF-Ergebnis häufig eher qualitativer Natur und gibt in der Regel nur etwa 60–70% des gemessenen Wertes wieder (der Extremfall ist ein 1_u -Zustand bei Hg_2 , bei welchem die berechnete Dissoziationsenergie etwas kleiner als die Hälfte des experimentellen Wertes ist). Die auf CCSD(T)-Niveau berechneten D_e -Werte der jeweiligen Grundzustände sind jedoch deutlich besser und geben in der Regel mehr als 85% des experimentell bestimmten Wertes wieder. Zur besseren Beschreibung der Dissoziationsenergien ist vermutlich ein Basissatz nötig, der höhere Polarisationsfunktionen als g -Funktionen enthält.

5.2.1 Zn_2

Anhand des Grundzustandes des Zink-Dimers wurde die weitere Vorgehensstrategie entwickelt. Dabei wurde zuerst eine CCSD(T)-Rechnung unter Verwendung des unkontrahierten (15s14p11d4f3g)-Basissatzes durchgeführt (mit und ohne Korrektur des BSSE) und anschließend so kontrahiert, dass das unkontrahierte Ergebnis möglichst gut reproduziert wurde. Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen mit unkontrahierter und kontrahierter Basis waren letztlich kleiner als 0.5 pm in R_e , kleiner als 0.5 cm^{-1} in ω_e und ca. 5 cm^{-1} in D_e (s. Tab. 5.11) und somit im Rahmen der hier durchgeführten Rechnungen sehr klein. Die *counterpoise*-Korrektur des BSSE führte in beiden Fällen zu einer Bindungsverlängerung um 2 pm, einer Reduktion der Schwingungsfrequenz um etwa 1 cm^{-1} und einer Verringerung der Dissoziationsenergie um etwa 20 cm^{-1} .

Zu Vergleichszwecken wurde hier auch eine CCSD(T)-Rechnung durchgeführt, bei welcher die $(n-1)sp$ -Orbitale nicht (wie in sämtlichen anderen Korrelationsrechnungen für die Dimere) unkorreliert blieben, sondern mitkorreliert wurden. Das führte zu einer Verkürzung des Gleichgewichtsabstandes um 1.5 pm (ohne *counterpoise*-Korrektur) bzw. einer Verlängerung um 1 pm (mit *counterpoise*-Korrektur) und Änderungen von maximal 4 cm^{-1} in der Frequenz bzw. 10 cm^{-1} in den Dissoziationsenergien. Auch diese Effekte sind (vergleichsweise) so klein, dass sie in den weiteren Rechnungen nicht berücksichtigt wurden.

Weil die angeregten Zustände auf Multireferenz-Niveau berechnet werden müssen, wurde auch für den Grundzustand eine MRACPF-Rechnung durchgeführt (s.o.), um

Tabelle 5.11: CCSD(T)-Ergebnisse ohne (mit) *counterpoise*-Korrektur für den $^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand von Zn_2 unter Verwendung verschiedener Basissätze bzw. Methoden.

Methode	R_e [Å]	ω_e [cm^{-1}]	D_e [cm^{-1}]
Kontrahiert, 14 korrelierte Orbitale ^a	3.911 (3.933)	22.0 (21.4)	216 (197)
Unkontrahiert, 14 korrelierte Orbitale ^b	3.911 (3.930)	22.3 (21.4)	211 (198)
Unkontrahiert, 22 korrelierte Orbitale ^c	3.898 (3.943)	22.6 (17.3)	220 (194)
Experiment	4.19 ^d	25.9 ^d , 25.7 ^e	279.1 ^d , 274 ^e

a) Kontrahierter (15s14p11d4f3g)/[11s10p7d4f3g]-Basissatz

b) Unkontrahierter (15s14p11d4f3g)-Basissatz

c) Unkontrahierter (15s14p11d4f3g)-Basissatz, ($n-1$)*sp*-Orbitale werden mitkorreliert

d) Ref. [98] e) Ref. [99]

die Ergebnisse der angeregten Zustände mit denen des Grundzustandes vergleichen zu können. Die MRACPF-Ergebnisse weichen stärker von den unter Verwendung des gleichen Basissatzes erhaltenen CCSD(T)-Ergebnissen ab: R_e ist um 13 pm länger, ω_e um etwa 2 cm^{-1} kleiner und D_e um etwa 40 cm^{-1} kleiner.

Die Abweichungen der MRACPF-Ergebnisse von den experimentellen Daten sind in der Regel größer als jene der CCSD(T)-Ergebnisse; während die Frequenzen um 5 cm^{-1} (MRACPF) bzw. 4 cm^{-1} (CCSD(T)) zu klein erhalten werden, erhält man nur etwa 65% bzw. 75% der experimentellen Dissoziationsenergie. Da die berechneten Bindungslängen zu klein sind, sieht hier das MRACPF-Ergebnis mit einer Abweichung von -15 pm sogar besser aus als die entsprechenden CCSD(T)-Ergebnisse ohne (mit) *counterpoise*-Korrektur mit Abweichungen von -28 (-26) pm; allerdings ist angesichts der als zu klein berechneten Schwingungsfrequenzen zu vermuten, dass die experimentelle Bindungslänge mit 4.19 Å auf Grund der Flachheit der Kurve möglicherweise ungenau bestimmt und in Wirklichkeit kleiner ist. Dieser Argumentation folgen auch Ellingsen *et al.* in [101]. Das stünde in Einklang mit den Ergebnissen für die anderen Dimere, bei denen auf MRACPF- bzw. MRCISD-Niveau zu große Bindungslängen erhalten werden. Die hier durchgeführten MRACPF+SO-Rechnungen geben die spektroskopischen Konstanten für den einzigen bekannten angeregten Zustand 0_u^+ ($^3\Pi_u$) mit derselben Qualität

Tabelle 5.12: Zn₂: Spektroskopische Konstanten aus CCSD(T)-Rechnungen für den Grundzustand (erste Zeile) sowie aus MRACPF-Rechnungen für den Grundzustand und die angeregten Zustände. Für die angeregten Zustände werden ΔR_e -Werte angegeben, welche sich auf die MRACPF-Bindungslänge des Grundzustandes beziehen. (Experimentelle Daten aus [100] in Klammern.)

Term	State	R_e [Å]	ω_e [cm ⁻¹]	D_e [cm ⁻¹]
$X0_g^+$	$^1\Sigma_g^+$	3.91 ^a , 3.93 ^b (4.19)	22.0 ^a , 21.4 ^b (25.9, 25.7 ^c)	216 ^a , 197 ^b (279.1, 274 ^c)
$X0_g^+$	$^1\Sigma_g^+$	4.04	20.4	179
1_u	$^3\Pi_u$	0.17	22.0	260
0_u^+	$^3\Pi_u$	0.28 (0.30)	18.6 (20.3, 20.1 ^c)	157 (220.7, 215.0 ^c)
2_u	$^3\Pi_u$	0.25	17.6	105
0_u^-	$^3\Pi_u$	0.09	26.3	399

a) ohne *counterpoise*-Korrektur b) mit *counterpoise*-Korrektur

c) Ref. [99]

wieder wie für den Grundzustand: die Abweichung in ΔR_e ist 2 pm, in ω_e kleiner als 2 cm⁻¹ und für D_e erhält man etwa 70% des experimentell gemessenen Wertes. Die Spin-Bahn-Aufspaltung der $^3\Pi_u$ -Zustände ist dabei eher klein und führt im Wesentlichen zu parallelen Potentialkurven, weshalb die spektroskopischen Konstanten dieser Zustände in etwa den Konstanten des ungekoppelten $^3\Pi_u$ -Zustandes ($\Delta R_e = 0.27$ Å, $\omega_e = 18.0$ cm⁻¹, $D_e = 131$ cm⁻¹) entsprechen. Als Maß für die Stärke der Spin-Bahn-Aufspaltung können deshalb die vertikalen Anregungsenergien T_e zwischen den Zuständen dienen: diese liegen bei 52 cm⁻¹ ($0_u^+ \leftarrow 0_u^-$), 204 cm⁻¹ ($0_u^+ \leftarrow 1_u$), sowie 155 cm⁻¹ ($1_u \leftarrow 2_u$).

Die hier erhaltenen CCSD(T)-Ergebnisse des Grundzustandes reproduzieren frühere QMC-Ergebnisse ($R_e = 3.88$ Å, $\omega_e = 25$ cm⁻¹, $D_e = 194$ cm⁻¹, Ref. [102]) und vor allem Pseudopotential-CCSD(T)-Ergebnisse, bei denen alle *outer core*-Orbitale korreliert wurden ($R_e = 3.96$ Å, $\omega_e = 22$ cm⁻¹, $D_e = 194$ cm⁻¹, Ref. [103]), sehr gut. In der Arbeit von Peterson und Puzzarini [57] werden die spektroskopischen Konstanten von Zn₂ unter Verwendung verschiedener Serien korrelationskonsistenter Basissätze und der auch in dieser Arbeit verwendeten Pseudopotentiale berechnet und es wird

zum Basissatzlimit extrapoliert; nimmt man die unter Verwendung des d-aug-cc-pVTZ-Basissatzes, der mit dem in dieser Arbeit verwendeten Basissatz in der Größe etwa identisch ist, erhaltenen Ergebnisse zum Vergleich, so beobachtet man nur sehr kleine Unterschiede (0.02 Å in R_e , 0.3 cm⁻¹ in ω_e , 13 cm⁻¹ in D_e). Allerdings verbessern sich diese Ergebnisse durch die Extrapolation ans Basissatzlimit und die Berücksichtigung von Rumpf-Valenzkorrelation und Spin-Bahn-Kopplung noch um ca. 0.1 Å und 3 cm⁻¹ bzw. 40 cm⁻¹.

Die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnisse stimmen außerdem gut mit Allelektronen-CCSD(T)-Ergebnissen des Grundzustandes ($R_e = 3.96$ (3.93) Å, $\omega_e = 22.5$ (22.5) cm⁻¹, $D_e = 258$ (241) cm⁻¹, Ref. [101], mit (ohne) *counterpoise*-Korrektur) überein. Allerdings wird dort der angeregte ³Π_u-Zustand auf CASPT2-Niveau um etwa 0.3 Å kürzer erhalten, was zu 2 cm⁻¹ größeren Schwingungsfrequenzen führt; dafür wird die Dissoziationsenergie in Analogie zum Grundzustand um etwa 50 cm⁻¹ größer und damit besser erhalten als in der vorliegenden Arbeit.

5.2.2 Cd₂

Beim Cadmium-Dimer ist der Basissatzsuperpositionsfehler größer als bei Zn₂; so verlängert sich unter Berücksichtigung der *counterpoise*-Korrektur beim Grundzustand die Bindung um 4 pm, während sich die Schwingungsfrequenz um 0.6 cm⁻¹ und die Dissoziationsenergie um etwa 30 cm⁻¹ verringert. Auch sind die Änderungen beim Übergang von CCSD(T) zu MRACPF (mit etwa 0.2 Å in R_e , -4 cm⁻¹ in ω_e und -110 cm⁻¹ in D_e) größer als beim Zn₂. Insgesamt werden die experimentellen Werte durch die *coupled cluster*-Rechnungen mit Fehlern von 0.1 Å in R_e , 3.3 cm⁻¹ in ω_e und ca. 40 cm⁻¹ in D_e gleich gut reproduziert wie durch frühere QMC-Rechnungen ($R_e = 4.05$ Å, $\omega_e = 21$ cm⁻¹, $D_e = 250$ cm⁻¹, Ref. [102]) und frühere Pseudopotential-CCSD(T)-Rechnungen ($R_e = 3.96$ Å, $\omega_e = 20$ cm⁻¹, $D_e = 290$ cm⁻¹, Ref. [103]) Die Übereinstimmung mit den d-aug-cc-pVTZ-Ergebnissen aus [57] ($R_e = 3.99$ Å, $\omega_e = 19.3$ cm⁻¹, $D_e = 283$ cm⁻¹) ist bei Cd₂ sogar noch etwas besser als bei Zn₂; allerdings verbessern sich auch diese Werte durch die Basissatzextrapolation und die Berücksichtigung von Rumpf-Valenzkorrelation und Spin-Bahn-Kopplung noch um 0.1 Å und 1 cm⁻¹ bzw. ~40 cm⁻¹.

Tabelle 5.13: Cd₂: Spektroskopische Konstanten aus CCSD(T)-Rechnungen für den Grundzustand (erste Zeile) sowie aus MRACPF-Rechnungen für den Grundzustand und die angeregten Zustände. Für die angeregten Zustände werden ΔR_e -Werte angegeben, welche sich auf die MRACPF-Bindungslänge des Grundzustandes beziehen. (Experimentelle Daten aus [100] in Klammern.)

Term	State	R_e [Å]	ω_e [cm ⁻¹]	D_e [cm ⁻¹]
$X 0_g^+$	$^1\Sigma_g^+$	3.93 ^a , 3.97 ^b (4.07)	20.3 ^a , 19.7 ^b (23.0, 23.0 ^d)	322 ^a , 290 ^b (330.5, 323 ^d)
$X 0_g^+$	$^1\Sigma_g^+$	4.15	16.4	211
1_u	$^3\Pi_u$	-0.02 (-0.14 ^c)	23.6 (28.9 ^c)	485 (723 ^c)
0_u^+	$^3\Pi_u$	0.32 (0.26)	13.1 (18.5, 18.4 ^d)	242 (260, 252 ^d)
2_u	$^3\Pi_u$	0.20	15.6	100
0_u^-	$^3\Pi_u$	-0.18	31.0	872

a) ohne *counterpoise*-Korrektur b) mit *counterpoise*-Korrektur

c) Ref. [104] d) Ref. [99]

Die MRACPF+SO-Rechnungen reproduzieren die angeregten Zustände wiederum ähnlich gut wie den Grundzustand: die Abweichungen von den experimentellen Werten liegen in ΔR_e bei etwa 0.1 Å (wobei in allen Fällen die Vorzeichen richtig wiedergegeben werden) und in ω_e bei etwa 5 cm⁻¹. Die Dissoziationsenergien werden jedoch mit unterschiedlicher Qualität wiedergegeben: während die Übereinstimmung beim 0_u^+ -Zustand exzellent ist, erhält man für den 1_u - und den $X 0_g^+$ -Zustand jeweils nur etwa 65% der experimentellen Dissoziationsenergie.

Für die angeregten Zustände existieren keine theoretischen Daten, die direkt mit dem Experiment vergleichbar sind, da bisherige Berechnungen die Spin-Bahn-Kopplung nicht berücksichtigten; allerdings existieren Pseudopotential-MRCISD-Rechnungen (Ref. [105]) und MRDCI-Rechnungen unter Verwendung von STOs (Ref. [106]), mit denen sich die hier ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung erhaltenen Ergebnisse für den $^3\Pi_u$ -Zustand vergleichen lassen. Während die hier auf MRACPF-Niveau erhaltenen Konstanten für den $^3\Pi_u$ -Zustand ($R_e = 4.41$ Å, d.h. $\Delta R_e = 0.26$ Å, $\omega_e = 14$ cm⁻¹, $D_e = 169$ cm⁻¹) denen aus Ref. [105] ($R_e = 4.7$ Å, d.h. $\Delta R_e = 0.3$ Å, $D_e = 250$

cm^{-1}) in etwa entsprechen, wird in Ref. [106] ein deutlich kürzerer und auch stärker gekrümmter Zustand erhalten ($R_e = 3.52 \text{ \AA}$, d.h. $\Delta R_e = -0.72 \text{ \AA}$, $\omega_e = 58 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 532 \text{ cm}^{-1}$).

5.2.3 Hg₂

Der Basissatzsuperpositionsfehler ist bei Hg₂ größer als bei den anderen beiden Dimeren: die Bindung verlängert sich unter Berücksichtigung der *counterpoise*-Korrektur um 0.06 \AA , während sich die Schwingungsfrequenz um 1.1 cm^{-1} und die Dissoziationsenergie um 45 cm^{-1} verringern. Insgesamt sind die hier erhaltenen Abweichungen von den experimentellen Ergebnissen (0.14 \AA in R_e , 1.7 cm^{-1} in ω_e und $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ in D_e) größer als in früheren theoretischen Arbeiten zum Grundzustand des Quecksilber-Dimers. So erhalten Schwerdtfeger *et al.* [107] durch Pseudopotential-CCSD(T)-Rechnungen unter Verwendung eines Basissatzes mit Basisfunktionen bis zur Nebenquantenzahl $l = 5$ und Berücksichtigung von Spin-Bahn-Effekten $R_e = 3.743 \text{ \AA}$, $\omega_e = 18.4 \text{ cm}^{-1}$ und $D_e = 328 \text{ cm}^{-1}$. Munro *et al.* [108] können durch den Fit eines Silvera-Goldman-Potentials an Pseudopotential-CCSD(T)-Ergebnisse die experimentellen Daten nahezu reproduzieren: während die dort berechnete Bindungslänge mit 3.72 \AA um 0.03 \AA zu groß ist, entsprechen die Schwingungsfrequenz und die Dissoziationsenergie mit 19.7 cm^{-1} bzw. 379 cm^{-1} nahezu exakt den gemessenen Werten. Ähnlich gute Ergebnisse erhielten auch Dolg und Flad [109], ebenfalls durch Pseudopotential-CCSD(T)-Rechnungen und mit anschließender Abschätzung der Spin-Bahn-Beiträge auf MP2-Niveau, mit 3.73 \AA , 19 cm^{-1} und 379 cm^{-1} .

Trotz der vergleichsweise großen Abweichungen zu den experimentellen Werten ist auch hier die Übereinstimmung zwischen den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen und den d-aug-cc-pVTZ-Ergebnissen aus [57] ($R_e = 3.84 \text{ \AA}$, $\omega_e = 17.5 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 317 \text{ cm}^{-1}$) sehr gut; nach der Basissatzextrapolation und unter Berücksichtigung von Rumpf-Valenzkorrelation und Spin-Bahn-Kopplung wird dort mit Werten von 3.67 \AA für R_e , 19.5 cm^{-1} für ω_e sowie 398 cm^{-1} für D_e eine nahezu perfekte Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erzielt. Das zeigt einerseits, dass man zur Reproduktion der experimentellen Grundzustandsdaten Basissätze benötigt, die deutlich größer sind als der in dieser Arbeit verwendete; andererseits zeigt die in [57] durch die Spin-Bahn-

Tabelle 5.14: Hg₂: Spektroskopische Konstanten aus CCSD(T)-Rechnungen für den Grundzustand (erste Zeile) sowie aus MRCISD+Q-Rechnungen für den Grundzustand und die angeregten Zustände. Für die angeregten Zustände werden ΔR_e -Werte angegeben, welche sich auf die MRCISD+Q-Bindungslänge des Grundzustandes beziehen. (Experimentelle Daten aus [98] und den darin enthaltenen Referenzen in Klammern.)

Term	State	R_e [Å]	ω_e [cm ⁻¹]	D_e [cm ⁻¹]
$X0_g^+$	$1\Sigma_g^+$	3.76 ^a , 3.83 ^b (3.69 ^c , 3.63 ^e)	19.0 ^a , 17.9 ^b (19.6 ^d , 19.7 ^e , 19 ^f)	372 ^a , 327 ^b (380 ^d , 350 ^f)
$X0_g^+$	$1\Sigma_g^+$	3.93	16.0	268
$D1_u$	$3\Sigma_u$	-1.19 (-0.98, -1.1 ^f)	123.7 (129.5, 127 ^g , 133 ^f)	6760 (8385, 8100 ^g , 8260 ^f)
1_u	$3\Pi_u$	-0.26 (-0.25 ^g)	30.4 (40.2 ^g)	795 (1660 ^g)
0_u^+	$3\Pi_u$	0.02 (0.03 ^d)	26.3 (18.6 ^d , 18.5 ^e)	265 (432 ^d , 410 ^e)
$G0_u^+$	$1\Sigma_u^+$	-1.02 (-0.84 ^c , -0.63 ^h , -0.78 ⁱ)	83.2 (79.0 ^h , 88.6 ⁱ)	7632 (8280 ^c , 7092 ^h)
0_u^-	$3\Sigma_u$	-1.18	120.5	5650
0_u^-	$3\Pi_u$	-0.51	44.4	1719

a) ohne *counterpoise*-Korrektur b) mit *counterpoise*-Korrektur

c) Ref. [110] d) Ref. [111] e) Ref. [112] f) Ref. [113] g) Ref. [114] h) Ref. [115], der angegebene Wert ist $R_e = 3.00$ Å, welcher sich aber auf $R_e'' = 3.63$ Å bezieht i) Ref. [116], der angegebene Wert ist $R_e = 2.85$ Å, gemessen beim Übergang $G0_u^+ \leftarrow A0_g^+$

Kopplung erhaltene Bindungsverkürzung von 0.02 Å, dass Spin-Bahn-Effekte bei Hg₂ nicht vernachlässigt werden dürfen.

Ohnehin war es nicht Ziel der vorliegenden Arbeit, den Grundzustand möglichst gut zu beschreiben, sondern den Grundzustand und die angeregten Zustände auf vergleichbarem theoretischen Niveau unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung zu beschreiben, um so verlässliche Aussagen über die spektroskopischen Konstanten der angeregten Zustände zu treffen. Das gelingt für die ΔR_e mit Fehlern zwischen 0.01–0.20 Å sehr gut, zumal zwischen den verschiedenen experimentellen Werten Unterschiede derselben Größe auftreten (s. $G0_u^+$ -Zustand, Tab. 5.14) und sich die Werte für ΔR_e über einen Bereich von -1.1 Å bis $+0.03$ Å erstrecken. Auch die Schwingungsfrequenzen werden mit Fehlern unter 10 cm⁻¹ recht gut reproduziert; einzig die Dissoziations-

Tabelle 5.15: Hg₂: Spektroskopische Konstanten der angeregten Zustände unter Berücksichtigung des Energiebeitrags ΔE_{CI}^{CC} (s. Text). (Experimentelle Daten aus [98] und den darin enthaltenen Referenzen in Klammern, vgl. Tab. 5.14.)

Term	State	ΔR_e [Å]	ω_e [cm ⁻¹]	D_e [cm ⁻¹]
<i>D</i> 1 _u	³ Σ _u	-1.03 (-0.98,-1.1)	125.4 (129.5,127)	7180 (8385,8100)
1 _u	³ Π _u	-0.16 (-0.25)	32.1 (40.2)	937 (1660)
1 _u ^a	¹ Π _u	-0.96	98.4	192
0 _u ⁺	³ Π _u	0.11 (0.03)	22.4 (18.6,18.5)	359 (432,410)
<i>G</i> 0 _u ⁺	¹ Σ _u ⁺	-0.87 (-0.84,-0.63,-0.78)	85.8 (79.1,88.6)	7988 (8280,7092)
0 _u ⁻	³ Σ _u	-1.02	122.3	6067
0 _u ⁻	³ Π _u	-0.39	45.7	1917

a) Zustand ist ohne Berücksichtigung von $\Delta E_{MRCISD}^{CCSD(T)}$ metastabil

energien sind deutlich zu klein. Besonders schlecht wird die Dissoziationsenergie des 1_u (³Π_u)-Zustandes beschrieben, für welche man weniger als 50% des experimentellen Wertes erhält; allerdings sind die prozentualen Fehler der Dissoziationsenergien der stärker gebundenen Zustände deutlich kleiner und betragen nur etwa 10–20%.

Speziell die Dissoziationsenergien ließen sich durch Verwendung einer besseren Korrelationsmethode als MRCISD vermutlich verbessern. Um dieses zu simulieren, wird ein zusätzlicher Energieshift ΔE_{CI}^{CC} eingeführt, welcher der Differenz zwischen der MRCISD+Q-Energie E^{CI} und der CCSD(T)-Energie E^{CC} des Grundzustandes beim jeweiligen Abstand entspricht. Bei der Spin-Bahn-Rechnung der angeregten Zustände werden die Diagonalelemente der Spin-Bahn-Matrix nun nicht auf die MRCISD+Q-Energien E^{CI} der angeregten Zustände verschoben, sondern auf $E^{CI} + \Delta E_{CI}^{CC}$, was die Energie E^{CC} des angeregten Zustandes zumindest abschätzen sollte. Durch den Energieshift ergeben sich Verringerungen der Bindungslänge R_e von 0.04–0.08 Å für die von ³Π_u abstammenden Zustände, wodurch die experimentellen Werte für ΔR_e um etwa 0.1 Å größer erhalten werden, da diese sich nun auf die durch die CCSD(T)-Rechnung ohne *counterpoise*-Korrektur erhaltene Bindungslänge des Grundzustandes ($R_e = 3.76$ Å) beziehen. Da die Änderungen der R_e der übrigen angeregten Zustände

kleiner bleiben als 0.01 \AA , resultiert die Einführung des Energieshifts in einer Vergrößerung der entsprechenden ΔR_e um etwa 0.15 \AA . Somit verschlechtern sich durch den Shift die ΔR_e -Ergebnisse der schwach gebundenen ${}^3\Pi_u$ -Zustände, während sie sich für die anderen angeregten Zustände verbessern. Im Gegensatz dazu erhöhen sich die Schwingungsfrequenzen bei allen Zuständen um etwa $2\text{--}3 \text{ cm}^{-1}$ und verbessern sich hinsichtlich der experimentellen Werte; eine Ausnahme ist hier die Frequenz des von ${}^3\Pi_u$ stammenden 0_u^+ -Zustandes, dessen Frequenz sich um 4 cm^{-1} verringert, aber weiterhin zu groß erhalten wird. Die Dissoziationsenergien erfahren durch den Energieshift eine deutliche Verbesserung: während sich D_e bei den stark gebundenen Zuständen um etwa 400 cm^{-1} erhöht, sind die absoluten Änderungen mit $100\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$ bei den schwächer gebundenen Zuständen zwar kleiner, aber relativ von größerer Bedeutung. Eine qualitative Änderung ergibt sich für den von ${}^1\Pi_u$ abstammenden metastabilen 1_u -Zustand: durch den zusätzlichen Energieshift wird auch dieser nun schwach bindend ($D_e = 192 \text{ cm}^{-1}$).

5.3 Verbindungen mit 4d-Übergangsmetallen

Um die in dieser Arbeit justierten Pseudopotentiale der 4d-Übergangsmetalle zu testen, wurden unterschiedliche Aspekte verschiedener zweiatomiger Verbindungen untersucht. So wurde beim Zirkoniumoxid ein ganzes Valenzenergiespektrum unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Aufspaltung der Zustände berechnet, während für Rutheniumfluorid und das Palladium-Dimer die Grundzustände in Abhängigkeit von den verwendeten Basissätzen und bei Verwendung unterschiedlicher Korrelationsmethoden untersucht wurden.

5.3.1 ZrO

Schon im Jahre 1922 wurden in den Spektren von Sternen der Spektralklasse S Absorptionslinien des Zirkoniumoxids entdeckt [117]; inzwischen dient das Auffinden dieser Absorptionsbanden im Spektrum eines Sterns als definierendes Charakteristikum, um ihn dieser Unterklasse der kalten Sterne zuzuordnen. Aus diesem Grund ist ZrO aus spektroskopischer Hinsicht interessant; es sei hier nur beispielhaft auf optische Untersuchungen [118, 119], Mikrowellenspektroskopie [120], Untersuchungen von Lebensdauern angeregter Zustände [121] und die Analyse von Rotationsspektren [122] hingewiesen. Daher ist das Energiespektrum der angeregten Zustände sehr gut bekannt (Anregungsenergien T_e bezüglich der Minima der Potentialkurven in [123], Anregungsenergien T_0 bezüglich der jeweiligen Schwingungsgrundzustände in [124]) und kann als Testsystem für das neu justierte Pseudopotential des Zirkoniums dienen.

In Abb. 5.1 ist das Orbitalschema des Grundzustandes ($^1\Sigma$) von ZrO in qualitativer Form wiedergegeben, wobei die tiefer liegenden und voll besetzten Orbitale aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht aufgeführt werden. Man erkennt, dass ZrO in (starker) Vereinfachung angesehen werden kann als $\text{Zr}^{2+}\text{O}^{2-}$: während sämtliche 2p-Valenzorbitale des Sauerstoffs doppelt besetzt sind, hat das Zirkonium seine beiden d-Elektronen verloren. Aus diesem Grund entspricht eine elektronische Anregung im ZrO im Wesentlichen einer $5s^2 \rightarrow 5s^1 4d^1$ -Anregung am Zirkonium.

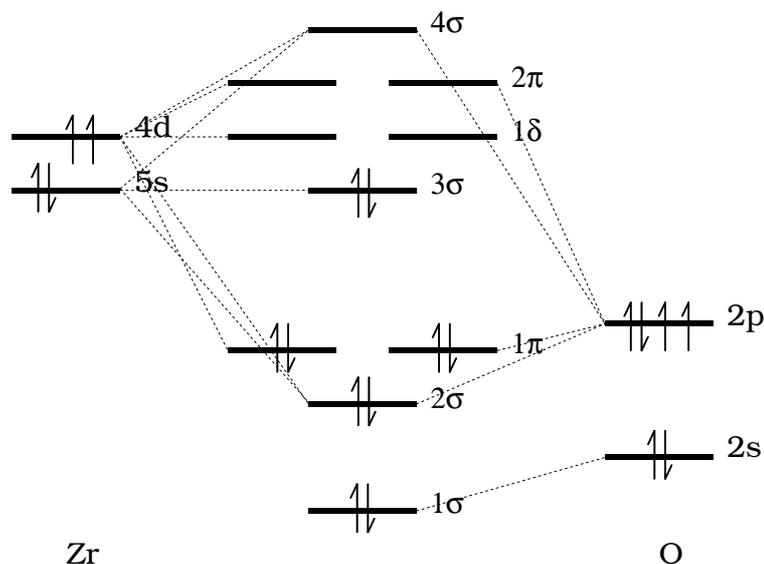


Abbildung 5.1: Qualitatives Orbitalschema von ZrO.

Der tiefste angeregte Zustand (${}^3\Delta_1$) des ZrO entsteht durch eine Anregung aus dem doppelt besetzten 3σ -Orbital in ein leeres 1δ -Orbital und liegt experimentell nur 1099 cm^{-1} oberhalb des Grundzustandes; da diese beiden Zustände so eng beieinander liegen, wurden zunächst die spektroskopischen Konstanten beider Zustände auf einkomponentigem Niveau untersucht. Dafür wurde der Abstand R der beiden Atome in Schritten von 0.03 \AA von $1.60\text{--}1.90\text{ \AA}$ variiert und ein Polynom an die so erhaltenen Energien $E(R)$ gefittet, aus welchem dann der Minimumsabstand R_e sowie die Schwingungsfrequenz ω_e , die der Krümmung der gefitteten Potentialkurve im Minimum entspricht, gewonnen werden kann. Zur Berechnung der Energien wurden die Orbitale für den betrachteten Zustand auf (MC)SCF-Niveau symmetriegerichtet optimiert und diese anschließend in CCSD(T)-Rechnungen eingesetzt. Bei den Korrelationsrechnungen wurden nur die Valenzorbitale ($4d$ und $5s$ von Zr, $2s$ und $2p$ von O) korreliert, wenn für Zirkonium ein korrelationskonsistenter Valenzbasissatz (*cc-pVnZ*) verwendet wurde; wurde für Zr ein korrelationskonsistenter Rumpf-Valenzbasissatz verwendet, der Funktionen zur Beschreibung der Korrelation der *outer core*-Orbitale enthält (*cc-pwCVnZ*), so wurden auch die $4s$ - und $4p$ -Orbitale des Zirkoniums korreliert. In beiden Fällen wurde Sauerstoff mit einem augmentierten korrelationskonsistenten Valenzbasissatz (*aug-cc-pVnZ*) derselben Kardinalzahl n versehen. Sämtliche Rechnungen wurden für die Kardinal-

Tabelle 5.16: CCSD(T)-Ergebnisse für ZrO. Zum Vergleich ist auch das Ergebnis einer Allelektronenrechnung angegeben (VTZ-DK).

Basissatz	$^1\Sigma$		$^3\Delta$		
	R_e [Å]	ω_e [cm $^{-1}$]	R_e [Å]	ω_e [cm $^{-1}$]	T_e [cm $^{-1}$]
VTZ-DK	1.745	949.2	1.764	905.4	2318
VTZ-PP	1.745	947.9	1.764	904.2	2207
VQZ-PP	1.742	946.7	1.761	903.2	2145
V5Z-PP	1.741	946.6	1.760	903.0	2138
Limit	1.741	946.3	1.760	902.8	2110
wCVTZ-PP	1.719	977.3	1.738	934.7	1896
wCVQZ-PP	1.715	982.2	1.732	940.2	1472
wCV5Z-PP	1.713	985.3	1.730	943.5	1345
Limit	1.711	987.8	1.728	946.2	1205
Exp.	1.712	969.8	1.729	936.5	1487

zahlen $n = 3, 4$ und 5 durchgeführt; eine anschließende punktweise Extrapolation der Korrelationsenergien nach Gl. (2.25) für $n = 4$ und $n = 5$ und Addition dieser extrapolierten Korrelationsenergie zu der (MC)SCF-Energie für $n = 5$ lieferte die Energie am Basissatzlimit.

Zu Vergleichszwecken wurde eine Allelektronenrechnung durchgeführt, bei der die Einelektronen-Integrale Douglas-Kroll-transformiert werden mussten, um die relativistischen Effekte in diesen Allelektronenrechnungen auf vergleichbarem Niveau zu beschreiben wie in den Pseudopotentialrechnungen. Daher wurde in diesen Rechnungen ein speziell für solche Douglas-Kroll-Rechnungen justierter VTZ-Valenzbasissatz (cc-pVTZ-DK, [6]) für das Zirkonium verwendet, während Sauerstoff unverändert mit dem aug-cc-pVTZ-Basissatz versehen wurde. Der Raum der korrelierten Orbitale entsprach in der Allelektronenrechnung selbstverständlich dem Korrelationsraum der vergleichbaren VTZ-Pseudopotentialrechnung.

Die Ergebnisse dieser CCSD(T)-Rechnungen zeigt Tabelle 5.16. Man erkennt, dass sich die Pseudopotentialergebnisse auf VTZ-Niveau nur wenig von den entsprechenden

Allelektronenergebnissen unterscheiden: die Unterschiede sind kleiner als 0.001 \AA in R_e und somit vernachlässigbar, mit 1.3 cm^{-1} in ω_e sehr klein und bewegen sich mit etwa 100 cm^{-1} in T_e im Rahmen der Justiergenauigkeit des Pseudopotentials. Man erkennt weiterhin, dass die VnZ -Ergebnisse schneller gegen ihr Basissatzlimit konvergieren und sich dabei weniger ändern als die $wCVnZ$ -Ergebnisse, sich diese beiden Limits aber recht stark unterscheiden (um etwa 0.03 \AA in R_e , ca. 45 cm^{-1} in ω_e und rund 900 cm^{-1} in T_e). Beide Beobachtungen lassen sich vermutlich durch die unterschiedliche Anzahl korrelierter Elektronen erklären: während bei den Rechnungen mit VnZ -Basissätzen nur 10 Elektronen korreliert werden, sind es bei den Rechnungen mit den $wCVnZ$ -Basissätzen schon 18 Elektronen. Diese große Änderung der Anzahl korrelierter Elektronen kann dann zu den beobachteten Unterschieden der Ergebnisse am Basissatzlimit führen. Zusätzlich steigt bei der Anspruch an die Korrelationsfunktionen, da bei der Korrelation von 18 Elektronen auch die p -Orbitale des Zirkoniums korreliert werden müssen, während bei der Korrelation von 10 Elektronen nur die s - und d -Orbitale des Zirkoniums richtig beschrieben werden müssen. Auch sollten die absoluten Fehler kleiner Basissätze (d.h. von Basissätzen mit kleiner Kardinalzahl n) gegenüber dem Basissatzlimit bei der Korrelation von 18 Elektronen größer sein als bei der Korrelation von nur 10 Elektronen; somit kann man für die $wCVnZ$ -Ergebnisse eine größere Basissatzabhängigkeit erwarten als für die VnZ -Ergebnisse.

Die Ergebnisse am $wCVnZ$ -Basissatzlimit stimmen in den Bindungslängen exzellent mit den experimentellen Daten überein; auch die Übereinstimmung mit den experimentellen Schwingungsfrequenzen ist bei Fehlern von 18 bzw. 10 cm^{-1} sehr gut. Ebenso bleibt die Abweichung für T_e mit etwa 300 cm^{-1} innerhalb der Fehlerbalken der Justierung des Pseudopotentials. Die experimentellen spektroskopischen Konstanten beider Zustände werden hier also deutlich besser reproduziert als in den CASSCF/MRCI+Q-Rechnungen aus [125], wo die R_e um ca. 0.02 \AA zu lang und die Schwingungsfrequenzen um 28 cm^{-1} ($^1\Sigma$) bzw. 10 cm^{-1} ($^3\Delta$) zu klein erhalten wurden; lediglich T_e wurde mit 1268 cm^{-1} etwas besser bestimmt als in der vorliegenden Arbeit. Insgesamt wird deutlich, dass zu einer quantitativ richtigen Beschreibung der Grundzustände des ZrO die Rumpf-Valenz-Korrelation berücksichtigt werden muss.

Sowohl der $^1\Sigma$ - als auch der $^3\Delta$ -Zustand diene als Grundlage zur Erzeugung derjenigen

Tabelle 5.17: Mögliche $\Lambda\Sigma$ -Multipletts für ZrO bei Anregung aus dem 3σ - oder dem 1δ -Orbital. Eingeklammerte Multipletts wurden nicht berücksichtigt, da sie energetisch zu hoch lagen.

Orbitalkonf.	$\Lambda\Sigma$ -Multipletts	Orbitalkonf.	$\Lambda\Sigma$ -Multipletts
$3\sigma^2$	$^1\Sigma$		
$3\sigma^1 1\delta^1$	$^3\Delta, ^1\Delta$	$1\delta^1 1\delta^1$	$(^3\Gamma), ^1\Gamma, ^3\Sigma, (^1\Sigma)$
$3\sigma^1 2\pi^1$	$^3\Pi, ^1\Pi$	$1\delta^1 2\pi^1$	$^3\Phi, ^1\Phi, ^3\Pi, (^1\Pi)$
$3\sigma^1 4\sigma^1$	$^3\Sigma, ^1\Sigma$	$1\delta^1 4\sigma^1$	$^3\Delta, (^1\Delta)$

Zustände, für welche die Spin-Bahn-Matrix aufgestellt und diagonalisiert werden sollte. Beim Aufstellen dieser Spin-Bahn-Matrix wurden diejenigen Zustände berücksichtigt, die sich durch die Anregung eines Elektrons aus dem 3σ - oder dem 1δ -Orbital in eines der unbesetzten (formalen) $4d$ -Orbitale des Zirkoniums erzeugen lassen; Tab. 5.17 zeigt, welche $\Lambda\Sigma$ -Multipletts sich auf diese Weise nach den Hund'schen Regeln [126] (s. auch [127]) erzeugen lassen. Allerdings wurden nicht alle Multipletts berücksichtigt, da einige dieser Anregungen energetisch höher liegen als solche Anregungen, die den Raum dieser Orbitale verlassen. Da die Zustände mit $\Lambda > 0$ jeweils doppelt vorkommen, wurde die Spin-Bahn-Matrix schlussendlich aus 12 Triplett- und 10 Singulett-Multipletts aufgebaut.

Um alle betrachteten Zustände mit gleich guter Genauigkeit zu beschreiben, wurden zunächst die Orbitale unter Verwendung der VTZ-Basis in einer *state averaged*-MCSCF-Rechnung für alle 22 Multipletts optimiert. Dabei blieben die $(n-1)sp$ -Orbitale des Zirkoniums sowie das $1s$ -, das $2s$ - und das $2p\sigma$ -Orbital des Sauerstoffs doppelt besetzt. Die $2p\pi$ -Orbitale des Sauerstoffs befanden sich dagegen im aktiven Raum, wie auch die $4d$ -Orbitale und das $5s$ -Orbital des Zirkoniums. Um die Π -Zustände besser zu beschreiben, wurden zusätzlich noch die beiden nächsthöheren symmetrieentarteten π -Orbitale in den aktiven Raum aufgenommen, was letztlich zu einem Raum mit sechs Elektronen in zehn aktiven Orbitalen führte. In der hier verwendeten C_{2v} -Symmetrie bedeutet das, dass der aktive Raum aus je drei Orbitalen der irreduziblen Darstellungen a_1 , b_1 und b_2 sowie einem Orbital der irreduziblen Darstellung a_2 besteht; dieser Raum entspricht

exakt dem aktiven Raum aus Ref. [125].

Anschließend wurden MRCI-Rechnungen durchgeführt, bei denen die $(n-1)sp$ -Orbitale des Zirkoniums sowie das $1s$ -Orbital des Sauerstoffs nicht korreliert wurden; ansonsten blieben die Räume gegenüber der MCSCF-Rechnung unverändert (das $2s$ - und das $2p\sigma$ -Orbital des Sauerstoffs war also doppelt besetzt, die restlichen Orbitale uneingeschränkt hinsichtlich ihrer Besetzung). Die Spin-Bahn-Matrix wurde dann wie folgt aufgebaut:

- Die Diagonalelemente der Matrix bestanden zunächst aus den Energien E^{CI} , die durch MRCI-Rechnungen für den betrachteten $\Lambda\Sigma$ -Zustand im o.a. Raum erhalten wurden. Für die beiden Grundzustände ($^1\Sigma, ^3\Delta$) wurden diese Energien durch die am wCVnZ-Basissatzlimit erhaltenen CCSD(T)-Energien E^{CC} ersetzt. Zuletzt wurden auch die Energien der angeregten Zustände um die Energiedifferenz $\Delta E_{CI}^{CC}(^3\Delta)$ verschoben, die sich als Differenz $\Delta E_{CI}^{CC}(^3\Delta) = E^{CC}(^3\Delta) - E^{CI}(^3\Delta)$ der CCSD(T)- und der MRCI-Energie des $^3\Delta$ -Zustandes ergibt, um hochgenaue korrelierte Energien für diese Zustände zu simulieren.
- Die Nichtdiagonalelemente der Matrix wurden nur auf CASSCF-Niveau berechnet, da sich im Laufe der Arbeit herausstellte, dass die Verwendung von MRCI-Nichtdiagonalelementen die Ergebnisse für die Anregungsenergien T_e nur um etwa $20\text{--}30\text{ cm}^{-1}$ verbesserte und auf die erhaltenen Bindungslängen bzw. Schwingungsfrequenzen so gut wie keinen Einfluss hatte. Somit konnte auf die zeitintensive Berechnung von MRCI-Nichtdiagonalelementen verzichtet werden.

Anschließend wurde die Spin-Bahn-Matrix diagonalisiert, wodurch man die Energien von 46 spin-bahn-gekoppelten Zuständen erhielt. Da 21 dieser Zustände symmetrieentartet sind, entsprechen diese 46 erhaltenen Zustände 25 verschiedenen relativistischen Zuständen; die Ergebnisse für alle diese Zustände sind in Tab. 5.18 aufgelistet. Zusätzlich zeigt Abbildung 5.2 einen Vergleich der berechneten Termenergien T_e mit den experimentell bestimmten.

Man erkennt, dass das Valenzspektrum von ZrO nahezu quantitativ wiedergegeben wird, da die Abweichungen der berechneten Termenergien in der Regel kleiner sind als 500 cm^{-1} . Ausnahmen stellen dabei nur die $b^3\Pi$ -Zustände mit Fehlern von ca. 1000 cm^{-1} sowie der $C^1\Sigma$ -Zustand mit einem Fehler von 1120 cm^{-1} dar; letzterer Zustand ist auch

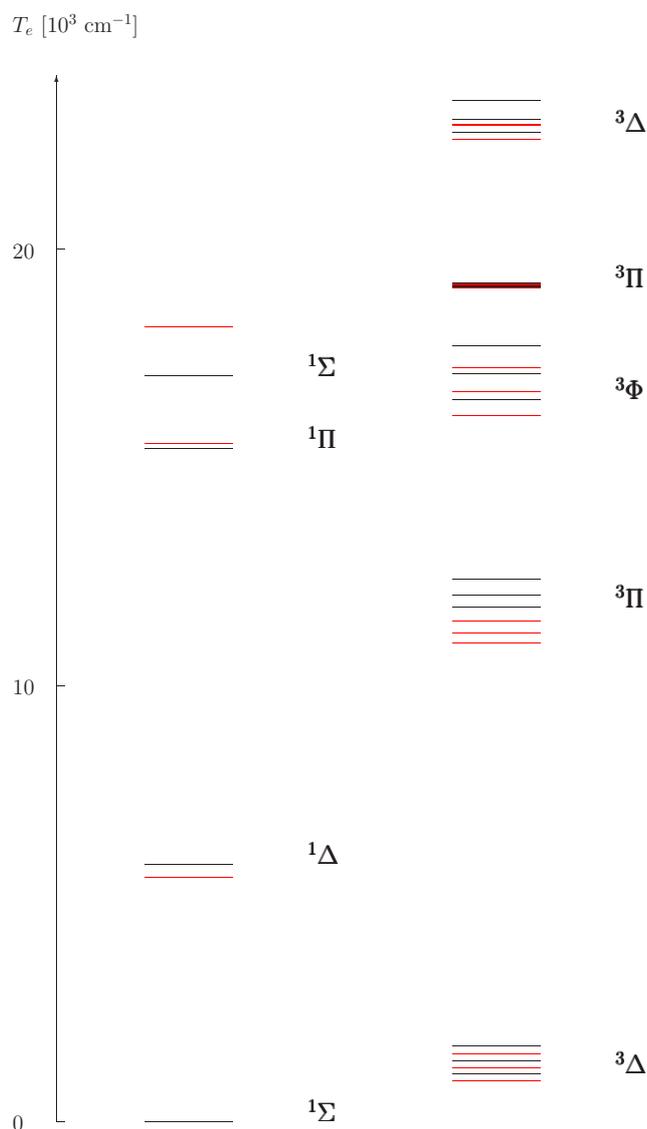


Abbildung 5.2: Termenergien von ZrO. Schwarze Linien repräsentieren experimentelle Werte, rote Linien berechnete.

der einzige Zustand, für den die berechnete Schwingungsfrequenz kleiner ist als der experimentelle Wert. Die restlichen Schwingungsfrequenzen der angeregten Zustände werden um etwa $10\text{--}30\text{ cm}^{-1}$ zu groß erhalten; die Fehler in R_e liegen in der Regel bei weniger als 0.01 \AA . Obwohl die einzelnen Zustände z.T. stark wechselwirken (z.B. ${}^3\Sigma_0$ und $e{}^3\Pi_0$) und im betrachteten Abstandsbereich vermiedene Kreuzungen zwischen diesen Zuständen auftreten, lassen sich die spektroskopischen Konstanten der angeregten Zustände also mit guter Übereinstimmung zum Experiment wiedergeben.

Tabelle 5.18: SO-Ergebnisse für alle berechneten Zustände von ZrO. Experimentelle Daten für R_e und ω_e aus [69] und für T_e aus [123]; die experimentellen Daten des angeregten $^1\Sigma_0$ -Zustandes stammen aus [128]. Die Benennung der Multipletts erfolgte nach [125].

Zustand	R_e [Å]		ω_e [cm ⁻¹]		T_e [cm ⁻¹]		
	Theor.	Exp.	Theor.	Exp.	Theor.	Exp.	
<i>X</i> $^1\Sigma_0$	1.711	1.712	987.8	969.7	0.0	0.0	
<i>a</i>	$^3\Delta_1$	1.729		944.6	926.0	1099.08	
	$^3\Delta_2$	1.729	1.729	943.6	936.5	1242.3	1386.99
	$^3\Delta_3$	1.728		945.1	1545.8	1724.6	
<i>A</i> $^1\Delta_2$	1.724	1.726	950.8	938.1	5605.5	5904.19	
<i>b</i>	$^3\Pi_0$	1.735		909.7	10972.5	11802	
	$^3\Pi_1$	1.735		909.3	11197.9	12072	
	$^3\Pi_2$	1.735		909.3	11471.6	12449	
<i>c</i>	$^3\Sigma_0$	1.745		892.1	14389.0		
	$^3\Sigma_1$	1.745		893.0	14457.1		
<i>B</i> $^1\Pi_1$	1.747	1.758	872.6	859.1	15544.9	15443	
<i>d</i>	$^3\Phi_2$	1.744		880.2	16182.6	16567.1	
	$^3\Phi_3$	1.743	1.751	879.9	853.9	16747.7	17169.5
	$^3\Phi_4$	1.743		880.1	17301.5	17799.6	
<i>C</i> $^1\Sigma_0$	1.753		860.2	876	18229.2	17110	
<i>D</i> $^1\Gamma_4$	1.741		901.0		18304.2		
	$^3\Sigma_0$	1.765		869.9	18687.9		
	$^3\Sigma_1$	1.765		874.1	18689.4		
	$^3\Pi_0$	1.747		867.5	19127.1	19140.4	
<i>e</i>	$^3\Pi_1$	1.749	1.756	874.9	845.4	19209.8	19178.5
	$^3\Pi_2$	1.748		868.0	19204.1	19236.7	
<i>f</i>	$^3\Delta_1$	1.773		838.3	22539.0	22693.4	
	$^3\Delta_2$	1.773	1.776	837.4	820.6	22846.5	22993.4
	$^3\Delta_3$	—*		—*	(22887.9)	23414.0	
<i>E</i> $^1\Phi_3$	—*		—*		(23544.3)		

* Beide Zustände mischen über den kompletten Abstandsbereich, weshalb die gefitteten Potentialkurven unzuverlässige Werte liefern.

5.3.2 RuF

Ruthenium bzw. seine organischen Verbindungen spielen eine große Rolle in der organischen Chemie, da sie als Katalysatoren bei Olefin-Metathesen dienen können. Ruthenium-Katalysatoren können dabei sowohl Ringschlüsse [129] und Ringöffnungen [130] als auch die Verkettung von Ringen [131] katalysieren. Die wichtigsten Katalysatoren sind hierbei die Grubbs-Katalysatoren, die in Abb. 5.3 schematisch dargestellt sind; tauscht man die Chlorliganden durch die schwereren und größeren Homologen Brom oder Iod aus, so wird die Reaktivität der Katalysatoren herabgesetzt. Fluorid-Komplexe des Rutheniums dagegen sind noch wenig untersucht, da sie synthetisch schwerer zugänglich sind; so wurde das in dieser Arbeit berechnete Rutheniummonofluorid erst kürzlich zum ersten Mal spektroskopisch detektiert. [132]

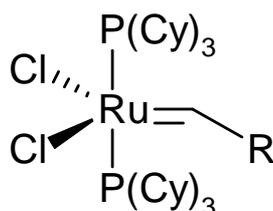


Abbildung 5.3: Grubbs-Katalysator der 1. Generation. R steht für einen Phenyl- oder $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Ph})_2$ -Rest, Cy für eine Cyclohexylgruppe.

Rutheniumfluorid kann – in Analogie zum Zirkoniumoxid – vereinfacht als Ru^+F^- angesehen werden: während die Valenzorbitale des Fluors sämtlich doppelt besetzt sind, verbleiben für die 4d-Orbitale und das 5s-Orbital des Rutheniums 7 Valenzelektronen. Somit sind prinzipiell die Orbitalkonfigurationen $4d^7$, $4d^65s^1$ sowie $4d^55s^2$ möglich mit den jeweils tiefsten LS-Multipletts 4F , 6D und 6S ; die energetisch niedrigsten $\Lambda\Sigma$ -Zustände der jeweiligen Konfigurationen ergeben sich so für das Molekül zu $^4\Phi$, $^6\Delta$ und $^6\Sigma$. Experimentell [132] wurde ein Grundzustand mit der relativistischen Quantenzahl $\Omega = 9/2$ erhalten; da ein solcher 9/2-Zustand sowohl dem energetisch tiefsten spin-bahngekoppelten Zustand eines $^4\Phi$ - als auch eines $^6\Delta$ -Multipletts entspricht, wurden bei den hier vorgenommenen Rechnungen beide Zustände berücksichtigt, obwohl das atomare 6D -Multiplett um ca. 9000 cm^{-1} oberhalb des 4F -Multipletts liegt. Der $^6\Sigma$ -Zustand hingegen wurde hier nicht betrachtet, da diesem nur ein spin-bahngekoppelter Zustand

mit $\Omega = 5/2$ entspricht; zusätzlich liegt der atomare 6S -Zustand um ca. 35000 cm^{-1} oberhalb des 4F -Multipletts.

Die Energien beider Zustände (${}^4\Phi$ und ${}^6\Delta$) wurden von $1.80\text{--}2.10 \text{ \AA}$ in äquidistanten Schritten von 0.03 \AA berechnet. An die so bestimmte Potentialkurve wurde anschließend ein Polynom gefittet, aus welchem dann die spektroskopischen Daten (R_e , ω_e und T_e) erhalten werden konnten. Bei der Berechnung der Energien wurden zunächst die Orbitale für den betrachteten Zustand in einer MCSCF-Rechnung symmetriegericht optimiert; die so optimierten Orbitale dienten als Grundlage einer anschließenden CCSD(T)-Rechnung. Die Anzahl der korrelierten Elektronen richtete sich dabei nach der Art des verwendeten Ruthenium-Basissatzes: wurde ein Valenzbasissatz (cc-pVnZ) verwendet, so wurden neben dem $1s$ -Orbital des Fluors auch das $4s$ -Orbital und die $4p$ -Orbitale des Rutheniums nicht korreliert; wurde ein Rumpf-Valenzbasissatz (cc-pwCVnZ) verwendet, so blieb nur das $1s$ -Orbital des Fluors unkorreliert. In allen Fällen wurde Fluor mit einem augmentierten Valenzbasissatz (aug-cc-pVnZ) derselben Kardinalzahl n versehen. Sämtliche Rechnungen wurden für Basissätze der Kardinalzahlen $n = 2$ bis $n = 5$ durchgeführt; die Energie am Basissatzlimit $n = \infty$ wurde anschließend durch Extrapolation der Korrelationsenergien nach Gl. (2.25) für $n = 4$ und $n = 5$ und Addition dieser extrapolierten Korrelationsenergie zur MCSCF-Energie bei $n = 5$ erhalten.

Zu Vergleichszwecken wurde eine Allelektronenrechnung durchgeführt. Da hierbei die Einelektronen-Integrale Douglas-Kroll-transformiert wurden, wurde in diesen Rechnungen ein speziell für Douglas-Kroll-Rechnungen justierter VTZ-Valenzbasissatz (cc-pVTZ-DK, [6]) für Ruthenium verwendet. Bei diesen Allelektronenrechnungen war der Raum der korrelierten Orbitale selbstverständlich identisch mit dem Korrelationsraum der entsprechenden VTZ-Pseudopotentialrechnung.

Die so erhaltenen Allelektronen- und Pseudopotentialergebnisse für die Bindungslängen R_e und die Schwingungsfrequenzen ω_e weichen kaum voneinander ab, wie Tab. 5.19 zeigt: die Unterschiede der VTZ-DK- und VTZ-PP-Ergebnisse betragen nur $0.001\text{--}0.002 \text{ \AA}$ bzw. 1.5 cm^{-1} und sind somit um fast eine Größenordnung kleiner als die verbleibenden Abweichungen zu den Ergebnissen am Basissatzlimit. Deutlich größer ist

Tabelle 5.19: Skalar-relativistische Ergebnisse für RuF.

Basissatz	${}^4\Phi$		${}^6\Delta$		T_e^* [cm $^{-1}$]
	R_e [Å]	ω_e [cm $^{-1}$]	R_e [Å]	ω_e [cm $^{-1}$]	
VTZ-DK	1.933	526.5	1.928	593.9	-79.0
VDZ-PP	1.960	518.5	1.945	589.8	-1966.9
VTZ-PP	1.935	525.0	1.929	592.5	-597.6
VQZ-PP	1.931	530.8	1.924	597.5	117.6
V5Z-PP	1.928	533.0	1.922	599.3	418.8
Limit	1.926	535.3	1.920	601.1	731.1
wCVDZ-PP	1.937	532.4	1.940	588.4	-2768.0
wCVTZ-PP	1.918	541.0	1.923	598.0	-958.4
wCVQZ-PP	1.916	544.8	1.919	602.2	-79.2
wCV5Z-PP	1.914	546.1	1.917	603.9	318.9
Limit	1.913	547.5	1.915	605.7	722.7

* T_e beschreibt die Anregung von ${}^4\Phi$ nach ${}^6\Delta$.

dagegen der Fehler der Anregungsenergie für T_e , welche durch das Pseudopotential um 518 cm^{-1} zu klein erhalten wird. Allerdings liegt dieser Fehler nicht nur innerhalb der Fehlerbalken der Justierung des Pseudopotentials (vgl. Tab. 3.4; die dort angegebenen 0.089 eV für die Wurzel des mittleren Fehlerquadrats entsprechen ca. 720 cm^{-1}), sondern beruht auch zum größten Teil auf dem Fehler des Fits. Betrachtet man die im Laufe der Justierung mit GRASP erhaltenen numerischen Hartree-Fock-Ergebnisse für die entsprechende atomare Anregung $d^7({}^4F) \rightarrow d^6s^1({}^6D)$, so erkennt man, dass schon dort das Pseudopotentialergebnis um 415 cm^{-1} kleiner ist als das Resultat von Allelektronen-Dirac-Fock-Rechnungen; somit kommt auf korreliertem Niveau für das Molekül nur ein weiterer Fehler von etwa -100 cm^{-1} hinzu. Allerdings ist selbst für T_e die Abweichung des Pseudopotential- vom Allelektronenergebnis deutlich kleiner als der Unterschied zum Ergebnis am Basissatzlimit.

Beim Blick auf das Konvergenzverhalten der Ergebnisse bezüglich der Basissatzgröße

erkennt man, dass die VnZ -Ergebnisse deutlich langsamer konvergieren als das für ZrO der Fall war: war ZrO auf VTZ -Niveau praktisch konvergiert, so treten bei RuF selbst beim Übergang von $V5Z$ zum Basissatzlimit noch merkliche Änderungen auf (0.002 \AA in R_e , ca. 2 cm^{-1} in ω_e und etwa 300 cm^{-1} in T_e), die in derselben Größenordnung liegen wie die Abweichungen der Pseudopotential- von den Allelektronenergebnissen. Die $wCVnZ$ -Ergebnisse konvergieren hier etwas schneller als die VnZ -Ergebnisse, sind aber auf $wCV5Z$ -Niveau ebenfalls noch nicht konvergiert. Bei beiden Arten von Basissätzen erkennt man, dass die *double zeta*-Ergebnisse noch sehr stark von den Ergebnissen am Basissatzlimit abweichen (bis zu 0.035 \AA in R_e , fast 20 cm^{-1} in ω_e und etwa 3500 cm^{-1} in T_e) und schon allein der Übergang auf *triple zeta*-Niveau diese Abweichungen mehr als halbiert.

Besonders kritisch ist das Verhalten der Anregungsenergie: der Vorzeichenwechsel im Laufe der systematischen Verbesserung der Basis bedeutet, dass die energetische Reihenfolge der Zustände und somit auch die richtige Klassifikation des Grundzustandes von der Qualität des eingesetzten Basissatzes abhängt. Mit kleinen Basissätzen wird ${}^6\Delta$, mit großen ${}^4\Phi$ als tiefster Zustand erhalten; durch die unterschiedliche Anzahl der d -Elektronen und den damit einhergehenden Unterschied der Korrelationsenergie lässt sich diese Beobachtung erklären. Da der ${}^4\Phi$ -Zustand einer d^7 -Konfiguration entspricht und der ${}^6\Delta$ -Zustand einer d^6s^1 -Konfiguration, ist der Absolutwert der Korrelationsenergie für den ${}^4\Phi$ -Zustand größer. Ein kleiner Basissatz führt also bei ${}^4\Phi$ zu größeren absoluten Fehlern der Korrelationsenergie als bei ${}^6\Delta$, wodurch die für den ${}^4\Phi$ -Zustand erhaltene Energie bei kleineren Basissätzen stärker nach oben verschoben wird als die Energie des ${}^6\Delta$ -Zustandes. Da beide Zustände am Basissatzlimit nahe beieinander liegen, kann dieser Unterschied in den Absolutfehlern der Korrelationsenergie demnach zu einer Vertauschung der energetischen Reihenfolge beider Zustände führen.

In der einzigen theoretischen Arbeit zu RuF [133], in welcher der ${}^4\Phi$ - und der ${}^6\Sigma$ -Zustand berechnet wurden, wird eine ähnliche Überlegung durchgeführt: obwohl nach den dortigen MRACPF-Rechnungen ${}^6\Sigma$ als tiefster Zustand erhalten wurde, klassifizierte Siegbahn den Grundzustand des Rutheniumfluorids wegen der Kleinheit der verwendeten Basis und des unterschiedlichen Korrelationseffekts als ${}^4\Phi$. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Rechnungen bestätigen also diese Prognose.

Tabelle 5.20: Berechnete Dipolmomente für RuF (in D).

Basissatz	${}^4\Phi$		${}^6\Delta$	
	MCSCF	CCSD(T)	MCSCF	CCSD(T)
VDZ-PP	6.62	5.39	2.73	2.07
VTZ-PP	6.37	5.06	2.61	1.94
VQZ-PP	6.28	4.96	2.58	1.89
VTZ-DK	6.34	5.02	2.60	1.91

Da die experimentellen Werte des Grundzustandes ($R_e = 1.916 \text{ \AA}$ und $\omega_e = 534 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$) eine Klassifikation als ${}^6\Delta$ -Zustand zumindest nicht vollkommen ausschließen (auch wenn der Fehler in ω_e dann unangenehm groß wäre), wurde zusätzlich noch das elektrische Dipolmoment μ berechnet. Diese Rechnungen wurden sowohl auf MCSCF- als auch auf CCSD(T)-Niveau durchgeführt, wobei jeweils am für die entsprechende Kombination aus Basissatz und Methode erhaltenen Minimumsabstand R_e gearbeitet wurde. Da für die *coupled cluster*-Methode keine analytische Ableitung nach dem elektrischen Feld zur Verfügung stand, wurde hier das Dipolmoment durch numerische Differentiation nach der 5-Punkte-Formel unter Verwendung von Zentralfdifferenzen erhalten. Tabelle 5.20 zeigt, dass sich die Dipolmomente der beiden betrachteten Zustände deutlich unterscheiden (um mehr als 3 D); deshalb ist eine eindeutige Zuordnung möglich, da der beste theoretische Wert (4.96 D auf VQZ-Niveau) mit dem experimentellen Wert von 5.34 D qualitativ übereinstimmt. Beim experimentell bestimmten Grundzustand handelt es sich also tatsächlich um einen Zustand, der vom ${}^4\Phi$ -Multipllett abstammt bzw. hauptsächlich ${}^4\Phi$ -Charakter besitzt.

Um den Spin-Bahn-Effekt zumindest seiner Größenordnung nach abzuschätzen, wurden schließlich noch die beiden betrachteten Zustände in einer Spin-Bahn-Rechnung miteinander gekoppelt. Dabei wurden zunächst in einer MCSCF-Rechnung gemittelte Orbitale für beide Zustände erzeugt, wobei sämtliche Orbitale des Fluors sowie die $4s$ - und $4p$ -Orbitale des Rutheniums doppelt besetzt blieben; die $4d$ -Orbitale sowie das

Tabelle 5.21: Ergebnisse für den 9/2-Grundzustand nach der Spin-Bahn-Kopplung der $^4\Phi$ - und $^6\Delta$ -Zustände.

Basissatz	Methode*	R_e [Å]	ω_e [cm $^{-1}$]
VQZ-PP	CISD+Q/CISD	1.934	559.9
	CCSD(T)/CISD	1.915	542.4
wCVQZ-PP	CISD+Q/CISD	1.917	588.5
	CCSD(T)/CISD	1.903	560.8
Experiment [132]		1.916	534

* Die Spin-Bahn-Matrix wurde aus den wie angegeben erzeugten Diagonal-/Nichtdiagonalelementen aufgebaut. Die CCSD(T)-Diagonalelemente entsprechen den CCSD(T)-Energien an den jeweiligen Basissatzlimits.

5s-Orbital waren uneingeschränkt hinsichtlich ihrer Besetzung. Bei den anschließenden MRCI-Rechnungen gehörte der Raum der korrelierten Orbitale dem verwendeten Basissatztyp: beim Rumpf-Valenzbasissatz wurde nur das 1s-Orbital des Fluors nicht korreliert, beim Valenzbasissatz blieben auch die 4s- und 4p-Orbitale des Rutheniums unkorreliert. Die Spin-Bahn-Matrix wurde jeweils auf zwei Arten aufgestellt: bei der ersten Rechnung bestand diese Matrix nur aus den auf VQZ-Niveau erhaltenen CI-Energien (wobei die Diagonalelemente Davidson-korrigiert wurden), bei der zweiten Rechnung wurden die am jeweiligen Basissatzlimit erhaltenen CCSD(T)-Energien als Diagonalelemente verwendet. Letztere Rechnung lässt dann einen direkten Vergleich mit den skalar-relativistischen Werten zu.

Dieser Vergleich zeigt, dass durch die Spin-Bahn-Kopplung beider Zustände die Bindung um etwa 0.01 Å verkürzt wird und sich die Schwingungsfrequenz um 7 cm $^{-1}$ (VnZ) bzw. 13 cm $^{-1}$ (wCVnZ) vergrößert. Ebenso wird deutlich, dass die reinen CISD-Rechnungen im Vergleich zu den CCSD(T)/CISD-Rechnungen deutlich größere Bindungsabstände und um 20–30 cm $^{-1}$ zu große Schwingungsfrequenzen liefern. Der Abstand zweier relativistischer Zustände mit den Quantenzahlen Ω und $\Omega - 1$, die (hauptsächlich) vom $^4\Phi$ -Zustand abstammen, beträgt im ganzen Abstandsbereich etwa 800–850 cm $^{-1}$, der Abstand zweier entsprechender relativistischer, von $^6\Delta$ abstammender Zustände ca. 300–350 cm $^{-1}$; das führt zu einer Energiedifferenz der beiden 9/2-Zustände von etwa

1350 cm^{-1} . Der Spin-Bahn-Effekt ist also in etwa so groß wie der am Basissatzlimit erhaltene skalar-relativistische Energieunterschied der beiden $\Lambda\Sigma$ -Multipletts; das macht deutlich, dass RuF neben einer extrem genauen skalar-relativistischen Beschreibung auch die Berücksichtigung von Spin-Bahn-Effekten erfordert. Aus diesen Gründen stimmen sämtliche hier erhaltenen Bindungslängen – 1.926 (1.915) Å auf VnZ-Niveau bzw. 1.913 (1.903) Å auf wCVnZ-Niveau ohne (mit) Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung – sehr viel besser mit dem Experiment überein als die durch eine ACPF-Rechnung mit kleiner Basis (etwas besser als VDZ) erhaltene Bindungslänge von 2.05 Å aus Ref. [133].

5.3.3 Pd₂

Um neben einem Molekül mit nur wenig besetzter 4d-Schale (ZrO) und einem Molekül mit etwa halb besetzter 4d-Schale (RuF) auch ein Molekül mit nahezu voll besetzter 4d-Schale zu betrachten, wurde hier das Palladium-Dimer untersucht. Das Palladium-Dimer besitzt einen ${}^3\Sigma_u^+$ -Grundzustand, welcher sich vereinfacht darstellen lässt als Kombination eines Palladiumatoms im d^{10} -Grundzustand und eines Palladiumatoms mit d^9s^1 -Konfiguration. Diese Besetzung wird in Abb. 5.4 verdeutlicht: das einfach besetzte $1\sigma_u$ -Orbital resultiert aus einer Linearkombination zweier atomarer $4d\sigma$ -Orbitale, das einfach besetzte $2\sigma_g$ -Orbital aus der Addition zweier $5s$ -Orbitale. Allerdings ist diese Analyse stark vereinfacht, da die $4d\sigma$ - und $5s$ -Orbitale auf Grund ihrer geringen Energieunterschiede stark mischen und somit auch die σ -Molekülorbitale als Mischungen aus $4d$ - und $5s$ -Orbitalen entstehen.

Die Energie des Grundzustandes wurde von 2.36–2.57 Å in äquidistanten Schritten von 0.03 Å berechnet; durch Fit eines Polynoms an die so erhaltene Potentialkurve konnten die spektroskopischen Konstanten dieses Grundzustandes bestimmt werden. Es wurden skalar-relativistische CCSD(T)-Rechnungen mit MOLPRO durchgeführt, wobei sowohl Valenzbasissätze (cc-pVnZ) als auch Rumpf-Valenzbasissätze (cc-pwCVnZ) verwendet wurden. Dabei richtete sich die Anzahl der korrelierten Elektronen nach der Art des verwendeten Basissatzes: wurde ein wCVnZ-Basissatz verwendet, so wurden alle Elektronen korreliert, wogegen die *outer core*-Orbitale bei der Verwendung eines

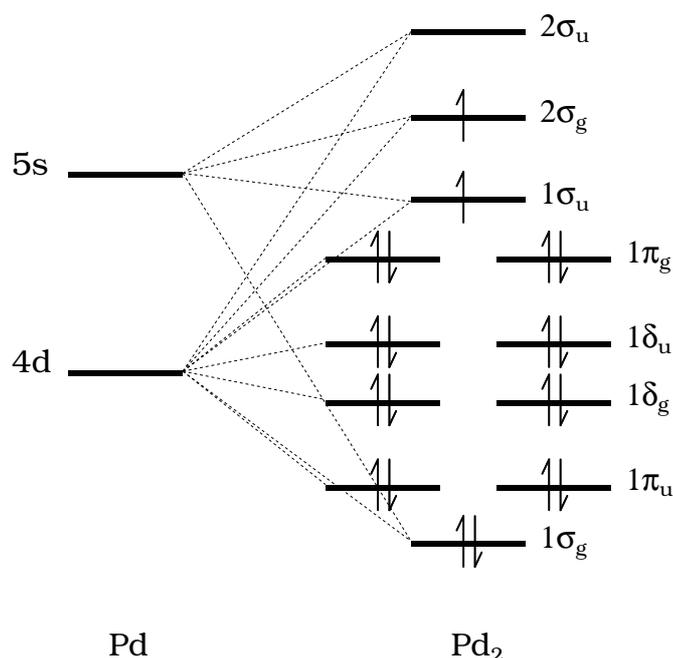


Abbildung 5.4: Qualitatives Orbitalschema von Pd_2 .

VnZ -Basissatzes unkorreliert blieben. Alle skalar-relativistischen Rechnungen wurden mit Basissätzen der Kardinalzahlen $n = 3$ bis $n = 5$ durchgeführt und es wurde anschließend an das Basissatzlimit extrapoliert.

Zu Vergleichszwecken wurde auch eine Allelektronenrechnung durchgeführt, bei welcher die Integrale Douglas-Kroll-transformiert wurden; daher wurde hierfür ein speziell justierter cc-pVTZ-DK-Basissatz aus [6] verwendet.

Wegen der geringen Energieunterschiede zwischen den $4d$ - und $5s$ -Orbitalen ist die Erzeugung einer geeigneten Referenzfunktion für die anschließende Korrelationsrechnung von entscheidender Bedeutung. Verwendet man als Referenzfunktion die RHF-Wellenfunktion des ${}^3\Sigma_u^+$ -Grundzustandes, so liegt die nach der Korrelation erhaltene Energie oberhalb der Summe der Energien zweier Palladiumatome im d^{10} -Grundzustand, das Molekül wäre demnach nicht gebunden. Stattdessen wurde die hier verwendete Referenzfunktion durch eine zustandsspezifische MCSCF-Rechnung erhalten, d.h. durch eine MCSCF-Rechnung, bei der die Orbitale für nur eine Wellenfunktion (die ${}^3\Sigma_u^+$ -Wellenfunktion) optimiert wurden. Im Gegensatz zur Hartree-Fock-Rechnung ist es

dabei möglich, Orbitale ohne Einschränkung ihrer Besetzung zu behandeln, wodurch die Berücksichtigung von statischer Korrelation ermöglicht wird. So wurden in den hier vorgenommenen Rechnungen nur die *outer core*-Orbitale doppelt besetzt, während sämtliche 4*d*- und 5*s*-Orbitale hinsichtlich ihrer Besetzung nicht eingeschränkt wurden. Durch die so berücksichtigte statische Korrelation wird die Energie der erhaltenen MCSCF-Referenzfunktion im Vergleich zur RHF-Energie um ca. 80 mH abgesenkt, wobei der Koeffizient der ${}^3\Sigma_u^+$ -Konfiguration, mit dem diese in die erhaltene MCSCF-Wellenfunktion eingeht, bei allen Abständen größer als 0.9 bleibt. Den nächstgrößeren Koeffizienten von ca. 0.2–0.4 besitzt diejenige Konfiguration, bei welcher die Besetzung der σ_g -Orbitale genau vertauscht ist (die also $1\sigma_g^1 2\sigma_g^2$ anstatt $1\sigma_g^2 2\sigma_g^1$ aufweist); außerdem spielt auch die Einfachbesetzung des $2\sigma_u$ -Orbitals anstelle des $1\sigma_u$ -Orbitals eine Rolle. Der in der anschließenden CCSD(T)-Rechnung erhaltene Korrelationsbeitrag ist erwartungsgemäß kleiner als bei der Verwendung einer RHF-Referenzfunktion, jedoch liegt die nach der Korrelation erhaltene Gesamtenergie um ca. 30 mH tiefer als bei der Verwendung einer RHF-Referenzfunktion, wodurch das Molekül als bindend erhalten wird. Die so erhaltenen Dissoziationsenergien wie auch die weiteren spektroskopischen Konstanten zeigt Tabelle 5.22.

Die Abweichung der mit dem Pseudopotential auf VTZ-Niveau berechneten Bindungslänge vom entsprechenden Allelektronenergebnis ist mit 0.004 Å etwa doppelt so groß wie bei RuF und ZrO und trägt somit der Tatsache Rechnung, dass beim Pd₂ beide Atome mit Pseudopotentialen versehen sind. Die Abweichung in der Schwingungsfrequenz beträgt wie bei RuF und ZrO etwa 1.5 cm⁻¹, besitzt aber ein anderes Vorzeichen; der Unterschied in der Dissoziationsenergie ist kleiner als 0.1 kcal/mol. Insgesamt ist die Übereinstimmung der Pseudopotential- und Allelektronenergebnisse also wiederum sehr gut und die Abweichungen zwischen ihnen sind deutlich kleiner als die Änderungen beim Übergang vom VTZ-Niveau zum Basissatzlimit.

Die berechneten Bindungslängen und Schwingungsfrequenzen ändern sich bei einer Vergrößerung des Basissatzes stärker, als sie es bei RuF und ZrO tun; selbst beim Übergang vom V5Z-Niveau zum Basissatzlimit treten noch Änderungen von 0.002 Å und 3.5 cm⁻¹ (cc-pVnZ) bzw. 0.003 Å und 2 cm⁻¹ (cc-pwCVnZ) auf. Das deutet darauf hin, dass der Pd₂-Grundzustand insgesamt schwieriger zu beschreiben ist als die

Tabelle 5.22: Skalar-relativistische Ergebnisse für den $^3\Sigma_u^+$ -Grundzustand des Pd₂. D_e bezieht sich auf die Dissoziation in zwei Pd-Atome im d^{10} -Grundzustand.

Basissatz	R_e [Å]	ω_e [cm ⁻¹]	D_e [kcal/mol]
VTZ-DK	2.455	234.9	12.0
VTZ-PP	2.459	236.2	12.0
VQZ-PP	2.444	245.2	11.5
V5Z-PP	2.442	247.2	11.5
Limit	2.440	250.7	11.5
wCVTZ-PP	2.451	222.9	19.7
wCVQZ-PP	2.442	228.9	17.8
wCV5Z-PP	2.440	230.1	17.3
Limit	2.437	232.1	16.5
AE, SR-DFT ^d	2.50	207	32.1
Exp.	(2.47) ^a	210±10 ^b	16.9±6 ^c

- a) Ref. [134]; allerdings handelt es sich hierbei nur um eine Abschätzung von R_e nach Paulings Regel unter Verwendung der Schwingungsfrequenz aus [135] b) Ref. [135] c) Ref. [136]
d) Ergebnisse skalar-relativistischer Allelektronen-DFT-Rechnungen aus [137]

Grundzustände von RuF und ZrO; trotzdem stimmen die durch Basissatzextrapolation erhaltenen Ergebnisse bei beiden Serien von Basissätzen mit Abweichungen von 0.003 Å in R_e und ca. 20 cm⁻¹ in ω_e gut überein. Ein deutlicher Unterschied tritt allerdings bei den Dissoziationsenergien auf, welcher im Folgenden näher betrachtet wird.

Der recht große Unterschied zwischen den VnZ - und $wCVnZ$ -Ergebnissen für die Dissoziationsenergie lässt sich erklären, wenn man sich den $^3\Sigma_u^+$ -Grundzustand des Moleküls vereinfacht als aus zwei atomaren Zuständen zusammengesetzt vorstellt. In diesem einfachen Bild liegt ein Palladium-Atom mit d^{10} -Konfiguration und eines mit d^9s^1 -Konfiguration vor; die Dissoziation in zwei Palladium-Atome mit d^{10} -Konfiguration schließt somit also die Umkehr der Anregung $d^{10} \rightarrow d^9s^1$ ein. Die durch die Rumpf-Valenzkorrelation am Basissatzlimit auftretende Vergrößerung der Dissoziationsenergie

um 5 kcal/mol bedeutet somit, dass der (formale) d^9s^1 -Zustand durch die Rumpf-Valenzkorrelation um ca. 5 kcal/mol stärker abgesenkt wird als der d^{10} -Zustand; diese Beobachtung steht im Einklang mit beim Atom beobachteten Effekten. Betrachtet man z.B. die atomare Anregung $d^9s^1 \rightarrow d^8s^2$, so wird auch bei dieser Anregung der Zustand mit der kleineren Anzahl an d -Elektronen, d.h. der d^8s^2 -Zustand, durch die Rumpf-Valenzkorrelation um 3.6 kcal/mol stärker stabilisiert als der d^9s^1 -Zustand [6]. Der durch die Rumpf-Valenzkorrelation beim Molekül hervorgerufene Effekt verhält sich also ganz analog zu den beim Atom gemachten Beobachtungen.

Die Abweichungen der erhaltenen Ergebnisse von den experimentellen Werten sind angesichts der Unsicherheit der experimentellen Daten recht zufriedenstellend. Da es sich beim experimentellen Wert für R_e nur um eine Abschätzung handelt (die Bindungslänge wird dabei nach Paulings Regel [138] aus der Kraftkonstanten der Schwingung abgeleitet), kann dieser Wert ohnehin nur als Richtschnur dienen; außerdem sind die Fehlerbalken der Schwingungsfrequenz und besonders der Dissoziationsenergie sehr groß. So existiert ein zweiter experimenteller Wert für D_e (23.8 kcal/mol, Ref. [139]), der sogar noch außerhalb des Fehlerbalkens des hier angegebenen Wertes liegt; allerdings liegen diesem Wert Rechnungen zu Grunde, die von der Annahme eines aus zwei Atomen mit je d^9s^1 -Konfiguration gebildeten $^1\Sigma_g^+$ -Grundzustandes ausgehen.

Ein Vergleich der hier erhaltenen Resultate mit anderen theoretischen Untersuchungen gestaltet sich schwierig, da Pd_2 auf Grund der nur schwer zu reproduzierenden Bindungsverhältnisse aufwändige Untersuchungen erfordert. So werden in einer Reihenuntersuchung für die homonuklearen Dimere der 4d-Übergangsmetalle unter Verwendung relativistischer formkonsistenter Pseudopotentiale mit neun unterschiedlichen Dichtefunktionalen Werte erhalten, die von 2.399–2.934 Å für R_e , 140.2–273.6 cm^{-1} für ω_e und –25.6 bis +29.8 kcal/mol für D_e variieren [140]. Einen realistischeren Vergleich ermöglichen die Ergebnisse skalar-relativistischer DFT-Rechnungen aus Ref. [137], welche auch in Tab. 5.22 aufgeführt sind. Dort wird die Bindung ca. 0.06 Å länger erhalten als in dieser Arbeit und die experimentelle Schwingungsfrequenz mit einem Wert von 207 cm^{-1} nahezu exakt reproduziert. Allerdings ist die in [137] erhaltene Dissoziationsenergie nicht nur etwa doppelt so groß wie die in dieser Arbeit erhaltene,

Tabelle 5.23: Ergebnisse für den ${}^3\Sigma_u^+$ -Zustand nach der Spin-Bahn-Kopplung aller Zustände (s. Text). In der Spin-Bahn-Rechnung wurde der cc-pVTZ-Basissatz verwendet, die Nichtdiagonalelemente wurden durch CISD-Rechnungen erzeugt.

Methode/Basis*	0_u^-		1_u		T_e^{**} [cm^{-1}]
	R_e [\AA]	ω_e [cm^{-1}]	R_e [\AA]	ω_e [cm^{-1}]	
CISD+Q/VTZ	2.411	290.8	2.410	291.0	26
CCSD(T)/VnZ-Limit	2.458	239.9	2.458	239.7	28
CCSD(T)/wCVnZ-Limit	2.458	220.5	2.458	220.2	28

* Zur Erzeugung der Diagonalelemente der Spin-Bahn-Matrix verwendete Methode und Basis (s. Text).

** T_e beschreibt die Anregung von 0_u^- nach 1_u .

sondern auch um 15 kcal/mol größer als der experimentelle Wert.

Um die durch die Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufenen Änderungen der spektroskopischen Konstanten zu bestimmen, wurden schließlich Spin-Bahn-Rechnungen mit MOLPRO durchgeführt. In diesen Rechnungen wurden folgende Konfigurationen gekoppelt:

- Die ${}^3\Sigma_u^+$ -Grundzustandskonfiguration.
- Die ${}^1\Sigma_g^+$ -Konfiguration, welche entsteht, wenn das $1\sigma_u^-$ - oder das $2\sigma_g$ -Orbital doppelt besetzt wird.
- Alle Singulett- und Triplett-Konfigurationen, welche entstehen, wenn ein Elektron aus einem $1\delta_u^-$ - oder einem $1\pi_g$ -Orbital in das $1\sigma_u^-$ - oder das $2\sigma_g$ -Orbital angeregt wird.

Die so erzeugten 19 Konfigurationen führen nach der Spin-Bahn-Kopplung zu 37 relativistischen Zuständen, welche z.T. energieentartet sind. Da die letztlich erhaltenen 22 unterschiedlichen Energien recht nahe beieinander liegen (der Abstand der tiefsten und der zweithöchsten Energie beträgt nur ca. 6000 cm^{-1}) und über den gesamten betrachteten Abstandsbereich stark mischen und/oder kreuzen, wurden hier nur die spektroskopischen Konstanten der beiden aus der ${}^3\Sigma_u^+$ -Grundzustandskonfiguration

stammenden 0_u^- - und 1_u^- -Zustände bestimmt.

Für die Spin-Bahn-Rechnungen wurde der VTZ-Basissatz verwendet; dementsprechend wurden die *outer core*-Orbitale bei den MRCI-Rechnungen nicht korreliert, während die $4d$ - und $5s$ -Orbitale hinsichtlich ihrer Besetzung uneingeschränkt blieben. Da nur der Grundzustand von Interesse war, dienten auch hier die Orbitale aus der zustandsspezifischen Berechnung der MCSCF-Wellenfunktion des ${}^3\Sigma_u^+$ -Zustandes (s.o.) als Referenzorbitale der anschließenden Korrelationsrechnungen. Die Spin-Bahn-Matrix wurde aus CISD-Wellenfunktionen aufgebaut, wobei als Diagonalelemente der Spin-Bahn-Matrix die Davidson-korrigierten Energien verwendet wurden.

Da die Verwendung dieser CISD+Q-Energien zu schlechten Ergebnissen führt (s.u.), wurden die Rechnungen wiederholt, wobei die Diagonalelemente der Spin-Bahn-Matrix so verschoben wurden, dass an den VnZ - bzw. $wCVnZ$ -Basissatzlimits erhaltene *coupled cluster*-Energien simuliert wurden. Dieser Energieshift ΔE_{CI}^{CC} berechnet sich als Energiedifferenz der CISD+Q-Energie $E^{CI}({}^3\Sigma_u^+)$ und der am entsprechenden Basissatzlimit erhaltenen *coupled cluster*-Energie $E^{CC}({}^3\Sigma_u^+)$, wobei diese Energiedifferenz für den ${}^3\Sigma_u^+$ -Zustand bestimmt und anschließend zu den Energien E^{CI} sämtlicher Zustände addiert wurde. Dadurch ändert sich die Spin-Bahn-Aufspaltung an einem einzelnen Punkt der Potentialkurve selbstverständlich nicht, aber es wird so möglich, die Potentialkurve des Spin-Bahn-Effektes zu den an den Basissatzlimits erhaltenen CCSD(T)-Potentialkurven zu addieren.

Tabelle 5.23 zeigt, wie wichtig dieser Energieshift der Diagonalelemente der Spin-Bahn-Matrix ist, da bei der Verwendung der CISD+Q-Energien eine um ca. 0.05 \AA zu kurze Bindung und eine deutlich zu stark gekrümmte Potentialkurve erhalten wird. Diese Beobachtung macht man schon, wenn man die spektroskopischen Konstanten aus der skalar-relativistischen CISD+Q-Potentialkurve bestimmt: der dann erhaltene Minimumsabstand R_e von 2.400 \AA ist sogar noch kleiner und die Schwingungsfrequenz ω_e mit 302.8 cm^{-1} um weitere 12 cm^{-1} größer. Durch die Spin-Bahn-Kopplung wird die Bindung also um ca. 0.01 \AA verlängert und die Schwingungsfrequenz um ca. 12 cm^{-1} verkleinert. Betrachtet man die Unterschiede der an den CCSD(T)-Basissatzlimits erhaltenen Ergebnisse ohne (Tab. 5.22) und mit (Tab. 5.23) Berücksichtigung der Spin-

Bahn-Kopplung, so macht man ganz ähnliche Beobachtungen: die Spin-Bahn-Kopplung führt zu einer Verlängerung der Bindung um ca. 0.02 \AA und zu einer Reduktion der Schwingungsfrequenz um $11\text{--}12 \text{ cm}^{-1}$. Somit liegt das Ergebnis der besten Rechnung für die Schwingungsfrequenz nahezu im Bereich der Messungenauigkeit des experimentellen Wertes von $210 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$. Die Spin-Bahn-Aufspaltung der beiden aus der ${}^3\Sigma_u^+$ -Konfiguration herrührenden Zustände ist mit 28 cm^{-1} recht klein und stimmt mit der in [135] vermuteten Spin-Bahn-Aufspaltung von 30 cm^{-1} sehr gut überein. Insgesamt lässt sich also sagen, dass die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse für Pd_2 die in der Literatur angegebenen, aber trotzdem noch recht unsicheren experimentellen Daten stützen.

5.4 Verbindungen von Elementen der 6. Periode

5.4.1 LiHg

Im Zuge des schon in Kapitel 4.3.1 angesprochenen Vergleichs mit von Thiel *et al.* unter Verwendung des Quecksilber-MWB-Pseudopotentials erhaltenen Ergebnissen wurde die Grundzustandskurve des LiHg berechnet. LiHg ist – wie auch die anderen Alkali-Quecksilber-Verbindungen NaHg und KHg – von Interesse, da es potentiell als Excimer-Laser Verwendung finden könnte. Beim Grundzustand des LiHg handelt es sich um einen $^2\Sigma^+$ -Zustand, der als Kombination eines neutralen Quecksilberatoms mit $6s^2$ -Besetzung sowie eines neutralen Lithiumatoms mit $2s^1$ -Besetzung verstanden werden kann; dieser Zustand ist somit nur van-der-Waals-artig gebunden. Dieses Bindungsbild ändert sich grundlegend, wenn am Quecksilber eine elektronische Anregung aus dem doppelt besetzten $6s$ -Orbital in ein unbesetztes $6p$ -Orbital stattfindet: handelt es sich bei diesem Orbital um das $6p\sigma$ -Orbital, so entsteht ein gebundener Zustand (vgl. die angeregten Σ -Zustände des Hg_2). Dieser Unterschied in der Bindungscharakteristik von Grund- und angeregtem Zustand führt in einem Excimer-Laser automatisch zu einer für einen Laser wünschenswerten Besetzungsinversion.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Potentialkurve des $^2\Sigma^+$ -Grundzustands von LiHg im Bereich von 2.90–3.20 Å in äquidistanten Schritten von 0.03 Å berechnet. Bei jedem Abstand wurde zunächst eine RHF-Rechnung für diesen Zustand durchgeführt, welcher dann eine CCSD(T)-Rechnung folgte, in der alle Elektronen korreliert wurden. Dies geschah unter Verwendung eines augmentierten Rumpf-Valenzbasissatzes (aug-cc-pwCVnZ, [57]) für Quecksilber sowie eines Valenzbasissatzes (cc-pVnZ, [65]) für Lithium. Anschließend wurde punktweise extrapoliert, um die Energie am Basissatzlimit zu erhalten, wobei die Energien der Basissätze mit $n = 4$ und $n = 5$ verwendet wurden. Da der betrachtete Zustand nur schwach gebunden ist, wurde in sämtlichen Rechnungen eine *counterpoise*-Korrektur des Basissatzsuperpositionsfehlers (BSSE) vorgenommen.

Da die betrachtete Bindung nur schwach ist, ergibt sich eine deutlich größere Basissatzabhängigkeit der erhaltenen Ergebnisse als bei stark gebundenen Systemen wie z.B. ZrO und RuF. Somit sind auch die Änderungen der berechneten spektroskopischen Kon-

Tabelle 5.24: Spektroskopische Konstanten von LiHg.*

Methode	R_e [Bohr]	ω_e [cm^{-1}]	D_e [meV]
VTZ	5.89	104.4	75
VQZ	5.79	114.7	87
V5Z	5.77	116.0	90
Limit	5.75	117.0	94
PP ^a	5.84	—	83
PP ^b	5.61	—	113
AE ^c	5.90	112	72
Exp. ^d	5.67	—	105
Exp. ^e	5.72	134.6	97

* Bei den ersten vier Zeilen handelt es sich um Ergebnisse dieser Arbeit unter Verwendung des MDF-Pseudopotentials, alle anderen Werte wurden der Literatur entnommen, im Einzelnen:

- a) CCSD(T)-Ergebnisse aus [56], erhalten unter Verwendung des MWB-PP aus [32]
 b) Wie a), jedoch mit nachjustiertem MWB-PP
 c) Relativistische MRCI-Rechnungen (inklusive Spin-Bahn-Wechselwirkung) aus [141]
 d) Ref. [142] e) Ref. [143]

stanten entlang der Serie von korrelationskonsistenten Basissätzen als auch die Effekte der Basissatzextrapolation größer als bei kovalent gebundenen Systemen. Insgesamt verdeutlichen die erhaltenen Ergebnisse, dass zu einer verlässlichen Beschreibung des Bindungsabstandes R_e sowie der Dissoziationsenergie D_e große Basissätze (von VQZ-Niveau und besser) benötigt werden. Die nach der Extrapolation erhaltenen Ergebnisse weichen jedoch mit 0.03 Bohr bzw. 3 cm^{-1} letztlich von den neueren experimentellen Daten aus [143] weniger ab als die verfügbaren experimentellen Ergebnisse untereinander.

Die in der Arbeit von Thiel *et al.* [56] erhaltenen Ergebnisse unter Verwendung des unveränderten MWB-Pseudopotentials liegen qualitativ zwischen den hier auf VTZ- und VQZ-Niveau erhaltenen Resultaten; das verwundert wenig, da dort eine aug-cc-pVQZ-

Basis für Lithium sowie eine unkontrahierte (11s11p8d4f3g)-Basis, welche etwas besser als VTZ-Niveau sein sollte, für Quecksilber verwendet wurde. Durch die Nachjustierung des Pseudopotentials werden R_e und D_e zwar in der richtigen Richtung korrigiert, doch ist diese Korrektur so stark, dass R_e schließlich zu klein und D_e schließlich zu groß erhalten wird. Die hier auf VTZ-Niveau erhaltenen Resultate stimmen nahezu quantitativ mit den relativistischen Allelektronenergebnissen aus [141] überein; da die dort verwendeten kontrahierten Basissätze ([14s11p5d2f] für Hg, [5s4p3d1f] für Li) in ihrer Größe ebenfalls etwa *triple zeta*-Basissätzen entsprechen, lässt sich schließen, dass die spektroskopischen Konstanten von LiHg durch Pseudopotentialrechnungen ebenso gut wiedergegeben werden können wie durch Allelektronenrechnungen.

5.4.2 HgH₂

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, welchen Einfluß die Spin-Bahn-Kopplung auf die spektroskopischen Konstanten des HgH₂ hat. Da in der vorliegenden Arbeit nur die Energiekorrekturen berechnet wurden, welche durch die Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufen werden, sei für die Details der skalar-relativistischen Rechnungen sowie der Bestimmung der spektroskopischen Konstanten aus der Energiehyperfläche auf [144] hingewiesen; im Folgenden werden zumindest die Grundzüge dieser Rechnungen erläutert.

Zunächst wurden CCSD(T)-Rechnungen für den Grundzustand des Moleküls bei verschiedenen Molekülgeometrien durchgeführt, bei denen – ausgehend von einer RHF-Referenzfunktion – alle Elektronen korreliert wurden. Dabei wurde für Quecksilber das *small core*-Pseudopotential aus [42] sowie der für dieses Pseudopotential optimierte cc-pwCV5Z-Basissatz [57] verwendet und Wasserstoff mit einem aug-cc-pV5Z-Basissatz [65] versehen. Durch diese Rechnungen ergibt sich ein lineares Molekül mit einem Hg-H-Gleichgewichtsabstand von $R_e = 1.63694 \text{ \AA}$, was mit dem experimentellen Wert von 1.63324 \AA sehr gut übereinstimmt. Aus der so erhaltenen Energiehyperfläche wurden unter Verwendung des Rotations-Schwingungs-Hamilton-Operators, d.h. des Watson-Operators aus [145], in einer Basis von Wellenfunktionen für harmonische Oszillatoren und starre Rotatoren die Rotations-Schwingungswellenfunktionen berechnet.

Tabelle 5.25: Spektroskopische Konstanten des $^{202}\text{HgH}_2$. Dabei sind die ν_i und ω_i sowie B_e in cm^{-1} und die α_i in MHz angegeben, R_e in Å . Die experimentellen Daten stammen aus [146].

Konstante	ohne SO	mit SO	Exp.
ν_1	1998.8	2008.6	—
ν_2	779.5	782.7	782*
ν_3	1900.4	1910.3	1912.8
$\omega_1(\sigma_g)$	2093.0	2102.3	2112**
$\omega_2(\pi_u)$	811.8	815.0	770**
$\omega_3(\sigma_u)$	1976.4	1986.2	1994.6
α_1	1402.8	1397.1	1435.7
α_2	385.9	383.6	348.1
α_3	843.9	845.2	894.2
B_e	3.121170	3.130601	3.135325
R_e	1.63694	1.63447	1.63324

* In Neon-Matrix ** Diese Frequenzen wurden aus anderen gemessenen spektroskopischen Konstanten abgeschätzt.

Dabei wurden nur tiefliegende Schwingungszustände und Rotationszustände bis zu $J = 15$ berücksichtigt. Mit den so erhaltenen Schwingungswellenfunktionen konnten dann die spektroskopischen Konstanten am Minimum bestimmt werden; die Ergebnisse für die Rotationskonstante B_e , die Rotations-Schwingungs-Kopplungskonstanten α_i , die harmonischen Schwingungsfrequenzen ω_i sowie die Fundamentalschwingungen ν_i zeigt Tabelle 5.25.

Um die durch die Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufenen Änderungen der spektroskopischen Konstanten möglichst gut zu bestimmen, wurden in dieser Arbeit Doppelgruppen-CI-Rechnungen mit dem Programmpaket COLUMBUS durchgeführt. Dabei wurde das zweikomponentige *small core*-Pseudopotential aus [42] zusammen mit dem cc-pwCVQZ-Basissatz aus [57] verwendet; da das im Programmpaket COLUMBUS verwendete

Integralprogramm ARGOS nicht mit Basisfunktionen höherer Nebenquantenzahlen als $l = 4$ verwendet werden kann, wurde auf die h -Funktionen des Basissatzes verzichtet. Für Wasserstoff wurde der cc-pVQZ-Basissatz [65] verwendet.

Ausgehend von der Referenzfunktion des *closed shell*-Grundzustandes wurden CISD-Rechnungen durchgeführt, bei denen alle Elektronen korreliert wurden. Es wurde für jede betrachtete Molekülgeometrie je eine Rechnung ohne und mit Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung durchgeführt, wobei in den Spin-Bahn-Rechnungen Kopplungen des Singulett-Grundzustandes mit allen Multipletts bis zu den Quintetts zugelassen wurden; da bei einer CISD-Rechnung maximal Zweifachanregungen möglich sind, ist eine Kopplung mit Zuständen höherer Multiplizität ohnehin nicht möglich. Die Differenz beider Rechnungen lieferte dann die durch die Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufene Energiekorrektur; da diese Rechnungen für insgesamt 73 unterschiedliche Molekülgeometrien durchgeführt wurden, erhielt man so eine Energiehyperfläche der Spin-Bahn-Energiekorrektur, die zur skalar-relativistischen CCSD(T)-Energiehyperfläche addiert werden konnte. Eine wie oben beschriebene Rotations-Schwingungsanalyse der so erhaltenen neuen Energiehyperfläche lieferte dann die spektroskopischen Daten unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung.

Die Energiekorrektur beträgt am experimentellen Minimumsabstand etwa 0.1386 Hartree und damit weniger als 0.1% der CISD-Gesamtenergie. Die Spin-Bahn-Kopplung ändert das Gewicht, mit dem die Referenzfunktion in die CISD-Wellenfunktion eingeht, nur unwesentlich; dessen Verringerung von 0.90 auf 0.89 belegt, dass HgH_2 in beiden Fällen problemlos durch eine *single reference*-Rechnung beschrieben werden kann.

Da die Spin-Bahn-Wechselwirkung mit abnehmendem Abstand zunimmt, führt sie zu einer Verkürzung des Minimumsabstandes R_e um 0.25 pm und somit zu einer deutlichen Verbesserung des Ergebnisses. Daher macht sich der Spin-Bahn-Effekt auch besonders bei der Rotationskonstanten B_e bemerkbar, da durch die mit der Verkürzung der Bindung einhergehende Vergrößerung der Rotationskonstante deren Abweichung vom Experiment auf ein Drittel reduziert wird und nach der Spin-Bahn-Kopplung weniger als 0.005 cm^{-1} beträgt. Die Rotations-Schwingungs-Kopplungskonstanten α_i ändern

sich nur wenig (um ca. 1–5 MHz) und weichen auch nach der Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung um ca. 35–50 MHz von den experimentellen Werten ab. Durch die Berücksichtigung des Spin-Bahn-Effekts vergrößert sich der für die Fundamentalschwingung ν_3 erhaltene Wert um 10 cm^{-1} und weicht von dem experimentellen Wert um nur noch 2.5 cm^{-1} ab. Für ν_2 wird eine nahezu perfekte Übereinstimmung mit dem in der Neon-Matrix gemessenen Wert erhalten; allerdings ist davon auszugehen, dass eine Messung in der Gasphase einen um wenige Wellenzahlen größeren experimentellen Wert liefern sollte. Die Schwingungsfrequenz ω_3 wird durch die Spin-Bahn-Kopplung um ca. 10 cm^{-1} vergrößert, wodurch die Abweichung vom experimentellen Wert in etwa halbiert wird. Ähnliches gilt auch für die die Schwingungsfrequenz ω_1 , deren experimenteller Wert jedoch nur nach der Gleichung von Kratzer und Pekeris [96, 97] aus der Zentrifugaldehnungskonstante und der Rotationskonstante berechnet und somit weniger genau bestimmt wurde. Die Abweichung der Schwingungsfrequenz ω_2 wird durch die Spin-Bahn-Kopplung um ca. 5 cm^{-1} vergrößert und beträgt dann 45 cm^{-1} ; dieser große Unterschied zwischen berechneter und experimenteller Frequenz deutet jedoch eher darauf hin, dass die Abschätzung des experimentellen Wertes aus der l -Verdopplungskonstanten dieser π -Schwingung nicht gut funktioniert. Insgesamt können die experimentellen Werte also mit exzellenter Genauigkeit reproduziert werden.

5.4.3 BiH₃

Im Rahmen dieser Arbeit wurden – ähnlich wie bei den Rechnungen für HgH₂ – die Effekte untersucht, welche die Spin-Bahn-Kopplung auf die Normalschwingungen des BiH₃ hat. Deshalb seien die besten skalar-relativistischen Rechnungen nur in den Grundzügen beschrieben, die Details finden sich in [147].

Es waren zunächst skalar-relativistische CCSD(T)-Rechnungen durchgeführt worden, bei denen für Bismut ein energiekonsistentes *small core*-Pseudopotential, welches an Dirac-Fock-Daten justiert worden war [43], verwendet wurde. Bei diesen Rechnungen war Bismut mit einem kontrahierten [8s8p7d5f3g2h]-Basissatz und Wasserstoff mit einer aug-cc-pVQZ-Basis [65] versehen worden und es wurden alle Elektronen korreliert. Zuerst wurde die Geometrie des Moleküls unter Berücksichtigung der C_{3v} -Molekülsym-

Tabelle 5.26: Frequenzen der Normalschwingungen des BiH_3 (in cm^{-1}). Dabei steht s für eine symmetrische Schwingung, a für eine antisymmetrische.

Normalschwingung	SR-CCSD(T)	ΔSO	SR-CCSD(T)+ ΔSO	Experiment
ν_1 s Streckung	1744.9	-6.0	1738.9	1733.3
ν_2 s Deformation	735.3	-1.9	733.4	726.7
ν_3 a Streckung	1755.2	-11.8	1743.4	1734.5
ν_4 a Deformation	757.7	-0.9	756.8	751.2

metrie und der *counterpoise*-Korrektur des Basissatzsuperpositionsfehlers optimiert, wodurch ein Gleichgewichtsabstand von 178.14 pm und ein H-Bi-H-Winkel von 90.09° erhalten wurden, welche in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten [148] von 177.83 pm bzw. 90.32° stehen. Anschließend wurden die harmonischen Kraftkonstanten in symmetrieadaptierten internen Koordinaten bestimmt; aus den so erhaltenen Kraftkonstanten wurden dann die harmonischen Schwingungsfrequenzen der Normalschwingungen berechnet. Schließlich wurden die anharmonischen Beiträge berücksichtigt, indem die Kraftkonstanten dritter und vierter Ordnung ebenfalls durch CCSD(T)-Rechnungen bestimmt wurden.

Die so erhaltenen Schwingungsfrequenzen der Normalschwingungen zeigt Tabelle 5.26 (Spalte SR-CCSD(T)). Die berechneten Schwingungsfrequenzen sind demnach im Vergleich zu den experimentellen Werten [148] für die Schwingungen ν_2 und ν_4 um 6–10 cm^{-1} und für die Schwingungen ν_1 und ν_3 um 12–21 cm^{-1} zu groß. Dabei sind die Abweichungen für die Streckschwingungen größer als erwartet; zusätzlich ist die berechnete Aufspaltung zwischen ν_1 und ν_3 mit ca. 10 cm^{-1} deutlich größer als die experimentelle Aufspaltung von nur 1.2 cm^{-1} . Da die Rechnungen auf skalar-relativistischem Niveau nahezu ausgereizt waren, wurde auch noch der Effekt berechnet, den die Spin-Bahn-Kopplung auf die Schwingungsfrequenzen von BiH_3 hat.

Um diesen Spin-Bahn-Effekt so genau wie möglich zu erfassen, wurden in der vor-

liegenden Arbeit Doppelgruppen-CI-Rechnungen mit dem Programm COLUMBUS durchgeführt. Da diese Rechnungen recht aufwändig sind, wurde hier ein zweikomponentiges *large core*-Pseudopotential verwendet, welches an Dirac-Fock-Daten justiert worden war [149]. Bei diesen Rechnungen wurde für Bismut der (6s6p3d2f)/[4s4p3d2f]-Basissatz aus [149] und für Wasserstoff ein aug-cc-pVTZ-Basissatz [65] verwendet.

Der Spin-Bahn-Effekt auf die Energie des Grundzustandes wurde nun berechnet, indem an unterschiedlichen Geometrien je zwei Rechnungen durchgeführt wurden: ausgehend von der RHF-Wellenfunktion des *closed shell*-Grundzustandes wurde je eine Doppelgruppen-CI-Rechnung mit und ohne Verwendung des Spin-Bahn-Potentials durchgeführt, wobei in den Spin-Bahn-Rechnungen die Kopplung des Grundzustandes mit Zuständen jeglicher Multiplizität erlaubt wurde. Bei beiden Arten von Rechnungen wurden alle Elektronen korreliert, sodass die Differenz beider Rechnungen die Spin-Bahn-Energiekorrektur lieferte. Diese Rechnungen wurden an der durch die CCSD(T)-Rechnungen erhaltenen Gleichgewichtsgeometrie sowie an weiteren 22 Geometrien durchgeführt, welche benötigt wurden, um die harmonischen Kraftkonstanten in symmetrieadaptierten internen Koordinaten numerisch bestimmen zu können. Dabei wurden sämtliche Rechnungen in C_s -Symmetrie durchgeführt, um Artefakte durch die Verwendung unterschiedlicher Symmetrien in unterschiedlichen Rechnungen zu vermeiden.

An der Minimumsgeometrie wird die erhaltene CISD-Energie durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung um 0.007876 Hartree (ca. 1730 cm^{-1}) abgesenkt, was etwa 0.1% der CISD-Gesamtenergie dieser Rechnung entspricht. Dabei ändert sich das Gewicht, mit dem die *closed shell*-Referenzfunktion in die erhaltene CISD-Wellenfunktion eingeht, durch die Spin-Bahn-Kopplung nur wenig (es verringert sich von 0.91 auf 0.90). Sowohl diese nur sehr geringe Änderung des Gewichts als auch dessen absoluter Wert verdeutlichen, dass der Grundzustand des BiH_3 -Moleküls problemlos durch eine *single reference*-Rechnung beschrieben werden kann.

Die punktweise Addition der durch die Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufenen Energiekorrektur ändert die Geometrie des Moleküls kaum, da sich die Bindung nur um 0.01

pm verkürzt und der Bindungswinkel um 0.004° vergrößert; weil diese Änderungen vernachlässigbar sind, konnten die durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung hervorgerufenen Änderungen der harmonischen Schwingungen am Minimum der CCSD(T)-Rechnungen bestimmt werden. Durch die Spin-Bahn-Kopplung verkleinern sich die Frequenzen der harmonischen Deformationsschwingungen um $1\text{--}2\text{ cm}^{-1}$ und der harmonischen Streckschwingungen um $6\text{--}12\text{ cm}^{-1}$ (s. Tab. 5.26). Addiert man diese Effekte zu den auf CCSD(T)-Niveau erhaltenen Wellenzahlen der Normalschwingungen, so verbessert sich in allen Fällen die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, welche dann mit Abweichungen von $6\text{--}9\text{ cm}^{-1}$ reproduziert werden. Zusätzlich verringert sich die Aufspaltung der beiden Streckschwingungen von ca. 10 cm^{-1} auf 4.5 cm^{-1} und stimmt nun deutlich besser mit dem experimentellen Wert von 1.2 cm^{-1} überein. Dieser unterschiedlich große Effekt auf die symmetrische und antisymmetrische Streckschwingung lässt sich dadurch erklären, dass die Spin-Bahn-Kopplung bei zunehmendem Abstand kleiner wird; daher sollte bei einer symmetrischen Streckschwingung, bei der sich die Abstände gleichzeitig verlängern oder verkürzen, der Spin-Bahn-Effekt kleiner sein als bei einer antisymmetrischen Schwingung, bei welcher sich der eine Abstand verkürzt und der andere gleichzeitig verlängert.

Die durch die Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufenen Energiekorrekturen sind auf einer absoluten Skala also sehr klein und haben kaum einen Effekt auf die Gleichgewichtsgeometrie, führen aber zu einer deutlichen Verbesserung der berechneten Schwingungsfrequenzen. Daher sollten diese Spin-Bahn-Effekte berücksichtigt werden, wenn man eine sehr genaue Übereinstimmung mit dem Experiment erreichen will; die hier vorgenommenen Rechnungen für HgH_2 und BiH_3 zeigen, dass diese Effekte durch die zweikomponentigen MDF-Pseudopotentiale sehr gut reproduziert werden können.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden energiekonsistente zweikomponentige *small core*-Pseudopotentiale für die 4*d*- und 5*d*-Übergangsmetalle sowie die Elemente der Gruppen 17 und 18 justiert. Diese Justierung erfolgte an Referenzdaten aus Multikonfigurations-Dirac-Hartree-Fock-Rechnungen; mit den in dieser Arbeit justierten Pseudopotentialen stehen somit Pseudopotentiale dieses Typs für alle Übergangsmetalle und post-*d*-Hauptgruppenelemente zur Verfügung. Zusammen mit den für diese Pseudopotentiale optimierten korrelationskonsistenten Basissätzen von Peterson *et al.* werden die Pseudopotentiale unter <http://www.theochem.uni-stuttgart.de/pseudopotentiale> in elektronischer Form verfügbar gemacht.

Die bisher benutzte Strategie zur Justierung der Pseudopotentiale wurde in zweierlei Hinsicht ergänzt: zum einen wurde ein additiver Energiebeitrag eingeführt, der auf alle Referenzenergien wirkt, zum anderen wurden in den Satz der Referenzkonfigurationen auch solche Konfigurationen aufgenommen, bei denen im Wesentlichen nur die *outer core*-Orbitale besetzt sind. Durch die Optimierung dieses Energiebeitrages wird ein besserer Fit an die Referenzenergien ermöglicht; tatsächlich entspricht die Justierung bei einem optimierten Energiebeitrag einer Justierung an die Energiedifferenzen der einzelnen Valenzzustände statt einer Justierung an die absoluten Valenzenergien dieser Zustände. Allerdings änderten sich die absoluten Valenzenergien durch den zusätzlichen Energiebeitrag nur wenig, da dieser nach der Optimierung in fast allen Fällen kleiner als 1% der Valenzenergien blieb. Nichtsdestotrotz wird die *n*-fach positiv geladene Konfiguration eines Pseudopotentials mit *n* explizit behandelten Elektronen, welche in den bisherigen Justierungen implizit enthalten war, durch diese Verschiebung des Nullpunktes der Referenzenergien aus dem Satz der Referenzkonfigurationen entfernt, und es gehen Informationen über die *outer core*-Orbitale verloren. Um dieses zu kompensieren,

wird der Satz der Referenzfunktionen wie oben beschrieben erweitert; letztendlich führen beide Änderungen nicht nur zu kleineren Justierfehlern bezüglich der Referenzenergien, sondern auch zu einer besseren Beschreibung der *outer core*-Orbitale.

Die Qualität der Pseudopotentiale für die *4d*- und *5d*-Übergangsmetalle wurde in skalar-relativistischen atomaren Rechnungen unter Verwendung von *even tempered*-Basissätzen und einer anschließenden Extrapolation an das Basissatzlimit überprüft. Die Abweichungen der berechneten Anregungsenergien von den experimentellen Daten betragen dabei für die *4d*-Übergangsmetalle am Basissatzlimit im Mittel 0.07 eV, wobei die Ionisierungsenergien mit Abweichungen von weniger als 0.05 eV bestimmt werden konnten. Obwohl das Konvergenzverhalten der berechneten Energien bei der Vergrößerung des Basissatzes bei den *4d*- und *5d*-Übergangsmetallen übereinstimmte, traten bei letzteren etwa doppelt so große Abweichungen zu den experimentellen Daten auf (0.12 eV im Mittel, 0.1–0.2 eV bei den Ionisierungsenergien). Diese Beobachtung ist auf die unterschiedliche Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung zurückzuführen: während diese bei den Rechnungen nicht berücksichtigt wurde, sind die experimentellen Werte selbst nach einer gewichteten Mittelung aller relativistischen Zustände eines LS-Multipletts noch implizit mit den Spin-Bahn-Effekten behaftet, die zwischen unterschiedlichen LS-Multipletts auftreten.

Um einen direkten Vergleich mit den experimentellen Werten relativistischer Zustände durchführen zu können, wurden deshalb atomare Rechnungen unter Verwendung zweikomponentiger Spinoren für die Elemente der Gruppen 11 und 12 vorgenommen. Dazu wurde das *Fock-space coupled cluster*-Programm von Kaldor *et al.* benutzt, welches zunächst für die Verwendung von Pseudopotentialen adaptiert werden musste. Durch diese Rechnungen konnten die experimentellen Daten der relativistischen Anregungsenergien mit Abweichungen von wenigen Hundert Wellenzahlen reproduziert werden; diese Abweichungen entsprechen den Fehlern, mit denen skalar-relativistische Anregungsenergien durch aktuelle CCSD(T)-Rechnungen erhalten werden können. Somit konnte gezeigt werden, dass die zweikomponentigen Pseudopotentiale in voll zweikomponentigen Rechnungen mit dem gleichen Erfolg verwendet werden können, mit dem einkomponentige Pseudopotentiale in einkomponentigen Rechnungen eingesetzt werden.

Zusätzlich zu den atomaren Testrechnungen wurden unterschiedliche molekulare Systeme untersucht. So wurden die schon früher justierten Pseudopotentiale und Basissätze für die Elemente der Gruppen 11 und 12 [47] verwendet, um die spektroskopischen Konstanten von den Grund- und angeregten Zuständen der zweiatomigen Halogenverbindungen von Elementen der Gruppe 11 sowie der homonuklearen Dimere der Elemente von Gruppe 12 zu bestimmen, wobei die Spin-Bahn-Kopplung dieser Zustände berücksichtigt wurde.

Durch CCSD(T)-Rechnungen für die Halogenide konnten die Minimumsabstände R_e mit Abweichungen von 1–2 pm und die Schwingungsfrequenzen ω_e der Grundzustände mit Fehlern von ca. 5 cm^{-1} erhalten werden; die Abweichungen der Frequenzen der angeregten Zustände waren größer, blieben aber in einer Größenordnung von 10–20 cm^{-1} . Die Termenergien T_e wurden um etwa 0.1 eV zu klein erhalten; diese Abweichung stimmt mit den Abweichungen der atomaren Anregungsenergien überein, wenn man zu deren Berechnung dieselben Basissätze verwendet.

Da die Grundzustände der homonuklearen Dimere der Elemente von Gruppe 12 sowie auch die meisten angeregten Zustände van-der-Waals-artig sind, mussten hierfür größere Basissätze verwendet werden. Trotzdem lieferten selbst CCSD(T)-Rechnungen R_e -Werte, die um ca. 0.2 \AA von den experimentellen Werten abweichen, und nur etwa 80% der Dissoziationsenergie, weil sehr gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten für diese Systeme erst am Basissatzlimit zu erwarten sind; allerdings sind die Fehler für ω_e mit nur 1–4 cm^{-1} recht klein. Jedoch zielten die in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen ohnehin auf die richtige Beschreibung der angeregten Zustände unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung ab. Weil es sich bei diesen angeregten Zuständen um Multireferenz-Fälle handelt, wurden hier MRACPF- bzw. MRCISD-Rechnungen durchgeführt. Diese reproduzierten die Differenzen ΔR_e der Minima von Grund- und angeregten Zuständen sehr gut und wichen dabei nur um etwa 0.1 \AA von den entsprechenden experimentellen Werten ab; außerdem wurden die Schwingungsfrequenzen bei Abweichungen von etwa 5 cm^{-1} in etwa so gut reproduziert wie bei den Grundzuständen. Auf Grund des endlichen Basissatzes wurden auch für die angeregten Zustände nur etwa 70% der Dissoziationsenergie erhalten.

Desweiteren wurden einige repräsentative zweiatomige Verbindungen der $4d$ -Übergangs-

metalle (ZrO, RuF und Pd₂) untersucht, wobei in allen Fällen zunächst die Basissatzkonvergenz der spektroskopischen Konstanten des Grundzustandes in CCSD(T)-Rechnungen überprüft wurde. Dabei wurden sowohl die Serien der korrelationskonsistenten Valenzbasissätze als auch der korrelationskonsistenten Rumpf-Valenzbasissätze aus [6] verwendet; durch die Kombination dieser Basissätze mit den in dieser Arbeit justierten Pseudopotentialen sind solche systematischen Untersuchungen von Verbindungen der 4d-Übergangsmetalle zum ersten Mal möglich. Die an den beiden Basissatzlimits erhaltenen Ergebnisse wichen dabei nur um etwa 0.01 Å in R_e sowie ca. 20 cm⁻¹ in ω_e voneinander ab.

Zusätzlich wurden bei allen Systemen auf VTZ-Niveau skalar-relativistische Allelektronenrechnungen durchgeführt; die Ergebnisse dieser Rechnungen stimmten mit den Ergebnissen aus den VTZ-Pseudopotentialrechnungen bei Unterschieden von 2–4 pm in R_e und ca. 1.5 cm⁻¹ in ω_e praktisch überein.

Für Zirkoniumoxid wurde anschließend das Valenzenergiespektrum von 25 relativistischen Zuständen berechnet; mit Abweichungen von 0.01 Å in R_e , 10–30 cm⁻¹ in ω_e sowie ca. 500 cm⁻¹ in T_e konnte das experimentelle Spektrum praktisch quantitativ wiedergegeben werden.

Beim RuF konnte gezeigt werden, dass zur richtigen Bestimmung des Grundzustandes Basissätze von mindestens VQZ-Niveau nötig sind, da die Energiedifferenz zwischen dem skalar-relativistischen ⁴Φ-Multiplett und dem ⁶Δ-Multiplett selbst am Basissatzlimit weniger als 1000 cm⁻¹ beträgt. Letztendlich bestätigten die hier erhaltenen Ergebnisse aber die experimentelle Klassifikation des 9/2-Grundzustandes als relativistischen Zustand des ⁴Φ-Multipletts und wichen von den experimentellen Werten nur um 0.01 Å in R_e und 25 cm⁻¹ in ω_e ab.

Der Vergleich mit experimentellen Daten fällt bei Pd₂ schwer, da fast alle experimentellen Daten vage oder mit großen Fehlerbalken behaftet sind; allerdings werden alle diese Daten durch die hier erhaltenen Ergebnisse gestützt.

Zuletzt wurde in dieser Arbeit untersucht, welche Effekte die Spin-Bahn-Kopplung auf die spektroskopischen Konstanten mehratomiger Moleküle hat. Dazu wurden für die Moleküle HgH₂ und BiH₃ Doppelgruppen-CI-Rechnungen mit und ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung durchgeführt; die so erhaltenen Energiehyperflächen für den

Spin-Bahn-Effekt wurden zu den besten skalar-relativistischen Energiehyperflächen adaptiert. Anschließend konnten die spektroskopischen Konstanten unter Berücksichtigung dieser Spin-Bahn-Energiekorrektur bestimmt und mit den skalar-relativistischen Ergebnissen verglichen werden.

Obwohl die Spin-Bahn-Energien sehr klein sind und nur etwa 0.1% der Valenzenergien entsprechen, führen sie zu merklichen Verbesserungen der erhaltenen Konstanten. So ergibt sich für HgH_2 eine Verkleinerung des Hg-H-Abstandes um 0.25 pm, wodurch R_e nur noch um 0.1 pm vom experimentellen Wert abweicht; außerdem wird die Abweichung der Rotationskonstanten B_e um etwa 0.01 cm^{-1} auf 0.005 cm^{-1} reduziert. Sowohl für HgH_2 als auch für BiH_3 reduzieren sich die Abweichungen der Schwingungsfrequenzen durch die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung auf etwa die Hälfte und betragen schlussendlich 5–10 cm^{-1} . Diese Verbesserungen der berechneten spektroskopischen Konstanten zeigen nicht nur, dass zu einer sehr genauen Beschreibung von Molekülen mit Schweratomen die Berücksichtigung von Spin-Bahn-Effekten erforderlich ist, sondern auch, dass diese Spin-Bahn-Effekte durch die Verwendung von zweikomponentigen MDF-Pseudopotentialen richtig reproduziert werden.

7 Summary

In this work energy consistent two-component small core pseudopotentials have been adjusted for the $4d$ and $5d$ transition metals and for the elements of the groups 17 and 18. Reference data from multiconfigurational Dirac-Hartree-Fock calculations have been used for the adjustment of the pseudopotentials; with this work pseudopotentials of this type are now available for all transition metals and all post- d main group elements. All pseudopotentials and the accompanying correlation consistent basis sets by Peterson *et al.* can be downloaded from <http://www.theochem.uni-stuttgart.de/pseudopotentials>.

The usual strategy for pseudopotential adjustment has been supplemented in two ways: first, an energy shift was introduced which acts on all reference energies, second, the set of reference configurations was augmented by configurations in which mainly only the outer core orbitals are occupied. The introduction of the energy shift leads to a better fit to the reference energies; indeed, if this shift is optimized the pseudopotential adjustment is equivalent to an adjustment to the energy differences between the valence states rather than to the total valence energies. Thus the n -fold positive configuration of a pseudopotential with n explicitly treated electrons, which was implicitly included in all former pseudopotential adjustments, has been eliminated from the set of reference configurations; this leads to a loss of information on the outer core orbitals. To compensate for this the set of reference configurations is augmented as described above; finally both strategies not only lead to smaller errors with respect to the reference energies but also to a better description of the outer core orbitals. As the optimized shifts were smaller than 1% of the total valence energies the shift only led to small changes of the reference energies.

The quality of the pseudopotentials for the $4d$ and $5d$ transition metals has been tested

in scalar-relativistic atomic calculations using even tempered basis sets and extrapolations to the basis set limit. For the $4d$ metals the deviations of the calculated excitation energies from the experimental data were on average 0.07 eV with the ionisation energies being exact to 0.05 eV. Although the convergence with respect to an augmentation of the basis set is equivalent for the $4d$ and $5d$ transition metals, the latter showed deviations from the experimental data that were about twice as large (0.12 eV on average, 0.1–0.2 eV for the ionisation energies). This is due to the different treatment of spin-orbit coupling: whilst the calculations did not include any spin-orbit coupling, the experimental data even after taking the weighted average over all relativistic states of a given LS-multiplet still include the spin-orbit coupling between different LS-multiplets implicitly.

In order to directly compare with experimental data of relativistic states, atomic calculations using two-component spinors were carried out for the elements of the groups 11 and 12. Therefore the Fock-space coupled cluster program from Kaldor *et al.* has been employed, which had to be adapted beforehand for the application of pseudopotentials. The experimental data for the relativistic excitation energies could be reproduced with these calculations with deviations of some hundred wave numbers; these deviations meet the deviations of scalar-relativistic excitation energies that can be gained from CCSD(T) calculations nowadays. Thus it was shown that the use of two-component pseudopotentials in two-component calculations is as advantageous as the use of one-component pseudopotentials in one-component calculations.

In addition to the atomic calculations, different molecular systems have been investigated. Using the earlier adjusted pseudopotentials and basis sets for the elements of groups 11 and 12 [47] the spectroscopic constants of ground and excited states have been calculated for the diatomic halides of the group 11 elements and the homonuclear group 12 dimers; in these calculations spin-orbit coupling between these states was included.

For the halogenides the minimum distances R_e could be reproduced with deviations of 1–2 pm, while the vibrational frequencies ω_e for the ground states deviated by $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$ from the experimental data; the deviations of the excited state frequencies were slightly larger (10–20 cm^{-1}), but still small. The term energies T_e usually were too small by 0.1

eV; this resembles the deviations of atomic excitation energies when the same basis sets are used for their calculation.

As the ground states and most excited states of the homonuclear group 12 dimers are of van der Waals type, the basis sets had to be enlarged. Nevertheless even at CCSD(T) level the calculated ground state R_e deviated from the experimental values by $\sim 0.2 \text{ \AA}$ and the calculations reproduced only $\sim 80\%$ of the dissociation energies D_e , which is due to the fact that a very good agreement to the experimental data of these systems can be expected only at the complete basis set limit; still the errors for ω_e remained quite small ($1\text{--}4 \text{ cm}^{-1}$). However, this work aimed for the correct calculation of the excited state spectroscopic constants with the inclusion of spin-orbit coupling. As these excited states are multireference cases, MRACPF or MRCSID calculations have been employed. These reproduced the differences ΔR_e of the minimum distances of ground and excited states with deviations of about 0.1 \AA very well; the frequencies of the excited states were also reproduced nearly as well as the ground states frequencies (errors of $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$). Because of the finite basis set also for the excited states only 70% of the experimental dissociation energies could be gained.

Additionally some representative diatomic molecules of the $4d$ transition metals (ZrO, RuF, Pd₂) were investigated. In all cases the basis set convergence of the ground state spectroscopic constants was first examined by scalar-relativistic calculations; this was done using both the series of correlation-consistent valence and core-valence basis sets from [6]. The combination of these basis sets and the newly adjusted pseudopotentials facilitates such systematic investigations of molecules containing $4d$ transition metals for the first time. The results from both basis set limits differed by only 0.01 \AA in R_e and $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ in ω_e .

Furthermore, all molecules have been treated in scalar-relativistic all-electron calculations using VTZ basis sets; the results from these calculations are nearly identical to the respective VTZ results from the pseudopotential calculations with the deviations being as small as $2\text{--}4 \text{ pm}$ in R_e and 1.5 cm^{-1} in ω_e .

For zirconium oxide the valence spectrum of 25 relativistic states was subsequently calculated; the experimental spectrum could be reproduced quantitatively with the errors being only 0.01 \AA in R_e , $10\text{--}30 \text{ cm}^{-1}$ in ω_e and $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ in T_e .

In the case of RuF it was shown that for the correct classification of the ground state at least VQZ basis sets are needed, as the scalar-relativistic $^4\Phi$ - and $^6\Delta$ -multiplets differ by less than 1000 cm^{-1} even at the basis set limit. Finally, the experimental classification of the $9/2$ -ground state as being a relativistic state originating from the $^4\Phi$ -multiplet was justified and the experimental values were reproduced with deviations of 0.01 \AA in R_e and 25 cm^{-1} in ω_e .

As nearly all experimental values for Pd_2 are vague or bear large error bars, a rigid comparison to this data seems to be unreasonable; in any case, all experimental data are supported by the results of the calculations.

Finally the effects of spin-orbit coupling on the spectroscopic constants of multiatomic molecules have been investigated. Therefore double-group CI calculations have been performed with and without the inclusion of spin-orbit coupling for HgH_2 and BiH_3 ; from these calculations energy hypersurfaces for the spin-orbit effect could be gained which were then added to the energy hypersurfaces of the best scalar-relativistic calculations. Subsequently the spectroscopic constants were derived with the consideration of this spin-orbit energy correction and compared to the scalar-relativistic results.

Although the spin-orbit energies are very small and only amount to 0.1% of the total valence energies they lead to remarkable improvements of the calculated spectroscopic constants. For HgH_2 the Hg-H distance is reduced by 0.25 pm and deviates by only 0.1 pm from the experimental value; additionally, the deviation of the rotational constant B_e is reduced by 0.01 cm^{-1} to 0.005 cm^{-1} . For both HgH_2 and BiH_3 the deviations of the vibrational frequencies are approximately halved by spin-orbit coupling and end up at $5\text{--}10\text{ cm}^{-1}$. These improvements in the calculated spectroscopic constants not only show that for a very accurate investigation of molecules containing heavy elements spin-orbit coupling has to be included but also that these spin-orbit effects are correctly reproduced by the two-component MDF-pseudopotentials.

A Pseudopotentialparameter und Justierdaten

In den Abschnitten A.1 bis A.3 werden für jedes Element zwei Tabellen angegeben. Die erste Tabelle enthält die Parameter des justierten zweikomponentigen Pseudopotentials; da sich aus diesen nach (2.54) das entsprechende gemittelte einkomponentige Potential sowie nach (2.55) das entsprechende Spin-Bahn-Potential leicht berechnen lässt, werden diese nicht explizit angegeben.

In der zweiten Tabelle werden die Allelektronen- und Pseudopotentialergebnisse für die Orbitalenergien ϵ und die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ sowie $\langle r^2 \rangle$ anhand von ausgewählten elektronischen Konfigurationen miteinander verglichen; die Ergebnisse wurden durch Rechnungen mit dem Programm GRASP erhalten und sind in atomaren Einheiten angegeben. Dabei wurden die folgenden elektronischen Konfigurationen betrachtet:

- ns^2np^5 -Grundzustandskonfiguration und anionische ns^2np^6 -Konfiguration bei Atomen der Gruppe 17
- ns^2np^6 -Grundzustandskonfiguration und einfach positiv geladene ns^2np^5 -Konfiguration bei Atomen der Gruppe 18
- Neutrale $(n-1)d^{m-2}ns^2$ -, $(n-1)d^{m-1}ns^1$ - und $(n-1)d^mns^0$ -Konfigurationen bei Übergangsmetallen aus der m -ten Gruppe des Periodensystems

Alle oben nicht explizit angegebenen energetisch tiefer liegenden Orbitale sind selbstverständlich voll besetzt.

A.1 Elemente der Gruppen 17 und 18

Brom

Tabelle A.1: Koeffizienten B_{lj} und Exponenten β_{lj} des Pseudopotentials mit 25 Valenzelektronen für Brom

l	j	B_{lj1}	β_{lj1}	B_{lj2}	β_{lj2}	B_{lj3}	β_{lj3}
s	1/2	49.9628337	70.0242569	370.0142047	31.1784125	10.2414387	7.1565934
p	1/2	297.3367315	46.7734705	84.7852206	21.7138576		
p	3/2	297.3795697	46.1841204	84.9350489	20.9417921		
d	3/2	-46.5146325	50.6988389	-0.9492330	15.4475087	0.0899209	2.8003909
d	5/2	-46.5387997	50.6447645	-1.3009721	15.5002588	0.1573284	1.0774799
f	5/2	-2.5462940	14.4656063				
f	7/2	-5.0534595	21.2340649				

Tabelle A.2: Vergleich von Allelektronen- und Pseudopotentialergebnissen für die Orbitalenergien ϵ und die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ sowie $\langle r^2 \rangle$

Konfig.	Orbital	ϵ^{AE}	ϵ^{PP}	$\langle r \rangle^{AE}$	$\langle r \rangle^{PP}$	$\langle r^2 \rangle^{AE}$	$\langle r^2 \rangle^{PP}$
$4s^2 4p^5$	3s	-10.199593	-9.861831	0.548262	0.555747	0.345340	0.348040
	3p _{1/2}	-7.728000	-7.786849	0.555431	0.564637	0.360938	0.363333
	3p _{3/2}	-7.462416	-7.521708	0.565230	0.574174	0.373622	0.375663
	3d _{3/2}	-3.179703	-3.181189	0.583862	0.579453	0.420149	0.414910
	3d _{5/2}	-3.136973	-3.145180	0.587821	0.578369	0.425776	0.413791
	4s	-1.020974	-1.020771	1.709322	1.706898	3.353405	3.346719
	4p _{1/2}	-0.469911	-0.469402	2.074684	2.077062	5.044941	5.052237
	4p _{3/2}	-0.449284	-0.449167	2.118966	2.120469	5.266278	5.269408
$4s^2 4p^6$	3s	-9.860440	-9.523046	0.548302	0.555785	0.345397	0.348096
	3p _{1/2}	-7.390083	-7.449089	0.555144	0.564379	0.360463	0.362897
	3p _{3/2}	-7.124222	-7.183714	0.564936	0.573907	0.373121	0.375202
	3d _{3/2}	-2.841338	-2.843141	0.584050	0.579622	0.420580	0.415306
	3d _{5/2}	-2.798520	-2.807025	0.587992	0.578517	0.426178	0.414147
	4s	-0.712694	-0.712516	1.754049	1.751739	3.562482	3.556097
	4p _{1/2}	-0.151488	-0.151113	2.250246	2.252828	6.122269	6.132508
	4p _{3/2}	-0.131029	-0.131043	2.323337	2.324527	6.560311	6.562668

Iod**Tabelle A.3:** Koeffizienten B_{ljk} und Exponenten β_{ljk} des Pseudopotentials mit 25 Valenzelektronen für Iod

l	j	B_{lj1}	β_{lj1}	B_{lj2}	β_{lj2}	B_{lj3}	β_{lj3}
<i>s</i>	1/2	49.9942930	40.0158350	281.0253174	17.4297471	61.5733261	9.0054843
<i>p</i>	1/2	202.3285240	15.3554656	44.0251517	8.9601643		
<i>p</i>	3/2	202.3217050	14.9718326	44.0634991	8.2590963		
<i>d</i>	3/2	88.5988215	15.0689082	22.6679871	6.7186470	0.2233367	1.1917789
<i>d</i>	5/2	88.6267609	14.5553218	22.0115611	6.4563928	0.0872997	1.2911569
<i>f</i>	5/2	-50.9647603	19.4586089	-0.5686642	4.8237670		
<i>f</i>	7/2	-49.8193335	19.3492604	-0.5614077	4.8843154		

Tabelle A.4: Vergleich von Allelektronen- und Pseudopotentialergebnissen für die Orbitalenergien ϵ und die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ sowie $\langle r^2 \rangle$

Konfig.	Orbital	ϵ^{AE}	ϵ^{PP}	$\langle r \rangle^{AE}$	$\langle r \rangle^{PP}$	$\langle r^2 \rangle^{AE}$	$\langle r^2 \rangle^{PP}$
$5s^25p^5$	4 <i>s</i>	-7.760262	-7.758992	0.740989	0.758026	0.619320	0.628240
	4 <i>p</i> _{1/2}	-5.869556	-5.893846	0.775291	0.791412	0.683991	0.691376
	4 <i>p</i> _{3/2}	-5.451020	-5.472164	0.801471	0.817796	0.730921	0.738429
	4 <i>d</i> _{3/2}	-2.342506	-2.341431	0.912763	0.911893	0.972643	0.953701
	4 <i>d</i> _{5/2}	-2.275205	-2.275423	0.924081	0.926947	0.996870	0.984852
	5 <i>s</i>	-0.876823	-0.876761	2.014111	2.014470	4.604412	4.599622
	5 <i>p</i> _{1/2}	-0.430648	-0.429998	2.402313	2.404338	6.645376	6.649375
	5 <i>p</i> _{3/2}	-0.388791	-0.389240	2.516118	2.515055	7.300779	7.287403
$5s^25p^6$	4 <i>s</i>	-7.465228	-7.464007	0.741033	0.758060	0.619402	0.628303
	4 <i>p</i> _{1/2}	-5.575563	-5.599614	0.774816	0.790990	0.682976	0.690453
	4 <i>p</i> _{3/2}	-5.156592	-5.177575	0.800959	0.817335	0.729774	0.737370
	4 <i>d</i> _{3/2}	-2.048180	-2.046985	0.913355	0.912441	0.974417	0.955358
	4 <i>d</i> _{5/2}	-1.980679	-1.980779	0.924597	0.927437	0.998481	0.986393
	5 <i>s</i>	-0.608391	-0.608249	2.065217	2.065537	4.879766	4.875070
	5 <i>p</i> _{1/2}	-0.154601	-0.153813	2.564856	2.567656	7.752269	7.763590
	5 <i>p</i> _{3/2}	-0.113527	-0.113827	2.742091	2.740217	8.944760	8.925485

Iod, 2. Satz von Parametern**Tabelle A.5:** Koeffizienten B_{lj} und Exponenten β_{lj} des Pseudopotentials mit 25 Valenzelektronen für Iod

l	j	B_{lj1}	β_{lj1}	B_{lj2}	β_{lj2}	B_{lj3}	β_{lj3}
s	1/2	49.9896493	40.0333763	281.0065555	17.3005763	61.4167387	8.8517200
p	1/2	202.2487177	15.7201414	43.6996443	8.2941863		
p	3/2	202.2115434	15.2082222	43.4526325	7.7539491		
d	3/2	88.8468904	13.8177514	24.2911651	6.9476304		
d	5/2	88.8995986	13.5878054	24.9624997	6.9600987		
f	5/2	-47.0787756	18.5229504	-0.5143463	7.5579010		
f	7/2	-45.6541352	18.2510351	-0.3878806	7.5974040		

Tabelle A.6: Vergleich von Allelektronen- und Pseudopotentialergebnissen für die Orbitalenergien ϵ und die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ sowie $\langle r^2 \rangle$

Konfig.	Orbital	ϵ^{AE}	ϵ^{PP}	$\langle r \rangle^{AE}$	$\langle r \rangle^{PP}$	$\langle r^2 \rangle^{AE}$	$\langle r^2 \rangle^{PP}$
$5s^2 5p^5$	4s	-7.760262	-7.745089	0.740989	0.761335	0.619320	0.633505
	4p _{1/2}	-5.869556	-5.850612	0.775291	0.795139	0.683991	0.698254
	4p _{3/2}	-5.451020	-5.438517	0.801471	0.821428	0.730921	0.745259
	4d _{3/2}	-2.342506	-2.337224	0.912763	0.927509	0.972643	0.982529
	4d _{5/2}	-2.275205	-2.272251	0.924081	0.939234	0.996870	1.007395
	5s	-0.876823	-0.876390	2.014111	2.016505	4.604412	4.608649
	5p _{1/2}	-0.430648	-0.429776	2.402313	2.406010	6.645376	6.660202
	5p _{3/2}	-0.388791	-0.388773	2.516118	2.517656	7.300779	7.303745
$5s^2 5p^6$	4s	-7.465228	-7.450393	0.741033	0.761369	0.619402	0.633569
	4p _{1/2}	-5.575563	-5.556674	0.774816	0.794702	0.682976	0.697293
	4p _{3/2}	-5.156592	-5.144216	0.800959	0.820953	0.729774	0.744165
	4d _{3/2}	-2.048180	-2.043083	0.913355	0.928082	0.974417	0.984272
	4d _{5/2}	-1.980679	-1.977905	0.924597	0.939739	0.998481	1.008990
	5s	-0.608391	-0.608145	2.065217	2.067534	4.879766	4.884120
	5p _{1/2}	-0.154601	-0.153878	2.564856	2.569259	7.752269	7.774280
	5p _{3/2}	-0.113527	-0.113647	2.742091	2.743197	8.944760	8.945891

Astat**Tabelle A.7:** Koeffizienten B_{lj} und Exponenten β_{lj} des Pseudopotentials mit 25 Valenzelektronen für Astat

l	j	B_{lj1}	β_{lj1}	B_{lj2}	β_{lj2}	B_{lj3}	β_{lj3}
s	1/2	49.9571577	30.2008325	283.2103706	13.6123058	62.2810516	8.5293403
p	1/2	215.9471120	10.8540651	14.6152756	7.0311140		
p	3/2	215.8552986	9.4682290	13.4745886	6.1438584		
d	3/2	90.9080936	8.3135146	24.4407116	5.1799663		
d	5/2	90.9149492	7.9989654	23.7745910	4.9422257		
f	5/2	46.3637946	5.8121629	2.3215977	2.5134723		
f	7/2	46.2287909	5.7537147	2.6087274	2.5362607		
g	7/2	-50.0022057	9.8957777	-0.8393495	3.0133314		
g	9/2	-48.0878570	9.7373339	-0.8747027	3.0977634		

Tabelle A.8: Vergleich von Allelektronen- und Pseudopotentialergebnissen für die Orbitalenergien ϵ und die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ sowie $\langle r^2 \rangle$

Konfig.	Orbital	ϵ^{AE}	ϵ^{PP}	$\langle r \rangle^{AE}$	$\langle r \rangle^{PP}$	$\langle r^2 \rangle^{AE}$	$\langle r^2 \rangle^{PP}$
$6s^26p^5$	5s	-7.817932	-7.802289	0.796430	0.818280	0.709253	0.724922
	5p _{1/2}	-5.893328	-5.852106	0.842756	0.864456	0.798725	0.815852
	5p _{3/2}	-4.767717	-4.790271	0.923695	0.946260	0.959658	0.976979
	5d _{3/2}	-1.914559	-1.910747	1.098941	1.113307	1.384845	1.391923
	5d _{5/2}	-1.760910	-1.760588	1.135055	1.149373	1.477858	1.484569
	6s	-0.938140	-0.937260	2.013227	2.016187	4.584159	4.588388
	6p _{1/2}	-0.470500	-0.468542	2.385831	2.390878	6.510432	6.531760
	6p _{3/2}	-0.342786	-0.343113	2.743456	2.745052	8.653370	8.651173
$6s^26p^6$	5s	-7.540286	-7.524744	0.796452	0.818294	0.709294	0.724950
	5p _{1/2}	-5.616909	-5.575461	0.842220	0.863975	0.797547	0.814756
	5p _{3/2}	-4.490105	-4.512647	0.923051	0.945685	0.958032	0.975484
	5d _{3/2}	-1.638053	-1.634226	1.100513	1.114813	1.390009	1.396947
	5d _{5/2}	-1.483559	-1.483254	1.136261	1.150549	1.482228	1.488871
	6s	-0.681860	-0.681036	2.053263	2.056245	4.799730	4.804617
	6p _{1/2}	-0.210570	-0.208608	2.491588	2.497869	7.208297	7.240012
	6p _{3/2}	-0.084732	-0.085083	3.035222	3.035170	10.994054	10.980048

Krypton**Tabelle A.9:** Koeffizienten B_{lj_k} und Exponenten β_{lj_k} des Pseudopotentials mit 26 Valenzelektronen für Krypton

l	j	B_{lj_1}	β_{lj_1}	B_{lj_2}	β_{lj_2}	B_{lj_3}	β_{lj_3}
s	1/2	49.9538348	70.0344104	369.9782383	31.8959713	10.0545439	7.3537277
p	1/2	297.3054995	47.2651829	84.6140088	23.0081335		
p	3/2	297.3487863	46.6642685	84.7751874	22.1009790		
d	3/2	-46.4721923	50.7681648	-0.7335281	15.4794971	0.1722027	2.8771537
d	5/2	-46.4589973	50.7822275	-0.7823321	15.5593828	0.2204497	1.9911960
f	5/2	-2.8545747	15.4375673				
f	7/2	-5.2346582	22.0557420				

Tabelle A.10: Vergleich von Allelektronen- und Pseudopotentialergebnissen für die Orbitalenergien ϵ und die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ sowie $\langle r^2 \rangle$

Konfig.	Orbital	ϵ^{AE}	ϵ^{PP}	$\langle r \rangle^{AE}$	$\langle r \rangle^{PP}$	$\langle r^2 \rangle^{AE}$	$\langle r^2 \rangle^{PP}$
$4s^2 4p^6$	3s	-11.224454	-10.806926	0.527073	0.534007	0.318969	0.321561
	$3p_{1/2}$	-8.619891	-8.693140	0.531403	0.540109	0.329930	0.331846
	$3p_{3/2}$	-8.312786	-8.384559	0.541179	0.549709	0.342001	0.343689
	$3d_{3/2}$	-3.777647	-3.780643	0.550490	0.545098	0.371496	0.365382
	$3d_{5/2}$	-3.726790	-3.734787	0.554274	0.546304	0.376508	0.367252
	4s	-1.187746	-1.187825	1.600783	1.596875	2.936565	2.926339
	$4p_{1/2}$	-0.541516	-0.541166	1.914688	1.915843	4.289458	4.290928
	$4p_{3/2}$	-0.514349	-0.514552	1.958625	1.958802	4.492574	4.489671
$4s^2 4p^5$	3s	-11.664883	-11.247001	0.526982	0.533917	0.318842	0.321431
	$3p_{1/2}$	-9.058553	-9.131803	0.531704	0.540379	0.330404	0.332278
	$3p_{3/2}$	-8.751572	-8.823319	0.541495	0.549993	0.342510	0.344155
	$3d_{3/2}$	-4.217178	-4.219923	0.550016	0.544660	0.370617	0.364563
	$3d_{5/2}$	-4.166364	-4.174142	0.553799	0.545870	0.375619	0.366436
	4s	-1.569229	-1.569559	1.560641	1.556543	2.773893	2.763289
	$4p_{1/2}$	-0.935278	-0.934957	1.812013	1.813257	3.787915	3.789108
	$4p_{3/2}$	-0.906752	-0.907012	1.845923	1.846400	3.930915	3.928974

Xenon**Tabelle A.11:** Koeffizienten B_{lj} und Exponenten β_{lj} des Pseudopotentials mit 26 Valenzelektronen für Xenon

l	j	B_{lj1}	β_{lj1}	B_{lj2}	β_{lj2}	B_{lj3}	β_{lj3}
<i>s</i>	1/2	49.9979619	40.0051836	281.0133026	17.8122141	61.5382547	9.3041502
<i>p</i>	1/2	202.3174245	15.7017724	43.9898995	9.2921839		
<i>p</i>	3/2	202.3120671	15.2586081	44.0320949	8.5590031		
<i>d</i>	3/2	88.5922709	15.1856000	22.6155799	7.1218888	0.2121330	0.6239463
<i>d</i>	5/2	88.6596193	14.2845003	22.0394682	6.9919626	0.0735911	0.6472845
<i>f</i>	5/2	-53.8750222	20.8815570	-0.6725289	5.2533894		
<i>f</i>	7/2	-52.6303310	20.7834433	-0.6771162	5.3611882		

Tabelle A.12: Vergleich von Allelektronen- und Pseudopotentialergebnissen für die Orbitalenergien ϵ und die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ sowie $\langle r^2 \rangle$

Konfig.	Orbital	ϵ^{AE}	ϵ^{PP}	$\langle r \rangle^{AE}$	$\langle r \rangle^{PP}$	$\langle r^2 \rangle^{AE}$	$\langle r^2 \rangle^{PP}$
$5s^25p^6$	4 <i>s</i>	-8.429910	-8.398566	0.717218	0.734166	0.580001	0.589034
	4 <i>p</i> _{1/2}	-6.452497	-6.456031	0.747299	0.763265	0.634904	0.642357
	4 <i>p</i> _{3/2}	-5.982794	-5.981086	0.773111	0.789771	0.679418	0.687795
	4 <i>d</i> _{3/2}	-2.711333	-2.711638	0.869885	0.863761	0.881322	0.853096
	4 <i>d</i> _{5/2}	-2.633762	-2.633826	0.880602	0.883088	0.903056	0.890408
	5 <i>s</i>	-1.010137	-1.009665	1.904710	1.905261	4.110798	4.107769
	5 <i>p</i> _{1/2}	-0.492572	-0.491536	2.241154	2.243571	5.771155	5.777530
	5 <i>p</i> _{3/2}	-0.439805	-0.439839	2.351622	2.351982	6.365170	6.361039
$5s^25p^5$	4 <i>s</i>	-8.801174	-8.769574	0.717121	0.734087	0.579824	0.588883
	4 <i>p</i> _{1/2}	-6.822399	-6.826083	0.747791	0.763701	0.635907	0.643269
	4 <i>p</i> _{3/2}	-6.352882	-6.351276	0.773658	0.790263	0.680585	0.688871
	4 <i>d</i> _{3/2}	-3.081191	-3.081581	0.868774	0.862759	0.878428	0.850472
	4 <i>d</i> _{5/2}	-3.003719	-3.003808	0.879487	0.882043	0.900105	0.887613
	5 <i>s</i>	-1.334310	-1.333791	1.859560	1.860121	3.897195	3.893904
	5 <i>p</i> _{1/2}	-0.826484	-0.825447	2.139328	2.141473	5.201250	5.204889
	5 <i>p</i> _{3/2}	-0.771063	-0.771126	2.226555	2.227075	5.634261	5.630184

Radon**Tabelle A.13:** Koeffizienten B_{lj} und Exponenten β_{lj} des Pseudopotentials mit 26 Valenzelektronen für Radon

l	j	B_{lj1}	β_{lj1}	B_{lj2}	β_{lj2}	B_{lj3}	β_{lj3}
s	1/2	49.9655514	30.1512424	283.0699996	14.5212415	62.0028702	8.0520377
p	1/2	215.9073570	11.0099424	14.1442839	7.3360081		
p	3/2	215.7908378	9.6176254	13.5195980	6.4062527		
d	3/2	90.9209128	8.3692201	24.0862173	5.3536559		
d	5/2	90.9196014	8.1169750	23.9798364	5.0972120		
f	5/2	50.8603423	6.3485709	3.3771852	2.8821175		
f	7/2	50.6569081	6.2959486	3.8114363	2.9080484		
g	7/2	-56.7632140	11.0152047	-1.2933006	3.4827612		
g	9/2	-55.0190179	10.9098530	-1.4031690	3.6004178		

Tabelle A.14: Vergleich von Allelektronen- und Pseudopotentialergebnissen für die Orbitalenergien ϵ und die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ sowie $\langle r^2 \rangle$

Konfig.	Orbital	ϵ^{AE}	ϵ^{PP}	$\langle r \rangle^{AE}$	$\langle r \rangle^{PP}$	$\langle r^2 \rangle^{AE}$	$\langle r^2 \rangle^{PP}$
$6s^2 6p^6$	5s	-8.409035	-8.315499	0.775845	0.796984	0.672785	0.687946
	5p _{1/2}	-6.409027	-6.357090	0.818048	0.839012	0.751938	0.767616
	5p _{3/2}	-5.175938	-5.196328	0.897288	0.919223	0.904586	0.920512
	5d _{3/2}	-2.189747	-2.186140	1.056221	1.068954	1.276426	1.279633
	5d _{5/2}	-2.016636	-2.016734	1.090049	1.102718	1.359727	1.362416
	6s	-1.071466	-1.070660	1.920623	1.920767	4.164612	4.159775
	6p _{1/2}	-0.540384	-0.538187	2.241572	2.244724	5.731117	5.742335
	6p _{3/2}	-0.384030	-0.384448	2.582356	2.582743	7.648913	7.640627
$6s^2 6p^5$	5s	-8.757562	-8.663893	0.775800	0.796949	0.672699	0.687877
	5p _{1/2}	-6.756305	-6.704643	0.818606	0.839512	0.753121	0.768713
	5p _{3/2}	-5.523850	-5.544358	0.898019	0.919868	0.906338	0.922105
	5d _{3/2}	-2.536135	-2.532569	1.053999	1.066827	1.269735	1.273126
	5d _{5/2}	-2.363546	-2.363646	1.087803	1.100555	1.352611	1.355470
	6s	-1.381982	-1.381154	1.882215	1.882317	3.980998	3.975683
	6p _{1/2}	-0.856930	-0.854747	2.163194	2.165771	5.292120	5.299009
	6p _{3/2}	-0.693547	-0.694013	2.434685	2.435710	6.708783	6.703133

A.2 4d-Übergangsmetalle

Yttrium

Tabelle A.15: Koeffizienten B_{lj} und Exponenten β_{lj} des Pseudopotentials mit 11 Valenzelektronen für Yttrium

l	j	B_{lj1}	β_{lj1}	B_{lj2}	β_{lj2}
s	1/2	135.1349737	7.8582753	15.4116322	3.3821282
p	1/2	87.7543122	6.8497914	11.3407298	3.0421594
p	3/2	87.7625441	6.7100923	11.5148204	2.9373300
d	3/2	29.6247783	5.4163151	5.1559570	1.9762116
d	5/2	29.6301722	5.3334158	5.1260908	1.9611107
f	5/2	-16.1655144	5.0285897		
f	7/2	-16.0214237	5.0055822		

Tabelle A.16: Vergleich von Allelektronen- und Pseudopotentialergebnissen für die Orbitalenergien ϵ und die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ sowie $\langle r^2 \rangle$

Konfig.	Orbital	ϵ^{AE}	ϵ^{PP}	$\langle r \rangle^{AE}$	$\langle r \rangle^{PP}$	$\langle r^2 \rangle^{AE}$	$\langle r^2 \rangle^{PP}$
$4d^1 5s^2$	4s	-2.239318	-2.234040	1.286414	1.308297	1.873754	1.897138
	4p _{1/2}	-1.343332	-1.339817	1.442116	1.462876	2.384950	2.409352
	4p _{3/2}	-1.285751	-1.283417	1.472184	1.492777	2.485960	2.509573
	4d _{3/2}	-0.232640	-0.232590	2.501314	2.508974	7.703626	7.709860
	4d _{5/2}	-0.230553	-0.230667	2.521275	2.528116	7.823780	7.824292
	5s	-0.201350	-0.201240	4.210876	4.213056	20.288354	20.300637
$4d^2 5s^1$	4s	-2.162367	-2.157756	1.293988	1.315501	1.898683	1.921513
	4p _{1/2}	-1.277094	-1.273980	1.452519	1.472984	2.423546	2.447735
	4p _{3/2}	-1.220089	-1.218124	1.483250	1.503531	2.527761	2.551130
	4d _{3/2}	-0.165280	-0.165257	2.844953	2.851214	10.276346	10.282465
	4d _{5/2}	-0.163612	-0.163734	2.872802	2.877496	10.474173	10.468034
	5s	-0.189418	-0.189264	4.420275	4.423165	22.371791	22.393084
$4d^3$	4s	-2.124917	-2.120668	1.298093	1.319396	1.912177	1.934684
	4p _{1/2}	-1.246390	-1.243400	1.458093	1.478436	2.444570	2.468782
	4p _{3/2}	-1.189570	-1.187713	1.489094	1.509254	2.550167	2.573584
	4d _{3/2}	-0.125813	-0.125749	3.263691	3.269462	13.944984	13.957421
	4d _{5/2}	-0.124332	-0.124406	3.305396	3.308231	14.298240	14.284168

Zirkonium**Tabelle A.17:** Koeffizienten B_{ljk} und Exponenten β_{ljk} des Pseudopotentials mit 12 Valenzelektronen für Zirkonium

l	j	B_{lj1}	β_{lj1}	B_{lj2}	β_{lj2}
s	1/2	150.2429941	8.6365283	18.7800357	3.7176385
p	1/2	99.5783730	7.6267283	13.8621777	3.3583885
p	3/2	99.5835581	7.4532070	13.8904056	3.2297382
d	3/2	34.9834574	5.9380861	5.7129156	2.2050193
d	5/2	34.9931366	5.8255435	5.7354340	2.2062918
f	5/2	-12.2250811	4.8002146		
f	7/2	-12.2279923	4.7989918		

Tabelle A.18: Vergleich von Allelektronen- und Pseudopotentialergebnissen für die Orbitalenergien ϵ und die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ sowie $\langle r^2 \rangle$

Konfig.	Orbital	ϵ^{AE}	ϵ^{PP}	$\langle r \rangle^{AE}$	$\langle r \rangle^{PP}$	$\langle r^2 \rangle^{AE}$	$\langle r^2 \rangle^{PP}$
$4d^25s^2$	4s	-2.512798	-2.507786	1.219584	1.241434	1.683158	1.705165
	$4p_{1/2}$	-1.547757	-1.544694	1.355505	1.376046	2.105129	2.127078
	$4p_{3/2}$	-1.478000	-1.476305	1.384737	1.405072	2.197366	2.218448
	$4d_{3/2}$	-0.293146	-0.292821	2.175131	2.184814	5.781300	5.791833
	$4d_{5/2}$	-0.289399	-0.289394	2.194965	2.204171	5.886771	5.893436
	5s	-0.215314	-0.215194	3.979073	3.981263	18.151094	18.162289
$4d^35s^1$	4s	-2.418450	-2.414266	1.227022	1.248486	1.706252	1.727697
	$4p_{1/2}$	-1.465542	-1.463007	1.365787	1.386000	2.140927	2.162578
	$4p_{3/2}$	-1.396497	-1.395291	1.395736	1.415721	2.236391	2.257136
	$4d_{3/2}$	-0.212694	-0.212465	2.393225	2.401871	7.186341	7.198594
	$4d_{5/2}$	-0.209392	-0.209473	2.420619	2.427986	7.353507	7.356289
	5s	-0.198100	-0.197955	4.214678	4.217392	20.398289	20.416559
$4d^4$	4s	-2.358557	-2.354812	1.231334	1.252582	1.719726	1.740870
	$4p_{1/2}$	-1.413655	-1.411317	1.372207	1.392262	2.163881	2.185495
	$4p_{3/2}$	-1.344809	-1.343788	1.402582	1.422405	2.261336	2.282052
	$4d_{3/2}$	-0.155224	-0.155009	2.682442	2.690728	9.345767	9.365122
	$4d_{5/2}$	-0.152103	-0.152201	2.725488	2.730844	9.657867	9.653729

Niobium**Tabelle A.19:** Koeffizienten B_{ljk} und Exponenten β_{ljk} des Pseudopotentials mit 13 Valenzelektronen für Niobium

l	j	B_{lj1}	β_{lj1}	B_{lj2}	β_{lj2}
s	1/2	165.1567359	9.3765782	21.8239511	4.0435719
p	1/2	111.7478528	8.3636090	16.3184587	3.6930748
p	3/2	111.7610831	8.1668979	16.3698786	3.5510467
d	3/2	38.0363714	6.6891081	7.5001311	2.5511176
d	5/2	38.0558459	6.5371932	7.5895567	2.5678961
f	5/2	-14.6564931	5.5682849		
f	7/2	-15.3223776	5.6713723		

Tabelle A.20: Vergleich von Allelektronen- und Pseudopotentialergebnissen für die Orbitalenergien ϵ und die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ sowie $\langle r^2 \rangle$

Konfig.	Orbital	ϵ^{AE}	ϵ^{PP}	$\langle r \rangle^{AE}$	$\langle r \rangle^{PP}$	$\langle r^2 \rangle^{AE}$	$\langle r^2 \rangle^{PP}$
$4d^35s^2$	4s	-2.781911	-2.777563	1.161464	1.183240	1.526128	1.547005
	4p _{1/2}	-1.750232	-1.748077	1.281905	1.302537	1.881742	1.902518
	4p _{3/2}	-1.667013	-1.666464	1.310645	1.331099	1.967492	1.987509
	4d _{3/2}	-0.349810	-0.349145	1.957240	1.968006	4.660143	4.672245
	4d _{5/2}	-0.344136	-0.344134	1.976914	1.987052	4.755151	4.762515
	5s	-0.226711	-0.226582	3.800903	3.803132	16.594186	16.604960
$4d^45s^1$	4s	-2.673491	-2.670053	1.168533	1.189929	1.546968	1.567313
	4p _{1/2}	-1.654944	-1.653379	1.291670	1.311962	1.913862	1.934311
	4p _{3/2}	-1.572551	-1.572564	1.321147	1.341236	2.002736	2.022372
	4d _{3/2}	-0.257537	-0.256999	2.115724	2.125793	5.573713	5.588598
	4d _{5/2}	-0.252308	-0.252427	2.142430	2.150898	5.719241	5.723304
	5s	-0.205536	-0.205390	4.050864	4.053550	18.893735	18.910910
$4d^5$	4s	-2.594892	-2.591946	1.172850	1.194031	1.559827	1.579893
	4p _{1/2}	-1.585349	-1.584030	1.298338	1.318448	1.936481	1.956844
	4p _{3/2}	-1.503165	-1.503428	1.328342	1.348239	2.027649	2.047187
	4d _{3/2}	-0.184597	-0.184101	2.329189	2.339297	6.986155	7.009768
	4d _{5/2}	-0.179487	-0.179668	2.371044	2.377489	7.254455	7.251799

Molybdän**Tabelle A.21:** Koeffizienten B_{lj} und Exponenten β_{lj} des Pseudopotentials mit 14 Valenzelektronen für Molybdän

l	j	B_{lj1}	β_{lj1}	B_{lj2}	β_{lj2}
s	1/2	180.0768532	10.0970002	24.7159201	4.3756699
p	1/2	123.6830349	9.1265639	19.0352746	4.0449479
p	3/2	123.6790043	8.8632227	18.6876347	3.8666573
d	3/2	48.2718588	7.5357536	7.9737912	2.7632053
d	5/2	48.2961235	7.2789762	7.8336158	2.7720847
f	5/2	-16.7507394	6.3066327		
f	7/2	-17.0554608	6.3564483		

Tabelle A.22: Vergleich von Allelektronen- und Pseudopotentialergebnissen für die Orbitalenergien ϵ und die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ sowie $\langle r^2 \rangle$

Konfig.	Orbital	ϵ^{AE}	ϵ^{PP}	$\langle r \rangle^{AE}$	$\langle r \rangle^{PP}$	$\langle r^2 \rangle^{AE}$	$\langle r^2 \rangle^{PP}$
$4d^4 5s^2$	4s	-3.050947	-3.047904	1.109949	1.131486	1.393590	1.413162
	4p _{1/2}	-1.954148	-1.953499	1.217788	1.238119	1.697697	1.716683
	4p _{3/2}	-1.856040	-1.857288	1.246245	1.266386	1.778378	1.796572
	4d _{3/2}	-0.405014	-0.403796	1.793824	1.805596	3.902975	3.916598
	4d _{5/2}	-0.397111	-0.397263	1.813398	1.823913	3.990167	3.996178
	5s	-0.236585	-0.236441	3.654937	3.657265	15.373309	15.384330
$4d^5 5s^1$	4s	-2.929948	-2.927854	1.116592	1.137757	1.412267	1.431333
	4p _{1/2}	-1.847065	-1.847011	1.226942	1.246935	1.726292	1.744941
	4p _{3/2}	-1.749890	-1.751726	1.256147	1.275918	1.809967	1.827752
	4d _{3/2}	-0.301565	-0.300472	1.917287	1.928688	4.553088	4.570617
	4d _{5/2}	-0.294091	-0.294362	1.943432	1.952306	4.682983	4.685515
	5s	-0.212048	-0.211889	3.914919	3.917709	17.691158	17.708621
$4d^6$	4s	-2.834744	-2.833178	1.120810	1.141762	1.424284	1.443084
	4p _{1/2}	-1.761690	-1.761886	1.233567	1.253363	1.747675	1.766199
	4p _{3/2}	-1.664729	-1.666863	1.263369	1.282925	1.833793	1.851416
	4d _{3/2}	-0.214367	-0.213318	2.083243	2.095213	5.548008	5.576641
	4d _{5/2}	-0.206920	-0.207280	2.123590	2.130341	5.781466	5.776664

Technetium**Tabelle A.23:** Koeffizienten B_{ljk} und Exponenten β_{ljk} des Pseudopotentials mit 15 Valenzelektronen für Technetium

l	j	B_{lj1}	β_{lj1}	B_{lj2}	β_{lj2}
s	1/2	195.0913028	10.7993695	27.3404131	4.7072567
p	1/2	135.1824373	9.8266994	21.2115512	4.3785782
p	3/2	135.1759418	9.5611149	21.0720285	4.1909068
d	3/2	54.1443879	8.3360448	9.4738119	3.0937066
d	5/2	54.1199315	8.2445331	10.0890503	3.1687217
f	5/2	-18.6564533	7.0409399		
f	7/2	-18.8049684	7.0694731		

Tabelle A.24: Vergleich von Allelektronen- und Pseudopotentialergebnissen für die Orbitalenergien ϵ und die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ sowie $\langle r^2 \rangle$

Konfig.	Orbital	ϵ^{AE}	ϵ^{PP}	$\langle r \rangle^{AE}$	$\langle r \rangle^{PP}$	$\langle r^2 \rangle^{AE}$	$\langle r^2 \rangle^{PP}$
$4d^5 5s^2$	4s	-3.322130	-3.320897	1.063687	1.084862	1.279822	1.298016
	4p _{1/2}	-2.161199	-2.162593	1.161001	1.180843	1.542807	1.559864
	4p _{3/2}	-2.046646	-2.050252	1.189321	1.208924	1.619385	1.635548
	4d _{3/2}	-0.459739	-0.458008	1.663610	1.675903	3.350056	3.363787
	4d _{5/2}	-0.449274	-0.449576	1.683154	1.693781	3.431194	3.436254
	5s	-0.245432	-0.245286	3.530821	3.533068	14.373477	14.383427
$4d^6 5s^1$	4s	-3.189382	-3.189120	1.069903	1.090718	1.296549	1.314261
	4p _{1/2}	-2.043022	-2.044997	1.169543	1.189053	1.568247	1.584963
	4p _{3/2}	-1.929505	-1.933702	1.198616	1.217850	1.647689	1.663425
	4d _{3/2}	-0.345505	-0.343889	1.763990	1.776040	3.839282	3.856813
	4d _{5/2}	-0.335442	-0.335857	1.789726	1.798824	3.957431	3.959275
	5s	-0.217881	-0.217722	3.798705	3.801391	16.696135	16.712243
$4d^7$	4s	-3.078845	-3.079125	1.073973	1.094578	1.307665	1.325123
	4p _{1/2}	-1.943018	-1.945235	1.175982	1.195286	1.588079	1.604640
	4p _{3/2}	-1.829718	-1.834234	1.205701	1.224705	1.670027	1.685549
	4d _{3/2}	-0.244745	-0.243163	1.897895	1.910636	4.577267	4.605226
	4d _{5/2}	-0.234594	-0.235116	1.936894	1.943966	4.783901	4.779030

Ruthenium**Tabelle A.25:** Koeffizienten B_{lj} und Exponenten β_{lj} des Pseudopotentials mit 16 Valenzelektronen für Ruthenium

l	j	B_{lj1}	β_{lj1}	B_{lj2}	β_{lj2}
s	1/2	209.7864932	11.5005905	30.2143074	5.0685753
p	1/2	146.2537321	10.5326340	23.5805627	4.7348919
p	3/2	146.2447929	10.1920103	22.9946268	4.5090653
d	3/2	67.4187660	8.8779773	8.3518960	3.1701956
d	5/2	67.3871718	8.7661223	8.7605869	3.2288510
f	5/2	-20.6442257	7.8202487		
f	7/2	-20.7121561	7.8396469		

Tabelle A.26: Vergleich von Allelektronen- und Pseudopotentialergebnissen für die Orbitalenergien ϵ und die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ sowie $\langle r^2 \rangle$

Konfig.	Orbital	ϵ^{AE}	ϵ^{PP}	$\langle r \rangle^{AE}$	$\langle r \rangle^{PP}$	$\langle r^2 \rangle^{AE}$	$\langle r^2 \rangle^{PP}$
$4d^6 5s^2$	4s	-3.596836	-3.598336	1.021734	1.042539	1.180913	1.197845
	$4p_{1/2}$	-2.372411	-2.376726	1.110094	1.129323	1.410379	1.425461
	$4p_{3/2}$	-2.239731	-2.246660	1.138380	1.157357	1.483554	1.497688
	$4d_{3/2}$	-0.514488	-0.512361	1.555864	1.568352	2.925851	2.938305
	$4d_{5/2}$	-0.501098	-0.501356	1.575440	1.586178	3.002166	3.006566
	5s	-0.253537	-0.253360	3.422611	3.425122	13.530247	13.541836
$4d^7 5s^1$	4s	-3.452857	-3.455315	1.027543	1.047998	1.195915	1.212385
	$4p_{1/2}$	-2.243574	-2.248423	1.118056	1.136958	1.433054	1.447791
	$4p_{3/2}$	-2.112029	-2.119507	1.147097	1.165707	1.508970	1.522661
	$4d_{3/2}$	-0.389733	-0.387667	1.639879	1.652134	3.308375	3.324059
	$4d_{5/2}$	-0.376708	-0.377031	1.665341	1.674754	3.417399	3.419458
	5s	-0.223204	-0.223020	3.697134	3.700101	15.851297	15.869306
$4d^8$	4s	-3.327808	-3.330834	1.031441	1.051688	1.206148	1.222367
	$4p_{1/2}$	-2.129679	-2.134780	1.124238	1.142928	1.451276	1.465827
	$4p_{3/2}$	-1.998352	-2.006160	1.153964	1.172328	1.529711	1.543138
	$4d_{3/2}$	-0.275854	-0.273813	1.750908	1.763736	3.876735	3.901013
	$4d_{5/2}$	-0.262605	-0.263042	1.788800	1.796519	4.062527	4.059937

Rhodium**Tabelle A.27:** Koeffizienten B_{ljk} und Exponenten β_{ljk} des Pseudopotentials mit 17 Valenzelektronen für Rhodium

l	j	B_{lj1}	β_{lj1}	B_{lj2}	β_{lj2}
s	1/2	225.3120545	12.1948164	32.4415820	5.4051375
p	1/2	158.6184772	11.2807550	25.8580307	5.0901171
p	3/2	158.6182888	10.9272484	25.4601890	4.8518319
d	3/2	62.7712525	9.1363366	10.5064612	3.6436116
d	5/2	62.8262181	8.9648076	10.4879836	3.6360072
f	5/2	-22.5716598	8.6162281		
f	7/2	-22.5747330	8.6294348		

Tabelle A.28: Vergleich von Allelektronen- und Pseudopotentialergebnissen für die Orbitalenergien ϵ und die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ sowie $\langle r^2 \rangle$

Konfig.	Orbital	ϵ^{AE}	ϵ^{PP}	$\langle r \rangle^{AE}$	$\langle r \rangle^{PP}$	$\langle r^2 \rangle^{AE}$	$\langle r^2 \rangle^{PP}$
$4d^7 5s^2$	4s	-3.876020	-3.880477	0.983390	1.003677	1.094041	1.109579
	4p _{1/2}	-2.588489	-2.596076	1.064029	1.082607	1.295746	1.309017
	4p _{3/2}	-2.435869	-2.446495	1.092360	1.110641	1.366046	1.378267
	4d _{3/2}	-0.569554	-0.567411	1.464367	1.476703	2.589022	2.599942
	4d _{5/2}	-0.552847	-0.552933	1.484027	1.494764	2.661411	2.665870
	5s	-0.261081	-0.260942	3.326525	3.328542	12.803583	12.811232
$4d^8 5s^1$	4s	-3.721160	-3.726581	0.988821	1.008769	1.107530	1.122628
	4p _{1/2}	-2.449279	-2.457390	1.071449	1.089708	1.316013	1.328932
	4p _{3/2}	-2.297894	-2.309042	1.100538	1.118456	1.388937	1.400704
	4d _{3/2}	-0.434470	-0.432385	1.536181	1.548168	2.896607	2.909577
	4d _{5/2}	-0.418078	-0.418223	1.561478	1.571091	2.998350	3.001160
	5s	-0.228137	-0.227991	3.606819	3.609181	15.119397	15.132171
$4d^9$	4s	-3.582157	-3.588147	0.992539	1.012284	1.116930	1.131786
	4p _{1/2}	-2.321994	-2.330373	1.077345	1.095386	1.332679	1.345385
	4p _{3/2}	-2.170823	-2.182282	1.107146	1.124809	1.408108	1.419575
	4d _{3/2}	-0.307776	-0.305726	1.630162	1.642360	3.346945	3.365480
	4d _{5/2}	-0.291003	-0.291266	1.667176	1.675424	3.516249	3.516088

Palladium**Tabelle A.29:** Koeffizienten B_{lj} und Exponenten β_{lj} des Pseudopotentials mit 18 Valenzelektronen für Palladium

l	j	B_{lj1}	β_{lj1}	B_{lj2}	β_{lj2}
s	1/2	240.2627888	12.7988251	34.7299609	5.8005284
p	1/2	170.2407879	11.8746970	28.0369181	5.5159995
p	3/2	170.1666262	11.4743352	27.5181706	5.2480432
d	3/2	71.4888848	8.5022117	4.6307157	3.1076275
d	5/2	72.4232022	7.9833238	2.3446091	2.4767342
f	5/2	-25.6369279	9.6795713		
f	7/2	-25.5958317	9.6913490		

Tabelle A.30: Vergleich von Allelektronen- und Pseudopotentialergebnissen für die Orbitalenergien ϵ und die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ sowie $\langle r^2 \rangle$

Konfig.	Orbital	ϵ^{AE}	ϵ^{PP}	$\langle r \rangle^{AE}$	$\langle r \rangle^{PP}$	$\langle r^2 \rangle^{AE}$	$\langle r^2 \rangle^{PP}$
$4d^8 5s^2$	4s	-4.160396	-4.169984	0.948124	0.968367	1.017101	1.032163
	$4p_{1/2}$	-2.809958	-2.822627	1.022027	1.040625	1.195514	1.208337
	$4p_{3/2}$	-2.635455	-2.651879	1.050465	1.068726	1.263346	1.275024
	$4d_{3/2}$	-0.625128	-0.622632	1.385175	1.397721	2.314677	2.324893
	$4d_{5/2}$	-0.604678	-0.604230	1.404963	1.415349	2.383814	2.386515
	5s	-0.268191	-0.267872	3.239999	3.243863	12.166895	12.187470
$4d^9 5s^1$	4s	-3.994899	-4.005339	0.953204	0.973114	1.029263	1.043893
	$4p_{1/2}$	-2.660577	-2.673633	1.028949	1.047230	1.213682	1.226150
	$4p_{3/2}$	-2.487409	-2.504221	1.058146	1.076038	1.284033	1.295236
	$4d_{3/2}$	-0.479859	-0.477266	1.447550	1.459799	2.567359	2.579553
	$4d_{5/2}$	-0.459662	-0.459074	1.472770	1.482286	2.663169	2.665297
	5s	-0.232765	-0.232461	3.525401	3.529846	14.475063	14.503914
$4d^{10}$	4s	-3.842342	-3.853387	0.956743	0.976447	1.037892	1.052274
	$4p_{1/2}$	-2.520257	-2.533614	1.034548	1.052601	1.228895	1.241114
	$4p_{3/2}$	-2.347295	-2.364431	1.064480	1.082098	1.301717	1.312568
	$4d_{3/2}$	-0.340550	-0.338007	1.528596	1.540801	2.932424	2.949160
	$4d_{5/2}$	-0.319793	-0.319295	1.564930	1.573323	3.088445	3.089717

A.3 5d-Übergangsmetalle

Hafnium

Tabelle A.31: Koeffizienten B_{lj} , Exponenten β_{lj} sowie Potenzen n_{lj} von r des Pseudopotentials mit 12 Valenzelektronen für Hafnium

l	j	$n_{lj1,lj3}$	$B_{lj1,lj3}$	$\beta_{lj1,lj3}$	n_{lj2}	B_{lj2}	β_{lj2}
s	1/2	0	478.2374040	10.2488555	2	0.3880239	10.7291273
s	1/2	0	-1.0712316	1.9648564			
p	1/2	0	303.1404549	8.6834622	2	0.3979374	9.3792427
p	1/2	0	-1.2237413	1.5966864			
p	3/2	0	318.2966414	7.9169200	2	0.6796618	8.2442088
p	3/2	0	-0.8427254	1.7102805			
d	3/2	0	107.7886672	5.1895569	2	0.0647792	5.9378715
d	3/2	0	-0.7014472	1.0148558			
d	5/2	0	109.8912205	5.2532286	2	0.0562352	5.7129063
d	5/2	0	-0.1414154	0.4737116			
f	5/2	0	11.2275359	1.9126079			
f	7/2	0	11.2325037	1.8807400			
g	7/2	0	-10.4323161	2.7241801			
g	9/2	0	-10.3811191	2.7089529			

Tabelle A.32: Vergleich von Allelektronen- und Pseudopotentialergebnissen für die Orbitalenergien ϵ und die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ sowie $\langle r^2 \rangle$

Konfig.	Orbital	ϵ^{AE}	ϵ^{PP}	$\langle r \rangle^{AE}$	$\langle r \rangle^{PP}$	$\langle r^2 \rangle^{AE}$	$\langle r^2 \rangle^{PP}$
$5d^26s^2$	$5s$	-2.952327	-2.918177	1.153468	1.173967	1.496913	1.512235
	$5p_{1/2}$	-1.821699	-1.795408	1.282427	1.306261	1.869061	1.896668
	$5p_{3/2}$	-1.519361	-1.501630	1.388137	1.411604	2.192848	2.220206
	$5d_{3/2}$	-0.247310	-0.245965	2.337592	2.359898	6.696668	6.767086
	$5d_{5/2}$	-0.235526	-0.235013	2.419798	2.443239	7.175902	7.253881
	$6s$	-0.239691	-0.239513	3.693895	3.699601	15.635932	15.668221
$5d^36s^1$	$5s$	-2.884693	-2.850649	1.157828	1.178148	1.509767	1.524973
	$5p_{1/2}$	-1.764177	-1.737768	1.287736	1.311599	1.886468	1.914702
	$5p_{3/2}$	-1.463599	-1.445667	1.394666	1.418202	2.215794	2.244067
	$5d_{3/2}$	-0.191779	-0.190725	2.536190	2.558663	8.070892	8.156869
	$5d_{5/2}$	-0.181064	-0.180908	2.646272	2.668056	8.796980	8.876801
	$6s$	-0.232070	-0.232100	3.809107	3.813417	16.632715	16.654341
$5d^4$	$5s$	-2.843630	-2.809875	1.160680	1.180863	1.518074	1.533168
	$5p_{1/2}$	-1.731017	-1.704626	1.291431	1.315296	1.898670	1.927291
	$5p_{3/2}$	-1.431146	-1.413163	1.398920	1.422509	2.230790	2.259701
	$5d_{3/2}$	-0.155802	-0.155026	2.753301	2.776215	9.741446	9.846165
	$5d_{5/2}$	-0.145332	-0.145537	2.908908	2.927030	10.907725	10.970928

Tantal**Tabelle A.33:** Koeffizienten B_{lj} , Exponenten β_{lj} sowie Potenzen n_{lj} von r des Pseudopotentials mit 13 Valenzelektronen für Tantal

l	j	$n_{lj1,lj3}$	$B_{lj1,lj3}$	$\beta_{lj1,lj3}$	n_{lj2}	B_{lj2}	β_{lj2}
s	1/2	0	454.6006495	10.3180692	2	2.8379747	10.5402671
s	1/2	0	-0.8147357	2.5747257			
p	1/2	0	290.7323495	8.7433425	2	14.4375710	9.2757360
p	1/2	0	-1.3775181	2.0771271			
p	3/2	0	293.7756479	7.9162227	2	9.5077686	8.1016753
p	3/2	0	-0.9668795	2.7503723			
d	3/2	0	114.9249389	5.4473135	2	2.0073323	5.8843579
d	3/2	0	-0.7680686	1.3881804			
d	5/2	0	116.0649527	5.2125455	2	0.7159923	5.6495785
d	5/2	0	-0.7692663	1.2943983			
f	5/2	0	13.4348028	2.1612754			
f	7/2	0	13.4367918	2.1259394			
g	7/2	0	-12.7891474	3.1459201			
g	9/2	0	-12.7121626	3.1279418			

Tabelle A.34: Vergleich von Allelektronen- und Pseudopotentialergebnissen für die Orbitalenergien ϵ und die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ sowie $\langle r^2 \rangle$

Konfig.	Orbital	ϵ^{AE}	ϵ^{PP}	$\langle r \rangle^{AE}$	$\langle r \rangle^{PP}$	$\langle r^2 \rangle^{AE}$	$\langle r^2 \rangle^{PP}$
$5d^3 6s^2$	5s	-3.203928	-3.171290	1.116973	1.139337	1.402643	1.421967
	5p _{1/2}	-2.018785	-1.993382	1.235386	1.260710	1.732437	1.762662
	5p _{3/2}	-1.678969	-1.662443	1.337897	1.362910	2.034445	2.065038
	5d _{3/2}	-0.298467	-0.296686	2.117321	2.140113	5.439059	5.501489
	5d _{5/2}	-0.280777	-0.280446	2.196666	2.217328	5.860696	5.909890
	6s	-0.254007	-0.253727	3.530720	3.537380	14.300240	14.337976
$5d^4 6s^1$	5s	-3.124144	-3.091884	1.121392	1.143524	1.415184	1.434283
	5p _{1/2}	-1.950328	-1.924981	1.240790	1.266052	1.749437	1.780031
	5p _{3/2}	-1.612581	-1.596011	1.344619	1.369607	2.057168	2.088379
	5d _{3/2}	-0.234282	-0.232699	2.256918	2.280058	6.304841	6.380206
	5d _{5/2}	-0.217610	-0.217505	2.360941	2.379580	6.919406	6.966185
	6s	-0.242188	-0.242057	3.658910	3.664670	15.374624	15.407136
$5d^5$	5s	-3.068114	-3.036349	1.124355	1.146322	1.423530	1.442465
	5p _{1/2}	-1.903363	-1.878175	1.244808	1.270012	1.762236	1.793075
	5p _{3/2}	-1.566419	-1.549948	1.349447	1.374424	2.073681	2.105371
	5d _{3/2}	-0.186986	-0.185628	2.417348	2.441629	7.403058	7.498750
	5d _{5/2}	-0.170436	-0.170633	2.564309	2.579893	8.383817	8.419498

Wolfram**Tabelle A.35:** Koeffizienten B_{lj} , Exponenten β_{lj} sowie Potenzen n_{lj} von r des Pseudopotentials mit 14 Valenzelektronen für Wolfram

l	j	$n_{lj1,lj3}$	$B_{lj1,lj3}$	$\beta_{lj1,lj3}$	n_{lj2}	B_{lj2}	β_{lj2}
s	1/2	0	419.2275986	11.0637949	0	41.1913067	8.2176415
p	1/2	0	322.0443312	9.3381879	2	0.0763259	9.4900200
p	1/2	0	-0.3515535	1.8829972			
p	3/2	0	322.0493527	8.4304481	2	0.0778430	9.4899474
p	3/2	0	0.4450328	1.9069716			
d	3/2	0	147.2031964	6.2054331	2	0.0488417	6.2745561
d	3/2	0	-0.2214414	1.9638752			
d	5/2	0	164.4725936	6.1221566	2	0.0365938	6.2263750
d	5/2	0	-0.3495432	1.8882866			
f	5/2	0	14.5424357	2.3079534			
f	7/2	0	14.5448530	2.2706087			
g	7/2	0	-15.3066241	3.5834908			
g	9/2	0	-15.1978180	3.5625149			

Tabelle A.36: Vergleich von Allelektronen- und Pseudopotentialergebnissen für die Orbitalenergien ϵ und die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ sowie $\langle r^2 \rangle$

Konfig.	Orbital	ϵ^{AE}	ϵ^{PP}	$\langle r \rangle^{AE}$	$\langle r \rangle^{PP}$	$\langle r^2 \rangle^{AE}$	$\langle r^2 \rangle^{PP}$
$5d^46s^2$	5s	-3.458941	-3.427283	1.082752	1.106031	1.317261	1.338388
	5p _{1/2}	-2.219427	-2.194329	1.191987	1.217221	1.611369	1.640531
	5p _{3/2}	-1.839046	-1.823375	1.291954	1.317031	1.895281	1.925049
	5d _{3/2}	-0.348028	-0.345513	1.956724	1.979163	4.612642	4.667710
	5d _{5/2}	-0.323923	-0.323899	2.033507	2.052142	4.991036	5.025510
	6s	-0.266685	-0.266275	3.394609	3.401982	13.234401	13.276385
$5d^56s^1$	5s	-3.369140	-3.338133	1.087108	1.110130	1.329190	1.350043
	5p _{1/2}	-2.141925	-2.117059	1.197297	1.222425	1.627433	1.656827
	5p _{3/2}	-1.763883	-1.748338	1.298621	1.323613	1.916996	1.947183
	5d _{3/2}	-0.276188	-0.273810	2.062826	2.085856	5.215760	5.282621
	5d _{5/2}	-0.253019	-0.253154	2.161496	2.178260	5.749716	5.780944
	6s	-0.251565	-0.251281	3.529705	3.536463	14.332741	14.372533
$5d^6$	5s	-3.300345	-3.270029	1.090097	1.112939	1.337338	1.358004
	5p _{1/2}	-2.083183	-2.058606	1.201434	1.226471	1.640136	1.669692
	5p _{3/2}	-1.706052	-1.690748	1.303733	1.328669	1.933921	1.964460
	5d _{3/2}	-0.219006	-0.216807	2.186675	2.211238	5.987134	6.073759
	5d _{5/2}	-0.195789	-0.196201	2.323958	2.337943	6.819453	6.840587

Rhenium**Tabelle A.37:** Koeffizienten B_{lj} und Exponenten β_{lj} des Pseudopotentials mit 15 Valenzelektronen für Rhenium

l	j	B_{lj1}	β_{lj1}	B_{lj2}	β_{lj2}
s	1/2	421.9702997	12.1638144	50.1344387	7.1075946
p	1/2	265.4457298	9.6845971	31.3030150	7.6680658
p	3/2	265.1808295	9.4762141	30.6881145	5.0551562
d	3/2	107.9060766	6.5098884	13.3507528	4.1640060
d	5/2	107.9462655	6.0912158	13.7388872	4.4073786
f	5/2	16.9039326	2.5626584		
f	7/2	16.9037161	2.5215487		
g	7/2	-17.9436161	4.0345985		
g	9/2	-17.7889254	4.0096276		

Tabelle A.38: Vergleich von Allelektronen- und Pseudopotentialergebnissen für die Orbitalenergien ϵ und die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ sowie $\langle r^2 \rangle$

Konfig.	Orbital	ϵ^{AE}	ϵ^{PP}	$\langle r \rangle^{AE}$	$\langle r \rangle^{PP}$	$\langle r^2 \rangle^{AE}$	$\langle r^2 \rangle^{PP}$
$5d^5 6s^2$	5s	-3.718460	-3.688111	1.050614	1.074217	1.239677	1.261435
	5p _{1/2}	-2.424676	-2.400259	1.151778	1.176204	1.503373	1.530112
	5p _{3/2}	-2.000543	-1.986290	1.249687	1.274396	1.771936	1.800837
	5d _{3/2}	-0.397170	-0.394120	1.830128	1.852044	4.013879	4.063068
	5d _{5/2}	-0.366097	-0.366383	1.904705	1.922364	4.358381	4.386559
	6s	-0.278281	-0.277883	3.277016	3.283524	12.348315	12.383450
$5d^6 6s^1$	5s	-3.619805	-3.590400	1.054846	1.078185	1.250882	1.272350
	5p _{1/2}	-2.339142	-2.315170	1.156910	1.181197	1.518329	1.545187
	5p _{3/2}	-1.917599	-1.903687	1.256187	1.280777	1.792372	1.821550
	5d _{3/2}	-0.318242	-0.315366	1.914751	1.937079	4.460770	4.518684
	5d _{5/2}	-0.288008	-0.288496	2.008940	2.024753	4.934113	4.958085
	6s	-0.260332	-0.260035	3.416211	3.422274	13.448353	13.482647
$5d^7$	5s	-3.539676	-3.511101	1.057809	1.080962	1.258704	1.279978
	5p _{1/2}	-2.269927	-2.246337	1.161043	1.185217	1.530579	1.557531
	5p _{3/2}	-1.849410	-1.835842	1.261408	1.285917	1.809106	1.838542
	5d _{3/2}	-0.252031	-0.249303	2.013877	2.037453	5.030672	5.103741
	5d _{5/2}	-0.221562	-0.222323	2.142520	2.155659	5.749145	5.763069

Osmium**Tabelle A.39:** Koeffizienten B_{lj} und Exponenten β_{lj} des Pseudopotentials mit 16 Valenzelektronen für Osmium

l	j	B_{lj1}	β_{lj1}	B_{lj2}	β_{lj2}
s	1/2	424.3903762	13.0020015	57.1225030	6.9627635
p	1/2	264.8370082	10.4989409	35.1450360	6.5882477
p	3/2	264.7290955	9.9925230	34.3725095	5.0371675
d	3/2	111.9442709	7.0834408	13.8759682	3.7946262
d	5/2	111.9227460	6.7211794	13.7001727	3.7481250
f	5/2	19.4327758	2.8262757		
f	7/2	19.4304292	2.7811982		
g	7/2	-20.6580217	4.4969809		
g	9/2	-20.4508869	4.4677382		

Tabelle A.40: Vergleich von Allelektronen- und Pseudopotentialergebnissen für die Orbitalenergien ϵ und die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ sowie $\langle r^2 \rangle$

Konfig.	Orbital	ϵ^{AE}	ϵ^{PP}	$\langle r \rangle^{AE}$	$\langle r \rangle^{PP}$	$\langle r^2 \rangle^{AE}$	$\langle r^2 \rangle^{PP}$
$5d^6 6s^2$	5s	-3.983154	-3.954249	1.020375	1.044177	1.168940	1.190902
	5p _{1/2}	-2.635170	-2.611680	1.114380	1.138769	1.406472	1.432691
	5p _{3/2}	-2.163969	-2.151165	1.210607	1.235245	1.661817	1.689879
	5d _{3/2}	-0.446465	-0.443170	1.725677	1.746813	3.554138	3.596783
	5d _{5/2}	-0.407834	-0.408257	1.798374	1.815462	3.871259	3.895750
	6s	-0.289107	-0.288655	3.173057	3.179362	11.591438	11.624748
$5d^7 6s^1$	5s	-3.876373	-3.848637	1.024453	1.047986	1.179396	1.201056
	5p _{1/2}	-2.542231	-2.519379	1.119296	1.143524	1.420298	1.446560
	5p _{3/2}	-2.073860	-2.061542	1.216888	1.241375	1.680913	1.709133
	5d _{3/2}	-0.360821	-0.357702	1.795417	1.816754	3.899467	3.948316
	5d _{5/2}	-0.322925	-0.323562	1.885874	1.901342	4.325629	4.346598
	6s	-0.268625	-0.268252	3.314818	3.320889	12.682532	12.716731
$5d^8$	5s	-3.785889	-3.759110	1.027358	1.050701	1.186830	1.208290
	5p _{1/2}	-2.463427	-2.441078	1.123356	1.147456	1.431922	1.458227
	5p _{3/2}	-1.996206	-1.984307	1.222112	1.246491	1.697131	1.725522
	5d _{3/2}	-0.286159	-0.283159	1.876993	1.899183	4.336815	4.396488
	5d _{5/2}	-0.247832	-0.248724	1.998305	2.011504	4.967334	4.980571

Iridium**Tabelle A.41:** Koeffizienten B_{lj} und Exponenten β_{lj} des Pseudopotentials mit 17 Valenzelektronen für Iridium

l	j	B_{lj1}	β_{lj1}	B_{lj2}	β_{lj2}
s	1/2	426.9581490	13.8314739	65.3388126	7.0479139
p	1/2	264.2263268	11.1064331	38.0467794	6.3796140
p	3/2	264.1871554	10.4565521	36.9539240	5.0647260
d	3/2	116.0831461	7.5487543	15.3756196	3.8009688
d	5/2	116.0634561	7.2653079	15.7726004	3.7182801
f	5/2	22.1284231	3.0987058		
f	7/2	22.1247987	3.0494613		
g	7/2	-23.4240672	4.9697897		
g	9/2	-23.1537528	4.9356139		

Tabelle A.42: Vergleich von Allelektronen- und Pseudopotentialergebnissen für die Orbitalenergien ϵ und die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ sowie $\langle r^2 \rangle$

Konfig.	Orbital	ϵ^{AE}	ϵ^{PP}	$\langle r \rangle^{AE}$	$\langle r \rangle^{PP}$	$\langle r^2 \rangle^{AE}$	$\langle r^2 \rangle^{PP}$
$5d^7 6s^2$	5s	-4.253562	-4.226579	0.991859	1.015524	1.104220	1.125626
	5p _{1/2}	-2.851373	-2.829539	1.079471	1.103267	1.319070	1.343503
	5p _{3/2}	-2.329635	-2.318827	1.174318	1.198212	1.562893	1.588571
	5d _{3/2}	-0.496233	-0.492753	1.636880	1.657353	3.187222	3.224437
	5d _{5/2}	-0.449423	-0.449859	1.707973	1.724642	3.481720	3.503449
	6s	-0.299369	-0.298879	3.079583	3.085557	10.931905	10.962547
$5d^8 6s^1$	5s	-4.139153	-4.113538	0.995770	1.019163	1.113941	1.135037
	5p _{1/2}	-2.751455	-2.730418	1.084156	1.107776	1.331806	1.356220
	5p _{3/2}	-2.232782	-2.222559	1.180357	1.204080	1.580678	1.606426
	5d _{3/2}	-0.404145	-0.400847	1.695732	1.716233	3.462335	3.503947
	5d _{5/2}	-0.357958	-0.358617	1.783066	1.798320	3.850738	3.869669
	6s	-0.276556	-0.276128	3.222960	3.228859	12.008391	12.041102
$5d^9$	5s	-4.039022	-4.014490	0.998596	1.021797	1.120962	1.141850
	5p _{1/2}	-2.663701	-2.643280	1.088101	1.111580	1.342731	1.367143
	5p _{3/2}	-2.146306	-2.136557	1.185518	1.209113	1.596213	1.622060
	5d _{3/2}	-0.321453	-0.318262	1.764329	1.785356	3.807873	3.857178
	5d _{5/2}	-0.274632	-0.275539	1.879488	1.892834	4.369214	4.382417

Platin**Tabelle A.43:** Koeffizienten B_{lj} und Exponenten β_{lj} des Pseudopotentials mit 18 Valenzelektronen für Platin

l	j	B_{lj1}	β_{lj1}	B_{lj2}	β_{lj2}
s	1/2	429.6460870	14.6045003	73.1568844	7.2182872
p	1/2	264.0687518	11.5771618	41.0468234	6.4244029
p	3/2	263.9972940	10.8838430	41.1219762	5.2241981
d	3/2	108.8946296	7.6996096	17.5464898	3.9611635
d	5/2	108.9485127	7.5508076	18.9862209	3.8727775
f	5/2	24.9905123	3.3798690		
f	7/2	24.9867193	3.3262554		
g	7/2	-26.2164348	5.4520196		
g	9/2	-25.8759447	5.4125849		

Tabelle A.44: Vergleich von Allelektronen- und Pseudopotentialergebnissen für die Orbitalenergien ϵ und die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ sowie $\langle r^2 \rangle$

Konfig.	Orbital	ϵ^{AE}	ϵ^{PP}	$\langle r \rangle^{AE}$	$\langle r \rangle^{PP}$	$\langle r^2 \rangle^{AE}$	$\langle r^2 \rangle^{PP}$
$5d^86s^2$	5s	-4.530093	-4.505370	0.964912	0.988462	1.044815	1.065704
	5p _{1/2}	-3.073670	-3.053457	1.046778	1.070344	1.239858	1.263303
	5p _{3/2}	-2.497757	-2.489071	1.140489	1.164161	1.473539	1.498075
	5d _{3/2}	-0.546677	-0.543372	1.559768	1.579500	2.886144	2.918290
	5d _{5/2}	-0.491031	-0.491396	1.629493	1.645977	3.161610	3.181846
	6s	-0.309210	-0.308665	2.994456	3.000275	10.348419	10.377651
$5d^96s^1$	5s	-4.408420	-4.385221	0.968652	0.991929	1.053838	1.074412
	5p _{1/2}	-2.967084	-2.947809	1.051230	1.074609	1.251572	1.274953
	5p _{3/2}	-2.394468	-2.386445	1.146280	1.169763	1.490081	1.514617
	5d _{3/2}	-0.448356	-0.445227	1.610333	1.629915	3.110460	3.145455
	5d _{5/2}	-0.393214	-0.393802	1.695034	1.710298	3.467963	3.486118
	6s	-0.284213	-0.283712	3.138802	3.144718	11.407060	11.439611
$5d^{10}$	5s	-4.299176	-4.277151	0.971387	0.994472	1.060442	1.080806
	5p _{1/2}	-2.870858	-2.852303	1.055037	1.078266	1.261781	1.285125
	5p _{3/2}	-2.299655	-2.292134	1.151338	1.174676	1.504857	1.529433
	5d _{3/2}	-0.357950	-0.354920	1.669169	1.688790	3.390001	3.429812
	5d _{5/2}	-0.301966	-0.302789	1.779162	1.792684	3.895900	3.909851

A.4 Spin-Bahn-Potentiale der Gruppen 11 und 12

In diesem Abschnitt werden für jedes Element der Gruppen 11 und 12 zwei Tabellen angegeben. Die erste Tabelle enthält die Parameter des nach (2.54) gemittelten MDF-Pseudopotentials aus [47] ($V^{MDF,av}$) sowie das nach (2.57) angegebene neu justierte Valenz-Spin-Bahn-Potential (V^{SO}).

In der zweiten Tabelle werden die Allelektronen- und Pseudopotentialergebnisse für die Orbitalenergien ϵ und die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ sowie $\langle r^2 \rangle$ anhand von ausgewählten elektronischen Konfigurationen miteinander verglichen; die Ergebnisse wurden durch Rechnungen mit dem Programm GRASP erhalten und sind in atomaren Einheiten angegeben. Dabei wurden die folgenden elektronischen Konfigurationen betrachtet:

- Neutrale $(n-1)d^{10}ns^1$ -, $(n-1)d^{10}np^1$ - und $(n-1)d^9ns^2$ -Konfigurationen bei Atomen der Gruppe 11
- Neutrale $(n-1)d^{10}ns^2$ -, $(n-1)d^{10}ns^1np^1$ - und $(n-1)d^9ns^2np^1$ -Konfigurationen bei Atomen der Gruppe 12

Alle oben nicht explizit angegebenen energetisch tiefer liegenden Orbitale sind selbstverständlich voll besetzt. Die Orbitaldaten der *outer core*-Orbitale werden nicht aufgeführt, da diese in den Rechnungen einkomponentig eingefroren wurden.

Kupfer**Tabelle A.45:** Exponenten β und Koeffizienten B des gemittelten MDF-Pseudopotentials ($V^{MDF,av}$) und des Valenz-SO-PP (V^{SO}) für Kupfer

l	β	B	β	B
$V^{MDF,av}$				
s	30.110543	355.750512	13.076310	70.930906
p	32.692614	77.969931	32.770339	155.927448
	13.751067	18.021132	13.322166	36.094372
d	38.996511	-12.343410	39.539788	-18.273362
	12.287511	-0.984705	11.459300	-1.318747
f	6.190102	-0.227264	8.118780	-0.468773
V^{SO}				
p	32.744431	-14.514561	13.465133	4.128147
d	39.322477	1.800783	11.790585	-0.138823
f	7.292204	0.024862		

Tabelle A.46: Vergleich von Allelektronen- und Pseudopotentialergebnissen für die Orbitalenergien ϵ und die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ sowie $\langle r^2 \rangle$

Konfig.	Orbital	ϵ^{AE}	ϵ^{PP}	$\langle r \rangle^{AE}$	$\langle r \rangle^{PP}$	$\langle r^2 \rangle^{AE}$	$\langle r^2 \rangle^{PP}$
$3d^{10}4s^1$	$3d_{3/2}$	-0.487883	-0.487124	0.990883	0.989808	1.335401	1.333304
	$3d_{5/2}$	-0.474301	-0.474804	1.002043	0.999621	1.368932	1.362409
	4s	-0.244774	-0.244792	3.261523	3.261540	12.552089	12.548412
$3d^{10}4p^1$	$3d_{3/2}$	-0.585598	-0.584643	0.981413	0.980359	1.297262	1.295187
	$3d_{5/2}$	-0.572255	-0.572530	0.991514	0.989264	1.326380	1.320487
	$4p_{1/2}$	-0.124855	-0.124957	5.104718	5.099496	30.920715	30.861565
	$4p_{3/2}$	-0.124090	-0.124242	5.145598	5.137858	31.383326	31.291771
$3d^9 4s^2$	$3d_{3/2}$	-0.728654	-0.729431	0.919483	0.917762	1.109319	1.105496
	$3d_{5/2}$	-0.715729	-0.717601	0.926657	0.924179	1.127718	1.121539
	4s	-0.290152	-0.290185	2.927200	2.927391	10.059602	10.056269

Silber**Tabelle A.47:** Exponenten β und Koeffizienten B des gemittelten MDF-Pseudopotentials ($V^{MDF,av}$) und des Valenz-SO-PP (V^{SO}) für Silber

l	β	B	β	B
$V^{MDF,av}$				
<i>s</i>	12.567714	255.054771	6.997662	36.983393
<i>p</i>	11.316496	60.715705	10.958063	121.443889
	7.111400	10.171866	6.773319	20.486564
<i>d</i>	8.928437	29.504938	11.102567	44.018736
	5.543212	5.368333	3.928835	7.408375
<i>f</i>	11.012913	-12.623403	11.019898	-16.764327
V^{SO}				
<i>p</i>	11.077540	1.319855	6.886012	5.520924
<i>d</i>	10.232915	-20.560025	4.574586	3.375436
<i>f</i>	11.016904	0.016000		

Tabelle A.48: Vergleich von Allelektronen- und Pseudopotentialergebnissen für die Orbitalenergien ϵ und die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ sowie $\langle r^2 \rangle$

Konfig.	Orbital	ϵ^{AE}	ϵ^{PP}	$\langle r \rangle^{AE}$	$\langle r \rangle^{PP}$	$\langle r^2 \rangle^{AE}$	$\langle r^2 \rangle^{PP}$
$4d^{10}5s^1$	$4d_{3/2}$	-0.525971	-0.521823	1.370720	1.390259	2.298163	2.328819
	$4d_{5/2}$	-0.501497	-0.501602	1.395940	1.396462	2.389057	2.367237
	$5s$	-0.237153	-0.236799	3.451166	3.457025	13.900258	13.934462
$4d^{10}5p^1$	$4d_{3/2}$	-0.612460	-0.607953	1.359227	1.378650	2.246984	2.276518
	$4d_{5/2}$	-0.588036	-0.587775	1.382467	1.383407	2.328331	2.308095
	$5p_{1/2}$	-0.122747	-0.122759	5.270011	5.270245	32.697948	32.700999
	$5p_{3/2}$	-0.120027	-0.120126	5.414775	5.411028	34.416006	34.356997
$4d^9 5s^2$	$4d_{3/2}$	-0.681338	-0.677821	1.315624	1.335345	2.086777	2.113771
	$4d_{5/2}$	-0.656686	-0.658174	1.335578	1.336824	2.153180	2.132270
	$5s$	-0.274955	-0.274550	3.161205	3.167029	11.601590	11.630088

Gold**Tabelle A.49:** Exponenten β und Koeffizienten B des gemittelten MDF-Pseudopotentials ($V^{MDF,av}$) und des Valenz-SO-PP (V^{SO}) für Gold

l	β	B	β	B
$V^{MDF,av}$				
s	13.523218	426.641867	6.264384	36.800668
p	11.413867	87.002091	10.329215	174.004370
	5.707424	8.870610	4.828165	17.902438
d	7.430963	49.883655	8.321990	74.684549
	4.609642	6.486227	3.511507	9.546821
f	3.084639	8.791640	3.024743	11.658456
g	3.978442	-5.234337	4.011491	-6.738142
V^{SO}				
p	10.690766	1.751315	5.121251	13.139457
d	7.965579	0.050956	3.950761	1.244210
f	3.050413	0.199269		
g	3.996802	-0.098975		

Tabelle A.50: Vergleich von Allelektronen- und Pseudopotentialergebnissen für die Orbitalenergien ϵ und die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ sowie $\langle r^2 \rangle$

Konfig.	Orbital	ϵ^{AE}	ϵ^{PP}	$\langle r \rangle^{AE}$	$\langle r \rangle^{PP}$	$\langle r^2 \rangle^{AE}$	$\langle r^2 \rangle^{PP}$
$5d^{10}6s^1$	$5d_{3/2}$	-0.493535	-0.490092	1.535985	1.559813	2.820378	2.868457
	$5d_{5/2}$	-0.428744	-0.429351	1.618464	1.629116	3.152151	3.152695
	6s	-0.291672	-0.290553	3.060950	3.069691	10.864570	10.917982
$5d^{10}6p^1$	$5d_{3/2}$	-0.587677	-0.583071	1.518785	1.542361	2.739932	2.785787
	$5d_{5/2}$	-0.522547	-0.522123	1.592446	1.604114	3.025314	3.029656
	$6p_{1/2}$	-0.135964	-0.136205	4.753283	4.741027	26.730599	26.642043
	$6p_{3/2}$	-0.123246	-0.123637	5.303522	5.287430	32.971179	32.757232
$5d^9 6s^2$	$5d_{3/2}$	-0.597929	-0.594442	1.491734	1.515535	2.633858	2.677901
	$5d_{5/2}$	-0.532759	-0.533385	1.560289	1.572507	2.893086	2.897109
	6s	-0.318737	-0.317674	2.916115	2.923740	9.825800	9.867690

Zink**Tabelle A.51:** Exponenten β und Koeffizienten B des gemittelten MDF-Pseudopotentials ($V^{MDF,av}$) und des Valenz-SO-PP (V^{SO}) für Zink

l	β	B	β	B
$V^{MDF,av}$				
<i>s</i>	34.174001	399.986399	14.456371	85.489750
<i>p</i>	39.888683	92.381077	39.655017	184.771176
	15.290546	23.002541	14.903524	46.057427
<i>d</i>	43.708296	-13.690734	43.698536	-20.543980
	15.150718	-1.316154	15.282441	-1.838715
<i>f</i>	8.160014	-0.370360	12.228422	-1.062943
V^{SO}				
<i>p</i>	39.732905	0.284613	15.032531	2.788324
<i>d</i>	43.702440	0.013626	15.229752	0.114461
<i>f</i>	10.484819	0.062941		

Tabelle A.52: Vergleich von Allelektronen- und Pseudopotentialergebnissen für die Orbitalenergien ϵ und die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ sowie $\langle r^2 \rangle$

Konfig.	Orbital	ϵ^{AE}	ϵ^{PP}	$\langle r \rangle^{AE}$	$\langle r \rangle^{PP}$	$\langle r^2 \rangle^{AE}$	$\langle r^2 \rangle^{PP}$
$3d^{10}4s^2$	$3d_{3/2}$	-0.770896	-0.771192	0.875482	0.873729	1.007802	1.004376
	$3d_{5/2}$	-0.754726	-0.756885	0.883220	0.879873	1.026872	1.019665
	$4s$	-0.298634	-0.298600	2.848387	2.849047	9.543852	9.544031
$3d^{10}4s^14p^1$	$3d_{3/2}$	-0.852956	-0.853029	0.871197	0.869473	0.993688	0.990340
	$3d_{5/2}$	-0.836857	-0.838767	0.878568	0.875332	1.011496	1.004637
	$4s$	-0.385526	-0.385399	2.690903	2.691666	8.432415	8.432678
	$4p_{1/2}$	-0.161491	-0.161632	4.087521	4.083880	19.896362	19.862706
	$4p_{3/2}$	-0.159606	-0.159835	4.135219	4.129950	20.345387	20.290720
$3d^94s^24p^1$	$3d_{3/2}$	-1.121507	-1.124244	0.823196	0.820918	0.868161	0.863717
	$3d_{5/2}$	-1.105402	-1.109929	0.828764	0.825300	0.880286	0.873339
	$4s$	-0.420938	-0.420831	2.515549	2.516345	7.356279	7.355926
	$4p_{1/2}$	-0.207818	-0.208103	3.448343	3.444522	14.080018	14.049451
	$4p_{3/2}$	-0.204495	-0.204917	3.492243	3.487595	14.434116	14.390010

Cadmium

Tabelle A.53: Exponenten β und Koeffizienten B des gemittelten MDF-Pseudopotentials ($V^{MDF,av}$) und des Valenz-SO-PP (V^{SO}) für Cadmium

l	β	B	β	B
$V^{MDF,av}$				
<i>s</i>	13.355176	270.039448	7.308378	38.877766
<i>p</i>	12.659728	64.607470	12.289639	129.219445
	6.786176	10.622558	6.400743	21.265046
<i>d</i>	11.161722	31.663965	11.219615	47.489216
	4.537733	5.186200	4.335727	7.566063
<i>f</i>	11.478986	-12.632785	11.487027	-16.760171
V^{SO}				
<i>p</i>	12.413002	-28.767765	6.529221	10.788474
<i>d</i>	11.196458	0.356690	4.416529	0.192777
<i>f</i>	11.483581	0.057150		

Tabelle A.54: Vergleich von Allelektronen- und Pseudopotentialergebnissen für die Orbitalenergien ϵ und die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ sowie $\langle r^2 \rangle$

Konfig.	Orbital	ϵ^{AE}	ϵ^{PP}	$\langle r \rangle^{AE}$	$\langle r \rangle^{PP}$	$\langle r^2 \rangle^{AE}$	$\langle r^2 \rangle^{PP}$
$4d^{10}5s^2$	$4d_{3/2}$	-0.738242	-0.736438	1.254084	1.261264	1.894718	1.891698
	$4d_{5/2}$	-0.708894	-0.708776	1.274241	1.278320	1.958805	1.946239
	$5s$	-0.281441	-0.281029	3.088795	3.093844	11.094214	11.118417
$4d^{10}5s^15p^1$	$4d_{3/2}$	-0.808998	-0.807019	1.247803	1.255022	1.870303	1.867238
	$4d_{5/2}$	-0.779574	-0.779284	1.266976	1.271289	1.930273	1.918409
	$5s$	-0.358518	-0.358060	2.944567	2.949343	9.993997	10.013629
	$5p_{1/2}$	-0.157455	-0.157420	4.313760	4.314832	21.893003	21.907742
	$5p_{3/2}$	-0.151796	-0.151803	4.462988	4.465197	23.389671	23.397158
$4d^95s^25p^1$	$4d_{3/2}$	-0.962786	-0.962699	1.208970	1.216393	1.740763	1.736317
	$4d_{5/2}$	-0.932750	-0.934376	1.225343	1.230257	1.789355	1.777542
	$5s$	-0.386078	-0.385629	2.790571	2.795265	8.957076	8.973696
	$5p_{1/2}$	-0.199098	-0.199095	3.733572	3.733921	16.277694	16.284530
	$5p_{3/2}$	-0.189994	-0.190100	3.865767	3.867789	17.437556	17.436856

Quecksilber**Tabelle A.55:** Exponenten β und Koeffizienten B des gemittelten MDF-Pseudopotentials ($V^{MDF,av}$) und des Valenz-SO-PP (V^{SO}) für Quecksilber

l	β	B	β	B
$V^{MDF,av}$				
s	12.413071	275.774797	6.897913	49.267898
p	11.310320	80.506984	10.210773	161.034824
	5.939804	9.083416	5.019755	18.367773
d	8.407895	51.137256	8.214086	76.707459
	4.012612	6.561821	3.795398	9.818070
f	3.273106	9.429001	3.208321	12.494856
g	4.485296	-6.338414	4.513200	-8.099863
V^{SO}				
p	10.577288	4.219683	5.326438	13.480319
d	8.291610	20.318772	3.882284	-1.409468
f	3.236086	0.198172		
g	4.500798	-0.091833		

Tabelle A.56: Vergleich von Allelektronen- und Pseudopotentialergebnissen für die Orbitalenergien ϵ und die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ sowie $\langle r^2 \rangle$

Konfig.	Orbital	ϵ^{AE}	ϵ^{PP}	$\langle r \rangle^{AE}$	$\langle r \rangle^{PP}$	$\langle r^2 \rangle^{AE}$	$\langle r^2 \rangle^{PP}$
$5d^{10}6s^2$	$5d_{3/2}$	-0.650067	-0.648636	1.431178	1.445802	2.419228	2.435702
	$5d_{5/2}$	-0.574650	-0.575322	1.498748	1.512054	2.664458	2.670906
	6s	-0.328033	-0.326220	2.843405	2.853026	9.352968	9.410427
$5d^{10}6s^16p^1$	$5d_{3/2}$	-0.732556	-0.729652	1.420439	1.435029	2.373987	2.389880
	$5d_{5/2}$	-0.656407	-0.655723	1.483093	1.497203	2.596140	2.605287
	6s	-0.416728	-0.414017	2.731612	2.740938	8.564134	8.616200
	$6p_{1/2}$	-0.169394	-0.169846	4.031969	4.017731	19.156617	19.076021
	$6p_{3/2}$	-0.147041	-0.147853	4.573900	4.556742	24.535761	24.325331
$5d^96s^26p^1$	$5d_{3/2}$	-0.832767	-0.830289	1.388827	1.403568	2.256145	2.270310
	$5d_{5/2}$	-0.755321	-0.754816	1.444326	1.459688	2.445306	2.456310
	6s	-0.435387	-0.432888	2.644260	2.652078	8.012196	8.052534
	$6p_{1/2}$	-0.208494	-0.209337	3.585758	3.568418	15.014748	14.928163
	$6p_{3/2}$	-0.175665	-0.177009	4.062435	4.047137	19.255635	19.075565

B Atomare Daten

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse atomarer Testrechnungen in ausführlicher Form präsentiert. Dabei werden zunächst die Ergebnisse skalar-relativistischer Rechnungen für die $4d$ - und $5d$ -Übergangsmetalle aufgeführt, bei welchen die neu justierten MDF-Pseudopotentiale sowie die schon früher justierten MWB-Pseudopotentiale aus [32] verwendet wurden. In den Tabellen gibt der Wert für L an, bis zu welcher Nebenquantenzahl der verwendete *even tempered*-Basissatz mit Basisfunktionen besetzt ist; $L = \infty$ steht für das nach der Basissatzextrapolation erhaltene Ergebnis.

Als experimentelle Vergleichswerte dienen in der Regel die Mooreschen Daten aus [48]; da einige der dort angegebenen Werte bzw. Zuordnungen nicht mehr aktuell sind, wurden diese durch die aktuelleren Daten ersetzt. Die Literaturstellen, denen diese Daten entnommen wurden, finden sich bei den einzelnen Tabellen.

In Abschnitt B.3 schließlich finden sich die Ergebnisse voll zweikomponentiger IHFSCC-Rechnungen für die Elemente der Gruppen 11 und 12, bei welchen die MDF-Pseudopotentiale aus [42] verwendet wurden. Dabei werden alle Ergebnisse für die P_m -Zustände sowie für diejenigen P_i -Zustände angegeben, bei denen sich ein Elektron im $(n+1)s$ - oder im $(n+1)p$ -Orbital befindet. Die berechneten Valenzenergiespektren werden sowohl für die beiden eingesetzten Basissätze (aug-cc-pwCVTZ und aug-cc-pwCVQZ, beide aus [57]) als auch für das Basissatzlimit angegeben; als experimentelle Vergleichsdaten dienen wiederum die Mooreschen Daten. In diesen Tabellen werden Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten in eV und Anregungsenergien in cm^{-1} angegeben.

B.1 4d-Übergangsmetalle

Yttrium

Tabelle B.1: Abhängigkeit der auf CCSD(T)-Niveau berechneten Anregungsenergien bezüglich des Grundzustandes (in eV) von der höchsten besetzten Nebenquantenzahl L des *even tempered*-Basissatzes. MWB-Pseudopotential aus [32], experimentelle Daten aus [48, 52].

Konf.	Zust.	MDF				MWB				Exp.
		$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	
$4d^1 5s^2$	2D	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$5s^2 5p^1$	2P	1.17	1.31	1.37	1.43	1.18	1.31	1.37	1.44	1.33
$4d^2 5s^1$	4F	1.49	1.39	1.35	1.30	1.50	1.40	1.35	1.31	1.36
$4d^3$	4F	3.90	3.75	3.67	3.59	3.92	3.76	3.69	3.61	3.63
$5s^2$	1S	5.89	6.05	6.11	6.18	5.89	6.05	6.11	6.18	6.18
$4d^1 5s^1$	3D	6.26	6.28	6.28	6.29	6.28	6.30	6.30	6.30	6.33
$4d^2$	3F	7.36	7.26	7.20	7.14	7.39	7.29	7.23	7.17	7.22

Zirkonium

Tabelle B.2: Abhängigkeit der auf CCSD(T)-Niveau berechneten Anregungsenergien bezüglich des Grundzustandes (in eV) von der höchsten besetzten Nebenquantenzahl L des *even tempered*-Basissatzes. MWB-Pseudopotential aus [32], experimentelle Daten aus [48, 53].

Konf.	Zust.	MDF				MWB				Exp.
		$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	
$4d^2 5s^2$	3F	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$4d^3 5s^1$	5F	0.69	0.62	0.57	0.53	0.70	0.62	0.58	0.54	0.59
$4d^4$	5D	2.92	2.76	2.69	2.61	2.94	2.78	2.71	2.63	2.66
$4d^2 5s^1$	4F	6.54	6.57	6.58	6.59	6.55	6.59	6.59	6.60	6.64
$4d^3$	4F	7.06	6.98	6.93	6.88	7.09	7.01	6.96	6.90	6.95

Niobium

Tabelle B.3: Abhängigkeit der auf CCSD(T)-Niveau berechneten Anregungsenergien bezüglich des Grundzustandes (in eV) von der höchsten besetzten Nebenquantenzahl L des *even tempered*-Basissatzes. MWB-Pseudopotential aus [32], experimentelle Daten aus [48].

Konf.	Zust.	MDF				MWB				Exp.
		$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	
$4d^4 5s^1$	6D	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$4d^3 5s^2$	4F	0.12	0.19	0.23	0.27	0.10	0.18	0.22	0.26	0.18
$4d^5$	6S	1.49	1.41	1.37	1.32	1.50	1.43	1.38	1.34	1.33
$4d^4$	5D	6.78	6.78	6.77	6.76	6.81	6.80	6.80	6.79	6.78
$4d^3 5s^1$	5F	6.87	7.00	7.04	7.10	6.87	7.00	7.05	7.10	7.10

Molybdän

Tabelle B.4: Abhängigkeit der auf CCSD(T)-Niveau berechneten Anregungsenergien bezüglich des Grundzustandes (in eV) von der höchsten besetzten Nebenquantenzahl L des *even tempered*-Basissatzes. MWB-Pseudopotential aus [32], experimentelle Daten aus [48].

Konf.	Zust.	MDF				MWB				Exp.
		$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	
$4d^5 5s^1$	7S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$4d^4 5s^2$	5D	1.51	1.57	1.61	1.66	1.50	1.56	1.60	1.65	1.47
$4d^6$	5D	—	—	—	—	—	—	—	—	3.18
$4d^5$	6S	7.09	7.10	7.09	7.09	7.13	7.13	7.13	7.12	7.09
$4d^4 5s^1$	6D	8.45	8.57	8.63	8.69	8.47	8.59	8.64	8.70	8.68

Technetium

Tabelle B.5: Abhängigkeit der auf CCSD(T)-Niveau berechneten Anregungsenergien bezüglich des Grundzustandes (in eV) von der höchsten besetzten Nebenquantenzahl L des *even tempered*-Basissatzes. MWB-Pseudopotential aus [32], experimentelle Daten aus [48].

Konf.	Zust.	MDF				MWB				Exp.
		$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	
$4d^5 5s^2$	6S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$4d^6 5s^1$	6D	0.82	0.63	0.56	0.48	0.82	0.63	0.55	0.47	0.41
$4d^7$	4F	3.02	2.68	2.54	2.39	3.02	2.68	2.53	2.38	—
$4d^5 5s^1$	7S	6.97	7.05	7.07	7.09	6.99	7.07	7.09	7.11	7.28
$4d^6$	5D	8.08	7.89	7.82	7.74	8.10	7.92	7.84	7.77	7.79

Ruthenium

Tabelle B.6: Abhängigkeit der auf CCSD(T)-Niveau berechneten Anregungsenergien bezüglich des Grundzustandes (in eV) von der höchsten besetzten Nebenquantenzahl L des *even tempered*-Basissatzes. MWB-Pseudopotential aus [32], experimentelle Daten aus [48].

Konf.	Zust.	MDF				MWB				Exp.
		$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	
$4d^7 5s^1$	5F	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$4d^6 5s^2$	5D	0.50	0.64	0.73	0.81	0.53	0.67	0.76	0.84	0.87
$4d^8$	3F	1.50	1.34	1.28	1.21	1.48	1.32	1.26	1.19	1.09
$4d^7$	4F	7.37	7.39	7.39	7.39	7.40	7.42	7.42	7.42	7.36
$4d^6 5s^1$	6D	7.96	8.17	8.27	8.38	8.02	8.23	8.33	8.44	8.45

Rhodium

Tabelle B.7: Abhängigkeit der auf CCSD(T)-Niveau berechneten Anregungsenergien bezüglich des Grundzustandes (in eV) von der höchsten besetzten Nebenquantenzahl L des *even tempered*-Basissatzes. MWB-Pseudopotential aus [32], experimentelle Daten aus [48].

Konf.	Zust.	MDF				MWB				Exp.
		$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	
$4d^8 5s^1$	4F	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$4d^9$	2D	—*	0.53	0.48	0.42	—*	0.51	0.46	0.40	0.34
$4d^7 5s^2$	4F	1.25	1.39	1.47	1.56	1.29	1.43	1.51	1.60	1.63
$4d^8$	3F	7.45	7.47	7.48	7.49	7.44	7.46	7.47	7.48	7.48
$4d^7 5s^1$	5F	9.12	9.33	9.43	9.53	9.16	9.37	9.47	9.57	9.60

* T1 diagnostic wird zu groß (ca. 0.13)

Palladium

Tabelle B.8: Abhängigkeit der auf CCSD(T)-Niveau berechneten Anregungsenergien bezüglich des Grundzustandes (in eV) von der höchsten besetzten Nebenquantenzahl L des *even tempered*-Basissatzes. MWB-Pseudopotential aus [32], experimentelle Daten aus [48].

Konf.	Zust.	MDF				MWB				Exp.
		$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	
$4d^{10}$	1S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$4d^9 5s^1$	3D	0.74	0.82	0.89	0.96	0.76	0.85	0.91	0.98	0.95
$4d^8 5s^2$	3F	2.75	3.00	3.14	3.29	2.81	3.06	3.20	3.35	3.38
$4d^9$	2D	8.23	8.35	8.43	8.51	8.26	8.37	8.45	8.53	8.51
$4d^8 5s^1$	4F	11.00	11.31	11.47	11.64	11.06	11.38	11.54	11.70	11.71

B.2 5d-Übergangsmetalle

Hafnium

Tabelle B.9: Abhängigkeit der auf CCSD(T)-Niveau berechneten Anregungsenergien bezüglich des Grundzustandes (in eV) von der höchsten besetzten Nebenquantenzahl L des *even tempered*-Basissatzes. MWB-Pseudopotential aus [32], experimentelle Daten aus [48, 150].

Konf.	Zust.	MDF				MWB				Exp.
		$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	
$5d^2 6s^2$	3F	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$5d^3 6s^1$	5F	1.74	1.69	1.66	1.63	1.76	1.71	1.67	1.64	1.69
$5d^4$	5D	5.00	4.88	4.82	4.75	5.02	4.90	4.84	4.77	—
$5d^1 6s^2$	2D	6.51	6.67	6.74	6.80	6.48	6.64	6.70	6.77	6.71
$5d^2 6s^1$	4F	7.11	7.15	7.16	7.16	7.07	7.12	7.12	7.13	7.27
$5d^3$	4F	9.13	9.07	9.03	8.98	9.10	9.05	9.00	8.95	9.15

Tantal

Tabelle B.10: Abhängigkeit der auf CCSD(T)-Niveau berechneten Anregungsenergien bezüglich des Grundzustandes (in eV) von der höchsten besetzten Nebenquantenzahl L des *even tempered*-Basissatzes. MWB-Pseudopotential aus [32], experimentelle Daten aus [48, 151].

Konf.	Zust.	MDF				MWB				Exp.
		$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	
$5d^3 6s^2$	4F	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$5d^4 6s^1$	6D	1.02	0.98	0.95	0.92	1.02	0.98	0.95	0.92	1.04
$5d^5$	6S	3.71	3.59	3.53	3.45	3.70	3.59	3.52	3.45	3.59*
$5d^3 6s^1$	5F	7.35	7.42	7.43	7.44	7.35	7.42	7.43	7.44	7.57
$5d^4$	5D	8.99	8.94	8.90	8.86	8.99	8.94	8.90	8.86	9.04

* Aus [152, 153]. Der in [48] angegebene Wert von 1.02 eV beruht auf einer falschen Zuordnung.

Wolfram

Tabelle B.11: Abhängigkeit der auf CCSD(T)-Niveau berechneten Anregungsenergien bezüglich des Grundzustandes (in eV) von der höchsten besetzten Nebenquantenzahl L des *even tempered*-Basissatzes. MWB-Pseudopotential aus [32], experimentelle Daten aus [48, 154].

Konf.	Zust.	MDF				MWB				Exp.
		$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	
$5d^5 6s^1$	7S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$5d^4 6s^2$	5D	0.27	0.29	0.32	0.35	0.27	0.29	0.32	0.35	0.19
$5d^6$	5D	3.40	—*	—*	—*	3.26	—*	—*	—*	—
$5d^4 6s^1$	6D	7.84	7.94	7.99	8.04	7.81	7.92	7.97	8.02	8.01
$5d^5$	6S	8.45	8.44	8.44	8.43	8.43	8.43	8.42	8.41	8.42

* Rechnungen konvergieren nicht bzw. konvergieren in einen vermutlich falschen Zustand.

Rhenium

Tabelle B.12: Abhängigkeit der auf CCSD(T)-Niveau berechneten Anregungsenergien bezüglich des Grundzustandes (in eV) von der höchsten besetzten Nebenquantenzahl L des *even tempered*-Basissatzes. MWB-Pseudopotential aus [32], experimentelle Daten aus [48, 154].

Konf.	Zust.	MDF				MWB				Exp.
		$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	
$5d^5 6s^2$	6S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$5d^6 6s^1$	6D	2.01	1.84	1.77	1.70	1.96	1.80	1.73	1.66	1.76
$5d^7$	4F	5.00	4.79	4.70	4.60	4.95	4.73	4.63	4.53	—
$5d^5 6s^1$	7S	7.57	7.69	7.71	7.74	7.54	7.65	7.68	7.71	7.83
$5d^6$	5D	10.31	10.22	10.18	10.14	10.25	10.15	10.11	10.07	—

Osmium

Tabelle B.13: Abhängigkeit der auf CCSD(T)-Niveau berechneten Anregungsenergien bezüglich des Grundzustandes (in eV) von der höchsten besetzten Nebenquantenzahl L des *even tempered*-Basissatzes. MWB-Pseudopotential aus [32], experimentelle Daten aus [48, 155].

Konf.	Zust.	MDF				MWB				Exp.
		$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	
$5d^6 6s^2$	5D	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$5d^7 6s^1$	5F	0.96	0.83	0.75	0.67	0.89	0.76	0.68	0.60	0.80*
$5d^8$	3F	3.55	3.27	3.14	3.02	3.44	3.15	3.03	2.90	3.23**
$5d^6 6s^1$	6D	8.24	8.32	8.35	8.38	8.20	8.29	8.32	8.35	8.47
$5d^7$	4F	9.71	9.59	9.53	9.47	9.60	9.49	9.43	9.37	—

* Der 5F_2 -Zustand wird dem Energielevel bei 12774.38 cm^{-1} zugeordnet (s. [54]), nicht wie in [48] dem Level bei 10165.98 cm^{-1} . ** Aus [156].

Iridium

Tabelle B.14: Abhängigkeit der auf CCSD(T)-Niveau berechneten Anregungsenergien bezüglich des Grundzustandes (in eV) von der höchsten besetzten Nebenquantenzahl L des *even tempered*-Basissatzes. MWB-Pseudopotential aus [32], experimentelle Daten aus [48, 155].

Konf.	Zust.	MDF				MWB				Exp.
		$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	
$5d^7 6s^2$	4F	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$5d^8 6s^1$	4F	0.43	0.28	0.21	0.13	0.37	0.22	0.15	0.07	0.14
$5d^9$	2D	2.30	2.01	1.89	1.77	2.20	1.91	1.79	1.68	1.79*
$5d^7 6s^1$	5F	8.80	8.88	8.90	8.93	8.78	8.85	8.88	8.91	8.93**
$5d^8$	3F	9.35	9.21	9.16	9.11	9.27	9.13	9.08	9.03	9.29**

* In der Literatur wird das Energieniveau bei 1.79 eV als 2D -Zustand der $5d^8 6s^1$ -Konfiguration klassifiziert und der 2D -Zustand der $5d^9$ -Konfiguration dem Niveau bei 2.63 eV zugeordnet. Zusätzlich gibt es einen weiteren 2D -Zustand bei 2.31 eV, welcher der $5d^7 6s^2$ -Konfiguration zugeordnet wird. Die Analyse des Spektrums von Ir(I) in [55] zeigt, dass insbesondere bei diesen Zuständen die Zuordnung nach dem *LS*-Schema versagt. ** Aus [157].

Platin

Tabelle B.15: Abhängigkeit der auf CCSD(T)-Niveau berechneten Anregungsenergien bezüglich des Grundzustandes (in eV) von der höchsten besetzten Nebenquantenzahl L des *even tempered*-Basissatzes. MWB-Pseudopotential aus [32], experimentelle Daten aus [48].

Konf.	Zust.	MDF				MWB				Exp.
		$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	$L = 3$	$L = 4$	$L = 5$	$L = \infty$	
$5d^9 6s^1$	3D	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00*
$5d^{10}$	1S	0.60	0.48	0.42	0.36	0.60	0.45	0.39	0.33	0.24*
$5d^8 6s^2$	3F	0.13	0.31	0.38	0.46	0.13	0.36	0.43	0.51	0.40*
$5d^9$	2D	8.98	9.00	9.03	9.07	8.98	8.99	9.02	9.06	8.85**
$5d^8 6s^1$	4F	9.47	9.71	9.81	9.92	9.47	9.75	9.85	9.95	9.80**

* Zuordnung der einzelnen Niveaus nach [158].

** Zuordnung der einzelnen Niveaus nach [159].

Quecksilber

Tabelle B.16: Abweichungen der skalar-relativistischen Anregungsenergien (in 10^{-4} Hartree) unter Verwendung unterschiedlicher Pseudopotentiale. Das MDF-Pseudopotential wurde mit den um je eine zusätzliche s - und p -Funktion und zwei d -Funktionen erweiterten aug-cc-pwCVTZ- bzw. aug-cc-pwCV5Z-Basissätzen aus [57] verwendet. (PP1: MWB-Pseudopotential aus [32], PP2: MWB-Pseudopotential nach Rejustierung)

Konfiguration $5s^25p^65d^{10}$			MDF-PP		Ref. [56]		Exp.
			V5Z	VTZ	PP1	PP2	
Hg	$6s^2$	1S	0	0	0	0	0
	$6s6p$	3P	18	8	10	-32	1910
		1P	31	19	18	3	2447
	$6s7s$	3S	-9	-26	-26	7	2841
		1S	-4	-24	-25	6	2913
	$6s7p$	1P	10	-10	-11	5	3229
	$6s6d$	1D	0	-14	-25	8	3251
3D		-2	-19	-22	13	3253	
Hg ⁺	$6s$	2S	-11	-31	-30	5	3836
	$6p$	2P	12	-21	-7	-57	6459
	$6d$	2D	-21	-49	-52	8	8634
Hg ²⁺	1S	-25	-67	-60	0	10727	
Mittlerer Fehler ^a			16	31	30	21	

a) Wurzel des mittleren Fehlerquadrats

B.3 IHFSCC-Rechnungen für die Gruppen 11 und 12

Kupfer

Tabelle B.17: Durch IHFSCC-Rechnungen erhaltenes Valenzenergiespektrum des Kupfers. Anregungsenergien (AE) sind in cm^{-1} angegeben, die Ionisierungsenergie (IE) und die Elektronenaffinität (EA) in eV. Die experimentellen Werte stammen aus Ref. [48].

	Konfig.	Zustand	Raum	wCVTZ	wCVQZ	Limit	Exp.
AE	$4s^1$	$^2S_{1/2}$	P_m	0	0	0	0
	$4p^1$	$^2P_{1/2}$	P_m	29823	29889	29937	30535
	$4p^1$	$^2P_{3/2}$	P_m	30045	30115	30166	30784
	$5s^1$	$^2S_{1/2}$	P_i	42606	42504	42430	43137
	$5p^1$	$^2P_{1/2}$	P_i	49544	49169	48896	49383
	$5p^1$	$^2P_{3/2}$	P_i	49643	49255	48971	49383
IE	$4s^0$	1S_0	P_m	7.412	7.435	7.451	7.726
EA	$4s^2$	1S_0	P_m	1.131	1.150	1.165	1.227

Silber

Tabelle B.18: Durch IHFSCC-Rechnungen erhaltenes Valenzenergiespektrum des Silbers. Anregungsenergien (AE) sind in cm^{-1} angegeben, die Ionisierungsenergie (IE) und die Elektronenaffinität (EA) in eV. Die experimentellen Werte stammen aus Ref. [48].

	Konfig.	Zustand	Raum	wCVTZ	wCVQZ	Limit	Exp.
AE	$5s^1$	$^2S_{1/2}$	P_m	0	0	0	0
	$5p^1$	$^2P_{1/2}$	P_m	29197	29271	29325	29552
	$5p^1$	$^2P_{3/2}$	P_m	30023	30103	30162	30473
	$6s^1$	$^2S_{1/2}$	P_i	42842	42873	42895	42556
	$6p^1$	$^2P_{1/2}$	P_i	48865	48548	48316	48297
	$6p^1$	$^2P_{3/2}$	P_i	49139	48778	48514	48501
IE	$5s^0$	1S_0	P_m	7.378	7.399	7.414	7.576
EA	$5s^2$	1S_0	P_m	1.336	1.355	1.369	1.302

Gold

Tabelle B.19: Durch IHFSCC-Rechnungen erhaltenes Valenzenergiespektrum des Goldes. Anregungsenergien (AE) sind in cm^{-1} angegeben, die Ionisierungsenergie (IE) und die Elektronenaffinität (EA) in eV. Die experimentellen Werte stammen aus Ref. [48].

	Konfig.	Zustand	Raum	wCVTZ	wCVQZ	Limit	Exp.
AE	$6s^1$	$^2S_{1/2}$	P_m	0	0	0	0
	$6p^1$	$^2P_{1/2}$	P_m	37800	37970	38095	37359
	$6p^1$	$^2P_{3/2}$	P_m	41634	41830	41973	41175
	$7s^1$	$^2S_{1/2}$	P_i	55028	55141	55223	54485
	$7p^1$	$^2P_{1/2}$	P_i	61029	60991	60964	60033
	$7p^1$	$^2P_{3/2}$	P_i	62019	61854	61733	60728
IE	$6s^0$	1S_0	P_m	9.010	9.042	9.065	9.226
EA	$6s^2$	1S_0	P_m	2.218	2.243	2.261	2.309

Zink

Tabelle B.20: Durch IHFSCC-Rechnungen erhaltenes Valenzenergiespektrum des Zinks. Anregungsenergien (AE) sind in cm^{-1} angegeben, Ionisierungsenergien (IE) in eV. Die experimentellen Werte stammen aus Ref. [48].

	Konfig.	Zustand	Raum	wCVTZ	wCVQZ	Limit	Exp.
Zn:							
AE	$4s^2$	1S_0	P_m	0	0	0	0
	$4s^14p^1$	3P_0	P_m	31555	31620	31667	32311
	$4s^14p^1$	3P_1	P_m	31739	31805	31853	32501
	$4s^14p^1$	3P_2	P_m	32115	32183	32233	32890
	$4s^14p^1$	1P_1	P_m	46257	46244	46235	46745
	$4s^15s^1$	3S_1	P_i	53742	53856	53940	53672
	$4s^15s^1$	1S_0	P_i	56105	56110	56114	55789
	$4s^15p^1$	3P_0	P_i	61595	61519	61464	61247
	$4s^15p^1$	3P_1	P_i	61629	61551	61493	61274
	$4s^15p^1$	3P_2	P_i	61701	61617	61556	61330
	$4s^15p^1$	1P_1	P_i	64124	63788	63542	62910
1. IE	$4s^1$	$^2S_{1/2}$	P_m	9.293	9.320	9.341	9.394
Zn ⁺ :							
AE	$4s^1$	$^2S_{1/2}$	P_m	0	0	0	0
	$4p^1$	$^2P_{1/2}$	P_m	48187	48220	48244	48481
	$4p^1$	$^2P_{3/2}$	P_m	49018	49055	49082	49355
	$5s^1$	$^2S_{1/2}$	P_i	88745	88935	89074	88437
	$5p^1$	$^2P_{1/2}$	P_i	101477	101567	101631	101365
	$5p^1$	$^2P_{3/2}$	P_i	101705	101794	101858	101610
2. IE	$4s^0$	1S_0	P_m	17.770	17.796	17.815	17.964

Cadmium

Tabelle B.21: Durch IHFSCC-Rechnungen erhaltenes Valenzenergiespektrum des Cadmiums. Anregungsenergien (AE) sind in cm^{-1} angegeben, Ionisierungsenergien (IE) in eV. Die experimentellen Werte stammen aus Ref. [48].

	Konfig.	Zustand	Raum	wCVTZ	wCVQZ	Limit	Exp.
Cd:							
AE	$5s^2$	1S_0	P_m	0	0	0	0
	$5s^15p^1$	3P_0	P_m	29663	29820	29934	30114
	$5s^15p^1$	3P_1	P_m	30196	30355	30471	30656
	$5s^15p^1$	3P_2	P_m	31342	31508	31629	31827
	$5s^15p^1$	1P_1	P_m	43453	43541	43606	43692
	$5s^16s^1$	3S_1	P_i	52410	52665	52852	51484
	$5s^16s^1$	1S_0	P_i	54337	54544	54694	53310
	$5s^16p^1$	3P_0	P_i	59252	59307	59347	58391
	$5s^16p^1$	3P_1	P_i	59334	59381	59416	58462
	$5s^16p^1$	3P_2	P_i	59534	59563	59584	58636
	$5s^16p^1$	1P_1	P_i	61238	61070	60948	59906
1. IE	$5s^1$	$^2S_{1/2}$	P_m	8.982	9.021	9.050	8.994
Cd ⁺ :							
AE	$5s^1$	$^2S_{1/2}$	P_m	0	0	0	0
	$5p^1$	$^2P_{1/2}$	P_m	44134	44282	44391	44136
	$5p^1$	$^2P_{3/2}$	P_m	46532	46690	46805	46619
	$6s^1$	$^2S_{1/2}$	P_i	84240	84530	84741	82991
	$5d^1$	$^2D_{3/2}$	P_i	92586	91066	89958	89689
	$5d^1$	$^2D_{5/2}$	P_i	92765	91209	90073	89844
	$6p^1$	$^2P_{1/2}$	P_i	95532	95782	95965	94710
	$6p^1$	$^2P_{3/2}$	P_i	96150	96397	96577	95384
2. IE	$5s^0$	1S_0	P_m	16.776	16.813	16.840	16.908

Quecksilber

Tabelle B.22: Durch IHFSCC-Rechnungen erhaltenes Valenzenergiespektrum des Quecksilbers. Anregungsenergien (AE) sind in cm^{-1} angegeben, Ionisierungsenergien (IE) in eV. Die experimentellen Werte stammen aus Ref. [48].

	Konfig.	Zustand	Raum	wCVTZ	wCVQZ	Limit	Exp.
Hg:							
AE	$6s^2$	1S_0	P_m	0	0	0	0
	$6s^16p^1$	3P_0	P_m	36970	37125	37238	37645
	$6s^16p^1$	3P_1	P_m	38739	38896	39011	39412
	$6s^16p^1$	3P_2	P_m	43360	43551	43691	44043
	$6s^16p^1$	1P_1	P_m	53477	53598	53687	54069
	$6s^17s^1$	3S_1	P_i	63056	63280	63444	62350
	$6s^17s^1$	1S_0	P_i	64876	65027	65138	63928
	$6s^17p^1$	3P_0	P_i	69733	69911	70041	69517
	$6s^17p^1$	3P_1	P_i	69931	70094	70213	69662
	$6s^17p^1$	3P_2	P_i	70680	70783	70859	71208
	$6s^17p^1$	1P_1	P_i	72151	72086	72038	71295
1. IE	$6s^1$	$^2S_{1/2}$	P_m	10.349	10.389	10.418	10.438
Hg ⁺ :							
AE	$6s^1$	$^2S_{1/2}$	P_m	0	0	0	0
	$6p^1$	$^2P_{1/2}$	P_m	51795	51990	52132	51486
	$6p^1$	$^2P_{3/2}$	P_m	60748	60975	61141	60608
	$7s^1$	$^2S_{1/2}$	P_i	97168	97502	97746	95714
	$6d^1$	$^2D_{3/2}$	P_i	106594	106467	106374	104984
	$6d^1$	$^2D_{5/2}$	P_i	107123	106953	106829	105544
	$7p^1$	$^2P_{1/2}$	P_i	109191	109515	109753	108298
	$7p^1$	$^2P_{3/2}$	P_i	111322	111634	111862	111971
2. IE	$6s^0$	1S_0	P_m	18.595	18.638	18.670	18.757

Literaturverzeichnis

- [1] H. Hellmann, *J. Chem. Phys.* **3**, 61 (1935).
- [2] K. G. Dyall, I. P. Grant, C. T. Johnson, F. A. Parpia und E. P. Plummer, *Comput. Phys. Commun.* **55**, 425–456 (1989), GRASP: atomic numerical MCDHF package.
- [3] M. Dolg, *Theor. Chem. Acc.* **114**, 297–304 (2005).
- [4] H.-J. Werner und P. J. Knowles, 2002, Molpro is a package of ab initio programs designed by H.-J. Werner and P. J. Knowles, version 2002.1, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, P. Celani, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, P. J. Knowles, T. Korona, R. Lindh, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, F. R. Manby, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, G. Rauhut, M. Schütz, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson and H.-J. Werner.
- [5] COLUMBUS, An ab initio Electronic Structure Program, release 5.8 (2001), written by: H. Lischka, R. Shepard, I. Shavitt, R. M. Pitzer, M. Dallos, Th. Müller, P. G. Szalay, F. B. Brown, R. Ahlrichs, H. J. Böhm, A. Chang, D. C. Comeau, R. Gdanitz, H. Dachsel, C. Ehrhardt, M. Ernzerhof, P. Höchtl, S. Irle, G. Kedziora, T. Kovar, V. Parasuk, M. J. M. Pepper, P. Scharf, H. Schiffer, M. Schindler, M. Schüler, M. Seth, E. A. Stahlberg, J.-G. Zhao, S. Yabushita and Z. Zhang.
- [6] K. A. Peterson, D. Figgen, M. Dolg und H. Stoll, *J. Chem. Phys.* (zur Veröffentlichung angenommen).
- [7] H.-J. Werner und P. Knowles, *J. Chem. Phys.* **89**, 5803–5814 (1988).

-
- [8] S. Yabushita, Z. Zhang und R. M. Pitzer, *J. Phys. Chem. A* **103**, 5791–5800 (1999).
- [9] A. Berning, M. Schweizer, H.-J. Werner, P. J. Knowles und P. Palmieri, *Mol. Phys.* **98**, 1823–1833 (2000).
- [10] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch und J. Noga, *J. Chem. Phys.* **106**, 9639–9646 (1997).
- [11] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen und A. K. Wilson, *Chem. Phys. Lett.* **286**, 243–252 (1998).
- [12] U. Kaldor, *Theor. Chim. Acta* **80**, 427–439 (1991).
- [13] E. Ilyabaev und U. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **97**, 8455–8458 (1992).
- [14] A. Landau, E. Eliav und U. Kaldor, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 399–403 (1999).
- [15] A. Landau, E. Eliav, Y. Ishikawa und U. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **113**, 9905–9910 (2000).
- [16] A. Landau, E. Eliav, Y. Ishikawa und U. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **115**, 6862–6865 (2001).
- [17] A. Landau, E. Eliav, Y. Ishikawa und U. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **121**, 6634–6639 (2004).
- [18] I. P. Grant, B. J. McKenzie, P. H. Norrington, D. F. Mayers und N. C. Pyper, *Comput. Phys. Commun.* **21**, 207–213 (1980).
- [19] L. L. Foldy und S. A. Wouthuysen, *Phys. Rev.* **78**, 29–36 (1950).
- [20] M. Douglas und N. M. Kroll, *Ann. Phys.* **82**, 89–155 (1974).
- [21] J. H. Wood und A. M. Boring, *Phys. Rev. B* **18**, 2701–2711 (1978).
- [22] Y. S. Lee, W. C. Ermler und K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **67**, 5861–5876 (1977).
- [23] P. A. Christiansen, Y. S. Lee und K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **71**, 4445–4450 (1979).

-
- [24] L. F. Pacios und P. A. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **82**, 2664–2671 (1985).
- [25] S. A. Wildman, G. A. DiLabio und P. A. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **107**, 9975–9979 (1997).
- [26] U. Wedig, M. Dolg, H. Stoll und H. Preuß, NATO ASI, In *Quantum Chemistry: The Challenge of Transition Metals and Coordination Chemistry*, No 176 in Series C. Reidel, 1986.
- [27] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll und H. Preuß, *J. Chem. Phys.* **86**, 866–872 (1987).
- [28] P. Fuentealba, H. Preuß, H. Stoll und L. v. Szentpály, *Chem. Phys. Lett.* **89**, 418–422 (1982).
- [29] L. v. Szentpály, P. Fuentealba, H. Preuß und H. Stoll, *Chem. Phys. Lett.* **93**, 555–559 (1982).
- [30] W. Müller, J. Flesch und W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **80**, 3297–3310 (1984).
- [31] W. Müller und W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **80**, 3311–3320 (1984).
- [32] D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg und H. Stoll, *Theor. Chim. Acta* **77**, 123–141 (1990).
- [33] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll und H. Preuß, *Mol. Phys.* **80**, 1431–1441 (1993).
- [34] A. Nicklass, M. Dolg, H. Stoll und H. Preuß, *J. Chem. Phys.* **102**, 8942–8952 (1995).
- [35] W. Küchle, M. Dolg, H. Stoll und H. Preuß, *Mol. Phys.* **74**, 1245–1263 (1991).
- [36] B. Metz, *Relativistische Pseudopotentiale für Hauptgruppenelemente*, Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 2001.
- [37] C. Froese-Fischer, *The Hartree-Fock Method for Atoms*, (J. Wiley, New York, 1977).

-
- [38] M. Dolg, *Quasirelativistische und relativistische energiekonsistente Pseudopotentiale für quantentheoretische Untersuchungen der Chemie schwerer Elemente*, Habilitationsschrift, Universität Stuttgart, 1997.
- [39] R. M. Pitzer und N. W. Winter, *J. Phys. Chem.* **92**, 3061–3063 (1988).
- [40] I. S. Lim, P. Schwerdtfeger, B. Metz und H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **122**, 104103 (2005).
- [41] I. S. Lim, H. Stoll und P. Schwerdtfeger, *J. Chem. Phys.* **124**, 034107 (2006).
- [42] D. Figgen, G. Rauhut, M. Dolg und H. Stoll, *Chem. Phys.* **311**, 227–244 (2005).
- [43] B. Metz, H. Stoll und M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **113**, 2563–2569 (2000).
- [44] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll und M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **119**, 11113–11123 (2003).
- [45] K. A. Peterson, B. C. Shepler, D. Figgen und H. Stoll, *J. Phys. Chem. A* **110**, 13877–13883 (2006).
- [46] U. Häussermann, *Arbeitsbericht*, 1988.
- [47] D. Figgen, *Justierung relativistischer Pseudopotentiale und Verwendung von relativistischen Pseudopotentialen zur Bestimmung von übertragbaren Skalierungsfaktoren harmonischer Kraftkonstanten*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 2001.
- [48] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels, Vol. 2, 3, Circular 467*, (National Bureau of Standards, Washington, 1958).
- [49] X. Cao und M. Dolg, *Chem. Phys. Lett.* **349**, 489–495 (2001).
- [50] X. Cao, M. Dolg und H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **118**, 487–496 (2003).
- [51] X. Cao und M. Dolg, *Mol. Phys.* **101**, 961–969 (2003).
- [52] Z. J. Jakubek und B. Simard, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33**, 1827–1841 (2000).
- [53] P. A. Hackett, M. R. Humphries, S. A. Mitchell und D. M. Rayner, *J. Chem. Phys.* **85**, 3194–3197 (1986).

- [54] T. A. M. van Kleef und P. F. A. Klinkenberg, *Physica* **27**, 83–94 (1961).
- [55] W. J. Childs, M. Fred, E. Schrödl und T. A. M. van Kleef, *Phys. Rev. A* **10**, 1028–1033 (1974).
- [56] L. Thiel, H. Hotop und W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **119**, 9008–9020 (2003).
- [57] K. A. Peterson und C. Puzzarini, *Theor. Chem. Acc.* **114**, 283–296 (2005).
- [58] A. Ramirez-Solis, V. Vallet, C. Teichteil und T. Leininger, *J. Chem. Phys.* **115**, 3201–3207 (2001).
- [59] R. B. Ross, J. M. Powers, T. Atashroo, W. C. Ermler, L. A. LaJohn und P. A. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **93**, 6654–6670 (1990).
- [60] M. M. Hurley, L. F. Pacios, P. A. Christiansen, R. B. Ross und W. C. Ermler, *J. Chem. Phys.* **84**, 6840–6853 (1986).
- [61] L. A. LaJohn, P. A. Christiansen, R. B. Ross, T. Atashroo und W. C. Ermler, *J. Chem. Phys.* **87**, 2812–2824 (1987).
- [62] E. Eliav, U. Kaldor und Y. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **49**, 1724–1729 (1994).
- [63] N. S. Mosyagin, E. Eliav, A. V. Titov und U. Kaldor, *J. Phys. B* **33**, 667–676 (2000).
- [64] I. I. Tupitsyn, N. S. Mosyagin und A. V. Titov, *J. Chem. Phys.* **103**, 6548–6555 (1995).
- [65] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007–1023 (1989).
- [66] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr. und R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796–6806 (1992).
- [67] D. E. Woon und T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **98**, 1358–1371 (1993).
- [68] A. K. Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson und T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **110**, 7667–7676 (1999).

- [69] K. P. Huber und G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 4 in Constants of Diatomic Molecules*, (Van Nostrand-Reinhold, New York, 4th edition, 1979).
- [70] F. Ahmed, R. F. Barrow, A. H. Chojnicki, C. Dufour und J. Schamps, *J. Phys. B* **15**, 3801–3818 (1982).
- [71] P. Baltayan, F. Hartmann, J. C. Pebay-Peyroula und N. Sadeghi, *Chem. Phys.* **120**, 123–129 (1988).
- [72] R. E. Steele und H. P. Broida, *J. Chem. Phys.* **69**, 2300–2305 (1978).
- [73] C. R. Brazier, J. M. Brown und M. R. Purnell, *J. Mol. Spectros.* **99**, 279–287 (1983).
- [74] T. Parekunnel, L. C. O'Brien, T. L. Kellermann, T. Hirao und P. F. Bernath, *J. Mol. Spectros.* **206**, 27–32 (2001).
- [75] T. Hirao und P. F. Bernath, *Can. J. Phys.* **79**, 299–343 (2001).
- [76] I. Hikmet, C. Dufour und B. Pinchemel, *Chem. Phys.* **172**, 147–152 (1993).
- [77] R. Schlachta, G. Lask, S. H. Tsay und V. E. Bondybey, *Chem. Phys.* **155**, 267–274 (1991).
- [78] M. Guichemerre, G. Chambaud und H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **280**, 71–102 (2002).
- [79] J. M. Delaval, Y. Lefebvre, H. Bocquet, P. Bernage und P. Niay, *Chem. Phys.* **111**, 129–136 (1987).
- [80] H. Wang und J. L. Gole, *J. Chem. Phys.* **98**, 9311–9319 (1993).
- [81] H. Wang und J. L. Gole, *J. Mol. Spectros.* **161**, 28–43 (1993).
- [82] G. J. Stueber, M. Foltin und E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **109**, 9831–9842 (1998).
- [83] M. M. Patel und S. G. Nene, *Indian Journal of Pure and Applied Physics* **20**, 247–248 (1982).

- [84] A. Ramirez-Solis und J. Schamps, *J. Chem. Phys.* **102**, 4482–4490 (1995).
- [85] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **51**, 310–332 (1937).
- [86] A. Ramirez-Solis und J. P. Daudey, *J. Chem. Phys.* **113**, 8580–8588 (2000).
- [87] A. Ramirez-Solis, *J. Chem. Phys.* **117**, 1047–1054 (2002).
- [88] A. Ramirez-Solis, *J. Chem. Phys.* **118**, 104–112 (2002).
- [89] C. J. Evans und M. C. L. Gerry, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 1560–1561 (2000).
- [90] S. Andreev und J. J. BelBruno, *Chem. Phys. Lett.* **329**, 490–494 (2000).
- [91] K. L. Saenger und C. P. Sun, *Phys. Rev. A* **46**, 670–673 (1992).
- [92] T. Okabayashi, Y. Nakaoka, E. Yamazaki und M. Tanimoto, *Chem. Phys. Lett.* **336**, 406–411 (2002).
- [93] L. C. O’Brien, A. L. Elliot und M. Dulick, *J. Mol. Spectros.* **194**, 124–127 (1999).
- [94] C. J. Evans und M. C. L. Gerry, *J. Mol. Spectros.* **203**, 105–117 (2000).
- [95] T. Okabayashi, E. Yamazaki, K. Tsukamoto und M. Tanimoto, *J. Mol. Spectros.* **220**, 155–161 (2003).
- [96] A. Kratzer, *Z. Phys.* **3**, 289–307 (1920).
- [97] C. L. Pekeris, *Phys. Rev.* **45**, 98–103 (1934).
- [98] J. Koperski, *Laser-spectroscopic characterisation of diatomic van der Waals complexes produced in supersonic expansion beams*, Habilitationsschrift, Jagiellonian University, 2001.
- [99] M. Czajkowski, R. Bobkowski und L. Krause, *Phys. Rev. A* **41**, 277–282 (1990).
- [100] M. A. Czajkowski und J. Koperski, *Spectrochim. Acta Part A* **55**, 2221–2229 (1999).
- [101] K. Ellingsen, T. Saue, C. Pouchan und O. Gropen, *Chem. Phys.* **311**, 35–44 (2005).
- [102] F. Schautz, H.-J. Flad und M. Dolg, *Theor. Chem. Acc.* **99**, 231–240 (1998).

- [103] M. Yu und M. Dolg, *Chem. Phys. Lett.* **273**, 329–336 (1997).
- [104] J. Koperski, M. Lukomski und M. Czajkowski, *Spectrochim. Acta Part A* **58**, 927–932 (2002).
- [105] E. Czuchaj, F. Rebrost, H. Stoll und H. Preuß, *Chem. Phys. Lett.* **225**, 233–239 (1994).
- [106] J. M. Garcia de la Vega und B. Miguel, *Theor. Chem. Acc.* **104**, 189–194 (2000).
- [107] P. Schwerdtfeger, R. Wesendrup, G. E. Moyano, A. J. Sadlej, J. Greif und F. Hensel, *J. Chem. Phys.* **115**, 7401–7412 (2001).
- [108] L. J. Munro, J. K. Johnson und K. D. Jordan, *J. Chem. Phys.* **114**, 5545–5551 (2001).
- [109] M. Dolg und H.-J. Flad, *J. Phys. Chem.* **100**, 6147–6152 (1996).
- [110] J. Koperski, J. B. Atkinson und L. Krause, *J. Mol. Spectros.* **184**, 300–308 (1997).
- [111] J. Koperski, J. B. Atkinson und L. Krause, *Chem. Phys. Lett.* **219**, 161–168 (1994).
- [112] R. D. van Zee, S. C. Blankespoor und T. S. Zwier, *J. Chem. Phys.* **88**, 4650–4654 (1988).
- [113] A. Zehnacker, M. C. Duval, C. Jouvét, C. Lardeux-Dedonder, D. Solgadi, B. Soep und O. Benoist d’Azy, *J. Chem. Phys.* **86**, 6565–6566 (1987).
- [114] J. Koperski, J. B. Atkinson und L. Krause, *Can. J. Phys.* **72**, 1070 (1994).
- [115] M. Schlauf, O. Dimopoulou-Rademann, K. Rademann, U. Even und F. Hensel, *J. Chem. Phys.* **90**, 4630–4631 (1989).
- [116] W. Kedzierski, J. Supronowicz, A. Czajkowski, J. B. Atkinson und L. Krause, *J. Mol. Spectros.* **173**, 510–531 (1995).
- [117] P. W. Merrill, *Astrophys. J.* **56**, 457–482 (1922).
- [118] J. G. Philips und S. P. Davis, *Astrophys. J.* **229**, 867–874 (1979).

- [119] B. Simard, S. A. Mitchell, L. M. Hendel und P. A. Hackett, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **86**, 163–180 (1988).
- [120] R. D. Suenram, F. J. Lovas, G. T. Fraser und K. Matsamura, *J. Chem. Phys.* **92**, 4724–4733 (1990).
- [121] P. D. Hammer und S. P. Davis, *J. Mol. Spectros.* **78**, 337–340 (1979).
- [122] J. E. Littleton und S. P. Davis, *Astrophys. J.* **296**, 152–159 (1985).
- [123] S. P. Davis und P. D. Hammer, *Astrophys. J.* **332**, 1090–1091 (1988).
- [124] L. A. Kaledin, J. E. McCord und M. C. Heaven, *J. Mol. Spectros.* **174**, 93–99 (1995).
- [125] S. R. Langhoff und C. W. Bauschlicher Jr., *Astrophys. J.* **349**, 369–375 (1990).
- [126] F. Hund, *Z. Physik* **63**, 719–751 (1930).
- [127] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules*, (Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey, 1950).
- [128] B. Simard, S. A. Mitchell, M. R. Humphries und P. A. Hackett, *J. Mol. Spectros.* **129**, 186–201 (1988).
- [129] W. Chao und S. M. Weinreb, *Org. Lett.* **5**, 2505–2507 (2005).
- [130] X. Wei, P. J. Carroll und L. G. Sneddon, *Organometallics* **23**, 163–165 (2004).
- [131] E. N. Guidry, S. J. Cantrill, J. F. Stroddart und R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **7**, 2129–2132 (2005).
- [132] T. C. Steimle, W. L. Virgo und T. Ma, *J. Chem. Phys.* **124**, 024309 (2006).
- [133] P. E. M. Siegbahn, *Theor. Chim. Acta* **86**, 219–228 (1993).
- [134] J. L. Jules und J. R. Lombardi, *J. Phys. Chem. A* **107**, 1268–1273 (2003).
- [135] J. Ho, K. M. Ervin, M. L. Polak, M. K. Gilles und W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **95**, 4845–4853 (1991).

- [136] S.-S. Lin, B. Strauss und A. Kant, *J. Chem. Phys.* **51**, 2282–2283 (1969).
- [137] C. Xiao, S. Krüger, T. Belling, M. Mayer und N. Rösch, *Int. J. Quantum Chem.* **74**, 405–416 (1999).
- [138] L. Pauling, *The Nature of The Chemical Bond*, (Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960).
- [139] I. Shim und K. A. Gingerich, *J. Chem. Phys.* **80**, 5107–5119 (1984).
- [140] Z. J. Wu, *Chem. Phys. Lett.* **383**, 251–255 (2004).
- [141] M. M. Gleichmann und B. A. Hess, *J. Chem. Phys.* **101**, 9691–9700 (1994).
- [142] U. Buck, H. O. Hoppe, F. Huisken und H. Pauly, *J. Chem. Phys.* **60**, 4925–4929 (1974).
- [143] D. Gruber, X. Li, L. Windolz, M. M. Gleichmann, B. A. Hess, I. Vezmar und G. Pichler, *J. Phys. Chem.* **100**, 10062–10069 (1996).
- [144] P. Botschwina, P. Sebald, D. Figgen und H. Stoll, *Mol. Phys.* (zur Veröffentlichung eingereicht).
- [145] J. K. G. Watson, *Mol. Phys.* **19**, 465–487 (1970).
- [146] A. Shayesteh, S. Yu und P. F. Bernath, *J. Phys. Chem. A* **109**, 10280–10286 (2005).
- [147] J. Breidung, W. Thiel, D. Figgen und H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **120**, 10404–10413 (2004).
- [148] W. Jerzembeck, H. Bürger, L. Constantin, L. Margulès, J. Demaison, J. Breidung und W. Thiel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **41**, 2550–2552 (2002).
- [149] H. Stoll, B. Metz und M. Dolg, *J. Comput. Chem.* **23**, 767–778 (2002).
- [150] C. L. Callender, P. A. Hackett und D. M. Rayner, *J. Opt. Soc. Am. B* **5**, 1341–1342 (1988).
- [151] B. Simard, P. Kowalczyk und A. M. James, *Phys. Rev. A* **50**, 846–849 (1994).

-
- [152] J. Dembczyński, B. Arcimowicz, G. H. Guthöhrlein und L. Windholz, *Z. Phys. D* **39**, 143–152 (1997).
- [153] D. Messnarz und G. H. Guthöhrlein, *Eur. Phys. J. D* **12**, 269–282 (2000).
- [154] M. D. Campbell-Miller und B. Simard, *J. Opt. Soc. Am. B* **13**, 2115–2120 (1996).
- [155] P. Colarusso, M. A. Lebeault-Dorget und B. Simard, *Phys. Rev. A* **55**, 1526–1529 (1997).
- [156] G. G. Gluck, Y. Bordarier, J. Bauche und T. A. M. van Kleef, *Physica* **30**, 2068–2104 (1964).
- [157] T. A. M. van Kleef und B. C. Metsch, *Physica* **95C**, 251–265 (1978).
- [158] J. Blaise, J. Vergés, J.-F. Wyart und R. Engleman Jr., *J. Res. Natl. Inst. Stand. Tech.* **97**, 213–216 (1992).
- [159] J. Blaise und J.-F. Wyart, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Tech.* **97**, 217–223 (1992).