

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Sven Feuerbacher
aus Heidenheim

Tag der mündlichen Prüfung: 29.10.2004

**Unkonventionelles Verhalten von
Dianionen und vibronische
Wechselwirkung in metastabilen Anionen**

Gutachter: Prof. Dr. Lorenz S. Cederbaum
Prof. Dr. Jochen Schirmer

Anhand von zweifach negativ geladenen Halogenoplatinaten und organischen Verbindungen mit delokalisierten π -Elektronen demonstriert diese Arbeit unkonventionelles Verhalten von Dianionen. Zum einen zeigte die Studie der Metallkomplexe, dass deren Orbitalreihenfolge sich fundamental von der in Standardbüchern gelehrt unterscheidet. Weiterhin wurde bei den untersuchten radartigen Kohlenstoffdianionen $(CC_2)_n^{2-}$ ($n = 3 \dots 6$) eine Antikorrelation von Aromatizität und elektronischer Stabilität beobachtet. Um die Größen des Molekülgerüsts als Stabilisierungsfaktor auszuschließen, studierte ich die Dianionenreihe $(C_2-C_6H_{2n}-C_2)^{2-}$ ($n = 2 \dots 5$). Auch hier korrelierte verminderte Delokalisierung der Elektronen mit erhöhter elektronischer Stabilität.

Bei obigen Studien kam einmal mehr das Problem auf, Energien und Lebensdauern von metastabilen, (mehrfach) negativ geladenen Systemen akkurat zu bestimmen. In dieser Arbeit wird die neue Methode CAP/ $\Sigma^{(2)}$ vorgestellt, die aufgrund ihrer Effizienz und einfachen Implementierbarkeit das Potential bietet, eine Standardmethode für die Lösung dieses Problems zu werden. Nicht nur größere Systeme bis zu Trichlorbenzol konnten damit untersucht werden, sogar die Berechnung von komplexen Potentialenergieflächen ist nun möglich, wobei der Imaginärteil die Lebensdauer des metastabilen Systems in Abhängigkeit von den Kernkoordinaten beschreibt.

Die Berechnung dieser Flächen für die Anionen von Chlorethen und Tris(borame-thyl)amin erlaubte die Überprüfung von theoretisch getroffenen, universellen Vorhersagen über neuartige Phänomene bei der vibronischen Wechselwirkung von Resonanz-zuständen. Für nicht-entartete, wechselwirkende Zustände fand ich, dass im Gegen-satz zu der bei elektronisch stabilen Zuständen auftretenden konischen Kreuzung hier zwei komplexe Durchschneidungspunkte auftreten und die Real- bzw. Imaginärteile der Energie sich sogar entlang eines ganzen Saumes schneiden. Auch bei entarteten Reso-nanzzuständen zeigte der Imaginärteil der Energie eine deutliche Abhängigkeit von der Molekülstruktur, ähnlich der des Realteils.

By means of studying doubly negatively charged halogenoplatinates and organic compounds containing delocalized π electrons, this thesis demonstrates unconventional behavior of dianions. First, the study of the complexes showed that the order of their orbitals deviates fundamentally from the one known from textbooks. Second, an

anti-correlation between aromaticity and electronic stability was observed in the investigated, wheel-like carbon dianions $(CC_2)_n^{2-}$ ($n = 3 \dots 6$). In order to rule out the size of the molecular framework as a stabilising factor, I studied the series of dianions $(C_2-C_6H_{2n}-C_2)^{2-}$ ($n = 2 \dots 5$). Here, diminished delocalisation also correlated with increased electronic stability.

During the studies above once again the problem occurred to accurately calculate energies and lifetimes of metastable, (multiply) negatively charged systems. In this thesis, the new method $CAP/\Sigma^{(2)}$ is presented, which possesses the potential to become a standard method to solve this problem, because it is efficient and easy to implement. Not only large systems up to trichlorobenzene could be studied with this method, even the calculation of complex potential energy surfaces became possible, with the imaginary part describing the dependency of the lifetime of the metastable system on nuclear coordinates.

The calculation of such surfaces for the anions of chlorethene and tris(borame-thyl)amin allowed a check of theoretical, universal predictions concerning the vibronic interaction of resonance states. For non-degenerate, interacting states I found that two complex intersection points occur, in contrast to the single conical intersection in the case of electronically bound states; additionally, the real and imaginary parts of the energy even intersect on a whole seam. The imaginary part of the energy of degenerate states showed a clear dependency on the molecular structure as well, similar to the one of the real part.

Meinem Bruder

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Quantenchemische Methoden	7
2.1	Born-Oppenheimer Näherung	8
2.2	Hartree-Fock-Näherung	9
2.2.1	Herleitung der Grundgleichungen	9
2.2.2	Eingeschränktes (restricted) Hartree-Fock (RHF)	11
2.2.3	Uneingeschränktes (unrestricted) Hartree-Fock (UHF)	12
2.2.4	Eingeschränktes, offenschaliges (restricted open shell) Hartree-Fock (ROHF)	13
2.2.5	Koopmans' Theorem	14
2.3	Korrelierte Methoden	14
2.3.1	Møller-Plesset-Störungstheorie	15
2.3.2	Coupled Cluster	16
2.3.3	Green'sche Funktion für die äußere Valenz (OVGF)	18
2.4	Chemische Verschiebung	19
3	Dianionische Halogenoplatinate	21
3.1	Tetrahalogenoplatinate(II)	23
3.2	Hexahalogenoplatinate(IV)	26
3.2.1	Relativistische Methoden	27
3.2.2	Korrelierte Methoden	33
3.2.3	Repulsive Coulomb-Barrieren	38
3.3	Diskussion und Folgerungen	41

4	Delokalisierung in Dianionen	44
4.1	Radartige Kohlenstoff-Dianionen	44
4.1.1	Geometrien	47
4.1.2	Elektronische Stabilität	53
4.1.3	Aromatizität	56
4.2	Feinabstimmung der Delokalisierung in $(C_2-C_6H_{2n}-C_2)^{2-}$, $n = 2 \dots 5$. .	61
4.2.1	Geometrien	63
4.2.2	Elektronische Stabilität	68
4.2.3	Diskussion der Resultate	72
4.2.4	Stabilisierung durch Cäsiumkationen	78
4.3	Zusammenfassung und Folgerungen	82
5	Herleitung und Test von CAP/$\Sigma^{(2)}$	84
5.1	Herleitung des Formalismus	86
5.1.1	Von der Ein-Teilchen-Greens-Funktion abgeleitetes optisches Potential	87
5.1.2	Von CAP/ADC(n) abgeleitetes, nicht-hermitesches optisches Potential	90
5.1.3	Implementierung des Formalismus	96
5.2	Einfache Anwendungen	100
5.2.1	Die ${}^2\Pi_g$ -Resonanz von N_2^-	101
5.2.2	Weitere Beispiele	110
5.3	Zusammenfassung und Diskussion	119
6	Vibronische Kopplung von Resonanzzuständen	123
6.1	Theoretische Grundlagen	127
6.1.1	Gekoppelte PES gebundener elektronischer Zustände	127
6.1.2	Gekoppelte PES metastabiler elektronischer Zustände	130
6.2	Modell-Hamilton-Operatoren für nicht-entarte Zustände	133
6.2.1	Allgemeine Eigenschaften	133
6.2.2	„Normale“ konische Durchschneidung	135
6.2.3	Minimales Modell für Resonanzen	136
6.2.4	Linearer Ansatz für Breiten	138
6.2.5	Komplexe Kopplung	140

6.2.6	Vollständig lineares Modell	142
6.2.7	Modell höherer Ordnung	146
6.2.8	Diskussion	147
6.3	Resonanzen im Chlorethen-Anion	149
6.3.1	Details zu den Berechnungen	150
6.3.2	Resultate	151
6.4	Jahn-Teller-Effekt für gebundene Zustände	159
6.5	Erweiterung der Jahn-Teller-Theorie auf metastabile Zustände	160
6.5.1	Lineare Entwicklung	161
6.5.2	Quadratische Entwicklung	162
6.5.3	Andere Jahn-Teller-Fälle	168
6.6	Resonanzen im Tris(boramethyl)amin-Anion	170
6.6.1	Details zu den Berechnungen	170
6.6.2	Ergebnisse	170
6.7	Zusammenfassung	178
7	Zusammenfassung	181
	Literaturverzeichnis	186
	Publikationsliste	201

Kapitel 1

Einleitung

Schon ganz am Anfang einer chemischen Ausbildung lernt man das Konzept eines *Ions* kennen. Die fundamentalen Unterschiede zwischen Kationen und Anionen werden aber nur sehr spät oder gar nicht vermittelt. Auf den ersten Blick erscheinen positiv und negativ geladene Teilchen recht ähnlich: Erstere besitzen weniger Elektronen als die Summe der Kernladungen des Teilchens, letztere hingegen mehr. Gerade dieser subtile Unterschied führt aber zu einem gänzlich anderen Verhalten.

Es erscheint klar, dass ein N -fach positiv geladenes System bis zu N Elektronen binden kann. Demnach sollten alle Kationen und neutralen Systeme zumindest in ihrem Grundzustand stabil gegenüber Elektronenabgabe sein. Schon das Hinzufügen eines einzigen weiteren Elektrons zu einem neutralen System wirft allerdings die Frage auf, ob und wie im erhaltenen Anion noch alle Elektronen gebunden sind. Die Erfahrung hat gezeigt, dass fast alle Elemente gebundene Monoanionen bilden können, aber viele kleine Moleküle wie N_2 und CO sind dazu nicht in der Lage. [1,2] Die Hinzunahme von weiteren Elektronen ergibt mehrfach negativ geladene Systeme. Deren starke intramolekulare Coulomb-Abstoßung führt dazu, dass nur sehr wenige kleine Dianionen oder höher geladene Teilchen tatsächlich isoliert für sich existieren. Ein kürzlich erschienener Übersichtsartikel von Dreuw fasst die vor allem im Laufe der letzten Dekade erarbeiteten Resultate zusammen, [3] sowohl experimenteller als auch theoretischer Natur.

Es stellt sich allerdings die Frage, warum diese erläuterten Unterschiede zwischen Kationen und Anionen so wenig bekannt sind. Dies lässt sich einfach dadurch erklären, dass der Chemiker gewohnt ist, Ionen immer implizit einschließlich ihrer Umgebung zu betrachten. Durch die elektrostatische Wechselwirkung mit Lösungsmittelmolekülen

oder Gegenionen im Festkörper werden Anionen so stark stabilisiert, dass in diesen Fällen alle Elektronen des Teilchens gebunden sind. [4–6] Nur in der Gasphase, d.h. isoliert von allen stabilisierenden Einflüssen, kann die Instabilität von Anionen bezüglich spontaner Elektronenabgabe zu Tage treten. So verwundert es nicht, dass man in Lehrbüchern immer noch Di- und Trianionen wie Carbonat CO_3^{2-} , Sulfat SO_4^{2-} und Phosphat PO_4^{3-} behandelt findet - ohne einen Hinweis auf deren bereits nachgewiesene Instabilität [7–10] in der Gasphase.

Die Tatsache, dass es in der Quantenchemie eher die Regel denn die Ausnahme ist, Teilchen ohne zusätzliches Lösungsmittel oder Gegenionen zu untersuchen, macht das Erscheinen der vielen theoretischen Arbeiten über die Stabilität oder Instabilität von Anionen verständlich. In den letzten 15 Jahren wurden unter anderem von Cederbaum und Mitarbeitern vor allem Dianionen intensiv untersucht, [3] wobei einer der Schwerpunkte auf der Frage lag, welche strukturellen Details zu einem stabilen Dianion führen. Es gelang auch, hierfür einige Faustregeln aufzustellen, z.B. das so genannte „ionische Modell“. [7] Aber im Allgemeinen sind immer noch genaue *ab initio* Berechnungen notwendig, um über die Stabilität von individuellen Dianionen zu entscheiden. In Kapitel 2 werden zunächst die üblichen zur Berechnung von Elektronenablöseenergien verwendeten *ab initio* Methoden kurz erläutert. Dieses Kapitel macht auch die Möglichkeiten und Grenzen dieser Techniken klar. Außerdem erlaubt es eine bessere Einordnung der in dieser Arbeit neu entwickelten Methode CAP/ $\Sigma^{(2)}$ (s.u.) in die standardmäßig verwendeten Techniken.

Wie in vergangenen Arbeiten festgestellt wurde, zeigen Dianionen immer wieder überraschende Verhaltensweisen, die dem Lehrbuchwissen widersprechen und somit eine nähere Untersuchung interessant machen. Als Beispiele seien hier angeführt: das Vorliegen eines vierfach koordinierten Sauerstoffatoms im kovalent gebundenen Dianion $\text{O}(\text{CC})_4^{2-}$, [11] das im isolierten Zustand stabil ist, und die elektronische Instabilität von $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$ ($n = 5 \dots 11$) [12]. Eines der Hauptthemen der vorliegenden Arbeit ist das unkonventionelle Verhalten von zwei verschiedenen Typen von Dianionen.

Zum einen handelt es sich dabei um die Tetra- und Hexahalogenoplatinate PtX_4^{2-} ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und PtX_6^{2-} ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). Das Interesse an diesen Verbindungen wurde durch neuere experimentelle Messungen geweckt. Technische Neuentwicklungen ermöglichten Wang und Wang die Aufnahme der Photoelektronenspektren von Dianionen in der Gasphase. [13] Dabei beobachteten sie Signale bei *negativen* Elektronena-

blöseenergien für PtX_4^{2-} ($X = \text{Cl}, \text{Br}$). [14] Außerdem ordneten sie sowohl für Tetra- als auch für Hexahalogenometallate die beobachteten Signale der Elektronenablösung aus bestimmten Orbitalen zu. Diese Zuordnung folgte dem Standardbild der Orbitalreihenfolge von Metallkomplexen, das in Lehrbüchern zu finden ist. Dieses Standardbild basiert aber auf den Erfahrungen, die von Lösungen oder Festkörpern gewonnen wurden. In Kapitel 3 dieser Arbeit findet sich die Überprüfung der Zuordnung für isoliert vorliegende Dianionen [15] und auch der negativen Elektronenablöseenergien.

Die zweite Art von Dianionen, die unkonventionelles Verhalten zeigen, sind organische, cyclische Moleküle. Im Ring können π -Orbitale dazu beitragen, die zusätzlichen beiden Ladungen über das ganze Molekül zu delokalisieren. Dem organischen Chemiker ist diese Delokalisierung und vor allem der Spezialfall der Aromatizität primär durch ihre *stabilisierende* Wirkung bekannt. Hier liegt also folgender Gegensatz vor: Auf der einen Seite die Destabilisierung durch die starke Coulomb-Abstoßung der beiden negativen Ladungen, auf der anderen Seite die Stabilisierung durch Delokalisierung. Die genauere Untersuchung der Wechselbeziehung dieser beiden Faktoren findet sich in Kapitel 4 der vorliegenden Arbeit. Speziell untersuchte ich die radartigen Kohlenstoff-Dianionen $(\text{CC}_2)_n^{2-}$ ($n = 3 \dots 6$) [16], die aufgrund ihrer Lewisstrukturen Aromatizität erwarten ließen. Die in dieser Studie gewonnenen Erkenntnisse wurden anhand der Reihe der verschieden stark am Ring hydrierten Phen-1,4-ylenbisethinide $(\text{C}_2\text{-C}_6\text{H}_{2n}\text{-C}_2)^{2-}$ ($n = 2 \dots 5$) weiter vertieft. [17] Diese organischen Dianionen ähneln sich strukturell stark, bieten aber die Möglichkeit, die Delokalisierung der Elektronen zu „tunen“. Somit konnten die elektronischen Einflüsse auf die Stabilität der Dianionen von den konstitutionellen getrennt untersucht werden.

Das Studium der Phen-1,4-ylenbisethinide zeigte anhand zweier Spezies aus dieser Reihe einmal mehr, dass viele Dianionen trotz einer beachtlichen Ausdehnung des Molekülgerüsts nicht stabil sind. Interessanterweise sind aber viele negativ geladene Systeme zumindest metastabil bezüglich Elektronenabgabe, d.h. sie weisen eine endliche Lebensdauer auf. Dies wird in Abb. 1.1 anhand einiger Beispiele veranschaulicht.

Die Berechnung der Energien und Lebensdauern metastabiler Anionen, auch als Resonanzen bekannt, ist ein intensiv untersuchtes Problem in der Quantenchemie. Die meisten Methoden, die diese Parameter bestimmen können, beruhen auf der Streutheorie. Bekannt sind der **R**-Matrix-Formalismus [23], die Schwinger-Vielkanal-Variationsmethode und die Komplex-Kohn-Technik (für eine Übersicht über letztere zwei Me-

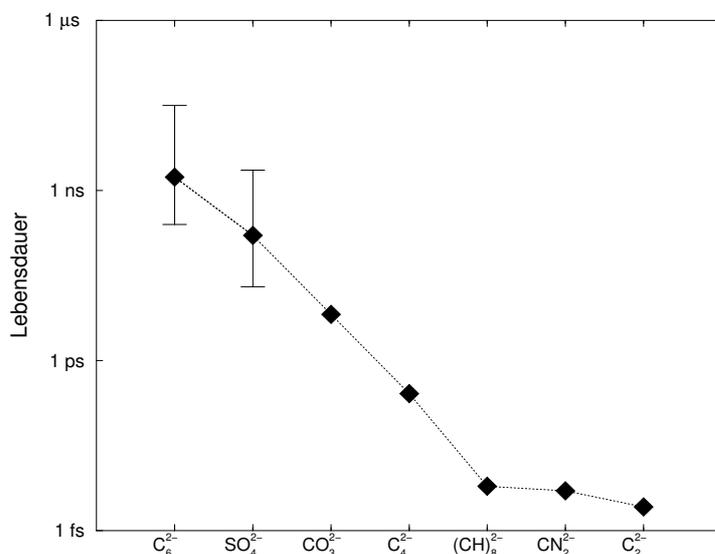


Abbildung 1.1: Vergleich der Lebensdauern einiger Dianionen. Die Werte für C_6^{2-} und SO_4^{2-} stellen grobe Abschätzungen dar [18, 19], die anderen Werte wurden mit der *ab initio* Methode CAP/CI berechnet [20–22].

thoden s. z.B. Ref. [24]). Sie haben allerdings den Nachteil, dass die Resonanzparameter aus den damit berechneten Streuquerschnitten extrahiert werden müssen. Es wurden aber auch andere Methoden entwickelt, die näher mit den Standardtechniken der Quantenchemie verwandt sind und sich mehr auf die Beschreibung der Korrelation als auf die des elektronischen Kontinuums konzentrieren. Die so genannte „complex scaling“ Technik [25] und Methoden, die auf komplexen absorbierenden Potentialen (complex absorbing potentials, CAPs) [26–28] basieren, liefern die Energie und Lebensdauer einer Resonanz direkt.

Die vor einigen Jahren entwickelte CAP/CI-Methode [28] entstand aus der Kombination eines CAP mit der Multireferenz-Konfigurations-Wechselwirkungs-Methode (multi reference configuration interaction, MR-CI) und wurde inzwischen erfolgreich auf diverse Beispiele angewendet. [20, 21, 29] Aber diese Methode besitzt auch einige Nachteile. Zum einen müssen Matrizen, die Dimensionen von mehreren zehntausend haben können, Dutzende von Malen diagonalisiert werden. Weiterhin ist nicht klar ersichtlich, wie und ob das untersuchte System sowohl mit N als auch mit $(N - 1)$ Elektronen konsistent behandelt werden kann. Letztlich leidet CAP/CI auch an dem bekannten Problem, dass abgebrochene CI-Entwicklungen nicht größenkonsistent sind.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit war demzufolge die Entwicklung einer ef-

fizienten neuen Methode, die mit ähnlicher Präzision Energien und Lebensdauern von metastabilen Anionen liefert, ohne dabei durch oben genannte Probleme belastet zu sein. Den Ausgangspunkt bildete dabei eine Arbeit von Santra und Cederbaum, [30] die aufzeigte, wie der algebraisch diagrammatische Konstruktions-Formalismus (algebraic diagrammatic construction, ADC) [31, 32] auf einen Hamilton-Operator angewandt werden kann, der ein CAP enthält. Kapitel 5 demonstriert, wie daraus durch die Projektion der CAP/ADC-Matrix in zweiter Ordnung auf den Ein-Teilchen-Raum die neue CAP/ $\Sigma^{(2)}$ -Methode hergeleitet werden kann. [33] Außerdem zeigt dieses Kapitel anhand der Untersuchung einer Reihe von verschiedenen Beispielen, dass CAP/ $\Sigma^{(2)}$ den genannten Anforderungen genügt.

Es stellte sich heraus, dass die CAP/ $\Sigma^{(2)}$ -Technik sogar so effizient ist, dass erstmals die Berechnung von Potentialenergieflächen (potential energy surfaces, PES) metastabiler Teilchen mit einem vernünftigen Arbeitsaufwand möglich wurde. Da die Energien und Lebensdauern dieser Teilchen im Rahmen des zeitunabhängigen Bildes vereinigt in einer komplexen Größe dargestellt werden, sind auch die PES komplex. Dabei beschreibt der Realteil der PES die Abhängigkeit der Energie der Resonanz von den Kernkoordinaten, der Imaginärteil hingegen dieselbe Abhängigkeit der Lebensdauer. Für gebundene Zustände, die natürlich reelle PES besitzen, stellt die durch Kernbewegungen vermittelte (vibronische) Wechselwirkung verschiedener Zustände schon seit vielen Dekaden ein intensiv studiertes Forschungsgebiet dar (s. z.B. Refs. [34,35]). Hingegen ist über die Wechselwirkung komplexer PES fast nichts bekannt - der zusätzliche Imaginärteil der Energie lässt aber interessante neue Phänomene erwarten.

Der zweite Hauptteil meiner Arbeit beschäftigt sich somit mit der vibronischen Kopplung metastabiler Zustände von Anionen und findet sich in Kapitel 6. Ausgehend von einem Modell-Hamilton-Operator, der schon vor fast zwanzig Jahren von Estrada und Mitarbeitern vorgeschlagen wurde, untersuchte ich systematisch den Einfluss von Erweiterungen desselben auf die Topologie der PES. Anhand der Berechnung der PES zweier Resonanzzustände des Chlorethen-Anions mit Hilfe von CAP/ $\Sigma^{(2)}$ gelang es auch, die in den Modellen gefundenen neuen Phänomene zu veranschaulichen [36]. Die studierten Modell-Hamilton-Operatoren basierten allerdings auf der Annahme, dass die beiden Resonanzzustände des Anions an der Gleichgewichts-Geometrie des zugrunde liegenden neutralen Systems nicht entartet sind. Geht man von entarteten Zuständen aus, handelt es sich um einen Jahn-Teller-Fall. Der bekannteste Jahn-Teller-Effekt,

d.h. die Kopplung eines doppelt entarteten Zustands mittels einer doppelt entarteten Schwingungsmode ($E \otimes e$), wird in dieser Arbeit ebenfalls für metastabile Zustände behandelt. Auch hier wurden die Ergebnisse für die Topologie der komplexen PES mittels deren Berechnung für ein konkretes Beispiel untermauert. Mit Hilfe der CAP/ $\Sigma^{(2)}$ -Methode gelang es, die komplexen PES entlang zweier entarteter Schwingungsmoden von Tris(boromethyl)amin für den entarteten Π -artigen Resonanzzustand des entsprechenden Anions zu bestimmen. [37]

Abschließend liefert Kapitel 7 eine Zusammenfassung der erarbeiteten Ergebnisse.

Kapitel 2

Quantenchemische Methoden

Quantenchemische Rechnungen haben das Ziel, Eigenschaften von Atomen oder Molekülen zu beschreiben. Kernpunkt dieser Rechnungen ist die zeitabhängige *Schrödinger-Gleichung*. Häufig - wie auch in der vorliegenden Arbeit - betrachtet man allerdings zeitunabhängige Systeme, für die man die entsprechende zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung folgendermaßen formuliert:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{Q}). \quad (2.1)$$

Hierin ist E die Energie des stationären Zustands, der durch die Wellenfunktion ψ beschrieben wird; jene hängt von *allen* elektronischen Koordinaten $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i\}$ und *allen* Kernkoordinaten $\mathbf{Q} = \{\mathbf{Q}_i\}$ ab. Der Hamilton-Operator \hat{H} ist gegeben durch:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (2.2)$$

wobei der Index N für die Kerne und der Index e für die Elektronen steht. \hat{T} bezeichnet die Operatoren der kinetischen Energie und \hat{V} die Operatoren der potentiellen Energie. Für K Atomkerne und M Elektronen ergeben sich diese Operatoren im Ortraum (unter Verwendung atomarer Einheiten, d.h. $\hbar = m_e = e(4\pi\epsilon_0)^{-1} = 1$) als folgende Summen:

$$\hat{T}_N + \hat{T}_e = - \sum_i^K \frac{1}{2M_i} \nabla_{\mathbf{Q}_i}^2 - \sum_i^M \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2, \quad (2.3)$$

$$\hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} = \sum_{i,j < i}^K \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{Q}_i - \mathbf{Q}_j|} - \sum_i^M \sum_j^K \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{Q}_j|} + \sum_{i,j < i}^M \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.4)$$

Diese Gleichung ist nur für das Zwei-Teilchen-Problem aus einem Kern und einem Elektron (so genannte Wasserstoff-ähnliche Atome) analytisch lösbar. Für die

Behandlung größerer Systeme müssen demnach Näherungen verwendet werden. Wohl die wichtigste davon ist die im nächsten Abschnitt besprochene.

2.1 Born-Oppenheimer Näherung

Schon 1927 zeigten Born und Oppenheimer, dass sich Kern- und Elektronenbewegung in den meisten Fällen in guter Näherung voneinander trennen lassen. [38] Dies wurde mit dem großen Massenunterschied zwischen Atomkernen und Elektronen begründet, der selbst für das kleinste quantenchemisch untersuchte System - das Wasserstoffatom - schon etwa 2000:1 beträgt. Die schweren Kerne bewegen sich demnach sehr viel langsamer als die Elektronen, wodurch man annehmen kann, dass die Elektronen sich für jede Kerngeometrie in einem entsprechenden stationären Zustand befinden. Die Bewegungen sind also auf der Zeitskala der Elektronen unabhängig voneinander, was zu folgendem Produktansatz für die Gesamtwellenfunktion führt:

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) = \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{Q}) \cdot \chi(\mathbf{Q}). \quad (2.5)$$

Die elektronische Wellenfunktion Ψ hängt nur noch parametrisch von den Kernkoordinaten ab, was durch den Strichpunkt zwischen \mathbf{r} und \mathbf{Q} anstatt des Kommas bei ψ angedeutet wird. χ bezeichnet die Wellenfunktion, die die Bewegung der Kerne beschreibt. Setzt man diesen Ansatz in Gleichung (2.1) ein, kann jene in eine elektronische Gleichung

$$\left[-\sum_i^M \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + -\sum_i^M \sum_j^K \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{Q}_j|} + \sum_{i,j < i}^M \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{Q}) = E_e(\mathbf{Q}) \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{Q}) \quad (2.6)$$

und eine Gleichung für die Kerne

$$\left[-\sum_i^K \frac{1}{2M_i} \nabla_{\mathbf{Q}_i}^2 + \sum_{i,j < i}^K \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{Q}_i - \mathbf{Q}_j|} + E_e(\mathbf{Q}) \right] \chi(\mathbf{Q}) = \left[\hat{T}_N + E_{tot}(\mathbf{Q}) \right] \chi(\mathbf{Q}) = E \chi(\mathbf{Q}) \quad (2.7)$$

separiert werden. Diese beiden Gleichungen lassen sich nun voneinander entkoppelt lösen, wobei der Schwerpunkt der Quantenchemie meist auf der elektronischen Gleichung liegt. Man sieht, dass die totale Energie $E_{tot}(\mathbf{Q})$, die als Summe der elektronischen Energie und der Kern-Kern-Abstoßung definiert ist, gerade dem Potentialterm der Schrödinger-Gleichung (2.7) entspricht. Die Hyperfläche, die man durch

Auftragen von E_{tot} gegen die Kernkoordinaten erhält, wird als *Born-Oppenheimer-Potentialenergiefläche* (potential energy surface, PES) bezeichnet. Die Kerne bewegen sich also quasi auf der von den Elektronen erzeugten PES, was auch als *adiabatische Näherung* bezeichnet wird. Jene ist gut, solange der untersuchte Zustand energetisch klar von den übrigen getrennt ist. Ist dies nicht der Fall, können schnelle, so genannte nicht-adiabatische Kernbewegungen dazu führen, dass sich Kern- und Elektronenbewegung nicht länger separieren lassen.

Angenommen, die Born-Oppenheimer Näherung ist hinreichend gut erfüllt, so wirft der Zwei-Teilchen-Operator \hat{V}_{ee} , der die Abstoßung der Elektronen beschreibt, dennoch weitere Probleme auf. Durch diesen Term entkoppelt die Schrödinger-Gleichung für M Elektronen nicht in M einzelne Ein-Teilchen-Gleichungen, was die Lösung entschieden erschwert. Mit einem geeigneten Ansatz für die elektronische Gesamtwellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{Q})$ erhält man jedoch die weit verbreitete approximative *Hartree-Fock-Lösung*, auf der die meisten fortgeschritteneren Methoden aufbauen (s. dazu z.B. Ref. [39]).

2.2 Hartree-Fock-Näherung

2.2.1 Herleitung der Grundgleichungen

Die eigentliche Näherung der Hartree-Fock-(HF) Methode besteht in der Wahl des Ansatzes: Die elektronische HF-Wellenfunktion für den Grundzustand des Systems wird mittels einer *Slater-Determinante* $|\Phi_0\rangle$ [39] aus Spinorbitalen $\{\phi_i\}$ beschrieben, wofür sich folgende Schreibweise eingebürgert hat:

$$|\Phi_0\rangle = |\phi_1\phi_2 \cdots \phi_M|. \quad (2.8)$$

Dieser Ansatz trägt Paulis Antisymmetrie-Prinzip Rechnung, macht aber strenggenommen nur für *unabhängige* Teilchen Sinn - die direkte Wechselwirkung zwischen zwei oder mehreren Elektronen kann mit Hilfe dieses Ansatzes nicht erfasst werden. Mit Hilfe des Variationsprinzips wird nun ein Satz Spinorbitale gesucht, der den Erwartungswert der Energie $\langle E_e \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H}_e | \Phi_0 \rangle$ minimiert. Um die Orthonormalität der Spinorbitale $\{\phi_i\}$ zu garantieren, werden zusätzliche Lagrange'sche Multiplikatoren λ_{ij} eingeführt. Der Ansatz (2.8) führt mit Hilfe des in den Gleichungen (2.2) und (2.3) definierten

Hamilton-Operators schließlich zu folgendem Funktional für die Energie:

$$\tau[\{\phi_i\}, \{\lambda_{ij}\}] = \sum_i^M h_i(n) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^M V_{ij[ij]} + \sum_{i,j}^M \lambda_{ij} [\delta_{ij} - \langle \phi_i | \phi_j \rangle]. \quad (2.9)$$

Zur Vereinfachung wurden dabei folgende Abkürzungen definiert:

$$h_i(n) = \langle i | \hat{h}(n) | i \rangle = \int d^3 \mathbf{r}_n \phi_i^*(\mathbf{r}_n) \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_n}^2 - \sum_j^K \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{Q}_j|} \right] \phi_i(\mathbf{r}_n), \quad (2.10)$$

$$V_{rstu} = \langle r(1)s(2) | \frac{1}{r_{12}} | t(1)u(2) \rangle \quad (2.11)$$

$$= \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \phi_r^*(\mathbf{r}_1) \phi_s^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_t(\mathbf{r}_1) \phi_u(\mathbf{r}_2) \quad (2.12)$$

und $V_{rs[tu]} = V_{rstu} - V_{rsut}$. Der Operator \hat{h} beinhaltet somit alle Ein-Teilchen-Eigenschaften der Elektronen; für deren Coulomb-Wechselwirkung tritt allerdings die Differenz zweier Terme auf (vgl. die Operatoren \hat{J} und \hat{K} unten). Das Minimum von τ bezüglich der Spinorbitale liefert laut Variationsprinzip den für diesen Ansatz besten Grundzustand Φ_0 . Durch Funktional-Ableitung von τ nach den komplex konjugierten Spinorbitalen $\langle \phi_i |$ erhält man so die Hartree-Fock-Gleichungen, die nach unitärer Transformation der Spinorbitale in die kanonischen Hartree-Fock-Gleichungen übergehen. Man hat nun tatsächlich M Ein-Teilchen-Gleichungen:

$$\hat{F} \phi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_1), \quad i = 1, \dots, M, \quad (2.13)$$

wobei sich die Diagonalmatrix ϵ aus der Transformation der Matrix λ ergibt und der *Fock-Operator* \hat{F} folgendermaßen definiert ist:

$$\hat{F}(n) = \hat{h}(n) + \sum_j^M \left[\hat{J}_j(n) - \hat{K}_j(n) \right], \quad (2.14)$$

mit dem Coulomb-Operator \hat{J} und dem Austausch-Operator \hat{K} :

$$\hat{J}_j(n) \phi_i(\mathbf{r}_n) = \left[\int d^3 \mathbf{r}' \phi_j^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}'|} \phi_j(\mathbf{r}') \right] \phi_i(\mathbf{r}_n), \quad (2.15)$$

$$\hat{K}_j(n) \phi_i(\mathbf{r}_n) = \left[\int d^3 \mathbf{r}' \phi_j^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}'|} \phi_i(\mathbf{r}') \right] \phi_j(\mathbf{r}_n). \quad (2.16)$$

Diese M Gleichungen sind gekoppelte, nicht lineare Integro-Differential-Gleichungen, die iterativ gelöst werden müssen. Mit geeigneten Startorbitalen $\{\phi_i^{(0)}\}$ baut man

zunächst den Fock-Operator $\hat{F}^{(0)}$ auf. Die Lösungen der Hartree-Fock-Gleichungen sind nun *bessere* Spinorbitale $\{\phi_i^{(1)}\}$, die einen *besseren* Fock-Operator $\hat{F}^{(1)}$ definieren. Durch Festlegung geeigneter Konvergenz-Bedingungen erhält man schließlich einen selbst-konsistenten Satz von Spinorbitalen, die ein entsprechendes elektrisches Feld festlegen - man spricht bei der HF-Methode demnach auch von der Methode des selbst-konsistenten Feldes (self consistent field, SCF). Das heißt, jedes Elektron bewegt sich nur in dem durch die anderen Elektronen und die Kerne gebildeten effektiven Feld und „sieht“ demnach die übrigen Elektronen nicht direkt, sondern nur dieses gemittelte Feld. Die explizite Wechselwirkung, die hier vernachlässigt wird, ist in der Quantenchemie unter der Bezeichnung *Korrelation* bekannt.

2.2.2 Eingeschränktes (restricted) Hartree-Fock (RHF)

Für geschlossenschalige (closed shell) Atome/Moleküle führt die Spinsymmetrie des Systems zu einer Vereinfachung der HF-Gleichungen. Die Summation über die Spinfunktionen σ_i führt zu rein räumlichen Eigenwertgleichungen für die Ortsanteile φ_i der Spinorbitale $\phi_i = \varphi_i \sigma_i$. Diese werden als eingeschränkte HF-Gleichungen (restricted HF, RHF) bezeichnet und weisen einen leicht modifizierten Fock-Operator auf:

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_j^{M/2} [2\hat{J}_j - \hat{K}_j], \quad (2.17)$$

wobei \hat{J} und \hat{K} ebenso wie oben, aber nun mittels der Ortsorbitale φ_i definiert sind. Zu beachten sind der Faktor 2 vor dem Coulomb-Operator und die Tatsache, dass die Summation nun über die $M/2$ besetzten Ortsorbitale läuft.

Für molekulare Probleme lassen sich die RHF-Gleichungen dennoch nur über eine weitere Näherung lösen. Roothaan führte hierzu eine Basis $\{\theta_n\}$ ein, in der die Einzelteilchen-Funktionen $\{\varphi_i\}$ dargestellt werden [39, 40]:

$$\varphi_i = \sum_n c_{in} \theta_n, \quad i = 1, \dots, M/2. \quad (2.18)$$

Durch Darstellung der RHF-Gleichungen in dieser Basis erhält man eine Matrix-Gleichung:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon, \quad (2.19)$$

wobei die Matrix \mathbf{C} aus den Entwicklungskoeffizienten c_{in} gebildet wird und die Elemente der Fock-Matrix \mathbf{F} bzw. der Überlapp-Matrix \mathbf{S} wie folgt definiert sind:

$$(\mathbf{F})_{ij} = \int d^3\mathbf{r}_1 \theta_i^*(\mathbf{r}_1) \hat{F} \theta_j(\mathbf{r}_1), \quad (2.20)$$

$$(\mathbf{S})_{ij} = \int d^3\mathbf{r}_1 \theta_i^*(\mathbf{r}_1) \theta_j(\mathbf{r}_1). \quad (2.21)$$

Die Darstellung der in \hat{F} enthaltenen Operatoren \hat{J} und \hat{K} in der Basis $\{\theta_n\}$ führt letztlich zu den analog zu Gleichung (2.12) definierten so genannten 4-Index-Integralen bzw. Coulomb-Matrixelementen V_{rstu} . Das nicht-lineare Gleichungssystem (2.19) muss ebenfalls iterativ gelöst werden; gesucht sind nun nicht mehr direkt die Ortsorbitale $\{\varphi_i\}$, sondern die Entwicklungskoeffizienten c_{in} . Auf diese Weise wurden die RHF-Gleichungen zwar stark vereinfacht, jedoch hängt das Resultat nun zusätzlich von der Wahl der Basis ab - nur die Extrapolation auf eine unendlich große Basis liefert das „exakte“ HF-Ergebnis.

2.2.3 Uneingeschränktes (unrestricted) Hartree-Fock (UHF)

Auch offenschalige Systeme sind für den Quantenchemiker von Interesse. Selbst so einfache Systeme wie das Lithiumatom können mittels RHF nicht mehr beschrieben werden. Die Verallgemeinerung des oben beschriebenen Formalismus auf Atome bzw. Moleküle, bei denen ein oder mehrere ungepaarte Elektronen vorliegen, wurde von Pople und Nesbet hergeleitet. [41]

Hierzu wird die Beschränkung, dass die Ortsorbitale von Elektronen mit α - bzw. β -Spin paarweise gleich sein müssen, aufgehoben. Durch Summation über die Spinanteile erhält man somit *zwei* Gleichungen für uneingeschränktes HF (unrestricted HF, UHF):

$$\hat{F}^\alpha \varphi_i^\alpha(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i^\alpha \phi_i^\alpha(\mathbf{r}_1), \quad i = 1, \dots, M^\alpha, \quad (2.22)$$

$$\hat{F}^\beta \varphi_i^\beta(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i^\beta \phi_i^\beta(\mathbf{r}_1), \quad i = 1, \dots, M^\beta. \quad (2.23)$$

Der Fock-Operator für die Ortsorbitale der Elektronen mit α -Spin hat die Form

$$\hat{F}^\alpha = \hat{h} + \sum_j^{M^\alpha} \left[\hat{J}_j^\alpha - \hat{K}_j^\alpha \right] + \sum_j^{M^\beta} \hat{J}_j^\beta, \quad (2.24)$$

\hat{F}^β ergibt sich völlig analog durch Austausch der Indizes α und β . Das heißt, es wird zwar die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen unterschiedlichen Spins

berücksichtigt, Austausch existiert aber nur zwischen solchen mit gleichem Spin, da nur diese ununterscheidbar voneinander sind.

Analog erhält man nun auch zwei Matrix-Gleichungen

$$F^\alpha C^\alpha = S^\alpha C^\alpha \epsilon^\alpha, \quad (2.25)$$

$$F^\beta C^\beta = S^\beta C^\beta \epsilon^\beta, \quad (2.26)$$

die das Gegenstück zur Roothaan-Gleichung (2.19) sind.

Der größte Nachteil dieser Näherung ist, dass die geschlossene Schalenstruktur der gepaarten Elektronen verlorengeht, da man unterschiedliche Ortsorbitale und Orbitalenergien für Elektronen mit verschiedenem Spin erhält. Damit kann auch die qualitative Molekülorbital-(MO) Theorie nicht mehr mit den Resultaten in Beziehung gesetzt werden. Außerdem stellen die UHF-Lösungen nicht notwendigerweise Eigenfunktionen des Spinoperators \hat{S}^2 dar.

2.2.4 Eingeschränktes, offenschaliges (restricted open shell) Hartree-Fock (ROHF)

Unter den Namen eingeschränktes, offenschaliges HF fallen mehrere Methoden, deren jeweilige Definition bei Verwendung eines Standard-Quantenchemie-Programms zunächst nachgeschlagen werden sollte. Für ein System, bei dem die obersten q Orbitale jeweils einfach besetzt sind, kann man die folgende Slater-Determinante als Ansatz verwenden:

$$|\Phi_0\rangle = |\varphi_1\alpha\varphi_1\beta \cdots \varphi_p\alpha\varphi_p\beta\varphi_{p+1}\alpha \cdots \varphi_{p+q}\alpha|.$$

Die Variation des entsprechenden Energiefunktional liefert wiederum die Ein-Teilchen-Gleichungen für die Ortsorbitale $\{\varphi_i\}$, wobei die Orbitale $\varphi_1 \dots \varphi_p$ doppelt besetzt sind. Falls die offene Schale allerdings nicht genau halb gefüllt ist, wird ein allgemeinerer Ansatz benötigt. Hier hat sich u.a. die Methode über gebrochenzahlige Besetzungen bewährt; so wird beispielsweise ein Elektron in einem doppelt entarteten Ortsorbital als jeweils ein halbes Elektron in jedem der beiden beschrieben.

Auf eine explizite Angabe der Gleichungen für die entsprechenden Fock-Operatoren und die totale Energie sei hier verzichtet. Jene Formeln und weitere, noch allgemeinere Formalismen finden sich in der einschlägigen Literatur (s. z.B. Ref. [42]).

2.2.5 Koopmans' Theorem

Die *Orbitalenergien* ergeben sich in der RHF-Methode zu

$$\epsilon_i = h_i + \sum_j^{M/2} (2J_{ij} - K_{ij}) = h_i + \sum_j^{M/2} (2V_{ijji} - V_{ijji}). \quad (2.27)$$

In erster Ordnung lassen sich diese nach Koopmans' Theorem mit den Elektronenablöse- (für ein besetztes Orbital φ_i) bzw. Elektronenanlagerungsenergien (für ein unbesetztes Orbital φ_i) in Beziehung setzen. [43] Hierbei ist aber zu beachten, dass die Vorzeichenkonvention für die erwähnten Energien andersherum als für die Orbitalenergien ist: So ergibt z.B. ein unbesetztes Orbital mit positiver Energie eine negative Elektronenanlagerungsenergie. Koopmans' Theorem ist für Elektronenablöseenergien eine recht gute Näherung, da sich die Fehler, die sich durch Vernachlässigung der Relaxation der Orbitale des zurückbleibenden $(M-1)$ -Elektronen-System und der fehlenden Korrelation ergeben, häufig etwa kompensieren. Für Elektronenanlagerungs-Energien haben diese Fehler aber meist dasselbe Vorzeichen, so dass die Beschreibung dieses Prozesses fortgeschrittenere Methoden erfordert, um sinnvolle Ergebnisse zu erhalten (vgl. hierzu z.B. auch die Ergebnisse von CAP/SE und und CAP/ $\Sigma^{(2)}$ in Tabelle 5.5).

Trotz der oben erwähnten Nachteile der UHF-Methode gilt in jener zumindest noch Koopmans' Theorem, so dass auch für offenschalige Systeme Abschätzungen für Elektronenablöse- und Elektronenanlagerungsenergien getroffen werden können. Abschließend sei noch davor gewarnt, dass das Theorem im Gegensatz dazu für die ROHF-Methoden nicht gilt.

2.3 Korrelierte Methoden

Wie oben erwähnt, vernachlässigt die HF-Methode die explizite Wechselwirkung zwischen den Elektronen, d.h. deren Korrelation. Methoden, die jene berücksichtigen, werden als korrelierte oder auch als Viel-Teilchen-Methoden bezeichnet. Da diese im Allgemeinen auf HF aufbauen, bezeichnet man den Unterschied der HF-Energie zu den totalen Energien, die diese Methoden liefern, als Korrelationsenergie (streng genommen ist letztere als Differenz der „exakten“ HF-Energie und der exakten Energie des Systems definiert). Im Folgenden werden die Grundzüge der in dieser Arbeit verwendeten korrelierten Methoden vorgestellt.

2.3.1 Møller-Plesset-Störungstheorie

Die Störungstheorie nach Møller und Plesset (MP) ist ein Spezialfall der Rayleigh-Schrödinger-(RS) Störungstheorie. [39] Für Eigenwertgleichungen der Form

$$H|\Psi_i\rangle = (H_0 + V)|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle \quad (2.28)$$

mit einer kleinen Störung V und bekannten Lösungen der Gleichung

$$H_0|\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (2.29)$$

ergeben sich mittels RS-Störungstheorie folgende Bestimmungsgleichungen für die Energiebeiträge in n -ter Ordnung:

$$E_i^{(n)} = \begin{cases} \langle \Psi_i^{(0)} | H_0 | \Psi_i^{(0)} \rangle, & n = 0 \\ \langle \Psi_i^{(0)} | V | \Psi_i^{(n-1)} \rangle, & n > 0 \end{cases}, \quad (2.30)$$

wobei $\Psi_i^{(n)}$ die Wellenfunktion n -ter Ordnung ist und (solange die Störungsreihe konvergiert)

$$E_i = \sum_n^{\infty} E_i^{(n)}. \quad (2.31)$$

Der Energiebeitrag in zweiter Ordnung Störungstheorie lässt sich auch mit Hilfe der Lösungen des ungestörten Hamilton-Operators H_0 ausdrücken:

$$E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{|\langle \Psi_i^{(0)} | V | \Psi_j^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}}. \quad (2.32)$$

In der MP-Störungstheorie wird H_0 als HF-Hamilton-Operator gewählt und die Wechselwirkung der Elektronen abzüglich des in HF enthaltenen mittleren Felds entspricht dem Störterm V :

$$H_0 = \sum_n^M \hat{h}(n) + \sum_{n,j}^M \left[\hat{J}_j(n) - \hat{K}_j(n) \right], \quad (2.33)$$

$$V = \sum_{i,j < i}^M \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{n,j}^M \left[\hat{J}_j(n) - \hat{K}_j(n) \right]. \quad (2.34)$$

Die HF-Wellenfunktion Φ_0 ist Eigenfunktion von H_0 und demnach mit $\Psi_0^{(0)}$ zu identifizieren. Es folgt eine Grundzustands-Energie nullter Ordnung von $E_0^{(0)} = \sum_i^M \epsilon_i$. Die

Energie erster Ordnung ist auch noch ohne Rückgriff auf angeregte Zustände angebar, man erhält hier gerade die HF-Energie (vgl. auch Gleichung (2.9) und (2.27)):

$$E_0^{(1)} = \sum_i^M \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^M V_{ij[ij]}. \quad (2.35)$$

In höherer Ordnung benötigt man zur Berechnung der Grundzustands-Energie allerdings Matrixelemente von V , die neben dem HF-Grundzustand zusätzlich angeregte Zustände enthalten. Da die Matrixelemente für alle Arten von Slater-Determinanten außer jenen mit *zwei* angeregten Elektronen verschwinden, erhält man in zweiter Ordnung eine immer noch recht einfache Formel:

$$E_0^{(2)} = \sum_{i,j,a,b} \frac{\left| \langle \Phi_0 | \sum_{r,s < r}^M (|\mathbf{r}_r - \mathbf{r}_s|)^{-1} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \right|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} = \sum_{i,j,a,b} \frac{|V_{ij[ab]}|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}, \quad (2.36)$$

worin Φ_{ij}^{ab} einen Zustand bezeichnet, in dem zwei Elektronen aus den besetzten Orbitalen i und j des Grundzustands Φ_0 in die unbesetzten Orbitale a und b angeregt wurden. Die sich somit ergebende Energie des Systems wird als MP-Energie zweiter Ordnung, oder kurz MP2-Energie, bezeichnet.

Die MP-Störungsreihe hat den Vorteil, auf systematische Weise Elektronen-Korrelation mit einzubeziehen und hat - im Gegensatz zur immer noch viel genutzten Konfigurations-Wechselwirkungs- (configuration interaction, CI) Methode - den Vorteil, auch nach Abschneiden von Termen höherer Ordnung immer noch größenkonsistent zu sein. [39] Sie ist allerdings nicht variationell, d.h. die erhaltenen Energien bilden keine obere Schranke für die exakte Energie. Daraus folgt, dass das Einbeziehen von Energiebeiträgen höherer Ordnung nicht zwangsläufig bessere Ergebnisse liefert, und die Einschätzung der Qualität der erhaltenen Resultate kann schwierig sein. Es wurde sogar bewiesen, dass die Störungsreihe in einigen Fällen divergiert (s. z.B. Ref. [44]). Dies sind neben dem stark erhöhten Aufwand für höhere Ordnungen die Hauptgründe, dass MP3-, MP4- oder höhere Methoden in dieser Arbeit nicht zur Anwendung kamen.

2.3.2 Coupled Cluster

Die erst in der letzten Dekade in der Quantenchemie richtig zum Einsatz kommende coupled cluster (CC) Theorie bietet eine weitere Möglichkeit, die Korrelationsenergie

(näherungsweise) zu berechnen. [45] Sie fußt auf der Theorie der korrelierten Elektronenpaare [46,47] und der diagrammatischen Störungstheorie. [48] Aus letzterer stammt auch der exponentielle Ansatz zur Beschreibung eines quantenchemischen Systems: [49]

$$\Psi_0 = e^{\hat{T}} \Phi_0. \quad (2.37)$$

Hierin ist Ψ_0 der exakte und Φ_0 der HF elektronische Grundzustand. Der Operator $e^{\hat{T}}$ ist durch die Taylorreihe der Exponentialfunktion und den so genannten Clusteroperator \hat{T} definiert:

$$e^{\hat{T}} = \sum_i^{\infty} \frac{\hat{T}^i}{i!}, \quad (2.38)$$

$$\hat{T} = \sum_i^M \hat{T}_i, \quad (2.39)$$

wobei M wie oben die Anzahl der Elektronen im Molekül ist und \hat{T}_i die i -fachen Anregungs-Operatoren sind. Beispielsweise ist \hat{T}_2 folgendermaßen definiert:

$$\hat{T}_2 \Phi_0 = \sum_{i,j < i}^M \sum_{a,b < a}^{\infty} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}, \quad (2.40)$$

was allen Anregungen von Elektronen aus besetzten Spinorbitalen i und j in unbesetzte a und b entspricht. Durch Bestimmung der Koeffizienten t_i^a (für Einfachanregungen), t_{ij}^{ab} , etc. wird also die Wellenfunktion Ψ_0 festgelegt. Die Anzahl der möglichen Anregungen wächst allerdings explosionsartig mit der Anzahl der Elektronen, so dass man in den meisten Fällen gezwungen ist, sich auf einige der niedrigsten \hat{T}_i einzuschränken. Bei Nutzung von $\hat{T}_1 + \hat{T}_2$ erhält man die häufig angewandte Methode CCSD (singles plus doubles). [50] Durch Einsetzen des entsprechenden Ansatzes $e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} \Phi_0$ in die Schrödinger-Gleichung und sukzessives Multiplizieren von links mit verschiedenen stark angeregten Konfigurationen erhält man Bestimmungsgleichungen für die Koeffizienten t_i^a und t_{ij}^{ab} . Dieser Satz nicht-linearer Gleichungen wird sodann iterativ gelöst.

Heutzutage sind auch CC-Methoden mit höheren Anregungs-Operatoren im Gebrauch (s. z.B. Refs. [51,52]), die allerdings nach wie vor fast nur für kleine Moleküle verwendbar sind. Ein Vergleich der CC-Methoden mit der MP-Störungsreihe zeigt, dass erstere *ausgewählte Klassen* von Beiträgen *aller Ordnungen* berücksichtigen (CCSD mittels des exponentiellen Ansatzes z.B. Vierfachanregungen über $\hat{T}_1^4/24 + \hat{T}_1^2 \hat{T}_2/2 + \hat{T}_2^2/2$).

Letztere hingegen erfasst *alle Beiträge* - aber nur *einer* bestimmten *Ordnung*. Ebenso wie die MPn-Methoden ist die CC-Theorie nicht variationell, aber dafür ebenfalls größenkonsistent.

Ein ähnlicher Ansatz wird in der CI-Methode verfolgt, mit dem Unterschied, dass dort der Operator \hat{T} alleine und *nicht* als Exponent auftritt. Wie schon oben erwähnt, ist die CI-Methode nicht größenkonsistent - aber als einzige der drei bisher diskutierten Methoden variationell. Aus diesem Grund wird sie teilweise immer noch verwendet, wird aber mehr und mehr von den CC-Methoden verdrängt. Auch in dieser Arbeit kam dementsprechend nur CCSD zur Anwendung.

2.3.3 Green'sche Funktion für die äußere Valenz (OVGF)

Die letzte anzusprechende Methode unterscheidet sich fundamental von den vorigen, da sie keine totale Energie liefert, sondern direkt Elektronenanlagerungs- und Elektronenablöseenergien. Für neutrale Systeme entsprechen jene den Ionisierungspotentialen (IP) und Elektronenaffinitäten (EA); diese Begriffe sollen der Einfachheit halber im Folgenden verwendet werden. Im Vergleich mit KT (Abschnitt 2.2.5) berücksichtigt die outer valence Greens-Funktion Effekte, die durch Korrelation und Relaxation bedingt sind - sie liefert also stark verbesserte Ergebnisse. [32, 53]

Die Ein-Teilchen-GF lautet im Energieraum: [54]

$$(\mathbf{G}(E))_{pq} = \sum_i \frac{\langle \Psi_0 | c_p | \Psi_i^{M+1} \rangle \langle \Psi_i^{M+1} | c_q^\dagger | \Psi_0 \rangle}{E + E_0 - E_i^{M+1} + i\varepsilon} + \sum_i \frac{\langle \Psi_0 | c_q^\dagger | \Psi_i^{M-1} \rangle \langle \Psi_i^{M-1} | c_p | \Psi_0 \rangle}{E - E_0 + E_i^{M-1} - i\varepsilon}. \quad (2.41)$$

Hierin sind jeweils E_0 , E_i^{M+1} und E_i^{M-1} die exakten Energien des M -Elektronen-Grundzustands $|\Psi_0\rangle$, der $(M+1)$ -Elektronenzustände $|\Psi_i^{M+1}\rangle$ und der $(M-1)$ -Elektronenzustände $|\Psi_i^{M-1}\rangle$. Die Erzeugungs- und Vernichtungs-Operatoren sind mit c_p^\dagger und c_p bezeichnet und ε ist ein positives Infinitesimal. Man sieht, dass die Pole der GF gerade den negativen Werten der EA = $E_0 - E_i^{M+1}$ und IP = $E_i^{M-1} - E_0$ entsprechen.

Man kann weiterhin eine freie GF \mathbf{G}^0 für Teilchen definieren, die keinerlei Potential erfahren, und eine HF-GF \mathbf{G}^{HF} , in der die Terme durch Besetzungszahlen n_p der Spinorbitale ϕ_p gegeben sind und die IPs und EAs durch die entsprechenden Orbitalenergien (entsprechend KT):

$$(\mathbf{G}^{HF}(E))_{pq} = \delta_{pq} \left(\frac{1 - n_p}{E - \epsilon_p + i\varepsilon} + \frac{n_p}{E - \epsilon_p - i\varepsilon} \right). \quad (2.42)$$

Die so genannte Selbstenergie $\Sigma(E)$ verknüpft nun mittels der Dyson-Gleichung die Ein-Teilchen-GF \mathbf{G} mit \mathbf{G}_{HF} bzw. mit \mathbf{G}^0 : [54]

$$\mathbf{G}(E) = \mathbf{G}^{HF}(E) + \mathbf{G}^{HF}(E)\Sigma(E)\mathbf{G}(E) \quad (2.43)$$

$$= \mathbf{G}^0(E) + \mathbf{G}^0(E) [\mathbf{V}_{SE} + \Sigma(E)] \mathbf{G}(E), \quad (2.44)$$

wobei \mathbf{V}_{SE} das HF-Potential („static exchange“) darstellt. Im Rahmen von OVGf wird die GF nur für die äußeren Valenzelektronen ausgewertet, da $\Sigma(E)$ in diesem Bereich eine glatte Funktion mit geringer Steigung und ohne Polstellen ist. Dies reduziert den numerischen Aufwand erheblich, da jene Polstellen nicht explizit berechnet werden müssen. Weiterhin ist die GF-Matrix \mathbf{G} in diesem Energiebereich nahezu diagonal, was den Ansatz

$$(\mathbf{G}(E))_{pq} = \delta_{pq}(\mathbf{G}(E))_{pp} \quad (2.45)$$

zu einer guten Näherung macht. Da \mathbf{G}^{HF} nach Gleichung (2.42) ebenfalls diagonal ist, folgt aus der Dyson-Gleichung die Diagonalität von $\Sigma(E)$:

$$(\Sigma(E))_{pq} = \delta_{pq} (\mathbf{G}^{HF}(E))_{pp}^{-1} - \delta_{pq} (\mathbf{G}(E))_{pp}^{-1}. \quad (2.46)$$

Aufbauend auf dieser Näherung wird nun die Selbstenergie bis zur dritten Ordnung Störungstheorie entwickelt, was über die Dyson-Gleichung eine Näherung für die Ein-Teilchen-GF ergibt - die so genannte OVGf-Näherung. Deren Polstellen entsprechen nun gegenüber KT verbesserten IPs und EAs, da Korrelation und Relaxation des Grundzustands und der $(M + 1)$ - bzw. $(M - 1)$ -Elektronenzustände ausgewogen mit einbezogen sind. Der Verzicht auf die Diagonalisierung von $\Sigma(E)$ führt dazu, dass OVGf eine erheblich schnellere, aber fast ebenso zuverlässige Methode für die Berechnung von theoretischen Photoelektronen-Spektren ist wie die aufwändigeren ADC(n)-Methoden [31, 32].

2.4 Chemische Verschiebung

Eine notorisch schwierig zu definierende Eigenschaft vieler organischer, aber auch anorganischer Verbindungen ist Aromatizität. Schleyer hatte 1996 sogenannte NICS-Werte als allgemein anwendbares, quantitatives Maß für diese Eigenschaft eingeführt. [55] Diese Abkürzung steht für kernunabhängige chemische Verschiebung (nuclear independent

chemical shift); NICS-Werte spiegeln die in Aromaten oder Antiaromaten auftretenden Ringströme wieder (s. Abschnitt 4.1.3).

Für die Berechnung chemischer Verschiebungen wird meist die Methode der eichungsbeinhaltenden Atomorbitale (gauge-including atomic orbitals, GIAO) verwendet. Diese soll im Folgenden kurz erläutert werden, Details finden sich in Ref. [56]. Der erste Schritt ist die Modifikation der Basisfunktionen durch einen eichungsabhängigen Term:

$$\vartheta_n = \exp\left(-\frac{i}{2c}(\mathbf{H} \times \mathbf{Q}_n) \mathbf{r}\right) \theta_n.$$

Hier beinhaltet das Vektorpotential $\mathbf{A}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2} \mathbf{H} \times \mathbf{r}_i$ das äußere magnetische Feld \mathbf{H} . Unter Berücksichtigung des Magnetfeldes und der Wechselwirkung der magnetischen Momente $\boldsymbol{\mu} = \{\boldsymbol{\mu}_n\}$ ($n=1, \dots, K$) der Atomkerne untereinander ergibt sich folgender Hamiltonoperator:

$$\hat{H}(\mathbf{H}, \boldsymbol{\mu}) = \frac{1}{2} \sum_i \left\{ \hat{p}_i + 1/c \left(\mathbf{A}(\mathbf{r}_i) + \sum_n^K \frac{\boldsymbol{\mu}_n \times (\mathbf{r}_i - \mathbf{Q}_n)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{Q}_n|^3} \right) \right\}^2 + \hat{V}. \quad (2.47)$$

Eine Entwicklung der Energie um kleine Werte von \mathbf{H} und $\boldsymbol{\mu}$ führt zu folgendem Ausdruck, wobei der Einfachheit halber nur ein magnetisches Moment $\boldsymbol{\mu}_n$ berücksichtigt wird:

$$E(\mathbf{H}, \boldsymbol{\mu}) = E^{(0,0)} + \sum_{\alpha} E_{\alpha}^{(1,0)} \mathbf{H}_{\alpha} + \sum_{\alpha} E_{n\alpha}^{(0,1)} \boldsymbol{\mu}_{n\alpha} + \sum_{\alpha, \beta} \mathbf{H}_{\alpha} E_{n\alpha\beta}^{(1,1)} \boldsymbol{\mu}_{n\beta} + \dots \quad (2.48)$$

Die hochgestellten Indizes deuten jeweils die Ordnung in \mathbf{H} bzw. $\boldsymbol{\mu}$ an und α bzw. β bezeichnen die verschiedenen Raumrichtungen. Man kann nun folgende Identifikation durchführen:

$$\sum_{\alpha, \beta} \mathbf{H}_{\alpha} E_{n\alpha\beta}^{(1,1)} \boldsymbol{\mu}_{n\beta} = - \sum_{\alpha} \boldsymbol{\mu}_{n\alpha} \mathbf{H}_{\alpha} + \sum_{\alpha, \beta} \mathbf{H}_{\alpha} \boldsymbol{\sigma}_{n\alpha\beta} \boldsymbol{\mu}_{n\beta}.$$

Der erste Term beschreibt die direkte Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment und dem externen Magnetfeld, der zweite Term das sekundäre Magnetfeld, das durch induzierte elektronische Ströme bedingt ist. Die Terme $\boldsymbol{\sigma}_{n\alpha\beta}$ sind die Komponenten des magnetischen Abschirmtensors $\boldsymbol{\sigma}_n$ am Kern n . Das resultierende Magnetfeld an diesem Kern ergibt sich zu $\mathbf{H}_n = \mathbf{H} (\mathbf{1} - \boldsymbol{\sigma}_n)$.

Letztlich muss noch die zufällige Bewegung des Kerns n relativ zum Magnetfeld berücksichtigt werden, so dass sich seine chemische Verschiebung (die isotropische magnetische Abschirmkonstante) schließlich als Mittelwert der Diagonalelemente von $\boldsymbol{\sigma}_n$ ergibt.

Kapitel 3

Dianionische Halogenoplatinate

Die Tetra- und Hexahalogenometallate MX_4^{2-} ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [14, 57, 58] und MX_6^{2-} ($\text{M} = \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [59] gehören zu den ersten Dianionen, die experimentell zweifelsfrei in der Gasphase nachgewiesen wurden und von denen zusätzlich Photoelektronenspektren (PE-Spektren) aufgenommen werden konnten. Dabei zeichnen sich die PE-Spektren zweier Vertreter der ersten Gruppe, nämlich PtCl_4^{2-} und PtBr_4^{2-} , dadurch aus, dass Signale bei *negativen* Elektronenenergien beobachtet wurden. Das heißt, diese beiden Tetrahalogenoplatinate sind elektronisch eigentlich nur *metastabil* bezüglich Elektronenverlust zum entsprechenden Monoanion (Platinat(I)), weisen aber eine Lebensdauer auf, die lang genug ist, um eine Beobachtung der Dianionen mit PE-Experimenten zu ermöglichen.

Diese Beobachtung von negativen Elektronenablöseenergien (electron detachment energies, EDEs) bildete den Anreiz für die theoretische Untersuchung der beiden Tetrahalogenoplatinate PtX_4^{2-} ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Im Vordergrund stand dabei vor allem die Frage nach dem höchsten besetzten Orbital (HOMO), dessen Energie laut KT der gemessenen negativen EDE entspricht. Außerdem boten diese beiden Beispiele eine gute Möglichkeit, den Umgang mit effektiven Kern-Potentialen (effective core potentials, ECPs), auch Pseudopotentiale genannt, kennen zu lernen. ECPs stellen, wie der Name schon suggeriert, alle außer den Valenzelektronen durch ein künstlich eingeführtes Potential dar, das durch Fit an All-Elektronenrechnungen für das jeweilige Element angepasst wurde (s. z.B. Ref. [60, 61]). Dies führt zu einer erheblichen Verringerung der Basisfunktionen und der zu beschreibenden Elektronen. Meine Ergebnisse für die beiden Tetrahalogenoplatinate werden in Kapitel 3.1 präsentiert.

Im Gegensatz zu den Tetrahalogenoplatinaten erwiesen sich die analogen Dianionen mit sechs Halogenatomen alle als stabil. Ihre PE-Spektren zeichneten sich zudem durch eine gute Auflösung der einzelnen Signale aus. [14] Bei den meisten PE-Spektren anderer Dianionen wurden hingegen nur relativ breite Signale gemessen, was eine Zuordnung zu bestimmten Molekülorbitalen schwierig machte (s. Ref. [13] und darin enthaltene Referenzen). Anhand der Veränderungen der Spektren beim Übergang von einem Metall- und/oder Halogenatom zu einem anderen wiesen Wang und Wang die Signale bei niedrigen Energien (etwa bis 2 eV) Metall-d-Orbitalen zu, während die Signale bei höheren Energien den Halogenatomen zugeordnet wurden. [59] Diese Zuordnung der Signale entspricht dem Standardbild, das in Lehrbüchern von Metallkomplexen vermittelt wird. [62, 63] Allerdings basiert die Verknüpfung von Signalen mit niedriger/höher Energie mit Elektronenablösung aus Metall-/Ligandorbitalen ausschließlich auf Daten, die in Lösung oder von Festkörpern gewonnen wurden - also in Medien, in denen die Eigenschaften der Komplexe durch Gegenionen beeinflusst werden.

Eine Überprüfung der von Wang und Wang getroffenen Zuordnung erschien also notwendig. Zusammen mit Thomas Sommerfeld und Markus Pernpointner wurde eine umfangreiche Studie der drei Hexahalogenometallate PtX_6^{2-} ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) durchgeführt, die sowohl relativistische als auch Korrelationseffekte berücksichtigte. Ebenso untersuchte ich die repulsiven Coulomb Barrieren (RCBs) näher, die in diesen drei Dianionen auftreten. RCBs sind ein allgemeines Phänomen in mehrfach geladenen Anionen und lassen sich einfach durch die Kombination der langreichweitigen Elektron-Elektron-Abstoßung und der kurzreichweitigen Elektron-Kern-Anziehung erklären. Sie verzögern effektiv die spontane Abgabe eines Elektrons aus einem instabilen System, da diese das Molekül nur mittels Durchtunneln der Barriere verlassen kann (für weitere Details, auch über die quantitative Beschreibung von RCBs, s. Ref. [18]). Wang und Wang hatten der chemischen Intuition widersprechende Werte für die Höhe dieser Barrieren in PtCl_6^{2-} und PtBr_6^{2-} angegeben. [59] Meine in Kapitel 3.2 zusammengefassten theoretischen Resultate stehen ebenfalls im Widerspruch zu Wangs und Wangs Interpretation ihrer Daten.

3.1 Tetrahalogenoplatinate(II)

Die Untersuchung der beiden Dianionen PtCl_4^{2-} und PtBr_4^{2-} konzentrierte sich auf das Chlorderivat, da bei diesem eine deutlich negative EDE von -0.1 eV beobachtet wurde. [13] Für PtBr_4^{2-} wurde hingegen ein Wert von 0.11 eV gefunden, man kann also davon ausgehen, dass diese Spezies elektronisch stabil ist. Außerdem schlossen Wang und Wang aus ihren Daten, dass die Instabilität von PtCl_4^{2-} (Lebensdauer ca. 0.2 s) vor allem elektronischer Art ist, wohingegen die endliche Lebensdauer von PtBr_4^{2-} (ca. 8 s) zum größten Teil thermodynamischer Natur ist. [14] Damit bezeichnen Wang und Wang eine Fragmentierung des Molekülgerüsts, vor allem die Abspaltung von Bromidionen. Mein Interesse galt allerdings vorwiegend der elektronischen Struktur des elektronisch instabilen doppelt negativ geladenen Komplexes, so dass PtBr_4^{2-} nur am Ende des Kapitels kurz gestreift werden soll.

Für die Beschreibung der doppelt negativ geladenen Komplexe wurde das Stuttgart/ Dresden relativistische ECP [64, 65] und ein Basissatz von triple- ζ -Qualität herangezogen. Letzterer wurde erhalten, indem für Platin zum $(8s7p6d) \rightarrow [6s5p3d]$ Stuttgart/ Dresden Basissatz eine f -artige Polarisationsfunktion mit Exponent 1.0 hinzugefügt wurde. Für die Chlor- und Bromatome wurde der $(4s5p) \rightarrow [2s3p]$ Stuttgart/Dresden Basissatz von double- ζ -Qualität durch Dekontraktion der jeweils ersten s - und p -artigen Funktion in einen Basissatz von triple- ζ -Qualität überführt. Außerdem wurden auf den Halogenatomen zusätzliche d -artige Polarisationsfunktionen (Exponent 0.75 für Cl, 0.45 für Br) hinzugenommen.

Eine Optimierung der Geometrien von PtX_4^{2-} ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) auf SCF-Niveau bestätigte ihre planar-quadratische D_{4h} -Symmetrie und erbrachte Bindungslängen von 241.82 bzw. 255.32 pm. Die anschließende Berechnung der harmonischen Schwingungsfrequenzen ergab ausschließlich reelle Frequenzen; es handelt sich also bei diesen Strukturen um echte Minima auf den entsprechenden Potentialenergieflächen.

Entgegen der experimentellen Beobachtung von negativen EDEs wurden nur negative Orbitalenergien gefunden, die mittels KT mit ausschließlich *positiven* EDEs in Verbindung zu setzen sind. So wurde zum Beispiel entgegen der Messung von -0.1 eV für das HOMO eine Orbitalenergie von -2.35 eV berechnet. Zudem widerspricht die gefundene Orbitalreihenfolge der von Wang und Wang zugewiesenen Reihenfolge der Signale. Diese Zuweisung war durch eine erneute Aufnahme der PE-Spektren mit bes-

serer Auflösung der Signale möglich geworden [57] und stützte sich größtenteils auf eine ältere theoretische Untersuchung von Larsson, Olsson und Rosen. [66] Für PtCl_4^{2-} ergab die SCF-Rechnung die Reihenfolge (geordnet nach betragsmäßig steigender EDE) e_g , a_{2g} , b_{2g} und a_{1g} , wohingegen den ersten fünf Signale im Spektrum die Orbitale b_{2g} , e_g , a_{1g} und a_{2g} zugeordnet wurden (vgl. Tab.3.1).

Um die Diskrepanz zur Zuordnung von Wang und Wang zu erklären, wurden demgemäß zusätzlich Methoden herangezogen, die Effekte durch Elektronenkorrelation berücksichtigen. Die OVGf-Methode lieferte tatsächlich Werte, die näher am Experiment lagen. So sank die kleinste EDE im Vergleich mit dem SCF-Ergebnis um über 1.5 eV auf 0.84 eV ab. Was die Reihenfolge der Orbitale angeht, tauschten allerdings nur die Orbitale von a_{2g} und a_{1g} die Plätze, so dass die drei energetisch niedrigsten Orbitale e_g , a_{1g} und b_{2g} immer noch nicht der von Wang und Wang getroffenen Zuordnung entsprachen. Auch die Ergebnisse der hochentwickelten Technik ADC(3) reproduzierten die experimentellen Ergebnisse nicht. Die EDE des HOMO entsprach mit 0.81 eV nahezu dem Resultat, das mit OVGf erhalten wurde; die Tatsache, dass dieser Wert etwa 1 eV von der experimentellen Position des Signals (-0.1 eV) abweicht, bleibt aber bestehen. Die obersten Orbitale wiesen hier die Reihenfolge e_g , b_{2g} , a_{2g} , und a_{1g} auf, d.h. abgesehen von der umgekehrten Anordnung von HOMO und HOMO-1 stimmte dies mit Wangs und Wangs Zuordnung überein.

Weiterhin ist die Schlussfolgerung der beiden Autoren, dass die b_{2g} - und e_g -Molekülorbitale nur wenig Beiträge von Ligandenorbitalen beinhalten, eher problematisch. Eine Populationsanalyse auf SCF-Theorieniveau belegte einen Beitrag von 73% der Ligandenorbitale zum b_{2g} -Molekülorbital und einen Beitrag von immerhin noch 68% zu den e_g -Molekülorbitalen. Auf ADC(3)-Theorieniveau fällt der Anteil der Ligandenorbitale zwar ab auf 47% bzw. 34% für das b_{2g} - bzw. die e_g -Orbitale, eine Bezeichnung dieser Orbitale als fast reine Metall- d -Orbitale ist aber dennoch nicht gerechtfertigt.

Für das Dianion PtBr_4^{2-} wurden ähnliche, ebenfalls vom Experiment abweichende Ergebnisse gefunden. So liefert KT hier eine EDE von 1.97 eV - im Gegensatz zum aus dem PE-Spektrum gewonnenen Wert von 0.11 eV. [14] Auch hier kontrastierte die Orbital-Reihenfolge a_{2g} , e_g , e_u , b_{2u} , b_{2g} und a_{1g} stark mit der von Wang und Wang angegebenen b_{2g} , e_g , a_{2g} , a_{1g} , e_u und b_{2u} . Mittels der OVGf-Methode verringerte sich die EDE verglichen mit KT wiederum auf 1.05 eV. Die Anordnung der obersten vier Orbitale (e_g , a_{2g} , a_{1g} und b_{2g}) stimmte auch jetzt nicht mit der experimentellen Zuordnung

KT		OVGF		ADC(3)		Experiment	
EDE [eV]	Symm.	EDE [eV]	Symm.	EDE [eV]	Symm.	EDE [eV]	Symm.
3.24	b_{2u}	2.17	b_{2u}	2.18	b_{2u}	2.78	b_{2u}
3.00	e_u	1.95	e_u	1.96	e_u	1.90/2.08	e_u
2.89	a_{1g}	1.56	a_{2g}	1.58	a_{2g}	1.40	a_{2g}
2.79	b_{2g}	1.15	b_{2g}	1.15	a_{1g}	1.15	a_{1g}
2.59	a_{2g}	0.94	a_{1g}	1.08	b_{2g}	0.10/0.65	e_g
2.35	e_g	0.84	e_g	0.81	e_g	-0.10	b_{2g}

Tabelle 3.1: EDEs und Symmetrie der entsprechenden Orbitale von PtCl_4^{2-} auf verschiedenen Theorieniveaus im Vergleich mit der experimentellen Zuordnung von Wang und Wang. [57] Innerhalb einer Spalte nimmt die EDE jeweils von oben nach unten ab. Zu beachten ist, dass die Ergebnisse von OVGF und ADC(3) nahezu identisch sind, dass aber die Reihenfolge der a_{1g} - und b_{2g} -Orbitale sich umkehrt.

überein. Die Behauptung, dass die MOs e_g und b_{2g} kaum Ligandencharakter haben, ist für das Brom-Analogon von PtCl_4^{2-} noch weniger haltbar: Eine Populationsanalyse ergab auf SCF-Theorieniveau einen Anteil der Platin- d -Orbitale von weniger als 20%.

Zu erwähnen bleibt noch ein von Weis und anderen durchgeführtes Experiment, das u.a. die Lebensdauern der beiden Tetrahalogenoplatinate (und der Palladium-Analoga) genauer bestimmen sollte. [58] Im Gegensatz zu Wang und Wang beobachteten sie keinen Zerfall des Tetrabromoplatinats(II) innerhalb von 1000 s. Die Halbwertszeit für die spontane Elektronenabgabe von Tetrachloroplatinat(II) zum entsprechenden Monoanion wurde von ihnen zu 2.5 s bestimmt, was in akzeptabler Übereinstimmung mit den von Wang und Wang angegebenen 0.2 s ist. Um den Zerfall der Komplexe genauer zu untersuchen, führten Weis et al. MP2-Rechnungen durch. Diese beinhalteten eine separate Optimierung der Geometrien der beiden Tetrahalogenoplatinate und der entsprechenden Monoanionen. Eine Differenzbildung der erhaltenen totalen Energien lieferte EDEs von -0.1 für PtCl_4^{2-} und +0.4 eV für PtBr_4^{2-} - sehr viel näher am Experiment als meine Ergebnisse.

Allerdings handelt es sich hier um adiabatische, d.h. die geometrische Relaxation des Monoanions mit einbeziehende, EDEs, die demnach mit den von Wang und Wang abgeschätzten adiabatischen Werten von -0.25 bzw. -0.04 eV verglichen werden müssen.

In diesem Fall schneiden die theoretischen Vorhersagen von Weis et al. zwar immer noch gut ab, als endgültig geklärt kann die elektronische Struktur der Tetrahalogenide damit aber noch nicht betrachtet werden. Möglicherweise ist die normalerweise getroffene Zuordnung der höchsten Stelle des Peaks zur vertikalen EDE hier nicht gerechtfertigt. Eine theoretische Studie, die dynamische Effekte explizit mit einbezieht, scheint nötig zu sein, um diese Ungereimtheiten zu klären. Erwähnt werden soll noch, dass laut Weis et al. an der mit MP2 optimierten Geometrie das b_{2g} -Orbital passend zur experimentellen Zuordnung tatsächlich das HOMO ist; [67] allerdings wurde für diese Rechnungen auch ein etwas anderer Basissatz als für die hier präsentierten Ergebnisse verwendet. In der diskutierten Veröffentlichung [58] wurden die entsprechenden Hexahalogenoplatinate(IV) nicht untersucht. Eine genaue theoretische Studie jener dianionischen Komplexe stand also noch aus.

3.2 Hexahalogenoplatinate(IV)

Unabhängig von der Herangehensweise an die Beschreibung von Koordinationsverbindungen - Kristall-Feld-, Liganden-Feld- oder MO-Theorie - sorgen die Ligandenorbitale nach Lehrbuchdarstellung für eine Aufspaltung der d -Orbitale des Metalls, so dass HOMO und LUMO jeweils Metallorbitale sind. Im Gegensatz dazu wird im Allgemeinen angenommen, dass die Ligandenorbitale energetisch viel tiefer liegen. In oktaedrischer Umgebung, wie sie in den Komplexen PtX_6^{2-} ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) vorliegt, spalten die Metall- d -Orbitale dieser Beschreibung folgend in ein t_{2g} HOMO und ein e_g LUMO auf. Diese Aufspaltung wird zur Erklärung von experimentellen Daten herangezogen - unter stillschweigender Voraussetzung, dass die Zuordnung des HOMOs zum t_{2g} -Orbital unabhängig von z.B. der Gesamtladung des Komplexes ist. Die Verknüpfung des niedrigsten Signals im PE-Spektrum der Komplexe PtX_6^{2-} ($X=\text{Cl}, \text{Br}$) mit Elektronenablösung aus dem t_{2g} -Orbital [59] folgt also einfach der üblichen Beschreibung von Komplexen; ebenso die Zuordnung aller höher liegenden Signale zu PE aus Ligandenorbitalen.

Im Folgenden werden die Ergebnisse präsentiert, die aus der theoretischen Studie der Elektronenstruktur der doppelt negativ geladenen Komplexe PtX_6^{2-} ($X= \text{F}, \text{Cl}, \text{and Br}$) auf verschiedenen Theorieniveaus hervorgingen - vor allem mit Hinblick auf die zu erwartenden PE-Spektren. [68] Eine Untersuchung der geometrischen Struk-

turen und der Thermochemie der PtX_6^{2-} Dianionen mit Hilfe von Dichte-Funktional-Theorie wurde schon früher durchgeführt. [69, 70] Auch die Elektronen-Affinitäten von Übergangsmetall-Fluoriden wurden bereits unter Benutzung der $X\alpha$ -Methode studiert. [71–73]. Aber die *elektronische* Struktur der isolierten Dianionen war bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht mittels *ab initio* Methoden untersucht worden. Diese Untersuchung stellt eine anspruchsvolle Aufgabe dar, da sowohl relativistische als auch Elektronkorrelations-Effekte berücksichtigt werden müssen.

Um genauere Informationen über den Einfluss von skalar-relativistischen Effekten und Spin-Orbit-Aufspaltung des PE-Spektrums zu erhalten, wurden für das Dianion PtCl_6^{2-} Rechnungen mit den relativistischen Douglas-Kroll- (DK) und Dirac-Fock-Hamilton-Operatoren (DF) durchgeführt. Dies wird in Kapitel 3.2.1 diskutiert. Elektronenkorrelation wurde mit Hilfe der Methoden CI, OVGf und ADC(3) berücksichtigt; hierzu wurden relativistische ECPs herangezogen. Mein Hauptaugenmerk lag dabei auf der ADC(3)-Methode. Die jeweiligen Resultate finden sich in Kapitel 3.2.2. Weiterhin untersuchte ich die repulsiven Coulomb-Barrieren (RCBs) der drei dianionischen Komplexe unter Anwendung der statischen Näherung der eingefrorenen Orbitale des Dianions (dianion frozen orbital static approximation, DFOSA). Diese Näherung wurde kürzlich von Dreuw und Cederbaum eingeführt. [18] Sowohl die anhand der Ergebnisse der relativistischen und korrelierten Methoden vorhergesagte Zuordnung der Signale in den PE-Spektren als auch meine Ergebnisse zu den RCBs stehen in scharfem Kontrast zu den von Wang und Wang publizierten Daten. [59]

3.2.1 Relativistische Methoden

In diesem Abschnitt soll eine Einführung in die theoretischen, relativistischen Methoden gegeben werden. Es folgt eine Präsentation der hiermit erhaltenen Ergebnisse und eine Diskussion, inwieweit diese die Anwendung von nicht-relativistischen bzw. ECP-Methoden rechtfertigen.

Den Ausgangspunkt für den All-Elektronen-Basissatz für Platin bildete der gleichmäßig durchskalierte (well-tempered) $(28s21p18d12f)$ primitive Satz von Huzinaga und Mitarbeitern. [74, 75] Dieser Satz ist dual mit Hinblick auf relativistische Rechnungen, da die Exponenten des *d*-Satzes eine Untermenge der Exponenten des *s*-Satzes bilden; analoges gilt für die Exponenten der *f*- und *p*-Funktionen. Diese Einschränkung für vierkomponentige Rechnungen kann mit Hilfe des Ein-Elektronen Dirac-Hamilton-

Operators hergeleitet werden und ist in der Literatur unter der Bezeichnung „kinetic balance condition“ wohl bekannt. [76–81] Eine Folge davon ist, dass die Anzahl der Basisfunktionen beträchtlich abnimmt.

Um das Platinatom relativistisch gut zu beschreiben, wurde der oben erwähnte primitive Basissatz auf der Basis des DF-Hamilton-Operators neu optimiert, was zu einem $(23s20p15d11f)$ primitiven Satz führte. [68] Zu diesem wurde noch eine diffuse s -artige Funktion mit Exponent 0.15 hinzugefügt, um einen ähnlich diffusen Basissatz wie den in den ECP-Rechnungen verwendeten zu erhalten. Mit diesem $(24s20p15d11f)$ Basissatz wurde die Grundzustandsenergie des Platinatoms relativ zum numerischen DF-Limit bis auf weniger als 1 ppm genau reproduziert. Die Exponenten sind in der Veröffentlichung in Tab. 1 zusammengefasst [68] und wurden auch für die skalar-relativistischen Douglas-Kroll [82–84] und nicht-relativistischen (NR) Rechnungen verwendet; hierzu wurden zunächst separat geeignete Kontraktionen bestimmt. Der DK-Formalismus reproduzierte die relativistischen Änderungen der Orbitale sehr gut; auch das Resultat der nicht-relativistischen Berechnung der Grundzustandsenergie lag sehr nahe am voll-numerischen Ergebnis. Man kann also folgern, dass der Satz von Exponenten dicht genug ist, um sowohl die relativistische als auch die nicht-relativistische Elektronendichte korrekt zu beschreiben. Die durch relativistische Effekte verursachte Ausdehnung bzw. Schrumpfung der Orbitale wurde mit Hilfe von verschiedenen Kontraktionskoeffizienten für die drei Methoden (DF, DK, NR) berücksichtigt. Das Kontraktionsschema war zwar für alle drei Methoden gleich: $(24s20p15d11f) \rightarrow [13s9p6d3f]$, aber im vier-komponentigen Fall gibt es für $l \geq 1$ wegen der verschiedenen radialen Anteile der durch Spin-Orbit-Wechselwirkung aufgespaltenen Funktionen doppelt so viele Funktionen für die besetzten Orbitale.

Für den Basissatz auf den Chloratomen wurde zum Satz [85] eine diffuse p -artige Funktion (Exponent 0.05) hinzugenommen. Da All-Elektronen-Rechnungen auf dem Vier-Komponenten-Niveau sehr hohe Ansprüche an Computerzeit und Speicherplatz stellen, musste dieser Basissatz um je eine f - und d -artige Funktion auf einen $(16s11p1d) \rightarrow [5s4p1d]$ Satz reduziert werden.

Die DK-Molekülorbitale wurden mit Hilfe des Programmpakets MOLCAS 5.0 [86] berechnet und sodann in einer Geometrie-Optimierung auf dem CI-Theorieniveau (einschließlich Einfach- und Doppelanregungen, singles and doubles CI = SDCI) weiter verwendet. Letztere Rechnungen wurden mit dem Multi-Referenz CI-Paket von Mi-

chael Hanrath und Bernd Engels [87] durchgeführt, das große aktive Räume und die Berücksichtigung vieler Konfigurationen erlaubt. Für PtCl_6^{2-} bestand der aktive Raum aus 137 Orbitalen, was der Einbeziehung von virtuellen Orbitalen bis zu +5 a.u. entspricht. Am gefundenen Potential-Minimum bei 235 pm wurden alle folgenden All-Elektronen Rechnungen durchgeführt; für die vier-komponentigen wurde dabei das Programm MOLFDIR [88] verwendet.

Der dianionische Komplex wurde in den höchsten Symmetrien behandelt, die zugänglich waren, d.h. O_h^* (O_h Doppel-Gruppe) im Fall von DF und D_{2h} im ein-komponentigen Fall. Leider nutzt MOLCAS 5.0 nicht die volle O_h -Symmetrie des Komplexes aus, aber es wurden doppelt und dreifach entartete Orbitale in verschiedenen D_{2h} -Symmetrien gefunden, die den e - bzw. t -symmetrischen Funktionen in O_h entsprechen. Eine Populationsanalyse erlaubte deren eindeutige Zuordnung; dies erlaubte die Bezugnahme auf D_{2h} -Energien mittels Bezeichnungen aus O_h .

Auf der Basis der atomaren Orbitalenergien wurde eine sinnvolle Elektronenkonfiguration der Valenzelektronen bestimmt. Diese entsprach einem geschlossenschaligen (closed-shell) Zustand; allerdings war die energetische Reihenfolge der Orbitale und ihre Besetzung noch zu bestimmen. Die Valenzorbitale spannen die folgenden Symmetrien auf:

$$Md + Lp \rightarrow a_{1g} + e_g + t_{1g} + 2t_{2g} + 2t_{1u} + t_{2u},$$

wobei wegen der $(M)t_{2g}^6 e_g^0$ -Konfiguration nur ein besetztes e_g -Orbital auftaucht. Bei einer Herabsetzung der Symmetrie zu D_{2h} verteilen sich die doppelt und dreifach entarteten Orbitale auf folgende Symmetrien:

$$\begin{aligned} a_{1g} &\rightarrow a_g & t_{1(2)g} &\rightarrow b_{1g} + b_{2g} + b_{3g} \\ e_g &\rightarrow 2a_g & t_{1(2)u} &\rightarrow b_{1u} + b_{2u} + b_{3u}. \end{aligned}$$

Wie schon erwähnt, konnten die entsprechenden Orbitale in D_{2h} - und O_h -Symmetrie problemlos einander zugeordnet werden. Die entsprechende Zuordnung zwischen den O_h - und O_h^* -Symmetrien ergab folgende Zusammenhänge: [68]

$$\begin{aligned} a_{1g} &\rightarrow e_{1g} & t_{1g} &\rightarrow e_{1g} + f_g & t_{1u} &\rightarrow e_{1u} + f_u \\ e_g &\rightarrow f_g & t_{2g} &\rightarrow e_{2g} + f_g & t_{2u} &\rightarrow e_{2u} + f_u. \end{aligned}$$

Man beobachtet also, dass alle t -Orbitale durch Spin-Orbit-Wechselwirkung in einen vierfach entarteten f -Spinor und einen zweifach entarteten e -Spinor aufspalten. Es

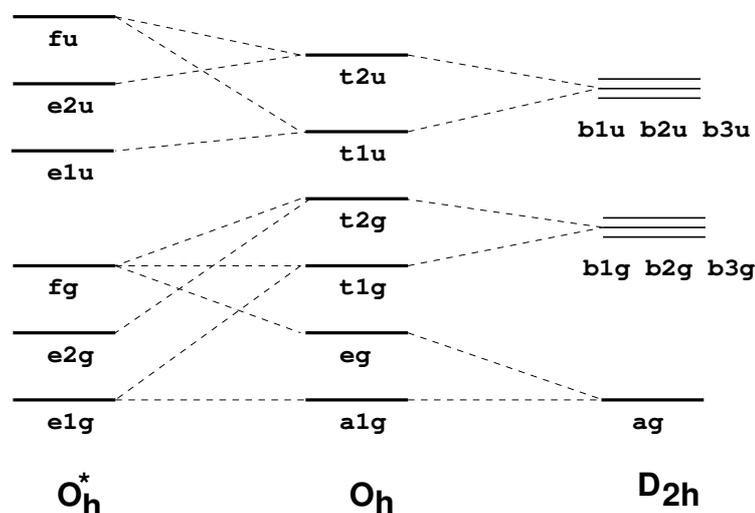
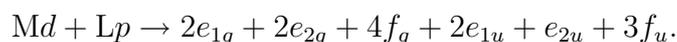


Abbildung 3.1: Symmetrie-Korrelationen der äußeren Valenzorbitale von PtCl₆²⁻ in der *O_h*^{*}-Doppel-Gruppe und der *D_{2h}*-Untergruppe. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die drei entarteten *b_g*- und *b_u*-Orbitale, die aus einem oktaedrischen *t*-Level stammen, jeweils zu einem Block zusammengefasst.

ergibt sich demnach folgende Besetzung der Valenzspinore in *O_h*^{*}:



Die Symmetrie-Korrelationen im äußeren Valenzbereich sind in Abb. 3.1 zusammengefasst.

In Abb. 3.2 sind die Ergebnisse von All-Elektronen SCF-Rechnungen auf dem nicht-relativistischen, DK- und DF-Theorieniveau zusammen mit Resultaten unter Benutzung von relativistischen ECPs (s. Kapitel 3.2.2) dargestellt. Das wichtigste Resultat ist, dass das HOMO in allen Rechnungen zu 100% Liganden-*p*-Charakter besitzt, und dass im folgenden Orbital ebenfalls nur eine sehr kleine Beimischung von Metall-*p*-Orbitalen auftritt. Die Besetzungszahlen der Orbitale sind wegen der Übersichtlichkeit nur für die *O_h*^{*}-Orbitale angegeben, aber der Charakter der Orbitale ist - abgesehen von kleinen Änderungen in den Besetzungszahlen - auf den anderen Theorieniveaus im Wesentlichen derselbe.

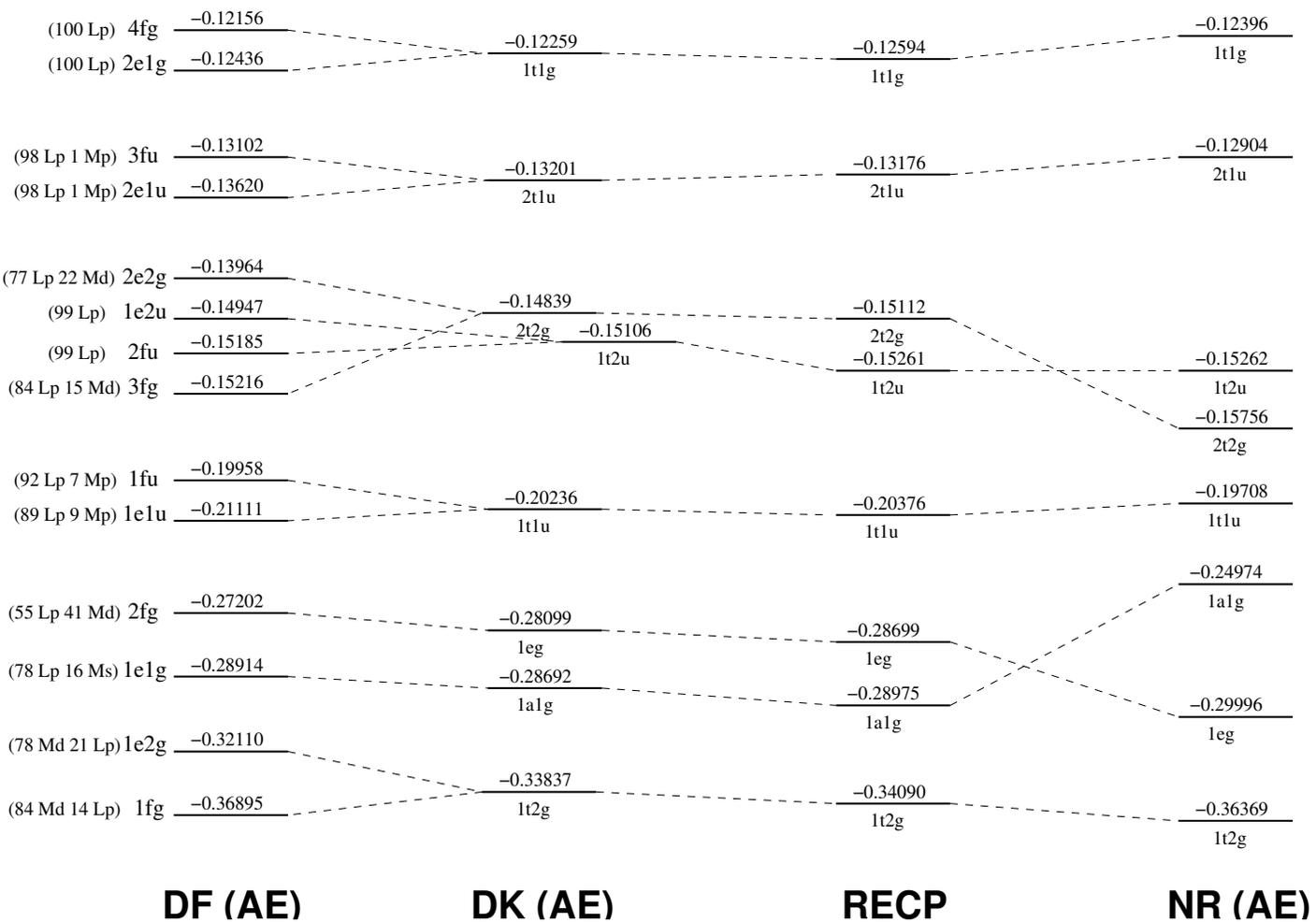


Abbildung 3.2: Valenz-MO-Diagramm von PtCl_6^{2-} mit den vier Methoden NR, DK, DF und relativistische ECPs. Die Besetzungszahlen sind nur bei DF angegeben und sind in den anderen Fällen nahezu identisch. Zu beachten ist, dass die Distanzen zwischen den Orbitalen nicht den tatsächlichen relativen Energieunterschieden entsprechen.

Zustand	Pt (<i>d/p</i>)	Cl	Δ SO (gesch.)	Δ SO (ber.)
T_{2g}	12.6 <i>d</i>	87.4 <i>p</i>	0.31	0.35
T_{2u}	0.0	100.0 <i>p</i>	0.141	0.065
T_{1u}	1.7 <i>p</i>	98.3 <i>p</i>	0.404	0.141
T_{1g}	0.0	100.0 <i>p</i>	0.141	0.076
Zustand	Pt (<i>d/p</i>)	Br	Δ SO (gesch.)	Δ SO (ber.)
T_{2g}	8.1 <i>d</i>	91.9 <i>p</i>	0.637	-
T_{2u}	0.0	100.0 <i>p</i>	0.561	-
T_{1u}	2.4 <i>p</i>	97.6 <i>p</i>	0.920	-
T_{1g}	0.0	100.0 <i>p</i>	0.561	-

Tabelle 3.2: Berechnete und abgeschätzte SO-Splits für die HOMO's der PtCl_6^{2-} und PtBr_6^{2-} Dianionen. Die Schätzwerte wurden mit Hilfe der entsprechenden atomaren SO-Splits erhalten (Cl($3p$): 0.141 eV, Br($3p$): 0.561 eV, Pt($5d$): 1.500 eV, Pt($5p$): 15.582 eV). Besetzungszahlen sind in Prozent, SO-Splits in eV angegeben.

Die DK-Orbitalenergien liegen immer an der Stelle des gewichteten Mittels der Spin-Orbit-Energielevel. Die Spin-Orbit-Aufspaltung (SO-Split) beläuft sich für das höchste $1t_{1g}$ -Orbital auf 0.076 eV, was erheblich kleiner ist als die Signalbreite im experimentellen PE-Spektrum. [59] Der kleine Beitrag von Metall-*p*-Orbitalen zum zweithöchsten Orbital ist im DK-Fall etwas ausgeprägter (7%) als mit den Methoden DF und NR und der SO-Split ist mit 0.141 eV immer noch recht klein. Das erste Orbital mit einem merklichen Beitrag von Metall-*d*-Orbitalen (18% für DK im Vergleich zu 22% bzw. 15% für DF) ist das dritte MO mit $2t_{2g}$ -Symmetrie, das 0.7 eV unter dem HOMO liegt. Mit 0.34 eV entspricht der SO-Split 23% des Wertes für die atomaren Orbitale $5d_{3/2}$ und $5d_{5/2}$ (1.5 eV), was recht gut der Besetzung des Pt- t_{2g} -Orbitals entspricht. Das folgende $1t_{2u}$ -Orbital zeigt wiederum nur einen vernachlässigbaren SO-Split von 0.06 eV, da es vor allem Liganden-*p*-Charakter besitzt und der SO-Split für atomares Chlor ebenfalls nur sehr klein ist (0.14 eV zwischen $3p_{1/2}$ and $3p_{3/2}$). Das Orbital mit der größten Besetzungszahl für die Metall-*d*-Orbitale - das $1t_{2g}$ -Orbital mit 82% für DK - spaltet folglich mit 1.3 eV (87% des atomaren Wertes) am stärksten auf. Der Zusammenhang zwischen Besetzung der Orbitale und tatsächlichem SO-Split wird in Tab. 3.2 gezeigt.

Es sei betont, dass die Abweichung zwischen den Energien, die mit relativisti-

schem ECP bzw. DK erhalten wurden, für die fünf äußersten Orbitale nie 0.1 eV übersteigt, was die Genauigkeit des Pseudopotentials bestätigt. Interessanterweise entsprechen die Energien der zwei äußersten Orbitale und ihre Besetzungszahlen aus der NR-Rechnung sehr gut den Ergebnissen im DF-Fall. Dies kann dadurch erklärt werden, dass zum Einen direkte relativistische Effekte (außer dem SO-Split) für die Chlor- p -Valenzfunktionen vernachlässigbar klein sind. Zum Anderen gleichen sich hier die Expansion der inneren d - und f -Orbitale und die Kontraktion der inneren s - und p -Orbitale gerade aus, so dass sich die Elektronendichte bezüglich der Valenzorbitale durch diese relativistischen Effekte kaum ändert. [68]

3.2.2 Korrelierte Methoden

Obwohl MO-Energien mittels KT wertvolle Schätzwerte für EDEs darstellen, hat vor allem in negativ geladenen Systemen die Elektronenkorrelation einen beträchtlichen Einfluss auf die Elektronenablöseenergien. Theoretische Methoden von hohem Niveau sind also notwendig, um Werte von zumindest akzeptabler Genauigkeit zu erhalten. [1, 89, 90] Einerseits wurden CI-artige Wellenfunktionen benutzt, um das Dianion und die energetisch niedrig liegenden einfach geladenen Zustände zu beschreiben. Für den geschlossen-schaligen (closed shell) $^1A_{1g}$ Zustand des Dianions wurden SDCI-Rechnungen durchgeführt, die RHF-Orbitale nutzten. Der selbe Orbitalsatz wurde auch für Multi-Referenz CI-Rechnungen für die einfach geladenen Zustände benutzt, wobei der Referenzraum alle Ein-Loch-Konfigurationen bezüglich des doppelt geladenen Zustands der entsprechenden Symmetrie beinhaltet. Die EDEs waren dann als Differenz der totalen Energien erhältlich. Andererseits wurden die EDEs auch *direkt* berechnet, indem die auf dem Elektronenpropagator basierenden Methoden OVGf [32] und ADC(3) [31] angewandt wurden. Die CI- und OVGf-Rechnungen wurden mit dem GAMESS-UK Programmpaket [91] durchgeführt; weiterhin kam der ADC(3)-Code von Francesco Tarantelli zur Anwendung. Die OVGf-Methode verbindet befriedigende Genauigkeit mit numerischer Effizienz; daher benutzten wir diese Technik, um die EDEs der Dianionen PtF_6^{2-} , PtCl_6^{2-} und PtBr_6^{2-} zu vergleichen.

Die inneren Elektronen wurden mittels der Stuttgart/Dresden relativistischen ECPs [64, 65] beschrieben und die Valenzelektronen mittels eines Basissatzes von triple- ζ Qualität berücksichtigt. Im Wesentlichen wurde derselbe Basissatz verwendet wie schon für die beiden Tetrahalogenoplatinate(II) (s. Kapitel 3.1), also für Platin ($8s7p6d$) \rightarrow

[$6s5p3d$] und für die Halogenatome [$3s4p1d$] (Exponent der d -artigen Funktion: 0.9, 0.6 und 0.45 für F, Cl bzw. Br). Das Hinzufügen weiterer Polarisationsfunktionen (zwei f -artige Funktionen auf Pt und eine zweite d -artige Funktion auf den Halogenatomen) veränderte die Resultate nicht wesentlich.

Die CI-Rechnungen zeigten eindeutig, dass der $^1A_{1g}$ Grundzustand durch eine einzige Referenz-Konfiguration beschrieben werden kann, was die Voraussetzung dafür ist, OVGf- und ADC-Rechnungen durchführen zu können. Entsprechend den vier energetisch niedrig liegenden MOs t_{1g} , t_{1u} , t_{2g} und t_{2u} (s. Abb. 3.2) wurden vier Zustände des Monoanions mit diesen Symmetrien erwartet, was sich im Folgenden bestätigte. Die CI- und ADC(3)-Rechnungen zeigten, dass diese vier Zustände starken Ein-Teilchen-Charakter aufweisen, d.h. dass sie von einer einzigen Elektronen-Konfiguration dominiert werden - dies entspricht den Erwartungen für den äußeren Valenzbereich. Der nächste $^2T_{1u}$ Zustand zeigt immer noch einen ausgeprägten Ein-Teilchen-Charakter, aber für alle energetisch höheren Zustände bricht das Ein-Teilchen-Bild zusammen. In dieser Energieregion finden sich in den ADC(3)-Ergebnissen viele stark gemischte Zustände.

Die vertikalen EDEs für die entsprechenden vier niedrigsten Zustände des Monoanions sind in Tab. 3.3 zusammengefasst, wobei die Pt-Cl-Bindungslänge auf 235 pm fixiert wurde. Im Vergleich mit den KT Ablöseenergien, wurden auf den korrelierten Theorieniveaus erheblich kleinere EDEs gefunden. Die Änderung ist für jeden Zustand verschieden groß; sie liegt für die Propagator-Methoden etwa zwischen 1.0 und 1.6 eV, während auf CI-Theorieniveau etwas kleinere Unterschiede gefunden wurden. Ein ähnliches Verhalten wurde auch schon bei vielen anderen Klassen von geschlossenschaligen Dianionen gefunden (s. z.B. Refs. [92–94] und v.a. die Ergebnisse aus Kapitel 3.1, speziell Tab. 3.1). KT überschätzt die EDEs generell um etwa 1 – 2 eV.

Die erhaltenen Werte können nicht direkt mit Wangs und Wangs PE-Spektrum [59] verglichen werden, da abgesehen von der relativistischen Aufspaltung (vgl. Tab. 3.2) eine größere Anzahl von Kerngeometrien betrachtet werden muss, zumindest die Franck-Condon-Region. Vor allem bei den 2T Zuständen des Monoanions wird eine Jahn-Teller-Aufspaltung erwartet, die recht groß sein könnte, und damit nicht-oktaedrische Gleichgewichtsgeometrien. Darüber hinaus sind alle 2T Zustände des Monoanions vibronisch gekoppelt, was das Spektrum stark beeinflussen dürfte.

Die Potentialenergieflächen des Dianions und der vier einfach geladenen Zustände

	t_{1g}	t_{1u}	t_{2g}	t_{2u}
KT	3.43	3.58	4.11	4.15
OVGF	2.16	2.53	2.41	2.81
ADC(3)	2.21	2.56	2.50	2.86
CI	2.90	3.18	3.31	3.62

Tabelle 3.3: Vertikale EDEs von PtCl_6^{2-} auf verschiedenen Theorieniveaus. Die Pt-Cl-Bindungslänge liegt bei 235 pm, alle Werte sind in eV angegeben.

in ihrer vollen Dimensionalität zu untersuchen, ist eine äußerst aufwändige Aufgabe. Unter Einschränkung auf die total-symmetrische „breathing“-Mode erhält man die in Abb. 3.3 gezeigte Abhängigkeit der EDEs von der Pt-Cl-Bindungslänge. Die Resultate mit den verschiedenen Methoden fallen recht ähnlich aus: Die vier EDEs wachsen im Allgemeinen mit wachsender Bindungslänge an, da die Coulomb-Abstoßung im Dianion durch die Vergrößerung des Systems verringert wird. Allerdings hängen die 2T_2 Zustände viel weniger von der Bindungslänge ab als die 2T_1 Zustände. Dies führt speziell zu einer Kreuzung der Zustände ${}^2T_{2g}$ und ${}^2T_{1u}$ in der Nähe der Gleichgewichtsgeometrie des Dianions, d.h. also in der Franck-Condon-Region. Es ist also praktisch unmöglich, die Signale des experimentellen PE-Spektrums ohne eine vibronische Analyse zuzuordnen, selbst wenn die relativistischen Aufspaltungen vernachlässigt werden könnten.

Da sich die Resultate mit den Methoden OVGF, ADC(3) und CI nicht wesentlich unterscheiden, wurde die effiziente Methode OVGF benutzt, um PtF_6^{2-} und PtBr_6^{2-} zu studieren. Die Potentialenergiekurven aller drei Dianionen entlang der Platin-Halogen-Bindungsachsen werden in Abb. 3.4 dargestellt. Wie erwartet wird die Bindungslänge an der Gleichgewichtsgeometrie durch Ersetzung der Liganden von Fluor über Chlor zu Brom immer größer (von 194 über 238 zu 253 pm auf dem SCF-ECP-Theorielevel). Der bemerkenswerteste Unterschied zwischen den einzelnen Dianionen ist allerdings die dem ${}^2T_{2g}$ Zustand entsprechende EDE. Für PtF_6^{2-} ist dieser Zustand eindeutig der energetisch niedrigste mit einer EDE von nur 1.35 eV, während alle anderen 2T Zustände energetisch viel höher - über 4 eV - liegen. Im Gegensatz dazu hat der energetisch niedrigste Zustand für PtCl_6^{2-} und PtBr_6^{2-} ${}^2T_{1g}$ -Symmetrie, und alle vier 2T liegen relativ nahe beieinander ohne eine solch auffällige Lücke.

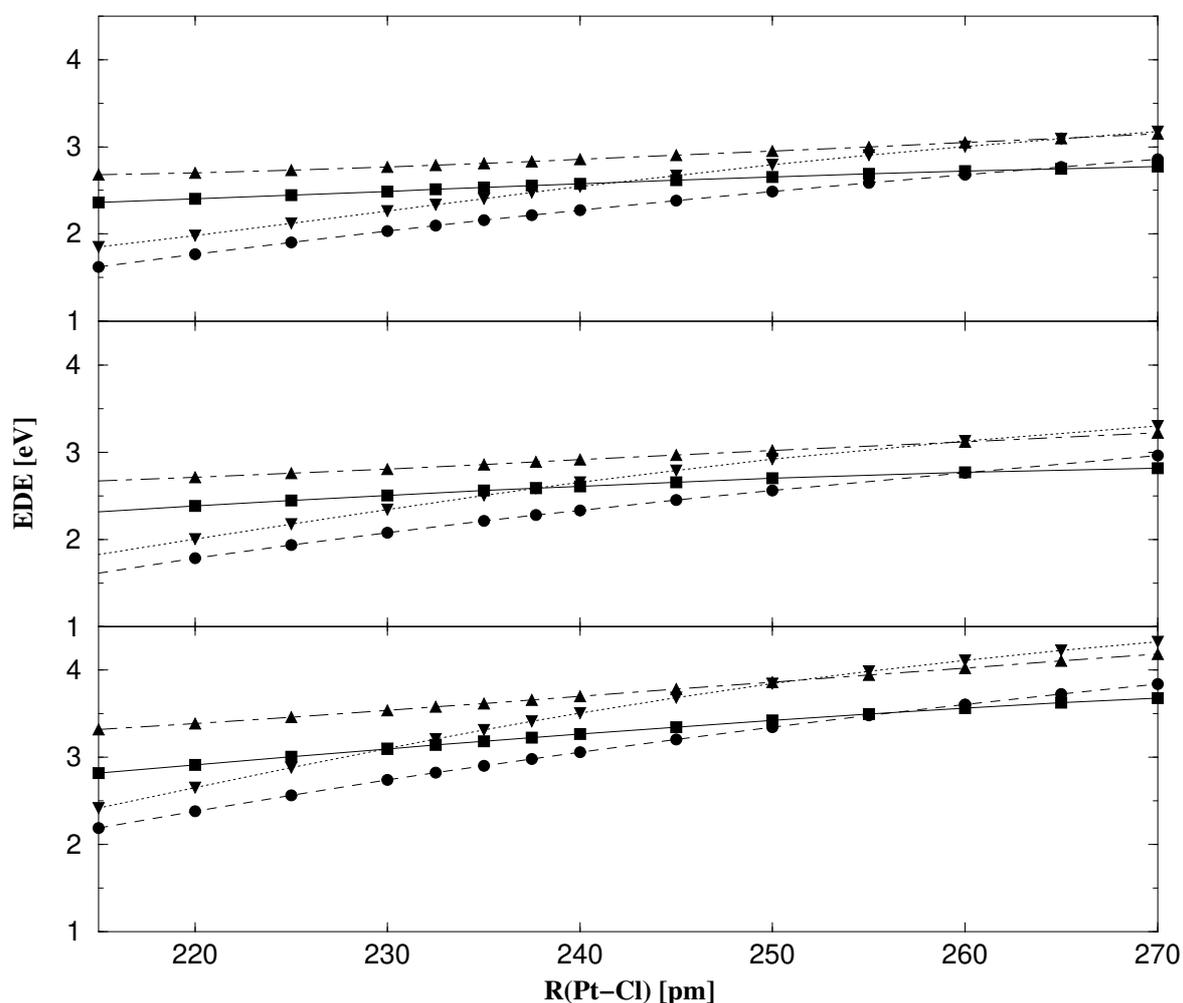


Abbildung 3.3: EDEs von PtCl_6^{2-} entlang der total-symmetrischen Auslenkung der Chlor-Atome. Die Daten wurden mit OVGF (obere Grafik), ADC(3) (mittlere Grafik) und CI (untere Grafik) erhalten. Die vier Zustände des Monoanions sind: ${}^2T_{1g}$ gestrichelte Linie + Kreise, ${}^2T_{1u}$ gepunktete Linie + Dreiecke, ${}^2T_{2g}$ durchgezogene Linie + Quadrate und ${}^2T_{2u}$ Strich-Punkt-Linie + Dreiecke.

Dieser Trend spiegelt sich in den entsprechenden Orbitalbesetzungen wieder: Auf dem SCF/ECP-Theorieniveau haben die Orbitale $1t_{1g}$, $2t_{1u}$ und $1t_{2u}$ fast ausschließlich Liganden-Charakter, wohingegen das t_{2g} -Orbital in PtF_6^{2-} beträchtliche Anteile von Metall- d -Orbitalen hat (48%). Dieser Charakter nimmt zu den Cl- und Br-Analoga hin stark ab, bei diesen findet man Werte von 13% bzw. 8%. (vgl. Abb. 3.2) Es sei angemerkt, dass auf dem ADC(3)-Theorieniveau der Metallcharakter des ${}^2T_{2g}$ -Zustands etwas zunimmt, während die anderen 2T -Zustände praktisch unverändert bleiben. Die leichte Abnahme der Energie der $1t_{1g}$ -, $2t_{1u}$ - und $1t_{2u}$ -Orbitale von PtF_6^{2-} zu PtBr_6^{2-}

erklärt sich aus der Abnahme der Partialladungen auf den Halogenatomen in derselben Richtung, wodurch die Stabilisierung der negativen Ladungen durch ein stark positiv geladenes Zentrum ebenfalls abnimmt. Für das $2t_{2g}$ -Orbital muss man allerdings auch die räumliche Ausdehnung der beitragenden Orbitale berücksichtigen. Platin- $5d$ - und Fluor- $2p$ -Orbitale haben eine vergleichbare Größe, wohingegen Chlor- $3p$ - und Brom- $4p$ -Orbitale viel weiter ausgedehnt sind. Daher ist deren Mischung mit den $5d$ -Orbitalen unterdrückt, was dazu führt, dass das $2t_{2g}$ -Orbital in PtCl_6^{2-} und PtBr_6^{2-} hauptsächlich Ligandencharakter hat.

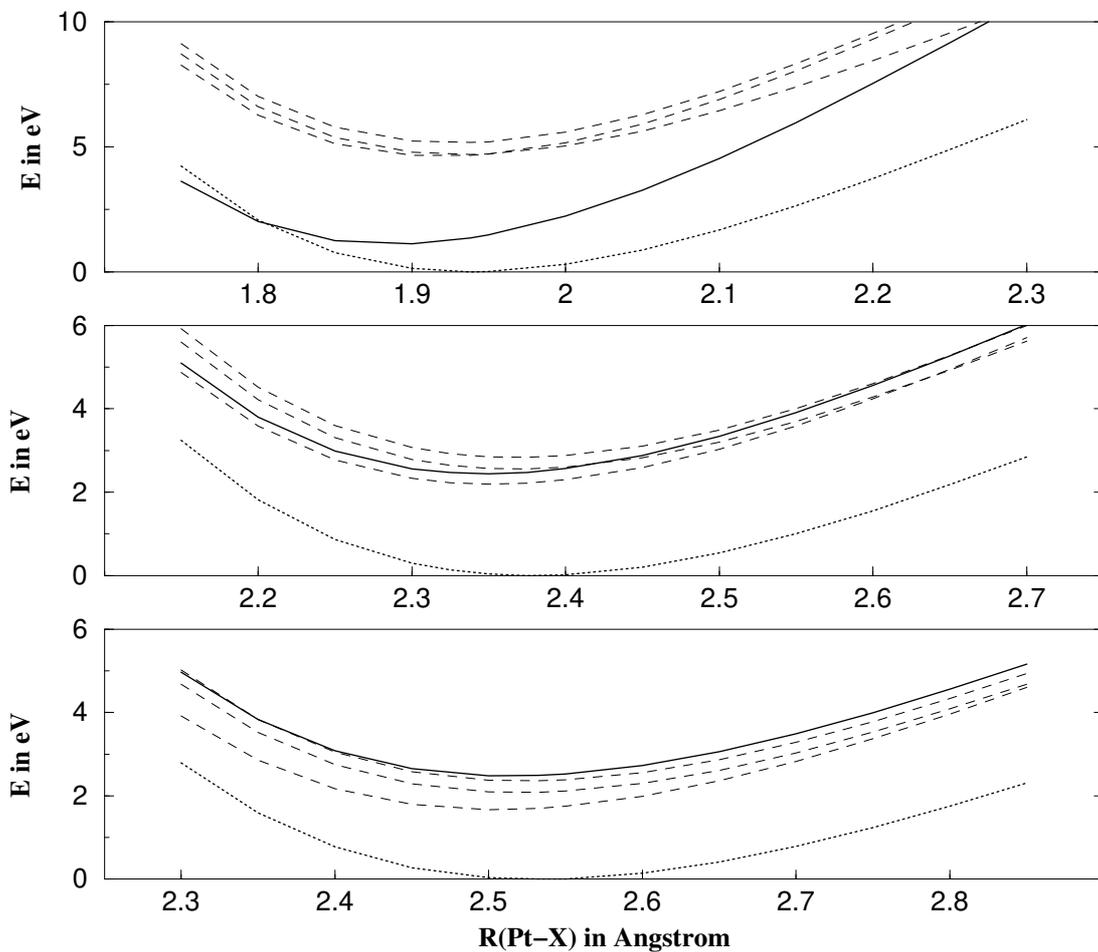


Abbildung 3.4: Potentialenergiekurven entlang der total-symmetrischen „breathing“-Mode für PtX_6^{2-} ($X=\text{F}$ obere, $X=\text{Cl}$ mittlere und $X=\text{Br}$ untere Grafik), erhalten mit der OVGf-Methode. Gezeigt sind der Grundzustand der Dianionen (gepunktete Linie), der ${}^2T_{2g}$ -Zustand (durchgezogene Linie), der als einziger etwas Metallcharakter besitzt (s. Text), und die Zustände ${}^2T_{1g}$, ${}^2T_{1u}$ und ${}^2T_{2u}$ (gestrichelte Linien). Zu beachten sind die unterschiedlichen Skalen in den drei Grafiken.

3.2.3 Repulsive Coulomb-Barrieren

Um ein vollständiges Bild der drei Dianionen PtX_6^{2-} ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) zu erhalten, untersuchte ich deren zugehörige repulsive Coulomb-Barrieren (RCBs) mittels der statischen Näherung der eingefrorenen Orbitale des Dianions (dianion frozen orbital static approximation, DFOSA). [18] DFOSA verbindet die RCB mit dem statischen Coulomb-Potential der entsprechenden Elektronenkonfiguration des Monoanions, wobei das Potential mit Hilfe der „eingefrorenen“ Orbitale des Dianions berechnet wird. Ich studierte explizit die vier Konfigurationen des Monoanions, die der Ablösung eines Elektrons aus einem der höchsten MOs entsprechen. Als Beispiel sind in Abb. 3.5 Schnitte durch die RCBs des T_{2g} Zustandes von PtCl_6^- und PtF_6^- gezeigt. Die Anisotropie der RCBs ist klar ersichtlich: Abhängig von der Richtung der Elektronenannäherung betragen die Unterschiede in der Barrierenhöhe bis zu 2.3 eV. Es sei bemerkt, dass die augenscheinliche Asymmetrie der dargestellten RCBs das Resultat der Ablösung eines Elektrons aus einer bestimmten Komponente des $2t_{2g}$ -Orbitals ist. Mittelt man über alle Komponenten des dreifach entarteten Orbitals, erhält man eine total-symmetrische RCB.

Auch hier gibt es ausgeprägte Unterschiede zwischen einerseits PtF_6^{2-} und andererseits PtCl_6^{2-} und PtBr_6^{2-} . Für PtF_6^{2-} verlaufen die Minimumsenergie-Pfade (minimum energy pathways) über die RCB durch die Flächen des Halogenatom-Oktaeders (außer, wenn das Loch in einem der t_{1u} MOs ist). Hingegen liegt der Pfad für PtCl_6^{2-} in Richtung der Atome. Für PtBr_6^{2-} erhielt ich qualitativ ähnliche RCBs wie für PtCl_6^{2-} für alle vier Zustände des entsprechenden Monoanions. Diese Befunde können abermals mit Hilfe der Größe der Ligandenorbitale erklärt werden. Die $2p$ -Orbitale von Fluor sind sehr viel kompakter als die entsprechenden $3p$ und $4p$ Valenzorbitale von Chlor und Brom. Daher sind für Fluor die Elektronen näher an den Kernpositionen konzentriert und die RCB ist in Richtung der Pt-F-Bindungen am größten und für einen Weg zwischen den Fluoratomen hindurch am kleinsten. Die größere Ausdehnung der einsamen Elektronenpaare der Chlor- und Bromatome führt im Gegensatz dazu zu einer erhöhten Ladung im Raum zwischen den Halogenatomen. Folglich ist die jeweilige RCB auf den Flächen des Oktaeders größer.

Mittels der Abhängigkeit der PE-Spektren von der Photonenenergie wurde in Ref. [59] eine grobe Abschätzung der Höhe der RCB getroffen; es wurden Barrierenhöhen von 2.0 eV für PtCl_6^{2-} und 2.5 eV für PtBr_6^{2-} angegeben. Ein Vergleich meiner Resul-

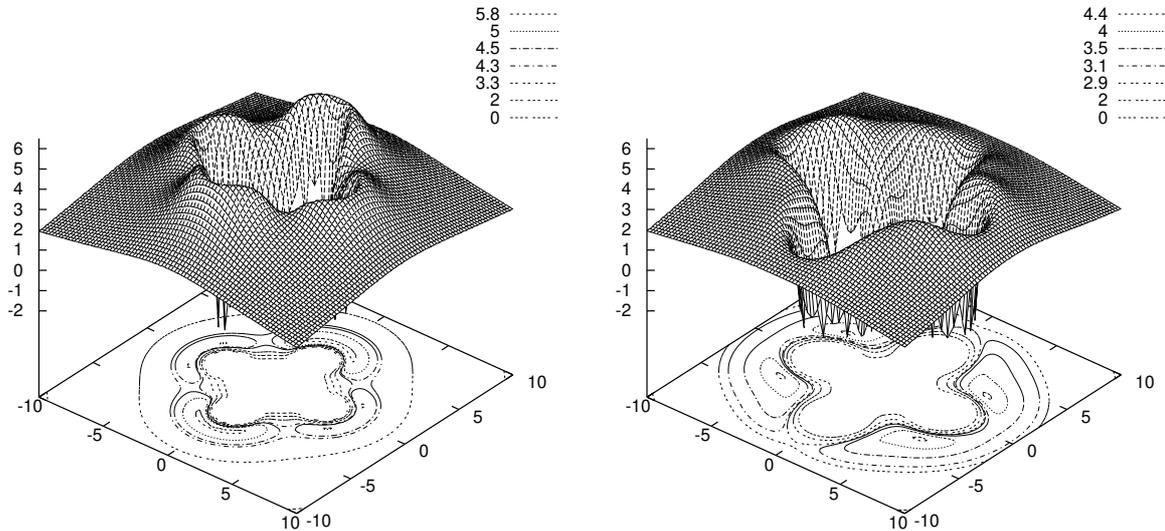


Abbildung 3.5: Zweidimensionale Schnitte durch die RCBs des T_{2g} Zustands von PtF_6^- (linke Grafik) und PtCl_6^- (rechte Grafik), die mit DFOSA berechnet wurden. Der Schnitt geht durch das Platin- und vier der Halogenatome. Die x- und y-Achsen sind in a.u., die z-Achse in eV. Zu beachten ist, dass der Minimumspfad über die Barriere sich zwischen den beiden Dianionen beachtlich unterscheidet.

tate mit diesen Zahlen ist aus mehreren Gründen schwierig. An erster Stelle steht die starke Anisotropie der berechneten RCBs, d.h. das abzulösende Elektron wird einen Mittelwert „spüren“. Zweitens ist die Barriere für jeden einfach geladenen Zustand verschieden, und nicht zuletzt ist die RCB eigentlich ein nicht-lokales Potential, das zudem von der Energie des abgelösten Elektrons und damit von der Photonenenergie abhängt. [18]

Da das DFOSA-Modell nur eine lokale, energie-unabhängige Näherung zur RCB ist, berücksichtigt es - ebenso wie Wang und Wang bei ihrer Interpretation der Spektren - die letzteren Effekte nicht. Aber um einen Vergleich mit ihren Daten zu ermöglichen, mussten die vier-dimensionalen RCBs auf eine einzige Zahl reduziert werden. Hierzu benutzte ich einige grobe Näherungen: Zunächst berechnete ich die Minima und Maxima der entsprechenden RCBs mit dem DFOSA-Modell. Dann wurden diese Werte über die drei Komponenten des entarteten Orbitals und über die vier relevanten elektronischen Zustände des Monoanions gemittelt. Die entsprechenden Resultate sind in Tab. 3.4 zusammengestellt. Zuletzt wurde der Mittelwert der mittleren Minimums- und Maximumhöhen gebildet. Die sich ergebenden Barrierenhöhen waren 4.7, 3.6 bzw. 3.3

eV für PtX_6^{2-} ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). Man sieht deutlich, dass die Barrierenhöhe von Fluor zu Chlor stark und von Chlor zu Brom noch zusätzlich etwas abnimmt. Zu bemerken ist, dass meine Barrierenhöhen grob proportional zu den Inversen der Platin-Halogen-Bindungslängen sind, wie man aufgrund eines simplen Modells von zwei zusätzlichen Ladungen an den Positionen der Halogenatome erwarten würde (vgl. Ref. [19]). In der Tat erhält man mit dem Modell der lokalisierten Ladungen [19] recht ähnliche RCB-Höhen von 4.9, 4.0 bzw. 3.8 eV für PtX_6^{2-} ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), die auch denselben Trend wie die gemittelten DFOSA-Werte zeigen.

Meine Ergebnisse für die RCB-Höhen stehen in scharfem Kontrast zu den Werten 2.0 eV für PtCl_6^{2-} und 2.5 eV für PtBr_6^{2-} , die Wang und Wang angegeben hatten. [59] Obwohl meine Werte wegen der statischen Näherung der RCB sicher nicht besonders genau sind, sollte der Trend doch korrekt wiedergegeben sein. An dieser Stelle seien zwei Punkte nochmals betont: Erstens ist die RCB ein nicht-lokales Potential, das von der Energie der eingestrahnten Photonen abhängt; sie hat also keine eindeutige Höhe. Zweitens sind die experimentellen Werte ebenfalls nur grobe Abschätzungen, die aus der Änderung der Intensität der Signale mit nur vier verschiedenen Photonen-Energien getroffen wurden. [59] Bessere theoretische Modelle für die RCB, wie zum Beispiel auch bessere Verfahren zur Mittelung über die räumlich verschiedene Höhe, und zusätzliche experimentelle Messungen mit mehreren Photonen-Energien im Bereich von niedrigen

	PtF_6^{2-}		PtCl_6^{2-}		PtBr_6^{2-}	
	min	max	min	max	min	max
t_{2g}	3.89	5.31	3.15	4.07	2.79	3.83
t_{2u}	4.05	5.19	3.14	4.19	2.77	3.94
t_{1u}	4.43	5.91	3.04	4.04	2.69	3.82
t_{1g}	3.89	5.11	3.13	4.15	2.76	3.91
Mittelwert	4.07	5.38	3.12	4.11	2.75	3.88
Mittelwert						
über alles	4.7		3.6		3.3	

Tabelle 3.4: Höhen der RCBs für ein Loch in einem der vier höchsten MOs von PtX_6^{2-} ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) Zu beachten ist, dass die Minimums- und Maximumshöhen bereits über die drei Komponenten des jeweiligen entarten t -MOs gemittelt sind. Alle Werte sind in eV angegeben.

Energien sind nötig, um diese Unstimmigkeiten zu klären.

3.3 Diskussion und Folgerungen

Die Resultate für die elektronische Struktur von PtCl_6^{2-} und PtBr_6^{2-} zeigen deutlich, dass das MO-Diagramm aus Standard-Lehrbüchern für diese beiden Dianionen in der Gasphase nicht zutrifft. Im Vergleich mit den atomaren Orbitalenergien oder mit den Dianionen in stabilisierender Umgebung (Lösung oder Feststoff) findet man, dass die zusätzliche negative Ladung die Ligandenorbitale nach „oben“ drückt. Hingegen stabilisiert die positive Ladung, die vor allem auf dem Zentralatom lokalisiert ist, die Platinorbitale. Dies führt dazu, dass alle energetisch hoch liegenden Orbitale im Wesentlichen Ligandencharakter zeigen: Das t_{1g} -Orbital ist das HOMO und nur das $2t_{2g}$ -Orbital weist kleine Beiträge von Metall- d -Orbitalen auf. Für die ebenfalls untersuchten Tetrahalogenoplatinate wurden ähnliche Tendenzen gefunden. So weisen die beiden höchsten MOs e_g und b_{2g} erheblichen Ligandencharakter auf ($>65\%$ auf SCF/ECP- bzw. $>30\%$ auf ADC(3)/ECP-Theorieniveau für PtCl_4^{2-} und $>80\%$ auf SCF/ECP-Theorieniveau für PtBr_4^{2-}) - entgegen Wangs und Wangs Interpretation. [57]

PtF_6^{2-} verhält sich allerdings merklich anders als die entsprechenden Chlor- und Bromanaloga: Hier entspricht die Situation mehr dem Bild aus dem Lehrbuch. Da die Größe der Ligand- $2p$ - und Metall- $5d$ -Orbitale vergleichbar ist, mischen die Orbitale mit t_{2g} -Symmetrie sehr viel stärker. Dies führt zu einem tiefliegenden t_{2g} -HOMO mit etwa 50% Metallcharakter für PtF_6^{2-} ; zudem liegt zwischen dem HOMO und den folgenden Orbitalen eine beträchtliche Lücke.

Alle t -Orbitale einschließlich der energetisch niedrigen unterliegen einer Spin-Orbit-Aufspaltung, wobei die Aufspaltung in etwa proportional zu den gewichteten Beiträgen der Atomorbitale ist. Daher wird für PtF_6^{2-} und PtCl_6^{2-} von den energetisch niedrig liegenden Orbitalen nur für die t_{2g} -Orbitale eine merkliche Aufspaltung vorausgesagt. Hingegen bei PtBr_6^{2-} sollten alle Orbitale eine signifikante Aufspaltung zeigen (vgl. Tab. 3.2). Mittels hinreichend hoch aufgelösten PE-Spektren könnten diese Aufspaltungen benutzt werden, um den Metallcharakter der verschiedenen $(N-1)$ -Elektronen-Zustände experimentell zu bestimmen.

Angesichts obiger Resultate scheint es sehr schwierig zu sein, die Signale in den PE-Spektren von PtCl_6^{2-} und PtBr_6^{2-} eindeutig zuzuordnen. Beide Spektren zeigen nur

vier Signale bei niedrigen Energien (nach spektroskopischen Konventionen mit X, A, B und C benannt [95]), obwohl es insgesamt acht EDEs entsprechend vier durch Spin-Orbit-Wechselwirkung aufgespaltenen Orbitalen geben sollte - auch wenn für PtCl_6^{2-} drei dieser Aufspaltungen klein sind. Die korrelierten Rechnungen platzierten diese acht vertikalen EDEs in der experimentell untersuchten Energie-Region, aber höhere Korrelationseffekte könnten für die verschiedenen Zustände noch jeweils Veränderungen der Werte von einigen Zehntel eV verursachen. Außerdem ist eine eindeutige Vorhersage, ob Zustände nahe beieinander liegen und so ein gemeinsames Signal verursachen, nicht möglich. Hinzu kommt noch, dass jeder der 2T -Zustände eine Aufspaltung durch den Jahn-Teller-Effekt zeigen sollte, und dass die Zustände vibronisch gekoppelt sind. Vor allem für PtCl_6^{2-} werden starke vibronische Kopplungs-Effekte erwartet, da sich die ${}^2T_{2g^-}$ und ${}^2T_{1u^-}$ -Zustände dessen Monoanions in der Franck-Condon-Region kreuzen. Unter Berücksichtigung aller genannten Punkte wären eigentlich recht komplizierte Spektren mit vielen verschiedenen Signalen zu erwarten.

Eine verlässliche Simulation der PE-Spektren ist mittels der berechneten Daten eindeutig nicht möglich, aber einige qualitative Schlussfolgerungen können dennoch gezogen werden. Erstens muss unter den beobachteten vier Signalen sehr viel Struktur verborgen sein, da es acht energetisch niedrig liegende Zustände des Monoanions gibt, die zudem vibronisch gekoppelt und durch Jahn-Teller-Effekte weiter aufgespalten sind. Daher ist eine Zuordnung eines Signals zu einem einzigen Orbital, aus dem ein Elektron abgelöst wird, sicher nicht möglich. Zum zweiten entsprechen alle niedrig liegenden Zustände im Wesentlichen einer Elektronenablösung von den Liganden - abgesehen von den Signalen, zu denen der ${}^2T_{2g}$ Zustand beiträgt, der einen gewissen Metall-*d*-Charakter hat. Schließlich kann das D-E-Signalpaar [95] bei etwa 4 eV wahrscheinlich der Ablösung eines Elektrons aus dem $1t_{1u}$ -MO zugeordnet werden, d.h. dem zweiten ${}^2T_{1u}$ -Zustand des Monoanions. In den ADC(3)-Rechnungen ist der monoanionische A^2T_{1u} -Zustand ausreichend getrennt von allen anderen, um diese Zuordnung zu ermöglichen. Allerdings ist es weniger klar, in welchem Ausmaß Spin-Orbit- bzw. Jahn-Teller-Aufspaltung zu der Lücke zwischen D- und E-Signal beitragen. Inzwischen wurde von M. Pernpointner eine auf Dirac-Fock basierende, relativistische ADC(3)-Methode implementiert. Mit Ergebnissen für PtCl_6^{2-} ist in Bälde zu rechnen; diese dürften einige der offenen Fragen klären.

Hinsichtlich der RCBs der PtX_6^{2-} Dianionen zeigten meine Rechnungen, dass die

Barrierenhöhe im Mittel abnimmt, wenn man von $X = \text{F}$ über $X = \text{Cl}$ zu $X = \text{Br}$ geht. Dies steht im Einklang mit dem intuitiven Modell, dass die Elektronen in größeren Komplexen mehr Platz haben, einander auszuweichen. Allerdings stehen meine Resultate im Widerspruch zu dem Trend, der durch „experimentelle“ Abschätzungen der Barrierenhöhen von PtCl_6^{2-} und PtBr_6^{2-} gefunden wurde. Auch Wangs und Wangs Vorschlag, diesen gegen-intuitiven Trend mittels relativistischer Effekte zu erklären, ist problematisch, da die Chloro- und Bromoplatinate in den oben präsentierten relativistischen Rechnungen sehr ähnliche Ergebnisse ergaben. Weitere experimentelle Messungen und/oder Rechnungen scheinen nötig zu sein, um diese Diskrepanz zu klären.

Kapitel 4

Delokalisierung in Dianionen

4.1 Radartige Kohlenstoff-Dianionen

In der organischen Chemie sind cyclische Dianionen der generellen Formel $(\text{CO})_n^{2-}$ wohl bekannt. So wurde Rhodizonat $(\text{CO})_6^{2-}$ schon vor über 160 Jahren synthetisiert, [96] sein kleineres Analogon Krokonat $(\text{CO})_5^{2-}$ sogar schon vor 180 Jahren. [97] Die Fortsetzung der Reihe zu den kleineren Homologen, den geometrisch außerordentlich ansprechenden Dianionen Squarat $(\text{CO})_4^{2-}$ und Deltat $(\text{CO})_3^{2-}$, gelang allerdings erst in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts. [98–100] Wie bei so vielen anderen aus den Grundlehrbüchern bekannten Dianionen stellt sich allerdings auch bei diesen organischen Basen heraus, dass sie elektronisch nicht stabil sind. So ergibt bereits ein einfacher Test mit Hilfe von Koopmans' Theorem (KT) eine *negative* Elektronenablöseenergie (electron detachment energy, EDE) von etwa 2 eV - selbst für den größten untersuchten Vertreter der Reihe, $(\text{CO})_6^{2-}$.

Ein Vergleich der beiden Dianionen CO_3^{2-} und C_7^{2-} (Abb. 4.1) zeigt, dass ersteres um ca. 1.5 eV instabil ist, [20, 101] wohingegen zweiteres einen positiven EDE-Wert von ca. 0.4 eV aufweist. [102] Dies legt nahe, dass eine Ersetzung (Substitution) der Sauerstoffatome der Moleküle $(\text{CO})_n^{2-}$ durch C_2 -Gruppen ebenfalls stabile Dianionen ergeben sollte. In der Literatur ist tatsächlich ein bezüglich Elektronenabgabe stabiles Dianion der Formel C_9^{2-} beschrieben, das eine dem kleinsten Glied ($n=3$) der resultierenden Reihe $(\text{CC}_2)_n^{2-}$ entsprechende Struktur aufweist. [92] Die ersten vier Glieder der Reihe sind in Abb. 4.2 dargestellt. Da sie an die Nabe und die Speichen eines Rades erinnern, wurden sie als „radartige“ Kohlenstoff-Dianionen bezeichnet. [16]

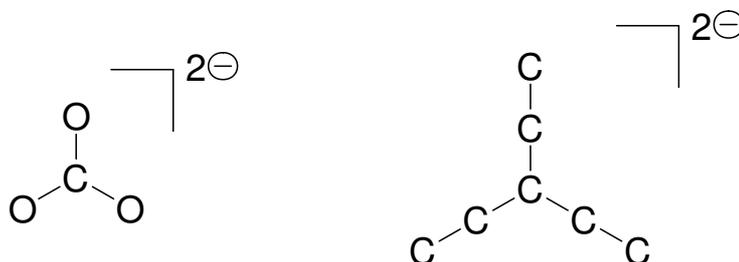


Abbildung 4.1: Vergleich von CO_3^{2-} und C_7^{2-} . Beide Moleküle sind D_{3h} -symmetrisch und C_7^{2-} geht aus CO_3^{2-} durch Substitution der Sauerstoffatome durch C_2 -Gruppen hervor. Durch diese Substitution wird aus einem elektronisch instabilen ein stabiles Dianion.

Betrachtet man die Lewis-Strukturen dieser Kohlenstoffcluster-Dianionen, stellt man fest, dass alle Spezies zwei π -Elektronen (und damit eine $(n-2)$ -fache positive Ladung) im Kohlenstoffring aufweisen, wenn die negativen Ladungen nach chemischer Intuition jeweils auf die äußersten Kohlenstoffatome lokalisiert werden. Abb. 4.3 zeigt als Beispiel die entsprechende Lewis-Struktur für den Fall $n=4$. Nach Hückels wohlbekannter $(4N+2)$ -Regel wären die Dianionen $(\text{CC}_2)_n^{2-}$ ($n = 3 \dots 6$) also aromatisch. Bevor diese Vorhersage allerdings mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen überprüft werden kann, muss zunächst mittels hochentwickelter *ab initio* Methoden die elektronische Stabilität der höheren Homologen von $(\text{CC}_2)_3^{2-}$ theoretisch bestätigt werden. Die elektronische Stabilität des kleinsten Gliedes ($n=3$) [92] macht die Stabilität der größeren gegenüber spontaner Elektronenabgabe zwar wahrscheinlich, aber eine Überprüfung ist dennoch vonnöten. Abgesehen davon eröffnet die Berechnung der Stabilität *und* der Aromatizität *aller* Glieder die Möglichkeit, die Korrelation zwischen diesen beiden Faktoren zu untersuchen.

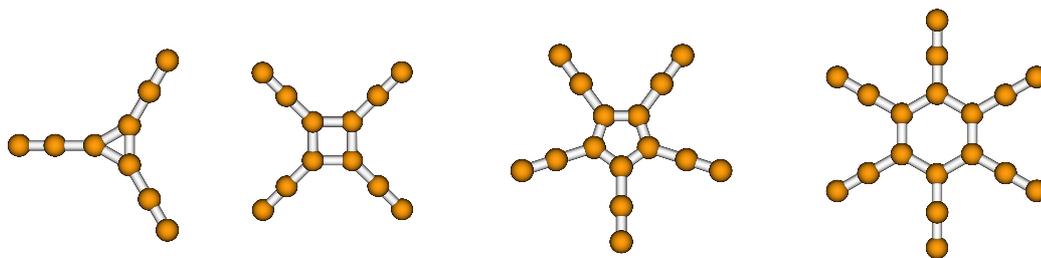


Abbildung 4.2: Die ersten vier Glieder der Reihe $(\text{CC}_2)_n^{2-}$: $n = 3 \dots 6$. Für das erste Glied, $(\text{CC}_2)_3^{2-}$, wurde die elektronische Stabilität bereits nachgewiesen. [92]

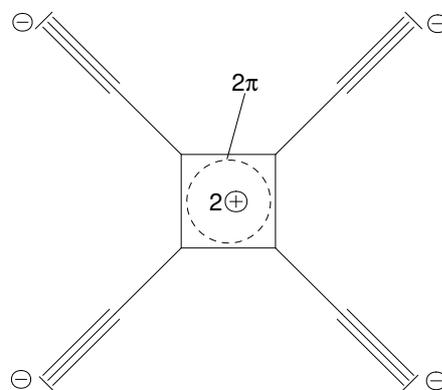


Abbildung 4.3: Durch Lokalisierung der negativen Ladungen auf den äußersten Kohlenstoffatomen von $(\text{CC}_2)_4^{2-}$ erhält man im Zentrum einen zweifach positiv geladenen Ring mit zwei π -Elektronen, also einen Hückel-Aromaten. Für die übrigen Glieder der Reihe $(\text{CC}_2)_n^{2-}$ ($n=3,5,6$) kann man analoge Lewis-Strukturen zeichnen, die im Ring allgemein eine $(n-2)$ -fache positive Ladung tragen.

Nach organisch-chemischer Erfahrung würde man mit zunehmender Aromatizität auch eine Zunahme der (elektronischen) Stabilität erwarten. Die Überprüfung dieser Prognose wird in den folgenden Unterkapiteln dargestellt. Im ersten Schritt optimierte ich die Geometrien der Kohlenstoffcluster-Dianionen $(\text{CC}_2)_n^{2-}$ ($n = 3 \dots 6$) und berechnete deren EDEs auf verschiedenen theoretischen Niveaus. Nachdem die Stabilität aller Glieder der Reihe zweifelsfrei gezeigt war, berechnete ich so genannte kernunabhängige chemische Verschiebungen (nuclear independent chemical shifts, NICS) für alle vier Glieder der Reihe. Schleyer hatte NICS-Werte als allgemein anwendbares Maß für Aromatizität eingeführt; [55] sie erwiesen sich auch in der Folgezeit tatsächlich als zuverlässige Indikatoren (s. z.B. Refs. [12, 103, 104]).

Eine letzte Bemerkung sei noch vor die Präsentation meiner Ergebnisse gestellt. Für die anfangs diskutierten Kohlenstoff-Sauerstoff-Dianionen $(\text{CO})_n^{2-}$ lässt sich auf dem selben Argumentationsweg wie oben ebenfalls Aromatizität vorhersagen. Dies wurde von Schleyer et al. tatsächlich mittels Berechnung von NICS-Werten für die Glieder $n = 3 \dots 6$ bestätigt. [105] Allerdings ist, wie erwähnt, keines dieser Moleküle elektronisch stabil. Dies lässt eine Verwendung von Methoden, die für gebundene Systeme entwickelt wurden, zur Berechnung der NICS-Werte als zumindest fraglich erscheinen. Nichtsdestotrotz bietet sich die Reihe $(\text{CO})_n^{2-}$ ($n = 3 \dots 6$) als Vergleichsmaßstab für

meine Ergebnisse an.

Für die Beschreibung der elektronischen Struktur der Kohlenstoff-Sauerstoff-Dianionen $(\text{CC}_2)_n^{2-}$ ($n = 3 \dots 6$) mittels *ab initio* Methoden verwendete ich einen kartesischen Gauß-artigen Basissatz von double- ζ Qualität, [106] der durch Kontraktion von Huzinagas primitivem Basissatz [107] erhalten wurde. Zusätzlich wurde dieser Basissatz mit d -artigen Polarisierungsfunktionen (Exponent 0.75) versehen. Im Folgenden werde ich unter der Bezeichnung DZP auf diesen Basissatz Bezug nehmen, der sich schon bei der Überprüfung der elektronischen Stabilität von $(\text{CC}_2)_3^{2-}$ als ausreichend genau herausgestellt hatte. [92]

Um den Einfluss des Basissatzes auf die geometrischen Parameter der Dianionen zu untersuchen, wurden zum DZP-Basissatz zusätzlich diffuse Funktionen hinzugefügt. Einerseits war dies ein Satz p -artiger Funktionen mit einem Exponenten von 0.0340, andererseits ein Satz s -artiger Funktionen mit einem Exponenten von 0.0454. Dies ergab die beiden neuen Basissätze DZP(p) und DZP(sp). Bei den kleineren Gliedern der Reihe stellte sich heraus, dass die Hinzunahme dieser Funktionen die Geometrien nur vernachlässigbar beeinflusste. Daher wurde der DZP-Basissatz standardmäßig für die Geometrieoptimierungen verwendet, außer wenn im Text explizit ein anderer angegeben wird.

4.1.1 Geometrien

Die Geometrien wurden zunächst auf dem unabhängigen-Teilchen-Niveau unter Anwendung der RHF-Methode optimiert. Die gefundenen Strukturen wurden mittels Optimierung mit MP2 und für alle Kohlenstoff-Dianionen außer $(\text{CC}_2)_6^{2-}$ mit CCSD weiter verbessert. Durch Berechnung der harmonischen Schwingungsfrequenzen wurde überprüft, ob die gefundenen stationären Punkte der entsprechenden Potentialenergieflächen echte lokale Minima oder nur Sattelpunkte darstellten. Ein echtes Minimum liegt genau dann vor, wenn keine imaginären Schwingungsfrequenzen gefunden werden.

In Abb. 4.4 sind die mit dem DZP Basissatz für die jeweils am höchsten symmetrische Struktur gefundenen geometrischen Parameter zusammengestellt. Allerdings favorisieren nur die kleineren ($n=3-5$) Kohlenstoff-Dianionen $(\text{CC}_2)_n^{2-}$ diese Struktur von D_{nh} -Symmetrie, was durch ausschließlich reelle Schwingungsfrequenzen belegt wird. Sie sind also planar und alle Bindungen im Ring sind gleich lang - dies sind beides geometrische Kriterien für Aromatizität, wie in Unterkapitel 4.1.3 noch weiter diskutiert.

Hingegen wurden auf SCF-Theorieniveau für $(CC_2)_6^{2-}$ drei imaginäre Frequenzen berechnet. Da es sich als schwierig herausstellte, seine Struktur eindeutig zu bestimmen, werde ich dieses Problem unten genauer diskutieren.

Zunächst sollen aber die gefundenen Bindungslängen näher betrachtet werden. Für die folgende Diskussion werde ich, sofern möglich, die CCSD-Werte verwenden, da diese am genauesten sind. Für $(CC_2)_6^{2-}$ waren zwar nur MP2-Werte zugänglich, aber da schon für $(CC_2)_5^{2-}$ die Ergebnisse mit den beiden Methoden nahezu übereinstimmten (vgl. Abb. 4.4), sollten auch die mit MP2 erhaltenen Bindungslängen für $(CC_2)_6^{2-}$ hinreichend genau sein.

Die Werte 141 pm bei $(CC_2)_3^{2-}$ und etwa 146 pm bei den größeren Kohlenstoff-Dianionen für die Bindungslängen im Ring liegen zwischen den Standard-Textbuch-Werten von 154 pm für eine Einfach- und 132 pm für eine Doppelbindung. Die Bindungen zwischen dem Ring und den C_2 -Gruppen weisen ebenfalls eine Mischung aus

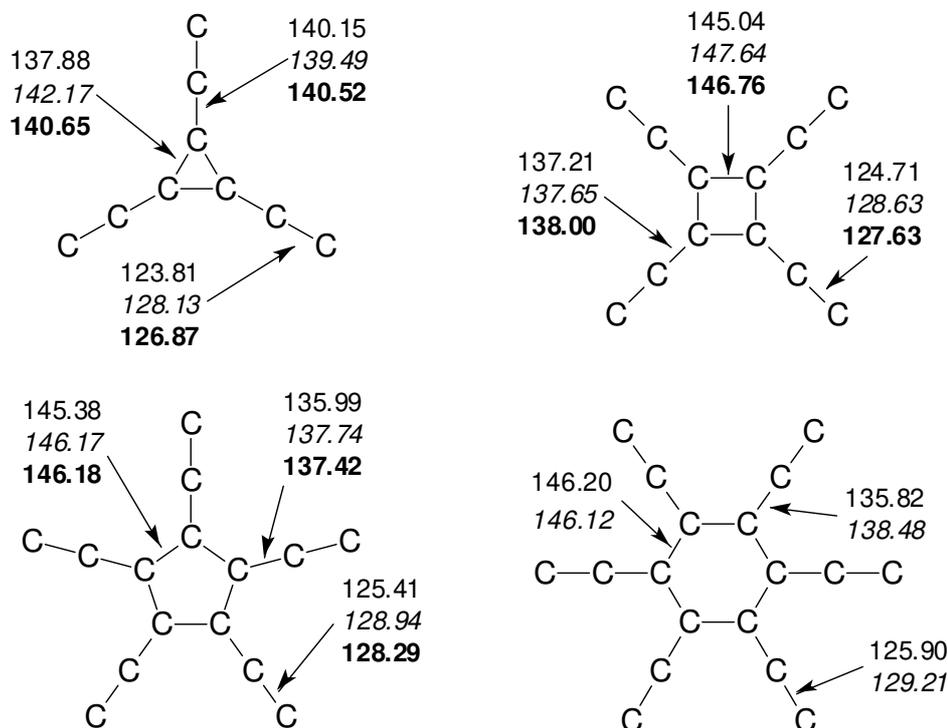


Abbildung 4.4: Optimierte Bindungslängen [pm] der $(CC_2)_n^{2-}$ Dianionen mit D_{nh} -Startgeometrie mit den Methoden SCF (normaler Text), MP2 (kursiv) und CCSD (Fettdruck) unter Benutzung des DZP-Basissatzes. Zu beachten ist, dass für $n=6$ das D_{6h} -symmetrische Isomer nur ein Sattelpunkt auf der Potentialenergiefläche ist.

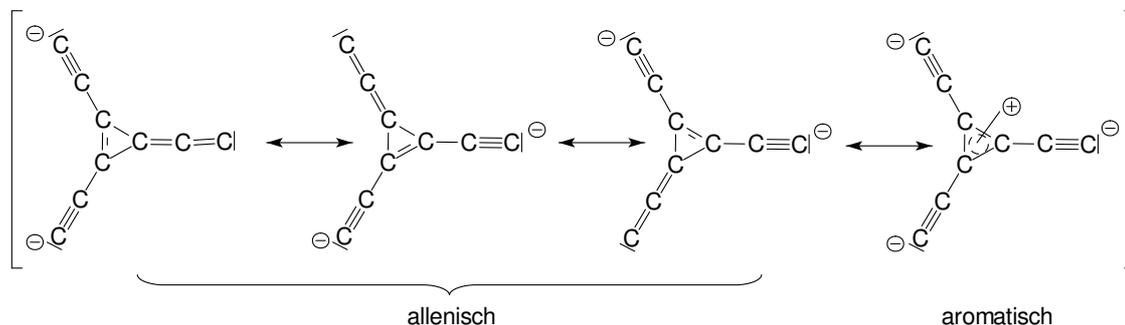


Abbildung 4.5: Mögliche Resonanzstrukturen von $(\text{CC}_2)_3^{2-}$. Analog zu den dargestellten drei allenischen und einer aromatischen Resonanzstruktur lassen sich allgemein für $(\text{CC}_2)_n^{2-}$ n allenische und eine aromatische Resonanzstruktur zeichnen.

Einfach- und Doppelbindungscharakter auf, wie die berechneten Werte 141 pm bei $(\text{CC}_2)_3^{2-}$ und etwa 138 pm bei $n=4-6$ zeigen. Hingegen variieren die Bindungslängen innerhalb der C_2 -Gruppen in einem Bereich von 127-129 pm. Dies liegt zwischen den üblichen Werten für eine Doppel- und für eine Dreifachbindung (121 pm). Diese allgemeinen Befunde lassen sich mit Hilfe eines einfachen Modells erklären. Wenn man die möglichen Resonanzstrukturen der Kohlenstoff-Dianionen $(\text{CC}_2)_n^{2-}$ betrachtet, wobei Strukturen mit Bindungen über den Ring hinweg ausgespart werden sollen, findet man immer genau n allenische Strukturen und genau eine aromatische Struktur. Diese sind in Abb. 4.5 für das kleinste Dianion $(\text{CC}_2)_3^{2-}$ dargestellt. Das einfache Bild der Resonanzstrukturen macht sofort klar, dass die Bindungen im Ring und jene zwischen Ring und C_2 -Gruppen teilweise Einfach- und teilweise Doppelbindungscharakter haben. Ebenso wird erklärt, warum die Bindungsart innerhalb der C_2 -Gruppen zwischen einer Doppel- und Dreifachbindung liegt.

Wenn man die Kohlenstoff-Dianionen $(\text{CC}_2)_n^{2-}$ ($n = 3 \dots 6$) untereinander vergleicht, lassen sich einige allgemeine Trends auffinden. So werden mit wachsendem n auch die Abstände zwischen den Ring-Kohlenstoffatomen immer größer, d.h. die Bindungen nähern sich immer mehr Einfachbindungen an. Diese Beobachtung deckt sich damit, dass bei allen allenischen Resonanzstrukturen nur jeweils eine Doppelbindung dem Ring zugeordnet werden kann. Im Gegensatz dazu wächst der Anteil der Strukturen mit einer Einfachbindung zwischen zwei bestimmten Kohlenstoffatomen. Die unterschiedliche Anzahl von Einfach- und Doppelbindungen führt also mit zunehmendem n zu einer Annäherung des Bindungscharakters an eins. Das einfache Bild der Resonanzstrukturen erklärt somit auch die Abnahme des Doppel- und Zunahme des

Einfachbindungscharakters.

Die Bindungslängen zwischen dem Ring und innerhalb der C_2 -Gruppen sind für alle Kohlenstoff-Dianionen nahezu konstant. Allerdings lässt sich ein schwacher Trend hin zu einer Angleichung der beiden verschiedenen Bindungslängen mit zunehmendem n feststellen. Auch dies lässt sich mit Hilfe der Resonanzstrukturen interpretieren. Mit wachsendem n nimmt nämlich der Anteil der Strukturen, in denen eine bestimmte C_2 -Gruppe eine Dreifachbindung aufweist, ab, und der Anteil der Resonanzstrukturen, die eine allenische Bindung für diese Gruppe beinhalten, nimmt zu. Der abnehmende acetylenische Charakter der C_2 -Gruppen wird zusätzlich dadurch bestätigt, dass die negative Partialladung auf den äußeren Kohlenstoffatomen mit größer werdendem n abnimmt (s. Tab. 4.1).

Wie oben bereits erwähnt, stellte sich die Struktur des größten untersuchten Dianions, $(CC_2)_6^{2-}$, als schwieriger zu bestimmen heraus. Die auf dem RHF-Theorieniveau gefundenen drei imaginären Frequenzen für die D_{6h} -symmetrische Struktur zeigen, dass es sich bei jener nur um einen Sattelpunkt hoher Ordnung handelt. Um die Minimumgeometrie zu bestimmen, wurden verschiedene Startstrukturen (von D_{3d} -, D_2 -, C_{2v} - und C_S -Symmetrie) aufgestellt und deren Geometrien wurden jeweils mit RHF und MP2 getrennt optimiert. Die Ergebnisse, d.h. die relativen Energien und die Anzahl imaginärer Frequenzen, sind in Tab. 4.2 zusammengefasst. Mit dem DZP-Basissatz wurde mittels RHF eine C_S -symmetrische Struktur als energetisch tiefstliegendes Isomer gefunden; dieses ist in Abb. 4.6 dargestellt. Ähnliche Isomere besitzen auch mit den Basissätzen DZP(p) und DZP(sp) eine niedrige Energie. Allerdings hat das jeweils tiefstliegende Isomer mit dem DZP(p) Basissatz D_2 -Symmetrie (vgl. Abb. 4.6),

Ringgröße	Symmetrie	opt. mit	C_{Ring}	$C_{inneres(C_2)}$	$C_{äußeres(C_2)}$
3	D_{3h}	CCSD	0.163	-0.575	-0.255
4	D_{4h}	CCSD	0.211	-0.502	-0.209
5	D_{5h}	CCSD	0.231	-0.432	-0.199
6	D_{6h}/D_{3d}	MP2	0.209	-0.393	-0.149

Tabelle 4.1: Mulliken-Ladungsverteilung der $(CC_2)_n^{2-}$ ($n = 3 \dots 6$) Dianionen, die mit dem nicht-diffusen Basissatz DZP erhalten wurden. Für $(CC_2)_6^{2-}$ wurde für beide Strukturen (D_{6h}/D_{3d}) im Wesentlichen dieselbe Verteilung gefunden.

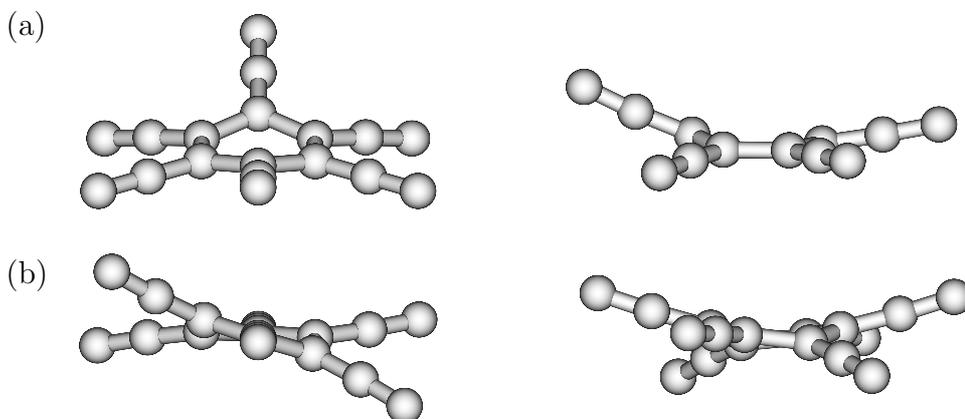


Abbildung 4.6: Minima auf der SCF-Potentialenergiefläche von $(CC_2)_6^{2-}$. (a) C_S -symmetrisches Minimum mit DZP-Basissatz und (b) D_2 -symmetrisches Minimum mit DZP(p)-Basissatz, jeweils in Frontal- und Seitenansicht.

wohingegen das Minimum für den DZP(sp) Basissatz völlig asymmetrisch ist.

Mit der MP2-Methode erhielt ich konsistentere Ergebnisse. Ausgehend von Startstrukturen mit D_2 - und C_{2v} -Symmetrie wurde mit dem DZP-Basissatz das schon bekannte D_{6h} -symmetrische Isomer erhalten. Eine Optimierung der C_S -symmetrischen Struktur lieferte hingegen ein D_{3d} -symmetrisches Isomer, das mit dem durch Optimierung der D_{3d} -Startstruktur erhaltenen Isomer übereinstimmte. Dies erklärt sich einfach dadurch, dass die Strukturen von D_{6h} - und D_{3d} -Symmetrie die einzigen stationären

Symmetrie	E_{rel}^{SCF} [meV]	E_{rel}^{MP2} [meV]	$E_{rel}^{CCSD//MP2}$ [meV]
D_{6h}	0 (3)	0	0
D_{3d}	-4.4 (2)	-25.3	-10.0
D_2	-17.28 (2)	→ D_{6h}	-
C_{2v}	-17.34 (1)	→ D_{6h}	-
C_S	-18.05 (0)	→ D_{3d}	-

Tabelle 4.2: Relative Energien verschiedener stationärer Punkte der Potentialenergiefläche von $(CC_2)_6^{2-}$ auf dem SCF-, MP2- und CCSD-Theorieniveau unter Benutzung des DZP-Basissatzes. Die Zahlen in Klammern geben die Anzahl imaginärer Frequenzen an. Die CCSD-Energien wurden an den MP2-Geometrien berechnet. Zu beachten ist, dass das Minimum mit der SCF-Methode nur Spiegelsymmetrie besitzt, aber mit der MP2- und CCSD-Methode die hohe D_{3d} -Symmetrie annimmt.

Punkte auf der MP2-Potentialenergiefläche zu sein scheinen. Da D_2 und C_{2v} Untergruppen von D_{6h} sind, aber nicht von D_{3d} , kann die Optimierung ausgehend von jenen beiden Startstrukturen nur ersteren stationären Punkt „erreichen“.

Unter Benutzung des DZP(p)-Basissatzes konvergierte die Optimierung sogar nur mit den D_{6h} - und D_{3d} -symmetrischen Startgeometrien. Mit dem DZP-Basissatz liegt die sesselartige Struktur (D_{3d}) um 25 meV tiefer als die planare Struktur (D_{6h}); mit dem DZP(p)-Basissatz erhöht sich dieser Wert sogar auf 124 meV. Diese Ergebnisse deuten alle darauf hin, dass eine sesselartige Struktur die Minimumsgeometrie von $(CC_2)_6^{2-}$ darstellt. Es war mir allerdings nicht möglich, die MP2-Schwingungsfrequenzen an dieser Geometrie zu berechnen bzw. die Optimierung mit noch besseren Methoden durchzuführen, um diese Schlussfolgerung zweifelsfrei abzusichern. Ein zusätzlicher Aspekt ist, dass alle stationären Punkte sowohl auf der SCF-, als auch auf der MP2-Potentialenergiefläche energetisch sehr nahe beieinander liegen, die Potentialenergieflächen in der Umgebung des Minimums also äußerst flach sind. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung meiner Ergebnisse [16] blieb also die Festlegung der tatsächlichen Geometrie des Energieminimums auf der Potentialenergiefläche ein schwieriges Problem; für dessen Lösung hätten theoretische Methoden von höherem Niveau zum Einsatz kommen müssen als zu jener Zeit realisierbar. Inzwischen konnten zumindest an den beiden Geometrien, die mit MP2 gefunden wurden, CCSD-Rechnungen mit dem DZP-Basissatz durchgeführt werden. Diese konnten das Problem allerdings auch nicht endgültig beilegen, sondern bestätigten nur erneut die außerordentliche Flachheit der Potentialenergiefläche: die D_{3d} -symmetrische Struktur liegt nur 3 μeV tiefer als jene mit D_{6h} -Symmetrie.

Vom elektrostatischen Gesichtspunkt aus sollten die wahrscheinlichsten Strukturen jene sein, bei denen sich die C_2 -Gruppen am weitesten voneinander entfernt anordnen können. Da für $(CC_2)_6^{2-}$ nur stationäre Punkte mit D_{3d} - und mit D_{6h} -Symmetrie gefunden wurden, lässt sich dieses Kriterium leicht anwenden: Durch die sesselartige Struktur des Rings bei der D_{3d} -symmetrischen Geometrie haben die C_2 -Gruppen einen grösseren Abstand voneinander als in der planaren D_{6h} -Geometrie. Dies untermauert den oben diskutierten Befund. Im Folgenden wird demgemäß die mit dem DZP-Basissatz gefundene Gleichgewichts-Geometrie für die Untersuchung der elektronischen Stabilität und der Aromatizität herangezogen. Die geometrischen Parameter dieser Struktur sind in Abb. 4.7 gezeigt.

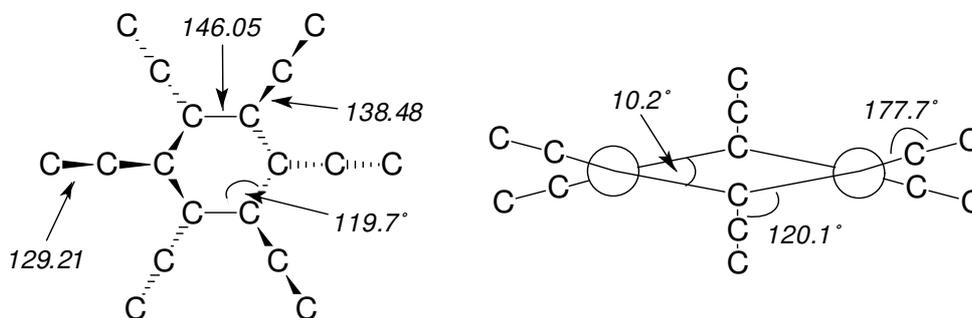


Abbildung 4.7: Strukturelle Parameter des D_{3d} -symmetrischen Minimums der MP2/DZP-Potentialenergiefläche von $(CC_2)_6^{2-}$ in Top- und Frontalansicht. Zu beachten ist, dass das Molekül nahezu planar ist, d.h. beinahe D_{6h} -Symmetrie annimmt.

Bevor ich mich der elektronischen Stabilität zuwende, sei noch kurz die Stabilität gegenüber Fragmentierung des Molekülgerüsts angesprochen. Da in organischen Molekülen ausschließlich kovalente Bindungen vorliegen, sind die Barrieren für die Fragmentierungspfade alle sehr hoch. Wir betrachten hier nur Spezies im Schwingungsgrundzustand, d.h. die hohen Energien, die für eine Fragmentierung notwendig wären, sind nicht zugänglich und alle organischen Dianionen können demzufolge als stabil bezüglich Fragmentierung angesehen werden.

4.1.2 Elektronische Stabilität

Nachdem die Gleichgewichts-Strukturen feststanden (s. Unterkapitel 4.1.1), befasste ich mich mit der elektronischen Stabilität der dianionischen organischen Basen $(CC_2)_n^{2-}$ ($n = 3 \dots 6$) an diesen Geometrien. Es sei daran erinnert, dass ein positiver EDE-Wert einem stabilen Dianion entspricht, in dem Sinne, dass Energie aufgewendet werden muss, um ein Elektron abzulösen.

Um die Stabilität gegenüber Elektronenemission zu überprüfen, wandte ich sowohl direkte als auch indirekte Methoden an. Zu Ersteren gehört Koopmans' Theorem (KT) und die äussere-Valenz-Green's-Funktion-(outer-valence Green's function, OVGF) Methode [32, 53] (s. auch Kapitel 2).

Indirekte Methoden hingegen beinhalten die Berechnung des Unterschieds der totalen Energien des Mono- und des Dianions. Daher bezeichnet man sie auch als Δ -Methoden. Ich verwendete verschiedene Theorieniveaus, die dementsprechend Δ SCF-, Δ MP2- und Δ CCSD-Werte ergaben. Es wurden ausschließlich *vertikale* EDEs berech-

Ringgröße	KT	OVGF	Δ SCF	Δ MP2	Δ CCSD
3	1.14	0.851	0.525	0.756	0.674
4	1.28	1.245	0.696	1.449	0.962
5	1.23	1.576	0.728	2.176	-
(6 (D_{6h}))	1.21	-	0.79	-	-)
6 (D_{3d})	1.16	-	0.73	2.57	-

Tabelle 4.3: Vertikale EDEs der organischen Basen $(CC_2)_n^{2-}$ ($n = 3 \dots 6$), berechnet unter Verwendung des DZP Basissatzes. Die Werte für $(CC_2)_6^{2-}$ an der D_{6h} -Geometrie sind in Klammern gesetzt, da diese Struktur keinem Minimum auf der Potentialenergiefläche entspricht.

net, d.h. es wurde die totale Energie des Monoanions an der optimierten Geometrie des Dianions für die Berechnung der Differenzen herangezogen. Diese EDEs berücksichtigen den Elektronenverlust des Dianions, ohne eine Relaxation der Geometrie des entstandenen Monoanions mit einzuschließen.

Tab. 4.3 gibt eine Übersicht über die berechneten Werte. Man sieht, dass auf dem Niveau von KT alle untersuchten Dianionen elektronisch stabil sind. Es ist allerdings wohlbekannt, dass KT dazu neigt, die Bindungsenergie des zusätzlichen Elektrons zu überschätzen, [92, 102, 108] da die Relaxation der Orbitale des Monoanions nicht berücksichtigt wird. Indem ich Δ SCF-Werte berechnete, bezog ich diese Art von Relaxation mit ein. Dies führte zu einer Stabilisierung der Monoanionen relativ zu den Dianionen und eine Abnahme der EDEs wurde beobachtet. Typische Werte sind z.B. 1.28 eV mit KT und 0.70 eV mit Δ SCF für $(CC_2)_4^{2-}$. Eine Hinzunahme von Elektronenkorrelations-Effekten durch Berechnung von Δ MP2-, Δ CCSD- und OVGF-Werten hatte eine erneute Zunahme der EDE-Werte zur Folge. Für das gewählte Beispiel erhielt ich jeweils 1.45 eV, 0.96 eV und 1.25 eV. Da man normalerweise davon ausgehen kann, dass die Korrelationsenergie eines N-Elektronen-Systems (Dianion) größer ist als die eines (N-1)-Elektronen-Systems (Monoanion), findet dieser Trend eine plausible Erklärung.

Im Allgemeinen ist es möglich, die Relaxation der Geometrie des Monoanions in die Δ -Werte mit einzubeziehen, indem man die totale Energie des Monoanions an dessen separat optimierter Geometrie berechnet. Wenn man nun diese von der totalen Energie des Dianions an dessen Gleichgewichts-Geometrie subtrahiert, erhält man so-

genannte *adiabatische* EDEs. Das Kohlenstoffcluster-Dianion C_9^{2-} hatte sich allerdings schon sowohl vertikal als auch adiabatisch als stabil herausgestellt. [92] Da die größeren Dianionen $(CC_2)_n^{2-}$ ($n=4-6$) vertikal elektronisch stabiler sind als $(CC_2)_3^{2-}$, ist die Berechnung der adiabatischen EDEs für die größeren also nicht notwendig, um deren elektronische Stabilität an jeder Geometrie zweifelsfrei zu belegen.

Wenn man die berechneten EDEs der $(CC_2)_n^{2-}$ -Dianionen mit verschiedenem n vergleicht, fällt auf, dass diese mit zunehmendem n schrittweise stabiler werden. Auf dem SCF-Theorieniveau ist der Zuwachs an Stabilität viel weniger ausgeprägt als der, der von den mit fortgeschritteneren Methoden berechneten Daten wiedergespiegelt wird. Wie man in Tab. 4.3 sieht, spielt Elektronenkorrelation für die Stabilisierung des zusätzlichen Elektrons eine wesentliche Rolle. Der eher langsame Anstieg der Stabilität auf dem SCF-Theorieniveau hätte auch mit Hilfe von elektrostatischen Erwägungen vorhergesagt werden können. Die zunehmende Stabilität hängt elektrostatisch von zwei gegensätzlichen Effekten ab: Wegen dem mit zunehmendem n kleiner werdenden Bindungswinkel zwischen den C_2 -Gruppen und dem Ring und dem sich damit verringernden Abstand zwischen den C_2 -Gruppen, wächst die Coulomb-Abstoßung zwischen diesen Gruppen. Dazu gegenläufig ist der stabilisierende Effekt, der von der zunehmenden Delokalisierung der negativen Ladung über einen immer größer werdenden Ring und eine zunehmende Anzahl von C_2 -Gruppen herrührt.

Wie schon erwähnt steht die beobachtete Stabilität der $(CC_2)_n^{2-}$ -Dianionen in scharfem Kontrast zu den analogen Kohlenstoff-Sauerstoff-Dianionen $(CO)_n^{2-}$, die Schleyer et al. theoretisch untersucht hatten. [105] Deren Instabilität bezüglich Elektronen-Emission von etwa 2 eV wird durch Substitution der Sauerstoffatome durch C_2 -Gruppen überkompensiert, so dass die Reihe $(CC_2)_n^{2-}$ ($n = 3 \dots 6$) aus ausschließlich elektronisch stabilen Dianionen besteht. Der allgemeine Trend, dass diese Substitution zu einer enormen Stabilisierung führt (vgl. auch CO_3^{2-} und $C(C_2)_3^{2-}$, s.o.), lässt sich einfach erklären. Wenn man die Elektronenaffinitäten von Sauerstoffatomen und C_2 -Gruppen vergleicht, findet man Werte von 2.2 eV und 3.2 eV. [109, 110] Letzere bieten also eine weit bessere Möglichkeit, zusätzliche negative Ladungen zu stabilisieren; man kann grob abschätzen, dass pro substituiertem Sauerstoffatom die Stabilität um etwa 1 eV ansteigen sollte. Ein zweiter stabilisierender Effekt ist natürlich einfach die durch Austausch der Gruppen stark zunehmende Molekülgröße, die eine bessere Delokalisierung und damit eine verminderte Coulomb-Abstoßung ermöglicht.

4.1.3 Aromatizität

Ein herkömmliches Kriterium für Aromatizität ist, dass die Bindungslängen im untersuchten Ring nicht alternieren, sondern alle gleich lang sind. Neuerdings werden auch oft negative NICS-Werte (s.u.) herangezogen, die ein wohl strengeres Kriterium für Aromatizität darstellen. Interessanterweise ist das geometrische Kriterium nicht notwendig, wie man erwarten würde. Choi und Kertesz haben nämlich negative NICS-Werte, also Aromatizität, in großen Annulenen mit $(4N+2)$ π -Elektronen beobachtet, obwohl in diesen Bindungsalternanz auftrat. [111] Nichtsdestotrotz stimmt das „keine-Bindungsalternanz-Kriterium“ in den meisten Fällen gut mit tatsächlichem Vorliegen von Aromatizität überein, weshalb ich es auch für die Untersuchung der $(CC_2)_n^{2-}$ -Dianionen ($n = 3 \dots 6$) herangezogen hatte.

Wie oben (Unterkapitel 4.1.1) gezeigt wurde, nehmen die kleineren dianionischen organischen Basen $(CC_2)_n^{2-}$ ($n=3-5$) im Gleichgewicht D_{nh} -Geometrie an. Dies setzt implizit voraus, dass alle Bindungen im Ring die gleiche Länge haben. Gemäß dem „keine-Bindungsalternanz-Kriterium“ belegt dies ihre Aromatizität. Obwohl das größte untersuchte Dianion $(CC_2)_6^{2-}$ wahrscheinlich nicht D_{6h} -symmetrisch ist, ist es fast planar, was der kleine Dihedralwinkel von 10.2° innerhalb des Ringes zeigt. Dazu kommt, dass auch hier wegen dessen wahrscheinlichster Struktur von D_{3d} -Symmetrie keine Bindungsalternanz auftritt. Deswegen ist es immer noch möglich, dass dieses Dianion etwas aromatischen Charakter besitzt.

Um das Ausmaß der Aromatizität dieser Verbindungen genauer zu ermitteln, wendete ich ein magnetisches Kriterium an, das Ringströme widerspiegelt. Hierzu berechnete ich kernunabhängige chemische Verschiebungen, eine Methode, die unter der Abkürzung NICS (nuclear independent chemical shifts) bekannt geworden ist. Betragsmäßig große negative Werte entsprechen einem dominierenden diatropischen Ringstrom, also Aromatizität. Hingegen weisen positive Werte auf einen paratropischen Ringstrom hin, also auf Anti-Aromatizität. Es wurde gezeigt, dass NICS-Werte gut mit energetischen, geometrischen und anderen magnetischen Kriterien übereinstimmen, v.a. in fünfgliedrigen Heterocyclen. [55]

Die NICS-Werte wurden mit Hilfe der Eichmaß-einbeziehenden-Atomorbital-Methode (gauge-including atomic orbitals, GIAO) auf dem SCF-Theorieniveau ermittelt. Die kernmagnetischen Resonanz-Parameter (nuclear magnetic resonance, NMR) wurden mit Hilfe des Programmpaketes Gaussian 98 [112] für ein sogenanntes Geister-

atom berechnet. Der NICS-Wert ist dann als das Negative der isotropischen magnetischen Abschirmkonstante (isotropic magnetic shielding constant) dieses Geisteratoms definiert. Die Aromatizität eines Ringsystems kann allgemein untersucht werden, indem man dieses Geisteratom im Zentrum (NICS(0)) oder 1 Å (100 pm) über diesem Zentrum (NICS(1)) plaziert. Der NICS(0) wird allerdings von Effekten, die von den σ -Bindungen herrühren, beeinflusst. Vorzugsweise sollte also der NICS(1) berechnet werden, der vor allem von Beiträgen der π -Bindungen bestimmt wird und dementsprechend eine sinnvollere Abschätzung des Ringstroms und damit der Aromatizität eines Moleküls erlaubt. [55, 103]

Für die Berechnung der NICS-Werte wurden sowohl der DZP als auch der DZP(sp) Basissatz verwendet. Um den Beitrag von höheren Drehimpulsen und die Verlässlichkeit der NICS-Werte abzuschätzen, verwendete ich für die beiden kleinsten Glieder zusätzlich den relativ großen aug-cc-pVTZ Basissatz, [113] der Sätze *d*- and *f*-artiger Funktionen beinhaltet.

In Tab. 4.4 sind die gefundenen NICS-Werte für die $(CC_2)_n^{2-}$ -Dianionen zusammengefasst. Hinzugenommen wurden NICS-Werte für die Kohlenstoff-Sauerstoff-Dianionen $(CO)_n^{2-}$, die Schleyer et al. untersucht hatten (s.o.). [105] Um einen Vergleich zwischen den beiden Datensätzen möglich zu machen, berechnete ich für deren Dianionen-Reihe zusätzlich die NICS-Werte mit den DZP- und DZP(sp)-Basissätzen. Schleyer et al. hatten den 6-31+G* Basissatz [114, 115] verwendet, bei dem aber unglücklicherweise starke lineare Abhängigkeiten auftraten, als ich jenen für die Dianionen $(CC_2)_4^{2-}$ und $(CC_2)_5^{2-}$ anwendete. Daher konvergierten die SCF-Iterationen nicht und demzufolge waren mit diesem Basissatz auch keine NICS-Werte für die beiden Moleküle erhältlich. Diese fehlenden Werte sind allerdings nicht relevant, da alle anderen NICS-Werte, die mit verschiedenen Basissätzen erhalten wurden, jeweils für ein bestimmtes Dianion konsistent sind.

Da ich vor allem an Trends interessiert war, wurden die berechneten Werte als ausreichend verlässlich angesehen; es waren demgemäß keine weiteren Rechnungen auf MP2-Niveau oder mit größeren Basen erforderlich. Diese Annahme wurde durch Berechnung der NICS-Werte mit dem großen aug-cc-pVTZ-Basissatz zumindest für die beiden kleinsten Dianionen, $(CC_2)_3^{2-}$ und $(CC_2)_4^{2-}$, bestätigt, da die erhaltenen Werte gut mit denen sich für die DZP- und DZP(sp)-Basissätze ergebenden übereinstimmten. Vergleicht man die NICS-Werte, die mit dem DZP- bzw. dem DZP(sp)-Basissatz er-

System	Basissatz	$(CC_2)_n^{2-}$		$(CO)_n^{2-}$	
		NICS(0)	NICS(1)	NICS(0)	NICS(1)
3	DZP	-31.6	-13.0	-34.9	-11.1
	DZP(sp)	-30.8	-12.5	-35.6	-10.9
	6-31+G*	-31.6	-13.1	<i>-36.2</i>	<i>-11.0</i>
	aug-cc-pVTZ	-32.5	-12.5	-	-
4	DZP	+6.7	-6.1	-4.5	-8.5
	DZP(sp)	+8.2	-4.7	-5.8	-8.8
	6-31+G*	-	-	<i>-5.0</i>	<i>-8.6</i>
	aug-cc-pVTZ	+6.8	-5.0	-7.3	-8.2
5	DZP	+8.5	-4.1	+3.3	-6.0
	DZP(sp)	+10.8	-1.6	+2.6	-6.4
	6-31+G*	-	-	<i>+3.9</i>	<i>-5.8</i>
6	DZP	+9.6	-1.1	+2.9	-4.5
	DZP(sp)	+10.7	-0.1	+2.8	-4.7
	6-31+G*	-	-	<i>+3.1¹</i>	<i>-4.3</i>

¹von mir neu berechnet, da der angegebene Wert 7.9 ein Druckfehler war

Tabelle 4.4: Vergleich der NICS-Werte [ppm] von $(CC_2)_n^{2-}$ und $(CO)_n^{2-}$, die mit verschiedenen Basissätzen an der D_{nh} -Geometrie für $(CC_2)_n^{2-}$ und $(CO)_n^{2-}$ ($n=3-5$), D_{3d} -Geometrie für $(CC_2)_6^{2-}$ und D_2 -Geometrie für $(CO)_6^{2-}$ berechnet wurden. Kursive Werte sind Ref. [105] entnommen. Für $(CC_2)_n^{2-}$ ($n=4-6$) wurde unter Benutzung des 6-31+G*-Basissatzes keine Konvergenz der SCF-Prozedur erreicht.

halten wurden, stellt man fest, dass die Berücksichtigung von diffusen Funktionen die Werte bei allen Dianionen $(CC_2)_n^{2-}$ ($n = 3 \dots 6$) nicht wesentlich ändert. Um einen konsistenten Vergleich aller berechneten Werte zu ermöglichen, werde ich im Folgenden die mit dem DZP(sp)-Basissatz ermittelten Werte benutzen.

Da die NICS(1)-Werte von -12.5 für $(CC_2)_3^{2-}$ über -4.7 für $(CC_2)_4^{2-}$ und -1.6 für $(CC_2)_5^{2-}$ hin zu -0.1 für $(CC_2)_6^{2-}$ anwachsen, nimmt die Aromatizität also mit zunehmender Ringgröße ab. Obwohl $(CC_2)_3^{2-}$ ähnlich aromatisch wie Benzol ist, das einen NICS(1)-Wert von -9.7 besitzt, [55] sind die nächsten beiden Glieder der Reihe nur leicht aromatisch, und die größte untersuchte organische Base weist im Wesentlichen

keine Aromatizität auf. Dieser Trend lässt sich wiederum leicht mit dem in Unterkapitel 4.1.1 beschriebenen Resonanzstruktur-Bild erklären. Für jedes Dianion lässt sich nur eine aromatische Resonanzstruktur zeichnen, hingegen gibt es aber jeweils n allenische Resonanzstrukturen. Die Bedeutung der aromatischen Resonanzstruktur nimmt also mit zunehmendem n ab, was zu dem beobachteten Rückgang des aromatischen Charakters führt.

Ein Vergleich meiner Werte mit den von Schleyer et al. untersuchten Kohlenstoff-Sauerstoff-Dianionen $(\text{CO})_n^{2-}$ zeigt nur für das kleinste Dianion ($n=3$) einen negativeren NICS(1)-Wert für die Reihe $(\text{CC}_2)_n^{2-}$. Für die größeren organischen Basen $(\text{CC}_2)_n^{2-}$ ($n=4-6$) sind die NICS(1)-Werte eindeutig positiver als jene der entsprechenden Kohlenstoff-Sauerstoff-Dianionen. Dies deutet auf eine kleinere Aromatizität der hier untersuchten Reihe hin.

Zuletzt sei noch ein Blick auf die Molekülorbitale (MOs) der Dianionen $(\text{CC}_2)_n^{2-}$ geworfen. In Abb. 4.8 wird am Beispiel eines Vergleichs von $(\text{CC}_2)_4^{2-}$ und dem typischen Aromaten $(\text{CH})_4^{2+}$ gezeigt, dass auch bei den doppelt negativ geladenen organischen Basen die MOs eines Aromaten vorhanden sind. Allerdings besitzen die Dianionen im Gegensatz zu den analogen Aromaten $(\text{CH})_n^{(n-2)+}$ noch zusätzliche π -Orbitale an den C_2 -Gruppen, die entweder gleich- oder gegenphasig zu den Orbitalen der Ringkohlenstoffatome gerichtet sein können. Dadurch spalten die MOs der positiv geladenen Kohlenwasserstoffaromaten bei den Dianionen $(\text{CC}_2)_n^{2-}$ in zwei Sätze von MOs auf.

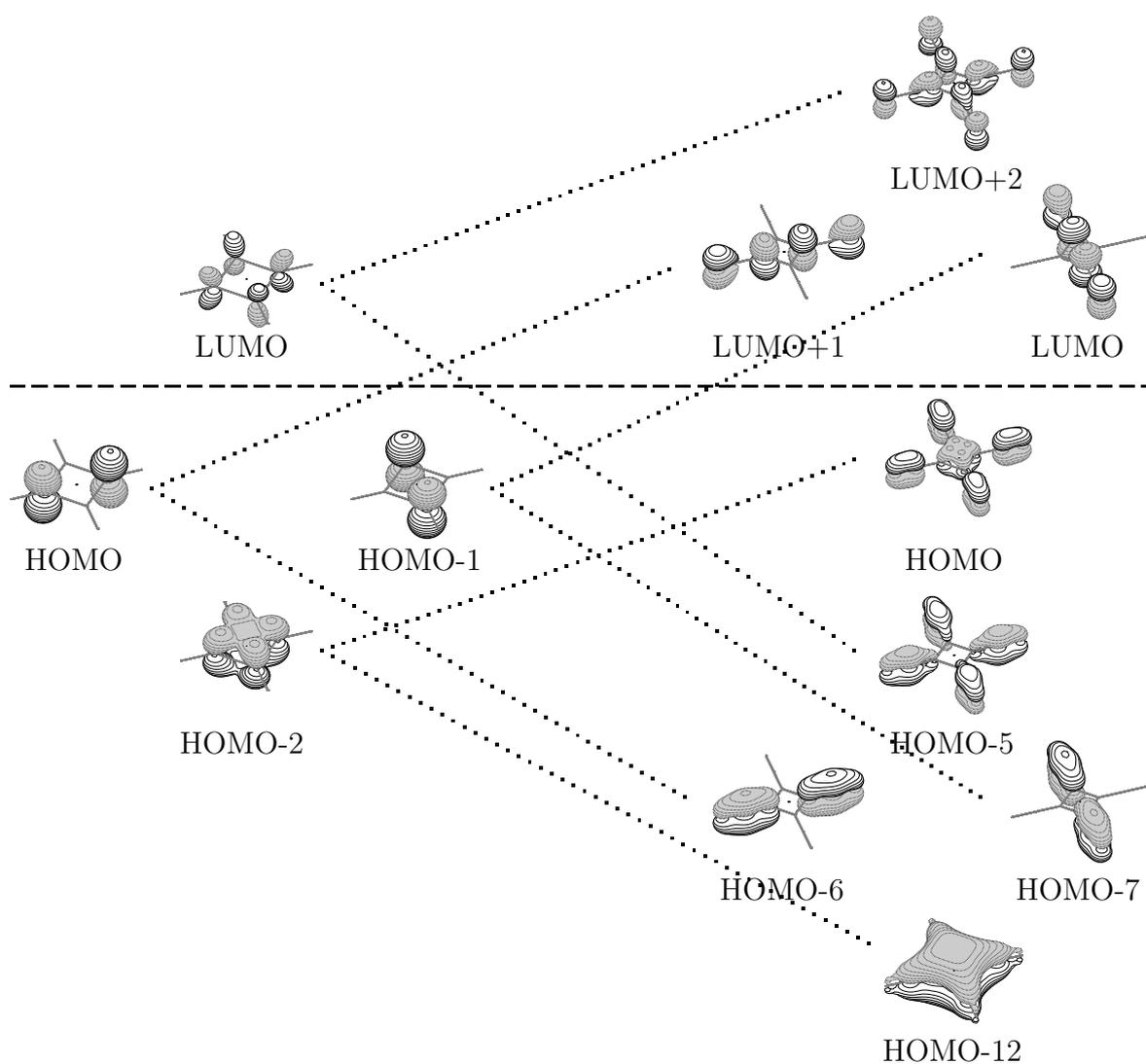


Abbildung 4.8: Vergleich der MOs von $(\text{CC}_2)_4^{2-}$ und des typischen Aromats $(\text{CH})_4^{2+}$, erhalten mit dem DZP-Basissatz. Die MOs von $(\text{CH})_4^{2+}$ spalten durch Wechselwirkung mit den π -Orbitalen der C_2 -Gruppen in zwei Sätze von MOs in $(\text{CC}_2)_4^{2-}$ auf. Hier bedeutet HOMO höchstes besetztes (highest occupied) MO und LUMO niedrigstes unbesetztes (lowest unoccupied) MO.

4.2 Feinabstimmung der Delokalisierung in $(\text{C}_2\text{-C}_6\text{H}_{2n}\text{-C}_2)^{2-}$, $n = 2 \dots 5$

Da Delokalisierung von Elektronen mittels Konjugation, vor allem der Spezialfall Aromatizität, schon seit vielen Jahrzehnten von organischen Chemikern als stark stabilisierender Faktor angesehen wird (s. z.B. die klassischen Arbeiten von Wheland [116] und Pauling [117]), ist das Studium der Wechselwirkung zwischen Delokalisierung und elektronischer Stabilität von Dianionen von besonderem Interesse. Es erscheint klar, dass die Stabilität gegenüber spontaner Elektronenabgabe vom Ausmaß der Delokalisierung der Elektronen des Dianions abhängen sollte. Normalerweise ist es allerdings nicht möglich, diesen Effekt von anderen Einflüssen getrennt zu betrachten, wie die im vorigen Kapitel betrachtete Reihe von Dianionen zeigt. Zwar nimmt die elektronische Stabilität mit abnehmender Aromatizität (von $(\text{CC}_2)_3^{2-}$ nach $(\text{CC}_2)_6^{2-}$) zu. Aber zum Einen ist es schwierig, aus dem gefundenen Trend Schlüsse zu ziehen, da die zunehmende Größe des Molekülgerüsts in dieser Reihe von Dianionen die Stabilität wohl am meisten beeinflusst. Zum Anderen korrelieren verschiedene Grade von Aromatizität im Allgemeinen nicht mit verschieden starker Delokalisierung - beispielsweise findet man auch in Anti-Aromaten delokalisierte Elektronen.

Neuere theoretische Untersuchungen gaben Hinweise darauf, dass Delokalisierung Dianionen *destabilisiert*. Hier wäre vor allem die Beobachtung von Sommerfeld zu erwähnen, dass das aromatische Isomer von $\text{C}_4\text{H}_4^{2-}$ eine weit kürzere Lebensdauer aufweist als ein entsprechendes lineares Isomer. [22] Dies erklärt sich dadurch, dass sich die zusätzlichen Elektronen wegen der Delokalisierung nicht mehr „aus dem Weg gehen“ können, was zu einer starken Coulomb-Abstoßung führt.

Im Folgenden werden detaillierte Ergebnisse präsentiert, die sich bei meiner Studie des Einflusses von Delokalisierung der Elektronen auf die elektronische Stabilität von Dianionen ergeben haben. Im Rahmen dieser Studie wurde eine systematische Serie von Dianionen mit zunehmender Lokalisierung der Elektronen untersucht. Man erhält diese Serie, indem man den aromatischen Ring des dianionischen Molekülgerüsts von $(\text{C}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_2)^{2-}$ (**1** in Abb. 4.9) schrittweise mit Wasserstoff sättigt. Es ist einfach zu erkennen, dass sich dieses Molekül aus dem im vorigen Kapitel untersuchten, stabilen Dianion $(\text{CC}_2)_6^{2-}$ durch Austausch von vier C_2 -Gruppen gegen Wasserstoffatome ergibt.

Die Sequenz von Phen-1,4-ylenbisethinid **1** und seiner sieben hydrierten Derivate

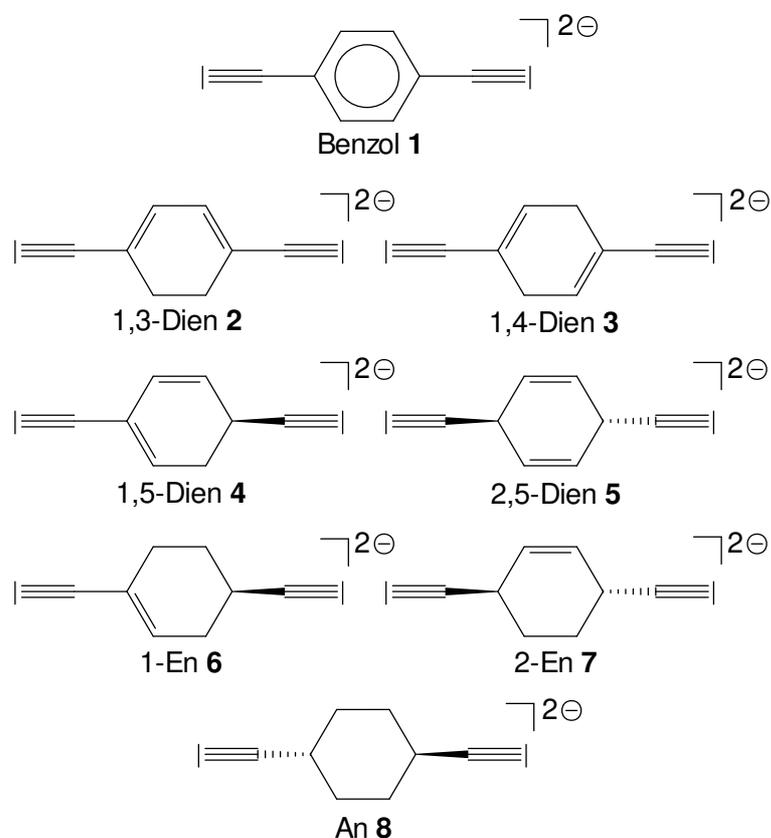


Abbildung 4.9: Lewis-Strukturen der hydrierten Phen-1,4-ylenbisethinide **1** - **8**. Die Nummern und Kurzbezeichnungen unter den Strukturformeln werden im Folgenden für die Bezeichnung der entsprechenden Dianionen benutzt.

bietet eine hervorragende Möglichkeit, den Grad der Delokalisierung durch nur kleine Veränderungen innerhalb des Moleküls fein abzustimmen (zu „tunen“). Die teilweise oder vollständige Hydrierung des aromatischen Kerns führt zu acht strukturell sehr ähnlichen Dianionen, die sich, wie gewünscht, hauptsächlich im Ausmaß der Delokalisierung ihrer Elektronen unterscheiden. Angefangen bei der „Stammverbindung“ **1** erhält man durch Hinzufügen von zwei Wasserstoffatomen an Ring-Kohlenstoffatome vier mögliche Isomere (Diene **2-5**). Eine weitere Hydrierung liefert zwei Isomere, die insgesamt acht Wasserstoffatome am und nur noch eine Doppelbindung im Ring aufweisen (Ene **6-7**). Das letzte Glied bildet das vollständig am Ring hydrierte *cyclo*-Hexa-1,4-diylobisethinid (An **8**). Die Lewis-Strukturen dieser Verbindungen sind sämtlich in Abb. 4.9 gezeigt. Zu erwähnen bleibt, dass ich mich bei Dianionen, bei denen *cis-trans*-Isomere möglich sind, auf die *trans*-Isomere beschränkt habe. Es ist zu erwarten,

dass jene stabiler sind als die entsprechenden *cis*-Isomere, da der Abstand zwischen den Ethinid-Gruppen, die wohl am ehesten negativ geladenen sind, größer ist.

Da die beiden zusätzlichen Elektronen mehr und mehr an entgegengesetzten Enden des Moleküls lokalisieren können, wäre naiv zu erwarten, dass die elektronische Stabilität mit zunehmender Hydrierung, d.h. von **1** über **2 - 5** und **5+6** zu **8**, ebenfalls zunehmen sollte. Die im Folgenden präsentierten Ergebnisse dienen dazu, diese Hypothese zu überprüfen und ein vollständiges Bild des komplexen Einflusses von Delokalisierung auf die elektronische Stabilität zu ermöglichen. Hierzu wurden theoretische Methoden verwendet, die Elektronenkorrelation mit einbeziehen, um die Gleichgewichts-Geometrien und Elektronenablöseenergien (electron detachment energies, EDEs) hinreichend verlässlich vorherzusagen.

Alle Rechnungen wurden mit Hilfe des *ab initio* Programmpakets Gaussian 98 [112] unter Verwendung des in Kapitel 4.1 erläuterten DZP-Basissatzes durchgeführt. Für die Wasserstoffatome wurde dabei eine *p*-artige Funktion mit Exponenten 1.0 als Polarisierungsfunktion verwendet. Wie in Kapitel 4.1 angesprochen, ist dieser Basissatz im Allgemeinen ausreichen genau, um elektronische Stabilität von Dianionen zu untersuchen (s. auch Refs. [92, 118]).

Für die meisten Berechnungen wurden weitere, diffuse Funktionen hinzugefügt, um der diffusen Beschaffenheit der Ladungsverteilung Rechnung zu tragen, die typischerweise in mehrfach geladenen Anionen vorliegt. Diese diffusen Funktionen sind vor allem für eine aussagekräftige Vorhersage der Stabilität von Dianionen notwendig, die an der Schwelle zur elektronischen Stabilität liegen. [118] Ein Satz *p*-artiger Funktionen mit einem Exponenten von 0.034000 wurde auf jedem Kohlenstoffatom plaziert und ein Satz *s*-artiger Funktionen mit einem Exponenten von 0.048273 auf jedem Wasserstoffatom. Ich werde im Folgenden unter der Abkürzung DZPD auf diesen Basissatz Bezug nehmen. Abgesehen von einer verlässlichen Vorhersage der Stabilitäten können von diesem Basissatz auch relativ genaue geometrische Parameter erwartet werden.

4.2.1 Geometrien

Um die entsprechenden Minima auf den Potentialenergieflächen der Verbindungen **1-8** zu finden, führte ich Geometrie-Optimierungen ausgehend von sinnvollen Startstrukturen aus. Zunächst wurde die RHF-Methode benutzt. Der Vollständigkeit halber wurden die Geometrien der entsprechenden Monoanionen unter Benutzung der ROHF-Technik

(entsprechend derer Implementierung in Gaussian 98) ebenfalls bestimmt. Die Geometrien der Dianionen, die auf dem SCF-Theorieniveau erhalten wurden, wurden mit der korrelierten MP2-Methode weiter verfeinert. Indem die harmonischen Schwingungsfrequenzen berechnet und auf imaginäre Frequenzen hin geprüft wurden, ergab sich, dass die gefundenen stationären Punkte alle Minima der Potentialenergieflächen darstellen.

Gemäß meiner Rechnungen besitzen alle untersuchten Dianionen geschlossenschalige (closed-shell) 1A -Grundzustände. Die Geometrieoptimierungen der Dianionen **1-8** lieferten auf beiden Theorieniveaus in allen Fällen Strukturen der erwarteten Punktgruppen. Abb. 4.10 veranschaulicht diese Strukturen. Zum Beispiel das völlig delokalisierte Benzoldianion **1** ist planar und gehört dementsprechend der Punktgruppe D_{2h} an, wohingegen das An-Dianion **8** eine sesselartige Struktur von C_{2h} -Symmetrie bevorzugt. In Tab. 4.5 sind die gefundenen Punktgruppen zusammengefasst. Zu beachten

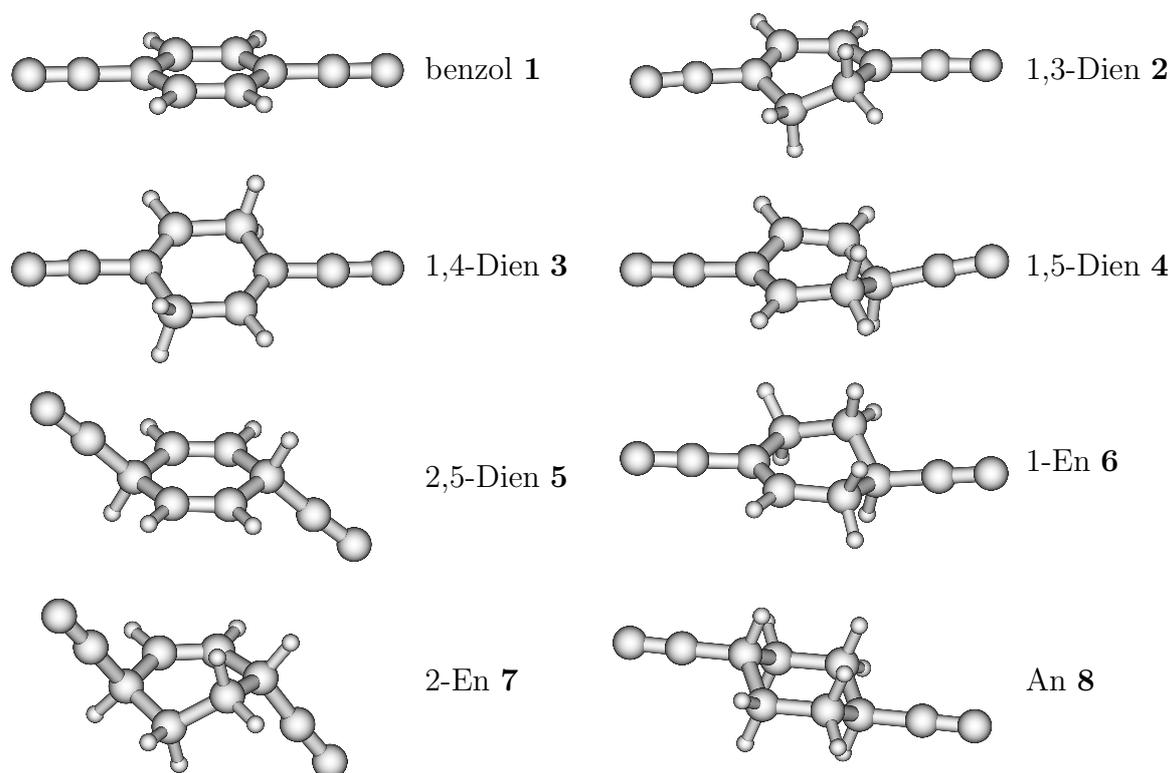


Abbildung 4.10: Gleichgewichts-Geometrien der hydrierten Phen-1,4-ylenbisethinide. Die großen Kugeln entsprechen Kohlenstoff-, die kleinen Wasserstoffatomen. Zu beachten ist, dass die Monoanionen dieselbe Punktgruppe besitzen (außer beim 2,5-Dien **5**) und ähnliche Geometrien aufweisen (außer beim 2-En **7**); s. die näheren Ausführungen im Text.

ist, dass außer für das 2,5-Dien **5**, für welches die Symmetrie von C_{2h} im Dianion auf C_2 im Monoanion herabgesetzt wird, alle Monoanionen dieselbe Symmetrie aufweisen wie das ihnen entsprechende Dianion.

Für alle optimierten Geometrien scheint das einfache Lewis-Bild genau genug zu sein, um ungefähre Bindungslängen vorherzusagen. Ausgewählte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen, die auf dem MP2-Theorieniveau erhalten wurden, sind in Tab. 4.5 zusammengestellt. Zu beachten ist, dass die Werte für die Verbindungen **1** und **2** in Klammern angegeben sind, da diese beiden instabil bezüglich spontaner Elektronenabgabe sind, wie unten genauer diskutiert wird. Die benutzten Rechenmethoden sind aber im Prinzip nur für gebundene Systeme geeignet.

Mehrere Punkte kristallisieren sich deutlich aus den Daten in Tab. 4.5 heraus: Erstens hat die Bindung der Ethinidgruppen für alle Dianionen eine Länge von 127-128 pm. Das heißt, diese Bindungen sind deutlich länger als der typische Lehrbuch-Wert von 120 pm. Diese Verlängerung kann durch die starke Coulomb-Abstoßung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen erklärt werden, da die negative Ladung vor allem auf

	Punktgruppe	d_{C_2} [pm]	d_{C_2-ring} [pm]	„Größe“ [pm]
Benzol 1	(D_{2h})	(127.6)	(144.1)	(824.6)
1,3-Dien 2	(C_2)	(127.9)	(143.1)	(828.1)
1,4-Dien 3	C_{2h}	127.7	144.2	825.4
1,5-Dien 4	C_1	127.3/127.7	148.2/144.0	821.7
2,5-Dien 5	C_{2h}	127.4	149.1	794.8
1-En 6	C_1	127.3/127.7	148.2/144.1	827.9
2-En 7	C_2	127.4	148.9	757.4
An 8	C_{2h}	127.3	148.2	828.2

Tabelle 4.5: Gleichgewichts-Geometrien der Dianionen **1** - **8**, optimiert mit MP2 und dem DZPD-Basissatz. Zu beachten ist, dass die Verbindungen **1** und **2** instabil bezüglich Elektronenabgabe sind und deren Ergebnisse daher mit Vorsicht zu behandeln und in Klammern angegeben sind. Hier ist d_{C_2} die Bindungslänge der Ethinid-Gruppen und d_{C_2-ring} die Länge der Bindung, die sie mit dem Ring verbindet. Für **4** und **6** sind jeweils zwei Werte angegeben, da deren zwei Ethinid-Gruppen nicht äquivalent sind. Die „Größe“ des Moleküls definiert sich durch seine größte Ausdehnung, d.h. den Abstand der beiden äußersten Kohlenstoffatome.

diesen beiden Atomen lokalisiert ist. Im doppelt protonierten **1**, d.h. dem neutralen Phen-1,4-ylenbisethin $\text{HC}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}$, verkürzt sich die Bindungslänge auf 123 pm (MP2/DZPD), was die hier gegebene Erklärung bestätigt.

Ein anderer beachtenswerter Punkt ist, dass die Bindungslängen der Ethinidgruppen sich in den beiden Fällen, ob Konjugation mit dem π -System des Rings möglich ist oder nicht, kaum unterscheiden. In den Verbindungen, in denen die Ethinidgruppen mit dem Ring in Konjugation treten können (**1-4**, **6**), findet man Bindungslängen von 127.6 - 127.9 pm. Hingegen hat in den übrigen Dianionen diese Bindung nur eine Länge von 127.3 - 127.4 pm. Für die Bindungen, die die C_2 -Gruppen mit dem Ring verbinden (Einfachbindungen im Lewis-Bild), sind die Unterschiede etwas größer, aber nichtsdestotrotz immer noch klein. Im konjugierten Fall fand ich Werte von 143.1-144.2 pm für diesen Abstand, verglichen mit 148.2 - 149.1 pm im anderen Fall. Die letzteren Ergebnisse ähneln dem Lehrbuch-Wert für Einfachbindungen (154 pm). Die Verbindungen **4** und **6** sind besonders beachtenswert, da in diesen *beide* Arten von Ethinidgruppen - konjugierte und unkonjugierte - auftreten (vgl. Abb. 4.9 und Tab. 4.5). Die kleinen Unterschiede in den Bindungslängen, die oben diskutiert wurden, weisen darauf hin, dass die π -Elektronen der Ethinidgruppen nur wenig über das π -System des Rings delokalisiert sind - zumindest in den Verbindungen, für die eine Delokalisierung überhaupt möglich ist. Dennoch kann man davon ausgehen, dass Delokalisierung vorhanden ist und - wie unten gezeigt wird - die Eigenschaften der Dianionen stark beeinflusst.

Hinsichtlich der Bindungslängen im Ring fand ich Resultate, die den üblichen Trends in organischen Verbindungen folgen. Isolierte Doppelbindungen entsprechend dem Lewis-Bild (s. Abb. 4.9) sind immer kürzer (135.3 - 135.4 pm) als konjugierte Doppelbindungen (136.0 - 142.1 pm). Für Einfachbindungen ist das Gegenteil der Fall: isolierte sind immer länger (150.8 - 154.5 pm) als konjugierte (142.1 - 148.4). Dass diese Ergebnisse so gut den Erwartungen gemäß organisch-chemischer Erfahrungen entsprechen, bestätigt die Verlässlichkeit der verwendeten Methoden.

Wie oben schon erwähnt, ähneln die Geometrien der Monoanionen meist stark denen der entsprechenden Dianionen. Eine Ausnahme bildet das Monoanion des 2-En \mathbf{s} **7**, bei dem große Änderungen der Struktur nach Ablösung eines Elektrons aus dem Dianion beobachtet wurden (s. Abb. 4.11). Die C_2 -Gruppen sind im Dianion von der Doppelbindung weg, im Monoanion allerdings in deren Richtung gebogen. Hinzu kommt, dass der Winkel zwischen diesen Gruppen und der Ebene des Rings im Monoanion

weit größer ist. Möglicherweise lassen sich diese Geometrieänderungen dadurch erklären, dass auf diese Weise der Dihedral-Winkel zwischen den Wasserstoffatomen an den Ringatomen 1 und 4 (jene, die mit den Ethinid-Gruppen verknüpft sind) und den Wasserstoffatomen der angrenzenden CH_2 -Gruppen von 38.5° im Dianion auf 48.6° im Monoanion vergrößert wird. Dies verringert deren sterische Abstoßung stark. Im Dianion **8** liegt eine völlig analoge Abstoßung vor, allerdings eine Abwinkelung der Ethinid-Gruppen zu einer Seite des Rings hin im **8** entsprechenden Monoanion die Abstoßung wegen dessen Spiegelsymmetrie. Zur Veranschaulichung sind in Abb. 4.11 das Di- und das Monoanion der Verbindung **7** einschließlich der relevanten sterischen Abstoßung dargestellt.

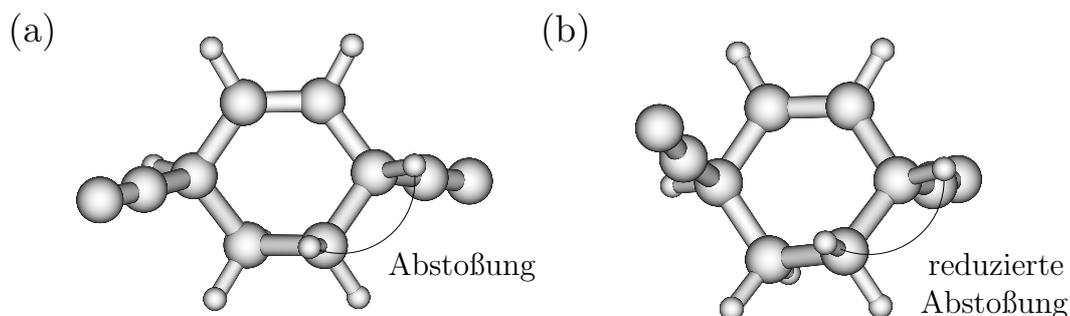


Abbildung 4.11: Vergleich der Strukturen des Di- (a) und des Monoanions (b) von 2-En **7**, optimiert mit SCF und dem DZPD-Basissatz. Durch Abwinkelung der C_2 -Gruppen im Monoanion verringert sich die sterische Abstoßung der markierten Wasserstoffatome.

Bevor ich mich den EDEs zuwende, sei noch kurz der andere Weg angesprochen, wie sich die zusätzlichen Ladungen eines mehrfach geladenen Anions räumlich trennen können: die Fragmentierung des Molekülgerüsts in zwei oder mehr Teile. Für die hier betrachteten Verbindungen **1-8** ist es nicht notwendig, diesen Stabilisierungsweg zu überprüfen. Wie schon in Kapitel 4.1 angesprochen, liegen in organischen Verbindungen nur starke, kovalente Bindungen vor, weshalb hohe Barrieren zu überwinden wären, um das Molekül auseinander zu brechen. Es sei außerdem daran erinnert, dass alle Schwingungsfrequenzen als reell berechnet wurden.

4.2.2 Elektronische Stabilität

Nachdem die Gleichgewichts-Geometrien also feststanden, konnte die elektronische Stabilität der Dianionen an diesen Geometrien überprüft werden. Hierzu wurden wiederum direkte und indirekte Methoden benutzt (vgl. Kapitel 4.1). Die einfachste Vorgehensweise, um die Bindungsenergie des zusätzlichen Elektrons (was gerade der EDE entspricht) zu bestimmen, ist, KT anzuwenden. Um Elektronenkorrelation und Effekte durch Orbitalrelaxation mit einzubeziehen, benutzte ich zusätzlich die weit genauere Methode OVGf. [53, 119]

Außerdem kamen die schon in Kapitel 4.1 beschriebenen indirekten bzw. Δ -Methoden zur Anwendung, um die EDEs zu bestimmen. Für die meisten Dianionen benutzte ich zwei verschiedene Theorieniveaus, was zu Δ SCF- und Δ MP2-Werten führte. In Fällen, in denen diese beiden Werte nicht eindeutig genug waren, um die elektronische Stabilität zu bestätigen, berechnete ich zusätzlich Δ CCSD-Werte. Für die Berechnung der MP2- und CCSD-Energien der Monoanionen benutzte ich die in Gaussian 98 implementierten ROMP2- und UCCSD-Techniken.

Abgesehen vom Unterschied zwischen direkten und indirekten Methoden, EDEs zu berechnen, kann man weiterhin so genannte *vertikale* und *adiabatische* EDEs unterscheiden (im Folgenden jeweils abgekürzt mit dem Index „v“ bzw. „a“). Vertikale EDEs erhält man, indem man die Differenz der totalen Energien von Mono- und Dianion an der optimierten Geometrie des Dianions bildet, während für die adiabatischen EDEs die totale Energie des Monoanions an dessen getrennt optimierter Geometrie benutzt wird. Es sei nochmals daran erinnert, dass eine positive EDE einem stabilen Dianion entspricht, gemäß der Tatsache, dass dann Energie aufgewendet werden muss, um ein Elektron abzulösen.

Meine Resultate für die EDEs sind in Tab. 4.6 zusammengefasst. Für alle Dianionen außer **1** und **2** ergibt KT positive EDEs von 0.67 - 1.29 eV. Diese Werte sind groß genug, um eine weitere Untersuchung dieser Verbindung lohnenswert erscheinen zu lassen. Da KT dazu tendiert, die EDE um etwa 0.5 bis 1.0 eV zu überschätzen, [92, 94] kann man als Daumenregel angeben, dass die EDE mindestens in diesem Bereich liegen sollte, damit ein stabiles Dianion erwartet werden kann. Die Werte -0.03 und -0.29 eV, die für Benzol **1** bzw. 1,3-Dien **2** gefunden wurden, zeigen demgemäß deutlich, dass beide instabil gegenüber spontaner Elektronenemission sind. Der Vollständigkeit halber berechnete ich für diese beiden Verbindungen zusätzlich KT-Werte mit dem

	KT					
	DZPD/DZP	ΔSCF_v	ΔSCF_a	$\Delta MP2_v$	$\Delta CCSD_v$	OVGf
Benzol 1	(-0.027/-0.369)	(-0.715)	(-0.993)	(-0.297)		(-0.360)
1,3-Dien 2	(-0.285/-0.626)	(-1.086)	(-1.479)	(-0.624)		(-0.709)
1,4-Dien 3	0.691	0.050	-0.092	0.162	0.284	0.109
1,5-Dien 4	0.667	-0.572	-0.722	0.630	0.165	0.140
2,5-Dien 5	1.285	0.512	0.323	0.548		0.548
1-En 6	0.763	-0.598	-0.746	0.619	0.182	0.195
2-En 7	1.099	0.299	-0.080	0.355		0.342
An 8	1.217	0.406	0.315	0.686		0.515

Tabelle 4.6: Elektronenablöseenergien (EDEs) der Dianionen **1** - **8**, angegeben in eV. Alle EDEs wurden mit dem DZPD-Basissatz berechnet und für **1** und **2** der Wert für KT zusätzlich mit dem DZP-Basissatz (s. Text). Zu beachten ist, dass die Verbindungen **1** und **2** instabil bezüglich Elektronenabgabe sind und deren Ergebnisse daher mit Vorsicht zu behandeln und in Klammern angegeben sind. Die Werte für KT und ΔSCF wurden an der mit SCF optimierten Geometrie berechnet (zur Unterscheidung von ΔSCF_v und ΔSCF_a s. Text). Die $\Delta MP2$ -, $\Delta CCSD$ - und OVGf-Werte wurden an der mit MP2 optimierten Geometrie des Dianions bestimmt.

DZP-Basissatz. EDEs von *instabilen* Dianionen, die mit Methoden berechnet wurden, die eigentlich nur für *gebundene* Systeme geeignet sind, müssen mit Vorsicht behandelt werden. Die berechneten Werte können allerdings eine brauchbare Abschätzung darstellen, falls kompakte Basissätze ohne diffuse Funktionen verwendet werden. Wie schon oftmals in der Literatur diskutiert, [22,120] ist die Verwendung eines kompakten Basissatzes äquivalent dazu, das betrachtete System in eine kleine „Schachtel“ (box) einzusperren. Dementsprechend liegt der niedrigste Pseudo-Kontinuums-Zustand energetisch viel höher als der betrachtete metastabile Zustand und dessen Wechselwirkung mit dem Kontinuum kann folglich vernachlässigt werden.

Das Resultat für die EDEs mit dem DZP-Basissatz auf KT-Theorieniveau ist -0.37 eV für Benzol **1**, verglichen mit -0.63 eV für 1,3-Dien **2**. Daraus lässt sich folgern, dass 1,3-Dien die instabilste der hier untersuchten Verbindungen ist, gefolgt von Benzol **1**. Zu beachten ist allerdings, dass diese Schlussfolgerung nur anhand der *Energien* der Dianionen **1** - **8** gezogen wurde. Eine andere Betrachtungsweise von Stabilität schließt

die Lebensdauer der betreffenden metastabilen Systeme mit ein. Die Berechnung von Lebensdauern setzt aber sehr hochentwickelte und aufwändige Methoden voraus (s. z.B. Ref. [22] und die darin enthaltenen Referenzen) und liegt außerhalb des Rahmens der hier präsentierten Studie. Obwohl die Werte für die EDEs von **1** und **2**, die mit fortgeschritteneren Methoden erhalten wurden, aus dem oben angeführten Grund mit Vorsicht zu genießen sind, bestätigen sie nichtsdestotrotz die Schlussfolgerung, dass 1,3-Dien das instabilste Dianion ist und dass **1** ebenfalls nicht stabil ist (s. Tab. 4.6).

Die Dianionen **3-8** wurden auf dem KT-Theorieniveau als elektronisch stabil vorhergesagt, aber weitere Rechnungen mit fortgeschritteneren Methoden sind nötig, um dies endgültig zu entscheiden. Zunächst sei ein Blick auf die ΔSCF_v -Werte in Tab. 4.6 geworfen. Gemäß diesen haben die Dianionen **3**, **5**, **7** und **8** EDEs von 0.05, 0.51, 0.30 bzw. 0.41 eV und können also als stabil angesehen werden. Man sieht, dass diese EDEs gegenüber den Resultaten mit KT um 0.6 - 0.8 eV kleiner sind. Dieser Trend ist wohlbekannt [92,94] und resultiert aus der Tatsache, dass ΔSCF die Orbitalrelaxation im Monoanion mit berücksichtigt. Die Dianionen **4** und **6** veranschaulichen dies schön: Im Gegensatz zu allen anderen Dianionen und im Einklang mit dem völligen Fehlen von Symmetrie sind deren HOMOs nur auf einer Seite des Moleküls konzentriert. Um dies zu verdeutlichen, sind in Abb. 4.12 die HOMOs von 1,4-Dien **3** und 1-En **6** gezeigt. Wenn nun ein Elektron aus dem relativ lokalisierten HOMO von **4** oder **6** entfernt wird, ist die resultierende Orbitalrelaxation viel größer als jene, die bei Spezies auftritt, bei denen das HOMO über beide Seiten des Moleküls delokalisiert ist. Die Konsequenz ist, dass der Einfluss von ΔSCF_v auf die EDEs ebenfalls für **4** und **6** viel größer ist als für

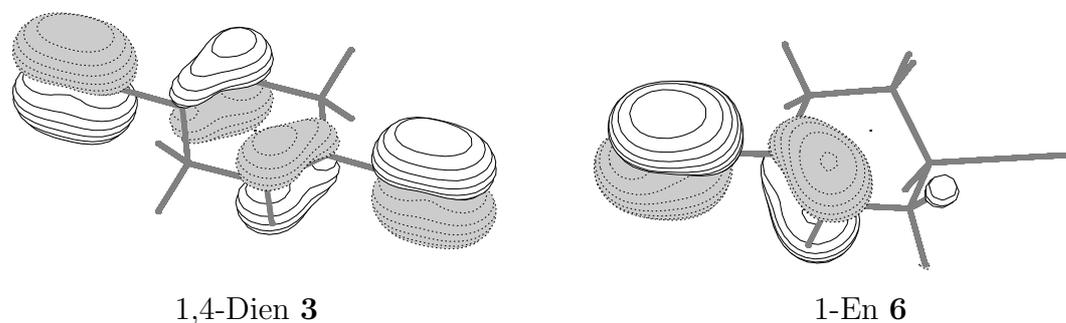


Abbildung 4.12: Höchste besetzte MOs von 1,4-Dien **3** und 1-En **6**, erhalten mit dem DZPD-Basissatz (s. Text). Zu beachten ist, dass in **3** das HOMO über beide Ethinid-Gruppen delokalisiert ist, während es in **6** auf einer Seite konzentriert ist.

alle anderen Dianionen. Der Unterschied zwischen den EDEs, die mit KT bzw. ΔSCF_v erhalten wurde, beläuft sich hier auf 1.2 - 1.4 eV, verglichen mit 0.6 - 0.8 eV für die anderen Dianionen.

Wenn zusätzlich zur Relaxation der Orbitale dasselbe auch der Geometrie gestattet wird, d.h. wenn die totale Energie des Monoanions an seiner separat optimierten Geometrie für die Differenzbildung verwendet wird, erhält man wie erwähnt ΔSCF_a -Werte. Diese EDEs sind natürlich noch kleiner als die ΔSCF_v -Werte. Für die stabilen Dianionen, die hier untersucht wurden, ist der Unterschied allerdings klein und ergibt sich zu 0.15 - 0.19 eV. Eine Ausnahme bildet das Dianion 2-En **7** mit einem Unterschied von fast 0.4 eV zwischen ΔSCF_v und ΔSCF_a (vgl. Tab. 4.6). Dieser große Unterschied lässt sich einfach mit den oben (s. Abschnitt 4.2.1) diskutierten großen Änderungen der Geometrie im Verlauf der Elektronenablösung erklären.

Die Hinzunahme von Elektronenkorrelation mittels Anwendung der MP2-Methode führt abermals zu Veränderungen der EDEs. Wenn man $\Delta MP2_v$ - mit ΔSCF_v -Werten vergleicht, sieht man einen Anstieg der EDEs um etwa 0.05 bis 0.3 eV für die Dianionen **3**, **5**, **7** und **8**. Der allgemeine Trend, dass EDEs, die mittels $\Delta MP2$ erhalten werden, größer sind als die ΔSCF -Werte, kann dadurch erklärt werden, dass ein Dianion mit N Elektronen durch Elektronenkorrelation mehr gewinnt als das entsprechende Monoanion mit $N - 1$ Elektronen. Der Einfluss von Elektronenkorrelation auf die beiden Dianionen ohne jegliche Symmetrie (**4** und **6**) ist beträchtlich größer. Für diese beläuft sich der Unterschied zwischen $\Delta MP2_v$ und ΔSCF_v auf etwa 1.2 eV. Schon der Unterschied zwischen KT und ΔSCF_v war für diese beiden Verbindungen groß, was aber einfach durch eine größere Orbitalrelaxation in den entsprechenden Monoanionen erklärt werden konnte. In diesem Fall deuten die großen Unterschiede allerdings auf die Möglichkeit hin, dass MP2 die beiden Dianionen **4** und **6** nicht korrekt beschreiben kann (es ist bekannt, dass Møller-Plesset-Störungstheorie einige Probleme aufweist, s. z.B. Ref. [44]). Ich beschloss deshalb, für die Dianionen **4** und **6** zusätzlich EDEs auf dem CCSD-Theorieniveau zu berechnen. Die Ergebnisse bestätigten den Verdacht, dass MP2 deren Stabilität stark überschätzt hatte. Für das Dianion 1,5-Dien **4** wurde ein $\Delta CCSD_v$ -Wert von 0.17 eV gefunden, im Vergleich mit -0.57 eV für ΔSCF_v und 0.63 eV für $\Delta MP2_v$. Die entsprechenden Werte für das Dianion 1-En **6** sind in der selben Reihenfolge 0.18, -0.60, und 0.62 eV.

Indem ich den $\Delta CCSD_v$ -Wert auch für den unproblematischen Fall 1,4-Dien **3** be-

rechnete, konnte ich die Verlässlichkeit der Methode bestätigen, da die mit CCSD erhaltene EDE von 0.28 eV im Einklang mit den anderen berechneten Werten stand, wie z.B. mit dem ΔMP2_v -Wert von 0.16 eV. Da die anderen EDEs, die für das Dianion **3** berechnet wurden, um Null herum schwanken, hilft dieser positive ΔCCSD_v -Wert auch dabei, dessen elektronische Stabilität zu klären.

Die OVGf-Methode stellt EDEs direkt zur Verfügung. Diese wurden an den Geometrien berechnet, die durch Optimierung der Strukturen der Dianionen auf dem MP2-Theorieniveau erhalten wurden. Da Korrelation und Relaxation im Di- und im Monoanion mit der OVGf-Methode am konsistentesten beschrieben werden, können die damit erhaltenen Werte als verlässlich angesehen werden. Für die meisten hier untersuchten Dianionen verändern sich die EDEs verglichen mit den ΔMP2_v -Werten nur wenig. Der Unterschied ergibt sich für **3**, **5**, **7** und **8** zu höchstens 0.17 eV (s. Tab. 4.6), aber einmal mehr bilden die Dianionen **4** und **6** die Ausnahmen von der Regel. Ihre OVGf-Werte von 0.14 bzw. 0.20 eV unterscheiden sich um fast 0.5 eV von den entsprechenden ΔMP2_v -Werten, aber passen gut zu den EDEs, die mit ΔCCSD_v erhalten wurden (s. oben und Tab. 4.6). Diese Beobachtung bestätigt erneut die größere Verlässlichkeit der CCSD- im Vergleich mit der MP2-Technik für diese beiden Verbindungen.

4.2.3 Diskussion der Resultate

Nach den Resultaten gehend, die in Tab. 4.6 zusammengefasst sind, kann man die hydrierten Phen-1,4-ylenbisethinide in drei Gruppen einordnen. Die erste beinhaltet **1** und **2**, die als instabil eingestuft wurden. 1,4-Dien **3**, 1,5-Dien **4** und 1-En **6** bilden die zweite Gruppe. Bei diesen drei Dianionen waren die Resultate nicht ganz schlüssig, obwohl es aber recht wahrscheinlich ist, dass es sich um stabile Verbindungen handelt. Schließlich besteht die dritte Gruppe aus 2,5-Dien **5**, 2-En **7** und An **8**. Sie sind eindeutig stabil gegenüber spontaner Elektronenabgabe, was sich darin zeigt, dass die Rechnungen ausschließlich positive vertikale EDEs ergaben.

Bevor ich die Gründe für das Auftreten von drei getrennten Gruppen mit verschiedenen stabilen Dianionen diskutiere, sei zuvor noch ein wichtiger Punkt erwähnt: Selbst wenn die Dianionen **3**, **4** und **6** tatsächlich doch eine leicht negative EDE besäßen, würde man immer noch eine lange Lebenszeit für diese Dianionen erwarten, d.h. sie wären metastabil. Es ist sogar gut möglich, dass ihre Lebensdauer in diesem Fall 10^{-5}s übersteigen würde, was die Detektion der Dianionen in einem Flugzeit- (time-of-flight)

Massen-Spektrometer ermöglichen würde. Diese lange Lebenszeit ist durch die so genannte repulsive Coulomb-Barriere (RCB) bedingt, die in allen mehrfach geladenen Anionen auftritt (s. auch Abschnitt 3.2.3). Äquivalent zur RCB ist die Barriere, die auf ein Elektron wirken würde, das sich dem entsprechenden Anion mit einem Elektron weniger nähert. Diese Barriere geht aus der Kombination der kurzreichweitigen (abgeschirmten) Coulomb-Anziehung durch die Kerne und der langreichweitigen Coulomb-Abstoßung durch die anderen Elektronen hervor und behindert die Aussendung eines der überschüssigen Elektronen des mehrfach geladenen Anions. Eine ausführliche Diskussion dieses Phänomens findet sich bei Dreuw et al. [18] und den darin enthaltenen Referenzen; mehrere *experimentelle* Beobachtungen von RCBs sind z.B. in Refs. [13, 121] zu finden.

Wenn man die „Größen“ der Dianionen in Tab. 4.5 betrachtet, wird sofort klar, dass das einfache Bild zweier an entgegengesetzten Enden des Moleküls lokalisierter Ladungen das beobachtete Verhalten der Dianionen überhaupt nicht erklärt. Die Coulomb-Abstoßung für zwei negative Ladungen, die einen Abstand von 757.4 pm (die kleinste Größe) haben, beläuft sich auf 1.9 eV; für 828.2 pm (die Größe des ausgedehntesten Dianions) erhält man 1.74 eV. Anhand dieser Daten würde man also höchstens Unterschiede von 0.16 eV in den EDEs erwarten - im Gegensatz zu den beobachteten Unterschieden von über 1.0 eV. Hinzu kommt, dass Abstand und Stabilität augenscheinlich nicht korrelieren: 1,3-Dien **2** ist beispielsweise das instabilste Dianion, obwohl dessen äußerste Kohlenstoffatome von allen untersuchten Dianionen beinahe am weitesten voneinander entfernt sind. Die beiden einzigen Ausnahmen bilden möglicherweise 2,5-Dien **5** und 2-En **7**. Diese Verbindungen sind sich elektronisch sehr ähnlich (s.u.), aber nichtsdestotrotz ist die EDE auf dem OVGf-Theorieniveau von 2-En um etwa 0.2 eV kleiner als diejenige von **5**. In diesem Fall könnte die sehr viel kleinere Ausdehnung von 757 pm von **7** im Vergleich mit 795 pm bei 2,5-Dien **5** im Bild der lokalisierten Ladungen zumindest etwa die Hälfte des Unterschieds der EDEs erklären.

Abgesehen von einer Vergrößerung der ganzen Molekülstruktur könnten natürlich auch andere Veränderungen der Geometrie der die elektronische Stabilität hauptsächlich bestimmende Faktor sein. Dies konnte mit Hilfe eines einfachen Tests widerlegt werden: Ich fügte zur optimierten Struktur von Benzol **1** an den Positionen 3 und 6 zwei Wasserstoffatome hinzu, was zur Konstitution von 1,4-Dien **3** führt, und optimierte

nur die Positionen der Wasserstoffatome unter Beibehaltung des Kohlenstoffs-Skeletts. Auf KT-Theorieniveau erhält man mit dem DZPD-Basissatz eine EDE von 0.46 eV für das partiell optimierte 1,4-Dien. Der Hinzugewinn an Stabilität im Vergleich mit **1** (0.49 eV) entspricht fast 70% des Unterschiedes der EDEs von **1** und **3** - was nur 30% für Stabilisierung durch Änderungen der Geometrie des Molekülgerüsts übrig lässt.

Nachdem sterische Effekte zur Erklärung der unterschiedlichen Stabilität weitgehend ausgeschlossen waren, blieb als einzige andere Erklärung nur übrig, dass die Stabilisierung elektronischer Natur ist. Ich stellte fest, dass ein Blick auf die möglichen Resonanzstrukturen der Dianionen **1** - **8** Licht in diese Angelegenheit bringt. Dies schließt solche Resonanzstrukturen aus, die zwei negative Ladungen auf dem Ring tragen würden - zum Einen sorgt die starke Coulomb-Abstoßung, zum Anderen die Tatsache, dass die beiden äußersten Kohlenstoffatome bei diesen nur ein Elektronensextett besitzen würden, dafür, dass diese Strukturen nur einen verschwindend kleinen Beitrag leisten.

Abb. 4.13 veranschaulicht die Resonanzstrukturen für die Verbindungen **1** - **4** und **6**. Es wird ersichtlich, dass für Benzol **1** bei sechs der acht möglichen Strukturen (75%) eine der Ladungen auf dem Ring und damit sehr viel näher an der zweiten lokalisiert ist, als in den beiden restlichen Strukturen. In zwei der Resonanzstrukturen (25%) „sitzt“ die Ladung sogar auf dem Kohlenstoffatom, mit dem die andere Ethinid-Gruppe verbunden ist. Dies zeigt deutlich, warum Benzol **1** instabil gegenüber Elektronenabgabe ist. Für das zweite Mitglied der Gruppe der instabilen Dianionen, 1,3-Dien **2**, ist die Situation sogar noch schlimmer: Hier ist eine der Ladungen für vier von fünf (80%) Resonanzstrukturen auf dem Ring und für zwei (40%) fast direkt benachbart zur zweiten Ladung lokalisiert. Dies erklärt auch dessen in Kapitel 4.2.2 gefundene größere Instabilität im Vergleich mit **1**.

In den drei möglichen Resonanzstrukturen des 1,4-Diens **3** können sich die Ladungen nicht ganz so nahe kommen wie bei **1** und **2** (vgl. Abb. 4.13). Nichtsdestotrotz ist in zwei von ihnen (67%) die Ladung auf dem Ring lokalisiert, was das Dianion destabilisiert. Für die Dianionen 1,5-Dien **4** und 1-En **6** existieren jeweils nur zwei Resonanzstrukturen, von denen je eine (50%) eine Ladung auf dem Ring - aber nicht benachbart zur zweiten Ethinid-Gruppe - aufweist. Dies erklärt schön, warum die drei Verbindungen **3**, **4** und **6** die zweite Gruppe bilden, die die wahrscheinlich stabilen Dianionen beinhaltet.

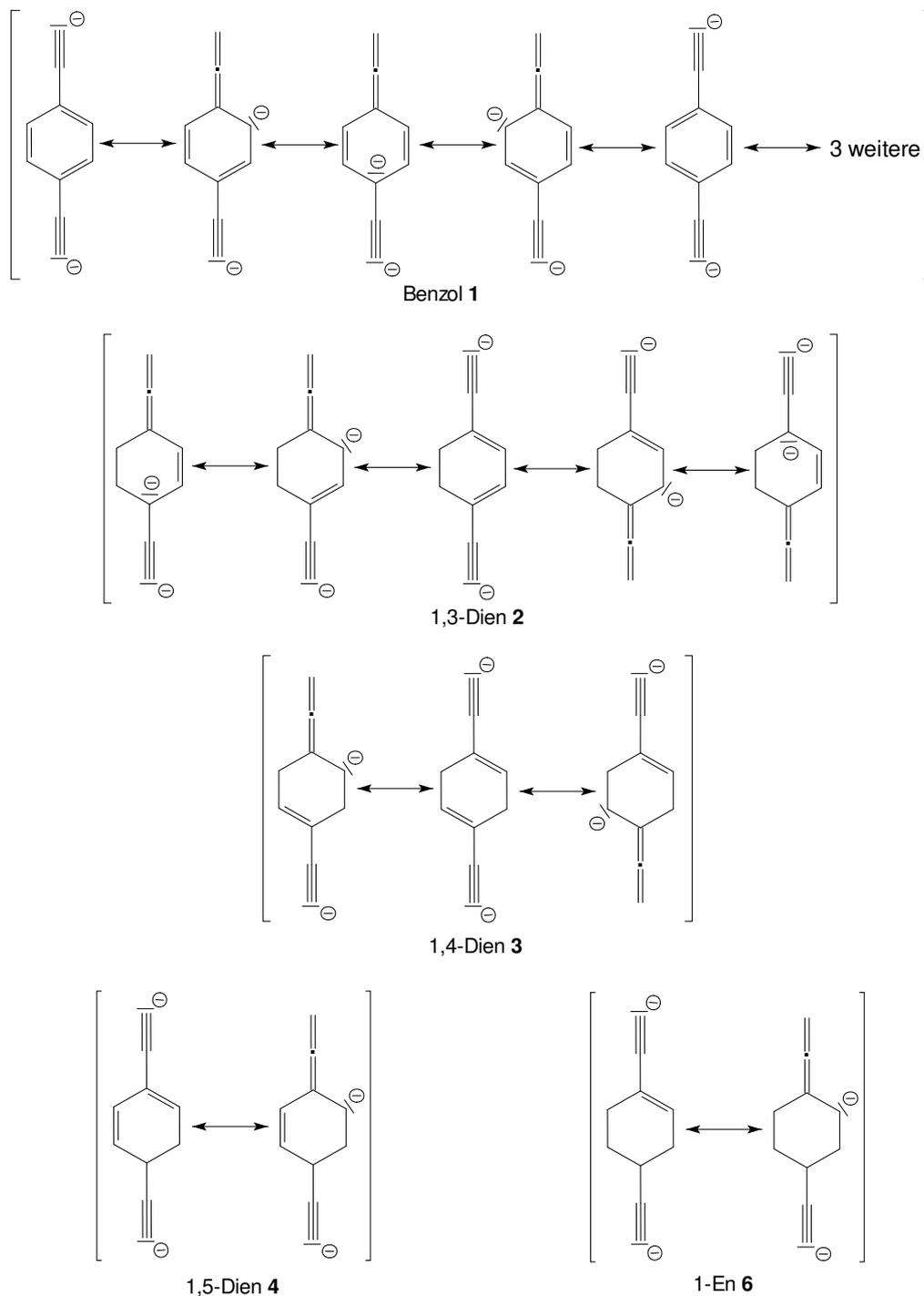


Abbildung 4.13: Resonanzstrukturen der Verbindungen **1 - 4** und **6**. Ausgenommen sind solche, die zwei Ladungen auf dem Ring tragen und damit ein Elektronensextett auf beiden äußersten Kohlenstoffatomen aufweisen würden. Die drei weiteren Resonanzstrukturen von **1** erhält man formal durch horizontale Spiegelung der drei Strukturen mit Ladung auf dem Ring. Die jeweils einzige Resonanzstruktur von **5**, **7** und **8** findet sich in Abb. 4.9.

Das Bild der Resonanzstrukturen erklärt schließlich auch die dritte Gruppe - diejenige der eindeutig stabilen Dianionen 2,5-Dien **5**, 2-En **7** und An **8**. Für alle drei Verbindungen kann nur eine *einzig*e Resonanzstruktur gezeichnet werden - und das ist jeweils genau diejenige, bei der die Ladungen auf entgegengesetzt gelegenen Kohlenstoffatomen lokalisiert sind. Auf eine Aufnahme dieser Resonanzstrukturen in Abb. 4.13 wurde verzichtet, da sie schon in Abb. 4.9 abgebildet sind. Das hier diskutierte Bild ist sicher nicht vollständig und weitere Faktoren müssten berücksichtigt werden, um die unterschiedlichen Stabilitäten z.B. der Dianionen **5** und **8** zu erklären. Aber das Bild der Resonanzstrukturen ist simpel, leicht zu verstehen und erklärt letztlich die beobachteten Trends gut.

Ein letzter Punkt musste noch untersucht werden. Nachdem ein Elektron abgelöst wurde, ist im resultierenden Monoanion die starke Coulomb-Abstoßung der beiden zusätzlichen Ladungen im Dianion nicht mehr vorhanden. Das Monoanion sollte also von der Delokalisierung profitieren können. Genau dies wird beobachtet: Wie in Tab. 4.7 gezeigt, liegt das Monoanion, in dem am meisten Delokalisierung der Elektronen möglich ist, energetisch am tiefsten. Zu beachten ist hier, dass nur ein Vergleich der totalen Energien der Monoanionen mit gleicher Anzahl von Wasserstoffatomen Sinn macht. Die thermodynamische Stabilität der einfach geladenen Diene ist nahezu umgekehrt im Vergleich mit der Stabilität der entsprechenden Dianionen gegenüber Elektronenabgabe. Das Monoanion von 1,3-Dien **3** ist das thermodynamisch stabilste, wohingegen das Monoanion von 2,5-Dien **5** das am wenigsten stabile ist und energetisch etwa 2.6 eV höher liegt. Das Gleiche wird für die Ene beobachtet: Das Monoanion von 2-En **7** ist 1.2 eV weniger stabil als das Monoanion von 1-En **6**, in dem eine Delokalisierung der Elektronen über die zur Ethinid-Gruppe konjugierte Doppelbindung möglich ist. Diese Energie-Differenzen wurden an den mit SCF optimierten Geometrien der Monoanionen erhalten; es wurden die totalen Energien auf ROHF-Theorieniveau verwendet. Es wird allerdings nicht erwartet, dass Einbeziehung von Korrelation diese Resultate stark ändern würde.

Die Unterschiede in den totalen Energien der Dianionen sind ebenfalls in Tab. 4.7 angegeben, wobei das elektronisch instabile 1,3-Dien **2** ausgeschlossen wurde. Wie man sieht, liegt bei den Dianionen ein ähnlicher Trend vor wie oben gefunden. Dieser ist aber weit weniger ausgeprägt, da die diskutierte unterschiedliche elektronische Stabilität den thermodynamischen Stabilitätsgewinn nahezu ausgleicht. Beispielsweise ist 2,5-Dien **5**

	Monoanionen		Dianionen	
	Diene	Ene	Diene	Ene
1,3-Dien 2	0.0		-	
1,4-Dien 3	1.456		0.0	
1,5-Dien 4	1.124		0.310	
2,5-Dien 5	2.577		0.704	
1-En 6		0.0		0.0
2-En 7		1.193		0.540

Tabelle 4.7: Relative totale Energien der **2** - **7** entsprechenden Monoanionen und der Dianionen **3** - **7**. Die Resultate wurden mit dem DZPD-Basissatz auf dem ROHF/RHF-Theorieniveau erhalten. Alle Energien sind in eV angegeben und die Energie des tiefstliegenden Isomers ist jeweils auf 0 eV gesetzt. Das Dianion **2** wurde aufgrund seiner elektronischen Instabilität ausgeschlossen.

thermodynamisch nur um etwa 0.4 eV instabiler als das durch Coulomb-Abstoßung stärker destabilisierte 1,5-Dien **4** - im Gegensatz zu einem Unterschied von über 1.4 eV bei den entsprechenden Monoanionen, bei denen die Coulomb-Abstoßung keine Rolle spielt.

Ebenfalls in diesem Zusammenhang erwähnenswert ist eine ähnliche Schlussfolgerung, die von Skurski et al. [122] in deren Untersuchung von Butindioat (Acetylendi-carboxylat) $(O_2C-C_2-CO_2)^{2-}$ getroffen wurde. Sie beobachteten, dass im Dianion die beiden Carboxylat- (CO_2^-) Gruppen orthogonal zueinander stehen. Im Gegensatz dazu ist das entsprechende Monoanion planar und delokalisiert so die zusätzliche Ladung über das ganze Molekül.

Einige Test-Rechnungen für hydrierte Benzol-1,4-diolate und hydrierte Benzol-1,4-dicarboxylate, die man durch Substitution der C_2^- -Gruppen der Dianionen **1** - **8** durch O^- - bzw. CO_2^- -Gruppen erhält, wurden ebenfalls durchgeführt. Die Ergebnisse legen nahe, dass *alle* Diolate instabil und *alle* Dicarboxylate stabil sind. Letzteres wird durch zwei neuere Veröffentlichungen belegt. Wang et al. [123] fanden sowohl experimentell als auch theoretisch, dass alle drei Benzoldicarboxylate (*ortho*, *meta* und *para* $\equiv 1, 4$) elektronisch stabile Dianionen darstellen. Enlow und Ortiz bestätigten dies später auf theoretischem Weg und berechneten zusätzlich die Eigenschaften der ebenfalls stabilen fluorierten Benzoldicarboxylate. [124] Indem ich allerdings die hydrierten Phen-

1,4-ylenbisethinide **1** - **8** für meine Studie des Einflusses der Delokalisierung auf die elektronische Stabilität wählte, war es mir möglich, das ganze Spektrum zwischen den beiden Extremen stabiles bzw. instabiles Dianion zu demonstrieren.

4.2.4 Stabilisierung durch Cäsiumkationen

In einem vor wenigen Jahren durchgeführten Experiment wurden CsC_9^- -Anionen durch Sputtern von Graphit erzeugt, um daraus durch kollisionsinduzierte Dissoziation die freien C_9^{2-} -Dianionen zu erzeugen und jene mit Hilfe eines Massenspektrometers nachzuweisen. [125] Bei einer theoretischen Untersuchung der beiden Anionen CsC_7^- und CsC_9^- durch Dreuw und Cederbaum wurde beobachtet, dass sich die Strukturen der isolierten, stabilen Isomere der Dianionen C_7^{2-} und C_9^{2-} durch das zusätzliche Cs^+ -Ion kaum ändern. [5] Das Kation wechselwirkt rein elektrostatisch mit den Dianionen und stabilisiert sie so stark, dass sogar instabile Isomere von C_7^{2-} und C_9^{2-} im Cs^+ -Dianion-Komplex stabil werden. Diese Beobachtung bildete den Anreiz für mich, die Wechselwirkung der beiden in Kapitel 4.2.2 als instabil gefundenen Dianionen **1** und **2** mit einem Cs^+ -Kation zu untersuchen.

Zu diesem Zweck wurde der LANL2DZ-Basissatz von Hay und Wadt für alle Atome mit zugehörigem Pseudopotential für das Cs-Atom herangezogen. [126,127] Die Studie der Dianion-Cs-Komplexe CsC_7^- und CsC_9^- hatte gezeigt, dass dieser Basissatz einen guten Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenzeit bietet, da sich die allgemeinen Charakteristika der untersuchten Komplexe mit besseren Basissätzen nicht wesentlich änderten. [5] Auch die energetische Reihenfolge der verschiedenen Isomere war sowohl mit der MP2- als auch mit der CCSD-Methode dieselbe, was die Einschränkung auf erstere Technik in meiner Untersuchung von Cs^+ -**1** und Cs^+ -**2** rechtfertigt.

Analog zu den „leicht umarmenden“ (lightly embracing) Strukturen, die in Ref. [5] als Minima der Potentialenergieflächen gefunden wurden, untersuchte ich zunächst die in Abb. 4.14 (a) und (b) dargestellten Isomere des Komplexes Cs^+ -**1**. Beide erwiesen sich nach Optimierung der Geometrie auf SCF-Theorieniveau nicht als Minima, sondern nur als Sattelpunkte der Potentialenergiefläche, da sie jeweils eine imaginäre Schwingungsfrequenz aufwiesen. Unter Verfolgung der Atombewegungen dieser Frequenzen fand ich schliesslich das nur noch C_5 -symmetrische Isomer, das in Abb. 4.14(c) gezeigt ist, als absolutes Minimum, das natürlich aufgrund der Symmetrie von **1** doppelt entartet ist. Weiterhin berechnete ich die totale Energie und die harmonischen Schwingungs-

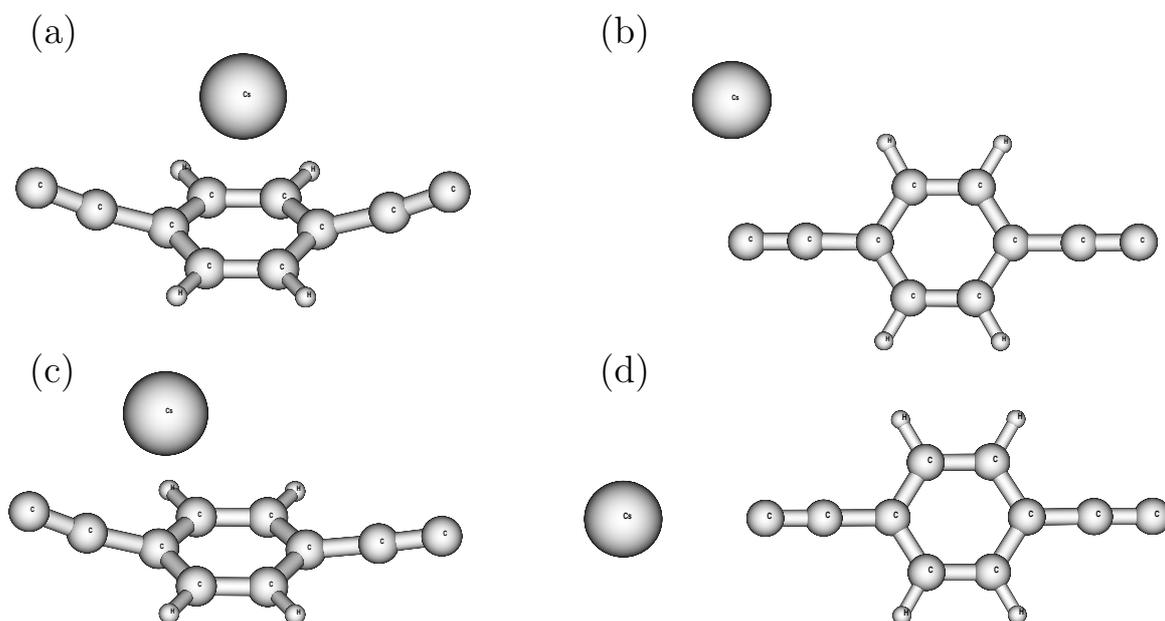


Abbildung 4.14: Untersuchte Strukturen von Cs^+ -Benzol (Cs^+-1). Eine Optimierung auf SCF-Theorieniveau und nachfolgende Berechnung der harmonischen Schwingungsfrequenzen ergab für die Isomere (a) (C_{2v} -Symmetrie) und (b) (C_S -Symmetrie) je eine imaginäre Frequenz, die in Richtung des Minimums der Potentialenergiefläche, Isomer (c) mit C_S -Symmetrie, zeigte. Isomer (d), das ebenfalls C_{2v} -Symmetrie aufweist, ist ein Sattelpunkt zweiter Ordnung.

frequenzen des „linearen“ Isomers (Abb. 4.14(d)). Dieses besitzt sogar zwei imaginäre Frequenzen und ist demnach ein Sattelpunkt höherer Ordnung. Die relativen Energien der vier Isomere sind in Tab. 4.8 angegeben. Man sieht, dass die Isomere (a) und (c) mit einem Unterschied von nur 0.033 eV energetisch sehr nahe beieinander liegen, was deren weitere Untersuchung auf MP2-Theorieniveau erforderte.

Tatsächlich kehrt sich die Situation auf korreliertem Niveau um: Statt dem Doppelminimum des Isomers (c) und seines Spiegelbildes besetzt nun das C_{2v} -symmetrische Isomer (a) das absolute Minimum. Dies zeigt sich durch ausschließlich reelle Frequenzen und durch die Tatsache, dass eine Geometrieoptimierung des Isomers $Cs^+-1(c)$ auf MP2-Theorieniveau ebenfalls in jener höher symmetrischen Struktur resultiert. Die Geometrieoptimierung mit MP2 ergab auch, dass auf korreliertem Level das Dianion **1** das Cäsiumkation sehr viel stärker „umarmt“ als auf SCF-Niveau beim entsprechenden Sattelpunkt $Cs^+-1(a)$. Die folgenden Daten und Abb. 4.16 veranschaulichen dies: Der Abstand der äußersten Kohlenstoffatome zum Cäsiumatom verringert sich beispielsweise von 454 pm auf 400 pm und der Winkel der Ethinid-Gruppen zur Ringebene

	Cs ⁺ -Benzol				Cs ⁺ -1,3-Dien		
	(a)	(b)	(c)	(d)	(a)	(b)	TS
Energie	0.033	0.304	0.0	0.378	0.0	0.028	0.049
im. Frq.	1	1	0	2	0	0	1
Punktgruppe	<i>C</i> _{2v}	<i>C</i> _S	<i>C</i> _S	<i>C</i> _{2v}	<i>C</i> ₁	<i>C</i> ₁	<i>C</i> ₁

Tabelle 4.8: Relative Energien (SCF/LANL2DZ) der vier untersuchten Isomere von Cs⁺-1 bzw. der drei von Cs⁺-2 (vgl. Abb. 4.14, 4.15 und Text). Ebenfalls angegeben sind die jeweilige Anzahl der imaginären Frequenzen und die Punktgruppe der Struktur. Alle Energien sind in eV angegeben und die Energie des tiefstliegenden Isomers ist jeweils auf 0 eV gesetzt.

verdoppelt sich etwa auf 40°. Der Abstand des Cäsiumatoms zur Ringmitte hingegen bleibt mit 309 pm (MP2) gegenüber 312 pm (SCF) weitgehend konstant.

Die bei der Untersuchung des Komplexes Cs⁺-1 gewonnenen Erkenntnisse wende ich an, um die Struktur des Minimums auf der Potentialenergiefläche von Cs⁺-2 auf nur zwei Möglichkeiten einzuschränken. Diese sind analog zur Struktur von Cs⁺-1(c), aber aufgrund der unterschiedlichen Stellungen der Wasserstoffatome relativ zum Cäsiumatom (s. Abb. 4.15) energetisch nicht mehr entartet. Auf SCF-Theorieniveau wurde gefunden, dass beide tatsächlich echte Minima auf der Potentialenergiefläche darstellen, wobei Isomer Cs⁺-2(b) energetisch um 0.028 eV höher liegt als Isomer Cs⁺-2(a). Dies lässt sich leicht durch die größere sterische Abstoßung zwischen dem Cäsiumatom und dem Wasserstoffatom der benachbarten CH₂-Gruppe in ersterem Isomer erklären. Die Ergebnisse für den Komplex Cs⁺-1 legen nahe, dass zwischen den beiden Isomeren Cs⁺-2(a) und (b) nur eine sehr niedrige Barriere existiert. Eine explizite Bestimmung des Übergangszustands (transition state, TS) mittels des in Gaussian 98 implementierten Algorithmus QST2 ergab tatsächlich auf SCF-Theorieniveau eine Höhe von nur 0.049 eV für diese Barriere. Mittels Geometrieoptimierung auf MP2-Theorieniveau fand ich auch hier wieder, dass durch Korrelation das Doppelminimum auf ein einziges zusammenfällt. Dessen Geometrie entspricht erneut weitgehend dem auf SCF-Theorieniveau gefundenen Übergangszustand, d.h. das Cäsiumatom kommt nahezu über der Mitte des Rings zu liegen, wird aber erheblich stärker „umarmt“ (s. Abb. 4.16).

Wie schon in Ref. [5] gefunden, stabilisiert das rein elektrostatisch gebundene Cs-

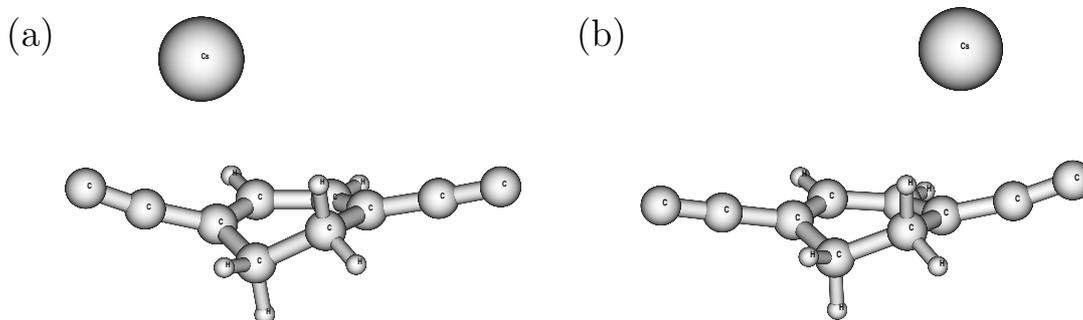


Abbildung 4.15: Untersuchte Strukturen von $Cs^+-1,3$ -Dien (Cs^+-2). Beide Isomere sind Minima auf der SCF-Potentialenergiefläche. Die Strukturen sind analog zu $Cs^+-1(c)$ (s. Abb. 4.14) aber aufgrund der herabgesetzten Symmetrie von **2** im Vergleich mit **1** energetisch nicht entartet. Isomer (b) ist wegen der sterischen Abstoßung zwischen dem axial stehenden Wasserstoffatom und dem Cäsiumatom etwas weniger stabil (s. Tab. 4.8).

Kation die elektronisch instabilen Dianionen um mehrere eV. Für das SCF-Minimum $Cs^+-1(c)$ fand ich mittels KT eine EDE von 2.934 eV, für das MP2-Minimum $Cs^+-1(a)$ eine EDE von 2.969 eV - verglichen mit -0.369 eV mit dem ähnlichen diffusen DZP-Basissatz für das „nackte“ Dianion **1**. Das Dianion **2** wird fast um denselben Betrag stabilisiert: Die entsprechenden Werte sind hier 2.583 eV für Isomer (a), 2.536 eV für Isomer (b) und 2.592 eV für das „dazwischen“ liegende Isomer, das auf MP2-Niveau gefunden wurde - im Vergleich mit -0.626 eV für das Dianion. Hier sei einmal mehr daran erinnert, dass die DZP-Werte für die Dianionen nur als Schätzwerte anzusehen

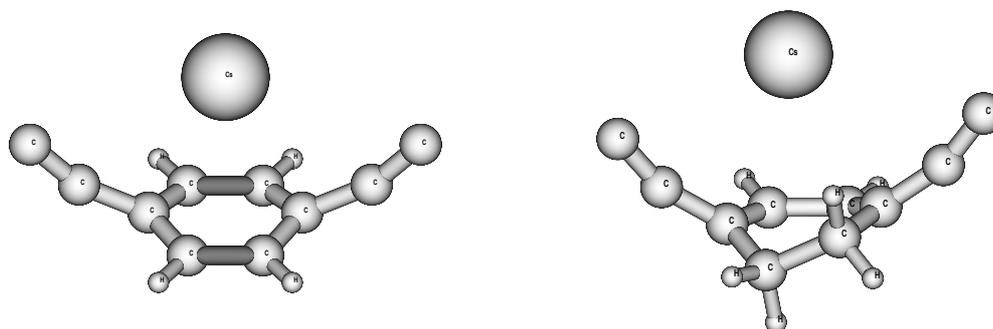


Abbildung 4.16: Minima auf den MP2-Potentialenergieflächen von Cs^+-1 (links) bzw. Cs^+-2 (rechts). Im Vergleich mit dem SCF-Theorieniveau liegt das Minimum in beiden Fällen an der Stelle des Übergangszustands zwischen dem Doppelminimum von $Cs^+-1(c)$ und dessen Spiegelbild bzw. von $Cs^+-2(a)$ und (b). Bemerkenswert ist auch, dass das Cs-Kation auf MP2-Theorieniveau wesentlich stärker „umarmt“ wird.

sind (s. Kapitel 4.2.2), der Energieunterschied zwischen den Dianionen **1** und **2** aber wahrscheinlich hinreichend akkurat reproduziert wird.

Ebenso wie bei den elektronisch instabilen Isomeren der Dianionen C_7^{2-} und C_9^{2-} [5] verändert die Gegenwart des Cäsium-Kations die Struktur der Dianionen **1** und **2** merklich. Dies liegt darin begründet, dass die Ethinid-Gruppen, die hauptsächlich die negative Ladung tragen, versuchen, dem Kation möglichst nahe zu kommen, es also quasi zu umarmen.

Eine Mulliken-Ladungsanalyse zeigte, dass bei allen hier untersuchten Isomeren das Cäsiumatom eine positive Partialladung von etwa 0.84-0.88 trägt. Da die Bindung zwischen den Dianionen und dem Cs-Kation also fast ausschließlich elektrostatischer Natur ist, bilden die hier untersuchten Komplexe ein gutes Modell für Verhältnisse, wie sie in Festkörpern vorliegen. In einem Kristallgitter wäre zusätzlich noch je ein weiteres Kation pro Dianion vorhanden, was eine weitere Vergrößerung der EDEs erwarten ließe. Dies bestätigt einmal mehr den Befund, dass viele Dianionen nur in Lösung oder im Festkörper als stabil angesehen werden können, wohingegen sie isoliert in der Gasphase spontan eines ihrer zusätzlichen Elektronen abgeben.

4.3 Zusammenfassung und Folgerungen

In diesem Kapitel wurden organische Dianionen mit delokalisierten Elektronen hinsichtlich ihrer Aromatizität und des Einflusses der Delokalisierung auf ihre elektronische Stabilität untersucht. Sowohl für die Reihe $(CC_2)_n^{2-}$ ($n = 3 \dots 6$) (Kapitel 4.1) als auch für die hydrierten Phen-1,4-ylenbisethinide (Kapitel 4.2) wurden zunächst auf korreliertem Theorieniveau die Gleichgewichts-Geometrien bestimmt. Abgesehen von $(CC_2)_6^{2-}$, das eine sehr flache Potentialenergiefläche aufweist, wurden in allen Fällen Geometrien der erwarteten Struktur als Minima auf den jeweiligen Potentialenergieflächen bestätigt. Mit Hilfe von Resonanzstrukturen ließen sich für alle untersuchten Dianionen die beobachteten Bindungslängen erklären.

Die Berechnung der EDEs für die beiden Reihen von Dianionen ergab, dass alle Glieder der Serie $(CC_2)_n^{2-}$ ($n = 3 \dots 6$) elektronisch stabil sind; derselbe Schluss konnte für die Dianionen **3** - **8** der acht untersuchten (hydrierten) Phen-1,4-ylenbisethinide gezogen werden. Da auch eine Fragmentierung des Molekülgerüsts ausgeschlossen werden konnte, sollten diese Verbindungen in der Gasphase beobachtbar sein. Was die

zweite untersuchte Reihe angeht, wurde meines Wissens bisher nur die doppelt protonierte Form des Dianions **1** synthetisiert, d.h. Phen-1,4-ylenbisethin. [128, 129] Über die Existenz dessen Dianions in der Gasphase liegen bisher aber keine Informationen vor.

Mit zunehmender Größe der Dianionen $(CC_2)_n^{2-}$ wird auch eine Zunahme der elektronischen Stabilität beobachtet. Hingegen nimmt die Aromatizität in dieser Richtung ab, wie durch Berechnung von NICS-Werten demonstriert wurde. Auch diese Abnahme konnte mit Hilfe von Resonanzstrukturen erklärt werden. Allerdings widerspricht eine *Zunahme* der (elektronischen) Stabilität mit *abnehmender* Aromatizität der organisch-chemischen Intuition. Die in der zweiten Studie gefundenen Ergebnisse weisen auf ein ähnlich unkonventionelles Verhalten hin. Zunächst konnten die acht untersuchten Dianionen in drei Gruppen angeordnet werden, die sich durch die unterschiedliche Stabilität ihrer Mitglieder unterscheiden. Es konnte gezeigt werden, dass diese Unterschiede eindeutig nicht auf sterische, sondern hauptsächlich auf elektronische Effekte zurückzuführen sind. Die möglichen Resonanzstrukturen der acht Dianionen demonstrierten deutlich, dass erhöhte Delokalisierung der Elektronen automatisch zu einem Rückgang der elektronischen Stabilität führte - wiederum im Gegensatz zur Erfahrung, dass Delokalisierung im Allgemeinen stabilisierend wirkt.

Weitere Arbeiten stützen diesen Befund. In einer vor kurzem veröffentlichten kombinierten experimentellen und theoretischen Studie der Dianionen Butandioat (Succinat) und Butindioat (Acetylendicarboxylat) finden sich Hinweise, dass sich die Delokalisierung beider Ladungen über ein π -System für die Stabilisierung der zusätzlichen negativen Ladungen nachteilig auswirkt. [122] Weiterhin ergaben andere Rechnungen neueren Datums, dass die dianionischen Lehrbuch-Aromaten $C_4H_4^{2-}$ und $C_8H_8^{2-}$ sehr instabil gegenüber Elektronenabgabe sind und nur äußerst kurze Lebensdauern von einigen Femtosekunden aufweisen. [130] Auch für diese beiden Dianionen wirkt sich also die Aromatizität eher negativ auf die elektronische Stabilität aus, was auch dadurch demonstriert wird, dass ein lineares Isomer von $C_4H_4^{2-}$ eine etwa 40mal längere Lebensdauer besitzt. [130]

Kapitel 5

Herleitung und Test von CAP/ $\Sigma^{(2)}$

Wie schon in der Einleitung diskutiert, sind die meisten der mehrfach geladenen Anionen aus Standard-Lehrbüchern wie z.B. O^{2-} (s. Ref. [29] und darin enthaltene Referenzen), SO_4^{2-} [8–10] und PO_4^{3-} [9] in der Gasphase nur für sehr kurze Zeit existent, da sie spontan eines oder mehrere ihrer Elektronen abgeben. Aber auch einige der in dieser Arbeit untersuchten Dianionen sind elektronisch nicht stabil. Zum Einen wurden für die beiden Tetrahalogenoplatinate(II) PtX_4^{2-} ($X = Cl, Br$) im Experiment negative EDEs gefunden (s. Kapitel 3 und die dort angegebenen Referenzen), zum Anderen sind zwei der in Kapitel 4.2 untersuchten organischen Dianionen - trotz ihrer sehr viel größeren Ausdehnung als die oben erwähnten Beispiele - ebenfalls instabil.

In Kapitel 4 wurde bereits angesprochen, dass Standard-Methoden der Quantenchemie auf solche ungebundenen Systeme prinzipiell nicht anwendbar sind - einmal abgesehen von der Nutzung spezieller, eher aufwändiger Prozeduren wie der Stabilisierungsmethode. [131, 132] Aber auch letztere Methode kann nur die (negative) EDE des zwei- oder mehrfach geladenen Anions grob abschätzen, da sie häufig nur auf dem Level von KT durchführbar ist. Die zweite interessante Eigenschaft, die bei ungebundenen Systemen ins Spiel kommt, ist die Lebensdauer τ des metastabilen Teilchens. Die Lebensdauer von metastabilen Systemen, oft auch als Resonanzen bezeichnet, kann z.B. auch mit der Breite Γ des Signals in der Elektronen-Durchgangs-Spektroskopie (electron transmission spectroscopy, ETS) [133] mittels $\tau = \hbar/\Gamma$ in Verbindung gesetzt werden. Mit den meisten theoretischen Methoden ist allerdings nur eine indirekte Bestimmung von τ bzw. Γ möglich. Bei diesen Methoden, die eine Beschreibung des elektronischen Kontinuums mit einschließen müssen, handelt es sich fast ausschließlich

um Techniken, die auf der Streutheorie [134] beruhen. Hier wären vor allem der **R**-Matrix-Formalismus [23], die Schwinger-Vielkanal-Variationsmethode und neuerdings auch die Komplex-Kohn-Technik zu erwähnen (für eine Übersicht über letztere beide Methoden s. z.B. Ref. [24]). Diese liefern zwar alle eine Vielzahl an Informationen, wie beispielsweise differentielle Wirkungsquerschnitte; die Resonanzparameter (Energie und Lebensdauer) müssen allerdings aus den Wirkungsquerschnitten extrahiert werden.

Andere Techniken, die näher mit den Standardmethoden der Quantenchemie verwandt sind, konzentrieren sich eher auf das Problem der Beschreibung der Korrelation als des Kontinuums und liefern im Allgemeinen die Energie und Breite des metastabilen Zustands direkt. Zu nennen sind hier vor allem komplexe Skalierung (complex scaling, CS) [25] und der Zugang über so genannte komplexe, absorbierende Potentiale (complex absorbing potentials, CAPs) [26–28]. Letzterer ist der CS-Methode dahingehend überlegen, dass er auf eine breitere Spanne von Molekülen anwendbar ist und relativ einfach mit diversen etablierten Standardmethoden kombiniert werden kann. So erlauben CAP-Methoden beispielsweise weiterhin die Nutzung der weitverbreiteten Gauß-Funktionen; sie arbeiten im Gegensatz zu den oben erwähnten Streumethoden also vollständig im Raum der quadratintegrierbaren Funktionen \mathcal{L}^2 .

Die Kombination eines CAPs mit der Multireferenz-Konfigurations-Wechselwirkungs-Methode (multi reference configuration interaction, MR-CI) führte vor einigen Jahren zur Methode CAP/CI. [28] Jene wurde inzwischen mehrfach erfolgreich auf die Berechnung der Energien und Lebensdauern von metastabilen Dianionen angewendet, z.B. auf atomare [29], auf verschiedene kleine kohlenstoffhaltige (C_2^{2-} [21], CN_2^{2-} , C_4^{2-} und CO_3^{2-} [20]) und auf die aromatischen Dianionen $(CH)_4^{2-}$ und $(CH)_8^{2-}$ [22]. Trotz ihres relativ breiten Anwendungsspektrums hat CAP/CI auch zwei beachtliche Nachteile. Einer davon ist das Auftreten sehr großer Matrizen der Dimensionen 10000 - 100000 und mehr, die für die Berechnung der Resonanzparameter mehrere Dutzend Male diagonalisiert werden müssen. Zweitens steht man hier - wie in allen CI-Rechnungen - vor dem Problem, wie das System sowohl mit N als auch mit $(N - 1)$ Elektronen möglichst ausgewogen behandelt werden kann.

Dies alles macht deutlich, dass eine schnelle, einfache und dabei trotzdem hinreichend genaue Methode zur Berechnung von Energien und Lebensdauern elektronisch metastabiler Systeme bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht existierte. Die Erfahrung mit und die Effizienz von CAPs legten allerdings nahe, dass die erwünschte neue Technik

ebenfalls ein komplex absorbierendes Potential beinhalten sollte. Eine kürzlich erschienene Arbeit [30] demonstrierte, dass zu einem molekularen Hamilton-Operator, der ein CAP enthält, eine Ein-Teilchen-Greens-Funktion [54] definiert und jene mittels Störungstheorie und dem algebraisch-diagrammatischen Konstruktions-Verfahren (algebraic diagrammatic construction, ADC) [31,32] ausgewertet werden kann. Durch Projektion der resultierenden CAP/ADC-Matrix auf den Ein-Teilchen-Raum konstruierte ich einen komplex-symmetrischen Hamilton-Operator, dessen Diagonalisierung neben der Lebensdauer direkt den Energieunterschied zwischen dem System mit N und $N - 1$ Elektronen liefert. Außerdem wird die Dimension der Matrix im Vergleich mit CAP/CI drastisch reduziert; für typische Anwendungen hat das zu lösende Eigenwertproblem nur noch eine Dimension von etwa 10 - 200.

Im folgenden Kapitel werde ich die Details der Herleitung dieses neuen Formalismus darlegen, wobei auch dessen schon in der Überschrift verwendete Bezeichnung CAP/ $\Sigma^{(2)}$ klar werden wird. Das darauf folgende Kapitel wird mittels einiger einfacher Anwendungen die Universalität und Effizienz von CAP/ $\Sigma^{(2)}$ demonstrieren, was auch eine ausführliche Studie des Einflusses der Wahl des Basissatzes mit einschließt. Abschnitt 6 beinhaltet unter anderem eine weitere Anwendung von CAP/ $\Sigma^{(2)}$: Die Berechnung der Energien und Lebensdauern des Chlorethen-Anions über eine weite Spanne von Kern-Konfigurationen. Letzteres wäre mit CAP/CI nur für sehr kleine und hochsymmetrische Moleküle möglich, wie beispielsweise CO₂.

5.1 Herleitung des Formalismus

Obwohl die hier einzuführende Methode eher den quantenchemischen als den Streutechniken zuzuordnen ist, fußt sie dennoch auf dem aus der Streutheorie bekannten Konzept des optischen Potentials. [135–143] Dieses Potential separiert das Streuproblem in geeigneter Weise vom Viel-Teilchen-Problem, indem die komplizierte Streuung eines Elektrons von einem N -Elektronen-Ziel (Target) auf die Streuung des Elektrons durch dieses effektive Potential reduziert wird. Optische Potentiale werden beispielsweise in der Schwinger-Variationsmethode genutzt; das wohl bekannteste ist das sehr simple statische Potential mit Austausch (static exchange, SE). [144]

Im Folgenden wird ein neues optisches Potential eingeführt, das die Berechnung von Resonanzparametern temporärer Anionen auf einem korrelierten Level erlaubt und

trotzdem weitgehend auf Methoden basiert, die für gebundene Zustände entwickelt wurden. Dazu sei im nächsten Abschnitt zunächst der Zusammenhang zwischen Greens-Funktionen und optischen Potentialen erläutert. Hier wird die elastische Streuung eines Elektrons von einem geschlossenschaligen (closed-shell) Target in der Näherung der festgehaltenen Kerne (fixed-nuclei approximation) betrachtet, d.h. eine geometrische Relaxation des Targets während des Streuprozesses ist nicht mit eingeschlossen. Da aber die Elektronenanlagerung meist vertikal erfolgt, [145] also an der Gleichgewichtsgeometrie des Targets, ist diese Näherung gerechtfertigt.

Zunächst sei noch eine Unklarheit in der Nomenklatur angesprochen: Einige Autoren benutzen die Bezeichnung „optisches Potential“ für ein (komplex) absorbierendes Potential. [26, 146] In dieser Arbeit werden allerdings absorbierende Potentiale (d.h. CAPs) von den aus der Streutheorie bekannten optischen Potentialen unterschieden. Es sei insbesondere betont, dass das optische Potential, das im Folgenden (Kapitel 5.1.2) abgeleitet werden soll, ein CAP mit *einschließt*.

5.1.1 Von der Ein-Teilchen-Greens-Funktion abgeleitetes optisches Potential

In diesem Abschnitt soll eine kurze Einführung zu den relevanten, aus der Streutheorie stammenden Konzepten gegeben und die im Folgenden verwendete Notation eingeführt werden. Weitere Details finden sich z.B. in den Referenzen [134–136, 147–149].

Durch die Einführung einer so genannten optischen Wellenfunktion $\Phi_{opt}(\mathbf{r}, E_{kin})$ kann die Auswertung des Viel-Teilchen-Streuzustandes $\Psi^+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N+1}, E_{kin})$ vermieden werden. Hier bezeichnet E_{kin} die kinetische Energie des gestreuten Elektrons. Φ_{opt} ist dabei so definiert, dass das asymptotische Verhalten der Wellenfunktion, wenn eines der Argumente $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N+1}$ gegen unendlich geht, gegeben ist durch:

$$\Psi^+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N+1}, E_{kin}) \rightarrow \mathcal{A}[\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)\Phi_{opt}(\mathbf{r}_{N+1}, E_{kin})]. \quad (5.1)$$

In dieser Gleichung ist \mathcal{A} der Anti-Symmetrisierungs-Operator und Ψ_0 bezeichnet den Grundzustand des Targets.

Die optische Wellenfunktion $\Phi_{opt}(\mathbf{r}, E_{kin})$ gehorcht einer Schrödinger-Gleichung. Deren Hamilton-Operator besteht aus dem üblichen Operator der kinetischen Energie \hat{T} für ein Teilchen und einem Wechselwirkungs-Term, der als *optisches Potential* \hat{V}_{opt}

bezeichnet wird. Effektiv wird somit das Viel-Teilchen-Problem auf die Beschreibung eines Teilchens reduziert, allerdings auf Kosten eines im Allgemeinen nicht-lokalen, nicht-hermiteschen und energieabhängigen Potentials. Zusätzlich zum Problem, dieses Potential zu konstruieren, muss ein Weg gefunden werden, mit dessen speziellen Eigenschaften umzugehen. Da allerdings hier nicht vorgesehen ist, das optische Potential für eine echte Streurechnung zu verwenden, gelingt beides in der neu entwickelten Methode auf einfache Weise (s. Kapitel 5.1.2 und 5.1.3).

Zu beachten ist, dass die optische Wellenfunktion und das entsprechende Potential nicht eindeutig sind. Im Folgenden ist ein besonders vielversprechender Weg dargelegt, wie man eine brauchbare Näherung zu \hat{V}_{opt} erhält. Zunächst kann man sich klar machen, dass die folgende Definition von $\Phi_{opt}(\mathbf{r}, E_{kin})$ Gleichung (5.1) gehorcht:

$$\Phi_{opt}(\mathbf{r}, E_{kin}) = \langle \Psi_0 | \hat{\psi}(\mathbf{r}) | \Psi^+(E_{kin}) \rangle, \quad (5.2)$$

wobei $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ der Feldoperator ist. Verwendet man hier statt der exakten Zustände Ψ_0 und Ψ^+ die entsprechenden Hartree-Fock-Zustände Φ_0 und Φ^+ , entspricht diese Definition der optischen Wellenfunktion gerade einem unbesetzten Molekülorbital. In Analogie dazu wird $\Phi_{opt}(\mathbf{r}, E_{kin})$ auch des Öfteren als *Dyson-Orbital* bezeichnet. [42]

Obige Definition der optischen Wellenfunktion kann mit der aus der Viel-Teilchen-Theorie bekannten Ein-Teilchen-Greens-Funktion in Verbindung gebracht werden, die folgendermaßen definiert ist: [54]

$$\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \mathbf{G}^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + \mathbf{G}^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega), \quad (5.3)$$

mit

$$\begin{aligned} \mathbf{G}^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \langle \Psi_0 | \hat{\psi}(\mathbf{r}) (\omega + E_0 - \hat{H} + i\epsilon)^{-1} \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}') | \Psi_0 \rangle, \\ \mathbf{G}^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \langle \Psi_0 | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}') (\omega - E_0 + \hat{H} - i\epsilon)^{-1} \hat{\psi}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle. \end{aligned}$$

Hier ist \hat{H} der Hamilton-Operator, E_0 die exakte Energie des Grundzustands und ϵ ein positives Infinitesimal, d.h. der Limes $\epsilon \rightarrow 0$ ($\epsilon > 0$) ist implizit in jeder Gleichung, die ein ϵ beinhaltet. \mathbf{G}^+ beschreibt Elektronenanlagerung, \mathbf{G}^- Elektronenablösung. Mit Hilfe dieser Definition von $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ kann man Gleichung (5.2) umschreiben zu [135, 136]

$$\Phi_{opt}(\mathbf{r}, E_{kin}) = i\epsilon \int d^3r' \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E_{kin} + i\epsilon) \Phi_0(\mathbf{r}', E_{kin}), \quad (5.4)$$

wobei $\Phi_0(\mathbf{r}, E_{kin})$ eine korrekt normierte ebene Welle mit kinetischer Energie E_{kin} bezeichnet. Die Greens-Funktion muss an der Stelle $E_{kin} + i\epsilon$ statt an E_{kin} ausgewertet werden. Dies führt dazu, dass \mathbf{G}^- kein ϵ mehr enthält und aufgrund der Limesbildung in Gleichung (5.4) also keinen Beitrag liefert. Dadurch wird der Prozess einer einlaufenden ebenen und einer auslaufenden gestreuten Welle beschrieben.

Durch Darstellung des Problems in einem Basissatz erhält man diese Gleichung in einer kürzeren Matrix-Schreibweise, die der Übersichtlichkeit halber von nun an benutzt werden soll:

$$\Phi_{opt}(E_{kin}) = i\epsilon \mathbf{G}(E_{kin} + i\epsilon) \Phi_0(E_{kin}). \quad (5.5)$$

$\mathbf{G}(\omega)$ hängt über die Dyson-Gleichung mit der freien¹ Greens-Funktion $\mathbf{G}_0(\omega)$ zusammen: [54]

$$\mathbf{G}(\omega) = \mathbf{G}_0(\omega) + \mathbf{G}_0(\omega) [\mathbf{V}_{SE} + \Sigma(\omega)] \mathbf{G}(\omega). \quad (5.6)$$

\mathbf{V}_{SE} ist das wohlbekanntes Statische Potential mit Austausch (static exchange) [144], das gerade dem Potential entspricht, welches aus dem Fock-Operator des betrachteten Moleküls hervorgeht, d.h. die Elektron-Kern-Anziehung und die Elektron-Elektron-Abstoßung in der mittleren-Feld-Näherung (mean field). $\Sigma(\omega)$ ist die so genannte Selbstenergie. [54] Wenn man dies nun in Gleichung (5.5) einsetzt und folgenden Zusammenhang [136] nutzt

$$i\epsilon \mathbf{G}_0(E_{kin} + i\epsilon) \Phi_0(E_{kin}) = \Phi_0(E_{kin}),$$

erhält man eine Lippmann-Schwinger-Gleichung [134] für die optische Wellenfunktion:

$$\Phi_{opt}(E_{kin}) = \Phi_0(E_{kin}) + \mathbf{G}_0(E_{kin} + i\epsilon) [\mathbf{V}_{SE} + \Sigma(E_{kin} + i\epsilon)] \Phi_{opt}(E_{kin}). \quad (5.7)$$

Daher ist das optische Potential also gegeben durch

$$\hat{V}_{opt}(\omega) = \hat{V}_{SE} + \hat{\Sigma}(\omega). \quad (5.8)$$

Der Selbstenergie-Anteil $\hat{\Sigma}(\omega)$ spiegelt mehrere spezielle Eigenschaften von optischen Potentialen wider: Zum einen ist die Selbstenergie oberhalb der ersten inelastischen Schwelle nicht-hermitesch, was die Verluste innerhalb des elastischen Kanals widerspiegelt, die durch nicht-elastische Streuung entstehen. Zweitens enthält die Selbstenergie explizit die Energiabhängigkeit der Reaktion der Target-Elektronen auf

¹hier wird „frei“ im Sinne von freien Teilchen benutzt, die kein Potential wahrnehmen

das Projektil. Weiterhin sind optische Potentiale wegen der Ununterscheidbarkeit des Projektils und der Elektronen des Targets im Allgemeinen nicht-lokal. Diese Nicht-Lokalität hat sowohl in \hat{V}_{SE} als auch in $\hat{\Sigma}(\omega)$ ihren Ursprung.

5.1.2 Von CAP/ADC(n) abgeleitetes, nicht-hermitesches optisches Potential

Jede Berechnung von Resonanz-Parametern muss für das elektronische Kontinuum Sorge tragen. Im zeitunabhängigen Bild führt die Beschreibung von metastabilen Zuständen der Art, wie sie in Elektron-Molekül-Streuung auftreten, zu Eigenzuständen mit einer komplexen Eigenenergie. Diese nennt man Gamow-Siegert-Zustände [150] und deren Eigenenergien setzen sich aus den Resonanzpositionen E_R und -breiten Γ zusammen: $E = E_R - i\Gamma/2$. Letztere hängt, wie erwähnt, über $\tau = \hbar/\Gamma$ mit der Lebenszeit τ des metastabilen Zustands zusammen. Im inneren Bereich des Moleküls besitzen Gamow-Siegert-Zustände eine große Amplitude, die einem gebundenen Zustand ähnelt. Sie wachsen aber für gegen unendlich gehende Koordinaten exponentiell an, was den Zerfall des temporären Zustands widerspiegelt. Daher sind sie nicht quadratintegrierbar und die üblichen \mathcal{L}^2 -Methoden können zur Beschreibung von Gamow-Siegert-Zuständen nicht angewendet werden. Wie beispielsweise in Ref. [30] beschrieben, kann dieses Problem durch Einführung eines komplexen Potentials $-i\eta\hat{W}$ überwunden werden. Dieses Potential mit dem so genannten Stärke-Parameter η wird zum physikalischen Hamilton-Operator des betrachteten Systems addiert. Die nun gültige Schrödinger-Gleichung ist gegeben durch

$$\hat{H}(\eta)\Psi(\eta) = E(\eta)\Psi(\eta) \quad \text{mit} \quad \hat{H}(\eta) = \hat{H} - i\eta\hat{W}, \quad (5.9)$$

wobei der Hamilton-Operator wie üblich aus dem Operator der kinetischen Energie \hat{T} und dem Potential \hat{V} besteht. Der neue Operator $\hat{H}(\eta)$ ist zwar nicht mehr hermitesch, aber komplex-symmetrisch. Obwohl die Einführung von $-i\eta\hat{W}$ den Hamilton-Operator künstlich stört, kann gezeigt werden, dass man im Limes $\eta \rightarrow 0$ für vollständige Basissätze die exakten Siegert-Eigenwerte und -energien erhält. [27] Durch die Wahl einer geeigneten Form für \hat{W} [27] (im Allgemeinen ein lokales Potential mit einem nicht-negativen reellen Teil wie z.B. $\mathbf{W}(\mathbf{r}) = |\mathbf{r}|^n$ oder Ähnliches) verursacht das künstlich eingeführte Potential $-i\eta\hat{W}$ eine asymptotische Dämpfung der Gamow-Siegert-Zustände und wird daher *komplex-absorbierendes (complex absorbing) Potential* (CAP) ge-

nannt. Diese Dämpfung führt zu einem diskreten Spektrum für die Streuzustände und die Wellenfunktionen sind nun quadratintegrabel, was die Nutzung von Methoden erlaubt, die für gebundene Zustände entwickelt wurden.

In praktischen Anwendungen können allerdings nur unvollständige Basissätze verwendet werden. Da in diesem Fall alle Eigenwerte von $\hat{H}(\eta)$ im Limes $\eta \rightarrow 0$ gegen die reelle Achse streben, ist man also dazu gezwungen, endliche Werte für η zu verwenden. Aber es ist immerhin möglich, die Störung durch das CAP zu minimieren, wie unten näher beschrieben wird (s. Kapitel 5.1.3). Der daraus resultierende Fehler für die Eigenwerte ist im Allgemeinen von derselben Größenordnung wie derjenige, der durch die Nutzung des endlichen Basissatzes bedingt ist. Dies gilt, solange der benutzte Gauß-Basissatz mit ausreichend diffusen Funktionen versehen wird, um das gestreute Elektron beschreiben zu können.

Entsprechend dem in Gleichung (5.9) definierten Hamilton-Operator $\hat{H}(\eta)$ kann ein neuer Elektronen-Propagator definiert werden, der das CAP mit einschließt. Wie in Ref. [30] gezeigt wurde, kann diese Ein-Teilchen-Greens-Funktion mit Hilfe der Störungstheorie ausgewertet werden. Das algebraisch-diagrammatische Konstruktionsverfahren (algebraic diagrammatic construction) bis zur n -ten Ordnung (ADC(n)) [31, 32] kann verwendet werden, um diese Störungsreihe in einer Weise aufzubauen, die systematisch Beiträge höherer Ordnung mit einbezieht, um die analytische Struktur des Resultats zu gewährleisten. In Ref. [30] wurde dies für die zweite und dritte Ordnung demonstriert.

Das Ergebnis dieser Herleitung, der so genannte CAP/ADC-Formalismus, beinhaltet die Lösung eines im Allgemeinen sehr großen, komplex-symmetrischen Eigenwertproblems. Wie schon erwähnt, taucht solch ein Eigenwertproblem auch in der CAP/CI-Methode auf, die ein CAP mit einem Multi-Referenz-CI-Ansatz kombiniert. [151] CAP/CI hat den Vorteil, dass die entsprechende Matrix erheblich dünner besetzt ist als bei CAP/ADC; die Dimension der CAP/CI-Matrix wächst hingegen mit zunehmender störungstheoretischer Ordnung etwa doppelt so schnell. [31] Ein weiteres wohlbekanntes Problem ist, dass die (CAP/CI)-Methode nicht größen-konsistent ist - im Gegensatz zu (CAP/ADC). Zusätzlich hat CAP/ADC den Vorteil, dass die Energie der Resonanz direkt erhältlich ist und nicht durch Subtraktion zweier ähnlich großer Zahlen berechnet werden muss. Dies stellt in CAP/CI ein gewisses Problem dar, da es schwierig ist, die Elektronenkorrelation in den beiden verschiedenen Entwicklungen

für den N -Teilchen Grundzustand und für den $(N + 1)$ -Teilchen-Zustand konsistent zu beschreiben. CAP/ADC hingegen stellt eine ausgewogene Behandlung aller Zustände zusammen zur Verfügung.

Formal kann man das komplex-symmetrische CAP/ADC-Eigenwert-Problem auf folgende Art und Weise schreiben: [30]

$$\mathbf{A}(\eta)\mathbf{Z}(\eta) = \mathbf{Z}(\eta)\mathbf{E}(\eta),$$

wobei $\mathbf{Z}(\eta)$ die Eigenvektor- und \mathbf{A} die CAP/ADC-Matrix ist:

$$\mathbf{A}(\eta) = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\varepsilon} + \boldsymbol{\Sigma}(\infty; \eta) & (\mathbf{U}^-(\eta))^T & (\mathbf{U}^+(\eta))^T \\ \mathbf{U}^-(\eta) & \mathbf{K}^- + \mathbf{C}^-(\eta) & \mathbf{0} \\ \mathbf{U}^+(\eta) & \mathbf{0} & \mathbf{K}^+ + \mathbf{C}^+(\eta) \end{pmatrix}. \quad (5.10)$$

Unter Benutzung der üblichen Notation von Teilchen (particles) bzw. Löchern (holes) bezüglich des HF-Grundzustands des Targets, bezieht sich der obere linke Block von \mathbf{A} auf Ein-Teilchen- (1p) und Ein-Loch- (1h) Zustände. Die Dimensionen des Blocks in der Mitte und des rechten unteren Blocks hingegen hängen von der störungstheoretischen Ordnung ab. Diese Dimensionen werden in ADC(2) und ADC(3) durch alle möglichen 2h-1p- ($\mathbf{K}^- + \mathbf{C}^-(\eta)$) und alle möglichen 2p-1h-Konfigurationen ($\mathbf{K}^+ + \mathbf{C}^+(\eta)$) bestimmt. Für ADC(4) und ADC(5) müssen die 3h-2p- und 3p-2h-Zustände mit berücksichtigt werden und so weiter. [31]

Die diagonale Eigenwertmatrix $\mathbf{E}(\eta)$ enthält die komplexen Energieunterschiede zwischen dem N -Teilchen-Grundzustand des Targets und den $(N + 1)$ - und $(N - 1)$ -Teilchen-Zuständen, d.h. Elektronenanlagerungs- (electron attachment, EA) und Elektronenablöse-Energien (electron detachment energies, EDE), zusammen mit den Lebensdauern der zugehörigen Zustände. Die Matrix $\boldsymbol{\varepsilon}$ ist ebenfalls diagonal. Ihre Einträge sind die HF-Eigenwerte, oder genauer: die Eigenwerte von $\hat{T} + \hat{V}_{SE}$. Die Selbstenergie, die in Gleichung (5.6) eingeführt wurde, wird in zwei Teile aufgespalten: Die Korrelation innerhalb des Targets wird mittels des energieunabhängigen, „statischen“ Teils $\boldsymbol{\Sigma}(\infty; \eta)$ abgedeckt. Der „dynamische“ Teil hingegen berücksichtigt Effekte wie Polarisation, Korrelation des gestreuten Elektrons mit den Target-Elektronen, etc. und findet sich in den Matrizen \mathbf{K} , $\mathbf{C}^{+/-}(\eta)$ und den so genannten Kopplungsblöcken $\mathbf{U}^{+/-}(\eta)$ wieder.

Auch die Matrix \mathbf{K} ist diagonal und besteht aus Differenzen bzw. Summen von

HF-Eigenwerten; [31, 32] für ADC(2) und ADC(3) ergibt sie sich einfach zu

$$(\mathbf{K})_{ppr,p'q'r'} = \delta_{pp'}\delta_{qq'}\delta_{rr'}(\varepsilon_p + \varepsilon_q - \varepsilon_r). \quad (5.11)$$

Für den 2h-1p-Block läuft hier p über alle unbesetzten und q bzw. r über alle besetzten HF-Orbitale; für den 2p-1h-Block ist die Notation umgekehrt. Die nicht-diagonalen „effektive-Wechselwirkungs“-Matrizen $\mathbf{C}^{+/-}(\eta)$ tragen den Wechselwirkungen zwischen den angeregten Zuständen (2h-1p bzw. 2p-1h) Rechnung. Sowohl $\mathbf{C}^{+/-}(\eta)$ als auch die Kopplungsblöcke $\mathbf{U}^{+/-}(\eta)$ und der statische Teil der Selbstenergie $\Sigma(\infty; \eta)$ hängen im Allgemeinen von η ab.

Wie in Ref. [30] ausführlich diskutiert, ist die CAP/ADC-Matrix in zweiter Ordnung Störungstheorie außerordentlich einfach, solange man ein projiziertes CAP benutzt, d.h. eines, das den HF-Grundzustand nicht beeinflusst:

$$\mathbf{A}^{(2)} = \begin{pmatrix} \varepsilon_p\delta_{pq} - i\eta(\mathbf{W})_{pq} & V_{pi'[a'b']} & V_{pa'[i'j']} \\ V_{qi[ab]} & (\mathbf{K})_{abi,a'b'i'} & \mathbf{0} \\ V_{qa[ij]} & \mathbf{0} & (\mathbf{K})_{ija,i'j'a'} \end{pmatrix}. \quad (5.12)$$

Hier bezeichnen die Indizes i und j besetzte, a und b unbesetzte Orbitale. Die Elemente $V_{rs[tu]} = V_{rstu} - V_{rsut}$ sind durch Coulomb-Matrixelemente in physikalischer Notation gegeben, die über Spinorbitale $\{\phi_i\}$ definiert sind (vgl. Gleichung (2.12)).

In dritter und höherer Ordnung verschwinden die Matrizen $\mathbf{C}(\eta)$ nicht mehr, und die statische Selbstenergie $\Sigma(\infty; \eta)$ erhält weitere Beiträge zu den CAP-Matrixelementen hinzu. Die Kopplungsblöcke sind in höheren Ordnungen auch nicht mehr einfache Kombinationen von Coulomb-Matrixelementen. Die exakten Ausdrücke finden sich in der Literatur [30–32], hier werde ich mich - wie unten weiter ausgeführt - allerdings auf die zweite Ordnung beschränken. Da es in zweiter Ordnung Störungstheorie keine Beiträge von den Matrizen $\mathbf{C}(\eta)$ gibt, koppeln die angeregten Zustände nur indirekt über die Kopplungsblöcke und CAP/ADC(2) kann demnach keine Effekte beschreiben, die von elektronisch inelastischen Effekten herrühren.

Nun sei gezeigt, wie mit Hilfe von Projektions-Techniken [152, 153] die CAP/ADC- (n) -Matrix auf den Ein-Teilchen-Raum projiziert werden kann, um einen Hamilton-Operator zu erhalten, dessen Potentialterm ein das CAP enthaltendes optisches Potential ist. Dieser neue, nicht-hermitesche Hamilton-Operator erlaubt folglich die Beschreibung von metastabilen Zuständen in einem reinen \mathcal{L}^2 -Raum. Ich benutze hierfür

die Definition der CAP/ADC-Matrix (Gleichung (5.10)) und einen Projektor \mathbf{P} auf den 1p/1h-Spalten-Raum. Weiterhin sei \mathbf{Q} das orthogonale Komplement von \mathbf{P} , d.h. es gilt $\mathbf{P} + \mathbf{Q} = \mathbf{1}$ und $\mathbf{P}^2 = \mathbf{P}$ bzw. $\mathbf{Q}^2 = \mathbf{Q}$. Wenn nun noch ζ als ein bestimmter Eigenvektor der Matrix \mathbf{Z} mit Eigenwert E definiert wird, erhält man unter Vernachlässigung des Parameters η folgende einfache Gleichung:

$$\mathbf{A}\zeta = E\zeta. \quad (5.13)$$

Zwischen \mathbf{A} und ζ fügt man nun $\mathbf{1} = \mathbf{P} + \mathbf{Q}$ ein und lässt dann einmal \mathbf{P} und einmal \mathbf{Q} von links auf die erhaltene Gleichung wirken. Dies ergibt die folgenden beiden Gleichungen:

$$(\mathbf{PAP} + \mathbf{PAQ})\zeta = EP\zeta, \quad (5.14)$$

$$(\mathbf{QAP} + \mathbf{QAQ})\zeta = EQ\zeta. \quad (5.15)$$

Umstellen von Gleichung (5.15) liefert unter Ausnutzung von $\mathbf{Q}^2 = \mathbf{Q}$

$$(E\mathbf{1} - \mathbf{QAQ})\mathbf{Q}\zeta = \mathbf{QAP}\zeta. \quad (5.16)$$

Nun wird zunächst mit dem Inversen $(E\mathbf{1} - \mathbf{QAQ})^{-1}$ und dann mit \mathbf{Q} von links multipliziert, um einen Term für die Wirkung von \mathbf{Q} auf ζ zu erhalten ($\mathbf{Q}^2\zeta = \mathbf{Q}\zeta$):

$$\mathbf{Q}\zeta = \mathbf{Q}(E\mathbf{1} - \mathbf{QAQ})^{-1}\mathbf{QAP}\zeta. \quad (5.17)$$

Dieser Ausdruck wird nun wiederum in Gleichung (5.14) eingesetzt:

$$[\mathbf{PAP} + \mathbf{PAQ}(E\mathbf{1} - \mathbf{QAQ})^{-1}\mathbf{QAP}] \zeta = EP\zeta. \quad (5.18)$$

Im letzten Schritt wird die Identität $\mathbf{P}^2 = \mathbf{P}$ benutzt, um ein \mathbf{P} auszuklammern, und man erhält schlussendlich die folgende, auf den 1h-1p-Raum reduzierte Schrödinger-Gleichung

$$\mathbf{H}(E)\mathbf{P}\zeta = EP\zeta, \quad (5.19)$$

mit dem effektiven Hamilton-Operator

$$\mathbf{H}(E) = \mathbf{PAP} + \mathbf{PAQ}(E\mathbf{1} - \mathbf{QAQ})^{-1}\mathbf{QAP}. \quad (5.20)$$

Es ist klar, dass \mathbf{PAP} gerade $\varepsilon + \Sigma(\infty; \eta)$ entspricht; weiterhin sei die Abkürzung $\mathbf{M}(E; \eta) = \mathbf{PAQ}(E\mathbf{1} - \mathbf{QAQ})^{-1}\mathbf{QAP}$ eingeführt. $\mathbf{M}(E; \eta)$ ist gerade der dynamische Teil der Selbstenergie, der also explizit energieabhängig ist. Damit gilt

$$\mathbf{H}(E; \eta) = \varepsilon + \Sigma(\infty; \eta) + \mathbf{M}(E; \eta) = \varepsilon + \Sigma(E; \eta). \quad (5.21)$$

Indem man ε in $\mathbf{T} + \mathbf{V}_{SE}$ aufspaltet, kann man nun Gleichung (5.21) auch schreiben als

$$\mathbf{H}(E; \eta) = \mathbf{T} + \mathbf{V}_{opt}(E; \eta), \quad (5.22)$$

mit $\mathbf{V}_{opt}(E; \eta) = \mathbf{V}_{SE} + \mathbf{\Sigma}(E; \eta)$ - genau wie in Gleichung (5.8). Daher kann $\mathbf{P}\zeta$ aus Gleichung (5.19) mit der optischen Wellenfunktion $\Phi_{opt}(E; \eta)$ identifiziert werden, wobei der Parameter η aufgrund des CAPs hinzugenommen wurde. Der reelle Teil von E entspricht demnach gerade der kinetischen Energie E_{kin} des gestreuten Elektrons. Nur Zustände mit bestimmter komplexer Energie, entsprechend der erwähnten kinetischen Energie und der Lebensdauer des Zustands, sind Eigenzustände des Hamilton-Operators (5.21). Diese Eigenfunktionen verkörpern diskrete Zustände im elektronischen Kontinuum, also Resonanzen. Bemerkenswert ist, dass das optische Potential wegen des CAPs bereits unterhalb der ersten inelastischen Schwelle nicht mehr hermitesch ist - im Gegensatz zum allgemeinen optischen Potential, wie es in Kapitel 5.1.1 hergeleitet wurde.

Um den Unterschied zwischen der Benutzung der vollen CAP/ADC(n)-Matrix und des davon abgeleiteten, effektiven Ein-Teilchen-Hamilton-Operators für die Berechnung der Resonanzzustände klar zu machen, wird der letztere Zugang mit CAP/ Σ (ADC(n)) bezeichnet, oder kurz CAP/ $\Sigma^{(n)}$. Die Äquivalenz der ADC-Matrix ohne ein CAP mit ihrer projizierten Form wurde bereits in Ref. [154] gezeigt.

Wegen der einfachen Form der CAP/ADC(2)-Matrix (vgl. Gleichung (5.12)) erhält man eine besonders ansprechende Form für den effektiven Hamilton-Operator der hiermit eingeführten CAP/ $\Sigma^{(2)}$ -Methode:

$$\mathbf{H}(E; \eta) = \varepsilon - i\eta\mathbf{W} + \mathbf{M}^{(2)}(E). \quad (5.23)$$

Man sieht sofort, dass hier das CAP einfach als additiver Term zur dynamischen Selbstenergie in zweiter Ordnung $\mathbf{M}^{(2)}(E)$ auftritt; beide Terme können somit getrennt ausgewertet werden. Obwohl Gleichung (5.23) über den völlig neuen Ansatz CAP/ADC(n) erhalten wurde, sind die Matrixelemente von $\mathbf{M}^{(2)}(E)$ durch eine wohlbekannte Gleichung gegeben (s. z.B. Ref. [39]):

$$(\mathbf{M}^{(2)}(E))_{pq} = \sum_{a < b, i} \frac{V_{pi[ab]}V_{qi[ab]}}{E - \varepsilon_a - \varepsilon_b + \varepsilon_i} + \sum_{i < j, a} \frac{V_{pa[ij]}V_{qa[ij]}}{E - \varepsilon_i - \varepsilon_j + \varepsilon_a}. \quad (5.24)$$

Die Dreifach-Summen laufen hier über Spinorbitale ϕ_r ($r = 1, \dots, m$); wie oben sind Orbitale mit Index i oder j besetzt, solche mit Index a und b unbesetzt.

Inelastische Kanäle sind innerhalb des CAP/ADC(2)-, und damit auch des CAP/ $\Sigma^{(2)}$ -Formalismus, nicht zugänglich. Dies ist dadurch bedingt, dass das CAP nur innerhalb des 1p-Raums wirkt. Elektronen, die durch 2p-1h-Kanäle entkommen, was einem gestreuten Elektron plus einem angeregten Target entspricht, können somit durch das CAP nicht absorbiert werden. Diese Elektronen müssten demnach als freie Teilchen beschrieben werden, was in dem reinen \mathcal{L}^2 -Raum des Formalismus nicht angemessen möglich ist. Daraus folgt, dass der effektive Hamilton-Operator des CAP/ $\Sigma^{(2)}$ -Formalismus (Gleichung (5.23)) nur unterhalb der ersten inelastischen Schwelle sinnvoll angewendet werden kann, also z.B. nicht auf Feshbach-Resonanzen, die ja eine Anregung des Targets beinhalten. Zumindest der aufgrund inelastischer Kanäle auftretende Gesamtverlust könnte allerdings mittels höherer Ordnungen von CAP/ADC berücksichtigt werden.

Zu beachten ist dabei, dass der Hamilton-Operator in höheren Ordnungen, d.h. ab CAP/ $\Sigma^{(3)}$, sehr viel komplizierter ist, da für die Inversion in Gleichung (5.20) eine Diagonalisierung der großen Matrix $\mathbf{Q}\mathbf{A}\mathbf{Q} = \mathbf{K} + \mathbf{C}(\eta)$ nötig wird. Verglichen mit dem einfachen SE-Ansatz wird erwartet, dass die Resultate auf dem Theorieniveau der Störungstheorie in zweiter Ordnung sehr viel genauer sind. Wie ein Vergleich der unten erhaltenen Ergebnisse (Kapitel 5.2) mit jenen von Meyer und Mitarbeitern [147] zeigt, ist der Fehler, der aus der Benutzung von endlichen Basissätzen resultiert, ähnlich groß wie der Gewinn an Genauigkeit, wenn das optische Potential von CAP/ADC(3) anstatt von CAP/ADC(2) abgeleitet wird. Dieser Gewinn lässt sich durch einen Vergleich der Ergebnisse abschätzen, die bei Streurechnungen mittels des Schwinger-Variations-Prinzips erhalten wurden, wobei einmal ein optisches Potential abgeleitet von ADC(2), einmal eines abgeleitet von ADC(3) benutzt wurde. [147] Verglichen mit dieser als eher klein aufgefundenen Verbesserung ist der relative Unterschied zwischen SE und ADC(2) viel größer, was die Einschränkung auf den Formalismus in zweiter Ordnung rechtfertigt.

5.1.3 Implementierung des Formalismus

Wie oben hergeleitet, wird in der CAP/ $\Sigma^{(2)}$ -Methode das Streuproblem eines Elektrons von einem closed-shell Target bei komplexer Energie E durch folgende Schrödinger-

Gleichung beschrieben:

$$\mathbf{H}(E; \eta) \Phi_{opt}(E; \eta) = E \Phi_{opt}(E; \eta), \quad (5.25)$$

mit dem Hamilton-Operator in Matrix-Notation aus Gleichung (5.23)

$$\mathbf{H}(E; \eta) = \varepsilon - i\eta \mathbf{W} + \mathbf{M}^{(2)}(E).$$

Für praktische Anwendungen besteht der Ein-Teilchen-Basissatz, in dem $\hat{H}(E; \eta)$ dargestellt wird, aus einem Satz von Molekülorbitalen (MOs). Die MOs werden durch die SCF-HF-Prozedur als Linearkombinationen von Gauß-artigen Atomorbitalen (AOs) konstruiert. Dies ist in allen Standard-Quantenchemie-Programmen implementiert; jene stellen auch die Orbitalenergien ε_p direkt zur Verfügung.

Die Matrixelemente des CAP-Operators $-i\eta \hat{W}$ sind - wie in der Literatur gut dokumentiert - ebenfalls einfach erhältlich. [155, 156] Hier hat sich die Wahl eines so genannten quadratischen Box-CAPs bewährt, [155] das demnach auch in meiner Arbeit ausschließlich verwendet wird. In Ortsdarstellung ist dieses CAP gegeben durch

$$\mathbf{W}_{\mathbf{c}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^3 W_{c_i}(r_i), \quad \text{mit} \quad W_{c_i}(r_i) = \begin{cases} 0, & |r_i| \leq c_i \\ (|r_i| - c_i)^2, & |r_i| > c_i \end{cases}, \quad (5.26)$$

wobei die Konstanten c_i die Größe der CAP-Box bestimmen. Diese Form von $\mathbf{W}(\mathbf{r})$ ist flexibler, als einfach $\mathbf{W}(\mathbf{r}) = |\mathbf{r}|^n$ zu wählen, da man durch Variation der Konstanten c_i den Einfluss des CAPs auf den Grund- und die Resonanzzustände explizit einstellen kann.

Indem man nur die beiden bisher angesprochenen Terme im Hamilton-Operator verwendet, d.h. die dynamische Selbstenergie $\mathbf{M}^{(2)}(E)$ vernachlässigt, erhält man SE-Werte, wobei die η -Abhängigkeit des Resultats ebenso wie unten beschrieben behandelt wird. Da der CAP/SE-Hamilton-Operator nicht energieabhängig ist, ist im Gegensatz zur CAP/ $\Sigma^{(2)}$ -Methode auch nur eine einzige Rechnung nötig (s. unten). Dies eröffnet eine einfache Möglichkeit für einen Direktvergleich der Resultate zwischen der einfachen SE-Näherung und der zusätzlichen Berücksichtigung von Elektronenkorrelation in zweiter Ordnung.

Das einzige verbliebene Problem ist die Berechnung der Matrixelemente der dynamischen Selbstenergie $\mathbf{M}^{(2)}(E)$. Zunächst sei hierfür Gleichung (5.24) für ein closed-shell Target in spinfreie Darstellung umgeschrieben:

$$(\mathbf{M}^{(2)}(E))_{pq} = \sum_{a,b,i} \frac{V_{piab}(2V_{qiab} - V_{qiba})}{E - \varepsilon_a - \varepsilon_b + \varepsilon_i} + \sum_{i,j,a} \frac{V_{paij}(2V_{qaij} - V_{qaji})}{E - \varepsilon_i - \varepsilon_j + \varepsilon_a}. \quad (5.27)$$

Die Coulomb-Matrixelemente V_{rstu} sind nun über Ortsorbitale χ_r ($r = 1, \dots, m/2$) definiert und die Dreifach-Summen in Gleichung (5.27) laufen folglich über jene. Diese Ortsorbitale entsprechen den MOs, die in der HF-Rechnung erhalten wurden.

Um $\mathbf{M}^{(2)}(E)$ zu berechnen, benötigt man also nur einmal mehr die HF-Eigenwerte und zusätzlich Coulomb-Matrixelemente der speziellen Form V_{piab} und V_{paij} . Diese Elemente sind aus jedem Standard-Quantenchemie-Programm ebenfalls einfach erhältlich, indem die Coulomb-Matrixelemente von der AO- in die MO-Darstellung transformiert werden. Hier liegt bis jetzt die einzige echte Einschränkung von CAP/ $\Sigma^{(2)}$: Mit zunehmender Anzahl von Basisfunktionen wird die Transformation bezüglich Computerzeit und -speicher sehr aufwändig. Die Relevanz dieses Problems wird klar, wenn man berücksichtigt, dass für eine sinnvolle Beschreibung von Resonanzzuständen sehr viele (diffuse) Funktionen nötig sind (s. Kapitel 5.2). Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass die Transformation der Coulomb-Matrixelemente sowieso für jede Berechnung von elektronischen Eigenschaften jenseits des HF-Theorieniveaus notwendig ist - sogar für den Grundzustand. Effektiv benötigt also die neue Methode CAP/ $\Sigma^{(2)}$ verglichen mit standardmäßig durchgeführten quantenchemischen Rechnungen kaum zusätzlichen Aufwand. Möglichkeiten, die Implementierung noch effektiver zu gestalten, werden in Abschnitt 5.3 diskutiert.

Der in der Basis der MOs dargestellte Hamilton-Operator (5.23) repräsentiert ein äußerst kleines, komplex-symmetrisches Eigenwert-Problem (typischerweise von der Dimension 50 bis 250), das mittels hocheffizienter Routinen [157] einfach gelöst werden kann. Falls das untersuchte Problem, d.h. das Target, Symmetrie aufweist, kann das Eigenwert-Problem weiter reduziert werden. Die Matrix ϵ ist sowieso diagonal; ebenso blockt die CAP-Matrix \mathbf{W} entsprechend den irreduziblen Darstellungen. Nun kann man folgende einfache Überlegung anstellen, die streng genommen nur für Abelsche Punktgruppen gilt, aber leicht verallgemeinert werden kann. Das Coulomb-Matrixelement V_{piab} ist nur dann von Null verschieden, wenn das Produkt der irreduziblen Darstellungen, denen die Orbitale i , a und b angehören, die irreduzible Darstellung des Orbitals p ergibt:

$$\Gamma_p = \Gamma_i \times \Gamma_a \times \Gamma_b.$$

Da für nicht verschwindende Elemente V_{qiab} und V_{qiba} dieselbe Gleichung für Γ_q folgt, erhält man also $\Gamma_p = \Gamma_q$. Ein völlig analoger Gedankengang führt zur Schlussfolgerung, dass auch die Summe des zweiten Terms von Gleichung (5.27) nur Beiträge liefert, wenn

$\Gamma_p = \Gamma_q$ gilt.

Es folgt also letztendlich, dass die Selbstenergie $\mathbf{M}^{(2)}(E)$ und damit der gesamte Hamilton-Operator aus Gleichung (5.23) entsprechend den irreduziblen Darstellungen in Blöcke zerfällt. Wenn man also nur an Resonanzen einer bestimmten Symmetrie interessiert ist, reduziert sich das Eigenwert-Problem folglich auf jenen Raum, den die MOs dieser Symmetrie aufspannen. Man erhält typischerweise eine Dimension von 10 bis 100 für den Hamilton-Operator $\mathbf{H}(E; \eta)$.

Schließlich bleibt noch die Frage zu klären, wie man mit der doppelten Abhängigkeit von \mathbf{H} von η und E (bzw. der Abhängigkeit von η bei der SE-Näherung) umzugehen hat. Es ist klar, dass die entsprechende Schrödinger-Gleichung auf iterativem Weg selbst-konsistent gelöst werden muss. Im Allgemeinen kann man für die CAP/ $\Sigma^{(2)}$ -Methode $E = 0.0$ als Startwert wählen. Ein anderer möglicher Anfangswert für E wäre die Energie, die in einer vorhergehenden SE-Rechnung erhalten wurde. Da hier aber vor allem Resonanzen bei niedrigen Energien von Interesse sind, sollte $E = 0.0$ in den meisten Fällen ein sinnvoller Startwert sein.

Mit dem entsprechend gewählten Startwert löst man nun das Eigenwert-Problem für verschiedene Werte von η . Indem man die erhaltenen Lösungen in die Gauß'sche Zahlenebene einzeichnet, erhält man so genannte η -Trajektorien. Eine Resonanz kann sodann mittels eines ausgeprägten Minimums der „Geschwindigkeit“ der Trajektorie

$$v_i(\eta) = \left| \eta \frac{dE_i}{d\eta} \right| \quad (5.28)$$

identifiziert werden. [27] Dieses Minimum wird auch als Stabilisierungs-Punkt bezeichnet. Der optimale Wert für η sei im Folgenden mit η_{min} bezeichnet, wobei zu beachten ist, dass nicht η minimal ist, sondern $v(\eta)$. Die hier dargelegte Prozedur ist dieselbe wie in CAP/CI, [28] aber es gibt zwei fundamentale Unterschiede: Zum Einen ist der Raum, in dem das Eigenwert-Problem gelöst wird, sehr viel kleiner. Zweitens tritt hier ein energieabhängiges Potential auf, das in CAP/CI kein Äquivalent hat.

Die komplexe Energie E der Resonanz, die am Stabilisierungs-Punkt erhalten wurde, wird als neuer Startwert für die Lösung des Eigenwert-Problems mit verschiedenen Werten für η verwendet, was zum nächst besseren Wert für E führt. Es werden nur wenige Iterationen dieser Art benötigt, um ein ausreichend konvergiertes Ergebnis zu erhalten (s. Kapitel 5.2.1). Pro Iteration erhält man etwa eine Stelle des Ergebnisses, so dass zwei bis drei Iterationen genügen, um ein mit experimentellen Werten vergleich-

bares Resultat zu bekommen, da jene im Allgemeinen auf maximal zwei Nachkommastellen angegeben sind. Der scheinbare Nachteil der Notwendigkeit von mehreren Iterationen im Vergleich mit CAP/CI wird bei weitem durch die sehr viel kleinere Dimension des Eigenwertproblems ausgeglichen. Da Elektronenkorrelation, ebenso wie in CAP/CI, nur bis zur zweiten Ordnung mit einbezogen ist, kann man zwar keine hoch-genauen Werte von CAP/ $\Sigma^{(2)}$ erwarten. Aber der Grundzustand und angeregte Zustände werden auf konsistente Weise behandelt und die Methode ist einfach zu implementieren.

5.2 Einfache Anwendungen

Alle Standard-Rechnungen wurden mit Hilfe des Programm-Pakets MOLCAS 5.0 [86] durchgeführt. Um einen Eindruck von den benötigten Zeiten zu bekommen, seien hier zusätzlich die für N_2^- verwendeten Rechner angegeben: Für die SCF-Prozedur, die Transformation der Coulomb-Matrixelemente und das Heraussortieren der davon benötigten kam ein Pentium III PC mit 600 oder 800 MHz zur Anwendung, für die Iterationen eine DEC-Alpha 21264 Workstation mit 500 MHz.

Was den Basissatz für die Beschreibung der Resonanzen angeht, wären natürlich Funktionen, die das Kontinuum korrekt beschreiben, wünschenswert. Offensichtlich erfüllen Gauß-Basisfunktionen diese Forderung nicht besonders gut, aber es sind die einzigen Funktionen, die weitgehend in allen Standard-Quantenchemie-Programmen im Gebrauch sind. Also gibt es keine andere Wahlmöglichkeit für die Basisfunktionen, wenn man diese Standard-Programme mit nur kleinen Erweiterungen (d.h. die Berechnung der CAP-Matrixelemente) weiterhin benutzen will. Offensichtlich ist also zunächst eine sorgfältige Studie des Effekts von verschiedenen Gauß-Basissätzen auf die Ergebnisse der CAP/ $\Sigma^{(2)}$ -Technik vonnöten. Der wichtigste Punkt ist hierbei der Einfluss von diffusen Funktionen, da diese das Kontinuum am ehesten beschreiben.

Für diese Studie bietet sich die $^2\Pi_g$ -Resonanz von N_2^- an, da aufgrund der geringen Größe des Moleküls auch sehr große Basissätze gewählt werden können. Weiterhin ist diese Resonanz auch gut geeignet, die Effizienz von CAP/ $\Sigma^{(2)}$ zu demonstrieren, da sie sehr bekannt ist und bereits von vielen Wissenschaftlern intensiv untersucht wurde. [27,28,158–163]. Besonders beachtenswert sind die Arbeiten von Riss und Meyer bzw. von Sommerfeld und Mitarbeitern: Erstere benutzten einen sehr ähnlichen Ansatz

wie den hier untersuchten, allerdings beschränkten sie sich auf den SE-Level und ein simples quadratisches CAP ohne Box. [27] Sommerfeld et al. hingegen studierten die Resonanz ausgiebig mittels des Box-CAPs und CAP/CI. [28] Diese Arbeiten bieten also einen guten Vergleichsmaßstab für meine Ergebnisse.

5.2.1 Die ${}^2\Pi_g$ -Resonanz von N_2^-

Das N_2 -Molekül wurde symmetrisch zum Ursprung auf die z-Achse gesetzt, mit einer Bindungslänge von 2.074164 a.u. Die Parameter der CAP-Box wurden dementsprechend zu $c_x = c_y = 3$ a.u. und $c_z = 3$ a.u. plus 1.0370820 gewählt, so dass das CAP 3 a.u. „außerhalb“ des Moleküls anzusteigen beginnt. Drei bis fünf atomare Einheiten sind ein typischer Wert für den Abstand des CAPs zum Molekül. [156]

Basissatz aus der Literatur

Um einen ersten Eindruck des untersuchten Problems zu erhalten, verwendete ich zunächst den von Sommerfeld et al. in ihrer CAP/CI-Studie benutzten Basissatz. Dieser Basissatz ist von triple- ζ -Qualität und stellt sieben diffuse, p -artige Funktionen für eine angemessene Beschreibung des auslaufenden Elektrons zur Verfügung. Unter Benutzung dieses Satzes von 94 Funktionen benötigte die ganze Prozedur, einschließlich SCF-Rechnung, Transformation der Coulomb-Matrixelemente und der Berechnung der CAP- und $\mathbf{M}^{(2)}$ -Matrixelemente (für $E = 0.0$) nur etwa eine Minute. Das Eigenwert-Problem wurde im Raum der 12 Orbitale mit B_{2g} -Symmetrie² gelöst.

Der CAP/ $\Sigma^{(2)}$ -Hamilton-Operator (Gleichung (5.23), $E = 0.0$) wurde 100 mal diagonalisiert, wobei ich η exponentiell von 0 bis etwa 0.125 anwachsen ließ. Diese 100 Rechnungen benötigten nur einige Sekunden. Die folgende Iteration bestand daraus, den neuen Wert für E anhand der Stabilisierung der η -Trajektorie zu bestimmen und die letzten Schritte zu wiederholen, d.h. die Berechnung der Matrixelemente von $\mathbf{M}^{(2)}$ für diese neue Energie und die erneute 100fache Diagonalisierung des daraus konstruierten Hamilton-Operators für anwachsende Werte von η . Die Zeit für jede Iteration beläuft sich auf etwa eine Minute, wobei die Analyse der Trajektorien und das Heraussuchen des Stabilisierungs-Punktes erheblich mehr Zeit benötigt als die Diagonali-

²man hätte ebenso gut B_{3g} wählen können, da in der Abelschen Untergruppe D_{2h} der Punktgruppe $D_{\infty h}$ die irreduzible Darstellung Π_g in B_{2g} und B_{3g} aufspaltet

It. nr.	η_{min}	$ v(\eta) $	Energie [eV]	Breite [eV]
1	0.00116	0.00046	2.843	0.726
2	0.00113	0.00059	2.645	0.528
3	0.00113	0.00058	2.657	0.552
4	0.00113	0.00056	2.657	0.550
5	0.00113	0.00056	2.657	0.550

Tabelle 5.1: Mittels der CAP/ $\Sigma^{(2)}$ -Methode für die ${}^2\Pi_g$ -Resonanz von N_2^- durchgeführte Iterationen. Es wurde der TZ(7p2d)-Basissatz von Sommerfeld et al. benutzt. [28] Bemerkenswert ist vor allem die schnelle Konvergenz der Resultate.

sierungen. Nach fünf Iterationen wurden schließlich eine Energie von 2.657 eV und eine Breite von 0.550 eV für die ${}^2\Pi_g$ -Resonanz von N_2^- erhalten. Wie in Tab. 5.4 zu sehen ist, stimmen diese Werte gut mit anderen theoretischen Ergebnissen und dem Experiment überein. Die einzelnen Schritte sind in Tab. 5.1 zusammengefasst und Abb. 5.1 zeigt die η -Trajektorie der Resonanz für die erste, zweite und letzte Iteration.

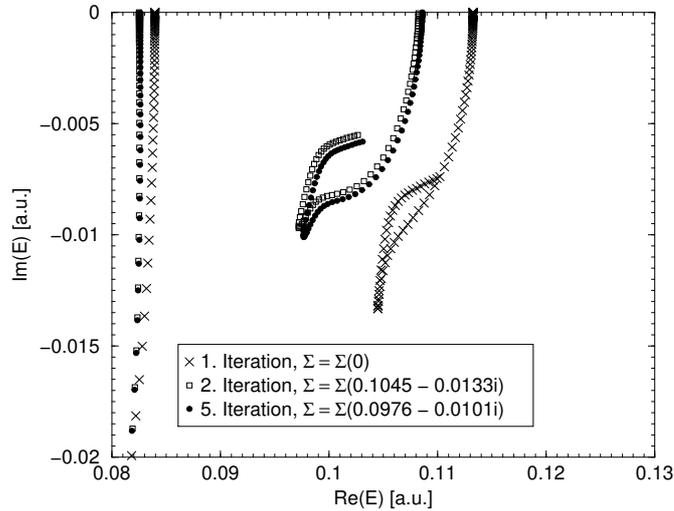


Abbildung 5.1: η -Trajektorien für die erste, zweite und fünfte Iteration der CAP/ $\Sigma^{(2)}$ -Methode für die ${}^2\Pi_g$ -Resonanz von N_2^- mit dem TZ(7p2d)-Basissatz [28]. Die Resonanzposition ist anhand der Ansammlung der Punkte an der scharfen Biegung der Trajektorien einfach zu identifizieren. Zusätzlich ist auf der linken Seite die Trajektorie eines typischen Pseudokontinuum-Zustands gezeigt. Zu beachten ist, dass für praktische Zwecke die Unterschiede in den Ergebnissen der zweiten und fünften Iteration unwesentlich sind.

Dieses Beispiel demonstriert schön das oben Gesagte: für alle praktischen Zwecke sollten zwei bis drei Schritte ausreichen, um hinreichend konvergierte Resultate zu erhalten, zumal auch experimentelle Werte meist nur auf zwei Stellen genau angegeben sind. Es zeigte sich auch, dass CAP/ $\Sigma^{(2)}$ für kleine Moleküle innerhalb von Minuten verlässlich Auskunft über Resonanzen geben kann. Dies eröffnete viele neue Möglichkeiten. Zum Beispiel ist es mit CAP/ $\Sigma^{(2)}$ relativ einfach, einen geeigneten Basissatz zu konstruieren und ihn in mehreren Stufen mit weiteren diffusen Basisfunktionen zu versehen, um die Konvergenz des erhaltenen Resultats zu überprüfen. Zweitens kann man den Einfluss der CAP-Box-Größe auf die Ergebnisse untersuchen. Und schließlich bietet CAP/ $\Sigma^{(2)}$ zum ersten Mal die Möglichkeit, sogar Potentialenergieflächen von metastabilen Zuständen einschließlich der Lebensdauern an jeder Konfiguration zu berechnen - selbst für komplexere Moleküle mit weniger Symmetrie als N_2 , wie in Kapitel 6.3 demonstriert werden wird.

Basissatz-Abhängigkeit

Im Folgenden sei die Untersuchung der Basissatz-Abhängigkeit näher beschrieben. Zunächst wurden zu einem Standard-Basissatz schrittweise diffuse Funktionen hinzugenommen und diese optimiert, um festzustellen, ob man die Resonanzenergie bzw. -breite zur Konvergenz bringen kann.

Der „polarisierte“ Basissatz von Sadlej [164], der in MOLCAS 5.0 enthalten ist, bot dafür den Ausgangspunkt. Dieser Satz ist ebenfalls von triple- ζ -Qualität und wurde für die genaue Berechnung von elektrischen Dipol-Eigenschaften optimiert. Da hier das optische Potential des Moleküls bestimmt werden soll, erscheint dieser Basissatz als sinnvoll, um das Target richtig zu beschreiben. Die Basis wurde schrittweise mit weiteren Funktionen versehen; im Folgenden wird der entsprechende Basissatz, zu dem n p -artige Funktionen hinzugenommen wurden, als TZP+np bezeichnet, und analog für s -, d - und f -artige Funktionen. In den Fällen, in denen der Satz mit zusätzlichen s - bzw. p -artigen Funktionen versehen wurde, wurde zunächst die entsprechende diffuse Funktion des ursprünglichen Basissatzes (Exponent 0.067006 für die s - und 0.055231 für die p -artige Funktion) gelöscht und danach erst die neuen Funktionen angefügt.

Im ersten Schritt wurden drei diffuse, p -artige Funktionen zum Sadlej-Basissatz hinzugefügt, wobei die Exponenten im Verhältnis 8:4:2:1 standen, angefangen mit dem im Basissatz enthaltenen Exponenten 0.175948 („even tempered scaling“ mit Faktor 2.0).

Diese Funktionen sollten die Mindestanforderung darstellen, um das gestreute Elektron richtig zu beschreiben, d.h. die Funktionen müssen „dicht“ genug liegen (Exponenten besitzen, die nicht zu weit auseinander liegen) und gleichzeitig ausreichend diffus sein, um ein ein-/auslaufendes Elektron korrekt zu beschreiben. Mit diesem Basissatz wurden sodann vier Iterationen durchgeführt. Danach wurde der Skalierungs-Faktor in mehreren Schritten um jeweils 0.1 verändert und die Iterationen wiederholt, jeweils ausgehend von $E = 0.0$. Wie in Tab. 5.2, in der die Ergebnisse zusammengefasst sind, zu sehen ist, erhielt ich die beste Stabilisierung für den Skalierungsfaktor 1.9. Zu beachten ist allerdings der eher große Wert von 0.00419 für η_{min} , d.h. das CAP stört die elektronische Struktur des Moleküls beachtlich. Dieser relativ große Wert ist aber sogar zu erwarten, da der Basissatz ziemlich klein ist. Die räumliche Beschreibung des Streuproblems ist demnach in der Gegend, ab der das CAP anzuwachsen beginnt, nicht besonders gut. Also wird ein starkes CAP benötigt, um das auslaufende Elektron zu absorbieren. Der große Wert für η_{min} ist also kein Grund, den Basissatz mit Skalierungsfaktor 1.9 rundheraus abzulehnen, aber die Hinzunahme von weiteren diffusen Funktionen ist eindeutig nötig.

Der Basissatz wurde mit einer weiteren p -artigen Funktion versehen, deren Exponent mit Hilfe des besten eben erhaltenen Skalierungs-Faktors 1.9 bestimmt wurde. Mittels derselben Prozedur wie oben beschrieben, d.h. durchführen von vier Iteration mit verschiedenen Skalierungs-Faktoren, erhielt ich den Wert 2.1 für den neuen besten Faktor. Der Basissatz, der durch diese Funktionen gegeben ist, ist erheblich diffuser

Skal.- Faktor	η_{min}	$ v(\eta) $	Energie [eV]	Breite [eV]
1.7	0.008	-	-	-
1.8	0.00577	0.00061	2.780	0.348
1.9	0.00419	0.00015	2.745	0.355
2.0	0.00312	0.00067	2.707	0.366
2.1	0.00266	0.00156	2.655	0.374

Tabelle 5.2: Ergebnisse für die ${}^2\Pi_g$ -Resonanz von N_2^- mit dem TZP+3p-Basissatz nach vier Iterationen mit der CAP/ $\Sigma^{(2)}$ -Methode. Es wurden verschiedene Skalierungs-Faktoren für die Exponenten verwendet (s. Text). Für den Faktor 1.7 sind die Daten nicht vollständig, da der Wert von η_{min} zu groß schien, um diesen Punkt weiter zu untersuchen.

Basissatz	Skal.- Faktor (p)	η_{min}	$ v(\eta) $	Energie [eV]	Breite [eV]
TZP+3p	1.9	0.00419	0.00015	2.745	0.355
TZP+4p	2.1	0.00285	0.00043	2.699	0.408
TZP+5p	1.8	0.00155	0.00132	2.647	0.571
TZP+6p	1.6	0.00116	0.00214	2.650	0.685
TZP+7p	1.6	0.00127	0.00039	2.665	0.639
TZP+8p	1.6	0.00134	0.00127	2.670	0.623
TZP+9p	1.8	0.00178	0.00080	2.675	0.549
TZP+4s9p	1.8	0.00178	0.00080	2.675	0.548
TZP+9p2d	1.8	0.00181	0.00089	2.678	0.546
TZP+9p2f	1.8	0.00166	0.00105	2.475	0.436

Tabelle 5.3: Ergebnisse für die ${}^2\Pi_g$ -Resonanz von N_2^- mit der CAP/ $\Sigma^{(2)}$ -Methode. Gezeigt wird die Abhängigkeit der Energie und Breite von verschiedenen großen Basissätzen. Die Skalierungsfaktoren für die p -artigen Funktionen wurden wie im Text beschrieben erhalten.

als derjenige mit drei Funktionen und dem Skalierungsfaktor 1.9. Unter Bestätigung der obigen Erklärung nahm η_{min} auf einen Wert von 0.00285 ab. Die Hinzunahme von weiteren diffusen Funktionen und die Variation des Skalierungsfaktors wurde solange fortgesetzt, bis der Basissatz neun optimierte diffuse, p -artige Funktionen pro Atom und damit insgesamt 100 Basisfunktionen enthielt. Dies entsprach einem Hamilton-Operator der Dimension 13 in B_{2g} -Symmetrie, d.h. trotz des relativ großen Basissatzes ist das Eigenwert-Problem immer noch extrem klein. Die Ergebnisse sind zusammen mit den entsprechenden optimalen Skalierungsfaktoren in Tab. 5.3 zusammengestellt.

Von TZP+3p bis TZP+6p sieht man eine systematische Abnahme von η_{min} , was durch die immer weiter verbesserte Beschreibung des gestreuten Elektrons in der Gegend, in der das CAP anzuwachsen beginnt, erklärt werden kann. Das Anwachsen von η_{min} für die größeren Basissätze - TZP+7p bis TZP+9p - weist auf numerische Probleme aufgrund linearer Abhängigkeiten hin. Der andere wichtige Punkt ist die Stabilisierung der η -Trajektorie, die wie oben erläutert (Kapitel 5.1.3) über einen kleinen Wert von $v(\eta)$ definiert wird. Jenes ändert sich nur etwa um eine Größenordnung und ist für alle untersuchten Basissätze somit ähnlich klein. Für die Basissätze, zu denen

sechs bis acht Funktionen hinzugefügt wurden, fand ich jeweils, dass der Skalierungsfaktor 1.6 die beste Stabilisierung liefert. Im letzten Schritt (d.h. unter Benutzung des TZP+9p-Basissatzes) waren die linearen Abhängigkeiten allerdings so stark, dass ein größerer Skalierungsfaktor als in den Schritten zuvor nötig wurde.

Am Interessantesten ist aber das Verhalten von Energie und Breite der Resonanz. Beide scheinen nach den Daten aus Tab. 5.3 offenbar zu konvergieren, obwohl die Breite immer noch um etwa 0.05 eV schwankt - wohl bedingt durch den im letzten Schritt nötig gewordenen größeren Skalierungsfaktor.

Bis jetzt wurden nur diffuse Funktionen vom p -Typ hinzugefügt, was für die Beschreibung einer Π -artigen Resonanz am sinnvollsten erschien. Um diese Annahme zu prüfen, erweiterte ich den TZP+9p-Basissatz noch weiter. Mit vier zusätzlichen diffusen s -artigen Funktionen (Skalierungsfaktor 2.9, um lineare Abhängigkeiten zu verhindern) oder zwei zusätzlichen d -artigen Funktionen (Exponenten 0.017337 und 0.005442) erhielt ich kaum von denjenigen für den TZP+9p-Basissatz abweichende Ergebnisse. Dies zeigt sich in Tab. 5.3, in der die Resultate für die TZP+4s9p- und TZP+9p2d-Basissätze ebenfalls angegeben sind. Auch die Variation der Skalierungsfaktoren führte in beiden Fällen - s - und d -artige diffuse Funktionen - ebenfalls nur zu minimalen Änderungen in Energie und Breite. Entsprechend diesen Resultaten könnte man sich also auf eine Energie von 2.68 eV und eine Breite von 0.6 eV als das Basissatz-Limit festlegen - was in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis für den von Sommerfeld et al. benutzten Basissatz steht (s. oben).

Um die Winkel-Korrelation besser zu berücksichtigen, wurden zum TZP+9p-Basissatz zwei weitere f -artige Funktionen mit den Exponenten 1.157 und 0.3632 hinzugenommen. Dies führte zu einer beachtlichen Veränderung sowohl der Energie als auch der Breite. Es ergaben sich folgende Werte: 2.475 eV und 0.436 eV für Energie bzw. Breite bei $\eta_{min} = 0.00166$ und $|v(\eta)| = 0.00105$. Analoge Veränderungen wurden auch in der Arbeit von Sommerfeld et al. [28] unter Anwendung von CAP/CI beobachtet. Eine Variation der Exponenten der f -artigen Funktionen veränderte die Ergebnisse um bis zu 0.13 eV für die Energie und bis zu 0.06 eV für die Breite. Es lässt sich somit schließen, dass echt konvergierte Resultate im Rahmen von Gauß-artigen Basissätzen nur schwierig zu erhalten sind.

Skalierung der CAP-Box-Größe

Eine Skalierung der Größe der CAP-Box wurde oben ebenfalls als eine Möglichkeit erwähnt, die Beschreibung des Systems zu optimieren. Im Folgenden werden verschiedene Werte für diese Größe angesprochen; diese sind stets so zu verstehen, dass die Hälfte der Bindungslänge von N_2 (1.037082 a.u.) zu c_z hinzu addiert wurde.

Für moderat große Basissätze (bis zu TZP+6p) wurde beobachtet, dass die optimale Box-Größe, d.h. jene, für die die beste Stabilisierung gefunden wurde, mit zunehmender Basissatz-Größe anwächst. Dieser Anstieg ist zu erwarten, da der Basissatz vom Molekül aus gesehen jeweils etwas weiter hinausreicht und das CAP demnach ebenfalls erst weiter entfernt beginnen darf, um das System nicht zu stark zu stören. Für drei bis sechs diffuse Funktionen war die optimale Box-Größe 3.3, 4.0, 4.1 und 4.2 a.u., was zu Änderungen in Energie und Breite von höchstens 0.1 eV führte (verglichen mit den Werten für eine Größe von 3.0 a.u.).

Aber unter Verwendung von diffuseren Basissätzen erhielt ich inkonsistente und im Gegensatz zur physikalischen Intuition stehende Resultate. Beispielsweise wurde für größere Basissätze eine *bessere* Stabilisierung für *kleinere* Box-Größen gefunden. Dies ist möglicherweise durch numerische Probleme wie lineare Abhängigkeiten im Gauß-Basissatz bedingt. Allerdings werfen diese Inkonsistenzen in der praktischen Anwendung kein schwerwiegendes Problem auf, da sie die Ergebnisse nur wenig beeinflussen. Eine Box-Größe von 3.0 bis 5.0 a.u. sollte also im Allgemeinen dennoch relativ verlässliche Resultate liefern.

Diskussion

Unter Berücksichtigung aller Resultate mit verschieden großen Basissätzen lässt sich der untersuchten Resonanz letztlich eine Energie von (2.58 ± 0.13) eV und eine Breite von (0.55 ± 0.14) eV zuweisen. Dieses Ergebnis stimmt gut mit den „experimentellen“ Werten 2.32 eV und 0.41 eV überein. Jene wurden mittels Fit eines parametrisierten Modells, das die nicht-lokale Natur der vibronischen Anregung beschreibt, an das gemessene Spektrum erhalten. [161] Andere auf theoretischem Weg erhaltene Werte sind in Tab. 5.4 zusammengefasst und passen ebenfalls gut zu meinen Werten. Vor allem die große Ähnlichkeit meiner Werte mit den von Meyer erhaltenen [147] sei hier betont. Er verwendete einen ähnlichen Ansatz, d.h. konstruierte ein optisches

Methode	Energie [eV]	Breite [eV]
„experimenteller“ Wert (s. Text)	2.32	0.41
Linear algebraisch [143]	2.13	0.31
Schwinger-Multikanal [165]	2.26	0.39
R -Matrix [166]		
- ohne	2.27	0.35
- mit	1.90	0.26
Einbeziehung polarisierter Pseudozustände		
MRDCI-Extrapolation [167]	2.62	0.45
QBSCCI [168]	1.8	0.39
(quadratisches) CAP/SE [27]	3.90	1.39
CAP/SEP [130]	1.76	0.20
CAP/CI [130]	2.97	0.65
Schwinger-Variationsprinzip		
kombiniert mit $\Sigma^{(2)}$ [147]	2.609	0.583
kombiniert mit $\Sigma^{(3)}$ [147]	2.534	0.536
Komplexe Skalierung mit $\Sigma^{(2)}$ [169]	1.77	0.13
CAP/ $\Sigma^{(2)}$ (diese Arbeit)	2.58±0.13	0.55±0.14

Tabelle 5.4: Ausgewählte Ergebnisse für Energie und Breite der ${}^2\Pi_g$ -Resonanz von N_2^- mit verschiedenen theoretischen Methoden. Falls nicht anders angegeben, bedeutet CAP jeweils ein Box-CAP. Für das Resultat mit CAP/ $\Sigma^{(2)}$ ist der abgeschätzte Fehler durch den endlichen Basissatz angegeben (s. Text).

Potential aus ADC(2) bzw. ADC(3), benutzte dieses Potential dann allerdings in einer auf dem Schwinger-Variationsprinzip basierenden Streurechnung. Diese Rechnung ist aufwändiger als die hier präsentierte, neue Methode CAP/ $\Sigma^{(2)}$, aber letztendlich erhält man sehr ähnliche Resultate.

Der Befund, dass konvergierte Resultate unter Benutzung von reinen Gauß-artigen Basissätzen nur schwierig zu erhalten sind, führte zu folgendem Vorschlag für die praktische Vorgehensweise bei der Anwendung der CAP/ $\Sigma^{(2)}$ -Methode. Zunächst muss ein ausreichend diffuser Basissatz verwendet werden. Dessen Exponenten können sodann wahlweise in begrenztem Ausmaß variiert werden, um die Stabilisierung zu verbes-

sern. Das erhaltene Ergebnis für Energie und Breite der betreffenden Resonanz muss dann allerdings als mit einem Basissatz-Fehler behaftet angesehen werden. Dieser Fehler kann zu etwa $\pm 5\%$ für die Energie und $\pm 25\%$ für die Breite bestimmt werden, wenn man die Spanne der Resultate betrachtet, die für N_2^- mit verschiedenen, großen (im Sinne von ausreichend diffus) Basissätzen erhalten wurden. Der erheblich größere Fehler für die Breite lässt sich durch die Schwierigkeit erklären, das Kontinuum mit Gauß-artigen Basisfunktionen zu beschreiben, was vor allem die Lebensdauer des metastabilen Zustands beeinflusst. Die Resonanzenergie hingegen hängt vor allem von der korrekten Beschreibung des Targets ab, was mit Gauß-artigen Basissätzen sehr gut geschehen kann - man beobachtet dementsprechend also auch nur kleine Veränderungen der Resonanzenergie bei verschiedenen diffusen Basissätzen. Um die erwähnte schlechte Konvergenz und die bei der Variierung der CAP-Box-Größe auftretenden Probleme zu bewältigen, könnte man andere Basisfunktionen wählen, die besser dafür geeignet sind, das elektronische Kontinuum zu beschreiben - man hat dann allerdings das Problem, dass Standard-Quantenchemie-Programme nicht mehr benutzt werden können, um beispielsweise die Coulomb-Matrixelemente zu berechnen.

Es sei betont, dass die oben angegebenen Fehler nur diejenigen sind, die durch die Beschreibung des Streuproblems mittels unvollständiger Basissätze bedingt sind. Eine zusätzliche Abweichung bezüglich der exakten Werte wird durch den Näherungscharakter der Methode selbst verursacht. Diese Abweichung kann nicht exakt angegeben werden, hat aber in etwa dieselbe Größenordnung wie der Basissatz-Fehler, d.h. höchstens einige Zehntel eines eV für energetisch niedrig liegende Resonanzen (vgl. hierzu auch die Ergebnisse von Meyer, die mittels der Kombination des Schwinger-Variationsprinzips mit $\Sigma^{(2)}$ im Vergleich mit der Kombination mit $\Sigma^{(3)}$ erhalten wurden; [147] diese Werte sind ebenfalls in Tab. 5.4 angegeben).

Ein anderer wichtiger Punkt, der noch angesprochen werden muss, ist, dass meine Ergebnisse für die Energie der ${}^2\Pi_g$ -Resonanz von N_2^- zwischen den entsprechenden mit CAP/CI and CAP/SEP erhaltenen liegen (s. Tab. 5.4). Letztere Methode stellt dabei die Kombination von CAPs mit dem so genannten „static-exchange plus polarization“-Ansatz dar. SEP berücksichtigt die Polarisierung und Orbitalrelaxation des Targets, indem Einfachanregungen des Targets innerhalb einer CI-Entwicklung zugelassen werden. Von CAP/SEP ist bekannt, dass es im Allgemeinen Energien liefert, die im Vergleich mit dem exakten Wert zu niedrig sind; hingegen sind die Energien,

die mittels der üblichen CAP/CI-Methode (d.h. CI mit Einbeziehung von Einfach- und Doppelanregungen, s. z.B. Ref. [28]) erhalten werden, eher zu hoch. Es ist also sehr vielversprechend, dass das Ergebnis für die Resonanzenergie mittels CAP/ $\Sigma^{(2)}$ gerade zwischen jenen beiden Methoden zu liegen kommt.

5.2.2 Weitere Beispiele

Um die breite Anwendbarkeit der CAP/ $\Sigma^{(2)}$ -Methode zu demonstrieren und auch deren Effizienz für große, wenig symmetrische Systeme zu untersuchen, studierte ich eine Reihe weiterer Beispiele. Hierfür kamen verschiedene Basissätze zum Einsatz, die allerdings nicht durch Skalierung der Exponenten optimiert wurden. Daher ist bei den im Folgenden präsentierten Ergebnissen besonders darauf zu achten, dass sie (wie oben abgeschätzt) mit einem Basissatz-Fehler von etwa $\pm 5\%$ für die Energie und etwa $\pm 25\%$ für die Breite behaftet sind. Die Rechnungen wurden, falls nichts Anderes angegeben ist, stets an der Gleichgewichts-Geometrie (SCF/6-31G*) des entsprechenden neutralen Systems durchgeführt. Bei allen untersuchten Systemen wurde die Box-Größe des CAPs wie bei N_2^- auf 3.0 a.u. gesetzt - zuzüglich der Ausdehnung des Moleküls in den drei Raumrichtungen.

Chlorbenzole

Als zweites Beispiel für die Anwendung der CAP/ $\Sigma^{(2)}$ -Methode wurde das relativ große Molekül Chlorbenzol untersucht - hier ist groß in dem Sinne zu verstehen, dass bis dahin nur der SE-Ansatz für Moleküle dieser Größe verwendet werden konnte. Unter Benutzung eines einigermaßen verlässlichen Basissatzes müsste schon mit CAP/SEP eine volle Matrix der Dimension 135 000 aufgebaut und diagonalisiert werden, und die CAP/CI-Methode ist überhaupt nicht mehr in der Lage, dieses System zu behandeln.

Die Streuung eines Elektrons an Chlorbenzol und verwandten Verbindungen ist von besonderem Interesse und wurde sowohl experimentell als auch theoretisch bereits intensiv untersucht, da dissoziative Elektronenanlagerung zu einem Phenyl-Radikal und einem Chlorid-Ion beobachtet wird (s. z.B. Ref. [145] und darin enthaltene Referenzen und auch Kapitel 6.3). Die theoretische Behandlung dieses Prozesses war allerdings bisher auf Methoden beschränkt, die für gebundene Systeme entwickelt wurden; daher sind die für die Resonanzen des Chlorbenzol-Anions erhaltenen Daten eher zweifelhaft.

Das Molekül wurde so orientiert, dass die zwei Resonanzen mit Π^* -Charakter, die aus der Aufspaltung der Resonanz des Benzol-Anions (E_{2u} -Symmetrie) durch die Wechselwirkung mit dem Chloratom resultieren, B_1 - bzw. A_2 -Symmetrie aufwiesen. Die Resonanz mit B_1 -Symmetrie ist symmetrisch zur Spiegelung an der Ebene, die senkrecht zum Ring steht und die C-Cl-Bindung enthält, diejenige mit A_2 -Symmetrie ist asymmetrisch bezüglich dieser Spiegelung.

Der verwendete Basissatz beruhte auf dem DZP-Satz von Dunning und Hay [126], der mit fünf zusätzlichen kontrahierten Gauß-Funktionen vom p -Typ auf jedem Kohlenstoff- und Chloratom versehen wurde. Diese fünf kontrahierten Funktionen wurden erhalten, indem die Überlapp-Matrix von jeweils sechs primitiven Funktionen (Skalierungsfaktor 1.6 für die Exponenten, angefangen mit 0.071625 für Kohlenstoff und 0.114875 für Chlor) diagonalisiert wurde; die Kontraktion mit dem kleinsten Eigenwert wurde verworfen. Dies ergab insgesamt 242 Basisfunktionen, die folgendermaßen auf die vier irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe von Chlorbenzol (C_{2v}) verteilt waren: 101 Funktionen in A_1 , 44 in B_1 , 76 in B_2 und 21 in A_2 . Zwei der Funktionen mit B_2 -Symmetrie wurden aufgrund linearer Abhängigkeiten durch das SCF-Modul von MOLCAS gelöscht, was also zu insgesamt 240 MOs führte. Die Resonanz von B_2 -Symmetrie liegt energetisch viel höher als die anderen drei hier auftretenden, von denen je eine in den übrigen drei Symmetrien zu finden ist. Da das Hauptaugenmerk auf energetisch niedrig liegenden Resonanzen lag, störten die linearen Abhängigkeiten in der B_2 -Symmetrie nicht weiter.

Für die drei energetisch tief liegenden Resonanzen wurden nach je drei Iterationen mit dem Startwert $E = 0.0$ für jede Symmetrie die in Tab. 5.5 angegebenen Werte erhalten, die auch die entsprechenden Resultate auf SE-Theorieniveau enthält. Die größten Matrizen, die hier zu diagonalisieren waren, hatten die Dimension 101 (A_1 -Symmetrie), weswegen die komplette Studie nur etwa einen halben Tag benötigte. Erwähnenswert ist noch, dass die beiden Resonanzen mit Π^* -Character (2B_1 und 2A_2) erheblich einfacher zu identifizieren waren als jene mit Σ^* -Charakter (2A_1). Wie andere untersuchte Beispiele zeigen, werfen Resonanzzustände mit Σ^* -Charakter augenscheinlich generell mehr Probleme auf (s. unten und Kapitel 6.3).

In Tab. 5.5 sind auch zum Vergleich experimentell erhaltene Werte angegeben; weitere experimentelle Resultate finden sich in Ref. [33]. Da es anscheinend experimentell nicht möglich ist, die 2B_1 - und 2A_2 -Resonanzsignale getrennt aufzulösen, ist für diese

Molekül	Symmetrie	CAP/SE		CAP/ $\Sigma^{(2)}$		Experiment
		Energie	Breite	Energie	Breite	Energie
Chlorbenzol	B_1	2.83	0.52	1.27	0.17	0.75 [170]
	A_2	2.73	0.45	1.29	0.05	dito
	A_1	5.41	1.84	2.92	1.01	2.42 [170]
1,3,5-Trichlorbenzol	E''	2.21	0.42	0.37	0.02	< 0 [170]
Chlormethan	A_1	4.00	1.30	3.20	0.82	3.45 [171]
Dichlormethan	A_1	4.93	2.60	1.65	1.05	1.23 [171]
	B_2	5.56	1.42	3.20	1.40	3.38 [171]
Trichlormethan	A_1	3.18	1.47	0.60	0.22	0.35 [171]
	E	4.93	1.61	1.97	0.85	1.83 [171]
Tetrachlormethan	A_1	2.73	0.75	-0.01	0	< 0 [171]
	T_2	4.22	1.88	1.05	0.33	0.94 [171]
Chlorethen	A''	3.13	1.09	1.58	0.39	1.28 [172]
	A'	5.12	1.80	2.42	0.94	2.84 [172]
Iodethen	A'	1.91	1.18	0.91	0.38	0.5 [173]
	A''	2.88	0.93	1.47	0.33	1.05 [173]
1,1-Dichlorethen	B_2	3.26	0.94	0.91	0.32	0.76 [174]
	A_1	2.62	1.19	1.47	0.30	1.63 [174]
	B_1	-	-	1.73	1.17	dito
<i>Z</i> -1,2-Dichlorethen	A_2	3.17	0.39	1.28	0.04	1.11 [174]
	A_1	2.66	1.35	1.79	0.44	2.30 [174]
	B_2	-	-	2.47	1.65	dito
<i>E</i> -1,2-Dichlorethen	B_u	2.85	0.74	1.04	0.10	0.80 [174]
	A_g	2.64	1.75	1.53	1.28	2.22 [174]
	B_g	-	-	2.25	0.70	dito
Chlorethin	Σ^+	2.78	0.93	1.75	0.36	-
	Π	4.50	1.31	3.19	0.71	-
Chlorbutadiin	Π	2.92	0.50	1.23	0.14	-
	Σ^+	2.61	1.26	1.40	0.53	-
Benzol	E_{2u}	3.11	0.50	1.42	0.05	1.14 [175]
	B_{2g}	9.28	1.29	5.67	0.46	4.85 [175]

Fortsetzung nächste Seite

Molekül	Symmetrie	CAP/SE		CAP/ $\Sigma^{(2)}$		Experiment
		Energie	Breite	Energie	Breite	Energie
Ethen	B_{2g}	2.92	1.66	2.15	0.47	1.78 [176]
Ethin	Π_g	4.12	1.55	2.71	1.18	2.6 [177]
Kohlenmonoxid	Π	2.94	2.09	2.09	0.84	1.50 [178]
Formaldehyd	B_1	2.17	1.69	1.34	0.38	0.86 [179]
Kohlendioxid	Π_u	5.33	0.49	3.97	0.15	3.8 [180]

Tabelle 5.5: Energien und Breiten in eV von mittels CAP/ $\Sigma^{(2)}$ studierter Resonanzen an der Gleichgewichtsgeometrie des neutralen Systems. Für die meisten sind auch zum Vergleich CAP/SE-Werte angegeben, außer für jene Resonanzen, für die kein Stabilisierungspunkt identifiziert werden konnte. In der Literatur sind für Breiten sehr selten experimentelle Werte zu finden; die theoretischen Werte sind daher in diesen Fällen besonders wertvoll und erlauben einen Eindruck von den Trends bzw. den Lebensdauern der Zustände. Besonders zu beachten ist bei allen Werten der Basissatz-Fehler von ca. 5% für die Energie und ca. 25% für die Breite, da der Basissatz in keinem Fall bezüglich der Stabilisierung der Resonanz-Trajektorie optimiert wurde. Der jeweils verwendete Basissatz, weitere Details und evtl. weitere experimentelle Referenzen sind im Text angegeben.

nur ein Wert angegeben. Dies wird auch dadurch bestätigt, dass sowohl mit CAP/SE als auch mit CAP/ $\Sigma^{(2)}$ gefunden wurde, dass die beiden Resonanzen beinahe entartet sind - ein Resultat, zu dem auch schon eine frühere Studie kam. [170] Aus Tab. 5.5 ist auch zu ersehen, dass die CAP/ $\Sigma^{(2)}$ -Methode das Experiment sehr viel besser reproduziert als der simple CAP/SE-Ansatz. Erwähnenswert ist auch die interessante Tatsache, dass meine Ergebnisse den experimentellen Unterschied zwischen der Energie der ${}^2\Sigma^*$ -Resonanz und derjenigen der ${}^2\Pi^*$ -Resonanzen fast exakt reproduzieren (1.63/1.65 eV im Vergleich mit dem experimentellen Unterschied von 1.67 eV).

CAP/ $\Sigma^{(2)}$ ermöglicht es sogar, eine niedrig liegende Resonanz von 1,3,5-Trichlorbenzol zu untersuchen. Aus Symmetriegründen fallen die beiden Π^* -artigen Resonanzen, die im Benzol-Anion entartet sind (E_{2u} -Symmetrie), hier energetisch auch zusammen: in der Punktgruppe D_{3h} von 1,3,5-Trichlorbenzol haben jene E'' -Charakter. Dies ermöglichte mir die Beschränkung auf die kleinere der beiden irreduziblen Darstellungen, in denen diese beiden Resonanzen in der Abelschen Untergruppe C_{2v} zu finden sind (A_2 und B_1). Mit dem analogen Basissatz wie für Benzol erhielt ich insgesamt 318 Ba-

sisfunktionen, von denen 55 auf die irreduzible Darstellung B_1 und 32 auf A_2 entfielen. Auf CAP/SE-Theorieniveau waren die Ergebnisse für die beiden Resonanzen dieser Symmetrien fast identisch, was die Beschränkung mit CAP/ $\Sigma^{(2)}$ auf die Resonanz mit A_2 -Charakter zusätzlich rechtfertigt. Die Resultate finden sich in Tab. 5.5. Wenn man die Abweichung der theoretischen und experimentellen Werte für die Π^* -Resonanzen von Chlorbenzol (ca. 0.5 eV) zu dem für 1,3,5-Trichlorbenzol mit CAP/ $\Sigma^{(2)}$ erhaltenen Wert hinzunimmt, ergibt sich eine Resonanzenergie von ca. -0.1 eV - der Grundzustand des 1,3,5-Trichlorbenzol-Anions wäre also gebundenen. Dies passt zum experimentellen Befund, dass mittels ETS kein Signal für die Π^* -Resonanzen beobachtet wurde. [170]

Chlormethane

Für die Reihe $\text{CH}_x\text{Cl}_{4-x}$ ($x = 0 \dots 3$) erhielt ich mit CAP/ $\Sigma^{(2)}$ die in Tab. 5.5 angegebenen Ergebnisse. Die Berechnungen wurden mit einem DZP+8p(1.6, kontr.)+2d1f-Basissatz durchgeführt, d.h. zum DZ-Basissatz von Dunning und Hay [126] wurden für das Kohlenstoff- und die Chloratome acht p -artige Funktionen hinzugenommen. Jene stellten - analog zum bei Chlorbenzol verwendeten Basissatz - Kontraktionen von neun Funktionen dar, deren Exponenten mit 1.6 skaliert waren. Zusätzlich wurde der Basissatz noch mit je zwei d - (Exponenten 1.097 und 0.318 für C, 1.046 und 0.344 für Cl) und einer f -artigen Funktion (Exponent 0.761 für C, 0.706 für Cl) versehen, da - wie bei N_2^- gesehen - Winkelkorrelation eine wichtige Rolle spielt. Für die Wasserstoffatome blieb der DZ-Basissatz unmodifiziert. Die maximal beobachtete Abweichung von den experimentellen Werten (für andere, aber sehr ähnliche Werte s. auch Refs. [181, 182]) betrug 0.42 eV, lag aber meist bei ca. 0.2 eV. Dies bestätigt erneut die Genauigkeit der neu eingeführten Methode CAP/ $\Sigma^{(2)}$.

Halogenethene

Die Chlor-substituierten Ethene stellen die einfachste organische Verbindungsklasse dar, die sowohl eine ungesättigte Gruppe mit einem π^* -Orbital als auch eine Bindung zu einem oder mehreren Halogenatomen mit den jeweiligen σ^* -Orbitalen aufweist. Speziell Chlorethen kann als Prototyp von Molekülen angesehen werden, bei denen eine Wechselwirkung von Σ^* - und Π^* -Zuständen auftritt (s. Kapitel 6.3). Hier lag das Hauptaugenmerk allerdings eher auf der Frage, ob CAP/ $\Sigma^{(2)}$ hinreichend genaue Ergebnisse

für die Elektronen-Anlagerungsenergien liefert, um anhand derer die verschiedenen substituierten Dichlorethene unterscheiden zu können.

Es wurde wiederum der DZP+5p(1.6, kontr.)-Basissatz verwendet, der schon bei Chlor- bzw. 1,3,5-Trichlorbenzol zum Einsatz gekommen war; allerdings wurden als Polarisierungsfunktionen die oben bei den Chlormethanen angegebenen *d*- und *f*-artigen Funktionen benutzt.

Für die „Stammverbindung“ Chlorethen fand ich im Vergleich zu den experimentellen Werten eine zu hohe Energie für die Π^* -Resonanz und eine zu niedrige für die Σ^* -Resonanz (vgl. Tab. 5.5). Ähnliche Abweichungen in der jeweils gleichen Richtung traten bei allen Dichlorethenen auf; ein möglicher Grund ist die vibronische Wechselwirkung der Resonanzzustände wie in Kapitel 6.3 näher diskutiert. Bei den Dichlorethenen fand ich zusätzlich jeweils eine „bindende“ und eine „antibindende“ Linearkombination der σ^* -Orbitale der beiden Chlor-Kohlenstoff-Bindungen, so dass entsprechend zwei Werte für Energie und Breite in Tab. 5.5 angegeben sind - entgegen der Tatsache, dass experimentell nur je eine Resonanz beobachtet wurde. Dies lässt sich möglicherweise über eine vibronische Kopplung der insgesamt drei Resonanzen erklären, durch die je zwei davon im Spektrum zusammenfallen und experimentell nicht mehr unterscheidbar sind. Andererseits weist jeweils eine der beiden Σ^* -Resonanzen eine große Breite auf (> 1 eV) und sollte schon aus diesem Grund experimentell schlecht beobachtbar sein. Die Tatsache, dass in der Literatur die zweite Resonanz vom Σ^* -Typ nirgends erwähnt, geschweige denn diskutiert wird, bleibt allerdings äußerst verwunderlich. Da die Resonanzen mit großer Breite sowohl mit CAP/SE als auch mit CAP/ $\Sigma^{(2)}$ sehr schwer zu identifizieren waren, sind deren in Tab. 5.5 angegebene Werte (soweit ermittelbar) mit Vorsicht zu behandeln.

Das Ziel, die verschiedenen Isomere von Dichlorethen mit Hilfe von CAP/ $\Sigma^{(2)}$ zu unterscheiden, kann zumindest teilweise als erreicht angesehen werden: Die Reihenfolge der Energien wird richtig wiedergegeben; so fand ich 0.91 eV für 1,1-, 1.28 eV für *Z*-1,2- und 1.04 eV für *E*-1,2-Dichlorethen im Vergleich zu von Experimentatoren gegebenen Werten 0.76, 1.11 und 0.80 eV. [174] Mit Hinblick auf die oben angesprochene Wechselwirkung der drei Resonanzzustände und unter Berücksichtigung des Basissatz-Fehlers und des CAP/ $\Sigma^{(2)}$ inhärenten Fehlers ist es allerdings gut möglich, dass die Reproduktion der energetischen Reihenfolge auf einem glücklichen Zufall beruht.

Eine genauere Untersuchung der Wechselwirkung der drei Resonanzen mit dem Ziel,

die experimentellen Spektren vollständig zu erklären, ging über den Rahmen dieser Studie hinaus. Um dieses Ziel zu erreichen, müsste zusätzlich eine Möglichkeit gefunden werden, Resonanzen mit großer Breite eindeutig von CAP-Eigenzuständen zu unterscheiden, da bei allen drei untersuchten Dichlorethenen die η -Trajektorien einer der *Sigma**-Resonanzen erst in dem für CAP-Eigenzustände typischen komplexen Energiebereich Stabilisierungsverhalten zeigten.

Zuletzt sei noch ein Blick auf ein höheres Analogon von Chlorethen geworfen. Olt-hoff und Mitarbeiter argumentierten bei ihrer Studie der vier Halogenethene XC_2H_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mittels ETS, dass für Iodethen die Σ^* -Resonanz energetisch unterhalb der Π^* -Resonanz zu liegen kommt. [173] Meine Daten (erhalten mit dem DZP+5p(1.6, kontr.)-Basissatz für die Kohlenstoffatome und einem 6-311G*+8p(1.6)-Basissatz für das Iodatome) zeigen, dass dies erst in zweiter Ordnung Störungstheorie wiedergegeben wird: Mit CAP/SE liegt die Σ^* -Resonanz noch fast 1 eV höher als die Π^* -Resonanz, wohingegen sich auf CAP/ $\Sigma^{(2)}$ -Theorieniveau die Reihenfolge tatsächlich umkehrt und die Σ^* -Resonanz ca. 0.6 eV energetisch tiefer aufgefunden wird als die Π^* -Resonanz (vgl. Tab. 5.5). Auch sind die Breiten und damit die Lebensdauern mit 0.38 eV (Σ^*) bzw. 0.33 eV (Π^*) sehr ähnlich. Damit ist die Lebensdauer der Σ^* -Resonanz groß genug, dass nach einer Elektronenanlagerung in das σ^* -Orbital das Iodid-Ion direkt abdissoziieren kann, ohne dass eine vibronische Wechselwirkung der beiden Resonanzzustände vonnöten wäre wie in Chlorethen (vgl. Kapitel 6.3). Dies wird durch die Beobachtung von *zwei* Peaks im DEA-Spektrum bestätigt. [173]

Chloralkine

Sowohl Chlorethin als auch Chlorbutadiin wurden mit Hilfe des DZ+5p(1.6, kontr.)-+2d1f-Basissatzes studiert, der auch schon für die Chlorethene zur Anwendung kam. Das überraschendste Ergebnis ist zunächst, dass die Σ^* -Resonanz bei Chlorethin im Gegensatz zu Chlorethen nun energetisch *unterhalb* der Π^* -Resonanz zu liegen kommt (s. Tab. 5.5). Die energetische Absenkung der vor allem am Chloratom zentrierten Σ^* -Resonanz um etwa 0.7 eV im Vergleich zu Chlorethen ist durch den stärkeren $-I$ -Effekt der Ethinyl-Gruppe zu erklären (dieser resultiert aus dem größeren s -Anteil der C-Cl-Bindung, der eine größere Elektronegativität dieses Kohlenstoffatoms bewirkt, s. dazu z.B. Ref. [183]). Die Π^* -Resonanz wird hingegen um ca. 1.6 eV angehoben. Einerseits liegt schon in den Stammverbindungen Ethin bzw. Ethen die Π^* -Resonanz in ersterer

um etwa 0.8 eV höher (s. Tab. 5.5), andererseits ist dieser Shift zu höheren Energien möglicherweise durch die Konjugation von *zwei* besetzten p -Orbitalen des Chloratoms mit dem π -System von Chlorethin im Vergleich mit nur einem p -Orbital, das mit dem π -System von Chlorethen in Konjugation tritt, zu erklären.

Die starke Absenkung des tiefsten Π^* -Resonanzzustands im Vergleich zu Chlorethin auf 1.23 eV in Chlorbutadiin erklärt sich analog durch die bindende Wechselwirkung des π -Systems des Fragments $\cdot\text{C}_2\text{Cl}$ mit den unbesetzten π^* -Orbitalen des Fragments $\text{HC}_2\cdot$. Die antibindende Kombination ergibt einen weiteren Π^* -Resonanzzustand, der im Vergleich zur Π^* -Resonanz von Chlorethin energetisch höher liegen sollte; er findet sich dementsprechend bei über 6 eV und wurde nicht weiter charakterisiert. Die Σ^* -Resonanz wird durch den verstärkten $-I$ -Effekt ebenfalls stärker stabilisiert. Der Effekt ist allerdings weit kleiner: im Vergleich zu Chlorethin wird die Energie nur um 0.35 eV auf 1.40 eV abgesenkt.

Die Befunde für die beiden Chloralkine lassen sich mittels organisch-chemischer Argumente gut erklären. Es waren allerdings leider keine Literaturwerte für experimentell gemessene Energien und/oder Breiten der entsprechenden Resonanzzustände zu finden, so dass die Anwendbarkeit von $\text{CAP}/\Sigma^{(2)}$ auf Resonanzen dieser Art nicht völlig zweifelsfrei erwiesen ist. Die gute Übereinstimmung der Resultate im Falle von Ethin (s.u.) sind jedoch ermutigend.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

In Tab. 5.5 finden sich meine Resultate für die Prototypen ungesättigter Kohlenwasserstoffe: Ethen, Ethin und Benzol. Es kam ein Basissatz von triple- ζ Qualität zur Anwendung [184], der mit zusätzlichen diffusen und Polarisierungsfunktionen auf den Kohlenstoffatomen versehen wurde. Bei ersteren handelte es sich um zwei d -artige Funktionen (Exponenten 1.10 und 0.32) und eine f -artige (Exponent 0.76). An diffusen Funktionen wurden ausschließlich p -artige hinzugefügt, um die Π^* -artigen Resonanzen gut zu beschreiben. Dabei wurden die Exponenten mit dem Faktor 1.8 durchskaliert. Ausgehend vom kleinsten im ursprünglichen Basissatz enthaltenen Exponenten (0.09106) erhielt ich so sieben weitere Funktionen, deren kleinster Exponent nun 0.001487 war.

Wie Tab. 5.5 zeigt, ist $\text{CAP}/\Sigma^{(2)}$ mit Hilfe dieser Basis gut in der Lage, die experimentellen Werte zu reproduzieren: Die Werte für die Energien weichen mit Ausnahme desjenigen für die hochliegende B_{2g} -Resonanz von Benzol um höchstens 0.37 eV ab. Für

die Π^* -artigen Resonanzen von Ethen bzw. Ethin sind in der Literatur sogar Angaben zu den Breiten zu finden: Walker et al. geben für die B_{2g} -Resonanz von Ethen einen Wert von 0.70 eV an [176] und Kochem et al. sagen zumindest aus, dass die Breite der Π_g -Resonanz von Ethin > 1 eV ist. [177] Auch diese Werte stimmen mit meinen Ergebnissen von 0.47 bzw. 1.18 eV befriedigend überein. Hier sei nochmals darauf hingewiesen, dass Gauß-Basissätze nicht die beste Wahl darstellen, um die Breiten von Resonanzen wiederzugeben (s. Abschnitt 5.2.1).

Um die Veränderung der Π -artigen E_{2u} -Resonanz des Benzol-Anions durch die Chloratome in Chlorbenzol und 1,3,5-Trichlorbenzol zu quantifizieren, berechnete ich die entsprechenden Energien und Breiten für das Benzol-Anion auch mit dem kleineren, für die beiden Derivate verwendeten Basissatz (s.o.). Die Resonanzenergie verändert sich durch Substitution mit einem bzw. drei Chloratomen stark. Von 1.78 eV für Benzol verringert sie sich auf 1.27 bzw. 1.29 eV für Chlorbenzol und 0.37 eV für Trichlorbenzol. Das beobachtete zunehmende Vermögen des Benzolrings, negative Ladung zu stabilisieren, lässt sich einfach durch den $-I$ -Effekt der Chloratome erklären (s. z.B. Ref. [183]). Dieser Trend manifestiert sich auch in den abnehmenden Breiten, d.h. zunehmenden Lebensdauern, von 0.09 eV über 0.05 eV zu 0.02 eV (unter Ausklammerung der B_1 -Resonanz von Chlorbenzol mit einer Breite von 0.17 eV).

Ähnliche Veränderungen lassen sich auch für Ethin bzw. Ethen im Vergleich mit ihren chlorierten Derivaten beobachten. Auch für diese beiden Verbindungen wurden Energie und Breite zusätzlich mit dem kleineren DZ+5p(1.6, kontr.)+2d1f-Basissatz berechnet, um einen Vergleich mit den chlorierten Verbindungen zu ermöglichen. Die durch Substitution auftretenden Effekte sind hinreichend ähnlich zu den bei Benzol beobachteten und wurden bereits in den Abschnitten über die chlorierten Derivate kurz angesprochen (s.o.).

Carbonyle

Eine andere Klasse von organischen Verbindungen, die ebenfalls typische Resonanzzustände aufweist, sind Carbonyle, d.h. Verbindungen, die eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung enthalten. Anionen, die durch Anlagerung eines Elektrons an ein Keton oder Aldehyd entstehen, sind beispielsweise als Intermediate der Pinacol-Reaktion bekannt. [185] Allerdings sind diese Anionen meist nur in Lösung elektronisch stabil - in der Gasphase hingegen handelt es sich um metastabile Teilchen mit einer endlichen

Lebensdauer. Als typische Vertreter studierte ich Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Formaldehyd. Für alle drei Verbindungen kam der große TZVP+5s(2.5)+9p(1.8)+1d1f-Basissatz zum Einsatz, der aus dem Gamess-PVTZ-Basissatz durch Hinzufügen von fünf diffusen *s*- und neun diffusen *p*-Funktionen erhältlich ist. Außerdem wurde die *d*-artige Funktion gelöscht und stattdessen die beiden *d*- und die eine *f*-artige Funktion des cc-pVTZ-Basissatzes verwendet. Dies ergab folgende Gesamtzahl von Funktionen bzw. Anzahl von MOs in der betrachteten Symmetrie: CO 126 bzw. 32; CO₂ 189 bzw. 28; H₂CO 132 bzw. 32.

Auffallend sind zunächst die großen Abweichungen der mit CAP/ $\Sigma^{(2)}$ berechneten Elektronenanlagerungs-Energien von Kohlenmonoxid und Formaldehyd im Vergleich mit von Experimentatoren angegebenen Werten (s. Tab. 5.5). Obwohl CO isoelektronisch zu N₂ ist, für das die experimentellen Werte gut wiedergegeben werden konnten (s. Kapitel 5.2.1), ist die ermittelte Energie von 2.09 eV um fast 0.6 eV zu hoch. Eine ähnliche große Abweichung nach oben findet sich für Formaldehyd, bei dem der berechnete Wert beinahe 0.5 eV höher liegt als der gemessene von 0.86 eV. Auch die Breite der Resonanz von Kohlenmonoxid ist mit 0.84 eV mehr als doppelt so hoch wie der experimentell bestimmte Wert 0.40 eV. [178] Eine Erklärung für diese starken Abweichungen steht noch aus und weitere Arbeit müsste in diese beiden Beispiele investiert werden, um das Problem zu klären.

Für Kohlendioxid hingegen wird die Resonanzenergie mit 3.97 eV im Vergleich zum Wert 3.8 eV aus der Literatur sehr gut reproduziert. Zu beachten ist hierbei allerdings, dass die Symmetrie der hier untersuchten Resonanz in der Literatur häufig mit A_1 angegeben wird, da die Π_u -Resonanz durch Abknicken des CO₂-Moleküls mit dieser korreliert. In geknickter Form ist das CO₂⁻-Anion sogar durch eine niedrige Barriere vertikal schwach elektronisch gebunden (für weitere Details s. z.B. Refs. [186,187]).

5.3 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurde zunächst allgemein CAP/ $\Sigma^{(n)}$ hergeleitet, basierend auf dem CAP/ADC(n)-Formalismus von Santra und Cederbaum. [30] Für eine Implementierung wurden für die zweite Ordnung explizit die entsprechenden Terme bestimmt, die abgesehen von den CAP-Matrixelementen auf der wohlbekanntem Formel für die Selbstenergie in zweiter Ordnung beruhen und damit außergewöhnlich einfach sind.

CAP/ $\Sigma^{(2)}$ bildet das zweite Glied (nach der trivialen Methode CAP/SE) einer neuen und systematischen Reihe von Methoden, Energien und Lebensdauern temporärer Anionen zu berechnen. Um einen praktischen Einblick in die Effizienz und Anwendbarkeit der neuen Methode zu bekommen, wendete ich sie auf eine Reihe verschiedener Beispiele an.

Zunächst bot die berühmte ${}^2\Pi_g$ -Resonanz von N_2^- eine exzellente Gelegenheit, um die Möglichkeiten und Grenzen der neuen Methode auszuloten. Es konnte gezeigt werden, dass Energie und Breite dieser Resonanz in äußerst kurzer Zeit (einige Minuten) berechnet werden können. Dies erlaubte eine Studie der Abhängigkeit der Ergebnisse von der Größe der CAP-Box und vor allem vom Basissatz. Letzteres erschien unabdingbar, da nur wenige Erfahrungen vorlagen, wie gut Gauß-artige Basissätze zur Beschreibung des elektronischen Kontinuums geeignet sind. Eine Benutzung dieser Basissätze ist sehr wünschenswert, da sie in allen Standard-Quantenchemie-Programmen eingesetzt werden. Die Studie ergab, dass wie erwartet bei der Beschreibung des Kontinuums gewisse Probleme auftreten. Gauß-artige Basissätze können aber dennoch im Allgemeinen innerhalb der neuen Methode benutzt werden, solange eine einfache Prozedur bei der praktischen Anwendung eingehalten wird. Diese besteht darin, einen ausreichend diffusen Basissatz und eine Boxgröße von etwa drei bis fünf a.u. zu verwenden und - wie in Kapitel 5.1.3 beschrieben - drei bis vier Iterationen für die komplexe Energie durchzuführen. Zusätzlich können die Exponenten der diffusen Gauß-Funktionen und die Boxgröße in einem gewissen Rahmen skaliert werden, um die Stabilisierung der η -Trajektorie zu verbessern. Durch Hinzufügen von weiteren (diffusen) Basisfunktionen kann getestet werden, ob das Resultat konvergiert ist. Eine Möglichkeit diese Optimierungs- und Prüfprozedur zu minimieren, besteht darin, den Fehler, der durch die Benutzung von unvollständigen Basissätzen und einer nicht optimalen CAP-Box entsteht, einfach mit einzukalkulieren. Dieser Fehler wurde zu etwa ± 5 für die Resonanzenergie und $\pm 25\%$ für deren Breite abgeschätzt.

Indem ich diese Prozedur auf die N_2^- -Resonanz und auf eine Reihe anderer Beispiele anwendete, erhielt ich zumeist Werte, die in guter Übereinstimmung mit von Experimentatoren angegebenen und mit Hilfe von aufwändigeren theoretischen Methoden ermittelten standen. Für kleine Moleküle konnten diese Berechnungen innerhalb von Minuten durchgeführt werden, aber auch für Verbindungen mit so vielen Atomen bzw. Elektronen wie 1,3,5-Trichlorbenzol genügten wenige Stunden. Meines Wissens stellt

meine Arbeit die erste dar, in der Moleküle dieser Größenordnung mit einer echten *ab initio* Methode untersucht wurden, die das Kontinuumsproblem mit Hilfe des CAPs korrekt behandelt. CAP/ $\Sigma^{(2)}$ stellt auch die Breiten und damit die Lebensdauern der untersuchten Resonanzzustände zur Verfügung, was für solch große Moleküle bisher ebenfalls noch nicht in der Literatur zu finden war. Die von mir erhaltenen Resonanzenergien wichen meist nur wenige Zehntel eV von den experimentellen Werten ab, was eine enorme Verbesserung gegenüber mit CAP/SE erhaltenen Werten bedeutet, die meist eine Größenordnung ungenauer sind.

Probleme traten eigentlich nur in zwei Fällen auf: Bei den Dichlorethen gibt es laut einfachen Symmetrieüberlegungen insgesamt je drei Resonanzzustände, die auch mit CAP/ $\Sigma^{(2)}$ gefunden wurden, wovon allerdings je einer der Σ^* -artigen nur schwer zu identifizieren war und im Experiment auch nicht beobachtet wurde. Ob Letzteres auf die vibronische Wechselwirkung der drei Zustände oder nur auf die große Breite dieser Resonanzzustände zurückzuführen ist, müsste durch weitere Untersuchungen geklärt werden. Bei den beiden Carbonylverbindungen Kohlenmonoxid und Formaldehyd hingegen ist das Problem profaner: trotz Verwendung eines großen und auch stark diffusen Basissatzes wurden Abweichungen von mehr als 0.5 eV im Vergleich zum Experiment beobachtet. Der Grund für das schlechte Abschneiden der CAP/ $\Sigma^{(2)}$ -Methode in diesen beiden Fällen ist noch unklar.

Zum Schluss sei noch ein Blick auf zukünftige theoretische bzw. programmtechnische Entwicklungen geworfen. Ein bereits oben erwähnter Punkt ist die Erweiterung des Basissatzes mit Funktionen, die das Kontinuum besser beschreiben können. Dies wäre vor allem für die Untersuchung temporärer Dianionen wünschenswert, da die repulsive Coulomb-Barriere (RCB), die in diesen Systemen auftritt (s. z.B. Ref. [18] und darin enthaltene Referenzen, aber auch Abschnitt 3.2.3) die Beschreibung des Raumes weit außerhalb des Targets nötig macht.

Eine andere Möglichkeit, die Effektivität von CAP/ $\Sigma^{(2)}$ zu verbessern, wäre es, die Transformation der AO- zu den MO-Coulomb-Matrixelementen auf jene speziellen einzuschränken, die für die Berechnung der dynamischen Selbstenergie $\mathbf{M}^{(2)}$ benötigt werden. Eine begrenzte Transformation dieser Art wurde zum Beispiel bereits von Santra et al. für eine andere Anwendung implementiert. [188] Aber auch eine direkte Version von CAP/ $\Sigma^{(2)}$, d.h. eine, in der die Coulomb-Matrixelementen jeweils berechnet werden, sobald sie gebraucht werden, erscheint vielversprechend. Dadurch erhöht sich

zwar der Rechenaufwand beträchtlich, aber es wird weit weniger Speicher benötigt, was die Verwendung erheblich größerer (diffuser) Basissätze bzw. die Berechnung erheblich größerer Systeme ermöglicht. Beispielsweise für Møller-Plesset-Störungstheorie sind direkte Methoden seit langem Standard. [189,190]

Letztlich darf nicht vergessen werden, dass eine Erweiterung auf dritte und prinzipiell auch höhere Ordnungen ebenfalls möglich, allerdings erheblich schwieriger zu implementieren ist. Zwar hätte man immer noch das Problem der Ungenauigkeiten, die durch die Nutzung unvollständiger Basissätze - vor allem Gauß-artige Basissätze - bedingt sind. Aber die Ermittlung des optischen Potentials aus CAP/ADC(n) (mit $n \geq 3$) würde die Beschreibung der Verluste durch elektronisch inelastische Streuung erlauben.

Kapitel 6

Vibronische Kopplung von Resonanzzuständen

Wie schon in Kapitel 2 dargelegt ist die Born-Oppenheimer-Näherung [38,191] einer der Eckpfeiler der Quantenchemie. Diese erlaubt es, Moleküle als einen Satz von Atomkernen anzusehen, die sich über Potentialenergieflächen (potential energy surfaces, PES) bewegen, wobei jene durch die Eigenzustände des elektronischen Hamilton-Operators gegeben sind. Kreuzungen dieser PES stellen Punkte dar, an denen die Näherung im Allgemeinen zusammenbricht. Die Phänomene, die im Fall von sich kreuzenden PES von gebundenen Zuständen auftreten, wurden und werden immer noch ausgiebig studiert und sind zum größten Teil gut verstanden. Eines der Ergebnisse war, dass die Form der PES nahe der Kreuzung kritisch von der Wechselwirkung der Zustände als einer Funktion der Kern-Koordinaten abhängt. Vor allem hervorzuheben ist die unter geeigneten Bedingungen auftretende so genannte *konische Durchschneidung* (conical intersection, CI) der PES, die zu einer starken vibronischen Kopplung der Zustände führt (s. z.B. Refs. [34, 35, 192] und darin enthaltene Referenzen). Diese CIs haben breite Konsequenzen für die zeitliche Entwicklung des Systems, d.h. beeinflussen beispielsweise den Reaktionsweg des Zerfalls eines angeregten elektronischen Zustands in den Grundzustand stark, indem sie strahlungslose Übergänge ermöglichen (neuere Übersichtsartikel hierzu sind z.B. Refs. [193–195]). Es verwundert deshalb nicht, dass das Interesse an konischen Durchschneidungen sowohl unter Theoretikern als auch unter Experimentatoren ungebrochen ist und immer noch weiter anwächst.

Ein anderes Gebiet, auf dem viel gearbeitet wird, sind Resonanzzustände - was

ja bereits Thema von Kapitel 5 war. Dort wurden allerdings nur elektronische Resonanzen im Zusammenhang mit temporären Anionen behandelt. Resonanzen spielen aber auch eine zentrale Rolle in vielen anderen physikalischen und chemischen Prozessen. Sie treten beispielsweise auch in atomaren und molekularen Stoßprozessen auf (s. z.B. Ref. [196] und darin enthaltene Referenzen) oder bei der Photoionisierung von Molekülen. [197] Es existieren prinzipiell zwei Möglichkeiten, Resonanzzustände zu beschreiben: Eine stammt primär von Dirac und Weisskopf, [198, 199] die andere von Gamow and Siegert. [200, 201] Beide theoretischen Ansätze haben die Gemeinsamkeit, dass die Energie des Resonanzzustandes eine komplexe Größe ist, deren Imaginärteil mit der Lebensdauer des metastabilen Zustands in Beziehung steht.

Dies wirft folgende Fragen auf: Was passiert mit einer konischen Durchschneidung, wenn die sich kreuzenden PES nicht mehr zu stationären Zuständen, sondern zu elektronischen Zuständen mit einer endlichen Lebensdauer, d.h. Resonanzen, gehören? Können in diesem Fall überhaupt noch Kreuzungen auftreten? Und, falls ja, können diese Kreuzungen von PES von elektronischen *ungebundenen* Zuständen mittels eines ähnlichen Formalismus beschrieben werden, wie jener, der für die Beschreibung von sich kreuzenden PES von *gebundenen* Zuständen so erfolgreich war (s. z.B. Ref. [34])? In Anbetracht der buchstäblich hunderten von Veröffentlichungen über CIs von *reellen* PES überrascht es ziemlich, dass kaum etwas betreffend der hier gestellten Fragen veröffentlicht wurde. Die wichtigste Arbeit auf diesem Gebiet wurde zweifellos von Estrada und Mitarbeitern publiziert. [202] Zusätzlich müssen die Arbeiten von Mies, Hazi und Devdariani erwähnt werden. Mies führte Modellrechnungen für Resonanzen in zweiatomigen Molekülen durch, wobei jene über das nicht-resonante Streukontinuum wechselwirkten. [203] Derselbe Mechanismus wurde von Hazi benutzt, um die dissoziative Elektronenanlagerung an Bromwasserstoff zu deuten. [204] Schließlich befasst sich die von Devdariani et al. verfasste Arbeit mit den Spektren von Zerfallsprodukten, die in atomaren Stößen auftreten, indem die Wechselwirkung der Resonanzen mittels zwei lokaler Modelle beschrieben wurde. [205] Außerdem existieren noch zwei neuere Publikationen, die sich mit dem verwandten Thema von *vibronischen* Resonanzzuständen befassen, wobei jene durch eine konische Durchschneidung zwischen einem gebundenen und einem dissoziativen elektronischen Zustand bedingt sind. [206, 207] Allerdings wurden in keiner der hier erwähnten Arbeiten - abgesehen von jener von Estrada et al. [202] - die komplexen PES und deren Wechselwirkung explizit studiert.

In diesem Kapitel wird der von Estrada et al. [202] für die Wechselwirkung von zwei Resonanzzuständen aufgestellte Hamilton-Operator systematisch verallgemeinert. Ich studierte die Effekte von verschiedenen Erweiterungen dieses Hamilton-Operators auf die komplexen PES - mit besonderem Augenmerk auf Kreuzungen und deren Topologie. Die neuen Modell-Hamilton-Operatoren, die im Folgenden präsentiert werden, besitzen immer noch analytisch angebbare Lösungen. Es zeigte sich außerdem, dass der allgemeinste davon die Phänomene reproduziert, die in explizit berechneten *ab initio* Daten eines praktischen Beispiels gefunden wurden. Dieses Beispiel ist das Chlorethen-Anion, das zwei sich kreuzende elektronische Resonanzzustände verschiedener Symmetrie aufweist.

Abgesehen von der Demonstration der praktischen Anwendbarkeit des neuen Modell-Hamilton-Operators ist dieses Beispiel - wie schon in Kapitel 5.2.2 angedeutet - auch so von großem Interesse: Chlorethen ist der Prototyp für die dissoziative Elektronenanlagerung (dissociative electron attachment, DEA) an ungesättigte, halogenierte Verbindungen, die zu einem organischen Radikal und einem Halogenid-Anion führt. Eine Beschreibung der Kreuzungen der Resonanzzustände des Chlorethen-Anions in Verbindung mit Molekül-Dynamik-Rechnungen könnte im Prinzip auf viele andere DEA-Prozesse in ungesättigten, halogenierten Verbindungen (wie beispielsweise Chlor- und Brombenzol [145,208] und das biologisch relevante Molekül Chloruracil [209,210]) erweitert werden.

Bei genauerer Betrachtung der über die Wechselwirkung metastabiler Zustände erschienenen Arbeiten (s.o.) fällt auf, dass sich keine davon mit entarteten Zuständen beschäftigt. Diese stellen einen Sonderfall der oben aufgeworfenen Fragen dar, da hier die konische Durchschneidung schon vorhanden ist. Es stellt sich also die Frage, welche Phänomene in diesem Spezialfall aufgrund der Bewegung der Kerne auftreten. Für gebundene Zustände sind diese Phänomene wohlbekannt und werden seit fast 70 Jahren studiert - es handelt sich hier nämlich um den berühmten Jahn-Teller-Effekt (JT-Effekt) [211]. Vereinfacht sagt das JT-Theorem folgendes aus: Wenn ein elektronischer Zustand an einer bestimmten Kerngeometrie entartet ist, dann ist diese Geometrie instabil bezüglich Kernausslenkungen, die die Entartung aufheben. Im Falle des wohl häufigsten $E \otimes e$ JT-Effekts ist dieser Zustand doppelt entartet (E) und die Kernausslenkung entspricht einer doppelt entarteten Schwingungsmode (e).

Ein Blick in die Literatur zeigt, dass mehrere tausend Veröffentlichungen sich mit

dem JT-Effekt auseinander setzen. Was Übersichtsartikel angeht, finden sich zwei der neuesten in Refs. [212,213], wobei letzterer auch neuere Aspekte der JT-Theorie diskutiert. Die beiden Standardwerke über den JT-Effekt sind wohl die Bücher von Bersuker und Polinger [214] und Englman [215]. Überraschenderweise beschäftigt sich keine einzige dieser vielen Veröffentlichungen mit dem JT-Effekt für kurzlebige Zustände.

Dieses Kapitel soll nun also auch diese Lücke schließen. Speziell werden hier die PES von einem doppelt entarteten kurzlebigen elektronischen Zustand studiert, dessen Komponenten über eine doppelt entartete Schwingungsmode wechselwirken, also der $E \otimes e$ JT-Effekt für Resonanzen. Am Entartungspunkt sind nicht nur die Energien der beiden Komponenten des Resonanzzustands gleich, sondern natürlich auch ihre Lebensdauern. Aus Symmetriegründen ist klar, dass dieser Punkt nicht in zwei getrennte aufspaltet, wie es von Estrada et al. [202] und auch in diesem Kapitel für nicht-entartete wechselwirkende Zustände beobachtet wurde. Aber es bleibt die Frage, ob zusätzliche Entartungspunkte der komplexen PES auftreten. Außerdem sind andere mögliche Einflüsse des zusätzlichen Imaginärteils der Energie alles andere als klar. Andere JT-Fälle werden hier selbstverständlich auch untersucht, aber da der $E \otimes e$ Fall der einfachste und wohl auch häufigste ist, wird er eingehender als die anderen diskutiert.

Im nächsten Abschnitt (Kapitel 6.1) werde ich kurz die allgemeine Theorie der vibronischen Kopplung darlegen und deren Erweiterung auf Resonanzzustände erörtern. Die neuen Modell-Hamilton-Operatoren für nicht-entartete Zustände werden in Kapitel 6.2 vorgestellt, wo auch die neuen Phänomene und deren Einfluß auf die Topologie der Kreuzungen diskutiert werden, die aus den verschiedenen Erweiterungen hervorgehen. Kapitel 6.3 ist den Ergebnissen der *ab initio* Berechnungen für das Chlorethen-Anion gewidmet; außerdem wird demonstriert, dass der allgemeinste neue Hamilton-Operator die berechneten komplexen PES in der Nähe der Kreuzung sehr schön wiedergibt. Kapitel 6.4 kehrt schließlich wieder zur Theorie zurück. Zunächst werden die grundlegenden Prinzipien des $E \otimes e$ JT-Effekts für gebundene Zustände kurz wiedergegeben. Diese werden sodann im nächsten Kapitel 6.5 erweitert, um metastabile Zustände mit einzuschließen. In diesem Kapitel werden auch andere JT-Effekte abgesehen vom $E \otimes e$ Fall kurz angesprochen. Zur Veranschaulichung der Phänomene, die sich aus dem neuen, komplex-symmetrischen Hamilton-Operator ergeben, wird in Kapitel 6.6 ein konkretes Beispiel mittels einer *ab initio* Methode untersucht. Hierbei handelt es sich um das Tris(boromethyl)aminanion. Letztendlich gibt Abschnitt 6.7 eine Zusammenfassung

der Auswirkung meiner Resultate auf das Bild sich kreuzender PES von Resonanzzuständen - sowohl von nicht-entarteten, als auch von entarteten.

6.1 Theoretische Grundlagen

Prinzipiell kann auf der Arbeit aufgebaut werden, die auf dem Gebiet der CIs zwischen PES von gebundenen Zuständen geleistet wurde. Allerdings müssen die auftauchenden Terme geeignet modifiziert werden, um komplexe Energien und Kopplungen mit einzubeziehen. Um dies korrekt durchzuführen, und um die verwendete Notation zu klären, sei hier ein kurzer Überblick über die grundlegenden Konzepte gegeben, auch mit Hinblick auf die so genannte *diabatische* und *adiabatische* Darstellung.

6.1.1 Gekoppelte PES gebundener elektronischer Zustände

Letztlich basiert die Beschreibung eines Moleküls auf der Schrödinger-Gleichung für die gesamte molekulare Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{Q})$ (s. z.B. auch Refs. [34, 216]). Diese Gleichung beinhaltet sowohl Kern- wie auch Elektronenbewegung, wobei \mathbf{Q} die Gesamtheit der Kernkoordinaten und \mathbf{r} die Gesamtheit der Koordinaten der Elektronen bezeichnet:

$$\left[\hat{T}_N + \hat{H}_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \right] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{Q}). \quad (6.1)$$

Hier ist \hat{T}_N der Operator der kinetischen Energie der Atomkerne und alle anderen Terme sind im *elektronischen* Hamilton-Operator $\hat{H}_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{Q})$ enthalten. Der nächste Schritt ist nun, $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{Q})$ als eine Linearkombination von Produkten aus elektronischen Wellenfunktionen $\{\phi_j(\mathbf{r}; \mathbf{Q})\}$ (die an der Kerngeometrie \mathbf{Q} berechnet, aber davon noch nicht genauer spezifiziert werden) und Kern-Wellenfunktionen $\{\chi_j(\mathbf{Q})\}$ darzustellen:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) = \sum_j \phi_j(\mathbf{r}; \mathbf{Q}) \chi_j(\mathbf{Q}). \quad (6.2)$$

Durch Einsetzen dieses Ansatzes in die Schrödinger-Gleichung (6.1), Multiplizieren mit $\phi_i^*(\mathbf{r}; \mathbf{Q})$ von links und Integration über alle elektronischen Koordinaten erhält man folgenden Satz von gekoppelten Gleichungen für die Kern-Wellenfunktionen:

$$\sum_j \left[\langle \phi_i | \hat{T}_N | \phi_j \rangle + \langle \phi_i | \hat{H}_{el} | \phi_j \rangle \right] \chi_j = E \chi_i. \quad (6.3)$$

Die Bra-Kets bedeuten Integration über alle elektronischen Koordinaten. Hier und im Folgenden wird die explizite Abhängigkeit von ϕ_i und χ_i von den Koordinaten zur Vereinfachung nicht mehr angegeben. Nun kann man den Satz $\{\phi_i\}$ als die stationären Eigenfunktionen $\{\phi_i^{ad}\}$ des elektronischen Hamilton-Operators \hat{H}_{el} wählen, wobei der obere Index „ad“ für adiabatisch steht. Adiabatisch ist hier in dem Sinne zu verstehen, dass der Satz $\{\phi_i^{ad}\}$ an jeder Kerngeometrie getrennt bestimmt wird, d.h. nur parametrisch von den Kernkoordinaten abhängt. Die elektronischen Eigenwerte V_i^{ad} sind durch $\langle \phi_i^{ad} | \hat{H}_{el} | \phi_j^{ad} \rangle = V_i^{ad}(\mathbf{Q}) \delta_{ij}$ gegeben. Zusätzlich ist es üblich, so genannte nicht-adiabatische Kopplungs-Operatoren $\mathbf{\Lambda}_{ij}$ durch

$$\mathbf{\Lambda}_{ij} = \hat{T}_N \delta_{ij} - \langle \phi_i^{ad} | \hat{T}_N | \phi_j^{ad} \rangle. \quad (6.4)$$

zu definieren. Damit kann man Gleichung (6.3) folgendermaßen umschreiben:

$$\left[\hat{T}_N + V_i^{ad} \right] \chi_i - \sum_j \mathbf{\Lambda}_{ij} \chi_j = E \chi_i. \quad (6.5)$$

Falls ein bestimmter elektronischer Zustand ϕ_m^{ad} energetisch gut von den anderen getrennt liegt, kann man die nicht-adiabatischen Kopplungs-Operatoren $\mathbf{\Lambda}_{mj}$, die diesen Zustand mit allen anderen koppeln, vernachlässigen. [217] Dies ist die berühmte *Born-Oppenheimer-Näherung*, die umso besser ist, je höher die Kernmasse M . Wenn man zusätzlich den diagonalen Term $\mathbf{\Lambda}_{mm}$ vernachlässigt - was gerade für große Kernmasse gerechtfertigt ist - erhält man die so genannte *adiabatische Born-Oppenheimer*, oder kurz *adiabatische Näherung*. Die nicht-adiabatischen Kopplungs-Operatoren $\mathbf{\Lambda}_{ij}$ messen also im Wesentlichen die Gültigkeit der Born-Oppenheimer-Näherung: wenn ein $\mathbf{\Lambda}_{ij}$ eine beachtenswerte Größe erreicht, bedeutet das die Zumischung anderer elektronischer Zustände.

Die Gleichung für die Kern-Wellenfunktion χ_m^{ad} nimmt in der adiabatischen Näherung eine außergewöhnlich simple Form an, da χ_m^{ad} von allen anderen Zuständen χ_j^{ad} entkoppelt ist:

$$\left[\hat{T}_N + V_m^{ad}(\mathbf{Q}) \right] \chi_m^{ad} = E \chi_m^{ad}. \quad (6.6)$$

Dies entspricht Gleichung (2.7), die mit Hilfe des einfachen Ansatzes $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) = \phi(\mathbf{r}; \mathbf{Q}) \chi(\mathbf{Q})$ erhalten wurde, wobei $V_m^{ad}(\mathbf{Q}) = \hat{V}_{NN} + E_e(\mathbf{Q})$ gilt. Man sieht, dass der elektronische Energie-Eigenwert $V_m^{ad}(\mathbf{Q})$ gerade die potentielle Energie für die Kernbewegung bildet - entsprechend dem Bild von Elektronen, die sich schnell der langsamen Bewegung der Atomkerne anpassen.

In vielen Fällen ist die adiabatische Näherung recht gut. Aber in Bereichen von Kernkoordinaten, in denen sich die PES einander annähern, können die $\mathbf{\Lambda}_{ij}$ nicht mehr vernachlässigt werden. Im Allgemeinen nähern sich nur wenige - in den meisten Fällen zwei - elektronische Zustände in einer bestimmten Region einander an, d.h. diese Untermenge von Zuständen liegt energetisch relativ weit von den anderen Zuständen entfernt. Dies führt zur Einführung der so genannten *Gruppen-adiabatischen Näherung*, d.h. man vernachlässigt nur jene nicht-adiabatischen Kopplungs-Operatoren $\mathbf{\Lambda}_{ij}$, bei denen i zu der kleinen Untermenge und j zu den übrigen Zuständen gehört. Falls man Zustände dieser Untermenge betrachtet, reduziert sich die Summe in Gleichung (6.5) folglich auf nur jene Zustände, die ebenfalls in der Untermenge enthalten sind. [34] Dies verringert die zu bestimmende Anzahl der $\mathbf{\Lambda}_{ij}$ beträchtlich.

Es bleibt die Definition der *diabatischen* Darstellung (bezeichnet mit dem oberen Index „dia“). Diese gestattet es, die Kopplung zwischen den Zuständen mittels Potentialen zu verstehen - anstatt über die kinetische Energie wie in Gleichung (6.5). Um diese Darstellung zu erhalten, werden die adiabatischen elektronischen Zustände $\{\phi_i^{ad}\}$ mittels einer unitären Transformation in neue Zustände $\{\phi_i^{dia}\}$ überführt, so dass für letztere gilt: $\langle \phi_i^{dia} | \hat{T}_N | \phi_j^{dia} \rangle = \hat{T}_N \delta_{ij}$. Daraus folgt automatisch $\mathbf{\Lambda}_{ij} = 0$. Wenn man nun noch die transformierte Matrix der potentiellen Energie mit $\mathbf{V}^{dia}(\mathbf{Q})$ bezeichnet, erhält man aus Gleichung (6.3) oder (6.5) sofort:

$$[T_N \mathbf{1} + \mathbf{V}^{dia}(\mathbf{Q})] \boldsymbol{\chi}^{dia} = E \boldsymbol{\chi}^{dia}. \quad (6.7)$$

Da im Allgemeinen $\mathbf{V}^{dia}(\mathbf{Q}) = \langle \phi_i^{dia} | \hat{H}_{el} | \phi_j^{dia} \rangle$ nicht diagonal ist, koppeln die χ_i^{dia} über die Matrix der potentiellen Energie und entsprechen den Komponenten des Vektors $\boldsymbol{\chi}^{dia}$. Bemerkenswert ist, dass die Transformation von diabatischen zu adiabatischen Zuständen über eine Diagonalisierung von $\mathbf{V}^{dia}(\mathbf{Q})$ erfolgen kann.

Es erscheint klar, dass diese unitäre Transformation von den Kernkoordinaten \mathbf{Q} abhängt. Man kann allerdings eine spezielle Geometrie \mathbf{Q}_0 wählen, an der die adiabatische und diabatische Darstellung äquivalent sind, d.h. $\mathbf{V}_{ij}^{dia}(\mathbf{Q}_0) = \mathbf{V}_i^{ad}(\mathbf{Q}_0) \delta_{ij}$. Dieser Satz von Kernkoordinaten \mathbf{Q}_0 wird meistens als die Gleichgewichts-Geometrie des betrachteten Moleküls gewählt (weitere Details zur Transformation und \mathbf{Q}_0 finden sich beispielsweise in Ref. [34]). Diese Ortsabhängigkeit erklärt, warum durch die Transformation von der diabatischen in die adiabatische Darstellung die Matrix $T_N \mathbf{1}$ nicht wieder auf $T_N \mathbf{1}$ abgebildet wird: T_N ist nur im durch die χ_i^{dia} aufgespannten Raum dia-

gonal, nicht im Ortsraum. Durch die ortsabhängige Transformation erhält man somit in der adiabatischen Darstellung zusätzlich die nicht-diagonale Matrix $\mathbf{\Lambda}$.

Falls man einen vollständigen Satz von Zuständen benutzt, ist die Transformation von adiabatischen auf diabatische Zustände immer möglich - in der Praxis wendet man allerdings die Gruppen-adiabatische Näherung an und beschränkt sich demnach auf eine kleine Untermenge von Zuständen. In diesem Unterraum ist die Transformation nur näherungsweise durchführbar, aber im Allgemeinen immer noch mit ausreichend hoher Genauigkeit - speziell auch in CI-Situationen. [218–220]

Im Folgenden werde ich mich auf einen Unterraum von zwei nicht-entarteten Zuständen beschränken; eine Verallgemeinerung auf mehr Zustände ist unkompliziert. Durch Extraktion eines glatten Potentials $V_0(\mathbf{Q})$ - beispielsweise im Falle von metastabilen Anionen das Grundzustands-Potential des zugrunde liegenden neutralen Systems - kann man Gleichung (6.7) in diesem Unterraum folgendermaßen umschreiben:

$$[\mathbf{H}_0 + \mathbf{V}] \chi^{dia} = E \chi^{dia}, \quad (6.8)$$

wobei

$$\mathbf{H}_0 = [T_N + V_0(\mathbf{Q})] \mathbf{1} \quad (6.9)$$

und

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} V_1(\mathbf{Q}) & K(\mathbf{Q}) \\ K(\mathbf{Q}) & V_2(\mathbf{Q}) \end{pmatrix}. \quad (6.10)$$

Hier bezeichnen $V_{1/2}$ die diabatischen Unterschiede der Energien der beiden Zustände von V_0 : $V_{1/2} = (\mathbf{V})_{11/22}^{dia} - V_0$. Die Kopplung zwischen den beiden Zuständen wird durch den Term K beschrieben. Es sollte nicht vergessen werden, dass dieser Ausdruck exakt ist - abgesehen von der vernünftigen Näherung, die $\mathbf{\Lambda}_{ij}$ zwischen dieser Untermenge von Zuständen und den übrigen zu vernachlässigen.

6.1.2 Gekoppelte PES metastabiler elektronischer Zustände

Metastabile Zustände werden im Allgemeinen mittels eines der beiden folgenden Formalismen charakterisiert. Der erste wurde von Dirac und Weisskopf entwickelt [198,199] und später von Feshbach und Fano weiterentwickelt [152,221]; normalerweise wird aber unter dem Namen Weisskopf-Resonanztheorie darauf Bezug genommen. Dieser Ansatz definiert Resonanzen als diskrete Zustände, die in das Kontinuum eingebettet sind

und mit jenem wechselwirken. Aus diesem Bild ergibt sich ein so genannter *Niveau-Verschiebungs-Operator* (level shift operator) F_{ij} , der zusätzlich zur Verschiebung des Realteils der Energie jene auch noch mit einem (energieabhängigen) Imaginärteil versieht. Eine verbreitete Technik, um Weisskopf-Resonanz-Parameter zu berechnen ist das Stieltjes-Imaging. [197, 222, 223]

Die andere Möglichkeit besteht darin, Resonanzen als so genannte Gamow-Siegert-Eigenzustände der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung zu charakterisieren. [200, 201] Diese wachsen für große Abstände zum Molekül exponentiell an, was den Zerfall des metastabilen Zustands beschreibt. Eine Konsequenz dieser Beschreibung ist, dass die Eigenenergien ebenfalls einen Imaginärteil besitzen. Siegert-Energien lassen sich mit den Polen der \mathbf{S} -matrix [134] identifizieren und können z.B. mit der Stabilisierungstechnik, [131] der Methode der komplexen Skalierung (complex scaling) [25] oder mittels komplex absorbierender Potentiale [26–28, 33] berechnet werden. Die Imaginärteile $-i\Gamma/2$ sowohl der Weisskopf- als auch der Siegert-Energien hängen über $\tau = \hbar/\Gamma$ mit der Lebensdauer τ des metastabilen Zustands zusammen.

Nicht vergessen werden darf auch, dass im Prinzip Informationen über Resonanzzustände auch aus echten Streurechnungen extrahiert werden können (s. z.B. Ref. [23] über den R -Matrix-Formalismus und Ref. [24] über die Schwinger-Multikanal-Variationsmethode und die Komplex-Kohn-Methode). Hier sollen allerdings nur Methoden betrachtet werden, die die Resonanzenergie und -breite direkt liefern. Letztere benutzen alle die üblichen Gauß-artigen Basissätze und „leben“ damit vollständig im Raum der quadrat-integrablen Funktionen \mathcal{L}^2 .

Unabhängig von der Methode, die zur Berechnung der Resonanzen verwendet wird, erhält man einen Satz von adiabatischen Energien, die parametrisch von den Kernkoordinaten abhängen und komplexe Größen sind. Formal könnte man nun wie im vorigen Kapitel fortfahren und die adiabatischen Zustände in diabatische transformieren. Allerdings gibt es in der Literatur - wenn überhaupt - kaum Erfahrungen betreffend solcher Transformationen für Resonanzzustände. Aus physikalischen Gründen sollten sie aber trotzdem möglich sein. Da die Resonanzenergien komplex sind, ist die Transformation nicht unitär und führt nicht zu einem hermiteschen (bzw. reell-symmetrischen) Hamilton-Operator wie jener in Gleichung (6.10) für gebundene Zustände - der Hamilton-Operator ist nun komplex-symmetrisch. [25] Das heißt, die oben abgeleiteten Ausdrücke können zur Beschreibung von Resonanzen herangezogen werden, solange $V_{1/2}$

und K aus Gleichung (6.10) komplexe Größen sind.

Erwähnenswert ist, dass Estrada et al. [202] aus Symmetriegründen schlussfolgerten, dass K reell sein muss (sie sagten insbesondere aus, dass es für die nicht-Diagonalelemente keine level shift Operatoren F_{ij} gibt). Aber dies gilt nur in einem Zwei-Zustandssystem strikt - es gibt jedoch fast immer zusätzliche Resonanzzustände. Obwohl diese Zustände (in guter Näherung) von den zwei interessierenden Zuständen vibronisch entkoppelt sind, modifiziert ihre Gegenwart nichtsdestotrotz den Hamilton-Operator des ganzen Systems. Effektiv hebt dies die strikte Forderung nach einem reellen K auf.

Anstatt adiabatische Resonanzzustände zu berechnen und diese in diabatische zu transformieren, kann man formal auch von der Annahme ausgehen, dass jene diabatischen Resonanzen bereits gegeben sind. Auf diese Weise können nützliche Ausdrücke für die diabatischen komplexen Potentiale $V_{1/2}$ und Kopplungen K erhalten werden (s. Ref. [202] für weitere Details).

Letztlich ist noch eine Bemerkung zur Energieabhängigkeit der Größen $V_{1/2}$ und K angebracht. Wenn man Resonanzen als diskrete Zustände, die ins Kontinuum eingebettet sind, berechnet (Weisskopf-Theorie), kommt zur Abhängigkeit von $V_{1/2}$ und K von den Kernkoordinaten nämlich noch jene von der totalen Energie des Systems hinzu. Diese Energie kann oft durch eine Funktion der Kernkoordinaten ersetzt werden, indem man „on-resonance“ geht (Details finden sich in Ref. [202]), wodurch die Größen $V_{1/2}$ und K nur noch von den Koordinaten abhängen. Allerdings ist es in manchen Fällen vorzuziehen, die Energieabhängigkeit explizit zu nutzen (s. z.B. Ref. [224]). In diesen Fällen kann man den oben beschriebenen Formalismus und die im Folgenden diskutierte Analyse für jeden Wert der totalen Energie separat verfolgen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, dass die Gleichungen (6.8)-(6.10) ebenso gut metastabile elektronische Zustände beschreiben können, solange diese Gleichungen die entsprechenden imaginären Terme in $V_{1/2}$ und K beinhalten.

6.2 Modell-Hamilton-Operatoren für nicht-entarte Zustände

6.2.1 Allgemeine Eigenschaften

Eine genaue Lösung der Schrödinger-Gleichung (6.1) und sogar von Gleichung (6.8) erfordert für Moleküle mit vielen Kernen im Allgemeinen einen extremen Aufwand. In der Praxis muss man also Näherungen einführen, um eine brauchbare Lösung des Problems zu erhalten. Üblicherweise wird V_0 in der Nähe von \mathbf{Q}_0 als harmonisch angenähert; allerdings ist die exakte Form des Grundzustands-Potentials für die folgende Diskussion nicht relevant. Da für jede Kern-Geometrie $V_0(\mathbf{Q})$ nur eine Konstante ist, die zur Diagonalen der Potential-Matrix \mathbf{V} hinzugezählt wird, verschiebt V_0 die Eigenenergien beider elektronischer Zustände um denselben Betrag.

Durch Diagonalisierung von Gleichung (6.10) erhält man also die allgemeine Lösung für die adiabatischen Energieunterschiede zwischen den Eigenenergien der Resonanzzustände und dem Grundzustand. Jene werden mit V_{\pm} bezeichnet und sind durch

$$V_{\pm}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2} \left\{ \Sigma V(\mathbf{Q}) \pm \sqrt{(\Delta V)^2(\mathbf{Q}) + 4K^2(\mathbf{Q})} \right\} \quad (6.11)$$

gegeben, worin folgende Notation für zwei beliebige Faktoren A_1 und A_2 eingeführt wurde:

$$\Sigma A = A_1 + A_2 \quad \text{und} \quad \Delta A = A_1 - A_2.$$

Wenn komplexe Terme in der Matrix \mathbf{V} gestattet werden, spaltet Gleichung (6.11) in zwei Gleichungen auf, jeweils eine für Real- und Imaginärteil von V_{\pm} :

$$\text{Re}(V_{\pm}(\mathbf{Q})) = \frac{1}{2} \left\{ \text{Re}(\Sigma V(\mathbf{Q})) \pm \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sqrt{\Re^2(\mathbf{Q}) + \Im^2(\mathbf{Q})} + \Re(\mathbf{Q}) \right)} \right\}, \quad (6.12)$$

$$\text{Im}(V_{\pm}(\mathbf{Q})) = \frac{1}{2} \left\{ \text{Im}(\Sigma V(\mathbf{Q})) \pm \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sqrt{\Re^2(\mathbf{Q}) + \Im^2(\mathbf{Q})} - \Re(\mathbf{Q}) \right)} \right\}, \quad (6.13)$$

wobei $\Re = \text{Re}((\Delta V)^2 + 4K^2)$ und $\Im = \text{Im}((\Delta V)^2 + 4K^2)$ gesetzt wurde.

Für besondere Punkte \mathbf{q} im \mathbf{Q} -Raum, an denen $\Im(\mathbf{q}) = 0$ gilt, folgt für die Kreuzungen der komplexen adiabatischen PES (gegeben $V_{\pm}(\mathbf{Q})$) sofort:

$$\Re(\mathbf{q}) \begin{cases} < 0 \\ > 0 \\ = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \text{Re}(V_+(\mathbf{q})) = \text{Re}(V_-(\mathbf{q})) \\ \text{Im}(V_+(\mathbf{q})) = \text{Im}(V_-(\mathbf{q})) \\ V_+(\mathbf{q}) = V_-(\mathbf{q}) \end{cases} . \quad (6.14)$$

Bevor einige Modell-Hamilton-Operatoren mittels expliziter Ausdrücke für $V_{1/2}$ und K eingeführt werden, soll dieser Befund zunächst noch diskutiert werden. Angenommen, dass ein Intervall von Punkten $\{\mathbf{q}\}$ existiert, für die $\Im(\mathbf{q}) = 0$ gilt, gibt es im Allgemeinen mehr als einen (bzw. mehr als endlich viele) Punkt(e), für die $\Re(\mathbf{q}) < 0$ erfüllt ist. Im Fall von PES gebundener Zustände haben konische Durchschneidungen die Dimension $\mathcal{N} - 2$, wobei \mathcal{N} die Anzahl der Kern-Freiheitsgrade ist. [34] Augenscheinlich gilt dies für den reellen Anteil der adiabatischen Eigenenergien $Re(V_{\pm})$ nicht mehr! Schon im zweidimensionalen Fall tritt im Allgemeinen im Realteil von V_{\pm} ein Kreuzungs-, „Saum“ (seam of intersections) auf. Nach derselben Argumentation folgt, dass im Allgemeinen auch im Imaginärteil von V_{\pm} ein Kreuzungssaum zu finden ist.

Diese Säume treffen sich an besonderen verallgemeinerten Punkten (falls sie existieren), an denen $\Re(\mathbf{q})$ ebenfalls Null ist. Hier bedeutet „verallgemeinerter Punkt“ ein Objekt der Dimension $\mathcal{N} - 2$. Da die „Punkte“ \mathbf{q} , für die $\Im(\mathbf{q}) = \Re(\mathbf{q}) = 0$ gilt, das komplexe Analogon von konischen Durchschneidungen darstellen, sollen sie im Folgenden *komplexe-konische-Durchschneidungs-* (complex conical intersection, CCI) Punkte genannt werden. Zu beachten ist, dass es auch besondere Fälle geben könnte, in denen keiner oder nur eine endliche Anzahl Punkte \mathbf{q} existieren, für die $\Im(\mathbf{q}) = 0$ und $\Re(\mathbf{q})$ kleiner, größer oder gleich Null gilt. Aber wie unten zu sehen sein wird, ist $\Im(\mathbf{q}) = 0$ leicht zu erfüllen und im Allgemeinen wird es eine unendliche Anzahl von Punkten geben, für die $\Re(\mathbf{q})$ kleiner oder größer Null ist und mehr als einen Punkt, für den $\Re(\mathbf{q}) = 0$ gilt - solange man vernünftige Annahmen für die Ausdrücke $V_{1/2}$ und K trifft. Beispielsweise beobachteten schon Estrada et al. mit ihrem einfachen zweidimensionalen Modell-Hamilton-Operator für zwei wechselwirkende Resonanzzustände die oben erwähnten reellen und imaginären Säume (s. Kapitel 6.2.3 und Ref. [202]).

Nun soll mit einigen Modell-Hamilton-Operatoren fortgefahren werden, um die oben diskutierten Punkte zu verdeutlichen. Zunächst werden die Kern-Freiheitsgrade auf zwei Moden namens Q_g und Q_u eingeschränkt, die als Normalkoordinaten des Moleküls in seinem Grundzustand gewählt werden können. Die Benennung Q_g wurde hier gewählt, um eine totalsymmetrische Schwingungsmode anzuzeigen („g“ wie gerade), die für den Energieunterschied $V_2 - V_1$ verantwortlich ist; man nennt Q_g deswegen auch die „tuning“-Mode. [34] Hingegen wird Q_u auch als „Kopplungs“-Mode bezeichnet und ist eine nicht-totalsymmetrische Schwingungsmode („u“ wie ungerade). Für letztere gilt allerdings die Einschränkung, dass das Produkt der irreduziblen Darstel-

lungen der beiden Zustände und jener von Q_u die totalsymmetrische Darstellung Γ_A enthalten muss:

$$\Gamma_A \in \Gamma_1 \times \Gamma_u \times \Gamma_2. \quad (6.15)$$

Weiterhin sei angenommen, dass die Größen $V_{1/2}$ und K aus Gleichung (6.10) sich in der Nähe von \mathbf{Q}_0 nur wenig ändern. Dies ermöglicht die Entwicklung von $V_{1/2}$ und K in diesen beiden Moden. Zu beachten ist hierbei, dass Symmetriegründe diese Entwicklungen einschränken. Der Potentialterm \mathbf{V} aus Gleichung (6.10) ist gegeben durch

$$\mathbf{V} = |\phi_1\rangle V_{11} \langle \phi_1| + |\phi_1\rangle V_{12} \langle \phi_2| + |\phi_2\rangle V_{21} \langle \phi_1| + |\phi_2\rangle V_{22} \langle \phi_2|.$$

Da der gesamte Term \mathbf{V} totalsymmetrisch sein muss, gilt dies auch für die einzelnen Summanden, und es folgt:

$$\begin{aligned} \Gamma_i \times \Gamma_{V_{ii}} \times \Gamma_i &\ni \Gamma_A \Rightarrow V_i \text{ gerade in } Q_u; \quad i = 1, 2 \text{ und} \\ \Gamma_1 \times \Gamma_{V_{12}} \times \Gamma_2 = \Gamma_2 \times \Gamma_{V_{21}} \times \Gamma_1 &\ni \Gamma_A \Rightarrow K \text{ ungerade in } Q_u. \end{aligned}$$

Strenggenommen gilt dies nur in Abelschen Punktgruppen, aber für entartete Gruppen kann ein ähnliches Argument angeführt werden.

6.2.2 „Normale“ konische Durchschneidung

Um die Unterschiede zwischen sich kreuzenden PES von gebundenen bzw. ungebundenen Zuständen zu verdeutlichen, soll hier ersterer Fall kurz beleuchtet werden. Für gebundene Zustände sind die Terme $V_{1/2}$ und K bis zur linearen Ordnung gegeben durch [34]

$$\begin{aligned} V_i &= E_i + \kappa_i Q_g, \quad i = 1, 2; \\ K &= \lambda Q_u. \end{aligned} \quad (6.16)$$

Da es keinen Imaginärteil gibt, muss für Kreuzungen zwischen den adiabatischen PES nur die Bedingung $(\Delta V)^2 = -4K^2$ erfüllt sein. Man sieht einfach, dass dies - abgesehen von zufälligen Entartungen - nur für *einen* Punkt (Q_g^{CI}, Q_u^{CI}) erfüllt wird, mit

$$Q_g^{CI} = -\frac{\Delta E}{\Delta \kappa} \quad \text{und} \quad Q_u^{CI} = 0, \quad (6.17)$$

unter Benutzung der oben eingeführten Notation, d.h. $\Delta E = E_1 - E_2$ und $\Delta \kappa = \kappa_1 - \kappa_2$.

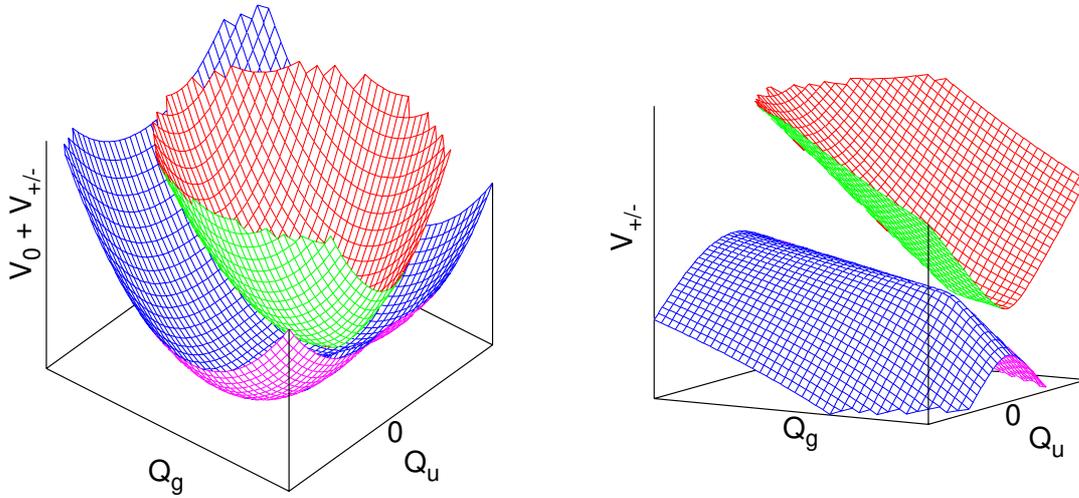


Abbildung 6.1: Konische Durchschneidung zwischen gebundenen Zuständen. Links wird das übliche Bild gezeigt, bei dem V_0 in der Nähe von Q_0 als harmonisch angenähert wird; in der rechten Figur ist nur V_{\pm} abgebildet, um den Kreuzungspunkt klarer ersichtlich zu machen. Letztere Darstellung wird der Übersichtlichkeit halber im Folgenden verwendet werden.

Die Darstellung der adiabatischen PES $V_{\pm}(Q_g, Q_u)$ zuzüglich dem harmonisch genäherten Grundzustands-Potential V_0 ergibt das in Abb. 6.1 gezeigte, bekannte Bild. Dort ist auch $V_{\pm}(Q_g, Q_u)$ ohne V_0 dargestellt, um den Vergleich mit den folgenden Modellen zu vereinfachen.

6.2.3 Minimales Modell für Resonanzen

Den einfachsten komplexen Modell-Hamilton-Operator, der physikalisch sinnvoll ist, erhält man durch

$$\begin{aligned} V_i &= E_i + \kappa_i Q_g - \frac{i}{2} \Gamma_i, \quad i = 1, 2; \\ K &= \lambda Q_u. \end{aligned} \tag{6.18}$$

Dies ist gerade äquivalent zu dem von Estrada et al. diskutierten Modell-Beispiel [202], und im Folgenden sei diese Wahl für $V_{1/2}$ und K als „minimales Modell“ bezeichnet. Im Vergleich mit Abschnitt 6.2.2 wurden nur die Terme $-i\Gamma_i/2$ hinzugefügt, entsprechend Lebensdauern, die unabhängig von den Kernkoordinaten sind. Die Auswirkungen dieser kleinen Änderung wurden in Ref. [202] ausführlich diskutiert. Hier sollen nur die Punkte zusammengefasst werden, die für die weiteren von mir diskutierten Modelle relevant sind.

Das verblüffendste Resultat ist, dass es nicht länger nur *einen* konischen Durchschneidungs-Punkt $(Q_g^{CI}, Q_u^{CI}) = (-\Delta E/\Delta\kappa, 0)$ gibt, wie im Falle von gebundenen Zuständen (s. Abschnitt 6.2.2) - nein, hier sind es *zwei* Punkte $(Q_g^{CCI}, \pm Q_u^{CCI})$, für die $V_+ = V_-$ gilt. Wie man sieht, liegen diese Punkte symmetrisch zur Q_g -Achse und lassen sich aus $\mathcal{R} = \mathcal{I} = 0$ leicht zu

$$Q_g^{CCI} = -\frac{\Delta E}{\Delta\kappa} \quad \text{und} \quad Q_u^{CCI} = \frac{\Delta\Gamma}{4\lambda} \quad (6.19)$$

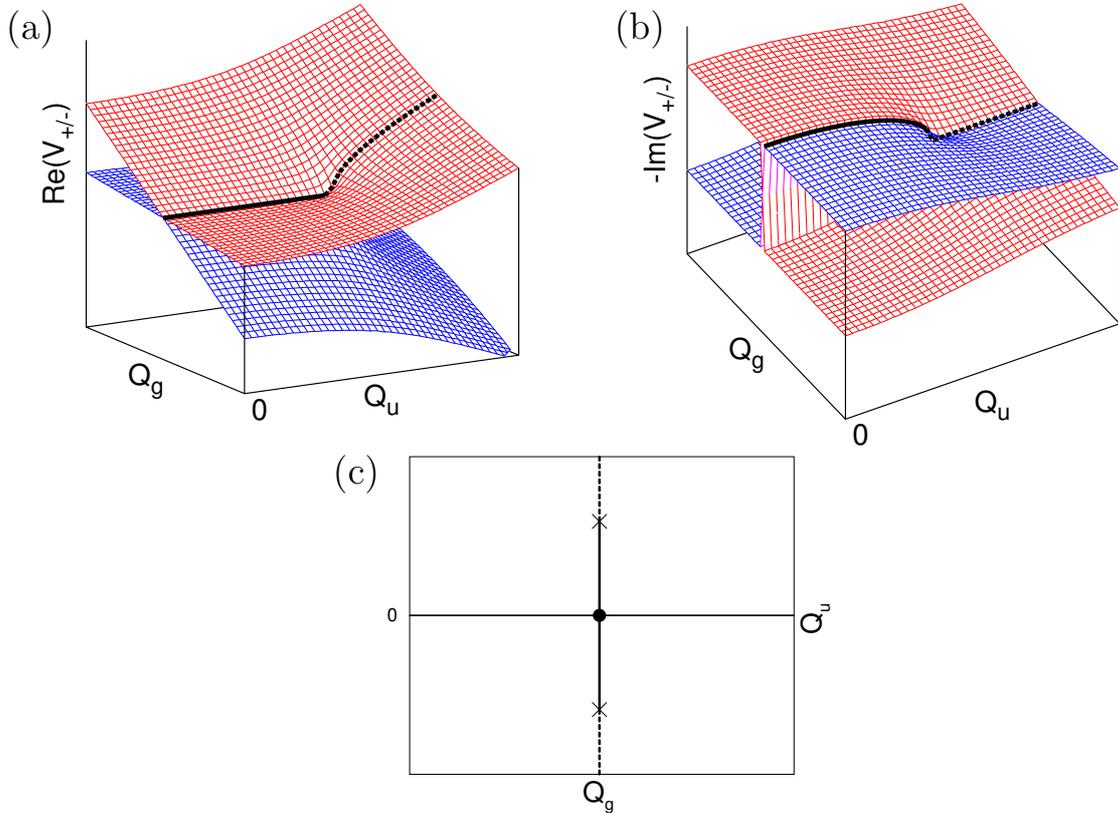


Abbildung 6.2: PES für das minimale Modell. (a) zeigt die Realteile und (b) die Imaginärteile der komplexen adiabatischen PES. Die Lage des reellen Saums ist in *beiden* Bildern durch eine durchgezogene Linie markiert, um das Auge des Betrachters zu lenken. Dasselbe gilt für den imaginären Saum, für den eine gestrichelte Linie gewählt wurde. Zu beachten ist, dass die PES in (a) und (b) nur für positive Werte von Q_u gezeigt sind, um die Unstetigkeit in den Imaginärteilen aufzudecken (s. Text). Eine Projektion der Kreuzungs-Säume in die $Q_g Q_u$ -Ebene ergibt Bild (c). Darin wird auch die andere Hälfte der Ebene mit $Q_u < 0$ gezeigt, was die Symmetrie der PES zur Q_g -Achse demonstriert. In (c) sind die CCI-Punkte mit Kreuzen und der Punkt $(Q_g^{CCI}, 0)$ mit einem gefüllten Kreis markiert.

berechnen. Das heißt, im minimalen Modell gilt immer noch $Q_g^{CCI} = Q_g^{CI}$.

Die beiden CCI-Punkte sind durch eine gerade Linie verbunden, die durch den Saum von Durchschneidungen des Realteils von V_{\pm} gebildet wird (vgl. Abschnitt 6.2.1). Der ebenfalls oben diskutierte Durchschneidungs-Saum im Imaginärteil von V_{\pm} hat zwei Äste, die von den CCI-Punkten aus in gerader Linie nach $Q_u = \pm\infty$ laufen.

In Abb. 6.2 sind die Real- und Imaginärteile von V_{\pm} dargestellt. Wichtig ist der Unterschied zu Abb. 2 in Ref. [202], der von einer leicht unterschiedlichen Notation herrührt: Dort wurden die PES *einschließlich* des Grundzustands-Potentials gezeigt, wohingegen in Abb. 6.2 nur die Unterschiede $V_{\pm} = V_i^{ad} - V_0$ dargestellt sind. Dies vereinfacht den Vergleich mit den PES der folgenden, komplizierteren Modell-Hamilton-Operatoren. Abb. 6.2 zeigt zusätzlich eine Projektion der reellen (durchgezogene Linie) und der imaginären (gestrichelte Linien) Kreuzungs-Säume in die $Q_g Q_u$ -Ebene. Diese Projektion vereinfacht ebenfalls den Vergleich zwischen den verschiedenen Modellen. In dieser Projektion sind die CCI-Punkte mit Kreuzen und der Punkt $-\Delta E/\Delta\kappa$ auf der Q_g -Achse mit einem gefüllten Kreis markiert.

Die beiden Teile der PES werden nur für positive Werte von Q_u gezeigt, da die anderen Hälften einfach durch Spiegelung an der aus der Q_g - und der entsprechenden z -Achse bestehenden Ebene erhalten werden können. Dies erlaubt es, ein anderes wichtiges Resultat besser sichtbar zu machen: Die imaginären PES sind über die ganze Spanne von Punkten, an denen der reelle Saum zu finden ist, unstetig. Dieses interessante Ergebnis wurde in Ref. [202] nicht diskutiert, und wie unten zu sehen sein wird, ist diese Unstetigkeit anscheinend kein Artefakt des zu einfachen Modell-Hamilton-Operators.

6.2.4 Linearer Ansatz für Breiten

Die offensichtlichste Erweiterung des minimalen Modells ist die Miteinbeziehung der Abhängigkeit der Breiten von den Kernkoordinaten. In linearer Ordnung erhält man also:

$$V_i = E_i + \kappa_i Q_g - \frac{i}{2} (\Gamma_i + \alpha_i Q_g), \quad i = 1, 2; \quad (6.20)$$

K wie in Gleichung (6.18). Eine kleine Bemerkung hierzu: $\Gamma_i + \alpha_i Q_g$ muss natürlich für diejenigen Werte von Q_g gleich Null gesetzt werden, für die dieser Term negative Werte annehmen würde, da negative Breiten (und damit Lebensdauern) physikalisch

sinnlos sind.

Die adiabatischen PES, die den Lösungen für diese Wahl von \mathbf{V} entsprechen, und die Projektion der Säume sind in Abb. 6.3 gezeigt. Wie klar ersichtlich ist, gibt es nun *zwei* Lösungen für $\Im(Q_g, Q_u) = 0$, nämlich

$${}^{(1)}Q_g = -\frac{\Delta E}{\Delta \kappa} \quad \text{und} \quad {}^{(2)}Q_g = -\frac{\Delta \Gamma}{\Delta \alpha}, \quad (6.21)$$

wobei ${}^{(1)}Q_g$ dieselbe Lösung ist wie Q_g^{CCI} im minimalen Modell und wie Q_g^{CI} bei sich kreuzenden PES gebundener Zustände. Ob ${}^{(1)}Q_g < {}^{(2)}Q_g$ (wie in Abb. 6.3) oder ob die umgekehrte Reihenfolge gilt, kann nur durch die explizite Angabe der Parameter entschieden werden. Im Projektions-Bild ist zusätzlich die zweite Lösung ${}^{(2)}Q_g$ mit einem leeren Kreis markiert.

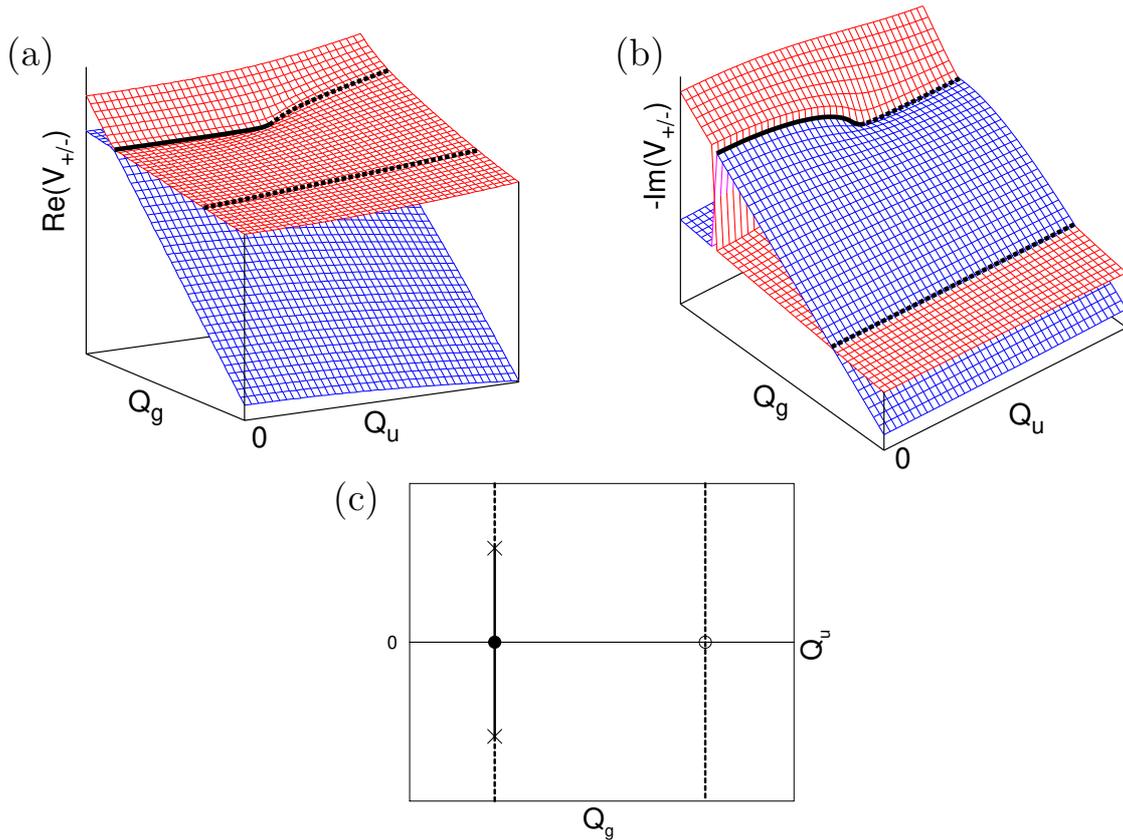


Abbildung 6.3: PES für das Modell mit linearem Ansatz für die Breiten. (a)-(c) sind auf dieselbe Weise dargestellt wie in Abb. 6.2, 6.4 und 6.6, was einen direkten Vergleich der Modelle gestattet. Am interessantesten ist das Auftreten eines zweiten Kreuzungs-Saums. Die Stelle, an der jener die Q_g -Achse schneidet, ist in (c) mit einem leeren Kreis markiert. Ebenfalls beachtenswert ist, dass hier immer noch $\text{Im}(V_+) - \text{Im}(V_-) \rightarrow 0$ für $Q_u \rightarrow \infty$ gilt, ebenso wie im minimalen Modell.

Die Realteile der PES in Abb. 6.3 sehen auf den ersten Blick identisch zu jenen des minimalen Modells aus - aber es gibt dennoch einen kleinen Unterschied: Die CCI-Punkte befinden sich nun an den Stellen $(Q_g^{CCI}, \pm Q_u^{CCI})$ mit

$$Q_g^{CCI} = {}^{(1)}Q_g \quad \text{und} \quad Q_u^{CCI} = -\frac{\Delta E}{\Delta \kappa} \frac{\Delta \alpha}{4\lambda} + \frac{\Delta \Gamma}{4\lambda}. \quad (6.22)$$

Zusätzlich gibt es einen zweiten Kreuzungs-Saum. Jener wurde als gerade Linie an der Stelle $Q_g = {}^{(2)}Q_g$ aufgefunden und liegt vollständig im Imaginärteil der PES. Ebenfalls beachtenswert ist die quadratische Abhängigkeit von $\Re(Q_g, Q_u)$ von Q_u , im Gegensatz zu $\Im(Q_g, Q_u)$, das unabhängig von Q_u ist. Durch einen Blick auf Gleichung (6.13) folgt, dass $Im(V_+) - Im(V_-) \rightarrow 0$ für $Q_u \rightarrow \infty$, unabhängig vom Wert von Q_g . Dasselbe Verhalten war schon im minimalen Modell zu beobachten (s. Abb. 1 und Ref. [202]). Und letztlich findet sich auch hier in den Imaginärteilen der PES eine Unstetigkeit, ähnlich zu jener im minimalen Modell.

6.2.5 Komplexe Kopplung

Wie am Ende von Kapitel 6.2.1 diskutiert, kann der Kopplungs-Term auch komplex sein. Ich untersuchte deshalb als Nächstes folgende Näherung:

$$K = \lambda Q_u - \frac{i}{2} \eta Q_u, \quad (6.23)$$

$V_{1/2}$ wie in Gleichung (6.18). In Abb. 6.4 werden wiederum die Real- und Imaginärteile der resultierenden adiabatischen PES zusammen mit dem Projektions-Bild gezeigt.

Auf den ersten Blick ist der einzige Unterschied zum minimalen Modell (s. Kapitel 6.2.3), dass die Säume nicht mehr auf einer geraden Linie, sondern auf einer „auswärts“ gebogenen *Parabel* liegen. Deren Krümmung hängt dabei vom Vorzeichen des Terms $\eta \frac{\Delta \Gamma}{4\lambda}$ ab: Falls dieser positiv ist, erhält man das in Abb. 6.4 dargestellte Bild; falls er negativ ist, biegt sich die Parabel „inwärts“. Dies gilt, wenn man sich (ohne Beschränkung der Allgemeinheit) auf den Fall $E_1 > E_2$ und $\Delta \kappa < 0$ einschränkt, wodurch effektiv die Realteile der PES für $Q_u = 0$ (der ausgefüllte Punkt in Abb. 6.4(c)) an einem positiven Wert von Q_g kreuzen, nämlich bei $Q_g = -\Delta E / \Delta \kappa > 0$. An diesem Punkt ist das komplexe-Kopplungs-Modell äquivalent zum minimalen Modell. Dies erklärt sich einfach daraus, dass die Ausdrücke für $V_{1/2}$ identisch sind und K an der Stelle $Q_u = 0$ verschwindet.

Die CCI-Punkte finden sich bei $(Q_g^{CCI}, \pm Q_u^{CCI})$, was nun durch

$$Q_g^{CCI} = -\frac{\Delta E + \eta \frac{\Delta \Gamma}{4\lambda}}{\Delta \kappa} \quad \text{und} \quad Q_u^{CCI} = \frac{\Delta \Gamma}{4\lambda} \quad (6.24)$$

gegeben ist, d.h. hier bleibt die Lösung für Q_u^{CCI} die gleiche wie im minimalen Modell. Es sei daran erinnert, dass dies im lineare-Breiten-Modell für Q_g^{CCI} galt (s. Kapitel 6.2.4).

Die Terme \Re und \Im sind hier gegeben durch:

$$\begin{aligned} \Re &= (\Delta E + \Delta \kappa Q_g)^2 - \frac{1}{4}(\Delta \Gamma)^2 + 4(\lambda^2 - \eta^2)Q_u^2, \\ \Im &= -[(\Delta E + \Delta \kappa Q_g)\Delta \Gamma + 4\lambda\eta Q_u^2]. \end{aligned}$$

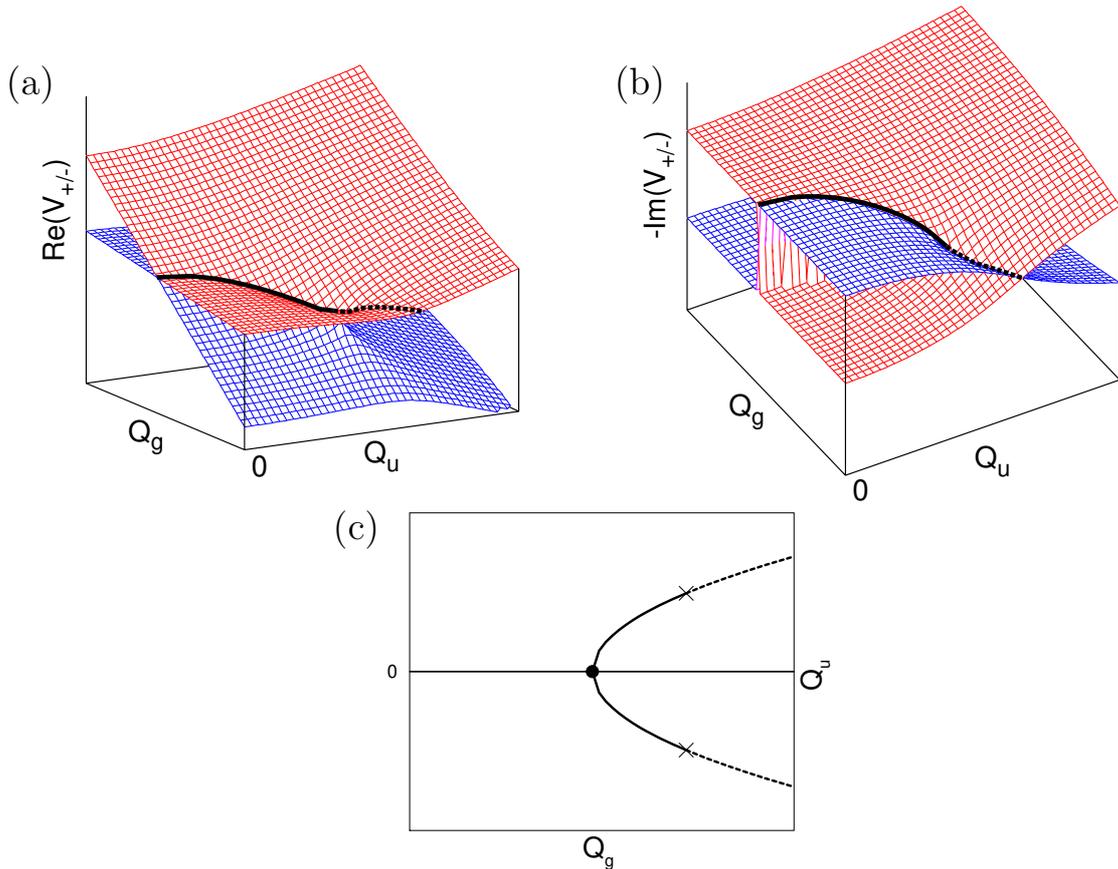


Abbildung 6.4: PES für das Modell mit komplexer Kopplung. (a)-(c) sind auf dieselbe Weise dargestellt wie in Abb. 6.2, 6.3 und 6.6, was einen direkten Vergleich der Modelle gestattet. Das offensichtlichste neue Feature ist die Biegung der durch die Säume gebildeten Kurve. Ein weiterer Unterschied ist, dass nun $\text{Im}(V_+) - \text{Im}(V_-) \rightarrow \infty$ für $Q_u \rightarrow \infty$ gilt. Dieses Verhalten findet sich im minimalen und lineare-Breiten-Modell nur für den *Realteil* der PES.

Durch Null-Setzen von \Im erhält man folgenden Zusammenhang zwischen Q_g und Q_u :

$$Q_u^2 = -\frac{\Delta\Gamma}{4\lambda\eta} (\Delta E + \Delta\kappa Q_g), \quad (6.25)$$

was die oben erwähnte Parabel der Säume beschreibt. Einsetzen dieses Ausdrucks in $\Re = 0$ liefert außer Q_g^{CCI} noch eine zweite Lösung ${}^{(2)}Q_g^{CCI} = -(\Delta E - \lambda/\eta\Delta\Gamma)/\Delta\kappa$. Wenn man diese Lösung allerdings erneut in Gleichung (6.25) einsetzt, erhält man $Q_u^2 = -(\Delta\Gamma)^2/(4\eta^2)$, was nur imaginäre Lösungen hat. Daher gibt es nur *ein* Lösungspaar $(Q_g^{CCI}, \pm Q_u^{CCI})$.

Wie mit Hilfe obiger Ausdrücke einfach überprüft werden kann, gilt $\sqrt{\Re^2 + \Im^2} - \Re \rightarrow (2\lambda - \eta)^2 Q_u^2$, d.h. $Im(V_+) - Im(V_-) \rightarrow \infty$ für $Q_u \rightarrow \infty$ (die Punkte auf dem imaginären Saum ausgeschlossen). Dieses Verhalten findet man bei den beiden zuvor diskutierten Modellen nur im *Realteil* der Energien, wohingegen in jenen $Im(V_+) - Im(V_-) \rightarrow 0$ für $Q_u \rightarrow \infty$ gilt. Auch hier wurde eine Unstetigkeit im Imaginärteil der PES beobachtet.

6.2.6 Vollständig lineares Modell

Schließlich kann man den linearen Ansatz für die Breiten mit einem komplexen Term für die Kopplung kombinieren. Zur Erinnerung: man hat nun

$$\begin{aligned} V_i &= E_i + \kappa_i Q_g - \frac{i}{2} (\Gamma_i + \alpha_i Q_g), \quad i = 1, 2; \\ K &= \lambda Q_u - \frac{i}{2} \eta Q_u. \end{aligned} \quad (6.26)$$

Bevor dieses Modell im Einzelnen ausgewertet werden soll, werden zunächst einige zusätzliche Definitionen und eine kleine Einschränkung eingeführt, die die Allgemeinheit nicht beschränkt, aber die Diskussion vereinfacht. Man sieht leicht, dass die Kreuzungen für $Q_u = 0$ bei $Q_g = -\Delta E/\Delta\kappa$ für die Realteile und bei $Q_g = -\Delta\Gamma/\Delta\alpha$ für die Imaginärteile der PES zu finden sind. Diese Koordinaten werden hier mit $Q_g^{Re,0}$ und $Q_g^{Im,0}$ bezeichnet und sind dieselben wie in Kapitel 6.2.4 - was auch nicht verwundert, da der Unterschied zwischen den beiden Modellen nur der Ausdruck für K ist und dieser für $Q_u = 0$ verschwindet. Falls man sowohl $Q_g^{Re,0} > 0$ als auch $Q_g^{Im,0} > 0$ verlangt und die Annahme $E_1 > E_2$ trifft, folgt, dass $\Delta\kappa < 0$ und $\Delta\Gamma\Delta\alpha < 0$ gelten muss. Die Gestalt der PES hängt - ebenso wie in Kapitel 6.2.5 - vom Vorzeichen des Terms

$\eta \frac{\Delta\Gamma}{4\lambda}$ ab. Hier kann man allerdings genauso gut das Vorzeichen von $\eta \frac{\Delta\alpha}{4\lambda}$ zur Charakterisierung der PES verwenden, da es gerade das Gegenteilige ist. Zusätzlich ist hier die Größe von $\Delta\kappa$ relativ zu $\eta \frac{\Delta\alpha}{4\lambda}$ wichtig, wie unten zu sehen sein wird.

Unter Anwendung der oben angegebenen Einschränkungen kann man immer noch acht verschiedene Fälle unterscheiden, die wiederum in zwei Sätze von je vier Fällen gruppiert werden können. Für den ersten Satz wird in Abb. 6.5 nur für einen der vier Fälle die Projektion der Säume in die $Q_g Q_u$ -Ebene gezeigt. Die projizierten Säume formen nun die beiden Äste einer *Hyperbel* (s.u.). Die Parameter wurden hier so gewählt, dass $Q_g^{Re,0} < Q_g^{Im,0}$ und $0 < \eta \frac{\Delta\alpha}{4\lambda} < |\Delta\kappa|$ gilt. Die anderen drei Fälle dieses Satzes erhält man durch Austausch der Terme in den beiden Ungleichungen, unter Beibehaltung der Bedingung $\eta \frac{\Delta\alpha}{4\lambda} > 0$. Grafisch entspricht dies den folgenden beiden Operationen: (1) Austausch der gestrichelten und durchgezogenen Linien, d.h. des reellen und imaginären Saums, und (2) Spiegelung der Säume an einer Linie parallel zur Q_u -Achse durch die Mitte von $Q_g^{Re,0}$ und $Q_g^{Im,0}$. Anwendung von nur (1) ergibt den Fall $Q_g^{Re,0} > Q_g^{Im,0}$ und $0 < |\Delta\kappa| < \eta \frac{\Delta\alpha}{4\lambda}$, Anwendung von nur (2) den Fall $Q_g^{Re,0} > Q_g^{Im,0}$, wobei die zweite Ungleichung erhalten bleibt. Schließlich entspricht die Anwendung von (1) und (2) dem Erhalt der ersten Ungleichung und $0 < |\Delta\kappa| < \eta \frac{\Delta\alpha}{4\lambda}$.

Allen vier Fällen dieses Satzes merkt man an, dass sie durch Kombination der beiden zuvor diskutierten Modelle entstanden sind: Es gibt erneut *zwei* getrennte Durchschneidungs-Säume wie in Kapitel 6.2.4, wobei einer davon entweder vollständig

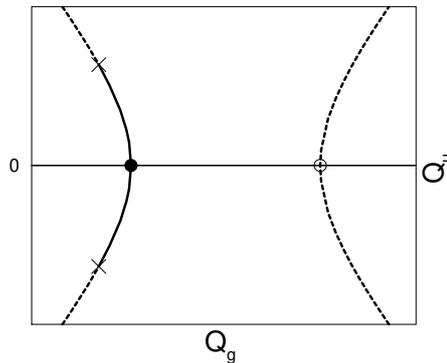


Abbildung 6.5: Vollständig lineares Modell mit $\eta \frac{\Delta\alpha}{4\lambda} > 0$ und $Q_g^{Re,0} < Q_g^{Im,0}$ (s. Text). Hier wird nur das Projektions-Bild gezeigt (vgl. Abb. 6.2, 6.3, 6.4 und 6.6), da die PES denjenigen des lineare-Breiten-Modells und des Modells mit komplexer Kopplung ähneln. Einerseits gibt es wie in ersterem zwei Säume (s. Abb. 6.3), andererseits sind die Säume gebogen wie jener in Abb. 6.4.

im imaginären oder vollständig im reellen Teil der PES auftritt. Auch sind beide Säume gebogen, wie schon bei dem einzelnen Saum in Kapitel 6.2.5 beobachtet. Aber da sie voneinander weg gebogen sind, sind die Säume in Richtung von Q_u immer noch unendlich ausgedehnt.

Es erhebt sich die Frage, ob es schon mittels einer linearen Näherung möglich ist, die Wechselwirkungs-Region auf einen endlichen Bereich von Kernkoordinaten einzuschränken. Tatsächlich wird dies bei den vier Fällen des zweiten Satzes erreicht. Einer dieser Fälle ist in Abb. 6.6 dargestellt; dort werden erneut die Realteile der PES, die Imaginärteile, und die Projektion der Säume gezeigt. Wie man sieht, weist dieser Satz eine völlig neue Gestalt der PES auf: die Säume formen nun eine in sich geschlossene Schleife.

Um die Form dieser Schleife besser zu verstehen, sei ein Blick auf die Gleichung geworfen, die sie beschreibt. Aus $\Im = 0$ folgt zunächst die Gleichung

$$Q_u^2 = -(4\eta\lambda)^{-1} (\Delta E + \Delta\kappa Q_g) (\Delta\Gamma + \Delta\alpha Q_g). \quad (6.27)$$

Mittels der Abkürzungen

$$\tilde{Q}_g = Q_g - \frac{Q_g^{Re,0} + Q_g^{Im,0}}{2}, \quad a^2 = \left(\frac{Q_g^{Re,0} - Q_g^{Im,0}}{2} \right)^2 > 0 \quad \text{und} \quad b^2 = \frac{\Delta\alpha}{\lambda\eta} \Delta\kappa a^2$$

läßt sich dies umformen zu

$$\frac{\tilde{Q}_g^2}{a^2} + \frac{Q_u^2}{b^2} = 1. \quad (6.28)$$

Für $\eta \frac{\Delta\alpha}{4\lambda} > 0$ ist b^2 kleiner als Null, und Gleichung (6.28) beschreibt also die oben für den ersten Satz gefundene *Hyperbel*. Beim zweiten Satz ist $\eta \frac{\Delta\alpha}{4\lambda}$ allerdings negativ - wodurch b^2 positiv wird und die Säume folglich auf einer *Ellipse* liegen. Sowohl die Hyperbel als auch die Ellipse sind um den Mittelwert von $Q_g^{Re,0}$ und $Q_g^{Im,0}$ zentriert.

Diese Ellipse sieht man auch in Abb. 6.6, für die die Parameter so gewählt wurden, dass sowohl $Q_g^{Re,0} < Q_g^{Im,0}$ als auch $\Delta\kappa < \eta \frac{\Delta\alpha}{4\lambda} < 0$ gilt. Die anderen drei Fälle erhält man ebenso wie oben für die Hyperbel-Fälle beschrieben, d.h. durch Austausch der reellen und imaginären Säume, durch Spiegelung an der beschriebenen Gerade, oder durch beide Operationen. Dies entspricht wiederum - genauso wie oben ausgeführt - dem Austausch der Terme in den beiden Ungleichungen, aber nun unter der Bedingung $\eta \frac{\Delta\alpha}{4\lambda} < 0$.

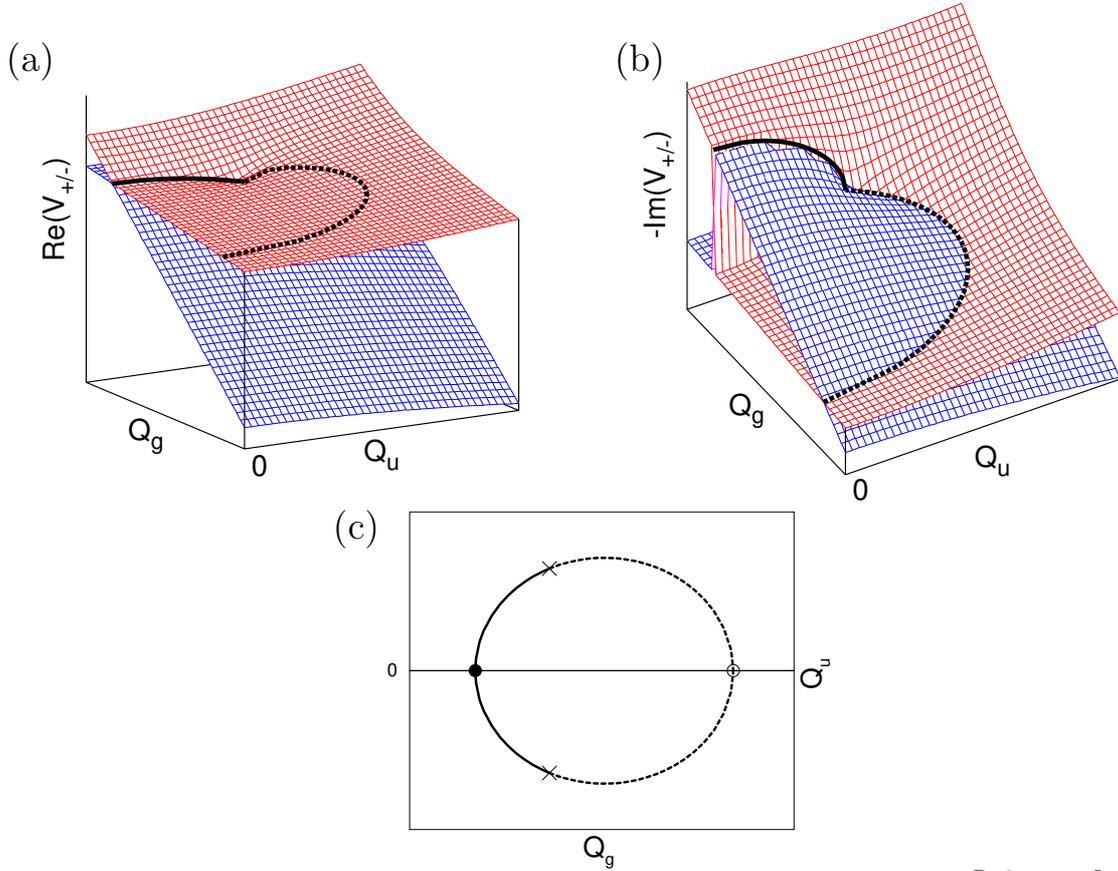


Abbildung 6.6: PES für das vollständig lineare Modell mit $\eta \frac{\Delta\alpha}{4\lambda} < 0$ und $Q_g^{Re,0} < Q_g^{Im,0}$ (s. Text). (a)-(c) sind auf dieselbe Weise dargestellt wie in Abb. 6.2, 6.3 und 6.4, was einen direkten Vergleich der Modelle gestattet. Zu beachten ist hier, dass die Kreuzungs-Säume der Real- und Imaginärteile nun eine *Ellipse* bilden, d.h. die Wechselwirkung ist auf ein endliches Gebiet eingeschränkt. Allerdings ist die Unstetigkeit in den Imaginärteilen immer noch vorhanden.

Einsetzen von Gleichung (6.27) in

$$\Re = (\Delta E + \kappa Q_g)^2 + \frac{1}{4}(\Delta\Gamma\Delta\alpha Q_g)^2 + 4(\lambda^2 - \eta^2)Q_u^2 = 0$$

ergibt die folgenden beiden Lösungen für Q_g :

$${}^{(1)}Q_g = -\frac{\Delta E + \eta \frac{\Delta\Gamma}{4\lambda}}{\Delta\kappa + \eta \frac{\Delta\alpha}{4\lambda}} \quad \text{und} \quad {}^{(2)}Q_g = -\frac{\Delta E - \lambda/\eta\Delta\Gamma}{\Delta\kappa - \lambda/\eta\Delta\alpha}.$$

Für erstere Lösung erhält man nach Einsetzen in Gleichung (6.27):

$${}^{(1)}Q_u = \frac{\Delta E\Delta\alpha - \Delta\Gamma\Delta\kappa}{4\lambda\Delta\kappa + \eta\Delta\alpha};$$

einsetzen von ${}^{(2)}Q_g$ liefert hingegen

$${}^{(2)}Q_u^2 = -\frac{(\Delta E \Delta \alpha - \Delta \Gamma \Delta \kappa)^2}{4(\eta \Delta \kappa + \lambda \Delta \alpha)^2},$$

was wiederum nur imaginäre Lösungen besitzt. Daraus folgt, dass es in allen acht Fällen immer noch *genau zwei* Punkte ($Q_g^{CCI}, \pm Q_u^{CCI}$) gibt, die die reellen und imaginären Kreuzungs-Säume miteinander verknüpfen, wobei $Q_g^{CCI} = {}^{(1)}Q_g$ und $Q_u^{CCI} = {}^{(1)}Q_u$. Die Unstetigkeit im Imaginärteil an den Koordinaten des reellen Saums ist ebenfalls in allen acht Fällen noch vorhanden, wie es am Beispiel von Abb. 6.6 zu sehen ist.

Schließlich sei noch kurz erwähnt, dass durch die absoluten Größen von $\Delta \kappa$ und $\eta \frac{\Delta \alpha}{4\lambda}$ auch noch die relative Lage von Q_g^{CCI} im Verhältnis zu $Q_g^{Re,0}$ und $Q_g^{Im,0}$ gegeben ist:

$$|\Delta \kappa| \left\{ \begin{array}{l} > \\ < \end{array} \right\} \left| \eta \frac{\Delta \alpha}{4\lambda} \right| \Rightarrow |Q_g^{CCI} - Q_g^{Re,0}| \left\{ \begin{array}{l} > \\ < \end{array} \right\} |Q_g^{CCI} - Q_g^{Im,0}|.$$

6.2.7 Modell höherer Ordnung

Die Modifikation des vollständig linearen Modells durch in Q_u quadratische Terme für $V_{1/2}$ und einen bilinearen Term für K führt zu folgenden Ausdrücken:

$$\begin{aligned} V_i &= E_i + \kappa_i Q_g + \mu_i Q_u^2 - \frac{i}{2} (\Gamma_i + \alpha_i Q_g + \beta_i Q_u^2), \quad i = 1, 2; \\ K &= \lambda Q_u + \rho Q_g Q_u. \end{aligned} \tag{6.29}$$

Wenn man wiederum $\Im = 0$ setzt, erhält man hier *zwei* Lösungen für Q_u^2 :

$${}^{(1)}Q_u^2 = -\frac{\Delta E_i + \Delta \kappa_i Q_g}{\Delta \mu} \quad \text{und} \quad {}^{(2)}Q_u^2 = -\frac{\Delta \Gamma_i + \Delta \alpha_i Q_g}{\Delta \beta}.$$

Wenn diese Lösungen in $\Re = 0$ eingesetzt werden, erhält man aber zwei Gleichungen *dritten* Grades in Q_g , die anscheinend nicht allgemein analytisch lösbar sind. Es wären also prinzipiell *zwölf* CCI-Punkte möglich - insgesamt sechs Lösungen für Q_g , wobei für jede jeweils zwei Lösungen $\pm Q_u$ existieren. Wie ein Fit an *ab initio* Daten (s.u.) zeigte, wird allerdings für realistische Parameter anscheinend davon nur *ein* Lösungspaar realisiert.

Wie die Projektion der für die ermittelten Parameter auftretenden Säume in die $Q_g Q_u$ -Ebene zeigt (Abb. 6.7), hat auch dieses Modell Ähnlichkeit mit einer Kombination aus linearen Breiten und komplexer Kopplung. Beide Säume sind gebogen - nun

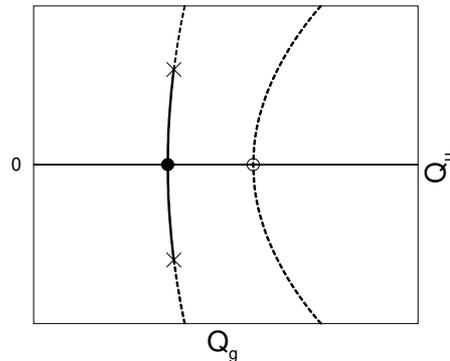


Abbildung 6.7: Projektions-Bild für ein Modell mit quadratischen Termen in Q_u für V_i und einem bilinearen Term für K (s. Text). Gezeigt ist die Projektion der Säume für durch Fit an *ab initio* Daten erhaltene Parameter. Für jene gibt es erneut genau zwei CCI-Punkte, obwohl im Prinzip zwölf möglich wären.

aber in derselben Richtung. Dabei ist die Krümmung des „äußeren“ Saums größer, so dass sich die Säume nirgends vereinigen können. Die Biegung der Säume ist durch die zusätzlichen quadratischen Terme für $V_{1/2}$ bedingt, wie eine nähere Untersuchung zeigte; der bilineare Term $\rho Q_g Q_u$ hat darauf anscheinend keinen Einfluss.

6.2.8 Diskussion

Wie in den vorigen Abschnitten zu sehen war, führen kleine Erweiterungen des Hamilton-Operators des minimalen Modells (Gleichung (6.18)) zu tief greifenden Veränderungen der PES. Insbesondere rief die Hinzunahme von in Q_g linearen Termen für die Breiten einen weiteren Kreuzungssaum im Imaginärteil der PES hervor. Hingegen führte die Einführung einer komplexen Kopplung (linear in Q_u) zu einer Biegung der ursprünglichen Säume. Ein Modell höherer Ordnung (Abschnitt 6.2.7) mit quadratischen Termen in Q_u für $V_{1/2}$ vereinte jene beiden Features: hier traten zwei gebogene Säume auf. Alle vier Modelle weisen imaginäre Durchschneidungs-Säume auf, die sich in Richtung von Q_u bis ins Unendliche erstrecken. Aber dies stellt kein wirkliches Problem dar, da hier nur Entwicklungen von \mathbf{V} (Gleichung (6.10)) in der Nähe von \mathbf{Q}_0 untersucht wurden. Tatsächlich gilt eigentlich $K \rightarrow 0$ für $Q_u \rightarrow \infty$, d.h. für große Werte von Q_u wechselwirken die PES nicht mehr.

Durch Kombination der beiden oben angesprochenen Erweiterungen und Einschränkung der Parameter auf bestimmte Werte erhielt ich PES, für die die reellen und ima-

ginären Säume zusammen eine geschlossene Schleife formen. Dies wurde bei keinem anderen untersuchten Modell beobachtet, und die Einführung einer komplexen Kopplung (zusammen mit dem sinnvoll erscheinenden Ansatz linearer Breiten) stellt wohl die konzeptionell einfachste und natürlichste Möglichkeit dar, einen geschlossenen Ring für die Säume zu erhalten. Erwähnenswert ist auch eine mathematische Kuriosität: Für PES von gebundenen Zuständen hat die Durchschneidung die Form eines Doppelkegels, wohingegen die Modelle mit einem komplexen Kopplungsterm Kreuzungs-Säume ergeben, die die Form einer Parabel, Hyperbel oder Ellipse haben. Diese drei Formen kann man aber gerade auch durch Schneiden eines Doppelkegels mit einer Ebene erhalten.

Es bleibt immer noch das Problem der Unstetigkeit in den Imaginärteilen der PES (s. z.B. Abb. 6.6). Um dieses Phänomen näher zu untersuchen, probierte ich auch kompliziertere Modelle aus, die höhere Ordnungen von Q_g und Q_u in $V_{1/2}$ und K mit einbezogen - beispielsweise jenes Modell aus Abschnitt 6.2.7. Diese Modell-Hamilton-Operatoren haben allerdings den Nachteil, dass sie im Allgemeinen nicht mehr analytisch lösbar sind. Abgesehen davon verschwand die Unstetigkeit innerhalb der besseren Modelle auch nicht. Man muss also wohl den Schluss ziehen, dass sie eine dem adiabatischen Bild innewohnende Eigenschaft der Kreuzung von komplexen Flächen ist. Um zu überprüfen, ob diese Unstetigkeit durch *ab initio* Daten reproduziert wird, entschied ich mich für die Untersuchung eines praktischen Beispiels. Die komplexen PES für dieses Beispiel und deren Beziehung zu dem Modell-Hamilton-Operator werden in Kapitel 6.3 ausführlich beschrieben.

Schließlich muss noch erwähnt werden, dass alle untersuchten Modelle eine weitere Gemeinsamkeit haben: Es gibt immer *genau zwei* CCI-Punkte, die den reellen und den imaginären Saum verbinden (für das Modell höherer Ordnung (Abschnitt 6.2.7) wurden diese allerdings nur numerisch für gegebene, realistische Parameter gefunden, nicht allgemein analytisch). Dies scheint folglich ein allgemeines Phänomen der Kreuzung von PES metastabiler Zustände zu sein - vielleicht tritt es sogar ebenso häufig auf, wie sein reelles Analogon von zwei PES, die eine konische Durchschneidung aufweisen. Dieses spezielle Verhalten zweier komplexer PES, vor allem das allgemeinste Modell, das in Abschnitt 6.2.6 präsentiert wurde, wird deshalb im Folgenden mit *doppelt kreuzende komplexe Energieoberflächen* (doubly intersecting complex energy surfaces, DICES) bezeichnet.

Eine weitere wichtige Beobachtung ist, dass die nicht-adiabatischen Kopplungs-

Operatoren Λ_{ij} an diesen beiden CCI-Punkten singulär sind - was auch an konischen Durchschneidungen zwischen PES reeller Zustände beobachtet wird. [34] Dies wurde für das minimale Modell schon von Estrada et al. gezeigt [202] und gilt für die erweiterten Modell-Hamilton-Operatoren, die hier präsentiert wurden, weiterhin. Die adiabatische Näherung bricht also an den CCI-Punkten zusammen und man muss tatsächlich die Gruppen-adiabatische Näherung verwenden.

6.3 Resonanzen im Chlorethen-Anion

Das Chlorethen-Anion stellte sich als hervorragend geeignetes Beispiel heraus, das Auftreten von DICES in einem realistischen Molekül zu überprüfen. Dies liegt darin begründet, dass mehrere theoretische Beobachtungen zu folgender Hypothese geführt hatten: Dieses Anion weist demnach sowohl eine Σ^* - (${}^2A'$) als auch eine Π^* -artige Resonanz (${}^2A''$) auf, die sich in der Nähe der Gleichgewichts-Geometrie des entsprechenden neutralen Chlorethens kreuzen (s. z.B. Refs. [173, 225]).

In Studien mittels Elektronendurchgangs-Spektroskopie (electron transmission spectroscopy, ETS) [133] wurde dissoziative Elektronenanlagerung (dissociative electron attachment, DEA) beobachtet, was zu einem Ethenyl-Radikal (besser als Vinyl bekannt) und einem Chlorid-Anion führt. Ähnliche Prozesse wurden auch in vielen anderen ungesättigten organischen Verbindungen aufgefunden, die alle gemeinsam haben, dass ein Halogenatom mit einem Kohlenstoffatom verknüpft ist, das an der ungesättigten Bindung teil hat. Beispiele sind Chlorbenzol (Ref. [145] und darin enthaltene Referenzen), Mono- bis Tetrachlorethen (s. z.B. Refs. [172, 174, 226]) und Chloruracil. [209, 210] DEA an Letzteres wird als ein wichtiger Beitrag zu Strahlungsschäden von DNS diskutiert. [209, 227] Hinzu kommt, dass (ungesättigte) halogenierte Kohlenwasserstoffe eine der Hauptbelastungen der Umwelt darstellen und der DEA-Prozess einen ökonomischen Weg zu bieten scheint, das (die) Halogenatom(e) aus diesen Verbindungen zu entfernen (s. z.B. Christophorou und Hunter in Ref. [228], S. 318). Nicht vergessen werden darf auch, dass DEA nicht auf ungesättigte organische Verbindungen beschränkt ist, die ein Halogenatom beinhalten, sondern von weit breiterem Interesse ist - was einige kürzlich erschienene Übersichtsartikel anhand vieler anderer Beispiele demonstrieren. [229–231]

Man hat folgende Vorstellung vom DEA-Prozess in Chlorethen und verwandten Molekülen: Zuerst wird das Elektron in das π^* -Orbital der ungesättigten Kohlenstoff-

Kohlenstoff-Bindung eingefangen. Daraus resultiert ein Resonanzzustand, der energetisch tiefer liegt und eine längere Lebenszeit besitzt als der metastabile Zustand, der durch Elektroneneinfang in das σ^* -Orbital entsteht. Das Elektron wird dann in das σ^* -Orbital übertragen, und zwar an einer Kernkonfiguration, an der die Lebenszeit des entsprechenden repulsiven ${}^2A'$ -Zustands lang genug ist, um schließlich zur Dissoziation des Moleküls zu führen - wobei ausgesagt wird, dass diese Elektronenübertragung durch die Kernbewegung vermittelt wird. Nur wenige Veröffentlichungen haben sich bisher mit den Details dieses Prozesses beschäftigt (s. z.B. Refs. [173, 232, 233]). Insbesondere existiert keine theoretische Arbeit, die die metastabile Natur des Systems explizit berücksichtigt. Aber bei der theoretischen Beschreibung des DEA-Prozesses ist es unverzichtbar, diese Metastabilität mit einzubeziehen, was also die Berechnung der komplexen PES erforderlich macht.

Bemerkenswert ist vor allem auch, dass das Chlorethen-Anion den Prototyp für alle anderen halogenierten, ungesättigten organischen Verbindungen darstellt, da es aus nur zwei Kohlenstoffatomen besteht, die mittels einer Doppelbindung verknüpft und mit einem Halogenatom verbunden sind. Die drei Wasserstoffatome, die die übrigen Bindungen absättigen, liegen in derselben Ebene, so dass insgesamt eine C_S -symmetrische Struktur resultiert.

6.3.1 Details zu den Berechnungen

Die in Kapitel 5 eingeführte Methode CAP/ $\Sigma^{(2)}$ ermöglichte die Berechnung der *ab initio* Daten der komplexen PES, wobei Abb. 6.8 die betrachteten Auslenkungen definiert. Zunächst optimierte ich die Geometrie des neutralen Chlorethen-Moleküls mittels HF-SCF und des Standard-Basissatzes 6-31G*. Auf diese Geometrie \mathbf{Q}_0 (s. Kapitel 6.1) beziehen sich die in den folgenden Rechnungen verwendeten Auslenkungen Q_g und Q_u . Die Standard-Rechnungen wurden mit Hilfe der Programmpakete GAMESS UK 6.2.1 [91] und MOLCAS 5 [86] durchgeführt.

Für die Berechnung der Resonanzenergien und -breiten an den verschiedenen Kernpositionen mittels CAP/ $\Sigma^{(2)}$ kam ein DZ+1s8p(1.6)+2d1f-Basissatz zur Anwendung. Das heißt, zum Standard-Basissatz DZ von Dunning und Hay [126] wurden für die Kohlenstoffatome und das Chloratom jeweils acht diffuse p -artige Funktionen hinzugenommen, deren Exponenten mit dem Faktor 1.6 skaliert wurden. Für eine bessere Beschreibung der Winkelkorrelation wurden zusätzlich die d - und f -artigen Funktio-

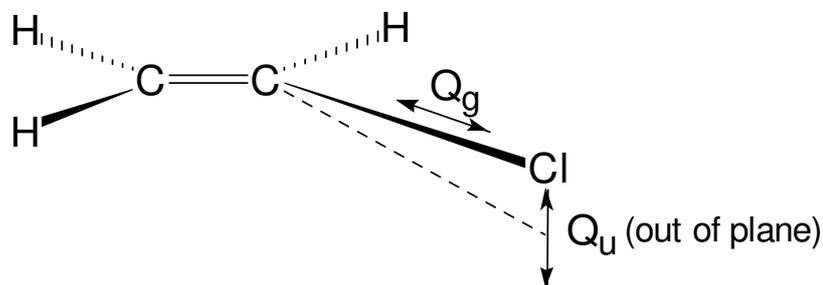


Abbildung 6.8: Ansicht des Chlorethen-Moleküls und Definition der betrachteten Auslenkungen. An der Gleichgewichts-Geometrie Q_0 liegen alle Atome in einer Ebene. Q_g entspricht nun der Verlängerung der Kohlenstoff-Chlor-Bindung relativ zu Q_0 , Q_u der Auslenkung des Chloratoms aus der durch die übrigen Atome definierten Ebene.

nen des cc-pVTZ-Basissatzes [113,234] auf jene Atome gesetzt. Die zusätzliche *s*-artige Funktion hatte für die Kohlenstoffatome den Exponenten 0.0765 und für das Chloratom 0.0942. An den Wasserstoffatomen stellte sich der DZ-Basissatz als ausreichend heraus. Durch Einfrieren der Core- und Löschen der Anti-Core-Orbitale erhielt ich somit 111 MOs von A' - und 47 von A'' -Symmetrie, die durch Absenkung der Symmetrie durch Auslenkung des Chloratoms aus der Molekülebene zu 158 MOs zusammenfallen. Weiterhin kam ein Box-CAP der Größe 3 an zur Anwendung (s. Abschnitt 5.1.3).

Nach Berechnung der PES versuchte ich, den vollständig linearen Modell-Hamilton-Operator aus Abschnitt 6.2.6 an diese Daten zu fitten. Dies erfüllte einen doppelten Zweck: Einerseits erlaubte der Fit eine Überprüfung der Anwendbarkeit des Modells, andererseits wird damit natürlich auch ein analytischer Ausdruck für die komplexen PES zur Verfügung gestellt, der für eine Behandlung der Molekül-Dynamik des DEA-Prozesses notwendig ist. Eine wichtige Bemerkung bleibt noch: Im Folgenden wird η sowohl für den Stärkeparameter des CAPs (vgl. Kapitel 5.1.2), als auch als Parameter des vollständig linearen Modells verwendet. Aus dem Zusammenhang sollte allerdings klar ersichtlich sein, um welches η es sich jeweils handelt.

6.3.2 Resultate

Ich berechnete die Siegert-Energien an 110 verschiedenen Kernkonfigurationen, d.h. für 110 Punkte (Q_g, Q_u). Q_g lag dabei zwischen 0.0 und 0.8 au und Q_u erstreckte sich über den Bereich von 0.0° bis 10.0° . Die Lösung des elektronischen Eigenwert-Problems an jeder einzelnen Kernkonfiguration ergab die adiabatischen PES. Die erhaltenen Daten

wiesen deutlich auf nur zwei energetisch nahe beieinander liegende Resonanzzustände hin, was die Benutzung des vollständig linearen Modell-Hamilton-Operators gestattete.

Abb. 6.9 zeigt die Abhängigkeit der negativen Elektronenanlagerungs-Energie und der Breite des Σ^* - und des Π^* -Resonanzzustands von Q_g , d.h. einen Schnitt durch die PES an der Stelle $Q_u = 0$. Darin sind die Anlagerungsenergien mittels durchgezogener Linien und ausgefüllten Symbolen dargestellt, wohingegen gestrichelte Linien und leere Symbole für die Breiten gewählt wurden. Energien und Breiten der Σ^* -Resonanz werden durch Kreise symbolisiert, diejenigen der Π^* -Resonanz durch Quadrate. An der Gleichgewichts-Geometrie des neutralen Chlorethens $(Q_g, Q_u) = (0, 0) = \mathbf{Q}_0$ fand ich für den Σ^* -Zustand eine Elektronenanlagerungs-Energie von 2.36 eV - im Vergleich mit von Experimentatoren angegebenen Werten von 2.84 eV [172, 174] und 2.9 eV [173]. Die entsprechenden Werte für den Π^* -Zustand sind 1.59 eV aus meiner Rechnung und 1.2 eV [226] und 1.28 eV [172–174] aus experimentellen Daten. Natürlich können durch die im Experiment vorhandenen Schwingungsanregungen die vertikalen Anlagerungsenergien nicht direkt aus den Messdaten abgeleitet werden, d.h. die experimentellen Werte müssen als Schätzwerte verstanden werden. Ein damit verwandter Grund für die Abweichung zwischen berechneten und experimentellen Daten wird unten diskutiert, wobei besonderes Augenmerk auf das unterschiedliche Vorzeichen der Abweichung für den Σ^* - bzw. Π^* -Zustand gelegt wird. Für metastabile Zustände von Molekülen dieser Größenordnung sind die Resultate allerdings von akzeptabler Genauigkeit.

Wichtig ist es, die kleinen Schwankungen der Kurven für die Energie und Breite des Σ^* -Resonanzzustands zu beachten. Diese resultieren aus der Tatsache, dass ich für fast jeden Punkt (Q_g, Q_u) *zwei* Stabilisierungs-Punkte in den η -Trajektorien (s. Kapitel 5.1.3) fand. In den meisten Fällen konnte nicht entschieden werden, welcher davon der Richtige war. Da beide Punkte zusammen jeweils ein relativ breites Doppelminimum in der Geschwindigkeit der η -Trajektorie anstatt des üblichen einzelnen verursachten, ergaben sie zumindest recht ähnliche Energien und Breiten. Aber sogar durch die Wahl der Punkte, die die glatteste Kurve ergaben, erhielt ich trotzdem die in Abb. 6.9 gezeigten Schwankungen. Dieses Problem hat eine naheliegende Erklärung: Durch die Verlängerung der C-Cl-Bindung werden die Basisfunktionen auf dem Chlорatom zwangsläufig mitbewegt, was unter dem Strich einem Wechsel des Basissatzes entspricht. Die Nutzung eines größeren Basissatzes könnte dieses Problem folglich wahrscheinlich lösen, ist aber für die große Anzahl der hier zu berechnenden Punkte nicht

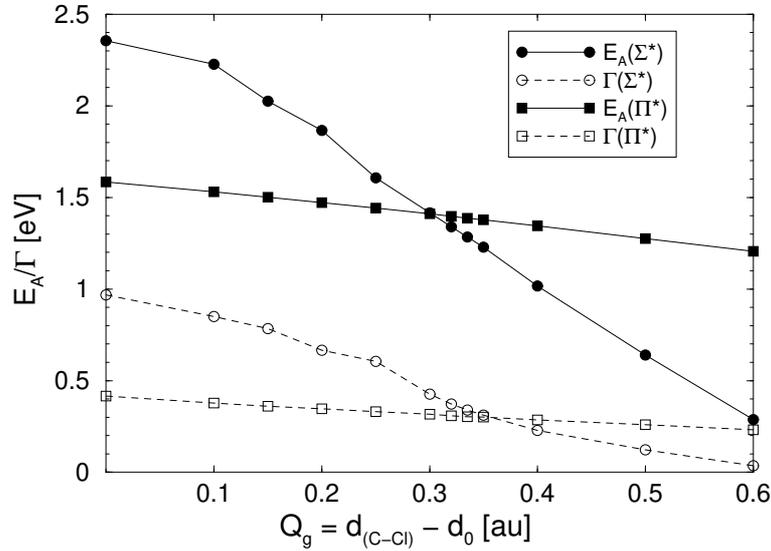


Abbildung 6.9: *Ab initio* Daten für die Resonanzen des Chlorethen-Anions. Gezeigt wird die Q_g -Abhängigkeit ($Q_u = 0$) der negativen Elektronenanlagerungs-Energien (durchgezogene Linien) und der Breiten (gestrichelte Linien) der Σ^* - (Kreise) und Π^* - (Quadrate) Resonanzen von Q_g ($Q_u = 0$). Hier wurden die Linien nur der Übersichtlichkeit halber eingezeichnet. Zu beachten sind die Schwankungen in den Kurven der Σ^* -Resonanz, die durch den effektiven Wechsel des Basissatzes unter Verlängerung der C-Cl-Bindung bedingt sind.

i	Fit		berechnet		experimentell	
	1	2	1	2	1	2
E_i	2.563	1.608	2.36	1.59	2.84	1.28
Γ_i	1.254	0.404	0.97	0.42		
κ_i	-3.827	-0.661				
α_i	-2.728	-0.303				
λ	1.717					
η	1.112					

Tabelle 6.1: Parameter für das vollständig lineare Modell, die aus dem Fit an *ab initio* Daten für das Chlorethen-Anion erhalten wurden. Insgesamt wurden 76 Punkte (Q_g, Q_u) verwendet, d.h. 152 Energien und 152 Breiten. E_i und Γ_i sind in eV angegeben, κ_i und α_i in eV/au und λ und η in eV/Radian. Zum Vergleich erscheinen hier auch die mittels CAP/ $\Sigma^{(2)}$ berechneten und die aus Experimenten abgeleiteten Werte (s. Text).

praktikabel.

Fit des vollständig linearen Modells

Glücklicherweise sind diese Schwankungen in der Gegend der Durchschneidung der PES nicht allzu ausgeprägt. Ich beschränkte mich daher auf folgende Werte: Q_g zwischen 0.25 und 0.4 au und $Q_u \leq 2^\circ$, wodurch auch die Voraussetzung von kleinen Auslenkungen, die für eine Entwicklung in Q_g und Q_u nötig ist, erfüllt wird. Die sich so ergebenden 76 Punkte, entsprechend insgesamt 152 Elektronenanlagerungs-Energien und 152 Breiten, wurden für einen Fit des vollständig linearen Modells, das in Abschnitt 6.2.6 eingeführt wurde, verwendet. Dies ergab die in Tab. 6.1 zusammengestellten Werte für die zehn Parameter $E_i, \kappa_i, \Gamma_i, \alpha_i$ ($i = 1, 2$), λ und η . Mit einem Wert von 0.024 für die Summe der quadrierten Differenzen, entsprechend einer Standardabweichung von 9 meV, ist der Fit relativ gut. Unter Benutzung der erhaltenen Parameter ergaben sich folgende explizite Werte: $Q_g^{Re,0} = 0.3016$ au, $Q_g^{Im,0} = 0.3503$ au, $Q_g^{CCI} = 0.3070$ au und $Q_u^{CCI} = 0.8766^\circ$.

Abb. 6.10 und 6.11 vergleichen die aus dem Fit erhaltenen PES mit den *ab initio* Daten. Abb. 6.10(a) zeigt dabei eine Vergrößerung des hier relevanten Bereichs von Abb. 6.9, in der die in Abb. 6.10(b-d) und 6.11(a+b) gezeigten Schnitte durch die PES senkrecht zur Q_g -Achse, d.h. entlang Q_u , durch senkrechte gestrichelte Linien markiert sind. Es gibt hier allerdings einige wichtige Unterschiede: Kreise entsprechen nun der oberen (d.h. energetisch höheren) PES und Quadrate der unteren PES, da die Zuordnung zu Σ^* oder Π^* für $Q_u \neq 0$ nicht mehr länger Sinn macht. Die Punkte stellen weiterhin *ab initio* Daten dar, wohingegen die Kurven nun entsprechend dem gefitteten Modell gezogen wurden.

Abb. 6.10(b) zeigt den ersten der Schnitte entlang Q_u und befindet sich an der Stelle $Q_g = 0.3$ au, d.h. sehr nahe an $Q_g^{Re,0}$ (s.o.). Man sieht, dass die Realteile der PES sich beinahe kreuzen und dass die Imaginärteile der PES sich bei etwa $Q_u = 1^\circ \approx Q_u^{CCI}$ bereits einander annähern. Schnitt 6.10(c) bei $Q_g = 0.304$ wurde zwischen $Q_g^{Re,0}$ und Q_g^{CCI} gezogen und zeigt zwei Punkte des reellen Saums bei ca. $Q_u = \pm 0.75^\circ$ und die Unstetigkeit im Imaginärteil an denselben Stellen. Der dritte Schnitt, der in Abb. 6.10(d) dargestellt ist, liegt kurz hinter Q_g^{CCI} bei $Q_g = 0.308$, d.h. die Realteile der PES haben sich gerade erst voneinander getrennt. Die Imaginärteile zeigen auch nicht länger eine Unstetigkeit, sondern zwei einfache Kreuzungs-Punkte (aus dem imaginären Durchschneidungs-Saum), die natürlich symmetrisch zur Q_g -Achse liegen. In Schnitt 6.11(a) bei $Q_g = 0.335$ ist der Abstand zwischen den beiden Kreuzungs-Punkten im

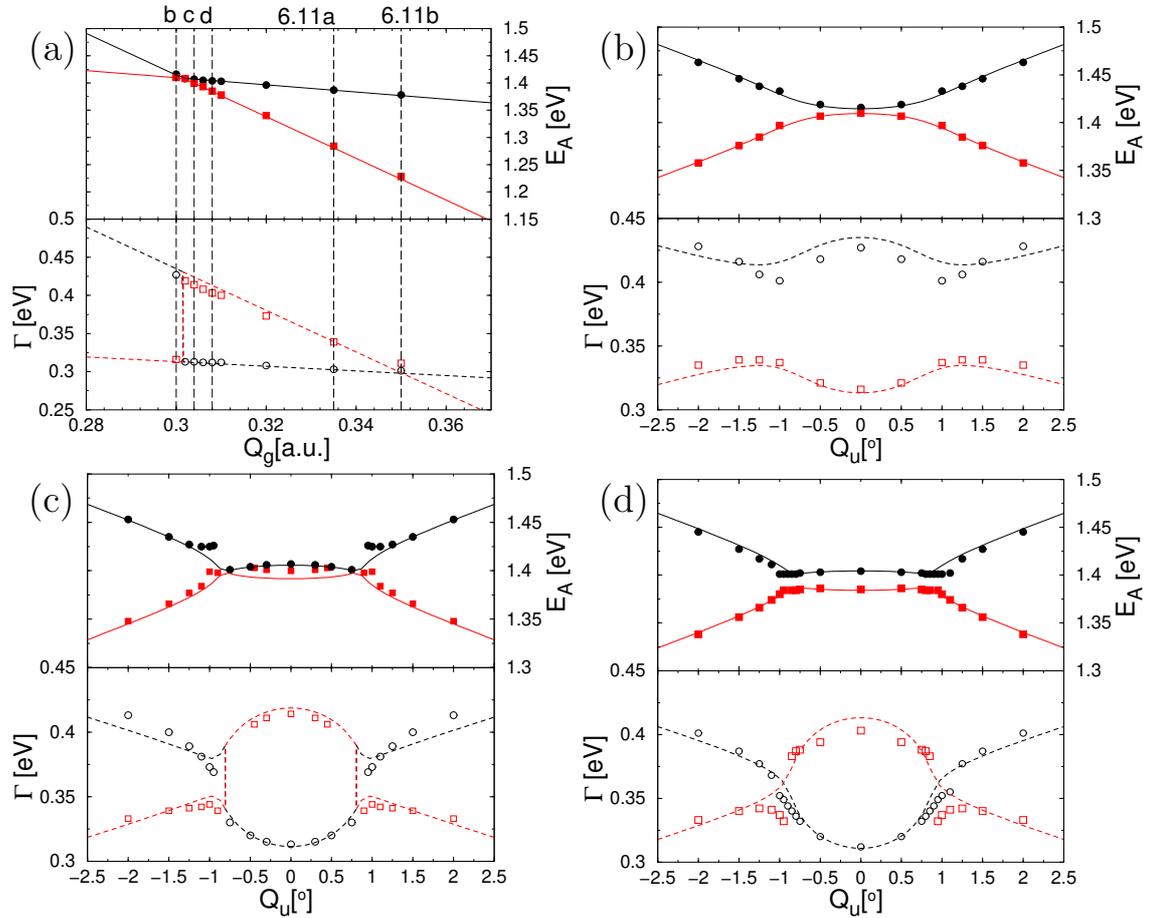


Abbildung 6.10: Vergleich der *ab initio* Daten für das Chlorethen-Anion mit dem vollständig linearen Modell anhand mehrerer Schnitte durch die PES der beiden Resonanzzustände. Für die *ab initio* Daten der oberen Kurve wurden schwarze Kreise, für jene der unteren Kurve rote Quadrate gewählt. Die Linien entsprechen den Ergebnissen, die mittels des Modells erhalten wurden, wobei durchgezogene die Energien und gestrichelte die Breiten darstellen. (a) zeigt eine vergrößerte Ansicht des relevanten Bereichs von Abb. 6.9, wobei die senkrechten, gestrichelten Linien die in (b)-(d) und Abb. 6.11 (a+b) dargestellten Schnitte markieren. Jene werden im Text näher diskutiert und liegen an den folgenden Werten von Q_g : (b) 0.3 au, (c) 0.304 au und (d) 0.308 au.

Imaginärteil in Q_u -Richtung fast maximal, da der Schnitt etwa in der Mitte von $Q_g^{Re,0}$ und $Q_g^{Im,0}$ gezogen wurde. Hingegen sind die Realteile der PES nun glatte Kurven, denen man ihre Wechselwirkung nicht mehr direkt ansieht. Bei $Q_g = 0.35$ ist das Fehlen der Wechselwirkung zwischen den Realteilen der PES wohl noch offensichtlicher als in der vorigen Figur, da Abb. 6.11(b) beinahe gerade Linien zeigt. Die imaginären PES haben sich hier beinahe getrennt, da $Q_g^{Im,0}$ nur wenig größer als 0.35 ist. Zu beachten

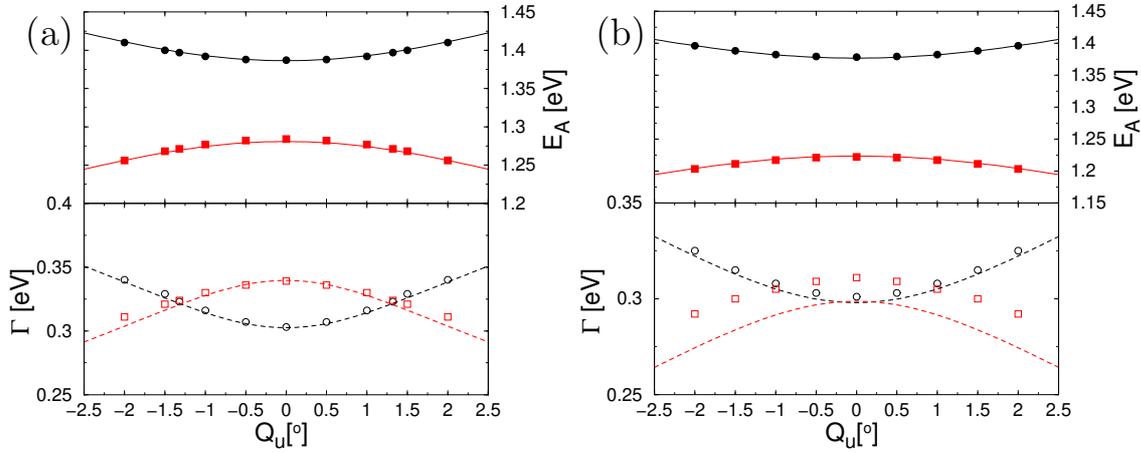


Abbildung 6.11: Vergleich der *ab initio* Daten für das Chlorethen-Anion mit dem vollständig linearen Modell anhand mehrerer Schnitte durch die PES der beiden Resonanzzustände. Für die Wahl der Beschriftung s. Abb. 6.10. Die Schnitte liegen an den folgenden Werten von Q_g : (a) 0.335 au und (b) 0.35 au

ist auch der leicht veränderte Maßstab zwischen Abb. 6.10(b-d), Abb. 6.11(a) und Abb. 6.11(b), was allerdings keinen Einfluss auf die diskutierten Punkte hat.

Es ist klar ersichtlich, dass alle Features des Modells durch die Daten zumindest qualitativ wiedergegeben werden. Die Durchschneidungs-Säume bilden eine geschlossene Schleife und der reelle und der imaginäre Saum sind durch *zwei* CCI-Punkte verbunden, die symmetrisch zur Q_g -Achse liegen. Die ausgeprägteste Abweichung zwischen dem Modell und den *ab initio* Daten resultiert aus den Schwankungen, die durch den Basissatz-Wechsel mit anwachsendem Q_g bedingt sind. Zusätzlich stellt der Modell-Hamilton-Operator aus Abschnitt 6.2.6 nur eine Entwicklung bis zur ersten Ordnung dar, was größere Abweichungen für größere Werte von Q_g/Q_u erwarten lässt. Wenn man diese beiden Punkte berücksichtigt, stimmen Fit und *ab initio* Daten erstaunlich gut überein.

Das Ziel, die Unstetigkeiten im Imaginärteil der PES zu reproduzieren, konnte leider nicht erreicht werden. Gerade an jenen Punkten, an denen sie erwartet wurden (nahe den CCI-Punkten), traten numerische Probleme auf. Entweder tauchten zusätzliche Stabilisierungs-Punkte in den η -Trajektorien auf, oder es konnten im Gegensatz dazu überhaupt keine Stabilisierungs-Punkte gefunden werden - dies galt für beinahe alle Konfigurationen im interessierenden (Q_g, Q_u) -Bereich (vgl. z.B. Abb. 6.10(c)). Die numerischen Probleme bei den *ab initio* Berechnungen in der Nähe der CCI-Punkte

können als ein deutliches Zeichen interpretiert werden, dass dort tatsächlich eine Unstetigkeit existiert, die aber durch den immer noch relativ kleinen Basissatz nicht dargestellt werden kann.

Obige Resultate erlauben es nun, einen möglichen Grund für die Abweichung der experimentellen von den berechneten Werten an der Gleichgewichts-Geometrie vorzuschlagen. Wenn man die Realteile der PES betrachtet, ist es offensichtlich, dass diese sich mit wachsendem Q_u abstoßen. Daraus folgt, dass man für die Σ^* -Resonanz eine betragsmäßig größere Elektronenaffinität und für die Π^* -Resonanz eine kleinere misst als an der Gleichgewichts-Geometrie, wenn einige Schwingungsmoden entlang Q_u angeregt sind. Dies würde schön erklären, warum die berechnete Energie für den Σ^* -Zustand anscheinend zu hoch und jene für den Π^* -Zustand zu niedrig ist. Mit Hilfe des Modells und den durch Fit erhaltenen Parametern erhält man sogar Energien von 2.85 bzw. 1.32 eV für den unteren und den oberen Zustand bei $(Q_g, Q_u) = (0.0, \pm 20.0^\circ)$, was sehr nahe an den experimentellen Werten (s.o.) liegt. Aber einerseits würde eine solch große Auslenkung in Q_u extrem hoch angeregte Schwingungen erfordern, andererseits gibt das gefittete Modell im Vergleich mit den *ab initio* Daten die Energie des Σ^* -Resonanzzustands bei \mathbf{Q}_0 nicht gut wieder (s. Tab. 6.1). Nichtsdestotrotz gilt die hier gegebene Erklärung zumindest qualitativ.

Molekülorbitale

Schließlich sei noch ein Blick auf die Orbitale geworfen, die durch das zusätzliche Elektron besetzt werden. Normalerweise liefern Berechnungen mit Hilfe des Elektronen-Propagators so genannte Dyson-Orbitale (vgl. Abschnitt 5.1.1), die als korrelierte Verallgemeinerung von Molekülorbitalen angesehen werden können. [42] Da der Hamilton-Operator der CAP/ $\Sigma^{(2)}$ -Methode und auch der hier untersuchten Modelle komplex-symmetrisch ist, erhält man damit folglich *komplexe* Dyson-Orbitale. Jene seien im Folgenden der Einfachheit halber als verallgemeinerte Molekülorbitale (generalized molecular orbitals, GMOs) bezeichnet.

In Abb. 6.12 werden die kompakten Teile der beiden GMOs gezeigt, aufgeteilt in ihre reellen und imaginären Anteile. Zu beachten ist dabei, dass der Imaginärteil sehr viel diffuser ist, d.h. die Oberflächen gleicher Elektronendichte sind für den Imaginärteil für eine etwa eine Größenordnung kleinere Dichte dargestellt. Man sieht sofort einige interessante Punkte: An der Gleichgewichtsgeometrie sehen sowohl der Real- als auch der

Imaginärteil beider GMOs tatsächlich wie typische σ^* - und π^* -Orbitale aus - allerdings hat der Imaginärteil die entgegengesetzte Phase wie der Realteil.

Nahe der CCI-Punkte ergeben sich einige tief greifende Veränderungen in den GMOs: Während der Realteil des oberen (im Sinne von energetisch höheren) Orbitals sich kaum von einem π^* -Orbital unterscheidet, zeigt der Realteil des unteren Orbitals deutliche Anzeichen einer Mischung der π^* - und σ^* -Orbitale. Zusätzlich haben die Imaginärteile der GMOs ihren Platz getauscht: nun gehört ein σ^* -artiger Imaginärteil zum π^* -artigen Realteil und ein deutlich π^* -artiger Imaginärteil zum gemischten, aber hauptsächlich σ^* -artigen Realteil. Dieses Bild passt schön zu jenem, das bei den PES erhalten wurde. Die Realteile der PES haben sich an diesem Punkt des Kernkonfigurations-Raums nämlich schon gekreuzt, aber die Imaginärteile noch nicht. Folglich entsprechen die Real- und Imaginärteile der Orbitale den jeweiligen Teilen der komplexen Energien.

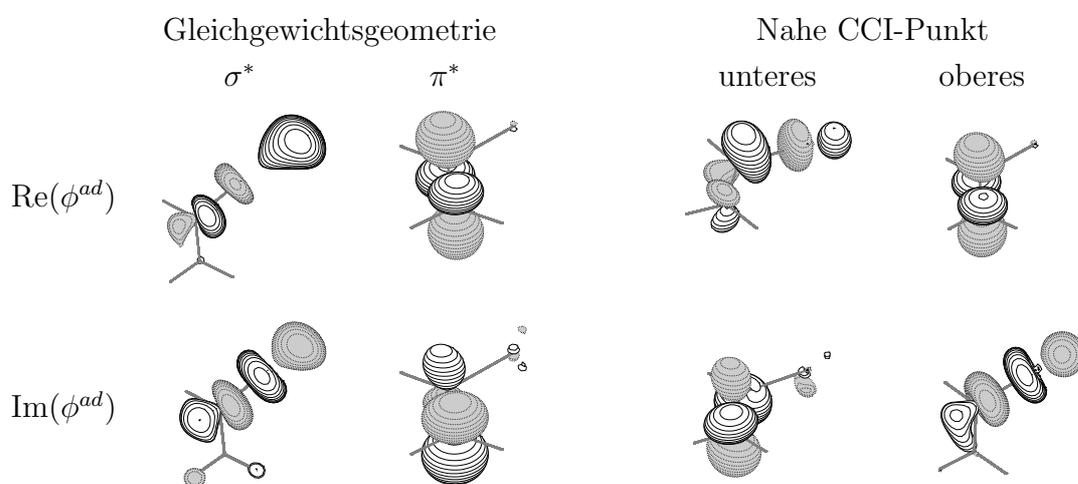


Abbildung 6.12: Verallgemeinerte Molekülorbitale (s. Text) des Chlorethen-Anions, die mit CAP/ $\Sigma^{(2)}$ an zwei verschiedenen Kernkonfigurationen berechnet wurden. Das Chloratom findet sich in der oberen rechten Ecke. An der Gleichgewichtsgeometrie des neutralen Chlorethens kann man die Orbitale einfach dem σ^* - bzw. π^* -Typ zuordnen. Aber in der Nähe der CCI-Punkte sieht der Realteil des Orbitals mit der niedrigeren Energie (bezeichnet mit „unteres“) wie eine Mischung aus beiden Orbitaltypen aus; hingegen zeigt jenes mit der höheren Energie (bezeichnet mit „oberes“) keine offensichtlichen Beimischungen. Zusätzlich haben die Imaginärteile des oberen und unteren Orbitals die Plätze getauscht.

6.4 Jahn-Teller-Effekt für gebundene Zustände

Nach der Behandlung der Wechselwirkung nicht-entarteter metastabiler Zustände soll nun ein Blick auf die vibronische Kopplung von entarteten Resonanzen geworfen werden. Dies geschieht hauptsächlich am Beispiel des $E \otimes e$ Jahn-Teller-Effekts, in Abschnitt 6.5.3 werden aber auch andere Fälle kurz untersucht.

Zunächst sollen die Grundlagen des $E \otimes e$ JT-Effekts kurz angesprochen werden, sowohl um die verwendete Notation einzuführen, als auch um einen einfachen Vergleich mit dem JT-Effekt für metastabile Zustände zu ermöglichen. Im Folgenden werden der Einfachheit halber atomare Einheiten verwendet.

Das einfachste Molekül, für das eine JT-Verzerrung auftreten kann, ist ein dreiatomiges mit D_{3h} -Symmetrie. Für Moleküle dieser Art und solche mit ähnlichem Grundgerüst, ist eine doppelt entartete Schwingungsmode, die einen doppelt entarteten elektronischen Zustand koppelt, leicht vorstellbar. Man kann die Komponenten dieser Mode dergestalt wählen, dass eine davon C_{2v} -Symmetrie erhält, während die zweite dazu orthogonal ist und zu Kernkonfigurationen führt, die nur noch eine Spiegelebene besitzen (C_s -Symmetrie). Erstere Komponente wird üblicherweise mit Q_θ bezeichnet, die andere mit Q_ϵ . Die Bezeichnungen von Schwingungsmoden mit höherer Entartung bzw. von jenen von Molekülen anderer Symmetrie können der Literatur (z.B. Ref. [214]) entnommen werden.

Um die *diabatische* Darstellung des Hamilton-Operators des Moleküls, entwickelt in obigen Koordinaten bis zur zweiten Ordnung, zu erhalten, wurden verschiedene Wege vorgeschlagen (s. z.B. Refs. [214, 215, 235–237]). Wenn der Operator in der Basis des reellen, zweifach entarteten Zustands E dargestellt wird, ergibt er sich zu

$$\hat{H} = \hat{T}_N \mathbf{1} + \mathbf{V} = \left[\hat{T}_N + V_E \right] \mathbf{1} + F_E \mathbf{A}_1 + G_E \mathbf{A}_2. \quad (6.30)$$

Hier ist \hat{T}_N der Operator der kinetischen Energie und $\mathbf{1}$ die 2×2 Einheitsmatrix. Die Energie des entarteten Zustands ist in harmonischer Näherung gegeben durch

$$V_E = E_E + \frac{1}{2} \omega_E^2 (Q_\theta^2 + Q_\epsilon^2), \quad (6.31)$$

und die linearen und quadratischen Kopplungsterme werden mit Hilfe der folgenden Matrizen dargestellt:

$$\mathbf{A}_1 = \begin{pmatrix} Q_\theta & Q_\epsilon \\ Q_\epsilon & -Q_\theta \end{pmatrix} \quad (6.32)$$

und

$$\mathbf{A}_2 = \begin{pmatrix} Q_\theta^2 - Q_\epsilon^2 & -2Q_\theta Q_\epsilon \\ -2Q_\theta Q_\epsilon & -(Q_\theta^2 - Q_\epsilon^2) \end{pmatrix}. \quad (6.33)$$

Die *adiabatischen* PES $V_{1,2}$ erhält man wie in Abschnitt 6.1.1 erläutert durch Diagonalisierung des Potentialterms \mathbf{V} aus Gleichung (6.30). Zunächst soll nur die lineare Entwicklung in den Koordinaten betrachtet werden, was der Vernachlässigung des quadratischen Kopplungsterms, also $G_E = 0$, entspricht. So erhält man die berühmte „Sombbrero“-Geometrie („mexican hat“) [214] der adiabatischen PES. Diese wird durch

$$V_{1,2} = V_E \pm |F_E| \rho \quad (6.34)$$

beschrieben, wobei $\rho^2 = Q_\theta^2 + Q_\epsilon^2$.

Für ein nicht-verschwindendes G_E , also unter Verwendung der vollen quadratischen Entwicklung nach den Gleichungen (6.30)-(6.33), sind die adiabatischen PES natürlich komplizierter. Aber sie können immer noch auf einfache Art und Weise beschrieben werden, solange man Polarkoordinaten $Q_\theta = \rho \cos(\phi)$ und $Q_\epsilon = \rho \sin(\phi)$ verwendet:

$$V_{1,2} = V_E \pm \rho \sqrt{F_E^2 + 2F_E G_E \rho \cos(3\phi) + G_E^2 \rho^2}. \quad (6.35)$$

Wenn man diese adiabatischen PES in ein dreidimensionales Diagramm einzeichnet, erhält man eine C_{3v} -symmetrische Figur, die aufgrund ihrer drei Minima als „Dreispitz“ („tricorn“) [214] bezeichnet wurde. Diese Minima finden sich bei

$$\rho_{min} = \frac{|F_E|}{\omega_E^2 - 2|G_E|}, \quad \phi_{min} = \begin{cases} 0, 2\pi/3, 4\pi/3 & \text{für } F_E G_E > 0 \\ \pi/3, \pi, 5\pi/3 & \text{für } F_E G_E < 0 \end{cases}. \quad (6.36)$$

Die folgende Untersuchung wird zeigen, dass sowohl die Real- als auch die Imaginärteile der PES metastabiler Zustände eine sehr ähnliche Form aufweisen wie hier für gebundene Zustände angegeben. Auch die Minima finden sich völlig analog zu obigen wieder. Allerdings ergeben sich, je nach den konkreten Werten der Parameter, tatsächlich auch zusätzlich neue Phänomene.

6.5 Erweiterung der Jahn-Teller-Theorie auf metastabile Zustände

Wie in Abschnitt 6.1.2 diskutiert, können die Ausdrücke, die für gebundene Zustände hergeleitet wurden, weiter verwendet werden, nur dass für metastabile Zustände die

Parameter nun komplexe Größen sind. Hier wird dieselbe Strategie verwendet: Im Folgenden werden die Effekte eingehend untersucht, die durch das Verwenden komplexer Parameter in Gleichung (6.30) auftreten.

Im ersten Schritt muss der Term modifiziert werden, der die Energie des entarteten Zustands in harmonischer Näherung beschreibt, d.h. Gleichung (6.31). Da hier speziell anionische Resonanzzustände betrachtet werden sollen, ist es zweckmäßig, zusätzlich die Energie V_0 des entsprechenden neutralen Systems abzuspalten:

$$V_E = V_0 + (\mathcal{E}_E - i/2\Gamma_E) + (\delta_E - i/2\gamma_E)\rho^2, \quad (6.37)$$

wobei wiederum in harmonischer Näherung gilt $V_0 = E_0 + \omega_0^2/2\rho^2$. Hierin ist ω_0 gerade die entartete Schwingungsfrequenz des entsprechenden neutralen Systems. Dem anderen Wert dieser Frequenz im Anion trägt δ_E Sorge: $Re(\omega_E^2) = \omega_0^2 + 2\delta_E$. Weiterhin kann man \mathcal{E}_E mit der Elektronenanlagerungsenergie und Γ_E mit der Breite des entsprechenden Resonanzzustands am Entartungspunkt ($Q_\theta = Q_\epsilon = 0$) identifizieren, d.h. $E_E = \mathcal{E}_E - i/2\Gamma_E$. Im Folgenden sollen die komplexen adiabatischen PES $V_{1,2}$ eingehend diskutiert werden.

6.5.1 Lineare Entwicklung

Um die vibronische Kopplung zwischen den beiden Komponenten des entarteten Zustands mit einzubeziehen, muss mindestens zusätzlich die Matrix für lineare Kopplung \mathbf{A}_1 berücksichtigt werden. Indem man $F_E = \kappa - i/2\alpha$ setzt, es also ebenfalls in eine komplexe Größe abändert, erhält man

$$\mathbf{V} = [V_0 + \mathcal{E}_E + \delta_E\rho^2] \mathbf{1} + \kappa\mathbf{A}_1 - i/2 ([\Gamma_E + \gamma_E\rho^2] \mathbf{1} + \alpha\mathbf{A}_1) \quad (6.38)$$

für den Term der potentiellen Energie. Dies kann einfach diagonalisiert werden. Die Real- und Imaginärteile der komplexen adiabatischen PES werden demnach durch die folgenden Gleichungen beschrieben:

$$Re(V_{1,2}) = V_0 + \mathcal{E}_E + \delta_E\rho^2 \pm |\kappa|\rho, \quad (6.39)$$

$$-2Im(V_{1,2}) = \Gamma_E + \gamma_E\rho^2 \pm |\alpha|\rho. \quad (6.40)$$

In linearer Näherung können die Real- und Imaginärteile von $V_{1,2}$ demnach separiert werden, d.h. sie können ausschließlich mit den Parametern beschrieben werden, die für

ihre jeweilige diabatische Darstellung eingeführt wurden. Unter Berücksichtigung von $\text{Re}(V_E) = V_0 + \mathcal{E}_E + \delta_E \rho^2$ erkennt man, dass der Realteil der PES $\text{Re}(V_{1,2})$ genau dasselbe Verhalten zeigt, wie schon für gebundene Zustände gefunden (vgl. Gleichung (6.34) und (6.39)). Am interessantesten ist aber, dass die Breiten $-2\text{Im}(V_{1,2})$ ebenfalls die gleiche Form wie die Anlagerungsenergien $\text{Re}(V_{\pm}) = \text{Re}(V_{1,2}) - V_0$ aufweisen. Daraus folgt, dass bei einem Abweichen des metastabilen Systems aus der Gleichgewichtsgeometrie ($\rho = 0$) des neutralen Moleküls der vormals entartete Zustand in einen Zustand mit längerer Lebensdauer und einen mit kürzerer aufspaltet. Davon abgesehen können aus der linearen Näherung für die Kopplung keine weiteren Einsichten über das Verhalten der komplexen PES gewonnen werden.

6.5.2 Quadratische Entwicklung

Der letzte Schritt ist nun, zusätzlich quadratische Kopplung zwischen den beiden Komponenten des metastabilen Zustands mit einzubeziehen. Dies wird dadurch erreicht, G_E in eine komplexe Größe zu überführen. Man setzt $G_E = \alpha - i/2\beta$ und erhält so

$$\mathbf{V} = [V_0 + \mathcal{E}_E + \delta_E \rho^2] \mathbf{1} + \kappa \mathbf{A}_1 + \mu \mathbf{A}_2 - i/2 ([\Gamma_E + \gamma_E \rho^2] \mathbf{1} + \alpha \mathbf{A}_1 + \beta \mathbf{A}_2). \quad (6.41)$$

Durch Diagonalisierung der Potentialenergie-Matrix fand ich, dass die Real- und Imaginärteile nun gekoppelt sind und nicht mehr im oben angegebenen Sinn separiert werden können. Um die genauen Ausdrücke für die adiabatischen PES angegeben zu können, ist es sinnvoll, einige Abkürzungen einzuführen:

$$\text{Re}(V_{1,2}) = V_0 + \mathcal{E}_E + \delta_E \rho^2 \pm \frac{\rho}{\sqrt{2}} (\sqrt{\mathfrak{R}^2 + \mathfrak{S}^2} + \mathfrak{R})^{1/2}, \quad (6.42)$$

$$-2\text{Im}(V_{1,2}) = \Gamma_E + \gamma_E \rho^2 \pm \frac{\rho}{\sqrt{2}} (\sqrt{\mathfrak{R}^2 + \mathfrak{S}^2} - \mathfrak{R})^{1/2}, \quad (6.43)$$

mit

$$\begin{aligned} \mathfrak{R} &= \Delta_1 + \Delta_2 \rho^2 + \Delta_3 \rho \cos(3\phi), \\ \mathfrak{S} &= -\kappa \alpha - \mu \beta \rho^2 - \Sigma_4 \rho \cos(3\phi), \\ \mathfrak{R}^2 + \mathfrak{S}^2 &= \left(\Sigma_1 + \Sigma_2 \rho^2 + \Sigma_3 \rho \cos(3\phi) \right)^2 - \Delta_4^2 \rho^2 \sin^2(3\phi), \end{aligned} \quad (6.44)$$

wobei

$$\Sigma_1 = \kappa^2 + \alpha^2/4 \quad \Delta_1 = \kappa^2 - \alpha^2/4$$

$$\begin{aligned}\Sigma_2 &= \mu^2 + \beta^2/4 & \Delta_2 &= \mu^2 - \beta^2/4 \\ \Sigma_3 &= 2\kappa\mu + \alpha\beta/2 & \Delta_3 &= 2\kappa\mu - \alpha\beta/2 \\ \Sigma_4 &= \kappa\beta + \mu\alpha & \Delta_4 &= \kappa\beta - \mu\alpha.\end{aligned}$$

Wie einfach zu sehen ist, gilt $V_{1,2}(\rho, \phi) = V_{1,2}(\rho, -\phi) = V_{1,2}(\rho, 2\pi/3 \pm \phi) = V_{1,2}(\rho, 4\pi/3 \pm \phi)$ für alle möglichen Werte der Parameter und von ρ . Die C_{3v} -Symmetrie der PES, die bei wechselwirkenden gebundenen Zuständen beobachtet wurde, tritt hier ebenfalls auf - und zwar sowohl für den Real- als auch für den Imaginärteil der komplexen adiabatischen PES.

Vereinfachungen der PES

Die PES weisen einige interessante Eigenschaften auf, die hier näher untersucht werden sollen. In diesem Abschnitt soll zunächst gezeigt werden, dass sich die Gleichungen (6.42+6.43) unter bestimmten Bedingungen stark vereinfachen lassen und letztlich der Gleichung für die PES von wechselwirkenden gebundenen Zuständen ähneln. Wenn man Gleichung (6.44) betrachtet, ist einfach zu ersehen, dass man die Wurzel in den Gleichungen (6.42+6.43) ziehen kann, solange der Term $\Delta_4^2 \rho^2 \sin^2(3\phi)$ klein ist. Dies ist offensichtlich möglich, wenn $\Delta_4 \rho$ sehr viel kleiner als Σ_1 ist oder für Werte von $\sin(3\phi)$ nahe Null (siehe auch unten). Man erhält $\Sigma_1 + \Sigma_2 \rho^2 + \Sigma_3 \rho \cos(3\phi) \pm \Re$. Nach Ausführen der Addition oder Subtraktion von \Re können die Real- und Imaginärteile der PES nun tatsächlich separat beschrieben werden:

$$\operatorname{Re}(V_{1,2}) \approx V_0 + \mathcal{E}_E + \delta_E \rho^2 \pm \rho \sqrt{\kappa^2 + \mu^2 \rho^2 + \kappa \mu \rho \cos(3\phi)}, \quad (6.45)$$

$$-2\operatorname{Im}(V_{1,2}) \approx \Gamma_E + \gamma_E \rho^2 \pm \rho \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 \rho^2 + \alpha \beta \rho \cos(3\phi)}. \quad (6.46)$$

Wie klar ersichtlich ist, entspricht Gleichung (6.45) gerade wieder Gleichung (6.35), die für gebundene Zustände hergeleitet wurde.

Es sei darauf hingewiesen, dass \mathbf{V} in Gleichung (6.41) als eine Entwicklung um $\rho = 0$ definiert ist. Dies rechtfertigt die übliche Annahme, dass der lineare Term größer als der quadratische ist [213], d.h. dass $|\kappa| > |\mu|\rho$ gelten sollte. Man kann nun zusätzlich die Annahme heranziehen, dass dasselbe auch für den Imaginärteil gelten sollte, also $|\alpha| > |\beta|\rho$. Wenn nun letztlich κ und α von vergleichbarer Größe sind, dann ist demnach $\Delta_4 \rho$ im Vergleich zu Σ_1 tatsächlich klein. Wenn man diesen Annahmen folgt, sind tatsächlich

im Vergleich zu gebundenen Zuständen keine größeren Änderungen in der Form der Realteile der PES zu erwarten, trotz der zusätzlichen Imaginärteile der Energien.

Der Spezialfall $\sin(3\phi) = 0$ sei gesondert betrachtet. Diese Gleichung ist offensichtlich erfüllt, wenn ϕ ein Vielfaches von $\pi/3$ ist. Für diese Werte gelten die Gleichungen (6.45+6.46) exakt. Wenn nun zusätzlich noch $\cos(3\phi)$ ausgewertet wird, erhält man die folgenden, noch einfacheren Ausdrücke:

$$\operatorname{Re}(V_{1,2}(\phi = n\pi/3)) = V_0 + \mathcal{E}_E + \delta_E \rho^2 \pm (\kappa\rho + (-1)^n \mu\rho^2), \quad (6.47)$$

$$-2\operatorname{Im}(V_{1,2}(\phi = n\pi/3)) = \Gamma_E + \gamma_E \rho^2 \pm (\alpha\rho + (-1)^n \beta\rho^2). \quad (6.48)$$

Diese Gleichungen sind im Rahmen der quadratischen Entwicklung (6.41) exakt. Dies ermöglicht es, alle vorkommenden Parameter zu bestimmen, indem man mit *ab initio* Methoden eine einfache Potentialenergiekurve in Richtung von Q_θ (entsprechend $\phi = 0, \pi$) berechnet.

Besonders auffällig ist, dass die Imaginärteile der PES eine sehr ähnliche funktionelle Abhängigkeit von den Koordinaten zeigen wie die Realteile. Dieses Verhalten wurde schon für die simple lineare Entwicklung beobachtet (s. Abschnitt 6.5.1). Abgesehen von dem zusätzlichen Term V_0 verhindert nur der (möglicherweise kleine) Faktor $\Delta_4^2 \rho^2 \sin^2(3\phi)$, dass $-2\operatorname{Im}(V_{1,2})$ qualitativ die gleiche Gestalt wie $\operatorname{Re}(V_{1,2})$ zeigt.

Minima der Energie und der Breite

Nun sei ein Blick auf die wichtigsten Punkte der PES geworfen, was natürlich ihre Minima sind. Hierfür werden wieder die „exakten“ Gleichungen (6.42+6.43) verwendet. Man kann einfach zeigen, dass die Realteile der PES, die durch diese Gleichungen beschrieben sind, tatsächlich völlig analoge Minima aufweisen wie die PES von gebundenen Zuständen:

$$\rho_{min}^{Re} = \frac{|\kappa|}{\omega_{Re}^2 - 2|\mu|}, \quad \phi_{min}^{Re} = \begin{cases} 0, 2\pi/3, 4\pi/3 & \text{für } \kappa\mu > 0 \\ \pi/3, \pi, 5\pi/3 & \text{für } \kappa\mu < 0 \end{cases}. \quad (6.49)$$

Im Vergleich mit Gleichung (6.36) sieht man, dass nur F_E durch κ , G_E durch μ und ω_E^2 durch $\omega_{Re}^2 = \operatorname{Re}(\omega_E^2) = \omega_0^2 + 2\delta_E$ ersetzt wurde. Dabei ist ω_{Re} die Schwingungsfrequenz der entarteten Mode des Anions.

Die JT-Stabilisierungsenergie E_{JT} , also die Differenz zwischen der Energie des entarteten Zustands und der Energie an den Minima der Realteile der PES, ist ebenfalls

völlig äquivalent zum Fall von sich kreuzenden gebundenen Zuständen [214] definiert. Dasselbe gilt für die Höhen der Barrieren E_B zwischen den Minima:

$$E_{JT} = \frac{|\kappa|}{2} \rho_{min}^{Re}, \quad E_B = \frac{2\kappa^2 |\mu|}{\omega_{Re}^4 - 4\mu^2}. \quad (6.50)$$

Erwähnt sei hier noch, dass die Gleichungen (6.49) und (6.50) auch direkt aus der vereinfachten Gleichung (6.42) erhalten werden können, da jene für alle möglichen Werte von ϕ_{min}^{Re} exakt gilt. Aber da die „exakte“ Gleichung (6.42) eine Mischung der Parameter, welche die diabatische Darstellung der Real- und Imaginärteile definieren, beinhaltet, können hier prinzipiell weitere Extrempunkte der Realteile auftreten. Zur Vereinfachung der Diskussion seien zunächst die folgenden beiden Konstanten definiert:

$$X = \omega_{Re}^2 / \sqrt{\omega_{Re}^4 - \alpha^2 \Sigma_2 / \Sigma_1} - 1, \quad (6.51)$$

$$Y = \omega_{Re}^2 / \sqrt{\omega_{Re}^4 - \beta^2} - 1. \quad (6.52)$$

Wenn nun $\Delta_4 \Sigma_4 (2\alpha^2 \Sigma_2 - \beta^2 \Sigma_1 X) > 0$ gilt, dann gibt es an den folgenden Koordinaten Punkte mit einem verschwindenden Gradienten:

$$\rho_X = \left| \frac{\Sigma_1 \beta}{\sqrt{2} \Sigma_2 \alpha} \right| \sqrt{X}, \quad \cos(3\phi_X) = -\text{sgn}(\alpha\beta) \frac{2\alpha\mu + \kappa\beta X}{\sqrt{2X} \Sigma_4}. \quad (6.53)$$

Eine zweite Möglichkeit für Punkte mit verschwindendem Gradienten bietet sich, wenn $\Delta_4 \Sigma_4 (2\beta^2 \Sigma_1 - \alpha^2 \Sigma_2 Y) < 0$ gilt. In diesem Fall erhält man folgende Koordinaten:

$$\rho_Y = \left| \frac{\alpha}{\sqrt{2}\beta} \right| \sqrt{Y}, \quad \cos(3\phi_Y) = -\text{sgn}(\alpha\beta) \frac{2\kappa\beta + \alpha\mu Y}{\sqrt{2Y} \Sigma_4}. \quad (6.54)$$

In vielen Fällen wird X bzw. Y klein sein. Dies gilt, solange $\omega_E^4 \gg \alpha^2 \Sigma_2 / \Sigma_1$ bzw. $\omega_E^4 \gg \beta^2$. Wenn zusätzlich $|\Sigma_4| \approx 2|\alpha\mu|$ oder $|\Sigma_4| \approx 2|\kappa\beta|$ gilt, kann man einfach sehen, dass die rechten Seiten der Gleichungen, die ϕ_X und ϕ_Y bestimmen, groß sind und demnach keine Lösung für ϕ_X und ϕ_Y möglich ist. In diesen Fällen existieren keine zusätzlichen Punkte mit verschwindendem Gradienten für den Realteil der PES.

Nun sollen auch die Minima des Imaginärteils noch kurz angesprochen werden. Dabei ist zu beachten, dass ein Minimum von $-2\text{Im}(V_{1,2})$ einem Punkt entspricht, an dem die Lebensdauer des entsprechenden metastabilen Zustands maximal ist. Die Suche nach Punkten mit verschwindendem Gradienten für den Imaginärteil der PES, der durch Gleichung (6.43) beschrieben wird, ergab folgende Koordinaten für jene:

$$\rho_{min}^{Im} = \frac{|\alpha|}{2(\gamma_E - |\beta|)}, \quad \phi_{min}^{Im} = \begin{cases} 0, 2\pi/3, 4\pi/3 & \text{für } \alpha\beta > 0 \\ \pi/3, \pi, 5\pi/3 & \text{für } \alpha\beta < 0 \end{cases}. \quad (6.55)$$

Auffällig ist vor allem die große Ähnlichkeit dieser Koordinaten zu jenen der Minima der Realteile, die in Gleichung (6.49) angegeben sind. Aber es ist eher unklar, ob diese Minima tatsächlich existieren. Zunächst sei darauf hingewiesen, dass diese Punkte für Winkel auftreten, für die die vereinfachte Gleichung (6.46) herangezogen werden kann. Diese Gleichung beschreibt eine simple Parabel in ρ . Damit die oben gegebenen Punkte globale Minima von $-2\text{Im}(V_{1,2})$ sein können, müssen natürlich die Koeffizienten der quadratischen Terme beider Komponenten des Zustands positiv sein. Diese Koeffizienten sind durch $\gamma_E \pm \beta$ gegeben. Da keinerlei Erfahrung betreffend der möglichen Werte dieser beiden Parameter vorliegt, können auch keine allgemeinen Schlussfolgerungen bezüglich der Existenz der Minima gezogen werden.

In Analogie zu den Realteilen der PES gibt es auch für die Imaginärteile prinzipiell zusätzliche Punkte mit einem verschwindenden Gradienten. Diese treten nur dann auf, wenn $\Sigma_4\Delta_4 < 0$ gilt, d.h. wenn $\alpha^2\mu^2 > \kappa^2\beta^2$. Wenn man Z_{\pm} als

$$Z_{\pm} = 1 \pm \gamma_E / \sqrt{\gamma_E^2 - \Sigma_4\Delta_4 / (4\Sigma_1)} \quad (6.56)$$

definiert, findet man diese Punkte an den folgenden Koordinaten:

$$\rho_{\pm} = \sqrt{\frac{\Sigma_1}{2\Sigma_2}} \sqrt{Z_{\pm}}, \quad \cos(3\phi_{\pm}) = -\frac{2\beta\mu\Sigma_1 + \alpha\kappa\Sigma_2 Z_{\pm}}{\sqrt{2\Sigma_1\Sigma_2\Sigma_4}\sqrt{Z_{\pm}}}. \quad (6.57)$$

Wenn γ_E^2 klein im Vergleich zu $\Sigma_4\Delta_4 / (4\Sigma_1)$ ist, kann Z_{\pm} negativ werden. In diesem Fall sind die obigen Gleichungen für ϕ_{\pm} natürlich nicht lösbar. Ein anderes Problem entsteht, wenn Σ_1 sehr viel größer als Σ_2 ist und demnach der Vorfaktor in der ρ_{\pm} bestimmenden Gleichung groß ist. Da aber diese Gleichung ausgehend von einer Entwicklung um $\rho = 0$ hergeleitet wurde, würde dies zu der Einschränkung führen, dass Z_{\pm} klein sein müsste. Andernfalls läge ρ_{\pm} weit außerhalb der Gültigkeit der Entwicklung.

Wie oben erwähnt, ist nichts über die möglichen Werte des Parameters γ_E bekannt; dasselbe gilt für α und β . Für die Imaginärteile der PES sind also allgemeine Schlussfolgerungen bezüglich der Existenz von zusätzlichen Punkten mit einem verschwindenden Gradienten nicht möglich.

Zusätzliche komplexe Durchschneidungen

Bis jetzt wurde nur die konische Durchschneidung am Punkt der Entartung erwähnt. Mit Hinblick auf die Potentialenergie-Matrix (6.41) stellt sich aber die Frage, ob nicht

auch zusätzliche Durchschneidungen (intersections, IS) auftreten könnten. Laut den Gleichungen (6.42+6.43) erhält man deren Koordinaten, indem man $\Re = \Im = 0$ setzt. Für gebundene Zustände setzt man entsprechend $F_E^2 + 2F_E G_E \rho \cos(3\phi) + G_E^2 \rho^2 = 0$ (siehe Gleichung (6.35)). Letzterer Fall lässt sich einfach lösen und man erhält

$$\rho_{IS} = \left| \frac{F_E}{G_E} \right|, \quad \phi_{IS} = \begin{cases} \pi/3, \pi, 5\pi/3 & \text{for } F_E G_E > 0 \\ 0, 2\pi/3, 4\pi/3 & \text{for } F_E G_E < 0 \end{cases}. \quad (6.58)$$

Interessanterweise ergeben sich hingegen im Fall von wechselwirkenden, metastabilen, entarteten Zuständen bis zu *sechs* komplexe Durchschneidungen (complex intersections, CIS):

$$\rho_{CIS} = \sqrt{\frac{\Sigma_1}{\Sigma_2}}, \quad \cos(3\phi_{CIS}) = - \left(\frac{\alpha\kappa}{\Sigma_4 \rho_{CIS}} + \frac{\beta\mu}{\Sigma_4} \rho_{CIS} \right). \quad (6.59)$$

Diese CIS liegen (bezüglich des Winkels) symmetrisch zu den IS, die im Fall von wechselwirkenden gebundenen Zuständen auftreten. Eine genauere Analyse dieser Punkte wäre nötig, um zu entscheiden, ob sie konische Durchschneidungen darstellen. Dies geht allerdings über den Rahmen dieser Arbeit hinaus.

Im Fall von nicht-entarteten Zuständen wurde oben schon gefunden, dass der einzelne konische Durchschneidungspunkt gebundener Zustände in zwei komplexe Durchschneidungspunkte aufspaltet (s. Abschnitt 6.2). Ein weiteres Resultat war, dass die Punkte über Durchschneidungssäume der Real- und Imaginärteile miteinander verbunden sind. Es ist daher äußerst interessant, dass eine genauere Analyse zeigt, dass auch hier für entartete Zustände ähnliche Säume auftreten, die ebenfalls die CIS verbinden. Dies ähnelt den für nicht-entartete Zustände beobachteten DICS (s. Abschnitt 6.2).

Aber hier ist die Lage doch etwas anders. Da im Allgemeinen angenommen wird, dass $|\kappa| > |\mu|$ gilt [214], ist also $\Sigma_1 > \Sigma_2$ - sofern β nicht sehr viel größer als α ist. Das heißt, diese zusätzlichen CIS würden erst für sehr große Werte von ρ_{CIS} auftreten, für die die Entwicklung (6.30) möglicherweise zusammenbricht. Falls $|\Sigma_1| \gg |\Sigma_2|$ tatsächlich gilt, müssen diese zusätzlichen CIS also mit Vorsicht behandelt werden. Obwohl ρ_{CIS} und ϕ_{CIS} tatsächlich CIS beschreiben könnten, sollten die berechneten Koordinaten im Allgemeinen nur als Richtlinien für zusätzliche *ab initio* Berechnungen angesehen werden. Die drei zusätzlichen IS, die durch Gleichung (6.58) beschrieben werden, finden in den gängigen Lehrbüchern über den JT-Effekt (s. z.B. Ref. [214]) nicht einmal Erwähnung. Auch Bersuker diskutiert sie nur kurz in seinem kürzlich

erschienenen Übersichtsartikel [213]. Da er aber keinen Hinweis auf die tatsächliche Existenz praktischer Beispiele gibt, für die jene IS auftreten, erscheint es ebenso unwahrscheinlich, dass konkrete Beispiele für zusätzliche CIS und die entsprechenden Säume existieren.

6.5.3 Andere Jahn-Teller-Fälle

Es sind auch viele andere JT-Fälle möglich. Beispielsweise kann ein dreifach entarteter Zustand durch eine dreifach und eine zweifach entartete Schwingungsmoden gekoppelt werden ($T \otimes (e+t)$ Effekt). Um zu einem besseren Verständnis dieser anderen Fälle zu gelangen, studierte ich im Vergleich zum $E \otimes e$ Fall leicht modifizierte Kopplungsmatrizen. Die folgende Diskussion beschränkt sich auf lineare Kopplung. Speziell wurde das Auftreten von Durchschneidungen zusätzlich zu der konischen am Ursprung untersucht.

Zunächst sei der $E \otimes (b_1+b_2)$ JT-Effekt [214, 238] betrachtet. Dieser entspricht weitgehend dem $E \otimes e$ Fall, nur sind die Schwingungsmoden nicht mehr entartet. Die Kopplungsmatrix ist also gegeben durch:

$$\begin{pmatrix} F_1 Q_1 & F_2 Q_2 \\ F_2 Q_2 & -F_1 Q_1 \end{pmatrix}.$$

Meine Rechnungen zeigten, dass unabhängig davon, ob gebundene oder metastabile Zustände betrachtet werden, keine zusätzlichen Durchschneidungen auftreten. Hier sei darauf hingewiesen, dass an der Gleichgewichtsgeometrie der betrachteten Schwingungsmoden b_1 und b_2 ein entarteter Zustand vorliegt. Aber wenn die Entartung am Ursprung aufgehoben wird, d.h. wenn kein JT-Fall mehr betrachtet wird, unterscheiden sich die PES gebundener die Realteile der PES metastabiler Zustände tatsächlich. Dies lässt sich anhand der folgenden einfachen Kopplungsmatrix zeigen:

$$F \mathbf{A}_1 + \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Im Fall von gebundenen Zuständen, tritt hier nur eine Durchschneidung auf. Wenn hingegen metastabile Zustände betrachtet werden, d.h. $F = \kappa - i\alpha/2$ wie oben, erhält man eine den doppelt durchschneidenden komplexen Energieflächen (doubly intersecting complex energy surfaces, DICES) stark ähnelnde Situation (s. Abschnitt 6.2).

Man könnte demnach die Schlussfolgerung ziehen, dass zusätzliche Durchschneidungen für entartete Zustände unwahrscheinlich oder gar unmöglich sind. Aber diese

Schlussfolgerung ändert sich, sobald man Multimoden JT-Effekte betrachtet. Hierfür sei ein Blick auf den linearen $E \otimes (e+e)$ JT-Effekt [34] geworfen, d.h. ein doppelt entarteter Zustand, der durch zwei doppelt entartete Schwingungsmoden gekoppelt wird. Die Komponenten dieser Moden seien mit $Q_{\theta 1}$, $Q_{\epsilon 1}$, $Q_{\theta 2}$ und $Q_{\epsilon 2}$ benannt, die entsprechenden Kopplungskonstanten mit F_1 und F_2 . Der Term der potentiellen Energie ergibt sich also zu:

$$\mathbf{V} = V_E \mathbf{1} + F_1 \mathbf{A}_1^{(e1)} + F_2 \mathbf{A}_1^{(e2)}. \quad (6.60)$$

Der Einfachheit halber sei die Diskussion auf den Fall $Q_{\epsilon 2} = 0$ und $Q_{\theta 2} = Q_{\theta 2}^0$ beliebig, aber fest, beschränkt. Man kann dann einfach zeigen, dass für jeden Wert von $Q_{\theta 2}^0$ genau ein Punkt in der $Q_{\theta 1} Q_{\epsilon 1}$ -Ebene existiert, für den sich die PES gebundener Zustände schneiden:

$$Q_{\theta 1} = -\frac{F_2}{F_1} Q_{\theta 2}^0, \quad Q_{\epsilon 1} = 0.$$

Wenn man nun zu metastabilen Zuständen übergeht, mit $F_1 = \kappa_1 - i/2\alpha_1$ und $F_2 = \kappa_2 - i/2\alpha_2$, spaltet dieser Punkt einmal mehr in zwei komplexe Durchschneidungspunkte (CIS) auf, für die sowohl die Real- als auch die Imaginärteile der PES gleich sind:

$$Q_{\theta 1}^{CIS} = -\frac{\kappa_1 \kappa_2 + \alpha_1 \alpha_2 / 4}{\kappa_1^2 + \alpha_1^2 / 4} Q_{\theta 2}^0, \quad Q_{\epsilon 1}^{CIS} = \pm \frac{\kappa_1 \alpha_2 - \kappa_2 \alpha_1}{2(\kappa_1^2 + \alpha_1^2 / 4)} Q_{\theta 2}^0.$$

Für den Fall $Q_{\theta 2} = 0$ und $Q_{\epsilon 2} = Q_{\epsilon 2}^0$ beliebig, aber fest, erhält man praktisch die gleiche Lösung, nur dass die Gleichungen für $Q_{\theta 1}^{CIS}$ und $Q_{\epsilon 1}^{CIS}$ vertauscht sind und $Q_{\theta 2}^0$ durch $Q_{\epsilon 2}^0$ ersetzt werden muss. Dies zeigt deutlich, dass unter Berücksichtigung von mehr als zwei Schwingungsmoden, welche die Komponenten des entarteten Zustands koppeln, leicht Situationen eintreten können, die DICES [36] ähneln. Für die linearen $E \otimes e$ und $E \otimes (b_1 + b_2)$ wurde oben beobachtet, dass der einzelne Durchschneidungspunkt von gebundenen Zuständen nicht in zwei aufspaltet. Aber gemäß meiner Resultate für Multimoden JT-Effekte scheint dies eher die Ausnahme als die Regel zu sein.

6.6 Resonanzen im Tris(boramethyl)amin-Anion

In diesem Abschnitt soll die oben erarbeitete Theorie auf ein realistisches Beispiel angewandt werden. Ich entschied mich für das Studium des entarteten Π -artigen Resonanzzustands des Tris(boramethyl)amin-Anions. Dafür kam wiederum die neu entwickelte CAP/ $\Sigma^{(2)}$ -Methode zum Einsatz, die sich ja für die Beschreibung Π -artiger Resonanzen als besonders geeignet erwiesen hatte (s. Abschnitte 5.2 und 6.3).

6.6.1 Details zu den Berechnungen

Alle Standard-Rechnungen wurden mit den Programmpaketen GAMESS UK 6.2.1 [239] und MOLCAS 5 [240] durchgeführt. Bei der Anwendung von CAP/ $\Sigma^{(2)}$ ist hier zu beachten, dass mit Hilfe dieser Elektronenanlagerungsenergien bestimmt werden. Daher muss die Grundzustandsenergie zu den komplexen Eigenwerten $V_{\pm} = E_{\pm} - i/2$ der CAP/ $\Sigma^{(2)}$ -Matrix hinzugezählt werden, um die komplexen PES $V_{1/2} = V_{\pm} + V_0$ der metastabilen Zustände zu erhalten.

Für diese Studie wurde auch hier ein 3 au großes Box-CAP [155] (s. Abschnitt 5.1.3) und der Polarisierung einschließende double- ζ Basissatz (DZP) von Dunning und Hay [126] benutzt. Um den Kontinuumsanteil der Resonanzen korrekt zu beschreiben, wurde für jedes schwere Atom eine s -artige diffuse (Exponenten 0.0511 für B und 0.1070 für N) und fünf kontrahierte p -artige diffuse Funktionen hinzugefügt. Letztere erhielt ich, indem zunächst sechs primitive Funktionen mit gleichmäßig abnehmendem Exponenten (even-tempered, Faktor 1.6) bestimmt wurden, ausgehend von den Exponenten 0.0701 für B und 0.1654 für N. Nach Diagonalisierung ihrer Überlappmatrix wurde jene Kontraktion mit dem kleinsten Eigenwert verworfen.

Die Berechnungen wurden in der nicht-entarteten Punktgruppe C_{2v} durchgeführt. Nach Einfrieren der Core- und Löschen der Anti-Core-Orbitale erhielt ich 51 Molekülorbitale von B_2 -Symmetrie und 25 von A_2 -Symmetrie. Diese fallen für jede Auslenkung des Moleküls, für die $\phi \neq 0, \pi$ ist, zu 76 Orbitalen zusammen.

6.6.2 Ergebnisse

Die Geometrie des neutralen Tris(boramethyl)amin wurde mit Hilfe von RHF und des Standard 6-31G*-Basissatzes optimiert. Dies ergab die D_{3h} -symmetrische Struk-

tur, die in Abb. 6.13 dargestellt ist. Erwähnt sei, dass in der Literatur auch ein C_{3v} -symmetrisches Isomer von Tris(boramethyl)amin zu finden ist. [241] Letztere Struktur stellte sich aber als ein nur lokales Minimum der PES des neutralen Moleküls heraus, das 3.04 eV höher lag als die planare Geometrie. Unter zusätzlicher Berücksichtigung der Tatsache, dass die Isomerisierungsbarriere nur eine Höhe von 10 meV aufweist, kann man davon ausgehen, dass die tatsächliche Geometrie des neutralen Moleküls sehr ähnlich zu der in Abb. 6.13 gezeigten ist.

An dieser Geometrie besitzt das neutrale Molekül ein entartetes Paar von leeren π -Orbitalen, wovon eins im Anion durch das zusätzliche Elektron besetzt wird. Mit Hilfe von CAP/ $\Sigma^{(2)}$ konnten die entsprechenden (komplexen) Dyson-Orbitale [42] berechnet werden (s. Abschnitt 6.3.2). Die Realteile dieser Orbitale sind in Abb. 6.14 dargestellt. Abgesehen davon, dass die Imaginärteile sehr viel diffuser sind, ähneln sie den Realteilen stark und werden daher hier nicht gezeigt.

Mittels RHF wurden auch die Schwingungsmoden und deren Frequenzen berechnet. Die Hauptbeiträge von zwei der in der Ebene liegenden, entarteten e' -Schwingungsmoden werden in Abb. 6.15 veranschaulicht: Jene mit niedrigerer Frequenz ($\tilde{\nu} = 431.15 \text{ cm}^{-1}$) besteht vor allem aus einer Scheren-Bewegung des Moleküls („bend“-Mode), wohingegen jene mit höherer Frequenz ($\tilde{\nu} = 1433.4 \text{ cm}^{-1}$) hauptsächlich eine Verkürzung und Verlängerung der N-B-Bindungen beinhaltet („stretch“-Mode). Zu beachten ist, dass für die Berechnungen massen-gewichtete Koordinaten verwendet wurden. In diesen Koordinaten sind $\omega_0^2 = 2.1156 \text{ eV au}^{-2}\text{amu}^{-1}$ bzw. $\omega_0^2 = 0.1914 \text{ eV au}^{-2}\text{amu}^{-1}$ für die bend- und stretch-Mode. In dimensionslosen Koordinaten ξ , d.h. $V_0 = E_0 + \hat{\omega}/2(\xi_\theta^2 + \xi_c^2)$ entspricht dies $\hat{\omega}^{stretch} = 0.178 \text{ eV}$ bzw. $\hat{\omega}^{bend} = 0.054 \text{ eV}$.

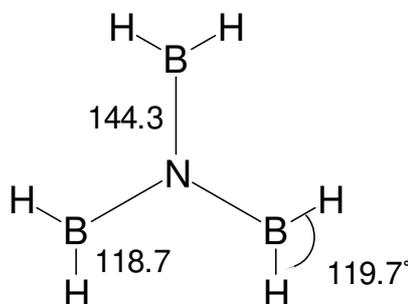


Abbildung 6.13: D_{3h} -symmetrische Gleichgewichtsgeometrie von Tris(boramethyl)amin, berechnet mit RHF/6-31G*. Die Bindungslängen sind in pm angegeben.

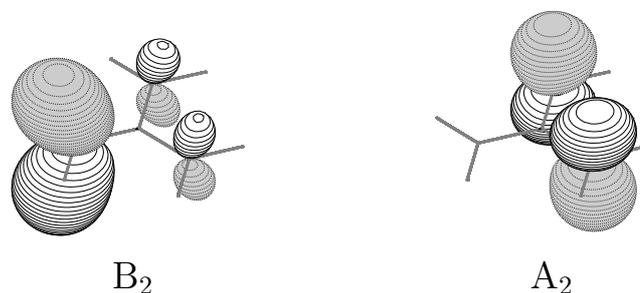


Abbildung 6.14: Realteile des doppelt entarteten Dyson-Orbitals des Tris(boramethyl)amin-Anions (s. Text), von denen eins mit dem zusätzlichen Elektron besetzt wird. In der nicht-entarteten Punktgruppe C_{2v} gehört eines der Orbitale der irreduziblen Darstellung B_2 an, das andere der irreduziblen Darstellung A_2 . Die Imaginärteile sind ähnlich, aber sehr viel diffuser.

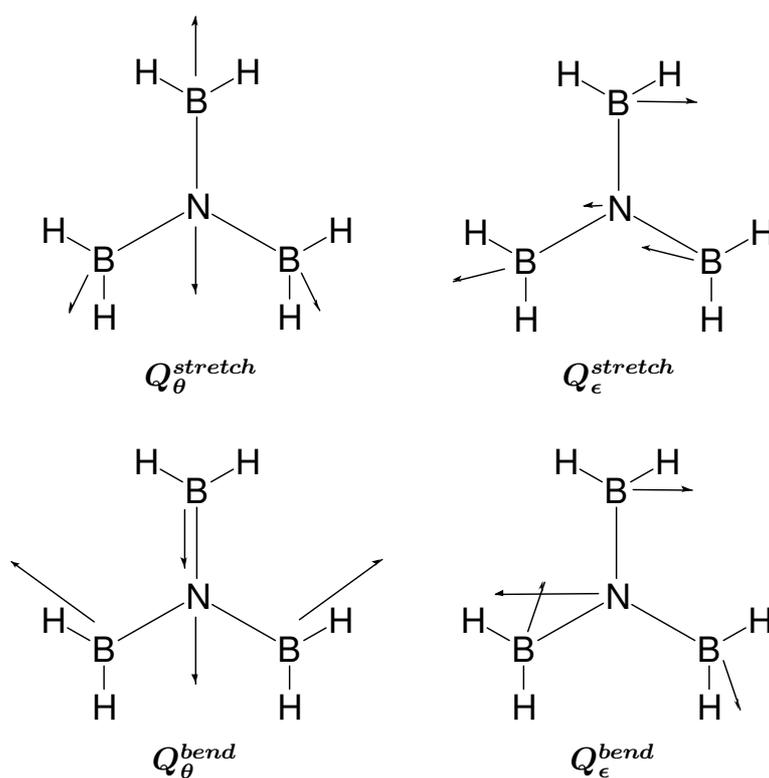


Abbildung 6.15: Zwei der doppelt entarteten e' -Schwingungsmoden von Tris(boramethyl)amin. Die oben dargestellte besteht vor allem aus Änderungen in Bindungslängen und wird daher hier als „stretch“-Mode bezeichnet. Aus analogen Gründen wird die unten dargestellte „bend“-Mode genannt. Zu beachten ist hier, dass die Q_θ -Komponente die C_{2v} -Symmetrie erhält, während die Q_ϵ -Komponente nur C_S -Symmetrie erhält.

Die Gleichgewichtsgeometrie des neutralen Systems bildete die Referenzkonfiguration bezüglich der Auslenkungen in Richtung von Q_θ und Q_ϵ gemessen wurden. Zunächst berechnete ich die komplexe Potentialenergiekurve entlang Q_θ (entsprechend $\phi = 0, \pi$), sowohl für die bend-Mode als auch für die stretch-Mode. An diese Daten wurden so dann die Gleichungen (6.47+6.48) gefittet. Die *ab initio* Daten (Symbole) und der Fit (Linien) sind in Abb. 6.16 dargestellt. Darin entsprechen Quadrate und durchgezogene Linien dem energetisch tiefer liegenden Zustand und Kreise mit gestrichelten Linien dem höheren. Die durch den Fit erhaltenen Parameter und andere relevante Größen sind in Tab. 6.2 zusammengefasst.

Wie man sieht, beschreibt der Fit die *ab initio* Daten exzellent. Interessanterweise ist $\beta^{stretch}$ größer als $\alpha^{stretch}$ (s. Tab. 6.2), im Gegensatz zum Verhältnis der anderen Koeffizienten für die linearen und quadratischen Terme. Dies deutet auf die Möglichkeit hin, dass die Entwicklung (6.41) schon für relativ kleine Werte von ρ auf höhere Ord-

	e_{bend}	$e_{stretch}$
\mathcal{E}_E [eV]	0.6262	0.6261
δ_E [eVau ⁻² amu ⁻¹]	-0.0305	-0.1114
κ [eVau ⁻¹ amu ^{-1/2}]	0.0895	0.1207
μ [eVau ⁻² amu ⁻¹]	0.0040	-0.0581
Γ_E [eV]	0.0774	0.0775
γ_E [eVau ⁻² amu ⁻¹]	-0.0032	0.0289
α [eVau ⁻¹ amu ^{-1/2}]	0.0176	0.0247
β [eVau ⁻² amu ⁻¹]	0.0017	0.0376
ω_{Re}^2 [eVau ⁻² amu ⁻¹]	0.1304	1.8927
Σ_1 [eV ² au ⁻² amu ⁻¹]	0.00809	0.01471
Σ_2 [eV ² au ⁻⁴ amu ⁻²]	0.00002	0.00374
Σ_4 [eV ² au ⁻³ amu ^{-3/2}]	0.00022	0.00311
Δ_4 [eV ² au ⁻³ amu ^{-3/2}]	0.00008	0.00598

Tabelle 6.2: Parameter, die durch den Fit der Gleichungen (6.47+6.48) an *ab initio* Daten in Richtung von Q_θ für den doppelt entarteten Resonanzzustand des Tris(boramethyl)amin-Anions erhalten wurden. Zu beachten ist, dass für e_{bend} die Verhältnisse κ/μ und α/β sehr groß sind, also die lineare Näherung schon gut ist.

nungen ausgedehnt werden müsste, um die Imaginärteile dieser PES korrekt beschreiben zu können. Dies wird auch dadurch belegt, dass der von Daten mit $Q_\theta^{stretch} < 0.25$ au $\text{amu}^{1/2}$ erhaltene Fit die Imaginärteile der PES bei $Q_\theta^{stretch} = -0.5$ au $\text{amu}^{1/2}$ nicht mehr korrekt wiedergibt. Die genauen Daten sind $-2\text{Im}(V_{1,2}) = 81.8$ meV laut dem Fit und 75.9 meV berechnet mit der *ab initio* Methode CAP/ $\Sigma^{(2)}$. Für e^{bend} traten solche Probleme nicht auf, hier beschrieb der Fit sogar noch Daten für Auslenkungen größer als 1.5 au $\text{amu}^{1/2}$.

Da Δ_4 für beide Schwingungsmoden relativ klein ist (s. Tab. 6.2), sollte es möglich sein, die Real- und Imaginärteile separat zu beschreiben (vgl. Abschnitt 6.5.2). Mit Hilfe der oben erhaltenen Parameter wurden die komplexen adiabatischen PES in Richtung von Q_ϵ berechnet, also in eine der Richtungen, für die der Term $\Delta_4^2 \rho^2 \sin^2(3\phi)$ am größten ist. Die entsprechenden Kurven, zusammen mit den entsprechenden *ab initio* Daten, sind in Abb. 6.17 dargestellt, wobei Quadrate mit durchgezogenen Linien wiederum die untere Kurve und Kreise mit gestrichelten Linien wiederum die obere Kurve darstellen. Für e^{bend} sind die Unterschiede vernachlässigbar (ca. 0.1 meV) wenn man einmal die exakten Gleichungen (6.42+6.43), die den Term Δ_4 mit einschließen, und

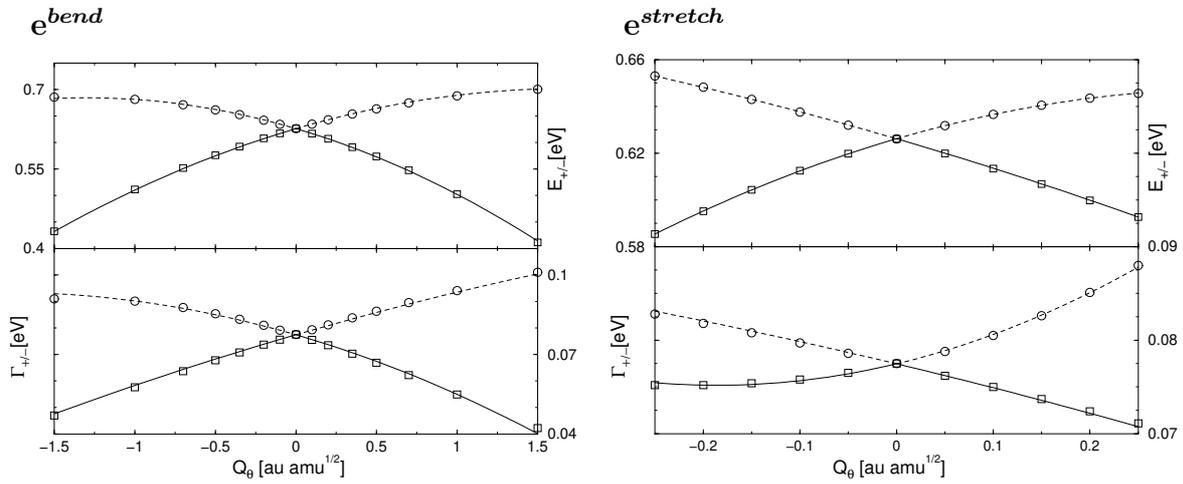


Abbildung 6.16: Resultate für Auslenkungen in Richtung Q_θ ($\phi = 0, \pi$) für beide der in Abb. 6.15 gezeigten Schwingungsmoden. Symbole stellen *ab initio* Daten dar, Linien entsprechen Fits an die Gleichungen (6.47+6.48). Für die energetisch höhere Kurve wurden Kreise und gestrichelte Linien gewählt, für die tiefere Quadrate und durchgezogene Linien. Zu beachten ist, dass für e^{bend} die Kurven sehr viel symmetrischer zur Energie/Breite-Achse sind, also die lineare Entwicklung die Daten schon recht gut beschreibt.

einmal die genäherten Gleichungen (6.45+6.46) benutzt, um die Kurven zu zeichnen. Dasselbe gilt für die Realteile der komplexen adiabatischen PES für Auslenkungen in Richtung $Q_\epsilon^{stretch}$. Aber da $\Delta_4^{stretch}$ relativ groß ist, nämlich etwa ein Drittel von $\Sigma_1^{stretch}$ (s. Tab. 6.2), kann man zumindest bei den Imaginärteilen etwas größere Abweichungen finden. Die näherungsweise Berechnung der PES mit der Gleichung (6.46) entspricht der gepunkteten Linie in Abb. 6.17. Sie weicht von der „exakten“ Rechnung bei $Q_\epsilon^{stretch} = 0.25$ um nur 0.7 meV ab. Die Schlussfolgerung, dass die genäherten Gleichungen (6.45+6.46) insgesamt sehr gut anwendbar sind, ist demnach gerechtfertigt.

Ich berechnete ebenfalls *ab initio* Daten für die komplexe PES beider Schwingungsmoden für die Winkel $\phi = 30^\circ, 60^\circ, 120^\circ$ und 150° . Diese werden hier nicht gezeigt, da sie im Einklang mit der C_{3v} -Symmetrie der Real- und Imaginärteile waren, d.h. die Daten für $\phi = 0^\circ, 90^\circ$ und 180° fast exakt reproduzierten. Diese Symmetrie erkennt man auch deutlich in Abb. 6.18, wo die Realteile der PES $Re(V_{1,2}) = V_0 + E_\pm$ (E_0 wurde gleich Null gesetzt) dargestellt sind, berechnet mit Gleichung (6.42) und den oben er-

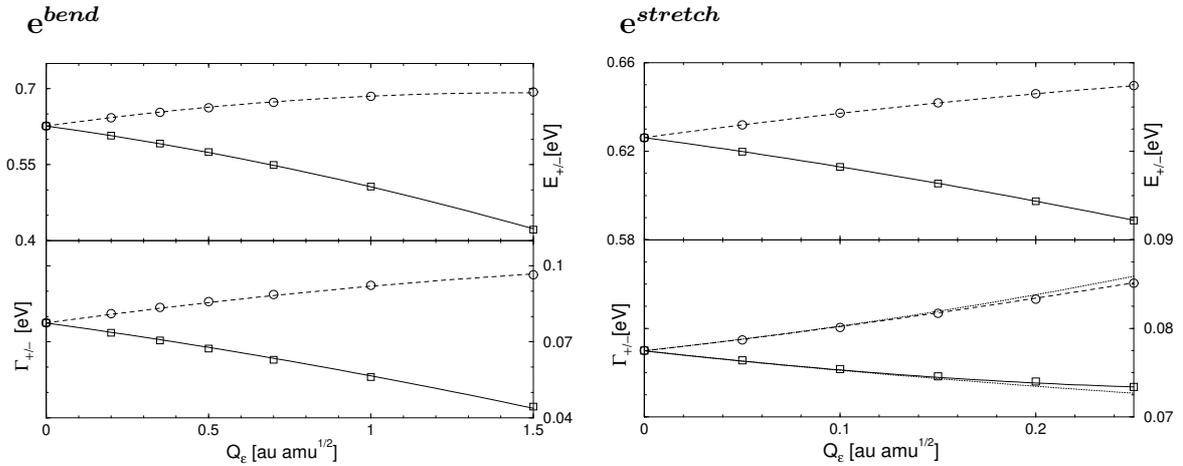


Abbildung 6.17: Resultate für Auslenkungen in Richtung Q_ϵ ($\phi = \pi/2$) für beide der in Abb. 6.15 gezeigten Schwingungsmoden. Symbole sind wieder *ab initio*, unter Benutzung derselben Bezeichnungen wie in Abb. 6.16. Die durchgezogenen (energetisch tiefer) und gestrichelten (energetisch höher) Kurven wurden mit den Gleichungen (6.42+6.43) und den aus dem Fit in Richtung Q_θ erhaltenen Parametern (s. Tab. 6.2) gezeichnet. Außerdem wurden die genäherten Gleichungen (6.45+6.46) benutzt, um die PES zu berechnen. Das wichtigste Resultat ist, dass für e^{bend} und für die Realteile der PES von $e^{stretch}$ die Unterschiede zu den durchgezogenen bzw. gestrichelten Kurven vernachlässigbar waren. Nur für die Imaginärteile der PES von $e^{stretch}$ ist ein Unterschied erkennbar (gepunktete Kurven).

mittelten Parametern. Die PES für die bend-Mode entsprechen beinahe dem typischen „Sombbrero“ (s. Abschnitt 6.4 und Ref. [214]). Dies lässt sich durch das große Verhältnis $\kappa^{bend}/\mu^{bend} = 22.5$ (s. Tab. 6.2) einfach erklären - zeigt es doch, dass die lineare Entwicklung (6.38) durchaus ausreichend ist, um diese adiabatischen PES zu beschreiben. Im Gegensatz dazu zeigen die PES für die stretch-Mode deutliche Abweichungen von der Zylindersymmetrie, obwohl sie nur für sehr viel kleinere Auslenkungen dargestellt ist. Konsistent dazu ist wiederum das sehr viel kleinere Verhältnis $|\kappa^{stretch}/\mu^{stretch}| = 2.1$. Dieselbe Schlussfolgerung kann auch aus Abb. 6.16 gezogen werden, die zeigt, dass die zu e^{bend} gehörende PES symmetrischer zur Energie/Breiten-Achse ist als die zu $e^{stretch}$ gehörende PES.

Die Unterschiede der PES von e^{bend} und $e^{stretch}$ werden noch augenscheinlicher, wenn man ihre Imaginärteile in Abb. 6.19 betrachtet: Die Tatsache, dass $\beta^{stretch} > \alpha^{stretch}$ gilt, spiegelt sich stark in der dreizähligen Symmetrie der PES von $e^{stretch}$ wieder, wohingegen die PES von e^{bend} wiederum fast Zylindersymmetrie aufweist. Wichtig ist hier vor allem, dass beide dasselbe generelle Verhalten wie die Realteile abzüglich V_0 aufweisen, was schon in den Abb. 6.16 und 6.17 schön zu sehen war.

Nun sei ein Blick auf die Minima der Realteile der PES geworfen. Laut Gleichung

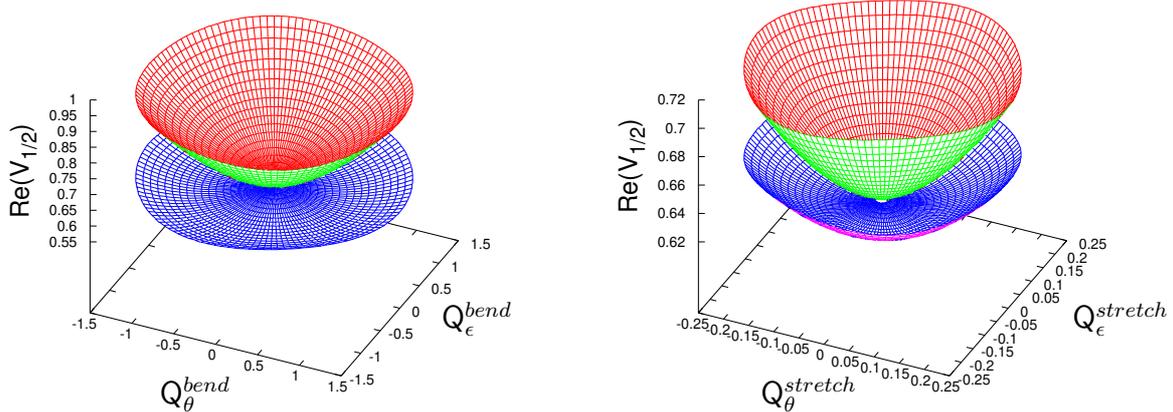


Abbildung 6.18: Realteile der adiabatischen PES für beide der in Abb. 6.15 gezeigten Schwingungsmoden. Zu beachten ist, dass $E_0 = 0$ gesetzt wurde. Die x- und y-Achsen sind in $au amu^{1/2}$, die z-Achse in eV. Im Einklang mit den aus dem Fit erhaltenen Parametern (s. Tab. 6.2) und mit Abb. 6.16 ähneln die PES für e^{bend} der wohlbekannten „mexican hat“-Topologie stark, wohingegen die PES für $e^{stretch}$ offensichtlich durch das größere Gewicht der quadratischen Terme deformiert sind.

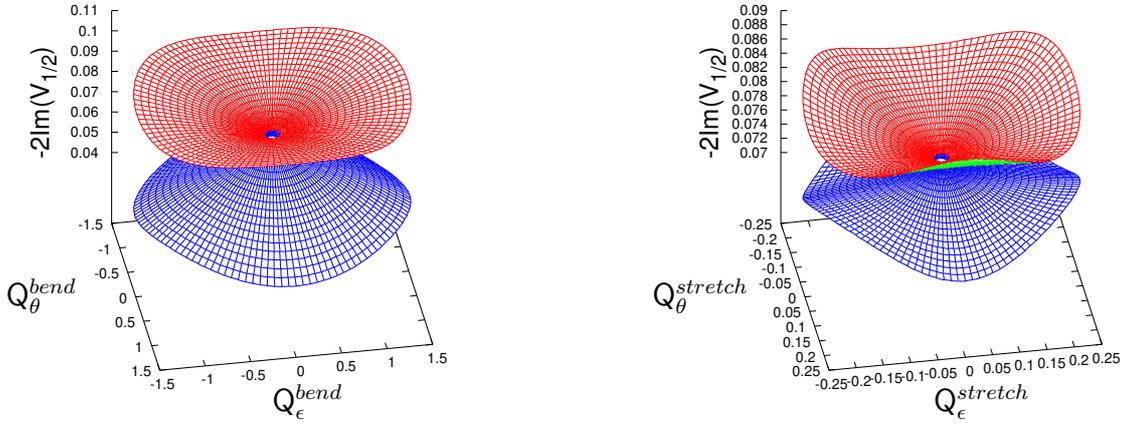


Abbildung 6.19: Imaginärteile der adiabatischen PES für beide der in Abb. 6.15 gezeigten Schwingungsmoden. Die x- und y-Achsen sind in $\text{au amu}^{1/2}$, die z-Achse in eV. Die Unterschiede der PES von e^{bend} und $e^{stretch}$ aufgrund des unterschiedlich starken Gewichts der quadratischen Terme sind hier sogar noch offensichtlicher als bei den entsprechenden Realteilen, die in Abb. 6.18 gezeigt sind.

(6.49) und der Parameter aus Tab. 6.2 finden sich diese bei $\rho_{min}^{bend} = 0.731 \text{ au amu}^{1/2}$, $\phi_{min}^{bend} = 0, 2\pi/3, 4\pi/3$ und bei $\rho_{min}^{stretch} = 0.068 \text{ au amu}^{1/2}$, $\phi_{min}^{stretch} = \pi/3, \pi, 5\pi/3$. Die jeweiligen JT-Stabilisierungsenergien wurden nach Gleichung (6.50) berechnet und ergeben sich zu $E_{JT}^{bend} = 32.7 \text{ meV}$ und $E_{JT}^{stretch} = 4.1 \text{ meV}$. Barrieren der Höhe $E_B^{bend} = 3.8 \text{ meV}$ und $E_B^{stretch} = 0.5 \text{ meV}$ trennen die drei Minima voneinander. Davon abgesehen gibt es keine weiteren Minima oder Sattelpunkte für die Realteile der PES der bend-Mode. Einerseits ist $\Delta_4 \Sigma_4 (2\beta^2 \Sigma_1 - \alpha^2 \Sigma_2 Y)$ positiv, und andererseits ist $\cos(3\phi_X)$ ca. -154 (s. Gleichung (6.53)). Es gibt also weder Lösungen für ϕ_X noch für ϕ_Y . Für die stretch-Mode ist die Lage sehr ähnlich, nur dass hier $\cos(3\phi_X)$ etwa 157 ist.

Für beide Schwingungsmoden ist zumindest einer der Terme $\gamma_E \pm \beta$ negativ, d.h. es gibt keine Minima für die Imaginärteile der PES. Dies gilt, da wegen $\Sigma_4 \Delta_4 > 0$ auch die anderen möglichen Punkte mit einem verschwindenden Gradienten ausgeschlossen werden können (s. Abschnitt 6.5.2).

Zum Schluss habe ich noch die Möglichkeit des Auftretens von komplexen Durchschneidungen zusätzlich zu jener am Ursprung untersucht. Laut Gleichung (6.59) sollten solche Punkte, an denen sowohl die Real- als auch die Imaginärteile gleich sind, bei $\rho_{CIS}^{bend} = 22.1 \text{ au amu}^{1/2}$ und $\rho_{CIS}^{stretch} = 1.98 \text{ au amu}^{1/2}$ auftreten - was in beiden Fällen weit außerhalb des Bereichs liegt, für den die Entwicklung (6.41) Sinn macht.

Die Säume, die diese Punkte verbinden, liegen ebenfalls vollständig außerhalb dieses Bereichs.

6.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde dargelegt, dass auch für PES von Resonanzzuständen tatsächlich Kreuzungspunkte existieren - ähnlich zu den konischen Durchschneidungen zwischen PES von gebundenen Zuständen. Aber im hier zunächst untersuchten Fall von nicht-entarteten metastabilen Zuständen treten zusätzlich Durchschneidungs-*Säume* der Real- bzw. Imaginärteile der PES auf. Da man in vielen Molekülen mit zwei oder mehr Resonanzzuständen rechnen muss, die sich in einem begrenzten Bereich von Kernkoordinaten einander annähern, sollten diese Durchschneidungen von metastabilen Zuständen relativ weit verbreitet und daher auch für viele Stoßprozesse, bei denen kurzlebige Zustände eine Rolle spielen, von großer Relevanz sein.

Ich konstruierte in systematischer Weise mehrere Modell-Hamilton-Operatoren, die die vibronische Kopplung von zwei nicht-entarteten Resonanzzuständen beschreiben sollten. Dies bezog auch das so genannte minimale Modell, das in Ref. [202] vorgestellt wurde, mit ein. Insbesondere wurde hier das „vollständig lineare“ Modell eingeführt, das linear variierende Breiten mit einem komplexen, linearen Kopplungsterm zusammenbrachte. Dieses Modell hat den großen Vorteil, dass es immer noch analytisch lösbar ist und führte zu dem interessanten Ergebnis einer geschlossenen Schleife der Kreuzungs-Säume. Es sei erwähnt, dass die hier untersuchten Modell-Hamilton-Operatoren nur Terme bis zur linearen Ordnung beinhalteten und demnach nur in der Nähe der Referenz-Geometrie verlässlich sind. Eine Erweiterung des Modells, um die Genauigkeit in weiter entfernten Bereichen zu verbessern, ist durch Hinzunahme von Termen höherer Ordnung jederzeit möglich - von komplizierteren Modellen werden allerdings keine analytisch angebbaren Lösungen mehr erwartet.

Der interessanteste Befund war das Auftreten von genau zwei Durchschneidungspunkten, an denen sowohl die Real- als auch die Imaginärteile der Energien zusammenfallen - und zwar für alle hier untersuchten Modell-Hamilton-Operatoren. Diese beiden so genannten „komplexe konische Durchschneidungspunkte“ waren der Grund dafür, dieses komplexe Analogon von konischen Durchschneidungen mit „doppelt durchschneidende komplexe Energieoberflächen“ (doubly intersecting complex ener-

gy surfaces, DICES) zu bezeichnen. Ein weiteres, in allen Fällen beobachtetes Charakteristikum war eine in den Imaginärteilen der PES auftretende Unstetigkeit, und zwar an jenen Koordinaten, an denen sich der reelle Kreuzungs-Saum befindet.

Durch Berechnung der PES der Resonanzzustände des Chlorethen-Anions gelang es mir zu zeigen, dass der vollständig lineare Modell-Hamilton-Operator die qualitativen Features der PES recht gut reproduziert und auch hinreichend gut an die *ab initio* Daten gefittet werden kann. Aufgrund numerischer Probleme war es nicht möglich, die Unstetigkeit, die im Imaginärteil auftritt, mit explizit berechneten Daten zu reproduzieren. Weitere Arbeiten werden möglicherweise klären, wie dies erreicht werden kann. Die Ergebnisse des Fits der *ab initio* Daten legen nahe, dass DICES im DEA-Prozess in Chlorethen eine wichtige Rolle spielen. Da dieses Molekül der Prototyp für eine große Zahl anderer ungesättigter, halogenierter Verbindungen ist, liegt die Schlussfolgerung nahe, dass DICES auch für den DEA-Prozess, der in jenen Verbindungen auftritt, verantwortlich sind.

Sodann wurde die Untersuchung auf entartete metastabile Zustände erweitert. Speziell wurde der E \otimes e Jahn-Teller-Effekt für Resonanzzustände und die dabei auftretenden komplexen PES eingehend untersucht. Die entsprechenden diabatischen Hamilton-Operatoren wurden dabei erhalten, indem in den bekannten Gleichungen für gebundene Zustände die Parameter in komplexe Größen abgeändert wurden.

In linearer Näherung wurden keine neuen Topologien für die Realteile der PES im Vergleich zum JT-Effekt für gebundene Zustände beobachtet. Aber die Imaginärteile der PES sind nun für Auslenkungen entsprechend einer entarteten Schwingungsmoden unterschiedlich für die die vormals entarteten Komponenten, und zwar folgen sie demselben funktionalen Verhalten wie die Realteile. Im Gegensatz dazu erhält man einige neue Phänomene für die quadratische Entwicklung in den Schwingungsmoden. Hier gibt es tatsächlich prinzipiell zusätzliche Extrempunkte im Vergleich zu den Minima, die für gebundene Zustände beobachtet werden. Die Wahrscheinlichkeit ihrer Existenz wurde kurz diskutiert. Im Prinzip können auch die Imaginärteile Minima aufweisen. Da aber fast nichts über die möglichen Werte der Parameter bekannt ist, die die Imaginärteile der PES beschreiben, ist es schwierig, allgemeine Aussagen über die tatsächliche Existenz dieser Punkte mit verschwindendem Gradienten zu treffen. Interessanterweise fand ich auch komplexe Durchschneidungen zusätzlich zu jener am Ursprung. Prinzipiell können dies drei oder sechs sein, jeweils mit Koordinaten ent-

sprechend der C_{3v} -Symmetrie der PES. Wenn man die üblichen Annahmen betreffend der Größe der in der Entwicklung vorkommenden Parameter zu Grunde legt, treten diese Durchschneidungen allerdings möglicherweise erst für recht große Auslenkungen auf, für die die Entwicklung vielleicht schon ihren Sinn verliert.

Falls der zusammengesetzte Parameter Δ_4 klein ist, sind neue Phänomene für den Realteil der komplexen PES unwahrscheinlich (s. Abschnitt 6.5.2). In diesem Fall nehmen die Imaginärteile eine ähnliche funktionelle Form wie die Realteile an. Meine Berechnung von *ab initio* Daten für den doppelt entarteten E'' -Resonanzzustand des Tris(boramethyl)amin-Anions zeigte, dass Δ_4 für die beiden untersuchten entarteten Schwingungsmoden tatsächlich relativ klein ist. Die berechneten PES machten deutlich, dass eine auf einem kleinen Wert von Δ_4 basierende Näherung sehr gut funktioniert, um die komplexen PES zu beschreiben. Diese Näherung vernachlässigt die Mischung der Parameter der diabatischen Darstellung, d.h. die Gleichungen, welche die adiabatischen Real- und Imaginärteile beschreiben, lassen sich jeweils nur mit den Parametern angeben, die für die diabatischen Real- und Imaginärteile eingeführt wurden.

Meine Resultate deuteten auch darauf hin, dass die so genannte bend-Mode schon durch eine lineare Entwicklung des diabatischen Hamilton-Operators gut beschrieben wird, wohingegen die PES für die so genannte stretch-Mode klare Anzeichen davon aufweisen, dass quadratische Terme zu ihrer Beschreibung nötig sind. Für die beiden untersuchten Moden wurden JT-Stabilisierungsenergien von 33 (bend) und 4 meV (stretch) gefunden. Bis jetzt ist die Auflösung der Elektronen-Durchgangs-Spektroskopie (electron transmission spectroscopy) [133] leider noch nicht groß genug, um diese kleinen Stabilisierungen experimentell nachweisen zu können.

Die linearen $E \otimes (b_1 + b_2)$ und $E \otimes (e + e)$ JT-Effekte wurden ebenfalls für metastabile Zustände kurz untersucht, indem auch hier die entsprechenden Parameter komplex gewählt wurden. Meine Arbeit zeigte, dass, solange nur zwei Moden die Komponenten des entarteten Zustands koppeln, die für gebundene Zustände auftretende einzelne Durchschneidung auch für metastabile Zustände eine einzige bleibt. Nur wenn man zusätzliche Moden berücksichtigt erhält man für zwei verschiedene komplexe Durchschneidungen, die symmetrisch zu jener von sich schneidenden gebundenen Zuständen liegen. Im Allgemeinen können also auch für entartete Zustände DICES (s.o.) ähnliche Phänomene auftreten.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Eines der Hauptthemen meiner Arbeit war das unkonventionelle Verhalten von doppelt negativ geladenen Teilchen. Zwei verschiedene Typen, nämlich dianionische Metallkomplexe und cyclische organische Systeme, wurden mittels *ab initio* Methoden ausführlich studiert. Es zeigte sich dabei einmal mehr, dass viele dem anorganischen bzw. organischen Chemiker geläufige Dianionen im Vergleich zum Lehrbuchwissen ein gänzlich anderes Verhalten aufweisen können.

Beim ersten Beispiel für Dianionen mit unkonventionellem Verhalten handelte es sich um die Metallkomplexe PtX_4^{2-} ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) und PtX_6^{2-} ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). Deren Elektronenablöseenergien für einige energetisch tief liegende Zustände wurden in Kapitel 3 auf verschiedenen theoretischen Niveaus eingehend untersucht. Dabei wurde beobachtet, dass bei den Tetrahalogeno-Dianionen zwei der entsprechenden Orbitale, aus denen die Elektronenablösung erfolgt, erheblichen Ligandencharakter aufweisen. Bei den Hexahalogeno-Dianionen mit $X = \text{Cl}, \text{Br}$ gilt dies sogar für die obersten vier. Die aufgrund von experimentellen Messungen der Photoelektronenspektren dieser Spezies getroffene Zuordnung der höchsten Signale zu Metall-*d*-Orbitalen [14, 242] wird damit in Frage gestellt.

Für die Hexahalogenometallate ergaben sich weitere interessante Befunde. Die Berechnung der Potentialenergieflächen entlang der totalsymmetrischen Schwingungsmoden zeigte, dass sich mehrere der anionischen Zustände in der Nähe der Gleichgewichtsgeometrie des Dianions kreuzen. Für eine genauere theoretische Interpretation der Spektren wäre also die Berücksichtigung der vibronischen Kopplung unabdingbar. Diese und weitere Ergebnisse ließen auch den Schluss zu, dass PtCl_6^{2-} und PtBr_6^{2-} sich stark

ähneln und also - abgesehen von den erheblich größeren Spin-Orbit-Aufspaltungen beim Bromoplatinat - ähnliche PE-Spektren haben sollten. Im Gegensatz dazu kann für PtF_6^{2-} ein deutlich anderes Photoelektronenspektrum vorhergesagt werden (s. Abschnitt 3.2.2). Ein experimentelles Spektrum von PtF_6^{2-} wäre demnach äußerst interessant.

Kapitel 4 beschäftigte sich mit einem völlig anderen Typ von Dianionen, nämlich mit cyclischen organischen Molekülen. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Untersuchung einer möglichen Korrelation zwischen der Delokalisierung ihrer Elektronen bzw. Aromatizität und ihrer elektronischen Stabilität. Hierfür wurden die beiden Reihen $(\text{CC}_2)_n^{2-}$ ($n = 3 \dots 6$) und $(\text{C}_2\text{-C}_6\text{H}_{2n}\text{-C}_2)^{2-}$ ($n = 2 \dots 5$, einschließlich von Isomeren) mit Hilfe von *ab initio* Methoden studiert. Zunächst wurde deren Stabilität bezüglich spontaner Elektronenabgabe überprüft. Abgesehen von zwei Gliedern der Reihe $(\text{C}_2\text{-C}_6\text{H}_{2n}\text{-C}_2)^{2-}$ (mit $n = 2, 3$) wurden auch tatsächlich alle als stabil aufgefunden. In der Reihe $(\text{CC}_2)_n^{2-}$ korrelierte die zunehmende Größe sowohl mit *zunehmender Stabilität* als auch mit *abnehmender Aromatizität*. Dies widerspricht der organisch-chemischen Lehrmeinung, dass Aromatizität stets stabilisierend wirkt. Auch in der zweiten Reihe wurden deutliche Stabilitätsunterschiede beobachtet, die sich hauptsächlich auf elektronische Effekte zurückführen ließen. Da sich die Gleichgewichtsstrukturen der Dianionen dieser Reihe stark ähneln, konnten konstitutionelle Effekte weitgehend ausgeschlossen werden. Hingegen demonstrierten die möglichen Resonanzstrukturen der acht Dianionen $(\text{C}_2\text{-C}_6\text{H}_{2n}\text{-C}_2)^{2-}$ ($n = 2 \dots 5$) deutlich, dass eine erhöhte Delokalisierung der Elektronen mit einer geringeren elektronischen Stabilität korreliert. Das heißt, diese Reihe bildet ein weiteres Gegenbeispiel zur verbreiteten Ansicht, dass Delokalisierung grundsätzlich zu mehr Stabilität führt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Aromatizität bzw. die Delokalisierung der Elektronen allgemein keine für die elektronische Stabilität nützliche Eigenschaft eines Dianions ist. Außerdem wurde in Abschnitt 4.2 klar, dass das einfache Bild von Ladungen, die auf den entgegengesetzten Enden des Moleküls lokalisiert sind, zu einfach ist - selbst wenn die Lewis-Struktur dies suggeriert. Um über die elektronische Stabilität eines Dianions zu entscheiden, sind immer noch in vielen Fällen genaue *ab initio* Rechnungen notwendig. Die Wechselwirkung von zwei oder mehr zusätzlichen Ladungen in einem ausgedehnten Molekül, in dem Delokalisierung möglich ist, bleibt ein schwer zu lösendes Problem, zu dem meine Ergebnisse aber einen wichtigen Beitrag

geleistet haben.

Hier sei noch einmal auf eine wichtige Unterscheidung hingewiesen. Die Aussage, dass Delokalisierung ein Dianion destabilisieren kann, bedarf einer differenzierten Betrachtung. Die Berechnung der *totalen* Energien der Di- bzw. Monoanionen der Reihe $(C_2-C_6H_{2n}-C_2)^{2-}$ ($n = 2 \dots 5$) (s. Abschnitt 4.2.3) zeigte, dass die *thermodynamische* Stabilität derjenigen Molekülgerüste größer ist, in denen mehr Delokalisierung möglich ist. Allerdings ist der Zuwachs an Stabilität in den Monoanionen deutlich ausgeprägter - ein Zeichen dafür, dass die verkleinerte *elektronische* Stabilität zumindest in den stärker delokalisierten Dianionen den Zuwachs an Stabilität des Molekülgerüsts nahezu ausgleicht. Daraus folgt, dass man nicht allgemein von Stabilität durch Delokalisierung ausgehen kann - für mehrfach geladene Anionen ist es unumgänglich, neben der thermodynamischen Stabilität des Molekülgerüsts stets auch die elektronische Stabilität mit einzubeziehen.

Letztendlich sei noch die experimentelle Überprüfung der hier getroffenen Aussagen über die Stabilität der Dianionen angesprochen. Schauer et al. hatten in einem Experiment doppelt negativ geladene Kohlenstoffcluster C_m^{2-} bis hin zu $m = 28$ gefunden [243] - das heißt, die Beobachtung der vier Glieder der Reihe $(CC_2)_n^{2-}$ ($n = 3 \dots 6$) hat möglicherweise schon stattgefunden, ohne dass deren zugrundeliegende Struktur erkannt wurde. Eine Aufnahme von weiteren (Photoelektronen-) Spektren der massenspektrometrisch beobachteten Kohlenstoff-Cluster-Dianionen erscheint wünschenswert, um deren Struktur zu klären. Die Synthese der Dianionen der Reihe $(C_2-C_6H_{2n}-C_2)^{2-}$ ($n = 2 \dots 5$) oder deren entsprechenden doppelt protonierten Formen auf organisch-chemischem Weg erscheint ebenfalls durchaus machbar. Deren Stabilität könnte dann z.B. mittels Elektro-Spray-Ionisierung, kombiniert mit einem time-of-flight Massenspektrometer überprüft werden. [242]

Das Resultat, dass zwei Glieder der Reihe $(C_2-C_6H_{2n}-C_2)^{2-}$ ($n = 2 \dots 5$) ebenso wie viele andere bekannte Beispiele wie N_2^- nicht stabil gegenüber der spontanen Abgabe eines ihrer Elektronen sind, ließ einmal mehr erkennen, dass keine wirklich einfache, effiziente Methode existiert, Energien und Lebensdauern metastabiler Anionen möglichst akkurat vorherzusagen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Kandidat für eine solche Methode vorgestellt. Die von mir implementierte, so genannte CAP/ $\Sigma^{(2)}$ -Technik basiert auf der Kombination eines komplex absorbierenden Potentials mit Elektronen-Propagator-Methoden. Das CAP sorgt hierbei dafür, dass die Wellenfunk-

tion des auslaufenden Elektrons quadratintegrabel ist, wohingegen die Selbstenergie in zweiter Ordnung $\Sigma^{(2)}$ Effekte wie Polarisierung des zurückbleibenden Teilchens und die Korrelation jenes Elektrons mit den übrigen beschreibt. Damit stellt $CAP/\Sigma^{(2)}$ einen Ein-Teilchen-Hamilton-Operator zur Verfügung, der sich gleichzeitig des Kontinuum- und des Viel-Teilchen-Problems annimmt.

Auch die praktische Implementierung des Formalismus erwies sich als relativ einfach: Für die Darstellung des $CAP/\Sigma^{(2)}$ Hamilton-Operators in einer gegebenen Molekülorbital-Basis benötigt man nur Hartree-Fock-Eigenwerte, die CAP- und bestimmte Coulomb-Matrixelemente. Anhand einer Reihe von Beispielen demonstrierte ich außerdem, dass die Methode tatsächlich große Effizienz und befriedigende Genauigkeit in sich vereint, beides vergleichbar mit Møller-Plesset-Störungstheorie in zweiter Ordnung für gebundene Zustände. Dies eröffnet somit die Möglichkeit, auch große (organische) temporäre Anionen zu untersuchen. Weiterhin bietet $CAP/\Sigma^{(2)}$ vielversprechende Ansätze für zukünftige Erweiterungen, beispielsweise auf höhere Ordnungen.

Die große Effizienz der $CAP/\Sigma^{(2)}$ -Methode wurde im Folgenden auch anhand der Berechnung der Potentialenergieflächen von zwei mittelgroßen Molekülen demonstriert. Dabei handelte es sich einmal um das sechsatomige Chlorethen-Anion, wobei hier sogar ein Element aus der dritten Periode enthalten war, und zum Zweiten um das zehnatomige Tris(boramethyl)amin-Anion. Die Berechnung dieser komplexen Flächen, wobei deren Imaginärteile die Lebensdauern beschreiben, wäre mit den bisherigen Methoden nahezu unmöglich gewesen. Hier konnten diese Flächen nun aber der Veranschaulichung und Untermauerung von Phänomenen dienen, die beim Studium von Modell-Hamilton-Operatoren zur Beschreibung der vibronischen Wechselwirkung metastabiler Zustände gefunden wurden.

Das „vollständig lineare“ Modell für nicht-entartete, metastabile Zustände gab die berechneten komplexen Potentialenergieflächen für das Chlorethen-Anion gut wieder. Dabei wurde - wie bei allen anderen untersuchten Modellen - die Aufspaltung des einzelnen konischen Durchschneidungspunkts, der bei gebundenen Zuständen auftritt, in zwei komplexe Durchschneidungspunkte beobachtet. An letzteren ist sowohl die Energie als auch die Lebensdauer der wechselwirkenden Zustände gleich groß, zudem sind sie über Durchschneidungs-„Säume“ der Real- bzw. Imaginärteile der Potentialenergieflächen miteinander verbunden. Dieses anscheinend allgemein auftretende Phänomen wurde von mir DICES genannt, was abkürzend für den englischen Ausdruck „doubly inter-

secting complex energy surfaces” steht.

Analog wurde für entartete Zustände ein Modell-Hamilton-Operator in linearer und quadratischer Ordnung und das oben erwähnte Tris(boramethyl)amin-Anion studiert. Diese Untersuchung ergab, dass der $E \otimes e$ Jahn-Teller-Effekt auch für metastabile Zustände, zum Beispiel temporäre Anionen, auftritt. Das Studium des Hamilton-Operators in quadratischer Näherung zeigte, dass im Prinzip sowohl für die Real-, als auch für die Imaginärteile der Potentialenergieflächen zusätzliche Minima - im Vergleich zu den für gebundene Zustände bekannten - auftreten können. Auch spalten die für gebundene Zustände prinzipiell vorkommenden drei zusätzlichen Durchschneidungen in jeweils zwei komplexe auf, wodurch man für metastabile Zustände sechs Durchschneidungen erwarten könnte. Diese sind wiederum durch Durchschneidungs-Säume miteinander verbunden. Im untersuchten Beispiel trat allerdings keines dieser zusätzlichen Phänomene auf. Es bestätigte sich aber die Vermutung, dass die Imaginärteile der Potentialenergieflächen, d.h. die Resonanzbreiten, sich oft sehr ähnlich zu den Realteilen, also den Elektronenanlagerungsenergien, verhalten. Eine Auslenkung aus der Gleichgewichts-Geometrie des entsprechenden neutralen Systems führt demnach zu einem Zustand, dessen Lebensdauer länger ist als am Entartungspunkt, und zu einem, dessen Lebensdauer kürzer ist.

Meine Arbeit leistete einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Wechselwirkung von Resonanzzuständen mittels vibronischer Kopplung. Molekül-Dynamik-Methoden, die dieser neuen Beschreibung der Kreuzungen metastabiler Zustände Rechnung tragen, sollten weitere interessante und aufschlussreiche Ergebnisse erbringen. Auf diese Weise könnte beispielsweise die dissoziative Elektronenanlagerung an Chlorethen (s. Abschnitt 6.3) besser verstanden werden. Eine experimentelle Überprüfung meiner Resultate für das Tris(boramethyl)amin-Anion ist zur Zeit noch schwierig. Aber zukünftige Arbeiten, zum Beispiel über die doppelt entartete Resonanz des Benzol-Radikalanions, bieten die Möglichkeit, Experiment und Theorie in Einklang miteinander zu bringen.

Anhand von Modellen und einer Reihe von konkreten Beispielen hat die vorliegende Arbeit demonstriert, dass negativ geladene Teilchen oft ein unkonventionelles Verhalten aufweisen, dass so von neutralen oder positiv geladenen Systemen nicht bekannt ist. Es bleibt zu hoffen, dass diese wichtigen Unterschiede in Zukunft auch ihren Weg in Standardlehrbücher finden.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Kalcher und A. F. Sax, Chem. Rev. **94**, 2291 (1994).
- [2] M. K. Scheller, R. N. Compton und L. S. Cederbaum, Science **270**, 1160 (1995).
- [3] A. Dreuw und L. S. Cederbaum, Chem. Rev. **101**, 181 (2002).
- [4] E. V. Stefanovich, A. I. Boldyrev, T. N. Truong und J. Simons, J. Phys. Chem. b **102**, 4205 (1998).
- [5] A. Dreuw und L. S. Cederbaum, J. Chem. Phys. **111**, 1467 (1999).
- [6] X. Yang, X.-B. Wang und L.-S. Wang, J. Phys. Chem. A **106**, 7607 (2002).
- [7] M. K. Scheller und L. S. Cederbaum, J. Phys. B **25**, 2257 (1992).
- [8] R. Janoschek, Z. Anorg. Allg. Chem. **616**, 101 (1992).
- [9] A. I. Boldyrev und J. Simons, J. Phys. Chem. **98**, 2298 (1994).
- [10] A. T. Blades und P. Kebarle, J. Am. Chem. Soc. **116**, 10761 (1994).
- [11] A. Dreuw, H. Schweinsberg und L. S. Cederbaum, J. Phys. Chem. A **106**, 1406 (2002).
- [12] M. L. McKee, Z.-X. Wang und P. von R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **122**, 4781 (2000).
- [13] X.-B. Wang und L.-S. Wang, J. Phys. Chem. A **104**, 1978 (2000).
- [14] X.-B. Wang und L.-S. Wang, Phys. Rev. Lett. **83**, 3402 (1999).
- [15] T. Sommerfeld, S. Feuerbacher, M. Pernpointner und L. S. Cederbaum, J. Chem. Phys. **118**, 1747 (2003).

- [16] S. Feuerbacher, A. Dreuw und L. S. Cederbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 3163 (2002).
- [17] S. Feuerbacher und L. S. Cederbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 9531 (2003).
- [18] A. Dreuw und L. S. Cederbaum, *Phys. Rev. A* **63**, 012501, 049904 (2001).
- [19] J. Simons, P. Skurski und R. Barrios, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 11893 (2000).
- [20] T. Sommerfeld, *J. Phys. Chem. A* **104**, 8806 (2000).
- [21] T. Sommerfeld, F. Tarantelli, H.-D. Meyer und L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **112**, 6635 (2000).
- [22] T. Sommerfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 1119 (2002).
- [23] P. G. Burke, in *Electron-Molecule Scattering and Photoionization: An R-Matrix Approach*, herausgegeben durch K. A. Berrington (Plenum Press, NewYork, 1993).
- [24] C. Winstead, V. McKoy und A. A. Noyes, *Adv. Chem. Phys.* **96**, 103 (1996).
- [25] N. Moiseyev, *Physics Reports* **302**, 211 (1998).
- [26] G. Jolicard und E. J. Austin, *Chem. Phys. Lett.* **121**, 106 (1985).
- [27] U. V. Riss und H.-D. Meyer, *J. Phys. B* **26**, 4503 (1993).
- [28] T. Sommerfeld, U. V. Riss, H.-D. Meyer, L. S. Cederbaum, B. Engels und H. U. Suter, *J. Phys. B* **31**, 4107 (1998).
- [29] T. Sommerfeld, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 956 (2000).
- [30] R. Santra und L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **117**, 5511 (2002).
- [31] J. Schirmer, L. S. Cederbaum und O. Walter, *Phys. Rev. A* **28**, 1237 (1983).
- [32] W. von Niessen, J. Schirmer und L. S. Cederbaum, *Comp. Phys. Rep.* **1**, 57 (1984).
- [33] S. Feuerbacher, T. Sommerfeld, R. Santra und L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **118**, 6188 (2003).

- [34] H. Köppel, W. Domcke und L. S. Cederbaum, *Adv. Chem. Phys.* **57**, 59 (1984).
- [35] D. R. Yarkony, *J. Phys. Chem. A* **105**, 6277 (2001).
- [36] S. Feuerbacher, T. Sommerfeld und L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **120**, 3201 (2004).
- [37] S. Feuerbacher und L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **121**, 5 (2004).
- [38] M. Born und R. Oppenheimer, *Ann. Phys. (Leipzig)* **84**, 457 (1927).
- [39] A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (Dover, New York, 1989).
- [40] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [41] J. A. Pople und R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **22**, 571 (1954).
- [42] R. McWeeny, *Methods of molecular quantum mechanics* (Academic Press, London, 1992).
- [43] T. Koopmans, *Physika* **1**, 1 (1933).
- [44] J. Olsen, P. Jørgensen, T. Helgaker und O. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **112**, 9736 (2000).
- [45] R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem.* **93**, 1697 (1989).
- [46] O. J. Sinannoglu, *Adv. Chem. Phys.* **6**, 35 (1964).
- [47] R. K. Nesbet, *Adv. Chem. Phys.* **14**, 1 (1969).
- [48] J. Goldstone, *Proc. R. Soc. London A* **239**, 267 (1957).
- [49] J. Čížek, *Adv. Chem. Phys.* **14**, 35 (1969).
- [50] G. D. Purvis III und R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **76**, 1910 (1982).
- [51] J. Noga und R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **86**, 7041 (1987).
- [52] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople und M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989).

- [53] L. S. Cederbaum, *J. Phys. B* **8**, 290 (1975).
- [54] A. L. Fetter und J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems* (McGraw-Hill, New York, 1971).
- [55] P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao und N. J. von E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 6317 (1996).
- [56] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **27**, 789 (1974).
- [57] X.-B. Wang und L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2339 (2000).
- [58] P. Weis, O. Hampe, S. Gilb und M. M. Kappes, *Chem. Phys. Lett.* **321**, 426 (2000).
- [59] X.-B. Wang und L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.* **111**, 4497 (1999).
- [60] L. R. Kahn, P. Baybutt und D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **65**, 3826 (1976).
- [61] M. Krauss und W. J. Stevens, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **35**, 357 (1984).
- [62] N. N. Greenwood und A. Earnshaw, *Chemistry of the elements* (Pergamon press, Oxford, 1984).
- [63] F. A. Cotton und C. B. Harris, *Inorg. Chem.* **6**, 376 (1967).
- [64] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll und H. Preuss, *Theo. Chem. Acc.* **77**, 123 (1990).
- [65] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll und H. Preuss, *Mol. Phys.* **80**, 1431 (1993).
- [66] S. Larsson, L.-F. Olsson und A. Rosen, *Int. J. Quant. Chem.* **25**, 201 (1984).
- [67] P. Weis, persönliche Mitteilung.
- [68] T. Sommerfeld, S. Feuerbacher, M. Pernpointner und L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **118**, 1747 (2003).
- [69] M. Liao und Q. Zhang, *Inorg. Chem.* **36**, 396 (1987).
- [70] R. J. Deeth und H. D. B. Jenkins, *J. Phys. Chem. A* **101**, 4793 (1997).

- [71] G. L. Gutsev und A. I. Boldyrev, Chem. Phys. Lett. **101**, 441 (1983).
- [72] G. L. Gutsev und A. I. Boldyrev, Mol. Phys. **53**, 23 (1984).
- [73] G. L. Gutsev und A. I. Boldyrev, J. Phys. Chem. **94**, 2256 (1990).
- [74] S. Huzinaga und B. Miguel, Chem. Phys. Lett. **175**, 289 (1990).
- [75] S. Huzinaga und M. Klobukowski, Chem. Phys. Lett. **212**, 260 (1993).
- [76] F. Mark und W. H. E. Schwarz, Phys. Rev. Lett. **48**, 673 (1982).
- [77] W. H. E. Schwarz und H. Wallmeier, Mol. Phys. **46**, 1045 (1982).
- [78] R. E. Stanton und S. J. Havriliak, Chem. Phys. **81**, 1910 (1984).
- [79] K. Dyall, I. P. Grant und S. Wilson, J. Phys. B **17**, 1910 (1984).
- [80] W. Kutzelnigg, Int. J. Quant. Chem. **25**, 107 (1984).
- [81] P. J. C. Aerts und W. C. Nieuwpoort, Chem. Phys. Lett. **125**, 83 (1986).
- [82] M. Douglas und N. M. Kroll, Ann. Phys. **82**, 89 (1974).
- [83] B. A. Hess, Phys. Rev. A **33**, 3742 (1986).
- [84] G. Jansen und B. A. Hess, Phys. Rev. A **39**, 6016 (1989).
- [85] M. Pernpointner und L. Visscher, J. Chem. Phys. **114**, 10389 (2001).
- [86] Molcas Version 5, Autoren: K. Andersson, M. Barysz, A. Bernhardsson, M. R. .A. Blomberg, Y. Carissan, D. L. Cooper, M. Cossi, T. Fleig, M. P. Fülcher, L. Gagliardi, C. de Graaf, B. A. Hess, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, P. Neogrády, J. Olsen, B. O. Roos, B. Schimmelpfennig, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, J. Stålring, T. Thorsteinsson, V. Veryazov, M. Wierzbowska, und P.-O. Widmark, University of Lund, Sweden (2001).
- [87] M. Hanrath und B. Engels, Chemical Physics **225**, 192 (1997).
- [88] L. Visscher, O. Visser, P. J. C. Aerts, H. Merenga und W. C. Nieuwpoort, Comp. Phys. Commun. **81**, 120 (1994).

- [89] J. Simons und K. D. Jordan, *Chem. Rev.* **87**, 535 (1987).
- [90] J. Kalcher, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C* **93**, 147 (1997).
- [91] GAMESS-UK ist ein ab initio Programmpaket, geschrieben von M.F. Guest, J.H. van Lenthe, J. Kendrick, K. Schoffel und P. Sherwood, mit Beiträgen von R.D. Amos, R.J. Buenker, H.J.J. van Dam, M. Dupuis, N.C. Handy, I.H. Hillier, P.J. Knowles, V. Bonacic-Koutecky, W. von Niessen, R.J. Harrison, A.P. Rendell, V.R. Saunders, A.J. Stone, D.J. Tozer und A.H. de Vries. Das GAMES-UK-Paket leitet sich aus dem ursprünglichen GAMESS-Code von M. Dupuis, D. Spangler und J. Wendoloski ab, NRCC Software Katalog, Band 1, Programm Nr. QG01 (GAMESS), 1980.
- [92] T. Sommerfeld, M. K. Scheller und L. S. Cederbaum, *J. Phys. Chem.* **98**, 8914 (1994).
- [93] T. Sommerfeld, M. K. Scheller und L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **103**, 1057 (1995).
- [94] A. Dreuw, T. Sommerfeld und L. S. Cederbaum, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 1889 (1997).
- [95] X.-B. Wang und L.-S. Wang, *Nature* **400**, 245 (1999).
- [96] J. F. Heller, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **24**, 1 (1837).
- [97] L. Gmelin, *Ann. Phys. (Leipzig)* **4**, 31 (1825).
- [98] S. Cohen, J. R. Lacher und J. D. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 3480 (1959).
- [99] D. Eggerding und R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 207 (1975).
- [100] D. Eggerding und R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3641 (1976).
- [101] M. K. Scheller und L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **99**, 441 (1993).
- [102] T. Sommerfeld, M. K. Scheller und L. S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.* **209**, 216 (1993).

- [103] P. von R. Schleyer, H. Jiao, N. J. R. v. E. Hommes, V. G. Malkin und O. L. Malkina, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 12669 (1997).
- [104] E. D. Jemmis, G. Subramanian, A. J. Kos und P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 9504 (1997).
- [105] P. von R. Schleyer, K. Najafian, B. Kiran und H. Jiao, *J. Org. Chem.* **65**, 426 (2000).
- [106] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **53**, 2823 (1970).
- [107] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **42**, 1293 (1965).
- [108] A. Dreuw, T. Sommerfeld und L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **109**, 2727 (1998).
- [109] H. Hotop und W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Rev. Data* **14**, 731 (1985).
- [110] D. R. Bates, *Adv. At., Mol., Opt. Phys.* **27**, 1 (1990).
- [111] C. H. Choi und M. Kertesz, *J. Chem. Phys.* **108**, 6681 (1998).
- [112] Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millan, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Frakas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzales, M. Challacombe P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L.,res, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [113] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [114] W. J. Hehre, R. Ditchfield und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972).
- [115] M. Francl, W. Petro, W. Hehre, J. Binkley, M. Gordon, D. DeFrees und J. Pople, *J. Chem. Phys.* **77**, 3654 (1982).

- [116] G. W. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry* (Wiley, New York, 1955).
- [117] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond* (Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960).
- [118] N. Zint, A. Dreuw und L. S. Cederbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 4910 (2002).
- [119] W. von Niessen, J. Schirmer und L. S. Cederbaum, *Comput. Phys. Rep.* **1**, 57 (1984).
- [120] M. F. Falcetta, Y. Choi und K. D. Jordan, *J. Phys. Chem. A* **104**, 9605 (2000).
- [121] P. A. Limbach, L. Schweikhard, K. A. Cowen, M. T. McDermott, A. G. Marshall und J. V. Coe, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 6795 (1991).
- [122] P. Skurski, J. Simons, X.-B. Wang und L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 4499 (2000).
- [123] X.-B. Wang, J. B. Nicholas und L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.* **113**, 653 (2000).
- [124] M. Enlow und J. V. Ortiz, *J. Phys. Chem. A* **106**, 5373 (2002).
- [125] R. Vandenbosch, D. I. Will, C. Cooper, B. Henry und J. F. Liang, *Chem. Phys. Lett.* **274**, 112 (1997).
- [126] T. H. Dunning Jr. und P. J. Hay, in *Methods of Electronic Structure Theory*, herausgegeben durch H. F. S. III (Plenum Press, New York, 1977).
- [127] W. R. Wadt und P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **82**, 284 (1985).
- [128] W. Chodkiewicz, P. Cadiot und A. Willemort, *Compt. rend.* **245**, 2061 (1957).
- [129] A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **25**, 637 (1960).
- [130] T. Sommerfeld und R. Santra, *Int. J. Quant. Chem.* **82**, 218 (2001).
- [131] A. U. Hazi und H. S. Taylor, *Phys. Rev. A* **1**, 1109 (1970).
- [132] C.-S. Chen, T.-H. Feng und J. S.-Y. Chao, *J. Phys. Chem.* **99**, 8629 (1995).
- [133] L. Sanche und G. J. Schulz, *Phys. Rev. A* **5**, 1672 (1972).

- [134] J. R. Taylor, *Scattering Theory* (Wiley, New York, 1972).
- [135] J. S. Bell und E. J. Squires, Phys. Rev. Lett. **3**, 96 (1959).
- [136] G. Czanak, H. S. Taylor und R. Yaris, Adv. At. Mol. Phys. **7**, 287 (1971).
- [137] A. Klonover und U. Kaldor, Chem. Phys. Lett. **51**, 321 (1977).
- [138] A. Klonover und U. Kaldor, J. Phys. B **11**, 1263 (1978).
- [139] A. Klonover und U. Kaldor, J. Phys. B **12**, 323 (1979).
- [140] M. Berman, H. Estrada, L. S. Cederbaum und W. Domcke, Phys. Rev. A **28**, 1363 (1983).
- [141] B. I. Schneider und L. A. Collins, J. Phys. B **15**, L335 (1982).
- [142] B. I. Schneider und L. A. Collins, Phys. Rev. A **27**, 2847 (1983).
- [143] B. I. Schneider und L. A. Collins, Phys. Rev. A **30**, 95 (1984).
- [144] N. F. Lane, Rev. Mod. Phys. **52**, 29 (1980).
- [145] A. Modelli und M. Venuti, J. Phys. Chem. A **105**, 5836 (2001).
- [146] G. Jolicard und E. J. Austin, Chem. Phys. **103**, 295 (1986).
- [147] H.-D. Meyer, Phys. Rev. A **40**, 5605 (1989).
- [148] L. S. Cederbaum, in *The Encyclopedia of Computational Chemistry*, edited by P. v. R. Schleyer, N. L. Clark, J. Gasteiger, H. F. Schaefer III. and P. R. Schreiner, Wiley, Chichester, 1998.
- [149] L. S. Cederbaum, Ann. Phys. (N.Y.) **291**, 169 (2001).
- [150] V. I. Kukulin, V. M. Krasnopols'sky und J. Horáček, *Theory of Resonances* (Kluwer, Dordrecht, 1989).
- [151] T. Sommerfeld, U. V. Riss, H.-D. Meyer und L. S. Cederbaum, Phys. Rev. A **55**, 1903 (1997).
- [152] H. Feshbach, Ann. Phys. (N.Y.) **5**, 357 (1958).

- [153] H. Feshbach, *Ann. Phys. (N.Y.)* **19**, 287 (1962).
- [154] L. S. Cederbaum, W. Domcke, J. Schirmer, W. von Niessen, G. H. F. Diercksen und W. P. Kraemer, *J. Chem. Phys.* **69**, 1591 (1978).
- [155] R. Santra, L. S. Cederbaum und H.-D. Meyer, *Chem. Phys. Lett.* **303**, 413 (1999).
- [156] R. Santra und L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **115**, 6853 (2001).
- [157] I. Bar-On und V. Ryaboy, *SIAM J. Sci. Comput.* **18**, 1412 (1997).
- [158] N. Chandra und A. Temkin, *Phys. Rev. A* **13**, 188 (1976).
- [159] L. Dubé und A. Herzenberg, *Phys. Rev. A* **20**, 194 (1979).
- [160] A. U. Hazi, T. N. Rescigno und M. Kurilla, *Phys. Rev. A* **23**, 1089 (1981).
- [161] M. Berman, L. S. Cederbaum und W. Domcke, *J. Phys. B* **16**, 875 (1983).
- [162] M. Berman und W. Domcke, *Phys. Rev. A* **29**, 2485 (1984).
- [163] L. A. Morgan, *J. Phys. B* **19**, L439 (1986).
- [164] A. J. Sadlej, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **53**, 1995 (1988).
- [165] W. M. Huo, T. L. Gibson, M. P. A. Lima und V. McKoy, *Phys. Rev. A* **36**, 1632 (1987).
- [166] C. J. Gillan, C. J. Noble und P. G. Burke, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **21**, L53 (1988).
- [167] B. M. Nestmann und S. D. Peyerimhoff, *J. Phys. B* **18**, 4309 (1985).
- [168] C. Donghai und G. A. Gallup, *J. Chem. Phys.* **93**, 1125 (1990).
- [169] M. N. Medikeri und M. K. Mishra, *Int. J. Quant. Chem.* **S28**, 29 (1994).
- [170] P. D. Burrow, A. Modelli und K. D. Jordan, *Chem. Phys. Lett.* **132**, 441 (1986).
- [171] M. Guerra, D. Jones, G. Distefano, F. Scagnolari und A. Modelli, *J. Chem. Phys.* **94**, 484 (1990).

- [172] K. L. Stricklett, S. C. Chu und P. D. Burrow, Chem. Phys. Lett. **131**, 279 (1986).
- [173] J. K. Olthoff, J. A. Tossell und J. H. Moore, J. Chem. Phys. **83**, 5627 (1985).
- [174] P. D. Burrow, A. Modelli, N. S. Chiu und K. D. Jordan, Chem. Phys. Lett. **82**, 270 (1981).
- [175] I. Nenner und G. J. Schulz, J. Chem. Phys. **62**, 1747 (1975).
- [176] I. C. Walker, A. Stamatovic und S. F. Wong, J. Chem. Phys. **69**, 5532 (1975).
- [177] K. H. Kochem, W. Sohn, K. Jung, H. Erhardt und E. S. Chang, J. Phys. B **18**, 1253 (1985).
- [178] H. Erhardt, L. Langhans, F. Linder und H. S. Taylor, Phys. Rev. **173**, 222 (1968).
- [179] P. D. Burrow und J. Michejda, Chem. Phys. Lett. **42**, 223 (1976).
- [180] M. J. W. Boness und G. J. Schulz, Phys. Rev. Lett. **21**, 1031 (1968).
- [181] P. D. Burrow, A. Modelli, N. S. Chiu und K. D. Jordan, J. Chem. Phys. **77**, 2699 (1991).
- [182] K. Aflatooni, G. A. Gallup und P. D. Burrow, J. Phys. Chem. A **104**, 7359 (2000).
- [183] T. H. Lowry und K. S. Richardson, *Mechanismen und Theorie in der organischen Chemie* (Verlag Chemie, Weinheim, 1980).
- [184] T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **55**, 716 (1971).
- [185] G. M. Robertson, in *Comprehensive Organic Synthesis*, herausgegeben durch B. M. Trost (Pergamon, New York, 1991), Band 3, Kapitel 2.6.
- [186] T. N. Rescigno, D. A. Byrum, W. A. Isaacs und C. W. McCurdy, Phys. Rev. A **60**, 2186 (1999).
- [187] T. Sommerfeld, J. Phys. B **36**, L127 (2003).
- [188] R. Santra, J. Zobeley und L. S. Cederbaum, Phys. Rev. B **64**, 245104 (2001).
- [189] M. Head-Gordon und J. A. Pople, Chem. Phys. Lett. **6**, 503 (1988).

- [190] S. Sæbø und J. Almlöf, Chem. Phys. Lett. **154**, 83 (1989).
- [191] M. Born und K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford University Press, New York, 1954).
- [192] E. Teller, J. Phys. Chem. **41**, 109 (1937).
- [193] *Adv. Chem. Phys., Vol. 124: The role of degenerate states in chemistry*, herausgegeben durch M. Baer und G. D. Billing (John Wiley, New Jersey, USA, 2002).
- [194] *Conical intersections: Electronic structure, dynamics, and spectroscopy*, herausgegeben durch W. Domcke, D. R. Yarkony und H. Köppel (World Scientific, Singapore, 2003).
- [195] G. A. Worth und L. S. Cederbaum, Annu. Rev. Phys. Chem. **55**, 127 (2004).
- [196] C. L. Shoemaker und R. E. Wyatt, Adv. Quantum Chem. **14**, 169 (1981).
- [197] *Electron-Molecule and Photon-Molecule Collisions*, herausgegeben durch T. Rescigno, V. McKoy und B. Schneider (Plenum, New York, 1979).
- [198] P. A. M. Dirac, Z. Phys. **44**, 585 (1927).
- [199] V. Weisskopf, Ann. Phys. (Leipzig) **9**, 23 (1931).
- [200] G. Gamow, Z. Phys. **51**, 204 (1928).
- [201] A. J. F. Siegert, Phys. Rev. **56**, 750 (1939).
- [202] H. Estrada, L. S. Cederbaum und W. Domcke, J. Chem. Phys. **84**, 152 (1986).
- [203] F. H. Mies, Phys. Rev. **175**, 164 (1968).
- [204] A. U. Hazi, J. Phys. B **16**, L29 (1983).
- [205] A. Z. Devdariani, V. N. Ostrovskii und Y. N. Sebyakin, Sov. Phys. JETP **49**, 266 (1979).
- [206] R. S. Friedman, I. Podzielinski, L. S. Cederbaum, V. M. Ryaboy und N. Moiseyev, J. Phys. Chem. A **106**, 4320 (2002).

- [207] L. S. Cederbaum, R. S. Friedman, V. M. Ryaboy und N. Moiseyev, Phys. Rev. Lett. **90**, 013001 (2002).
- [208] S. L. Lunt, D. Field, S. V. Hoffmann, R. J. Gulley und J.-P. Ziesel, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **32**, 2707 (1999).
- [209] H. Abdoul-Carime, M. A. Huels, F. Brünig, E. Illenberger und L. Sanche, J. Chem. Phys. **113**, 2517 (2000).
- [210] T. Sommerfeld, ChemPhysChem **2**, 677 (2001).
- [211] H. A. Jahn und E. Teller, Proc. R. Soc. London, Ser. A **161**, 220 (1937).
- [212] H. Köppel, Z. für Physikal. Chemie **200**, 3 (1997).
- [213] I. B. Bersuker, Chem. Rev. **101**, 1067 (2001).
- [214] I. B. Bersuker und V. Z. Polinger, *Springer Series in Chemical Physics 49: Vibronic Interactions in Molecules and Crystals* (Springer-Verlag, Heidelberg, 1983).
- [215] R. Englman, *The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals* (Wiley, New York, 1972).
- [216] T. F. O'Malley, Adv. At. Mol. Phys. **7**, 223 (1971).
- [217] C. J. Ballhausen und A. E. Hansen, Annu. Rev. Phys. Chem. **23**, 15 (1972).
- [218] C. A. Mead und D. G. Truhlar, J. Chem. Phys. **77**, 6090 (1982).
- [219] C. A. Mead, J. Chem. Phys. **78**, 808 (1983).
- [220] T. Pacher, L. S. Cederbaum und H. Köppel, Adv. Chem. Phys. **84**, 293 (1993).
- [221] U. Fano, Phys. Rev. **124**, 1866 (1961).
- [222] A. U. Hazi, J. Phys. B **11**, L259 (1978).
- [223] *Electron-Atom and Electron-Molecule Collisions*, herausgegeben durch J. Hinze (Plenum, New York, 1983).
- [224] W. Domcke, Phys. Rep. **208**, 97 (1991).

- [225] D. D. Clarke und C. A. Coulson, *J. Chem. Soc. A* **1**, 169 (1969).
- [226] R. Kaufel, E. Illenberger und H. Baumgärtel, *Chem. Phys. Lett.* **106**, 342 (1984).
- [227] E. Rivera und R. H. Schuler, *J. Phys. Chem.* **87**, 3966 (1983).
- [228] L. G. Christophorou, *Electron-Molecule Collisions and their Applications, Vol.2* (Academic Press, New York, 1984).
- [229] M. Born, S. Ingemann und N. M. M. Nibbering, *Mass Spect. Rev.* **16**, 181 (1997).
- [230] E. Illenberger, *Adv. Ser. Phys. Chem.* **10B**, 1063 (2000).
- [231] L. G. Christophorou, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **44**, 155 (2001).
- [232] R. Yoshimura und T. Tada, *Chem. Phys. Lett.* **222**, 626 (1994).
- [233] T. Skalický, C. Chollet, N. Pasquier und M. Allan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 3583 (2002).
- [234] D. E. Woon und T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).
- [235] M. S. Child und H. C. Longuet-Higgins, *Phil. Trans. R. Soc. London Ser. A* **254**, 259 (1961).
- [236] R. N. Porter, R. M. Stevens und M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **49**, 5163 (1968).
- [237] T. C. Thompson, D. G. Truhlar und C. A. Mead, *J. Chem. Phys.* **82**, 2408 (1985).
- [238] L. S. Cederbaum, W. Domcke und H. Köppel, *Chem. Phys.* **33**, 319 (1978).
- [239] M. W. Schmidt, J. A. Boatz, K. K. Baldrige, S. Koseki, M. S. Gordon, S. T. Elbert und B. Lam, *QCPE Bulletin* **7**, 115 (1987).
- [240] K. Andersson et al., 2001, Molcas Version 5, University of Lund, Sweden.
- [241] E. D. Jemmis, G. Subramanian und G. N. Srinivas, *Inorg. Chem.* **33**, 2317 (1994).
- [242] L.-S. Wang, C.-F. Ding und X.-B. Wang, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 1957 (1999).
- [243] S. N. Schauer, P. Williams und R. N. Compton, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 625 (1990).

Publikationsliste

- S. Feuerbacher, A. Dreuw und L. S. Cederbaum: *On cyclic carbon cluster dianions and their aromaticity*. J. Am. Chem. Soc. **124**, 3163 (2002).
- T. Sommerfeld, S. Feuerbacher, M. Pernpointner und L. S. Cederbaum: *Electronic structure of isolated PtX_6^{2-} ($X = F, Cl, Br$) dianions*. J. Chem. Phys. **118**, 1747 (2003).
- S. Feuerbacher, T. Sommerfeld, R. Santra und L. S. Cederbaum: *Complex absorbing potentials in the framework of electron propagator theory. II. Application to temporary anions*. J. Chem. Phys. **118**, 6188 (2003).
- S. Feuerbacher und L. S. Cederbaum: *Influence of delocalization on the stability of dianions: Study of a systematic series of dianions with growing electronic localization*. J. Am. Chem. Soc. **125**, 9531 (2003).
- S. Feuerbacher, T. Sommerfeld und L. S. Cederbaum: *Intersections of potential energy surfaces of short-lived states: the complex analogue of conical intersections*. J. Chem. Phys. **120**, 3201 (2004).
- S. Feuerbacher und L. S. Cederbaum: *Jahn-Teller effect for short-lived states: Study of the complex potential energy surfaces*. J. Chem. Phys., **121**, 5 (2004).
- S. Feuerbacher, T. Sommerfeld und L. S. Cederbaum: *Extrapolating bound state data of anions into the metastable domain*. J. Chem. Phys., zur Veröffentlichung angenommen
- Poster beim XI. International Congress of Quantum Chemistry (Bonn, 2003): *Cyclic dianions and delocalization: Relation between electronic stability and aromaticity*.

Dank

An erster Stelle möchte ich natürlich Prof. Dr. Lorenz S. Cederbaum für das äußerst interessante Themengebiet danken, das ich unter seiner sehr guten Betreuung bearbeiten durfte. Viele interessante Diskussionen, die freundschaftliche Art der Zusammenarbeit und die Freiheit, die er mir bei der Erarbeitung des Themas ließ, haben wesentlich zum Gelingen der vorliegenden Dissertation beigetragen.

Mein besonderer Dank gilt auch Dr. Andreas Dreuw, der mir in der Anfangszeit meiner Doktorarbeit hilfreich zur Seite stand, so dass mir der Übergang von der praktischen zur theoretischen Chemie in relativ kurzer Zeit gelang.

Auch viele Andere haben wichtige Beiträge zum Erfolg meiner Arbeit geleistet. Herauszuheben wären dabei Priv. Doz. Dr. Thomas Sommerfeld und Dr. Robin Santra, die immer diskussionsbereit waren und mir auf diese Weise des Öfteren Hinweise zum Fortgang meiner Arbeit vermittelten. Auch Jörg Breidbach und Dr. Alexander Thiel sollen für ihre vielen Hilfestellungen in programmiertechnischen Fragen hier lobend erwähnt werden. Mein Dank geht außerdem an viele Zimmergenossen für eine freundliche und lockere Arbeitsatmosphäre. Hier möchte ich vor allem Dr. Robin Santra, Holger Hennig und Mattias Wohlfarth nennen.

Ich möchte auch der gesamten restlichen Arbeitsgruppe von Prof. Cederbaum meinen Dank für das außerordentlich gute Arbeitsklima aussprechen. Neben der hervorragenden Betreuung der Computer und des Netzwerks durch die Systemadministratoren Jörg Breidbach, Dr. Alexander Thiel, Dr. Rainer Schork, Frank Otto und Bernd Schubert bot es ein angenehmes und produktives Arbeitsumfeld.

Mein besonderer Dank gilt natürlich meiner Familie, auf deren Unterstützung ich mich immer verlassen kann. Vor allem Diskussionen mit meinem Bruder, Dr. Björn Feuerbacher, haben mir wesentliche Impulse für meine Arbeit gegeben.

Nicht zuletzt bin ich Anja Schröder zu großem Dank verpflichtet, sowohl was emotionale Unterstützung als auch die sorgfältige Durchsicht meiner Dissertation angeht.

Abschließend geht mein Dank an Prof. Schirmer für die Begutachtung meiner Arbeit.

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Sven Feuerbacher