

Behandlung relativistischer Effekte im Rahmen der Coupled-Cluster-Theorie und Untersuchung der Thermochemie und Anregungsenergien kleiner Aluminiumverbindungen

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität

von

Werner Schwalbach
geboren in Rüsselsheim

Mainz, 2015

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Januar 2016

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2010 bis November 2015 am Institut für Physikalische Chemie an der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz angefertigt.
D77

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	7
1. Theoretische Grundlagen	11
1.1. Elektronenstruktur	11
1.1.1. Schrödinger-Gleichung und Born-Oppenheimer-Näherung	11
1.1.2. Hartree-Fock-Theorie und Roothaan-Hall-Formalismus	12
1.1.3. Coupled-Cluster-Theorie	14
1.1.4. Multireferenz-Coupled-Cluster-Theorie	15
1.1.5. Störungstheoretische Behandlung quantenchemischer Systeme	16
1.2. Bestimmung molekularer Eigenschaften	17
1.2.1. Gleichgewichtsgeometrien	17
1.2.2. Schwingungsfrequenzen	18
1.2.3. Anregungsenergien	18
1.3. Relativistische Quantenchemie	20
1.3.1. Dirac-Gleichung	20
1.3.2. Dirac-Hartree-Fock-Theorie	21
1.3.3. Relativistische Coupled-Cluster-Theorie	22
1.4. Basissatzextrapolation	23
2. Störungstheoretische Behandlung von Spin-Bahn-Aufspaltungen ausgehend von einem spinfreien vierkomponentigen Multireferenz-Coupled-Cluster-Ansatz	25
2.1. Theorie	26
2.1.1. Spin-Bahn-Aufspaltung von Dublett-Pi-Zuständen	26
2.1.2. Spin-free Dirac-Coulomb-Ansatz	27
2.1.3. Gaunt-Wechselwirkung	29
2.1.4. Beschreibung der Spin-Bahn-Wechselwirkung	30
2.1.5. Ausdruck für die Spin-Bahn-Aufspaltung in einer Atomorbitalbasis	32
2.2. Implementierung	33
2.3. Ergebnisse	34
2.3.1. Einfluss skalar-relativistischer Effekte	35
2.3.2. Vergleich mit experimentellen Resultaten	36
2.3.3. Basissatzkonvergenz	37
3. Thermochemie kleiner Aluminiumverbindungen	39
3.1. Das HEAT-Protokoll	40
3.2. Rechentechnische Details	40
3.2.1. Wahl der Basis	40
3.2.2. Relativistische Korrekturen	41
3.2.3. Geometrien	41
3.2.4. Ausnahmen	42
3.3. Ergebnisse	43
3.3.1. Atomisierungsenergien	43
3.3.2. Bildungsenthalpien	49
3.4. Zusammenfassung	54

4. Untersuchung elektronisch angeregter Zustände binärer Aluminiumverbindungen mittels des EOMEE-CCSD-Ansatzes	55
4.1. Aufbau des Kapitels	55
4.1.1. Grundzustand und angeregte Zustände	55
4.1.2. Einordnung der Ergebnisse und genäherter Anregungsgrad	56
4.1.3. Basissatzkonvergenz	57
4.2. Aluminiumcarbid AlC	57
4.2.1. Grundzustand und angeregte Zustände	57
4.2.2. Einordnung der Ergebnisse	60
4.2.3. Basissatzkonvergenz	64
4.3. Aluminiumnitrid AlN	65
4.3.1. Beschreibung angeregter Zustände ausgehend vom $^3\Pi$ -Referenzzustand	65
4.3.2. Beschreibung angeregter Zustände ausgehend vom $^3\Sigma^-$ -Referenzzustand	71
4.3.3. Vergleich der Referenzzustände	74
4.3.4. Einordnung der Ergebnisse	75
4.3.5. Basissatzkonvergenz	79
4.4. Aluminiumoxid AlO	81
4.4.1. Grundzustand und angeregte Zustände	81
4.4.2. Einordnung der Ergebnisse	83
4.4.3. Basissatzkonvergenz	88
4.5. Aluminiumfluorid AlF	89
4.5.1. Grundzustand und angeregte Zustände	89
4.5.2. Einordnung der Ergebnisse	89
4.5.3. Basissatzkonvergenz	92
4.6. Aluminiumsilicid AlSi	93
4.6.1. Grundzustand und angeregte Zustände	93
4.6.2. Einordnung der Ergebnisse	97
4.6.3. Basissatzkonvergenz	99
4.7. Aluminiumphosphid AlP	100
4.7.1. Beschreibung angeregter Zustände ausgehend vom $^3\Pi$ -Referenzzustand	101
4.7.2. Beschreibung angeregter Zustände ausgehend vom $^3\Sigma^-$ -Referenzzustand	106
4.7.3. Einordnung der Ergebnisse	109
4.7.4. Basissatzkonvergenz	112
4.8. Aluminiumsulfid AlS	112
4.8.1. Grundzustand und angeregte Zustände	112
4.8.2. Einordnung der Ergebnisse	118
4.8.3. Basissatzkonvergenz	119
4.9. Aluminiumchlorid AlCl	121
4.9.1. Grundzustand und angeregter Zustand	121
4.9.2. Einordnung der Ergebnisse	121
4.9.3. Basissatzkonvergenz	124
4.10. Fazit	125
Zusammenfassung	127
A. Tabellarischer Anhang	129
A.1. Aluminiumcarbid	129
A.2. Aluminiumnitrid	132
A.3. Aluminiumoxid	137
A.4. Aluminiumfluorid	139
A.5. Aluminiumsilicid	141
A.6. Aluminiumphosphid	144

A.7. Aluminiumsulfid	151
A.8. Aluminiumchlorid	154
Literaturverzeichnis	157
Danksagung	169
Lebenslauf	171

Einleitung

Die moderne Quantenchemie hat sich in den letzten Jahrzehnten immer mehr zu einem wichtigen Werkzeug entwickelt^[1]. Mit der zunehmenden Verfügbarkeit an Rechenleistung ist es heute routinemäßig möglich, molekulare Eigenschaften vorherzusagen oder Spektren zu simulieren. Dies erlaubt in der Interaktion von Theorie und Experiment zum einen die wechselseitige Bestätigung von Ergebnissen wie auch die Unterstützung der Interpretation experimenteller Resultate durch theoretische Vorhersagen. Auch die Vorhersage neuer Verbindungen durch quantenchemische Methoden ermöglicht eine zielgerichtete Suche unter Verwendung experimenteller Techniken^[2]. Vor allem im Bereich der Thermochemie ist die Verfügbarkeit hochgenauer quantenchemischer Methoden von entscheidender Bedeutung. So treten zum Beispiel in Verbrennungsprozessen kurzlebige Spezies auf, welche experimentell nur schwer fassbar sind. Die Kenntnis der thermochemischen Eigenschaften^[3] der beteiligten Verbindungen ermöglicht damit die Vorhersage und das Verständnis von Reaktionsabläufen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden quantenchemische Methoden zur Charakterisierung von zwei- bis fünfatomigen Aluminiumverbindungen im Hinblick auf ihre thermochemischen Eigenschaften verwendet. Zwar existieren in Datenbanken wie der NIST-JANAF-Datenbank^[4] oder der CCCBDB-Datenbank^[5] für zahlreiche Aluminiumverbindungen experimentelle Ergebnisse für Größen wie die Standardbildungsenthalpie oder Atomisierungsenergie, doch motivieren vor allem zwei Gründe eine genaue theoretische Untersuchung: Erstens sind die experimentellen Daten oft mit sehr großen Fehlerbereichen von 10 kJ/mol oder mehr (z. B. AlOH mit ± 13 kJ/mol^[4]) belastet. Zweitens liegen für viele Aluminiumverbindungen (wie AlCH₃ oder AlNH₂) bisher noch keine thermochemischen Daten vor.

In der quantenchemischen Vorhersage thermochemischer Eigenschaften sind in den letzten Jahren zahlreiche Fortschritte erzielt worden^[6–13]. So ist es mittlerweile möglich, über Ansätze wie die Reihe der *Wn*-Methoden^[14–16] oder die verschiedenen Varianten des HEAT-Protokolls^[17–19] hochgenaue Vorhersagen, d. h. mit einer Genauigkeit von bis zu 1 kJ/mol, thermochemischer Größen wie Bildungsenthalpien vorzunehmen. Daher wird in der vorliegenden Arbeit das HEAT-Protokoll (in einer angepassten Form) zur Untersuchung der oben angesprochenen Aluminiumverbindungen verwendet. Ziel ist es hierbei, die Gesamtenergien (HEAT-Energie) dieser Verbindungen zu bestimmen und ausgehend von diesen Standardbildungsenthalpien und Atomisierungsenergien zu berechnen.

Für die verlässliche Vorhersage thermochemischer Eigenschaften ist die Verwendung hochgenauer Methoden erforderlich. Hierbei zeichnet sich vor allem der *Coupled-Cluster*-Ansatz^[20–25] (CC-Ansatz) aus, mit welchem es auf Basis der Hartree-Fock-Wellenfunktion möglich ist, Elektronenkorrelation (Coulombkorrelation) zu beschreiben und der auch in Form abgebrochener CC-Entwicklungen seine größenextensiven (lineare Skalierung der Energie mit der Systemgröße) und größenkonsistenten (korrektes Verhalten der Energie bei Separation des Systems) Eigenschaften beibehält. So zählen die *Coupled-Cluster-Singles-Doubles*-Näherung^[26] (CCSD-Näherung) wie auch deren störungstheoretische Erweiterung um Dreifachanregungen, der CCSD(T)-Ansatz^[27], heute zu den Standardverfahren zur Bestimmung der elektronischen Energie eines Systems. Hierbei beziehen sich *Singles* (S), *Doubles* (D) und *Triples* (T) auf die im Ansatz für die Wellenfunktion berücksichtigten Einfach-, Zweifach- bzw. Dreifachanregungen. Neben der Elektronenkorrelation sind allerdings für die Bestimmung hochgenauer thermochemischer Eigenschaften weitere Effekte zu berücksichtigen. Hierzu zählen unter anderem Schwingungskorrekturen, d. h. die Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungsenergie^[3] des Systems, oder auch bei Auftreten leichter Elemente wie Wasserstoff die Korrektur der zugrundeliegenden Born-Oppenheimer-

Näherung^[28–30].

In der Untersuchung von Verbindungen bestehend aus Elementen der ersten vier Perioden werden relativistische Effekte oft vernachlässigt, obgleich bereits in der zweiten Periode deren Beitrag zur Gesamtenergie vergleichbar mit dem Elektronenkorrelationsbeitrag ist^[17]. Der Grund hierfür liegt in der Bestimmung von Eigenschaften wie Bildungsenthalpien oder Atomisierungsenergien, welche sich aus der Differenz der Energien der beteiligten Edukte und Produkte ergeben. Chemische Reaktionen zeichnen sich vor allem dadurch aus, dass der Valenzbereich der beteiligten Spezies bei Bildung einer neuen Verbindung starken Änderungen unterworfen ist. Im Gegensatz hierzu wird die Elektronenstruktur der inneren Schalen, welche entscheidend für relativistische Effekte ist, nahezu nicht beeinflusst. Entsprechend heben sich relativistische Effekte bei der Bestimmung von Standardbildungsenthalpien teilweise gegenseitig auf. Nichtsdestotrotz liegen relativistische Beiträge für thermochemische Eigenschaften bereits für Verbindungen mit Elementen der zweiten Periode in der Größenordnung von ca. 0.1 bis 1 kJ/mol^[17] und sind mit dem Ziel hochgenauer Vorhersagen damit nicht vernachlässigbar.

Zur Behandlung relativistischer Effekte stehen mittlerweile zahlreiche Ansätze zur Verfügung. Ausgangspunkt ist hierbei an Stelle der Schrödinger-Gleichung die Dirac-Gleichung, auf welcher entsprechende Formulierungen für nicht-relativistische Methoden wie zum Beispiel dem Hartree-Fock-Ansatz^[31–33], *Configuration-Interaction*-Theorie^[34–38] (CI-Theorie), CC-Theorie^[39,40] oder Dichtefunktionaltheorie^[41–43] (DFT) basieren. Ein entscheidender Unterschied zu den nicht-relativistischen Entsprechungen dieser quantenchemischen Verfahren ist der erhöhte Rechenaufwand. Dieser ergibt sich unter anderem aus der höheren Dimensionalität der Wellenfunktion und der beteiligten Operatoren. So handelt es sich bereits bei den Orbitalen um vierkomponentige Spinoren, deren obere beiden Komponenten oft als große und untere beiden Komponenten als kleine Komponente bezeichnet werden^[44]. Entsprechend werden oben genannte Verfahren auch als vierkomponentige Ansätze bezeichnet.

Zur Senkung des Rechenaufwands haben sich verschiedene Verfahren etabliert. Ein Beispiel hierfür sind zweikomponentige Ansätze, wie der Douglas-Kroll-Hess-Ansatz^[45,46] oder der *exact two-component*-Ansatz X2c^[47–55], in welchen auf unterschiedliche Weise die kleine Komponente in der Wellenfunktion eliminiert wird. Der erhöhte Rechenaufwand der vierkomponentigen Ansätze macht sich in Form eines Vorfaktors bemerkbar. So ist die relativistische Formulierung des CCSD-Ansatzes um einen Faktor 31^[56] im Bezug auf den Rechenbedarf aufwendiger als ihr nicht-relativistisches Pendant. Die Ursache für diesen erhöhten Rechenaufwand im Rahmen der Elektronenkorrelationsbehandlung ist unter anderem, dass die Spinsymmetrie durch den Einfluss der Spin-Bahn-Effekte gebrochen wird. Die Vernachlässigung der Spin-Bahn-Effekte führt zu skalar-relativistischen Methoden mit geringerem Rechenaufwand. Ein Beispiel hierfür ist der spinfreie Dirac-Coulomb-Coupled-Cluster-Ansatz^[56] (SFDC-CC-Ansatz). Ausgehend von dem Dirac-Coulomb-Operator, d. h. dem um die instantane Zweielektronenwechselwirkung ergänzten Diracoperator, wird im SFDC-CC-Ansatz eine Separation von skalar-relativistischen und Spin-Bahn-Effekten durchgeführt^[44,57]. Die Verwendung des spinunabhängigen SFDC-Operator und der vierkomponentigen Wellenfunktion im Rahmen des CC-Ansatzes führt zu einer relativistischen CC-Variante mit gleichen Kosten^[56] wie im Fall der nicht-relativistischen CC-Methoden. War diese Methode bisher nur für geschlossenschalige Systeme, d. h. solche, in denen alle Ortsorbitale doppelt besetzt sind, verfügbar, so wird in dieser Arbeit der SFDC-CC-Ansatz auf Grundlage des *Unrestricted-Hartree-Fock*-Ansatzes (UHF-Ansatz) auf offenschalige Systeme erweitert.

Während auf diesem Weg ein kosteneffizientes Verfahren mit hoher Genauigkeit zur Behandlung skalar-relativistischer Effekte erhalten wird, so ist die Bedeutung von Spin-Bahn-Effekten, welche zum Beispiel essentiell für das Verständnis der Aufspaltung von Zuständen (Spin-Bahn-Aufspaltung) sind, nicht zu vernachlässigen. Im Bezug auf thermochemische Eigenschaften weisen die Spin-Bahn-Korrekturen eine vergleichbare Größenordnung (von ca. 0.1 bis 1 kJ/mol) wie die skalar-relativistischen Beiträge auf^[17]. Aber auch in anderen Anwendungsgebieten wie der UV-Vis-Spektroskopie sind Vorhersagen für die Spin-Bahn-Aufspaltung zur Interpretation

der zum Teil komplexen Spektren eine große Hilfe^[58]. Absolut betrachtet ist die Spin-Bahn-Aufspaltung im Vergleich mit den skalar-relativistischen Beiträgen zur Gesamtenergie deutlich kleiner, was eine störungstheoretische Behandlung der Spin-Bahn-Aufspaltung motiviert. Ein Beispiel hierfür ist die Verwendung des nicht-relativistischen Hamiltonoperators zur Beschreibung des ungestörten Systems und des Breit-Pauli-Spin-Bahn-Operators als Störoperator^[59,60]. Eine Alternative bietet der SFDC-Ansatz, über welchen sich unter Verwendung des SFDC-Operators skalar-relativistische Effekte in dem ungestörten System berücksichtigen lassen. Gleichzeitig ergibt sich aus der Separation des Dirac-Coulomb-Operators neben dem SFDC-Operator ein für die störungstheoretische Behandlung der Spin-Bahn-Aufspaltung geeigneter Spin-Bahn-Operator (SODC-Operator).

Ein solcher Ansatz zur Beschreibung von Spin-Bahn-Aufspaltungen erster Ordnung in $^2\Pi$ -Zuständen ist in Ref. [60] zu finden. Die Behandlung von $^2\Pi$ -Zuständen ist hierbei anspruchsvoll, da es sich bei diesen Systemen um ein Multireferenzproblem handelt. Entsprechend ist für eine korrekte Beschreibung die Verwendung von Multireferenzansätzen wie Multireferenz-Coupled-Cluster-Theorie (MRCC-Theorie) notwendig. In Kombination aus dem von Mukherjee und Mitarbeitern^[61-63] entwickelten MRCC-Ansatz (Mk-MRCC) mit dem SFDC-CC-Ansatz ist es auf diesem Weg möglich, Spin-Bahn-Aufspaltungen für $^2\Pi$ -Zustände in einem vollständig relativistischen Rahmen zu bestimmen. Eine Formulierung auf Basis des SODC-Operators ist allerdings im Gegensatz zu dem Breit-Pauli-Spin-Bahn-Operator unvollständig, insofern als dass nur die Wechselwirkung zwischen Spin und Drehimpuls des gleichen Elektrons (*spin-same-orbit*-Wechselwirkung), nicht aber die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Elektronen (*spin-other-orbit*-Wechselwirkung) berücksichtigt wird. Im Rahmen dieser Arbeit wird dieser Ansatz erweitert. Hierzu wird der Dirac-Coulomb-Operator um die Breit-Wechselwirkung ergänzt und der Spin-Bahn-Dirac-Coulomb-Breit-Operator separiert. Unter Berücksichtigung des Multireferenzcharakters über den Mk-MRCC-Ansatz wird dieser Operator analog zu dem SODC-Operator zur Beschreibung von $^2\Pi$ -Zuständen verwendet.

Neben thermochemischen Eigenschaften sind zur Charakterisierung von Verbindungen auch die verschiedenen elektronischen Zustände des Systems zum Beispiel im Rahmen der Anregungsspektroskopie von Interesse. Zur Beschreibung angeregter Zustände stehen verschiedene Ansätze, beispielsweise basierend auf DFT^[64], dem CI-Ansatz^[65] oder dem CC-Ansatz zur Verfügung. Für letzteren hat sich unter anderem die Reihe der *Equation-of-Motion*-Methoden (EOM-Methoden^[66]) etabliert, zu welchen auch der EOM-Ansatz für elektronisch angeregte Zustände^[67] (*EOM for electronically excited states*, EOMEE) zählt. Im Rahmen dieser Arbeit werden die elektronisch angeregten Zustände zweiatomiger Aluminiumverbindungen unter Verwendung des EOMEE-CCSD-Ansatzes untersucht. Mit diesem ist es kosteneffizient, d. h. mit dem gleichen Skalierungsverhalten wie für den CCSD-Ansatz, und mit der hohen Genauigkeit der CC-Theorie möglich, Anregungsenergien zu ermitteln. Für die Aluminiumverbindungen werden Potentialkurven der elektronisch angeregten Zustände diskutiert, deren Gleichgewichtsabstände bestimmt und mit in der Literatur vorhandenen Vorhersagen verglichen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich damit in insgesamt vier Teile. In Abschnitt 1 werden zunächst die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen, wie sie in der Literatur zu finden sind, in kompakter Form diskutiert. Der eigentliche wissenschaftliche Beitrag findet sich in Abschnitt 2 bis 4. Hierbei wird zunächst in Abschnitt 2 der SFDC-CC-Ansatz in seiner Erweiterung auf offenschalige Systeme im Rahmen des UHF-Ansatzes vorgestellt. Unter Verwendung dieses Ansatzes wird, aufbauend auf dem in Ref. [60] entwickelten Verfahren, eine Methode zur störungstheoretischen Beschreibung von Spin-Bahn-Aufspaltungen unter Verwendung des Spin-Bahn-Dirac-Coulomb-Breit-Operators für $^2\Pi$ -Zustände unter Berücksichtigung deren Multireferenzcharakters präsentiert. Anschließend wird in Abschnitt 3 die Thermochemie eines Satzes von 21 kleinen Aluminiumverbindungen untersucht. Es werden auf Basis des HEAT-Protokolls Standardbildungsenthalpien und Atomisierungsenergien bestimmt und die so erhaltenen Ergebnisse mit in der Literatur vorhandenen (experimentellen) Resultaten verglichen.

Neben der Thermochemie werden auch die elektronisch angeregten Zustände zweiatomiger Aluminiumverbindungen untersucht. In Abschnitt 4 sind die Ergebnisse dieser Studie zusammengestellt. Für jedes System werden hierbei ausgehend von einem gewählten Referenzzustand über den EOMEE-CCSD-Ansatz die Potentialkurven mit zugehörigem Gleichgewichtsabstand sowie die entsprechenden Anregungsenergien bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse werden mit in der Literatur vorhandenen theoretischen wie experimentellen Resultaten verglichen und im Bezug auf ihre Abhängigkeit vom gewählten Basissatz untersucht.

1. Theoretische Grundlagen

In diesem Abschnitt werden alle Methoden und Konzepte, welche für das Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendig sind, in kompakter Form vorgestellt. Dies umfasst Methoden zur Beschreibung der Elektronenstruktur im nicht-relativistischen wie auch im relativistischen Rahmen, die Berechnung molekularer Eigenschaften wie der Gleichgewichtsgeometrie, Schwingungsfrequenzen und Anregungsenergien sowie Extrapolationstechniken zur Minimierung von Basissatzfehlern.

1.1. Elektronenstruktur

1.1.1. Schrödinger-Gleichung und Born-Oppenheimer-Näherung

Grundlage für die Beschreibung von Atomen und Molekülen im Rahmen der Quantenmechanik bzw. Quantenchemie ist die (zeitunabhängige) Schrödinger-Gleichung^[28]

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

mit dem Hamiltonoperator \hat{H} , der Wellenfunktion des Systems Ψ und dem zugehörigen Energieeigenwert E . Der Hamiltonoperator (unter Verwendung atomarer Einheiten) für ein System bestehend aus N Elektronen und M Atomkernen lautet:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{R_{Ai}} - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_{\mathbf{R}_A}^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B=A+1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (1.2)$$

Im Sinne einer kompakten Notation wurden die Abstände zwischen den Elektronen mit $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, zwischen den Kernen mit $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ und zwischen Kernen und Elektronen mit $R_{Ai} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|$ bezeichnet. Die einzelnen Beiträge des Hamiltonoperators \hat{H} sind (in der Reihenfolge der Summanden in Gleichung (1.2)) die kinetische Energie der Elektronen \hat{T}_e , die interelektronische Abstoßung \hat{V}_{ee} , das attraktive Kern-Elektron-Potential \hat{V}_{Ke} , die kinetische Energie der Kerne \hat{T}_K sowie das repulsive Potential der Kern-Kern-Wechselwirkung \hat{V}_{KK} .

Die Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen, die sich in \hat{H} in Form des Potentials \hat{V}_{Ke} wiederfindet, verhindert eine exakte Separation der Schrödinger-Gleichung (1.1) in je eine Gleichung zur Beschreibung der Elektronen und der Kerne. Unter Berücksichtigung, dass ein Proton um etwa einen Faktor 1800 schwerer als ein Elektron ist, können die Kerne im Bezug auf die Bewegung der Elektronen näherungsweise als ortsfest angenommen werden (*clamped nuclei*-Näherung). Auf dieser Grundlage ist es möglich, im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung^[28] die Wellenfunktion in eine elektronische Wellenfunktion $\Psi_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$, welche parametrisch von den Kernkoordinaten \mathbf{R} abhängig ist, und eine Wellenfunktion für die Kerne $\Psi_K(\mathbf{R})$ zu separieren:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \cdot \Psi_K(\mathbf{R}). \quad (1.3)$$

Darüber ergibt sich die elektronische Schrödinger-Gleichung

$$H_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el} \quad (1.4)$$

mit dem elektronischen Hamiltonoperator

$$\hat{H}_{\text{el}} = \hat{T}_{\text{e}} + \hat{V}_{\text{Ke}} + \hat{V}_{\text{ee}} = \sum_i \underbrace{\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} \right)}_{\hat{h}(i)} + \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} \quad (1.5)$$

und die Schrödinger-Gleichung für die Kerne

$$\hat{H}_{\text{K}} \Psi_{\text{K}} = (E_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{KK}} + \hat{T}_{\text{K}}) \Psi_{\text{K}} = E \Psi_{\text{K}}. \quad (1.6)$$

Hierbei ist $\hat{h}(i)$ der Einelektronen-Hamiltonoperator.

Der durch die Born-Oppenheimer-Näherung eingeführte Fehler ist klein und in der Regel nur für leichte Elemente von Relevanz. Ein störungstheoretischer Ansatz zur Korrektur dieses Fehlers ist im Rahmen der diagonale Born-Oppenheimer-Korrektur^[29,30] (engl. *diagonal Born-Oppenheimer correction*, DBOC) möglich. In diesem wird die kinetische Energie der Kerne \hat{T}_{K} als Störung angesetzt, womit sich in erster Ordnung Störungstheorie (siehe Abschnitt 1.1.5) die diagonale Born-Oppenheimer-Korrektur ergibt:

$$\Delta E_{\text{DBOC}} = \langle \Psi_{\text{el}} | \hat{T}_{\text{K}} | \Psi_{\text{el}} \rangle. \quad (1.7)$$

1.1.2. Hartree-Fock-Theorie und Roothaan-Hall-Formalismus

Obleich die (elektronische) Schrödinger-Gleichung die Beschreibung eines quantenchemischen Systems ermöglicht, ist eine exakte Lösung des Eigenwertproblems nur für ausgewählte Systeme wie beispielsweise das Wasserstoffatom möglich, was Näherungslösungen erforderlich macht. Grundlage für eine Vielzahl moderner quantenchemischer Methoden ist hierbei der auf Arbeiten von Hartree und Fock zurückgehende sogenannte Hartree-Fock-Ansatz^[28].

Ausgangspunkt ist im Rahmen der Hartree-Fock-Theorie der Ansatz der elektronischen Wellenfunktion Ψ (im Folgenden wird auf Kennzeichnung mit dem Index el verzichtet) als Slaterdeterminante. Eine von Ortskoordinaten \mathbf{r} und Spinkoordinaten $\boldsymbol{\sigma}$ abhängige, normierte N -Elektronenwellenfunktion nimmt damit die folgende Form an:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \boldsymbol{\sigma}_1, \mathbf{r}_2, \boldsymbol{\sigma}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \boldsymbol{\sigma}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1, \boldsymbol{\sigma}_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_1, \boldsymbol{\sigma}_1) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_1, \boldsymbol{\sigma}_1) \\ \varphi_1(\mathbf{r}_2, \boldsymbol{\sigma}_2) & \varphi_2(\mathbf{r}_2, \boldsymbol{\sigma}_2) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_2, \boldsymbol{\sigma}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{r}_N, \boldsymbol{\sigma}_N) & \varphi_2(\mathbf{r}_N, \boldsymbol{\sigma}_N) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_N, \boldsymbol{\sigma}_N) \end{vmatrix}. \quad (1.8)$$

Auf Basis dieses Ansatzes ergibt sich (in Dirac-Notation) als Energieausdruck

$$E_{\text{HF}} = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij=1}^N \langle \varphi_i \varphi_j | | \varphi_i \varphi_j \rangle \quad (1.9)$$

mit dem antisymmetrisierten Zweielektronenintegral

$$\langle \varphi_i \varphi_j | | \varphi_i \varphi_j \rangle = \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i \rangle. \quad (1.10)$$

Zur Bestimmung der Grundzustandsenergie werden die Spinorbitale φ im Rahmen des Variationsverfahrens (unter Erhalt der Orthonormalität als Nebenbedingung^[28]) optimiert. Auf diesem Weg werden Bestimmungsgleichungen für die Orbitale, die Hartree-Fock-Gleichungen

$$\hat{F} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (1.11)$$

erhalten. In Gleichung (1.11) sind ε_i die Orbitalenergien und \hat{F} der Fockoperator mit

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j), \quad (1.12)$$

welcher sich aus dem Coulomboperator \hat{J}_j und dem Austauschoperator \hat{K}_j ,

$$\hat{J}_j = \int d^3\mathbf{r}_2 d\boldsymbol{\sigma}_2 \varphi_j(\mathbf{r}_2, \boldsymbol{\sigma}_2)^* \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(\mathbf{r}_2, \boldsymbol{\sigma}_2), \quad (1.13)$$

$$\hat{K}_j = \int d^3\mathbf{r}_2 d\boldsymbol{\sigma}_2 \varphi_j(\mathbf{r}_2, \boldsymbol{\sigma}_2)^* \frac{1}{r_{12}} \hat{P}(1, 2) \varphi_j(\mathbf{r}_2, \boldsymbol{\sigma}_2). \quad (1.14)$$

zusammensetzt.¹

Offenschalige und geschlossenschalige Systeme

Für geschlossenschalige Systeme (alle Ortsorbitale sind doppelt besetzt) lassen sich die Hartree-Fock-Gleichungen durch Integration über die Spinkoordinaten in die Restricted-Hartree-Fock-Gleichungen^[28] (RHF-Gleichungen) überführen. Hierzu werden die Spinorbitale gemäß

$$\varphi_i(\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma}) = \phi_i(\mathbf{r}) s_i(\boldsymbol{\sigma}), \quad (1.15)$$

in ein Ortsorbital ϕ_i und eine Spinfunktion $s_i \in \{\alpha, \beta\}$ separiert. Coulomb- und Austauschoperator im RHF-Formalismus ergeben sich aus Gleichung (1.13) bzw. (1.14) durch Ersetzen der Spinorbitale $\varphi_i(\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma})$ durch die Ortsorbitale $\phi_i(\mathbf{r})$.

Für offenschalige Systeme, in welchen nicht alle Ortsorbitale doppelt besetzt sind, ist eine solche Vereinfachung nicht möglich, da bedingt durch die Austauschwechselwirkung die Entartung der Spinorbitale $\varphi_i^\alpha = \phi_i^\alpha \cdot \alpha$ und $\varphi_i^\beta = \phi_i^\beta \cdot \beta$ aufgehoben ist. Im Rahmen des *Unrestricted-Hartree-Fock-Ansatzes* (UHF-Ansatz) werden daher unterschiedliche Ortsfunktionen für ϕ^α und ϕ^β gewählt. Damit ergeben sich ausgehend von Gleichungen (1.11) nach Projektion auf die Spinfunktionen α bzw. β zwei Bestimmungsgleichungen:

$$\hat{F}^\gamma \phi_i^\gamma = \varepsilon_i^\gamma \phi_i^\gamma, \quad \gamma \in \{\alpha, \beta\} \quad (1.16)$$

mit den Fockoperatoren (mit N_α als Anzahl der besetzten Orbitale ϕ_i^α und N_β als Anzahl der besetzten Orbitale ϕ_i^β)

$$\hat{F}^\gamma = \langle \gamma | \hat{F} | \gamma \rangle = \hat{h} + \sum_{j=1}^{N_\gamma} (\hat{J}_j^\gamma - \hat{K}_j^\gamma) + \sum_{j=1}^{N_\kappa} \hat{J}_j^\kappa, \quad \gamma, \kappa \in \{\alpha, \beta\}, \kappa \neq \gamma. \quad (1.17)$$

Die Coulomb- und Austauschoperatoren \hat{J}_j^α , \hat{K}_j^α und \hat{J}_j^β , \hat{K}_j^β sind entsprechend den Gleichungen (1.13) und (1.14) definiert, beinhalten aber an Stelle von φ_j die Ortsorbitale ϕ_j^α bzw. ϕ_j^β (und die Integration über die Spinkoordinate entfällt).

Roothaan-Hall-Gleichungen

Zur Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen ist bedingt durch die Abhängigkeit des Fockoperators von den Spinorbitalen φ_i ein iteratives Verfahren notwendig. Zur effizienten computertechnischen Umsetzung werden die Hartree-Fock-Gleichungen (1.11) daher in Matrixform überführt. Der

¹Es ist $\hat{P}(1, 2)$ ein Permutationsoperator, welcher, auf die nächsten beiden Funktionen wirkend, die Koordinaten 1 und 2 vertauscht.

auf Roothaan und Hall zurückgehende Ansatz^[28] basiert hierbei auf einer Entwicklung der Ortsorbitale $\phi_i(\mathbf{r})$ in einer vorgegebenen Basis, d. h.

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (1.18)$$

mit Entwicklungskoeffizienten $c_{\mu i}$ und M Basisfunktionen χ_{μ} . Für geschlossenschalige Systeme ergeben sich damit (nach Projektion auf eine beliebige Basisfunktion) die Roothaan-Hall-Gleichungen

$$\mathbf{F}\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (1.19)$$

bzw. für offenschalige Systeme ausgehend vom UHF-Ansatz die Pople-Nesbet-Gleichungen

$$\mathbf{F}^{\gamma}\mathbf{C}^{\gamma} = \mathbf{S}\mathbf{C}^{\gamma}\boldsymbol{\varepsilon}^{\gamma}, \quad \gamma \in \{\alpha, \beta\}, \quad (1.20)$$

welche gekoppelt gelöst werden müssen. In Gleichung (1.19) sind $(\mathbf{F})_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \hat{F} | \chi_{\nu} \rangle$ die Fockmatrix, \mathbf{C} die Matrix der Entwicklungskoeffizienten, $(\mathbf{S})_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle$ die Überlappungsmatrix und $\boldsymbol{\varepsilon}$ die Matrix der Orbitalenergien.

1.1.3. Coupled-Cluster-Theorie

Im Rahmen der Hartree-Fock-Methode wird die Abhängigkeit der Elektronenbewegung untereinander nur in gemittelter Form berücksichtigt. Ein möglicher Ansatz zur Berücksichtigung der im Hartree-Fock-Ansatz vernachlässigten Coulombkorrelation ist der sogenannte *Coupled-Cluster-Ansatz*^[68] (CC-Ansatz). In diesem wird die Wellenfunktion über einen exponentiellen Ansatz der Form

$$\Psi_{\text{CC}} = \exp(\hat{T})\Phi_0 \quad (1.21)$$

gebildet, wobei als Referenzdeterminante Φ_0 oft die Hartree-Fock-Wellenfunktion gewählt wird. Bei \hat{T} handelt es sich um den Clusteroperator, welcher sich aus der Summe der N -Elektronen-Clusteroperatoren

$$\hat{T}_n = \left(\frac{1}{n!}\right)^2 \sum_{ijk\dots abc\dots} t_{ijk\dots}^{abc\dots} \hat{a}_a^{\dagger} \hat{a}_b^{\dagger} \hat{a}_c^{\dagger} \dots \hat{a}_k \hat{a}_j \hat{a}_i, \quad (1.22)$$

d. h. $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_N$, zusammensetzt.²

Die Clusteroperatoren \hat{T}_n in Gleichung (1.22) beschreiben Einfach- (\hat{T}_1), Zweifach- (\hat{T}_2) bis N -fachanregungen (\hat{T}_N), wobei es sich bei $t_{ikl\dots}^{abc\dots}$ um die zu bestimmenden Entwicklungsparameter (Clusteramplituden) handelt. Unter Berücksichtigung aller Anregungen über \hat{T}_1 bis \hat{T}_N wird über diesen Ansatz (analog zum *Full-Configuration-Interaction-Ansatz*^[28]) die exakte, nicht-relativistische Energie eines Systems erhalten. Da die Anwendbarkeit in diesem Fall aufgrund des hohen Rechenaufwands stark eingeschränkt ist, haben sich verschiedene, abgebrochene CC-Entwicklungen wie

CCSD ^[26]	mit	$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2,$
CCSDT ^[69–71]	mit	$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3,$
CCSDTQ ^[72–74]	mit	$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_4,$
CCSDTQP ^[75–77]	mit	$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_4 + \hat{T}_5,$

²Gleichung (1.22) ist hierbei in Zweiter Quantisierung gegeben. Die Operatoren $\hat{a}_i, \hat{a}_j, \dots$ wirken auf den Raum der besetzten Orbitale (Lochraum) und vernichten hierbei ein Elektron während die Operatoren $\hat{a}_a^{\dagger}, \hat{a}_b^{\dagger}, \dots$ auf den Raum der virtuellen Orbitale (Teilchenraum) wirken und dort ein Elektron erzeugen.

um nur einige Beispiele zu nennen, etabliert. Auch wurden mit der störungstheoretischen Behandlung höherer Anregungen gute Erfolge erzielt. Eine in diesem Zusammenhang häufig verwendete Methode ist der CCSD(T)-Ansatz^[27,78,79].

Ausgehend von dem Ansatz für die Wellenfunktion in Gleichung (1.21) werden der CC-Energieausdruck sowie Bestimmungsgleichungen für die Amplituden $t_{ijk\dots}^{abc\dots}$ durch Einsetzen von Ψ_{CC} in die Schrödinger-Gleichung, Multiplikation von links mit $\exp(-\hat{T})$ und Projektion auf die Hartree-Fock-Grundzustandsdeterminante Φ_0 bzw. daraus gebildete, angeregte Determinanten $\Phi_{ijk\dots}^{abc\dots}$ erhalten:

$$E_{\text{CC}} = \langle \Phi_0 | \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) | \Phi_0 \rangle, \quad (1.23)$$

$$0 = \langle \Phi_{ijk\dots}^{abc\dots} | \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) | \Phi_0 \rangle. \quad (1.24)$$

1.1.4. Multireferenz-Coupled-Cluster-Theorie

Ein möglicher Ansatz zur Formulierung einer Coupled-Cluster-Multireferenzwellenfunktion^[81] geht auf Jeziorski und Monkhorst^[80] zurück:

$$\Psi_{\text{JM}} = \sum_{\mu=1}^d \exp(\hat{T}_{\mu}) |\Phi_{\mu}\rangle c_{\mu}. \quad (1.25)$$

In diesem wird für jede Referenzdeterminante Φ_{μ} ein Clusteroperator \hat{T}_{μ} angesetzt. Anregungen in \hat{T}_{μ} , welche eine Referenzdeterminante in eine andere überführen, werden zur Vermeidung von Redundanzen in Ψ_{JM} ausgeschlossen. Die Summation läuft über alle Referenzdeterminanten, welche gemeinsam einen Raum der Dimension d (sog. *model space*) aufspannen.

Basierend auf diesem Ansatz ergibt sich der Energieausdruck analog zur Formulierung mit einer einzelnen Referenzdeterminante (*single-reference coupled-cluster*, SRCC) durch Einsetzen von Gleichung (1.25) in die elektronische Schrödinger-Gleichung und Projektion auf den Raum der Referenzdeterminanten:

$$\sum_{\nu} H_{\mu\nu}^{\text{eff}} c_{\nu} = E c_{\mu} \quad (1.26)$$

mit dem Matrixelement des effektiven Hamiltonoperators³

$$H_{\mu\nu}^{\text{eff}} = \langle \Phi_{\mu} | \exp(-\hat{T}_{\nu}) \hat{H} \exp(\hat{T}_{\nu}) | \Phi_{\nu} \rangle. \quad (1.27)$$

Während sich die Amplitudengleichungen im SRCC-Ansatz durch Projektion auf angeregte Determinanten Φ_q ergeben, ist ein entsprechender Ansatz im Multireferenzfall, d. h.

$$\sum_{\mu} \langle \Phi_q | (\hat{H} - E) \exp(\hat{T}_{\mu}) | \Phi_{\mu} \rangle c_{\mu} = 0 \quad (1.28)$$

nicht ausreichend, da über Gleichung (1.28) nicht genügend Gleichungen zur Bestimmung aller Clusteramplituden t erhalten werden. Ursache hierfür ist, dass ausgehend von verschiedenen Referenzdeterminanten die gleiche angeregte Determinante Φ_q gebildet werden kann. Dies führt dazu, dass die Anzahl der linear unabhängigen angeregten Determinanten kleiner als die Zahl der zu den entsprechenden Anregungen zugehörigen Amplituden ist^[81].

Eine mögliche Lösung dieses Problems ist das Einführen von Zusatzbedingungen beispielsweise über den Ansatz von Mukherjee et al.^[61–63]. In diesem wird das Einselement (engl. *resolution of*

³Hierbei wird ein vollständiger *model space* angenommen. Allgemein gilt für einen unvollständigen Raum, dass $H_{\mu\nu}^{\text{eff}} = \langle \Phi_{\mu} | \hat{H} \exp(\hat{T}_{\nu}) | \Phi_{\nu} \rangle$.

the identity)

$$\exp(\hat{T}_\mu) \sum_\nu |\Phi_\nu\rangle \langle \Phi_\nu| \exp(-\hat{T}_\mu) + \exp(\hat{T}_\mu) \sum_q |\Phi_q\rangle \langle \Phi_q| \exp(-\hat{T}_\mu) = 1 \quad (1.29)$$

sowie der in Gleichung (1.25) gegebene Ansatz für die Wellenfunktion in die Schrödingergleichung eingesetzt, woraus nach Umformung folgt:

$$0 = \sum_\mu \left[\exp(\hat{T}_\mu) \sum_q (|\Phi_q\rangle \langle \Phi_q|) \exp(-\hat{T}_\mu) \hat{H} \exp(\hat{T}_\mu) |\Phi_\mu\rangle c_\mu + \exp(\hat{T}_\nu) |\Phi_\mu\rangle H_{\mu\nu}^{\text{eff}} c_\nu - E \exp(\hat{T}_\mu) |\Phi_\mu\rangle c_\mu \right]. \quad (1.30)$$

Durch Gleichsetzen des Ausdrucks in Klammern mit null ergeben sich nach Multiplikation von links mit $\exp(-\hat{T}_\mu)$ und Projektion auf die angeregten Determinanten Φ_q im Bezug auf eine Referenzdeterminante Φ_μ die Mk-MRCC-Amplitudengleichungen:

$$\langle \Phi_q | \exp(-\hat{T}_\mu) \hat{H} \exp(\hat{T}_\mu) | \Phi_\mu \rangle c_\mu + \sum_{\nu \neq \mu} \langle \Phi_q | \exp(-\hat{T}_\mu) \exp(\hat{T}_\nu) | \Phi_\mu \rangle H_{\mu\nu}^{\text{eff}} c_\nu = 0. \quad (1.31)$$

1.1.5. Störungstheoretische Behandlung quantenchemischer Systeme

Der grundlegende Ansatz zur quantenchemischen Beschreibung eines gestörten Systems ist die Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie^[28]. Hierbei wird der Hamiltonoperator in einen Operator \hat{H}_0 , welcher das ungestörte System beschreibt, und einen Störoperator \hat{H}_1 mit Störparameter λ entsprechend

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \quad (1.32)$$

aufgeteilt und die Energie E sowie die Wellenfunktion Ψ nach Taylor in eine Reihe entwickelt:

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (1.33)$$

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots \quad (1.34)$$

Die Wellenfunktion nullter Ordnung $\Psi^{(0)}$ gehört hierbei zum Raum der ungestörten Funktionen $\{\Psi^{(n)}\}$, während $\Psi^{(1)}$, $\Psi^{(2)}$ etc. gestörte Funktionen erster, zweiter etc. Ordnung bezeichnen. Durch Einsetzen dieser Entwicklungen in die Schrödinger-Gleichung und Sortierung der Terme nach ihrer Ordnung in $\mathcal{O}(\lambda^n)$ ergeben sich in nullter und erster Ordnung

$$\hat{H}_0 \Psi^{(0)} = E^{(0)} \Psi^{(0)}, \quad (1.35)$$

$$\hat{H}_0 \Psi^{(1)} + \hat{H}_1 \Psi^{(0)} = E^{(0)} \Psi^{(1)} + E^{(1)} \Psi^{(0)}. \quad (1.36)$$

Durch Projektion auf $\Psi^{(0)}$ wird aus Gleichung (1.36) ein Ausdruck für die Energiekorrektur erster Ordnung

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}_1 | \Psi^{(0)} \rangle \quad (1.37)$$

erhalten. Der entsprechende Beitrag zur Wellenfunktion ergibt sich durch Projektion mit einer anderen ungestörten Wellenfunktion $\Psi^{(m)} \in \{\Psi^{(n)}\}$ mit $m \neq 0$, wobei $\langle \Psi^{(m)} | \Psi^{(0)} \rangle = 0$ gilt. Damit folgt

$$\Psi^{(1)} = \frac{\langle \Psi^{(m)} | \hat{H}_1 | \Psi^{(n)} \rangle}{E^{(n)} - E^{(m)}} \Psi^{(m)}. \quad (1.38)$$

Aus Gleichung (1.38) ist ersichtlich, dass dieser Ansatz für die Wellenfunktion im Fall entarteter Zustände, d. h. $E^{(m)} = E^{(n)}$, singular wird. In solchen Fällen ist die Verwendung entarteter Störungstheorie^[82] notwendig. Hierbei wird in erster Ordnung Störungstheorie Gleichung (1.36) auf einen der n -fach entarteten Zustände projiziert, d. h.

$$\langle \Psi^{(0)} | \hat{H}_1 - E^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle, \quad (1.39)$$

und diese entarteten Zustände nach einer Basis entwickelt:

$$\Psi^{(0)} = \sum_i^n c_i \psi_i. \quad (1.40)$$

Die Energiekorrektur $E^{(1)}$ ergibt sich damit als Eigenwert der Matrix \mathbf{H}_1 mit $H_{1,ij} = \langle \psi_i | \hat{H}_1 | \psi_j \rangle$.

Als Beispiel wird im Folgenden die Bestimmung der Spin-Bahn-Aufspaltung mit dem Spin-Bahn-Operator \hat{H}^{SO} als Störoperator \hat{H}_1 demonstriert: Für einen $^2\Pi$ -Zustand mit π^3 -Konfiguration seien die Zustände $\Psi_x(\pi_x^2\pi_y^1)$ und $\Psi_y(\pi_x^1\pi_y^2)$ (vgl. Abbildung 2.2) entartet, welche unter Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung aufspalten. Als Matrix des Spin-Bahn-Operators \hat{H}^{SO} ergibt sich unter Verwendung der entarteten Zustände Ψ_x und Ψ_y :

$$\mathbf{H}^{\text{SO}} = \begin{pmatrix} \langle \Psi_x | \hat{H}^{\text{SO}} | \Psi_x \rangle & \langle \Psi_x | \hat{H}^{\text{SO}} | \Psi_y \rangle \\ \langle \Psi_y | \hat{H}^{\text{SO}} | \Psi_x \rangle & \langle \Psi_y | \hat{H}^{\text{SO}} | \Psi_y \rangle \end{pmatrix}. \quad (1.41)$$

Aufgrund der Antisymmetrie des Spin-Bahn-Operators⁴ verschwinden die Diagonalelemente von \mathbf{H}^{SO} . Für die beiden Eigenwerte ergibt sich

$$E_{\text{SO}} = \pm \sqrt{|\langle \Psi_x | \hat{H}^{\text{SO}} | \Psi_y \rangle|^2} \quad (1.42)$$

und damit, bedingt durch die symmetrische Aufspaltung der Zustände als Spin-Bahn-Aufspaltung

$$\Delta E_{\text{SO}} = 2 \cdot |\langle \Psi_x | \hat{H}^{\text{SO}} | \Psi_y \rangle|. \quad (1.43)$$

1.2. Bestimmung molekularer Eigenschaften

1.2.1. Gleichgewichtsgeometrien

Die Gleichgewichtsgeometrie einer Verbindung ist durch das globale Minimum auf der Born-Oppenheimer-Potentialhyperfläche definiert, wobei unterschiedliche Minima verschiedene Isomere anzeigen. Entsprechend handelt es sich bei der Bestimmung der Gleichgewichtsgeometrie um ein Optimierungsproblem, in welchem die stationären Punkte einer Funktion gesucht werden. Ein möglicher Ansatz im Rahmen der Geometrieoptimierung^[83] ist die Verwendung des iterativen Newton-Raphson-Verfahrens (bzw. des Quasi-Newton-Verfahrens). Hierbei wird die Potentialhyperfläche ausgehend von einer vorgegebenen Startgeometrie $\{\mathbf{R}^{(0)}\}$ über eine Taylorreihe (bis zum quadratischen Glied) angenähert, d. h.

$$V^{\text{BO}}(\{\mathbf{R}\}) = V^{\text{BO}}(\{\mathbf{R}^{(0)}\}) + \sum_A g_A^{(0)} \Delta R_A^{(0)} + \sum_{AB} H_{AB}^{(0)} \Delta R_A^{(0)} \Delta R_B^{(0)}. \quad (1.44)$$

Die Summation läuft über alle $3N$ Kernkoordinaten, $g_A = \nabla_A V^{\text{BO}}$ sind die Elemente des Gradientenvektors, H_{AB} ist ein Element der Matrix der zweiten Ableitungen des Potentials

⁴Bei dem Spin-Bahn-Operator handelt es sich um einen hermiteschen Operator, d. h. $\hat{H}^{\text{SO}} = (\hat{H}^{\text{SO}})^\top$. Für die Matrixelemente dieses Operators, d. h. bei Beschränkung auf dessen z -Komponente (wie im gegebenen Beispiel der Fall), gilt $H_{pq}^{\text{SO}} = -H_{qp}^{\text{SO}}$, womit \mathbf{H}^{SO} antisymmetrisch ist.

(Hessematrix) und $\Delta R_A = R_A - R_A^{(0)}$ bezeichnet die Auslenkung von der Startgeometrie.

Gesucht ist das Minimum von $V^{\text{BO}}(\{\mathbf{R}\})$, d. h. die Änderung des Potentials mit der Auslenkung soll verschwinden. Mit dieser Randbedingung, $\partial V^{\text{BO}}(\{\mathbf{R}\})/\partial \Delta R_P = 0$, ergibt sich nach Umformung aus Gleichung (1.44) ein Ausdruck für die Auslenkung von der gewählten Startgeometrie:

$$\Delta R_P^{(n+1)} = - \sum_A g_A^{(n)} ((\mathbf{H}^{(n)})^{-1})_{AP} \quad (1.45)$$

und darüber eine neue Geometrie $\{\mathbf{R}^{(n+1)}\}$.⁵ Dies erlaubt es, sich iterativ dem Gleichgewichtsabstand anzunähern. Ein Konvergenzkriterium lässt sich zum Beispiel basierend auf dem Gradient $g_A^{(n)}$ für $\{\mathbf{R}^{(n)}\}$ festlegen.

Im Fall des Quasi-Newton-Verfahrens wird das Inverse der Hessematrix nicht direkt berechnet, sondern dieses mit dem Ziel, den Rechenaufwand zu minimieren, angenähert.

1.2.2. Schwingungsfrequenzen

Ausgangspunkt zur Bestimmung von Schwingungsfrequenzen ist der in Gleichung (1.6) gegebene Hamiltonoperator für die Kernbewegung. In harmonischer Näherung nimmt dieser die folgende Form an:

$$\hat{H} = V^{\text{BO}}(\{\mathbf{R}_{\text{eq}}\}) + \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_{R_I}^2 + \frac{1}{2} \sum_{AB} H_{AB} \Delta R_A \Delta R_B, \quad (1.46)$$

wobei H_{AB} die Hessematrix im Bezug auf V^{BO} ist und $\Delta R_A = R_A - R_{\text{eq},A}$ die Auslenkung von der Gleichgewichtsgeometrie bezeichnet. Eine Entkopplung der Koordinaten R_A und R_B wird durch Transformation in Normalkoordinaten erreicht. Hierzu werden R_A und R_B zunächst durch massegewichtete Koordinaten $q_A = \sqrt{M_A} \Delta R_A$ ersetzt,

$$\hat{H} = V^{\text{BO}}(\{\mathbf{R}_{\text{eq}}\}) + \sum_A \left(-\frac{1}{2} \nabla_{q_A}^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{AB} K_{AB} q_A q_B, \quad (1.47)$$

und anschließend die Normalkoordinaten als Linearkombination der q_A eingeführt, indem die Matrix \mathbf{K} mit Elementen $K_{AB} = H_{AB}/\sqrt{M_A M_B}$ diagonalisiert wird. Die Schwingungsfrequenzen ω_k werden als Eigenwerte der Matrix \mathbf{K} in quadratischer Form ω_k^2 erhalten.

Die Bestimmung anharmonischer Korrekturen ist beispielsweise über einen störungstheoretischen Ansatz wie den VPT2-Ansatz (*vibrational perturbation theory* in 2. Ordnung) möglich. Dieser basiert auf Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie^[28] (s. a. Abschnitt 1.1.5), wobei das ungestörte System über den harmonischen Oszillator beschrieben und die anharmonischen Beiträge in Form eines kubisch- und quartischen Kraftfeldes berücksichtigt werden^[1,84].

1.2.3. Anregungsenergien

Als Grundlage für die Charakterisierung elektronisch angeregter Zustände wurde in dieser Arbeit der *Equation-of-Motion*-Ansatz (EOM-Ansatz) für angeregte Zustände^[66,67,85–90] (engl. *excited states* (EE)), d. h. EOMEE im Rahmen der CCSD-Näherung gewählt. Dieser erlaubt es, ausgehend vom Grundzustand eines Moleküls die energetische Lage der angeregten Zustände zu bestimmen. Vorteil des EOMEE-Ansatzes ist hierbei die Möglichkeit der gleichzeitigen Betrachtung mehrerer angeregter Zustände.

⁵Unter Verwendung kartesischer Koordinaten ist \mathbf{H} bei Berücksichtigung aller $3N$ -Kernkoordinaten singulär, da Translation und Rotation keinen Einfluss auf die Energie des Systems haben. Eine mögliche Lösung dieses Problems ist die Verwendung interner Koordinaten.

Ausgangspunkt ist das Eigenwertproblem

$$\hat{H}\Psi_{\text{EOM}} = E_{\text{EOM}}\Psi_{\text{EOM}} \quad (1.48)$$

mit der EOM-Wellenfunktion Ψ_{EOM} . Diese wird, ausgehend von der CC-Wellenfunktion Ψ_{CC} , über den Anregungsoperator

$$\hat{R} = \sum_{n=0}^N \hat{R}_n = \sum_{n=0}^N \sum_{ijk\dots abc} (n!)^{-2} r_{ijk\dots abc}^{\dagger} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_c^\dagger \hat{a}_k \dots \quad (1.49)$$

erhalten, d. h.

$$\Psi_{\text{EOM}} = \hat{R}\Psi_{\text{CC}} = \hat{R}\exp(\hat{T})\Phi_0. \quad (1.50)$$

Durch Multiplikation von links mit $\exp(-\hat{T})$ ergibt sich aus Gleichung (1.48) eine Bestimmungsgleichung für die Amplituden $r_{ijk\dots abc}^{\dagger}$ des Anregungsoperators \hat{R} :

$$\exp(-\hat{T})\hat{H}\exp(\hat{T})\hat{R}\Phi_0 = \bar{H}\hat{R}\Phi_0 = E_{\text{EOM}}\hat{R}\Phi_0, \quad (1.51)$$

wobei es sich bei \bar{H} um einen Ähnlichkeitstransformierten Hamiltonoperator handelt.

Durch Diagonalisierung von \bar{H} bzw. dessen Matrixform

$$\bar{H} = \begin{pmatrix} E_{\text{CC}} & \langle \Phi_0 | \bar{H} | \Phi_i^a \rangle & \langle \Phi_0 | \bar{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle & \dots \\ \langle \Phi_i^a | \bar{H} | \Phi_0 \rangle & \langle \Phi_i^a | \bar{H} | \Phi_i^a \rangle & \langle \Phi_i^a | \bar{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle & \dots \\ \langle \Phi_{ij}^{ab} | \bar{H} | \Phi_0 \rangle & \langle \Phi_{ij}^{ab} | \bar{H} | \Phi_i^a \rangle & \langle \Phi_{ij}^{ab} | \bar{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (1.52)$$

lassen sich die Energien der angeregten Zustände bestimmen. Hierbei ist das erste Element, d. h. $\bar{H}_{11} = \langle \Phi_0 | \bar{H} | \Phi_0 \rangle$, die Coupled-Cluster-Energie des Grundzustandes E_{CC} und die erste Spalte enthält die Coupled-Cluster-Amplitudengleichungen, d. h. $\langle \Phi_{ij}^{ab\dots} | \bar{H} | \Phi_0 \rangle = 0$. Diese Struktur führt zu einer Entkopplung des Grundzustandes von den angeregten Zuständen. Zur Bestimmung der Eigenwerte für die angeregten Zustände genügt eine reduzierte Form der Matrix \bar{H} ohne die erste Zeile und Spalte. Im Rahmen der CCSD-Näherung, d. h. bei Beschränkung auf Ein- und Zweifachanregungen, nimmt \bar{H} folgende Form an:

$$\bar{H} = \begin{pmatrix} \langle \Phi_i^a | \bar{H} | \Phi_i^a \rangle & \langle \Phi_i^a | \bar{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \\ \langle \Phi_{ij}^{ab} | \bar{H} | \Phi_i^a \rangle & \langle \Phi_{ij}^{ab} | \bar{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \end{pmatrix}. \quad (1.53)$$

An dieser Stelle sei angemerkt, dass es sich beim Ähnlichkeitstransformierten Hamiltonoperator \bar{H} (im Gegensatz zu \hat{H}) nicht mehr um einen hermiteschen Operator handelt, womit die rechtsseitige Wellenfunktion $|\Psi_{\text{EOM}}\rangle$ und die linksseitige Wellenfunktion $\langle \Psi_{\text{EOM}}|$ nicht zueinander adjungiert sind. Daher ergibt sich neben dem in Gleichung (1.50) gegebenen (sogenannten rechtsseitigen) Eigenwertproblem analog das (linksseitige) Eigenwertproblem

$$\langle \Psi_{\text{EOM}} | \hat{H} = E_{\text{EOM}} \langle \Psi_{\text{EOM}} | = E_{\text{EOM}} \langle \Phi_0 | \exp(-\hat{T}) \quad (1.54)$$

mit dem Abregungsoperator (und zugehörigen Amplituden $l_{abc\dots}^{ijk\dots}$)

$$\hat{L} = \sum_{n=0}^N \hat{L}_n = \sum_{n=0}^N \sum_{ijk\dots abc} (n!)^{-2} l_{abc\dots}^{ijk\dots} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_a \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_b \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_c \dots \quad (1.55)$$

Die Bestimmung der EOM- bzw. Anregungsenergien kann sowohl auf Grundlage des rechts- als

auch des linksseitige Eigenwertproblems erfolgen. Die Anregungsenergien ΔE_{EOM} sind gerade die Differenz aus Energie des angeregten Zustands und des Grundzustandes, d. h. im Fall von CCSD der Energie E_{CCSD} .

Im Rahmen des EOMEE-Ansatzes wird der Raum zur Darstellung der Wellenfunktion durch \hat{L} bzw. \hat{R} erweitert und so die zur Beschreibung von Übergängen notwendige Flexibilität (im Bezug auf die Orbitalrelaxation und Änderung der Korrelationseffekte) geschaffen. Der Doppelanregungsteil von \hat{L} bzw. \hat{R} erweitert hierbei den Raum, der durch die einfach angeregten Quasiteilchenzustände aufgespannt wird, während der Dreifachanregungsteil zur korrekten Darstellung der doppelt angeregten Zustände erforderlich ist. Entsprechend lassen sich über den EOMEE-CCSD-Ansatz Zustände mit Einfachanregungscharakter gut, solche mit starkem Doppelanregungscharakter allerdings nur unzureichend beschreiben. Zur Abschätzung des Anregungsgrades, d. h. der Anzahl der Elektronen, die ausgehend vom CCSD-Grundzustand angeregt werden, definieren Stanton und Bartlett^[67] einen genäherten Anregungsgrad der Form

$$\text{AEL} = \frac{1}{2} \sum_p |\varrho_{pp}^x - \varrho_{pp}^g| \quad (1.56)$$

mit den reduzierten Dichtematrizen für den Grundzustand ϱ^g und den angeregten Zustand ϱ^x . Für Zustände, welche gut über eine Einfachanregung beschrieben werden, ist der AEL-Wert nahe eins, während für Zustände mit Doppelanregungscharakter ein AEL-Wert nahe zwei erhalten wird (siehe auch Abschnitt 4.1.2).

1.3. Relativistische Quantenchemie

1.3.1. Dirac-Gleichung

Ausgangspunkt zur Beschreibung relativistischer Effekte ist die (zeitunabhängige) Dirac-Gleichung^[44]

$$\hat{h}_{\text{D}}\Psi = E\Psi. \quad (1.57)$$

Der Diracoperator \hat{h}_{D} ist hierbei eine 4×4 -Matrix, welche sich unter Verwendung von 2×2 -Blöcken wie folgt ausdrücken lässt:

$$\hat{h}_{\text{D}} = \begin{pmatrix} V & c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{p}}) \\ c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{p}}) & V - 2mc^2 \end{pmatrix}. \quad (1.58)$$

In Gleichung (1.58) ist das Potential der Kern-Elektron-Wechselwirkung mit V , die Lichtgeschwindigkeit mit c , der Vektor der Pauli-Spinmatrizen mit $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)^\top$, der Impulsoperator mit $\hat{\boldsymbol{p}}$ und die Masse der Elektronen mit m bezeichnet. Die Wellenfunktion in Gleichung (1.57) ist entsprechend ein Spinor der Dimension vier:

$$\Psi = (\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4)^\top. \quad (1.59)$$

Hierbei unterscheiden sich Ψ_1 und Ψ_2 von Ψ_3 und Ψ_4 dadurch, dass erstere (für elektronische Lösungen) um eine Ordnung in der Lichtgeschwindigkeit c größer sind als letztere. Entsprechend lässt sich die Wellenfunktion unter Verwendung zweikomponentiger Spinoren $\varphi = (\Psi_1, \Psi_2)^\top$ und $\chi = (\Psi_3, \Psi_4)^\top$ über

$$\Psi = \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} \quad (1.60)$$

darstellen. Aufgrund der unterschiedlichen Größenordnung in c wird der Spinor φ als große Komponente und entsprechend der Spinor χ als kleine Komponente bezeichnet. Die in Gleichung (1.57) gegebene Dirac-Gleichung ist hierbei im Einklang mit dem Einsteinschen Relativitätsprinzip⁶, d. h. sie ist invariant unter Koordinatentransformation nach Lorentz (siehe z. B. Ref. [44]).

Zur Beschreibung von Mehrelektronensystemen wird der Diracoperator

$$\hat{H}_D = \sum_p \hat{h}_D(p) + \sum_{p < q} \hat{g}(p, q) \quad (1.61)$$

verwendet mit dem Einelektronen-Diracoperator \hat{h}_D und einem Zweielektronenoperator $\hat{g}(p, q)$. Im Fall der klassischen Zweiteilchencoulombwechselwirkung $\hat{g}(p, q) = r_{pq}^{-1}$ ergibt sich damit aus dem Diracoperator in Gleichung (1.61) der Dirac-Coulomb-Operator \hat{H}_{DC} . Die Verwendung einer instantanen Coulombwechselwirkung ist allerdings im Widerspruch zum Einsteinschen Relativitätsprinzip und der entsprechende Ausdruck ist nicht mehr invariant unter Koordinatentransformation nach Lorentz. Zur Korrektur dieses Problems bis zur Ordnung $\mathcal{O}(c^{-2})$ kann der Coulomboperator um die Breit-Wechselwirkung

$$\hat{g}^{\text{Breit}}(p, q) = -\frac{\boldsymbol{\alpha}_p \cdot \boldsymbol{\alpha}_q}{2r_{pq}} - \frac{(\boldsymbol{\alpha}_p \cdot \mathbf{r}_{pq})(\boldsymbol{\alpha}_q \cdot \mathbf{r}_{pq})}{2r_{pq}^3} \quad (1.62)$$

erweitert werden, wobei $\boldsymbol{\alpha} = (\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)^\top$ und

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix}, i \in \{x, y, z\} \quad (1.63)$$

ist. Die Breit-Wechselwirkung beinhaltet die Gaunt-Wechselwirkung

$$\hat{g}^{\text{Gaunt}}(p, q) = -\frac{\boldsymbol{\alpha}_p \cdot \boldsymbol{\alpha}_q}{r_{pq}}, \quad (1.64)$$

welche die instantane magnetische Wechselwirkung zwischen den Elektronen beschreibt, und die Retardationswechselwirkung

$$\hat{g}^{\text{Retard}}(p, q) = \frac{\boldsymbol{\alpha}_p \cdot \boldsymbol{\alpha}_q}{2r_{pq}} - \frac{(\boldsymbol{\alpha}_p \cdot \mathbf{r}_{pq})(\boldsymbol{\alpha}_q \cdot \mathbf{r}_{pq})}{2r_{pq}^3}, \quad (1.65)$$

welche der Tatsache Rechnung trägt, dass die Interaktion zwischen den Elektronen mit endlicher Geschwindigkeit erfolgt.

1.3.2. Dirac-Hartree-Fock-Theorie

Die relativistische Formulierung der Hartree-Fock-Theorie^[44] erfolgt analog zu dem in Abschnitt 1.1.2 beschriebenen, nicht-relativistischen Fall. Ausgangspunkt ist hierbei die Dirac-Gleichung unter Verwendung des Dirac-Coulomb-Operators (siehe Abschnitt 1.3.1). Als Ansatz für die Wellenfunktion wird eine Slaterdeterminante bestehend aus vierkomponentigen Spinoren $\psi_i = (\psi_{i,1}, \psi_{i,2}, \psi_{i,3}, \psi_{i,4})^\top$ gewählt. Entsprechend ist der Spin bereits im Ansatz für die vierkomponentige Wellenfunktion berücksichtigt. Im Rahmen des Variationsverfahrens werden (unter Erhalt der Orthonormalität, $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$) in Analogie zum nicht-relativistischen Fall die Dirac-Hartree-Fock-Gleichungen

$$\hat{F}_D \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (1.66)$$

⁶Gemäß diesem gilt, dass die physikalischen Gesetze in allen Inertialsystemen gleich sind, wobei kein Inertialsystem bevorzugt wird. Die Lichtgeschwindigkeit ist hierbei endlich und entspricht der maximalen Geschwindigkeit mit der Wechselwirkungen erfolgen können^[44].

mit Orbitalenergien ε_i erhalten. Im Bezug auf die Variation der Spinoren ist zu beachten, dass die Dirac-Gleichung, im Gegensatz zur Schrödinger-Gleichung, neben den elektronischen Zuständen (positive Energiezustände, PES) auch energetisch niedrig liegendere positronische Zustände (negative Energiezustände, NES) beschreibt. Der niedrig liegendste Zustand ist damit ein positronischer Zustand. Für eine genäherte Beschreibung des elektronischen Grundzustands ist es daher notwendig, im Rahmen des Variationsverfahrens eine Beschränkung auf elektronische Zustände einzuführen^[44]. Der Dirac-Fock-Operator \hat{F}_D in Gleichung (1.66) hat die gleiche Struktur wie der Fock-Operator \hat{F} in Gleichung (1.12). Hierbei werden die Spinorbitale φ_i durch die Spinoren ψ_i ersetzt, der Einelektronenoperator \hat{h} durch den Einelektronen-Diracoperator \hat{h}_D ausgetauscht und in Coulomb- und Austauschoperator der Zweielektronenoperator r_{12}^{-1} mit einer 16×16 -Einheitsmatrix $\mathbf{1}_{16}$ multipliziert⁷ um \hat{F}_D aus \hat{F} zu erhalten. Analog ergibt sich die Dirac-Hartree-Fock-Energie zu

$$E_{\text{DHF}} = \sum_i \langle \psi_i | \hat{h}_D | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} (\langle \psi_i \psi_j | r_{12}^{-1} \mathbf{1}_{16} | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | r_{12}^{-1} \mathbf{1}_{16} | \psi_j \psi_i \rangle). \quad (1.67)$$

Analog zu den Spinorbitalen im Roothaan-Hall-Formalismus (siehe Abschnitt 1.1.2) werden die Spinoren ψ_i nach einer Basis mit M^L Basisfunktionen $\tilde{\chi}_\mu^L$ für die große Komponente und M^S Basisfunktionen $\tilde{\chi}_\mu^S$ für die kleine Komponente in ψ_i entwickelt:⁸

$$\psi_i = \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} = \sum_{\mu=1}^{M^L} c_{\mu i}^L \begin{pmatrix} \tilde{\chi}_\mu^L \\ 0 \end{pmatrix} + \sum_{\mu=1}^{M^S} c_{\mu i}^S \begin{pmatrix} 0 \\ \tilde{\chi}_\mu^S \end{pmatrix}. \quad (1.68)$$

Um eine korrekte Beschreibung der in der Dirac-Gleichung implizit enthaltenen kinetischen Energie bzw. deren Darstellung im nicht-relativistischen Limit zu erhalten, ist die sogenannte *kinetic balance*-Bedingung^[91] zu erfüllen, d. h. dass $\{\sigma \hat{p} \tilde{\chi}_\mu^L\}$ Teil des Basissatzes $\{\tilde{\chi}_\mu^S\}$ sein muss.

1.3.3. Relativistische Coupled-Cluster-Theorie

Der grundlegende Ansatz der Coupled-Cluster-Theorie, wie er in Abschnitt 1.1.3 diskutiert wurde, gilt analog auch für den relativistischen Fall. Der Mehrelektronen-Diracoperator in Gleichung (1.61) lautet in zweiter Quantisierung

$$\hat{H}_D = \sum_{PQ} D_{PQ} \hat{a}_P^\dagger \hat{a}_Q + \frac{1}{2} \sum_{PQRS} G_{PQRS} \hat{a}_P^\dagger \hat{a}_Q^\dagger \hat{a}_S \hat{a}_R \quad (1.69)$$

mit dem Einelektronenmatrixelement $D_{PQ} = \langle \psi_P | \hat{h}_D | \psi_Q \rangle$ und dem Zweielektronenmatrixelement $G_{PQRS} = \langle \psi_P \psi_Q | \hat{g}(1, 2) | \psi_R \psi_S \rangle$. Ausdrücke für diese Matrixelemente sind basierend auf dem Dirac-Coulomb-Gaunt-Operator in Abschnitt 2.1 gegeben. In Gleichung (1.69) bezeichnen P, Q, R, S die Einelektronenspinoren mit $\psi_P = (\varphi_P, \chi_P)^\top$.

Im Einelektronenfall ist die Unterscheidung zwischen elektronischen und positronischen Zuständen anhand der entsprechenden Energieeigenwerte problemlos möglich, d. h. für elektronische Zustände werden meistens positive und für positronische Zustände meistens negative Eigenwerte erhalten. Für den Mehrelektronenfall hingegen ist dies nicht mehr gegeben. So kann zum Beispiel im Fall eines Zweielektronensystems ein Energieeigenwert von $E = 2mc^2$ sowohl zu einem Zustand gehören, in welchem beide Teilchen Energien nahe mc^2 (Elektronen) aufweisen, als auch zu einem Zustand, in dem ein Teilchen eine Energie von $-mc^2$ (PES-Spektrum)

⁷Dies gilt nur für die Coulombwechselwirkung. Im Fall des Gaunt- bzw. Breitoperators (siehe Gleichung (1.64) bzw. (1.62)) ist mit $\mathbf{1}'_{16}$ zu multiplizieren, d. h. einer 16×16 -Matrix, in welcher die Elemente auf der Nebendiagonale eins und alle übrigen Elemente null sind.

⁸In der Regel werden die Einelektronenspinoren in einer endlichen Basis bestehend aus Gaußfunktionen entwickelt.

und das andere eine Energie von $+3mc^2$ (NES-Spektrum) besitzt. Ein derartiger Zustand ist unphysikalisch und zu verwerfen^[92]. Dieses Problem ist als Brown-Ravenhall-Krankheit^[93,94] oder Kontinuumauflösung (engl. *continuum dissolution*) bekannt und lässt sich durch entsprechende Definition des Vakuumszustands⁹ vermeiden.

1.4. Basissatzextrapolation

Die Darstellung der Orbitale (vgl. Gleichung (1.18)) unter Verwendung eines endlichen Basissatzes erlaubt nur deren genäherte Beschreibung. Der dadurch, zum Beispiel in der Gesamtenergie des Systems, eingeführte Fehler wird als Basissatzfehler bezeichnet. Dieser lässt sich systematisch durch Verwendung größerer und hochwertigerer Basissätze minimieren und verschwindet im Grenzwert einer vollständigen Basis (mit unendlich vielen Basisfunktionen).

Für die von Dunning und Mitarbeitern entwickelten „correlation consistent“-Basissätze^[95–102] (cc-pVXZ, aug-cc-pCVXZ, etc. mit $X = D, T, Q, 5, \dots$, im Folgenden zusammenfassend als „Dunning-Basissätze“ bezeichnet) ist es möglich, die Energie in Richtung des Basissatzlimits zu extrapolieren. Eine Möglichkeit zur Bestimmung des Basissatzlimits der Hartree-Fock-Energie ist die empirische Beziehung von Feller^[103]:

$$E_{\text{HF}}^{\infty} = E_{\text{HF}}^X - a \exp(-bX). \quad (1.70)$$

Die dem Basissatzlimit angenäherte Energie E_{HF}^{∞} (bei unbekanntem Parametern a und b) wird dadurch bestimmt, dass E_{HF}^X für verschiedene Dunning-Basissätze (z. B. aug-cc-pCVXT mit $X=T, Q, 5$) berechnet und das resultierende Gleichungssystem gelöst wird. Zur Extrapolation der Korrelationsenergie E_{corr}^{∞} wurde von Helgaker et al.^[104] folgender Ansatz vorgeschlagen:

$$E_{\text{corr}}^{\infty} = E_{\text{corr}}^X - \frac{a}{X^3}. \quad (1.71)$$

⁹Im Rahmen der zweiten Quantisierung wird hierzu der Vakuumszustand derart definiert, dass in diesem weder elektronische noch positronische Zustände besetzt sind. Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren, die auf die NES wirken, werden als Vernichtungs- bzw. Erzeugungsoperatoren im Bezug auf die PES behandelt und umgekehrt^[92].

2. Störungstheoretische Behandlung von Spin-Bahn-Aufspaltungen ausgehend von einem spinfreien vierkomponentigen Multireferenz-Coupled-Cluster-Ansatz

Wenngleich Spin-Bahn-Effekte nur einen verhältnismäßig kleinen Beitrag zur Gesamtenergie eines Systems liefern, so ist ihre Bedeutung zum Verständnis verschiedener physikalischer Effekte essentiell. Das wohl bekannteste Beispiel ist hierbei die durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung entstehende Feinstruktur von Atom- und Molekülspektren. Verschiedene Ansätze zur Behandlung von Spin-Bahn-Effekten haben sich in der Literatur etabliert, wobei eine vollständige relativistische Beschreibung, z. B. basierend auf dem Dirac-Coulomb-Breit-Ansatz^[44], eine der konsequentesten Herangehensweisen darstellt. Der Nachteil eines solchen Vorgehens ist der hohe rechentechnische Aufwand, was die Anwendbarkeit eines solchen Schemas auf kleine Systeme beschränkt. Entsprechend motiviert dies die Formulierung von Näherungslösungen, um die Anwendbarkeit eines vollständig relativistischen Ansatzes zu erweitern.

Aufgrund der Tatsache, dass die Spin-Bahn-Aufspaltung im Verhältnis zur Gesamtenergie in der Regel deutlich kleiner ist, stellt die störungstheoretische Behandlung ebendieser einen naheliegenden Ansatz dar. Für die Aufspaltung in offenschaligen Systemen hat sich in diesem Zusammenhang die Verwendung entarteter Störungstheorie (engl. *degenerate perturbation theory*) etabliert. Da die Wellenfunktionen der aufgespaltenen Zustände sich nicht mit nur einer Slaterdeterminante beschreiben lassen, ist gleichzeitig die Berücksichtigung des Mehrdeterminantencharakters beispielsweise über Multireferenz-Coupled-Cluster-Theorie (MRCC-Theorie) notwendig. Eine auf Mukherjees MRCC-Ansatz^[61-63] (Mk-MRCC) basierende Formulierung der störungstheoretischen Behandlung der Spin-Bahn-Aufspaltung findet sich zum Beispiel in den Arbeiten von Mück^[59,60] und Gauss^[59]. In diesen verwenden die Autoren einen nicht-relativistischen Hamiltonoperator in Kombination mit dem Breit-Pauli-Spin-Bahn-Operator zur Beschreibung der Spin-Bahn-Aufspaltung, wobei skalar-relativistische Effekte vernachlässigt werden.

In diesem Abschnitt wird ein auf entarteter Störungstheorie basierendes Schema zur Bestimmung von Spin-Bahn-Aufspaltungen in $^2\Pi$ -Zuständen unter Berücksichtigung skalar-relativistischer Effekte vorgestellt. Hierbei wird für das ungestörte System ausgehend von dem Dirac-Coulomb-Operator über den Spin-Separations-Ansatz von Dyall^[44,57] ein Operator erhalten, welcher eine rigorose Beschreibung skalar-relativistischer Effekte erlaubt. Mit diesem wird im Rahmen des Coupled-Cluster-Ansatzes ein Schema zur Behandlung skalar-relativistischer Effekte in offenschaligen Systemen vorgestellt. Der in der störungstheoretischen Formulierung verwendete Spin-Bahn-Operator ergibt sich ebenfalls aus der Spin-Separation des Dirac-Coulomb-Operators. Mit dem Ziel neben den im Spin-Bahn-Anteil des Dirac-Coulomb-Operators enthaltenen *spin-same-orbit*-Wechselwirkungen auch *spin-other-orbit*-Wechselwirkungen zu beschreiben, wird dieser Operator um den Spin-Bahn-Beitrag der Gaunt-Wechselwirkung ergänzt. Aufbauend auf Ref. [59] wird der Mehrdeterminantenansatz des Systems über Mk-MRCC berücksichtigt. Das auf diesem Weg erhaltene Schema wird abschließend am Beispiel binärer Chalkogenhydride (OH, SH, SeH und TeH) sowie Halogenoxide (FO, ClO, BrO und IO) vorgestellt und deren Spin-Bahn-Aufspaltungen mit experimentellen Ergebnissen verglichen.

2.1. Theorie

2.1.1. Spin-Bahn-Aufspaltung von Dublett-Pi-Zuständen

Die Aufspaltung von ${}^2\Pi$ -Zuständen unter Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung, wie in Abbildung 2.1 gezeigt, wird im Folgenden am Beispiel eines Systems mit π^3 -Konfiguration diskutiert. Für dieses System existieren zwei mögliche Konfigurationen, $\Psi_x(\pi_x^2\pi_y^1)$ und $\Psi_y(\pi_x^1\pi_y^2)$ (siehe Abbildung 2.2), die einen Beitrag zur Gesamtwellenfunktion besitzen. Die Wellenfunktionen der aufgespaltenen Zustände ${}^2\Pi_{1/2}$ und ${}^2\Pi_{3/2}$ lassen sich als Linearkombination dieser Komponenten schreiben:

$$\Psi_{2\Pi_{1/2}} = 2^{-1/2}(\Psi_x - i\Psi_y), \quad (2.1)$$

$$\Psi_{2\Pi_{3/2}} = 2^{-1/2}(\Psi_x + i\Psi_y). \quad (2.2)$$

Die Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen wird als Spin-Bahn-Aufspaltung ΔE_{SO} bezeichnet. Zur Beschreibung dieser Aufspaltungen ΔE_{SO} wird die Spin-Bahn-Wechselwirkung im Rahmen dieser Arbeit als Störung des unaufgespaltenen Systems betrachtet. Entsprechend wird der Hamiltonoperator des Systems in einen ungestörten Beitrag \hat{H}_0 sowie die Störung in Form des Spin-Bahn-Operators \hat{H}^{SO} mit Störparameter γ aufgeteilt:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \gamma\hat{H}^{\text{SO}}. \quad (2.3)$$

Die Aufspaltung ΔE_{SO} wird im Folgenden über entartete Störungstheorie (siehe Abschnitt 1.1.5) bestimmt. Durch Einsetzen der Wellenfunktion in die Schrödinger-Gleichung und Projektion auf die Komponenten Ψ_x bzw. Ψ_y (siehe oben) ergibt sich ein lineares Gleichungssystem, welches sich unter Verwendung der Säkulardeterminante über

$$\det \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\Delta E_{\text{SO}} & \langle \Psi_x | \hat{H}^{\text{SO}} | \Psi_y \rangle \\ \langle \Psi_y | \hat{H}^{\text{SO}} | \Psi_x \rangle & \frac{1}{2}\Delta E_{\text{SO}} \end{pmatrix} = 0 \quad (2.4)$$

lösen lässt. Hierbei ist $\frac{1}{2}\Delta E_{\text{SO}} = E - \langle \Psi_x | \hat{H}^{\text{SO}} | \Psi_x \rangle = E - \langle \Psi_y | \hat{H}^{\text{SO}} | \Psi_y \rangle$. Aus Gleichung (2.4) folgt

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{SO}} &= 2 \cdot \left| \langle \Psi_{2\Pi_{1/2}} | \hat{H}^{\text{SO}} | \Psi_{2\Pi_{1/2}} \rangle \right|^2 = 2 \cdot \left| \langle \Psi_{2\Pi_{3/2}} | \hat{H}^{\text{SO}} | \Psi_{2\Pi_{3/2}} \rangle \right|^2 \\ &= 2 \cdot \left| \langle \Psi_x | \hat{H}^{\text{SO}} | \Psi_y \rangle \right|^2. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Die Wellenfunktion des ${}^2\Pi_{1/2}$ - und ${}^2\Pi_{3/2}$ -Zustands ist, wie in Gleichung (2.1) und (2.2) zu sehen, von zwei Determinanten mit gleicher Gewichtung abhängig. Entsprechend ist in der Beschreibung der Spin-Bahn-Aufspaltung ΔE_{SO} dieser Abhängigkeit Rechnung zu tragen. Im Rahmen der Coupled-Cluster-Theorie existieren hierbei verschiedene Ansätze^[81] von denen in dieser Arbeit die auf Mukherjee zurückgehende Mk-MRCC-Variante (siehe Abschnitt 1.1.4) Anwendung findet. Diese wurde bereits zur störungstheoretischen Behandlung von ΔE_{SO} in Verbindung mit dem Breit-Pauli-Spin-Bahn-Operator sowie dem nicht-relativistischen Hamiltonoperator als \hat{H}_0 verwendet.^[59] Die Formulierung von Mück und Gauss^[59] basiert auf Mk-MRCC-Gradiententheorie. Über diesen Ansatz ergibt sich in einer Formulierung über Ein- und Zweiteilchendichtematrizen^[60] D_{pq} und Γ_{pqrs} der Ausdruck

$$\Delta E^{\text{SO}} = 2 \left| \sum_{pq} D_{pq} f_{pq}^{\text{SO}} + \sum_{pqrs} \Gamma_{pqrs} (\langle pq | \hat{g}^{\text{SO}} | rs \rangle - \langle pq | \hat{g}^{\text{SO}} | sr \rangle) \right|. \quad (2.6)$$

In diesem ist f_{pq}^{SO} ein Fockmatrixelement bestehend aus dem Ein- und Zweielektronen-Spin-Bahn-Operator und $\langle pq | \hat{g}^{\text{SO}} | rs \rangle$ ein Matrixelement des Zweielektronen-Spin-Bahn-Operators. Die

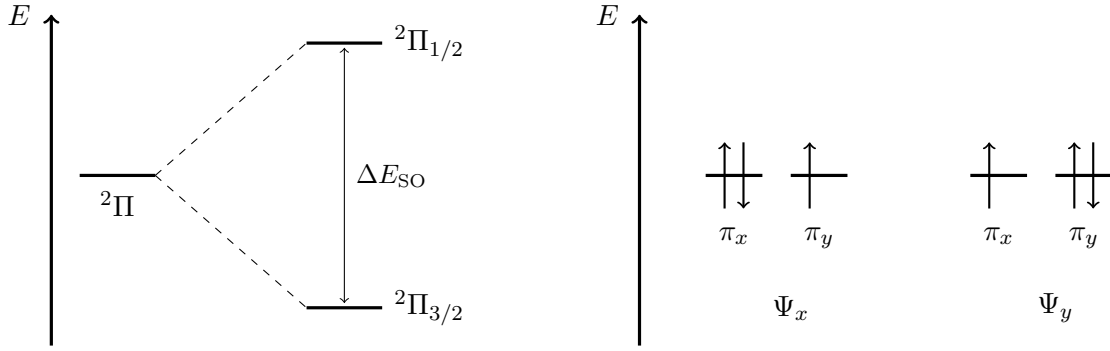


Abbildung 2.1.: Spin-Bahn-Aufspaltung in ${}^2\Pi$ -Zuständen. **Abbildung 2.2.:** Konfigurationen eines ${}^2\Pi$ -Zustands mit entarteten π -Orbitalen.

Indizes p, q, r, s bezeichnen allgemeine Spinorbitale.

2.1.2. Spin-free Dirac-Coulomb-Ansatz

Der *spin-free Dirac-Coulomb-Ansatz* (SFDC-Ansatz) geht ursprünglich auf Dyall^[44,57] zurück und basiert auf einer Aufteilung des Dirac-Coulomb-Operators

$$\hat{H}^{\text{DC}} = \sum_{PQ} \langle \psi_P | \hat{h}^{\text{D}} | \psi_Q \rangle \hat{a}_P^\dagger \hat{a}_Q + \frac{1}{2} \sum_{PQRS} \langle \psi_P \psi_Q | r_{12}^{-1} | \psi_R \psi_S \rangle \hat{a}_P^\dagger \hat{a}_Q^\dagger \hat{a}_S \hat{a}_R, \quad (2.7)$$

in einen spin-unabhängigen (*spin-free*, SF) und spin-abhängigen (*spin-orbit*, SO) Teil. Die Summation läuft hierbei über alle elektronischen und positronischen Zustände. Der Dirac-Coulomb-Operator (hier im Formalismus der zweiten Quantisierung gegeben) setzt sich zusammen aus dem Einelektronen-Dirac-Operator \hat{h}^{D} und der instantanen Coulombwechselwirkung in Form von r_{12}^{-1} . Die vierkomponentigen Spinoren ψ_P, ψ_Q, ψ_R und ψ_S in den Matrixelementen von Gleichung (2.7), werden im Folgenden über die sogenannte große Komponente φ und die kleinen Komponente χ dargestellt:

$$\psi_P = \begin{pmatrix} \varphi_P \\ \chi_P \end{pmatrix}. \quad (2.8)$$

Die Aufteilung von \hat{H}^{DC} in eine vom Spin unabhängigen Teil \hat{H}^{SFDC} und das entsprechende Gegenstück \hat{H}^{SODC} wird im Rahmen von Dyalls Ansatz durch Wahl einer alternativen Darstellung der kleinen Komponente χ erreicht. Diese wird unter Verwendung eines Spinors ϕ^P , der sogenannten pseudogroßen Komponente, über die Beziehung

$$\chi_P = \frac{1}{2c} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}) \phi_P^P, \quad (2.9)$$

ausgedrückt. Hierbei bezeichnet $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)^\top$ den Vektor der Pauli-Spinmatrizen, $\hat{\mathbf{p}}$ den Impulsoperator und c die Lichtgeschwindigkeit. Durch Einsetzen von Gleichung (2.9) in den Dirac-Coulomb-Operator in Gleichung (2.7) ergibt sich ein Ausdruck, welcher sich unter Verwendung der Dirac-Identität

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{a})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}) = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} + i\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{a} \times \mathbf{b}), \quad (2.10)$$

(hier mit generischen Vektoren \mathbf{a} und \mathbf{b}) aufteilen lässt:

$$\hat{H}^{\text{DC}} = \hat{H}^{\text{SFDC}} + \hat{H}^{\text{SODC}}. \quad (2.11)$$

Für den SFDC- und SODC-Operator in Gleichung (2.11) ergeben sich entsprechend (vgl. Ref. [56]) die folgenden Ausdrücke:

$$\hat{H}^{\text{SFDC}} = \sum_{PQ} D_{PQ}^{\text{SR}} \hat{a}_P^\dagger \hat{a}_Q + \frac{1}{2} \sum_{PQRS} I_{PQRS}^{\text{SR}} \hat{a}_P^\dagger \hat{a}_Q^\dagger \hat{a}_S \hat{a}_R, \quad (2.12)$$

$$\hat{H}^{\text{SODC}} = \sum_{PQ} D_{PQ}^{\text{SO}} \hat{a}_P^\dagger \hat{a}_Q + \frac{1}{2} \sum_{PQRS} I_{PQRS}^{\text{SO}} \hat{a}_P^\dagger \hat{a}_Q^\dagger \hat{a}_S \hat{a}_R. \quad (2.13)$$

Hierbei sind D_{PQ} die Eielektronen- und I_{PQRS} die Zweielektronenbeiträge¹ des SFDC- und SODC-Operators in Gleichung (2.12) und (2.13). Im Fall der spin-unabhängigen Beiträge sind dies

$$D_{PQ}^{\text{SR}} = \langle \varphi_P | V | \varphi_Q \rangle + \langle \varphi_P | \hat{T} | \phi_Q^P \rangle + \langle \phi_P^P | \hat{T} | \varphi_Q \rangle + \frac{1}{4c^2} \langle \phi_P^P | \hat{\boldsymbol{p}} \cdot V \hat{\boldsymbol{p}} | \phi_Q^P \rangle - \langle \phi_P^P | \hat{T} | \phi_Q^P \rangle, \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned} I_{PQRS}^{\text{SR}} &= \langle \varphi_P \varphi_Q | \varphi_R \varphi_S \rangle + \frac{1}{4c^2} \langle \{ \hat{\boldsymbol{p}} \phi_P^P \} \varphi_Q | \{ \hat{\boldsymbol{p}} \phi_R^P \} \varphi_S \rangle \\ &+ \frac{1}{4c^2} \langle \varphi_P \{ \hat{\boldsymbol{p}} \phi_Q^P \} | \varphi_R \{ \hat{\boldsymbol{p}} \phi_S^P \} \rangle + \frac{1}{16c^4} \langle \{ \hat{\boldsymbol{p}} \phi_P^P \} \{ \hat{\boldsymbol{p}} \phi_Q^P \} | \{ \hat{\boldsymbol{p}} \phi_R^P \} \{ \hat{\boldsymbol{p}} \phi_S^P \} \rangle \end{aligned} \quad (2.15)$$

und entsprechend für die spin-abhängigen Beiträge

$$D_{PQ}^{\text{SO}} = \frac{1}{4c^2} \sum_{klm} i \varepsilon_{klm} \langle \phi_P^P | \sigma_k \hat{p}_l V \hat{p}_m | \phi_Q^P \rangle, \quad (2.16)$$

$$\begin{aligned} I_{PQRS}^{\text{SO}} &= \frac{1}{4c^2} \sum_{klm} i \varepsilon_{klm} \langle \varphi_P \sigma_{2k} \{ \hat{p}_{2l} \phi_Q^P \} | \varphi_R \{ \hat{p}_{2m} \phi_S^P \} \rangle \\ &+ \frac{1}{4c^2} \sum_{klm} i \varepsilon_{klm} \langle \sigma_{1k} \{ \hat{p}_{1l} \phi_P^P \} \varphi_Q | \{ \hat{p}_{1m} \phi_R^P \} \varphi_S \rangle \\ &+ \frac{1}{16c^4} \sum_{klm} i \varepsilon_{klm} \langle \sigma_{1k} \{ \hat{p}_{1l} \phi_P^P \} \{ \hat{p}_{2l} \phi_Q^P \} | \{ \hat{p}_{1m} \phi_R^P \} \{ \hat{p}_{2m} \phi_S^P \} \rangle \\ &+ \frac{1}{16c^4} \sum_{klm} i \varepsilon_{klm} \langle \{ \hat{\boldsymbol{p}}_1 \phi_P^P \} \sigma_{2k} \{ \hat{p}_{2l} \phi_Q^P \} | \{ \hat{\boldsymbol{p}}_1 \phi_R^P \} \{ \hat{p}_{2m} \phi_S^P \} \rangle \\ &- \frac{1}{16c^4} \sum_{klm} \sum_{nop} \varepsilon_{klm} \varepsilon_{nop} \langle \sigma_{1k} \{ \hat{p}_{1l} \phi_P^P \} \sigma_{2n} \{ \hat{p}_{2o} \phi_Q^P \} | \{ \hat{p}_{1m} \phi_R^P \} \{ \hat{p}_{2p} \phi_S^P \} \rangle. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Die Spinoren $\psi_P, \psi_Q, \psi_R, \psi_S$ in den Matrixelementen D_{PQ} und I_{PQRS} umfassen sowohl die elektronischen Energiezustände als auch die positronischen Energiezustände. Bei der Berücksichtigung der Elektronenkorrelation wird die sogenannte *no-pair*-Näherung^[93] verwendet. Entsprechend werden die Spinoren der negativen Energiezustände vernachlässigt und nur die im Folgenden mit p, q, r, s bezeichneten Spinoren der positiven Energiezustände beibehalten. Es

¹Im Folgenden sind V das Kern-Elektron-Potential und \hat{T} der Operator der kinetischen Energie. Die Pauli-Matrizen σ_i mit $i = x, y, z$ (in Form des Vektors $\boldsymbol{\sigma}$) und die Elemente des Impulsoperators $\hat{\boldsymbol{p}}$, d. h. \hat{p}_i , werden mit einem zusätzlichen Index 1 oder 2 gekennzeichnet um deren Zugehörigkeit zu Elektron 1 bzw. 2 zu markieren. Im Fall der Zweielektronenwechselwirkungen werden die in den Ausdrücken auftretenden Kreuzprodukte unter Verwendung des Levi-Civita-Symbols ε_{klm} aufgelöst. Hierbei entsprechen die Indizes k, l, m den kartesischen Achsen x, y, z .

ergeben sich entsprechend aus Gleichung (2.12) und (2.13) die *no-pair*-Hamiltonoperatoren

$$\hat{H}_{\text{no-pair}}^{\text{SFDC}} = \sum_{pq} D_{pq}^{\text{SR}} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} I_{pqrs}^{\text{SR}} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_s \hat{a}_r, \quad (2.18)$$

$$\hat{H}_{\text{no-pair}}^{\text{SODC}} = \sum_{pq} D_{pq}^{\text{SO}} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} I_{pqrs}^{\text{SO}} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_s \hat{a}_r. \quad (2.19)$$

Im Folgenden wird auf die Kennzeichnung mit „no-pair“ verzichtet.

Die Verwendung von \hat{H}^{SFDC} im Rahmen des Coupled-Cluster-Ansatzes führt zum SFDC-CC-Ansatz. Dieser wurde für geschlossenschalige Systeme wie Ref. [56] beschrieben von Cheng und Gauss implementiert. In dieser Arbeit wurde das SFDC-CC-Schema erweitert, sodass eine Behandlung offenschaliger Systeme mittel eines UHF-Ansatzes möglich ist (siehe Abschnitt 2.2).

2.1.3. Gaunt-Wechselwirkung

Der in Abschnitt 2.1.2 erhaltene Zweielektronen-Spin-Bahn-Operator \hat{H}^{SODC} (siehe Gleichung (2.13)) beinhaltet nur Terme, in denen Impulsoperator $\hat{\boldsymbol{p}}$ und Spinoperator $\hat{\boldsymbol{s}}$ sich auf das gleiche Elektron beziehen; die sogenannten *spin-same-orbit* Beiträge. Entsprechend werden die *spin-other-orbit*-Beiträge ($\hat{\boldsymbol{p}}$ und $\hat{\boldsymbol{s}}$ beziehen sich auf unterschiedliche Elektronen) vernachlässigt.

Zur Einbeziehung der *spin-other-orbit*-Wechselwirkung wird der Dirac-Coulomb-Spin-Bahn-Operator \hat{H}^{SODC} um den Spin-Bahn-Anteil der Gaunt-Wechselwirkung ergänzt. Die Gaunt-Wechselwirkung ist in zweiter Quantisierung gegeben als

$$\hat{H}^{\text{Gaunt}} = \frac{1}{2} \sum_{PQRS} \langle \psi_P \psi_Q | - \frac{\boldsymbol{\alpha}_1 \cdot \boldsymbol{\alpha}_2}{r_{12}} | \psi_R \psi_S \rangle \hat{a}_P^\dagger \hat{a}_Q^\dagger \hat{a}_S \hat{a}_R \quad (2.20)$$

mit dem Vektor

$$\boldsymbol{\alpha} = \left(\left(\begin{array}{cc} 0 & \sigma_x \\ \sigma_x & 0 \end{array} \right), \left(\begin{array}{cc} 0 & \sigma_y \\ \sigma_y & 0 \end{array} \right), \left(\begin{array}{cc} 0 & \sigma_z \\ \sigma_z & 0 \end{array} \right) \right)^\top. \quad (2.21)$$

Analog zum Dirac-Coulomb-Operator lässt sich \hat{H}^{Gaunt} unter Verwendung der in Gleichung (2.9) gegebenen Darstellung der kleinen Komponente χ separieren, sodass als Spin-Bahn-Operator (in *no-pair*-Näherung)

$$\hat{H}^{\text{SOG}} = \frac{1}{2} \sum_{pqrs} G_{pqrs}^{\text{SO}} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_s \hat{a}_r, \quad (2.22)$$

erhalten wird. Der Zweielektronenbeitrag in Gleichung (2.22) ist hierbei (vergleiche Ref. [44])

$$\begin{aligned} G_{pqrs}^{\text{SO}} &= \frac{1}{4c^2} \sum_{klm} i\varepsilon_{klm} \langle \varphi_p \varphi_q | r_{12}^{-1} | \sigma_{1k} \{ \hat{p}_{1l} \phi_r^P \} \{ \hat{p}_{2m} \phi_s^P \} \rangle \\ &- \frac{1}{4c^2} \sum_{klm} i\varepsilon_{klm} \langle \varphi_p \varphi_q | r_{12}^{-1} | \{ \hat{p}_{1l} \phi_r^P \} \sigma_{2k} \{ \hat{p}_{2m} \phi_s^P \} \rangle \\ &- \frac{1}{4c^2} \sum_{klm} i\varepsilon_{klm} \langle \varphi_p \{ \hat{p}_{2l} \phi_q^P \} | r_{12}^{-1} | \sigma_{1k} \{ \hat{p}_{1m} \phi_r^P \} \varphi_s \rangle \\ &- \frac{1}{4c^2} \sum_{klm} i\varepsilon_{klm} \langle \varphi_p \sigma_{2k} \{ \hat{p}_{2l} \phi_q^P \} | r_{12}^{-1} | \{ \hat{p}_{1m} \phi_r^P \} \varphi_s \rangle \\ &- \frac{1}{4c^2} \sum_{klm} i\varepsilon_{klm} \langle \sigma_{1k} \{ \hat{p}_{1l} \phi_p^P \} \varphi_q | r_{12}^{-1} | \varphi_r \{ \hat{p}_{2m} \phi_s^P \} \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - \frac{1}{4c^2} \sum_{klm} i\varepsilon_{klm} \langle \{\hat{p}_{1l}\phi_p^P\} \varphi_q | r_{12}^{-1} | \varphi_r \sigma_{2k} \{\hat{p}_{2m}\phi_s^P\} \rangle \\
 & - \frac{1}{4c^2} \sum_{klm} i\varepsilon_{klm} \langle \sigma_{1k} \{\hat{p}_{1l}\phi_p^P\} \{\hat{p}_{2m}\phi_q^P\} | r_{12}^{-1} | \varphi_r \varphi_s \rangle \\
 & + \frac{1}{4c^2} \sum_{klm} i\varepsilon_{klm} \langle \{\hat{p}_{1l}\phi_p^P\} \sigma_{2k} \{\hat{p}_{2m}\phi_q^P\} | r_{12}^{-1} | \varphi_r \varphi_s \rangle \\
 & + \frac{1}{4c^2} \langle \varphi_p \varphi_q | r_{12}^{-1} (\boldsymbol{\sigma}_1 \times \hat{\mathbf{p}}_1) \cdot (\boldsymbol{\sigma}_2 \times \hat{\mathbf{p}}_2) | \phi_r^P \phi_s^P \rangle \\
 & + \frac{1}{4c^2} \langle \varphi_p \phi_q^P | (\boldsymbol{\sigma}_2 \times \hat{\mathbf{p}}_2 r_{12}^{-1}) \cdot (\boldsymbol{\sigma}_1 \times \hat{\mathbf{p}}_1) | \phi_r^P \varphi_s \rangle \\
 & + \frac{1}{4c^2} \langle \phi_p^P \varphi_q | (\boldsymbol{\sigma}_1 \times \hat{\mathbf{p}}_1 r_{12}^{-1}) \cdot (\boldsymbol{\sigma}_2 \times \hat{\mathbf{p}}_2) | \varphi_r \phi_s^P \rangle \\
 & + \frac{1}{4c^2} \langle \phi_p^P \phi_q^P | (\boldsymbol{\sigma}_1 \times \hat{\mathbf{p}}_1) \cdot (\boldsymbol{\sigma}_2 \times \hat{\mathbf{p}}_2) r_{12}^{-1} | \phi_r^P \phi_s^P \rangle.
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

2.1.4. Beschreibung der Spin-Bahn-Wechselwirkung

Der *no-pair* Dirac-Coulomb-Gaunt-Spin-Bahn-Operator \hat{H}^{SO} ergibt sich damit aus dem in Gleichung (2.19) gegebenen Spin-Bahn-Dirac-Coulomb-Operator \hat{H}^{SODC} und dem in Gleichung (2.22) gegebenen Spin-Bahn-Gaunt-Operator \hat{H}^{SOG} zu

$$\hat{H}^{\text{SO}} = \hat{H}^{\text{SODC}} + \hat{H}^{\text{SOG}}. \tag{2.24}$$

Dieser Operator wird wie im Folgenden beschrieben mit dem Ziel, eine effiziente Methode im Bezug auf Rechenzeit und Ressourcenbedarf zu erhalten, in genäherter Form verwendet um die Spin-Bahn-Aufspaltung ΔE_{SO} zu bestimmen:

1. Es werden nur Spin-Bahn-Matrixelemente erster Ordnung im Spinoperator² berücksichtigt, d. h. alle Terme mit mehr als einem Vektor $\boldsymbol{\sigma}$ in D_{pq}^{SO} , I_{pqrs}^{SO} und G_{pqrs}^{SO} in Gleichung (2.24) werden verworfen.
2. Die Zweielektronenwechselwirkungen in \hat{H}^{SO} werden durch einen sogenannten Mittleren-Feld-Ansatz^[105,106] (engl. *mean-field*-Ansatz) als effektive Einelektronenwechselwirkungen genähert (*spin-orbit mean-field*-Ansatz, SOMF). Ausgangspunkt ist hierbei

$$H_{pq}^{\text{SO}} = \sum_{pq} D_{pq}^{\text{SO}} + \sum_j n_j (I_{pjqq}^{\text{SO}} - I_{pjjq}^{\text{SO}}) + \sum_j n_j (G_{pjqq}^{\text{SO}} - G_{pjjq}^{\text{SO}}), \tag{2.25}$$

welches vergleichbar mit einem Element der Fockmatrix ist. In H_{pq}^{SO} bezeichnet n_j die Besetzungszahl des Orbitals j in der SFDC-Wellenfunktion. Zur Durchführung der Mittelung über die Spinkomponenten der offenschalen Orbitale werden die Spinoren φ und ϕ^P unter Verwendung einer Spinfunktion $\eta \in \{\alpha, \beta\}$ über $\varphi_p \cdot \eta_p$ bzw. $\phi_p^P \cdot \eta_p$ ausgedrückt.³

Damit ergibt sich das effektive Einelektronen-Fockmatrixelement

$$F_{pq}^{\text{SO}} = \langle \psi_p | \hat{h}^{\text{SOD}} | \psi_q \rangle + \sum_j n_j (I_{pjqq}^{\text{SO}} - I_{pjjq}^{\text{SO}})_{\text{avg}} + \sum_j n_j (G_{pjqq}^{\text{SO}} - G_{pjjq}^{\text{SO}})_{\text{avg}} \tag{2.26}$$

mit dem Einelektronenintegral

$$\langle \psi_p | \hat{h}^{\text{SOD}} | \psi_q \rangle = \langle \phi_p^P | \hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{h}}_1^{\text{SO}} | \phi_q^P \rangle, \tag{2.27}$$

²Anmerkung: Der Spinoperator ist mit den Pauli-Spinmatrizen σ_i , d. h. den Elementen des Vektors der Pauli-Spinmatrizen $\boldsymbol{\sigma}$, über die Beziehung $\frac{1}{2}\sigma_i = \hat{s}_i$ mit $i = x, y, z$ verknüpft.

³Die Spinfunktionen werden über $\alpha = (1 \ 0 \ 1 \ 0)^\top$ bzw. $\beta = (0 \ 1 \ 0 \ 1)^\top$ dargestellt.

und dem antisymmetrisierten Coulombintegral

$$\begin{aligned}
& (I_{pjqj}^{\text{SO}} - I_{pjjq}^{\text{SO}})_{\text{avg}} \\
&= \left[-\frac{1}{2} \langle \varphi_p \phi_j^P | \hat{\mathbf{g}}_{21}^{\text{SO}} | \varphi_j \phi_q^P \rangle + \langle \phi_p^P \varphi_j | \hat{\mathbf{g}}_{12}^{\text{SO}} | \phi_q^P \varphi_j \rangle \right. \\
&\quad - \frac{1}{2} \langle \phi_p^P \varphi_j | \hat{\mathbf{g}}_{12}^{\text{SO}} | \phi_j^P \varphi_q \rangle - \frac{1}{2} \langle \phi_p^P \phi_j^P | \hat{\mathbf{p}}_1 \hat{\mathbf{g}}_{21}^{\text{SO}} \hat{\mathbf{p}}_1 | \phi_j^P \phi_q^P \rangle \\
&\quad \left. + \langle \phi_p^P \phi_j^P | \hat{\mathbf{p}}_2 \hat{\mathbf{g}}_{12}^{\text{SO}} \hat{\mathbf{p}}_2 | \phi_q^P \phi_j^P \rangle - \frac{1}{2} \langle \phi_p^P \phi_j^P | \hat{\mathbf{p}}_2 \hat{\mathbf{g}}_{12}^{\text{SO}} \hat{\mathbf{p}}_2 | \phi_j^P \phi_q^P \rangle \right] \langle \eta_p | \hat{\mathbf{s}} | \eta_q \rangle.
\end{aligned} \tag{2.28}$$

Der Einelektronen-Spin-Bahn-Operator⁴ $\hat{\mathbf{h}}_i^{\text{SO}}$ und Zweielektronen-Spin-Bahn-Operator $\hat{\mathbf{g}}_{ij}^{\text{SO}}$ sind hierbei

$$\hat{\mathbf{h}}_i^{\text{SO}} = \sum_A \frac{Z_A}{2c^2} r_{iA}^{-3} (\mathbf{r}_{iA} \times \hat{\mathbf{p}}_i), \tag{2.29}$$

$$\hat{\mathbf{g}}_{ij}^{\text{SO}} = -\frac{1}{2c^2} r_{ij}^{-3} (\mathbf{r}_{ij} \times \hat{\mathbf{p}}_i). \tag{2.30}$$

Die Mittelung über die Spinfunktionen wird durch den Index avg gekennzeichnet. Für die Gaunt-Wechselwirkung, d. h. das entsprechende antisymmetrisierte Integral

$$(G_{pjqj}^{\text{SO}} - G_{pjjq}^{\text{SO}}) = \frac{1}{4c^2} \sum_{klm} i\varepsilon_{klm} \langle \varphi_p \varphi_j | r_{12}^{-1} | | \sigma_{1k} \{ \hat{p}_{1l} \phi_q^P \} \{ \hat{p}_{2m} \phi_j^P \} \rangle \tag{2.31a}$$

$$+ \frac{1}{4c^2} \sum_{klm} i\varepsilon_{klm} \langle \varphi_p \varphi_j | r_{12}^{-1} | | \{ \hat{p}_{1m} \phi_q^P \} \sigma_{2k} \{ \hat{p}_{2l} \phi_j^P \} \rangle \tag{2.31b}$$

$$+ \frac{1}{4c^2} \sum_{klm} i\varepsilon_{klm} \langle \varphi_p \{ \hat{p}_{2l} \phi_j^P \} | | \{ \hat{p}_{1m} r_{12}^{-1} \} | | \sigma_{1k} \phi_q^P \varphi_j \rangle \tag{2.31c}$$

$$- \frac{1}{4c^2} \sum_{klm} i\varepsilon_{klm} \langle \{ \hat{p}_{1m} \varphi_p \} \{ \hat{p}_{2l} \phi_j^P \} | | r_{12}^{-1} | | \sigma_{1k} \phi_q^P \varphi_j \rangle \tag{2.31d}$$

$$- \frac{1}{4c^2} \sum_{klm} i\varepsilon_{klm} \langle \varphi_p \sigma_{2k} \phi_j^P | | \{ \hat{p}_{2l} r_{12}^{-1} \} | | \{ \hat{p}_{1m} \phi_q^P \} \varphi_j \rangle \tag{2.31e}$$

$$- \frac{1}{4c^2} \sum_{klm} i\varepsilon_{klm} \langle \varphi_p \sigma_{2k} \phi_j^P | | r_{12}^{-1} | | \{ \hat{p}_{1m} \phi_q^P \} \{ \hat{p}_{2l} \varphi_j \} \rangle \tag{2.31f}$$

$$- \frac{1}{4c^2} \sum_{klm} i\varepsilon_{klm} \langle \sigma_{1k} \phi_p^P \varphi_j | | \{ \hat{p}_{1l} r_{12}^{-1} \} | | \varphi_q \{ \hat{p}_{2m} \phi_j^P \} \rangle \tag{2.31g}$$

$$- \frac{1}{4c^2} \sum_{klm} i\varepsilon_{klm} \langle \sigma_{1k} \phi_p^P \varphi_j | | r_{12}^{-1} | | \{ \hat{p}_{1l} \varphi_q \} \{ \hat{p}_{2m} \phi_j^P \} \rangle \tag{2.31h}$$

$$+ \frac{1}{4c^2} \sum_{klm} i\varepsilon_{klm} \langle \{ \hat{p}_{1l} \phi_p^P \} \varphi_j | | \{ \hat{p}_{2m} r_{12}^{-1} \} | | \varphi_q \sigma_{2k} \phi_j^P \rangle \tag{2.31i}$$

$$- \frac{1}{4c^2} \sum_{klm} i\varepsilon_{klm} \langle \{ \hat{p}_{1l} \phi_p^P \} \{ \hat{p}_{2m} \varphi_j \} | | r_{12}^{-1} | | \varphi_q \sigma_{2k} \phi_j^P \rangle \tag{2.31j}$$

$$+ \frac{1}{4c^2} \sum_{klm} i\varepsilon_{klm} \langle \sigma_{1k} \{ \hat{p}_{1m} \phi_p^P \} \{ \hat{p}_{2l} \phi_j^P \} | | r_{12}^{-1} | | \varphi_q \varphi_j \rangle \tag{2.31k}$$

$$+ \frac{1}{4c^2} \sum_{klm} i\varepsilon_{klm} \langle \{ \hat{p}_{1l} \phi_p^P \} \sigma_{2k} \{ \hat{p}_{2m} \phi_j^P \} | | r_{12}^{-1} | | \varphi_q \varphi_j \rangle \tag{2.31l}$$

⁴mit Kernladung Z_A und dem Abstand zwischen Kern und Elektron r_{iA} .

in Gleichung (2.31), werden vor der Mittelung weitere Näherungen eingeführt:

1. Im nicht-relativistischen Limit, wo große und pseudogroße Komponente identisch sind, heben sich die Terme (2.31a) und (2.31h), (2.31b) und (2.31f), (2.31d) und (2.31k) sowie (2.31j) und (2.31l) in Gleichung (2.31) auf. Aus diesem Grund werden diese Terme vernachlässigt.
2. Durch Anwenden des Impulsoperators \hat{p} , d. h. des darin enthaltenen Ableitungsoperators, auf den Zweielektronenoperator r_{12}^{-1} in den verbleibenden Termen ergibt sich aus Gleichung (2.31):

$$\begin{aligned}
 & (G_{pjqj}^{\text{SO}} - G_{pjjq}^{\text{SO}})_{\text{avg}} \\
 &= \left[\langle \varphi_p \phi_j^P | \hat{\mathbf{g}}_{21}^{\text{SO}} | \phi_q^P \varphi_j \rangle - \frac{1}{2} \langle \varphi_p \phi_j^P | \hat{\mathbf{g}}_{21}^{\text{SO}} | \phi_j^P \varphi_q \rangle - \frac{1}{2} \langle \varphi_p \phi_j^P | \hat{\mathbf{g}}_{12}^{\text{SO}} | \phi_j^P \varphi_q \rangle \right. \\
 & \quad \left. + \langle \phi_p^P \varphi_j | \hat{\mathbf{g}}_{21}^{\text{SO}} | \varphi_q \phi_j^P \rangle - \frac{1}{2} \langle \phi_p^P \varphi_j | \hat{\mathbf{g}}_{21}^{\text{SO}} | \varphi_j \phi_q^P \rangle - \frac{1}{2} \langle \phi_p^P \varphi_j | \hat{\mathbf{g}}_{12}^{\text{SO}} | \varphi_j \phi_q^P \rangle \right] \langle \eta_p | \hat{\mathbf{s}} | \eta_q \rangle.
 \end{aligned} \tag{2.32}$$

Die Integrale in Gleichung (2.32) weisen folgende Permutationssymmetrie^[44] auf:

$$\langle pq | \hat{\mathbf{g}}_{21}^{\text{SO}} | rs \rangle = - \langle ps | \hat{\mathbf{g}}_{21}^{\text{SO}} | rq \rangle = \langle rq | \hat{\mathbf{g}}_{21}^{\text{SO}} | ps \rangle = - \langle rs | \hat{\mathbf{g}}_{21}^{\text{SO}} | pq \rangle \tag{2.33}$$

(mit $p, q, r, s \in \{\varphi, \phi^P\}$) und verschwinden daher im Fall identischer Funktionen für Elektron zwei:

$$\langle pt | \hat{\mathbf{g}}_{21}^{\text{SO}} | qt \rangle = - \langle pt | \hat{\mathbf{g}}_{21}^{\text{SO}} | qt \rangle = 0. \tag{2.34}$$

Entsprechend sind der erste und vierte Term in Gleichung (2.32) im nicht-relativistischen Limit null, da große und pseudogroße Komponente ineinander übergehen. Als Näherung werden diese Beiträge vernachlässigt.

Damit ergibt sich für das Gauntintegral in Gleichung (2.25) folgender Ausdruck:

$$\begin{aligned}
 (G_{pjqj}^{\text{SO}} - G_{pjjq}^{\text{SO}})_{\text{avg}} &= -\frac{1}{2} \left[\langle \varphi_p \phi_j^P | \hat{\mathbf{g}}_{21}^{\text{SO}} | \phi_j^P \varphi_q \rangle + \langle \varphi_p \phi_j^P | \hat{\mathbf{g}}_{12}^{\text{SO}} | \phi_j^P \varphi_q \rangle \right. \\
 & \quad \left. + \langle \phi_p^P \varphi_j | \hat{\mathbf{g}}_{21}^{\text{SO}} | \varphi_j \phi_q^P \rangle + \langle \phi_p^P \varphi_j | \hat{\mathbf{g}}_{12}^{\text{SO}} | \varphi_j \phi_q^P \rangle \right] \langle \eta_p | \hat{\mathbf{s}} | \eta_q \rangle.
 \end{aligned} \tag{2.35}$$

Mit dem in Gleichung (2.26) gegebenen Fockmatrixelement lässt sich über Gleichung (2.5) die Spin-Bahn-Aufspaltung ΔE_{SO} in Form von

$$\Delta E_{\text{SO}} = 2 \cdot \left| \sum_{pq} D_{pq} F_{pq}^{\text{SO}} \right|. \tag{2.36}$$

berechnen.

2.1.5. Ausdruck für die Spin-Bahn-Aufspaltung in einer Atomorbitalbasis

Zur Implementierung (siehe Abschnitt 2.2) des in Gleichung (2.36) gegebenen Ausdrucks für die Spin-Bahn-Aufspaltung ΔE_{SO} wird dieser in einer Basis aus Atomorbitalen ausgedrückt. Hierzu werden große und pseudogroße Komponente (gekennzeichnet mit L bzw. P) entsprechend

$$\varphi_p = \sum_{\mu} c_{\mu p}^L \chi_{\mu} \tag{2.37}$$

$$\phi_p^P = \sum_{\mu} c_{\mu p}^P \chi_{\mu} \tag{2.38}$$

entwickelt, wobei $c_{\mu p}^L$ und $c_{\mu p}^P$ die zugehörigen Molekülorbitalkoeffizienten sind. In dieser Arbeit wird die gleiche Einelektronenbasis $\{\chi_\mu\}$ für die Entwicklung von großer und pseudogroßer Komponente verwendet. Die Spin-Bahn-Aufspaltung ΔE_{SO} in Gleichung (2.36) nimmt dann folgende Form an:

$$\Delta E_{\text{SO}} = 2 \left| \sum_{\mu\nu} \left\{ D_{\mu\nu}^{LL} F_{\mu\nu}^{\text{G},PP} + D_{\mu\nu}^{LP} F_{\mu\nu}^{\text{C},PL} + D_{\mu\nu}^{PL} F_{\mu\nu}^{\text{C},LP} + D_{\mu\nu}^{PP} (h_{\mu\nu}^{\text{D}} + F_{\mu\nu}^{\text{C},LL} + F_{\mu\nu}^{\text{C},PP} + F_{\mu\nu}^{\text{G},LL}) \right\} \right|. \quad (2.39)$$

Hierbei sind $D_{\mu\nu}$ die Elemente der Coupled-Cluster-Dichtematrix in ihrer AO-Darstellung

$$D_{\mu\nu}^{XY} = \sum_{pq} c_{\mu p}^X D_{pq} c_{\nu q}^Y, \quad X, Y \in \{L, P\}. \quad (2.40)$$

Der Einelektronenbeitrag $h_{\mu\nu}^{\text{D}}$ in Gleichung (2.39) ist

$$h_{\mu\nu}^{\text{D}} = \langle \chi_\mu | \hat{\mathbf{h}}^{\text{SO}} | \chi_\nu \rangle. \quad (2.41)$$

Die entsprechenden Zweielektronenbeiträge $F_{\mu\nu}^{XY}$ ergeben sich durch Kontraktion der Zweielektronen-Spin-Bahn-Integrale mit den Blöcken der Hartree-Fock-Dichtematrix

$$P_{\sigma\lambda}^{XY} = \sum_j n_j c_{\sigma j}^X c_{\lambda j}^Y, \quad X, Y \in \{L, P\} \quad (2.42)$$

(mit Besetzungszahl n_j) zu

$$F_{\mu\nu}^{\text{C},LL} = \sum_{\sigma\lambda} P_{\sigma\lambda}^{LL} \langle \chi_\mu \chi_\sigma | \hat{\mathbf{g}}_{12}^{\text{SO}} | \chi_\nu \chi_\lambda \rangle, \quad (2.43)$$

$$F_{\mu\nu}^{\text{C},LP} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma\lambda} P_{\sigma\lambda}^{LP} \langle \chi_\mu \chi_\sigma | \hat{\mathbf{g}}_{12}^{\text{SO}} | \chi_\lambda \chi_\nu \rangle, \quad (2.44)$$

$$F_{\mu\nu}^{\text{C},PL} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma\lambda} P_{\sigma\lambda}^{PL} \langle \chi_\sigma \chi_\mu | \hat{\mathbf{g}}_{12}^{\text{SO}} | \chi_\nu \chi_\lambda \rangle, \quad (2.45)$$

$$F_{\mu\nu}^{\text{C},PP} = \sum_{\sigma\lambda} P_{\sigma\lambda}^{PP} \left(\langle \chi_\mu \chi_\sigma | \frac{1}{4c^2} \hat{\mathbf{p}}_2 \hat{\mathbf{g}}_{12}^{\text{SO}} \hat{\mathbf{p}}_2 | \chi_\nu \chi_\lambda \rangle - \frac{1}{2} \langle \chi_\mu \chi_\sigma | \frac{1}{4c^2} \hat{\mathbf{p}}_2 \hat{\mathbf{g}}_{12}^{\text{SO}} \hat{\mathbf{p}}_2 | \chi_\lambda \chi_\nu \rangle - \frac{1}{2} \langle \chi_\sigma \chi_\mu | \frac{1}{4c^2} \hat{\mathbf{p}}_2 \hat{\mathbf{g}}_{12}^{\text{SO}} \hat{\mathbf{p}}_2 | \chi_\nu \chi_\lambda \rangle \right), \quad (2.46)$$

$$F_{\mu\nu}^{\text{G},LL} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma\lambda} P_{\sigma\lambda}^{LL} (\langle \chi_\sigma \chi_\mu | \hat{\mathbf{g}}_{12}^{\text{SO}} | \chi_\nu \chi_\lambda \rangle + \langle \chi_\mu \chi_\sigma | \hat{\mathbf{g}}_{12}^{\text{SO}} | \chi_\lambda \chi_\nu \rangle), \quad (2.47)$$

$$F_{\mu\nu}^{\text{G},PP} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma\lambda} P_{\sigma\lambda}^{PP} (\langle \chi_\sigma \chi_\mu | \hat{\mathbf{g}}_{12}^{\text{SO}} | \chi_\nu \chi_\lambda \rangle + \langle \chi_\mu \chi_\sigma | \hat{\mathbf{g}}_{12}^{\text{SO}} | \chi_\lambda \chi_\nu \rangle). \quad (2.48)$$

2.2. Implementierung

Der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Ausdruck für die Spin-Bahn-Aufspaltung ΔE_{SO} (siehe Gleichung (2.39)) wurde in das quantenchemische Programmpaket CFOUR^[107] implementiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst das durch Lan Cheng in CFOUR verfügbare SFDC-Schema für geschlossenschalige Systeme auf offenschalige Systeme auf Grundlage des UHF-Ansatzes erweitert.

Die programmtechnische Umsetzung von ΔE_{SO} erfolgte in Zusammenarbeit mit Leonie Mück

und basiert auf dem von ihr implementierten Ausdruck für die Spin-Bahn-Aufspaltungen auf Grundlage des Breit-Pauli-Operators (siehe Ref. [59,60]). Hierbei muss das zu untersuchende System in C_{2v} -Symmetrie vorliegen. Da nur der Ψ_x -Zustand explizit berechnet und der Ψ_y -Zustand unter Ausnutzung der Symmetrie beider Zustände generiert wird, muss sichergestellt sein, dass die π -Orbitale über deren Symmetrie verknüpft sind.⁵ Daher wird beim Aufbau der Fockmatrix eine gemittelte Besetzungszahl der Ψ_x - und Ψ_y -Konfiguration verwendet, d. h.

$$\mathbf{F}_{\text{avg}}^\gamma = \frac{1}{2}(\mathbf{F}^\gamma(\pi_x^2 \pi_y^1) + \mathbf{F}^\gamma(\pi_x^1 \pi_y^2)), \quad \gamma = \alpha, \beta. \quad (2.49)$$

Die Fockmatrixelemente $F_{\mu\nu}^{\text{SO},XY}$ werden wie in Abschnitt 2.1.5 beschrieben durch Kontraktion der Spin-Bahn-Integrale mit den Blöcken der SFDC-Hartree-Fock-Dichtematrix $P_{\mu\nu}^{XY}$ bestimmt (siehe Gleichung (2.41) bis (2.48)).

Die CC-Dichtematrix D_{pq} in Gleichung (2.36) wird in einer Mk-MRCC-Gradientenrechnung erhalten. Sie setzt sich aus zwei Beiträgen, einem sogenannten externen Beitrag D_{pq}^{ext} und einem mit einem Kopplungsfaktor ξ multiplizierten internen Beitrag D_{pq}^{int} zusammen:^[60]

$$D_{pq} = D_{pq}^{\text{ext}} + \xi D_{pq}^{\text{int}}. \quad (2.50)$$

Zur Berechnung dieser Einteilchendichtematrix sind die t - sowie λ -Amplituden notwendig. Die t -Amplituden einer der beiden Referenzdeterminanten (Ψ_x oder Ψ_y) werden in einer Singlereferenz-CC-Rechnung (SRCC-Rechnung) bestimmt. Da beide Determinanten über eine Symmetrioperation verknüpft sind (siehe oben) ist es damit möglich die t -Amplituden der zweiten Determinante aus den Amplituden der ersten Determinante zu generieren. Im Fall der λ -Amplituden sind sowohl die totalsymmetrischen wie auch die nicht totalsymmetrischen λ -Amplituden zu bestimmen. Erstere ergeben sich über die Lösung der in CFOUR implementierten Λ -Gleichungen während die nicht totalsymmetrischen λ -Amplituden über die Mk-MRCC- Λ -Gleichungen erhalten werden.

Die Spin-Bahn-Aufspaltung ΔE_{SO} ergibt sich schließlich durch Kontraktion der Einelektronen-Coupled-Cluster-Dichtematrix D_{pq} mit den Matrixelementen F_{pq}^{SO} . Diese Kontraktion wird ebenfalls in der Atomorbitalbasis durchgeführt.

2.3. Ergebnisse

Unter Verwendung des in Abschnitt 2.1 vorgestellten Ansatzes werden im Folgenden Spin-Bahn-Aufspaltungen für die binären Chalkogenhydride OH, SH, SeH und TeH sowie die Halogenoxide FO, ClO, BrO und IO mit und ohne Gaunt-Korrekturen bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse werden mit experimentellen (exp) Daten sowie den ΔE_{SO} -Werten basierend auf dem Ansatz aus Ref. [59]⁶ verglichen. Hierbei werden drei Aspekte genauer betrachtet: Der Einfluss skalarrelativistischer Effekte auf die Spin-Bahn-Aufspaltung ΔE_{SO} , die Genauigkeit des SODCG-Ansatzes im Vergleich zu experimentellen Ergebnissen sowie das Konvergenzverhalten der SODCG-Methode in Abhängigkeit des gewählten Basissatzes.

Im Folgenden wird der Ansatz aus Ref. [59] mit nrel+Breit bezeichnet und mit den über den SODCG-Ansatz berechneten Spin-Bahn-Aufspaltungen verglichen. Der SODC-Ansatz wird ebenfalls mit dem nrel+Breit-Schema verglichen, wobei hierzu in letzterem die *spin-other-orbit*-Beiträge vernachlässigt wurden (im Folgenden als nrel-Ansatz bezeichnet). Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

⁵Das bedeutet, dass z. B. das Orbital π_y durch Symmetrioperation aus dem Orbital π_x generiert werden kann.

⁶In Ref. [59] werden Spin-Bahn-Aufspaltungen störungstheoretisch ermittelt, wobei der nicht-relativistische Hamiltonoperator als \hat{H}_0 und eine SOMF-Form des Breit-Pauli-Operators als \hat{H}^{SO} verwendet wurde.

Tabelle 2.1.: Spin-Bahn-Aufspaltungen ΔE_{SO} binärer Chalkogenhydride und Halogenoxide (in cm^{-1}) unter Verwendung verschiedener theoretischer Ansätze. In der allen Ansätzen zugrundeliegenden Coupled-Cluster-Rechnung wurde die CCSD-Näherung verwendet. Als Basissatz wurden unkontrahierte ANO-RCC-Basissätze (ohne g-Funktionen) gewählt. Alle Bindungslängen R sind in Å gegeben.

	OH	SH	SeH	TeH	FO	ClO	BrO	IO
R	0.9697 ^[108]	1.3409 ^[109]	1.5811 ^[110]	1.74 ^[109]	1.32 ^[108]	1.56963 ^[108]	1.717 ^[108]	1.8676 ^[108]
nrel	152.4	390.7	1707.8	3421.1	218.1	334.2	941.9	1899.1
nrel+Breit	134.3	372.9	1676.0	3381.5	195.9	312.1	914.0	1867.3
SODC	152.5	392.0	1762.6	3709.2	218.1	335.0	961.9	1994.4
SODCG	134.5	374.2	1729.6	3666.3	196.0	312.9	933.6	1961.4
exp ^a	139.2 ^[111]	376.9 ^[112]	1764.4 ^[110]	3840 ^[109]	196.1 ^[113]	318 ^[114]	975.4 ^[115]	2091 ^[116]
ΔE_{SR}	0.1	1.3	54.8	288.0	0.0	0.8	20.0	95.3
$\Delta E_{\text{SR}}^{\text{Gaunt}}$	0.1	1.3	53.6	284.8	0.0	0.8	19.6	94.1

^aDie experimentellen Werte mit Fehlerangaben sind: $139.1810 \pm 0.260 \text{ cm}^{-1}$ (OH), $376.9 \pm 0.6 \text{ cm}^{-1}$ (SH), $1764.4 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ (SeH), $\approx 3840 \text{ cm}^{-1}$ (TeH), $196.108586 \pm 0.000056 \text{ cm}^{-1}$ (FO), $318 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ (ClO), $975.5965 \pm 0.0002 \text{ cm}^{-1}$ (BrO), $2091 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ (IO)

2.3.1. Einfluss skalar-relativistischer Effekte

Um den Einfluss skalar-relativistischer Effekte auf die Spin-Bahn-Aufspaltung ΔE_{SO} zu untersuchen, werden im Folgenden die Abweichungen zwischen den oben genannten Ansätzen (SODCG und nrel+Breit bzw. SODC und nrel) betrachtet. Hierbei wird der Unterschied zwischen dem SODC- und dem nrel-Ansatz (siehe oben) ΔE_{SR} und zwischen dem SODCG- und dem nrel+Breit-Ansatz $\Delta E_{\text{SR}}^{\text{Gaunt}}$ untersucht:

$$\Delta E_{\text{SR}} = \Delta E_{\text{SO}}(\text{SODC}) - \Delta E_{\text{SO}}(\text{nrel}), \quad (2.51)$$

$$\Delta E_{\text{SR}}^{\text{Gaunt}} = \Delta E_{\text{SO}}(\text{SODCG}) - \Delta E_{\text{SO}}(\text{nrel+Breit}). \quad (2.52)$$

Sowohl ΔE_{SR} als auch $\Delta E_{\text{SR}}^{\text{Gaunt}}$ sind in Abbildung 2.3 im direkten Vergleich gezeigt.

Bei Betrachtung von Abbildung 2.3 fällt zunächst auf, dass die Berücksichtigung skalar-relativistischer Effekte in der störungstheoretischen Beschreibung von ΔE_{SO} einen deutlich geringeren Einfluss auf die untersuchten Hydride und Oxide der zweiten und dritten Periode als auf die der vierten und fünften Periode hat. So sind die Unterschiede zwischen dem nicht-relativistischen und dem SFDC-Ansatz für das ungestörte System (siehe Abschnitt 2.1) für OH, SH, FO und ClO ca. 1 cm^{-1} (oder geringer), überschreiten für SeH, BrO und IO 20 cm^{-1} und erreichen im Fall von TeH fast 300 cm^{-1} . Dies zeigt, dass die Berücksichtigung skalar-relativistischer Effekte in der Bestimmung von ΔE_{SO} bei Verbindungen mit schweren Elementen wie Se, Te, Br und I wichtig ist.

Für den SODC-Beitrag ist hierbei das gleiche Verhalten wie für den Gaunt-Beitrag zu beobachten, d. h. skalar-relativistische Effekte beeinflussen beide Beiträge signifikant (mit 20 cm^{-1} oder mehr) bei Auftreten von Elementen der vierten Periode. Hierbei ist zu beachten, dass der Gaunt-Beitrag für die untersuchten Verbindungen im Bereich von ca. 18 cm^{-1} bis 43 cm^{-1} liegt und damit eine bis zwei Größenordnungen kleiner als der SODC-Beitrag ist. Daher ist, den Erwartungen entsprechend, der Einfluss der skalar-relativistischen Behandlung des ungestörten Systems auf den Gaunt-Beitrag im Vergleich zum SODC-Beitrag ebenfalls geringer.⁷

Aus obiger Betrachtung ergibt sich, dass für das Erreichen einer Genauigkeit von 10 cm^{-1} skalar-relativistische Effekte für Verbindungen mit Elementen wie Se, Te, Br oder I berücksichtigt werden müssen. Der Einfluss skalar-relativistischer Effekte ist hierbei für Verbindungen wie SeH oder BrO in der gleichen Größenordnung wie der Gaunt-Beitrag. Mit dem Ziel, die Genauigkeit

⁷Für OH, SH, FO sowie ClO sind die Unterschiede zwischen ΔE_{SR} und $\Delta E_{\text{SR}}^{\text{Gaunt}}$, d. h. der Einfluss auf den Gaunt-Beitrag, kleiner 0.05 cm^{-1} , für BrO ca. 0.4 cm^{-1} , für SeH und IO ca. 1 cm^{-1} und für TeH ca. 3 cm^{-1} .

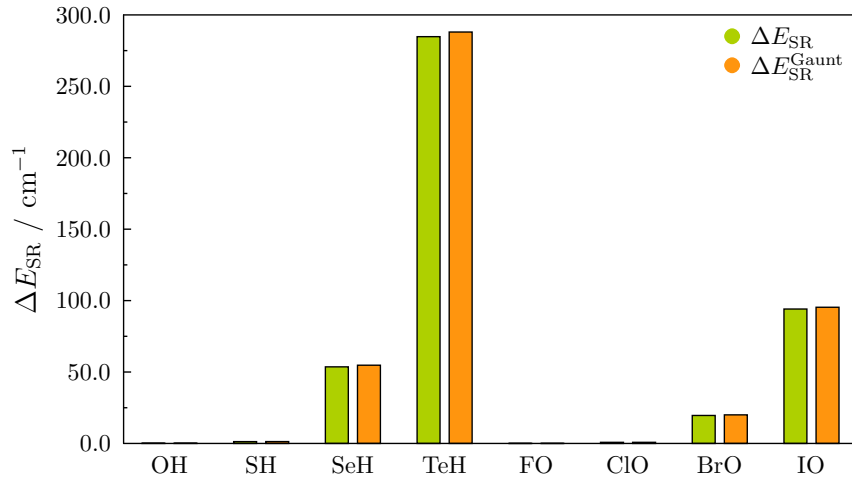


Abbildung 2.3.: Einfluss skalar-relativistischer Effekte ΔE_{SO} auf die Spin-Bahn-Aufspaltung binärer Hydride und Oxide.

weiter zu erhöhen, ist es bei Auftreten schwerer Elemente notwendig, den Gaunt-Beitrag auf SODCG-Niveau miteinzubeziehen.

2.3.2. Vergleich mit experimentellen Resultaten

Zur Einschätzung der Genauigkeit des SODC(G)-Schemas werden die in Tabelle 2.1 gegebenen Spin-Bahn-Aufspaltungen ΔE_{SO} mit experimentellen Ergebnissen (exp) verglichen. Hierzu werden, wie in Abbildung 2.4 gezeigt, die SODC-, SODCG-, nrel- und nrel+Breit-Ergebnisse in Relation zu den experimentellen Resultaten gesetzt, d. h. es wird der Quotient $\Delta E_{SO}(x)/\Delta E_{SO}(\text{exp})$ (mit x als SODC, SODCG, nrel bzw. nrel+Breit) gebildet. Ein Wert von eins entspricht hierbei vollständiger Übereinstimmung zwischen theoretischer Vorhersage und Experiment.

Aus dem Vergleich der nicht-relativistischen Ansätze (nrel sowie nrel+Breit) mit dem SODC- bzw. SODCG-Ansatz zeigt sich, dass das Einbeziehen skalar-relativistischer Effekte in \hat{H}_0 die Übereinstimmung mit dem Experiment vor allem für Verbindungen mit schweren Elementen deutlich verbessert. Für OH, SH, FO und ClO sind die Abweichungen zwischen den SODCG-Ergebnissen und den experimentelle Werten kleiner ca. 5 cm^{-1} .⁸ Im Fall von SeH und BrO betragen die Abweichungen ca. 30 bis 40 cm^{-1} , was als akzeptable Übereinstimmung angesehen werden kann. Für TeH und IO hingegen sind Unterschiede zwischen Theorie und Experiment von mehr als 130 cm^{-1} (auch unter Berücksichtigung experimenteller Fehlerbereiche) zu beobachten. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die experimentell bestimmten Spin-Bahn-Aufspaltungen ausgehend vom Schwingungsgrundzustand angegeben sind und nicht wie die vorliegenden theoretischen Vorhersagen vom energetischen Minimum der Zustände. Als Unterschiede für die Schwingungsfrequenzen ω_0 der ${}^2\Pi_{1/2}$ - und ${}^2\Pi_{3/2}$ -Zustände werden beispielsweise für ClO und BrO ca. 3.3 cm^{-1} bzw. 15.0 cm^{-1} ^[115] angegeben.

Der direkte Vergleich des SODC- mit dem SODCG-Ansatzes ergibt, dass die Berücksichtigung der Gaunt-Wechselwirkung für Verbindungen mit leichten Elementen (OH, SH, FO, ClO) zu einer besseren Übereinstimmung mit dem Experiment führt, wohingegen für SeH, TeH, BrO und IO, d. h. Verbindungen mit schweren Elementen, sich die Ergebnisse verschlechtern. Weiterhin zeigt sich, dass SODCG die Spin-Bahn-Aufspaltung systematisch unterschätzt, wohingegen für SODC im Fall der untersuchten Hydride und Oxide kein allgemeiner Trend zu beobachten ist. So wird zum Beispiel für ClO eine größere und für BrO eine kleinere Spin-Bahn-Aufspaltung als

⁸Die experimentelle Unsicherheit wird hierbei für OH, SH und FO mit weniger als 1 cm^{-1} angegeben und für ClO mit 5 cm^{-1} abgeschätzt.

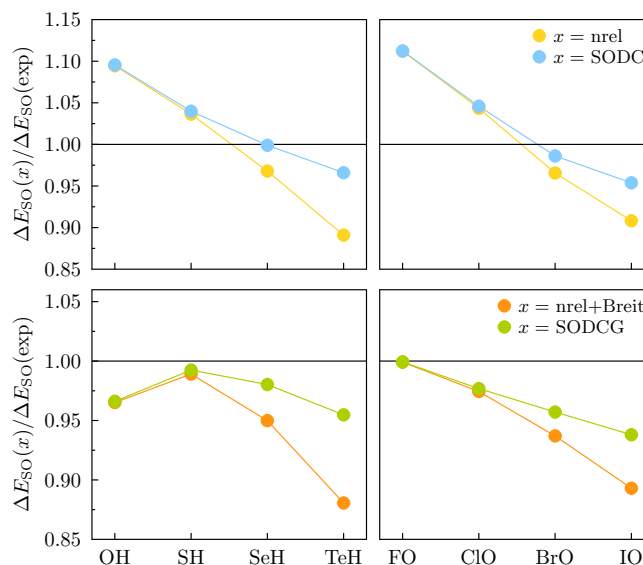


Abbildung 2.4.: Vergleich der über verschiedene Ansätze bestimmten Spin-Bahn-Aufspaltung binärer Chalkogenhydride und Halogenoxide mit experimentellen Ergebnissen (exp).

im Experiment erhalten. Für SODCG nimmt die Abweichung zum Experiment systematisch mit zunehmender Ordnungszahl zu.

Eine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, vor allem für Verbindungen mit schweren Elementen, ist bei Berücksichtigung höherer Terme in der Störungsentwicklung zu erwarten. Während für Verbindungen wie SH oder ClO der gewählte störungstheoretische Ansatz erster Ordnung gute Ergebnisse liefert, so nimmt die Bedeutung der Terme zweiter Ordnung und höher mit zunehmender Größe der Spin-Bahn-Wechselwirkung zu. Auch bei Berücksichtigung höherer Anregungen im Rahmen des zugrundeliegenden Mk-MRCC-Ansatzes zum Beispiel durch Verwendung der Mk-MRCCSD(T)-Methode ist zu erwarten, dass sich die Abweichung der theoretischen Vorhersagen zu den experimentellen Resultaten verringert.

2.3.3. Basissatzkonvergenz

Die Basissatzkonvergenz des SODCG-Ansatzes wurde unter Verwendung einer modifizierten Form der cc-pCVXZ-Basissätze (mit $X = D, T, Q, 5, 6$) untersucht. Für die Berechnung relativistischer Effekte ist hierbei neben der korrekten Beschreibung des Valenzbereiches vor allem auch eine gute Darstellung des Innerschalenbereichs im verwendeten Basissatz erforderlich. Um die notwendige Flexibilität zur Beschreibung des kernnahen Bereichs zu gewährleisten, werden daher die cc-pCVXZ-Basissätze in den SODCG-Rechnungen in unkontrahierter Form verwendet. Zur Vermeidung linearer Abhängigkeiten in den Basissätzen^[117] wurden diejenigen zusätzlichen Kernpolarisationsfunktionen, die nach Dekontraktion bereits im cc-pVXZ-Basissatz abgedeckt sind, entfernt. Auch wurden beginnend mit der g-Schale alle Funktionen vernachlässigt, da diese im Rahmen der bestehenden Implementierung nicht unterstützt werden.

In Abbildung 2.5 sind die Spin-Bahn-Aufspaltungen ΔE_{SO} für FO, ClO und BrO in Abhängigkeit der Basissatzgröße sowohl für den SODC- als auch den SODCG-Ansatz gezeigt. Hierbei ist für beide Ansätze, SODC und SODCG, das gleiche Konvergenzverhalten zu beobachten, wobei ΔE_{SO} für die drei untersuchten Verbindungen konvergent ist. Die größte Abweichung innerhalb der Reihe der unc-cc-pCVXZ-Basissätze tritt hierbei zwischen unc-cc-pCVTZ und unc-cc-pCVQZ auf und beträgt ca. 12 cm^{-1} für AlF, ca. 25 cm^{-1} für AlCl und ca. 67 cm^{-1} für AlBr. Die Unterschiede für die in der Reihe folgenden Basissätze liegen unterhalb von 10 cm^{-1} , wobei

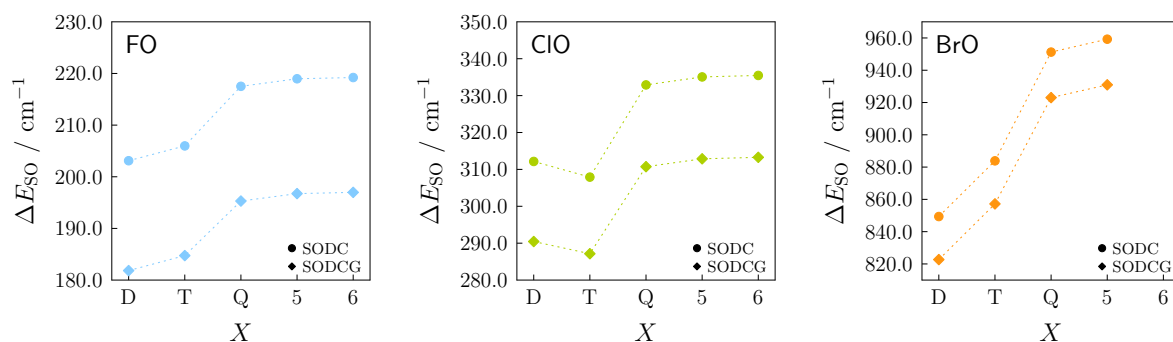


Abbildung 2.5.: Basissatzkonvergenz der über den SODC(G)-Ansatz bestimmten Spin-Bahn-Aufspaltung ΔE_{SO} für die Reihe der unc-aug-cc-pCVXZ-Basissätze.

der Basissatzfehler im Fall von AlF und AlCl bei Verwendung des unc-cc-pCV6Z-Basissatzes unterhalb 1 cm^{-1} sinkt.⁹ Entsprechend ist für die Berechnung der Spin-Bahn-Aufspaltung über den SODC- und SODCG-Ansatz für eine Genauigkeit von ca. 10 cm^{-1} mindestens die Verwendung eines Basissatzes wie unc-cc-pCVQZ zu empfehlen.

⁹Die Unterschiede in ΔE_{SO} (sowohl für den SODC- als auch für den SODCG-Ansatz) zwischen den Basissätzen unc-cc-pCVQZ und unc-cc-pCV5Z betragen ca. 1.5 cm^{-1} für AlF, ca. 2.2 cm^{-1} für AlCl und ca. 8.0 cm^{-1} für AlBr bzw. zwischen den Basissätzen unc-cc-pCV5Z und unc-cc-pCV6Z ca. 0.2 cm^{-1} für AlF und ca. 0.4 cm^{-1} für AlCl.

3. Thermochemie kleiner Aluminiumverbindungen

Zur Einschätzung der Stabilität und des Reaktionsverhaltens von Molekülen ist die Kenntnis der thermochemischen Eigenschaften wie Standardbildungsenthalpie, Atomisierungsenergie und Reaktionsenthalpie von großer Bedeutung. Die umfangreichste Studie für Aluminiumverbindungen ist hierbei in der NIST-JANAF-Datenbank^[4] zu finden, welche, aufbauend auf experimentellen Ergebnissen aus verschiedenen Quellen, unter anderem Standardbildungsenthalpien und Atomisierungsenergien für ca. 75 Verbindungen aufführt.

Bei Betrachtung experimenteller Atomisierungsenergien ergibt sich für Aluminiumoxid AlO ein konsistentes Bild. Die Ergebnisse^[4, 118–123] unterscheiden sich um maximal 5 kJ/mol und stimmen im Rahmen ihres Fehlerbereichs miteinander überein. In anderen Fällen, wie beispielsweise der Atomisierungsenergie des Aluminiumdimers Al₂, sind deutliche Unterschiede von 30 kJ/mol und mehr zwischen den experimentellen Resultaten zu beobachten^[124–127], wobei große Fehlerbereiche mit bis zu ±19 kJ/mol angegeben werden. In der Regel sind die experimentellen Fehlerbereiche, je nach verwendeter Methodik, sowohl für Atomisierungsenergien als auch für Standardbildungsenthalpien nicht kleiner als ±7 kJ/mol^[4]. Weiterhin wurden viele Verbindungen wie Aluminium(I)carbonyl AlCO oder Methyl-Aluminium AlCH₃ im Bezug auf thermochemische Eigenschaften wie Atomisierungsenergie oder Bildungsenthalpie bisher nicht oder nur unzureichend charakterisiert.

Aus diesen Gründen, der teilweise großen experimentellen Unsicherheit in den Ergebnissen wie auch der mangelnden Verfügbarkeit thermochemischer Daten für viele Aluminiumverbindungen, sind genaue theoretische Vorhersagen unerlässlich und der Aufbau einer Datenbank ebensolcher wünschenswert. Verschiedene Ansätze^[6] zur theoretischen Beschreibung thermochemischer Eigenschaften sind bereits in der Literatur bekannt: Die G(aussian)*n* Methoden^[128–131] die W(eizmann)*n* Ansätze^[14–16], das HEAT-Protokoll^[17–19], Fokalfunkt-Ansätze^[132–134], *Complete-Basis-Set* (CBS) Modelle^[6, 135–138], der *correlation-consistent*-Kompositansatz^[6, 139] (ccCA) oder die Feller-Peterson-Dixon-Prozedur^[6]. Genaue Vorhersagen bedeuten in diesem Zusammenhang das Erreichen chemischer Genauigkeit, d. h. 1 kcal/mol (4.184 kJ/mol) oder besser^[140]. Als besonders geeignet für kleine Moleküle haben sich in diesem Zusammenhang die W4-Methode und das HEAT-Protokoll erwiesen. Mit beiden Ansätzen sind hochgenaue Vorhersagen mit einer Genauigkeit von 1 kJ/mol oder besser möglich.

In diesem Kapitel werden thermochemische Eigenschaften für einen Satz von 24 kleinen Aluminiumverbindungen bestimmt. Ausgehend von einer modifizierten Form des HEAT345-QP^[19] Protokolls wird die Gesamtenergie der untersuchten Moleküle ermittelt. Hierbei wird unter anderem der in Kapitel 2 vorgestellte SFDC-Ansatz zur rigorosen Behandlung skalar-relativistischer Effekte verwendet. Auf Basis dieser HEAT-Energien werden Atomisierungsenergien und Standardbildungsenthalpien bestimmt, ein Vergleich mit den in der Literatur vorhandenen thermochemischen Daten durchgeführt (siehe Abschnitt 3.3.1 und 3.3.2) und deren Genauigkeit diskutiert.

3.1. Das HEAT-Protokoll

Bei dem „High-accuracy extrapolated ab-initio Thermochemistry“-Protokoll (HEAT-Protokoll) handelt es sich um einen Kompositansatz, in welchem die Energie¹ des Systems E_{HEAT} ausgehend von CCSD(T) (d. h. der Hartree-Fock-Energie E_{HF}^{∞} und dem CCSD(T)-Korrelationsbeitrag $E_{\text{CCSD(T)}}^{\infty}$) (siehe Abschnitt 1.1.3)) durch verschiedene Beiträge verbessert wird:

$$E_{\text{HEAT}} = E_{\text{HF}}^{\infty} + E_{\text{CCSD(T)}}^{\infty} + \Delta E_{\text{corr}} + \Delta E_{\text{SR}} + \Delta E_{\text{SO}} + \Delta E_{\text{ZPE}} + \Delta E_{\text{DBOC}}. \quad (3.1)$$

Aufbauend auf dem in Ref. [19] beschriebenen HEAT345-QP Protokoll wird im Rahmen dieser Arbeit die im Folgenden beschriebene Variante verwendet: Die Korrelationskorrektur $\Delta E_{\text{corr}} = E_{\text{T}} + E_{\text{Q}} + E_{\text{P}}$ in Gleichung (3.1) besteht aus drei Beiträgen. Über $E_{\text{T}} = E_{\text{CCSDT}} - E_{\text{CCSD(T)}}$ wird die störungstheoretische Behandlung der Dreifachanregungen in CCSD(T) korrigiert. Zusätzlich werden, mit dem Ziel der Annäherung an das FCI-Limit^[28], über $E_{\text{Q}} = E_{\text{CCSDTQ}} - E_{\text{CCSDT}}$ und $E_{\text{P}} = E_{\text{CCSDTQP}} - E_{\text{CCSDTQ}}$ Beiträge durch Vierfach- bzw. Fünffachanregungen berücksichtigt. Für die skalar-relativistische Korrektur ΔE_{SR} wird der in Kapitel 2 vorgestellte SFDC-Ansatz verwendet. Im Fall des Spin-Bahn-Beitrags ΔE_{SO} wird neben experimentellen Ergebnissen der EOMIP-CC- bzw. EOMEA-CC-Ansatz genutzt (siehe Abschnitt 3.2.2). Die Bestimmung der Nullpunktsschwingungskorrektur ΔE_{ZPE} sowie der diagonalen Born-Oppenheimer-Korrektur ΔE_{DBOC} erfolgt wie in Abschnitt 1.2.2 bzw. 1.1.1 beschrieben.

Weitere Details bezüglich der verwendeten Basissätze und zusätzlicher Näherungen sind in Abschnitt 3.2 zusammengestellt.

3.2. Rechentechnische Details

3.2.1. Wahl der Basis

Zur Bestimmung aller Beiträge der HEAT-Energie wurden *correlation-consistent* Basissätze (cc-pVXZ, cc-pCVXZ sowie aug-cc-pCVXZ) verwendet. Eine Übersicht über die Methoden in Kombination mit den für diese gewählten Basissätzen ist in Tabelle 3.1 zusammengestellt. Alle Rechnungen wurden unter Verwendung des quantenchemischen Programmpakets CFOUR^[107] durchgeführt, wobei für die CCSDT-, CCSDTQ -sowie CCSDTQP-Rechnungen das Interface zu M. Kállays MRCC-Programm^[141] genutzt wurde.

Sowohl für den Hartree-Fock- als auch den CCSD(T)-Korrelationsbeitrag, E_{HF} bzw. $E_{\text{CCSD(T)}}$, wurde die Energie für die Reihe aug-cc-pCVXZ mit $X = \text{T, Q, 5}$ ermittelt und wie in Abschnitt 1.4 beschrieben zum Basissatzlimit extrapoliert. Für die Korrelationsbehandlung wurden sowohl Valenz- als auch Innerschalen-Elektronen gemeinsam berücksichtigt.

Zur Berechnung der höheren Korrelationsbeiträge in ΔE_{corr} wurde die *frozen-core* Näherung² genutzt, um den rechentechnischen Aufwand der mit bis zu $\mathcal{O}(M^{12})$ skalierenden Coupled-Cluster-Methoden zu reduzieren. Durch die Verwendung der *core-valence* Basissätze^[99,100] in $E_{\text{CCSD(T)}}^{\infty}$ wird davon ausgegangen^[17], dass der Korrelationsbeitrag der Innerschalen-Elektronen bereits adäquat berücksichtigt ist.

Die dem Korrekturterm für die störungstheoretische Behandlung der Dreifachanregungen zugrundeliegenden CCSD(T)- und CCSDT-Energien ($E_{\text{T}} = E_{\text{CCSDT}} - E_{\text{CCSD(T)}}$) wurden, ausgehend von den Basissätzen cc-pVTZ und cc-pVQZ, zum Basissatzlimit extrapoliert. Analog wurde für E_{Q} verfahren, wobei aufgrund des höheren Skalierungsverhaltens des CCSDTQ-Ansatzes zur Extrapolation die Basissätze cc-pVDZ und cc-pVTZ verwendet wurden. Der Fünffachanregungskorrekturbeitrag E_{P} bzw. die enthaltene CCSDTQP-Rechnung wurde keiner

¹Alle mit dem Index ∞ gekennzeichneten Beiträge wurden, wie in Abschnitt 1.4 beschrieben, zum Basissatzlimit extrapoliert. Details bezüglich der verwendeten Basissätze sind in Abschnitt 3.2.1 aufgeführt.

²Die Elektronen der inneren Schalen werden im Rahmen der Korrelationsrechnung nicht einbezogen.

Tabelle 3.1.: Übersicht über die im Rahmen des HEAT-Protokolls verwendeten quantenchemischen Methoden und Basissätze (im Bezug auf Gleichung (3.1)).

Beitrag	Methode	Basissatz
$E_{\text{HF}}^{\infty}, E_{\text{CCSD(T)}}^{\infty}$	CCSD(T)	aug-cc-pCVXZ, $X = \text{T, Q, 5}$
E_{T}	fc-CCSD(T), fc-CCSDT	cc-pVXZ, $X = \text{T, Q}$
E_{Q}	fc-CCSDT, fc-CCSDTQ	cc-pVXZ, $X = \text{D, T}$
E_{P}	fc-CCSDTQ, fc-CCSDTQP	cc-pVDZ
ΔE_{SR}	CCSD(T)	unc-aug-cc-pCVQZ
ΔE_{SO}	EOMIP/EOMEA-CCSD	cc-pCVQZ
ΔE_{ZPE}	CCSD(T)	cc-pCVQZ
ΔE_{DBOC}	CCSD	aug-cc-pCVTZ

Basisatzextrapolation unterworfen, sondern direkt mittels cc-pVDZ bestimmt. Die Grundannahme bei diesem Vorgehen ist, dass ΔE_{corr} in Richtung des FCI-Limits^[28] konvergiert und damit die einzelnen Beiträge E_{Q} etc. in ihrer Größe abnehmen.³ Daher wird angenommen, dass der absolute Fehler, welcher durch Verwendung kleinerer Basissätze für die Korrelationsbeiträge auftritt, ebenfalls abnimmt und daher vernachlässigbar ist.

Für die diagonale Born-Oppenheimer-Korrektur ΔE_{DBOC} wurde der CCSD-Ansatz in Kombination mit dem aug-cc-pCVTZ-Basissatz und für die Nullpunktsschwingungskorrekturen⁴ der CCSD(T)-Ansatz mit cc-pCVQZ-Basissatz verwendet. In beiden Fällen wurden sowohl Valenz- als auch Innerschalenelektronen berücksichtigt.

3.2.2. Relativistische Korrekturen

Da relativistische Effekte durch die kernnahen Elektronen dominiert werden, sind Basissätze, die diesen Bereich korrekt beschreiben, notwendig um verlässliche Ergebnisse zu erhalten. Die skalar-relativistischen Korrekturen ΔE_{SR} in dieser Arbeit wurden über den SFDC-CCSD(T)-Ansatz unter Verwendung des aug-cc-pCVQZ-Basissatzes bestimmt. Um eine gute Beschreibung des kernnahen Bereich zu gewährleisten wurde dieser Basissatz in unkontrahierter Form (unc-aug-cc-PCVQZ) verwendet (s. a. Abschnitt 2.3.3).

Für die Spin-Bahn-Korrekturen ΔE_{SO} wurden experimentelle⁵ bzw. über den EOMIP- bzw. EOMEA-CCSD-Ansatz (mit cc-pCVQZ-Basissatz) berechnete⁶ Werte verwendet.

3.2.3. Geometrien

Die den Energieberechnungen zugrundeliegenden Molekülgeometrien wurden über einen, dem HEAT-Protokoll ähnlichen, Kompositansatz^[144] bestimmt. In diesen Ansatz fließen zum Basissatzlimit extrapolierte Korrelationskorrekturen für CCSD(T), CCSDT sowie CCSDTQ ein. Für die Nullpunktsschwingungskorrekturen wurden die entsprechenden Geometrien auf Basis von CCSD(T) mit cc-pCVQZ unter Korrelation aller Elektronen optimiert. Die Ergebnisse⁷ für beide Methoden sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt.

³Zu betrachten sind hierbei die Energiedifferenzen $E_{\text{CCSDT}} - E_{\text{CCSD}}$, $E_{\text{CCSDTQ}} - E_{\text{CCSDT}}$ etc. Die hier verwendete Definition von $E_{\text{T}} = E_{\text{CCSDT}} - E_{\text{CCSD(T)}}$ beinhaltet nur die Korrektur der störungstheoretischen Behandlung der Dreifachanregungen. Weitere Informationen finden sich in Ref. [142].

⁴Die Rechnungen für die Nullpunktsschwingungskorrekturen der Moleküle AlH, AlH⁺, AlN, AlO, AlF, Al₂, AlP und AIS wurden von Prof. Dr. J. Gauß durchgeführt.

⁵für H, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl; entnommen/abgeleitet aus Ref. [14] (Tabelle 4) und Ref. [143] (Tabelle 4).

⁶für AlO, AlC, AIS, AlCC, AlCO, AlOC.

⁷Die Geometrien wurden in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. J. Gauß ermittelt. Vom Autor dieser Arbeit wurden die (Komposit- sowie cc-pCVQZ-)Rechnungen für AlCC und AlF₃ sowie die cc-pCVQZ-Rechnungen für AlC (²II), AlNH₂ und AlNC durchgeführt.

Tabelle 3.2.: Gleichgewichtsgeometrien der untersuchten Verbindungen mit Bindungslängen r ($[r] = \text{\AA}$), Winkeln θ ($[\theta] = \text{Grad}$) und Diederwinkeln ϕ ($[\phi] = \text{Grad}$). Die angegebenen Geometrien wurden zum einen unter Verwendung (des in Ref. [144] beschriebenen) Kompositansatzes wie auch über CCSD(T)/cc-pCVQZ bestimmt. Im Fall linearer Moleküle wurde auf die Angabe der Winkel verzichtet.

Molekül	Kompositansatz ^[144]	CCSD(T)/cc-pCVQZ
AlH	$r = 1.64592$	$r = 1.64579$
AlH ⁺	$r = 1.64592$	$r = 1.60535$
AlC (⁴ Σ^-)	$r = 1.96842$	$r = 1.95840$
AlC (² Π)	$r = 1.95649$	$r = 1.97061$
AlN (³ Π)	$r = 1.78788$	$r = 1.79089$
AlO	$r = 1.61765$	$r = 1.62120$
AlF	$r = 1.65591$	$r = 1.65659$
Al ₂ (³ Σ^+)	$r = 2.46746$	$r = 2.46767$
Al ₂ (¹ Σ^+)	$r = 2.93441$	$r = 2.95905$
AlP (³ Π)	$r = 2.20841$	$r = 2.20846$
AlS	$r = 2.02954$	$r = 2.03086$
AICC	$r_{\text{AlC}} = 1.91563, \theta = 38.74$	$r_{\text{AlC}} = 1.91651, \theta = 38.76$
AlCO	$r_{\text{AlC}} = 2.07016, r_{\text{CO}} = 1.15281$	$r_{\text{AlC}} = 2.07281, r_{\text{CO}} = 1.15256$
AlCN	$r_{\text{AlC}} = 2.01243, r_{\text{CN}} = 1.16472$	$r_{\text{AlC}} = 1.85293, r_{\text{CN}} = 1.18163$
AlNC	$r_{\text{AlC}} = 1.85186, r_{\text{CN}} = 1.18083$	$r_{\text{AlC}} = 2.01316, r_{\text{CN}} = 1.16530$
AlOH	$r_{\text{AlO}} = 1.67145, r_{\text{OH}} = 0.94898, \theta_{\text{AlOH}} = 167.22$	$r_{\text{AlO}} = 1.67340, r_{\text{OH}} = 0.94877, \theta_{\text{AlOH}} = 162.26$
	$r_{\text{AlC}} = 1.78190, r_{\text{CO}} = 1.23783$	
AIOC	$r_{\text{AlC}} = 1.79230, r_{\text{CO}} = 1.23214$	$r_{\text{AlC}} = 1.78190, r_{\text{CO}} = 1.23783$
Al ₂ O	$r_{\text{AlO}} = 1.69947$	$r_{\text{AlO}} = 1.70103$
AlSH	$r_{\text{AlS}} = 2.23824, r_{\text{SH}} = 1.34413, \theta = 89.04$	$r_{\text{AlS}} = 2.23952, r_{\text{SH}} = 1.34345, \theta = 88.83$
AICCH	$r_{\text{AlC}} = 1.95841, r_{\text{CC}} = 1.22207, r_{\text{CH}} = 1.06464$	$r_{\text{AlC}} = 1.95978, r_{\text{CC}} = 1.22280, r_{\text{CH}} = 1.06518$
AICCAI	$r_{\text{AlC}} = 1.96431, r_{\text{CC}} = 1.23958$	$r_{\text{AlC}} = 1.96569, r_{\text{CC}} = 1.24018$
AlCH ₃	$r_{\text{AlC}} = 1.97980, r_{\text{CH}} = 1.09539, \theta_{\text{AlCH}} = 111.78, \phi_{\text{AlCHH}} = 120.00$	$r_{\text{AlC}} = 1.98194, r_{\text{CH}} = 1.09551, \theta_{\text{AlCH}} = 111.86, \phi_{\text{AlCHH}} = 120.00$
AlNH ₂	$r_{\text{AlN}} = 1.79112, r_{\text{NH}} = 1.01076, \theta_{\text{AlNH}} = 125.72, \phi_{\text{AlNHH}} = 180.00$	$r_{\text{AlN}} = 1.79067, r_{\text{NH}} = 1.01053, \theta_{\text{AlNH}} = 125.76, \phi_{\text{AlNHH}} = 180.00$
AlF ₃	$r_{\text{AlF}} = 1.62269, \theta_{\text{FAIF}} = 120.00, \theta_{\text{AlFFF}} = 180.00$	$r_{\text{AlF}} = 1.62415, \theta_{\text{FAIF}} = 120.00, \theta_{\text{AlFFF}} = 180.00$

3.2.4. Ausnahmen

Ausnahmen von dem oben beschriebenen Vorgehen wurden für AlF₃, AlCO, AIOC sowie AICC gemacht. Im Fall des Aluminiumtrifluorids wurde aufgrund des hohen Rechenaufwands (24 Valenzelektronen) auf den Korrekturterm E_P verzichtet und E_Q nur mit dem cc-pVDZ Basissatz bestimmt. Ebenso wurde für die Schwingungskorrektur ΔE_{ZPE} der cc-pCVTZ- anstelle des cc-pCVQZ-Basissatzes verwendet.

Für AlCO, AIOC und AICC (gewinkelt) sind in Tabelle 3.3 für ΔE_{ZPE} nur harmonische Korrekturen angegeben. In diesen Fällen sind die anharmonischen Korrekturen in der gleichen Größenordnung wie die harmonischen Beiträge (z. B. für AICC ist $\Delta E_{\text{ZPE}}(\text{harm}) \approx -0.0055$ Hartree und $\Delta E_{\text{ZPE}}(\text{anharm}) \approx 0.0066$ Hartree.), was zeigt, dass eine störungstheoretische Behandlung der Anharmonizitäten nicht geeignet ist.

3.3. Ergebnisse

Für jede der untersuchten Aluminiumverbindungen (AlH , AlH^+ , AlC , AlN , AlO , AlF , Al_2 , AlP , AlS , AlC_2 , AlCO , AlCN , AlNH_2 , AlNC , AlOH , AlOC , Al_2O , AlSH , AlCCH , AlCCAl , AlF_3 , AlCH_3) sowie deren atomare Bestandteile wurde die in Gleichung (3.1) gegebene HEAT-Energie E_{HEAT} bestimmt. Die Ergebnisse sind, nach den einzelnen Beiträgen aufgeschlüsselt, in Tabelle 3.3 zu finden und stellen das primäre Ergebnis dieses Kapitels dar. Ausgehend von diesen Energien lassen sich sowohl Atomisierungsenergien als auch Reaktions- und Standardbildungsenthalpien bestimmen.

3.3.1. Atomisierungsenergien

Für den Übergang eines Molekül $A_a B_b \dots$ in seine atomare Bestandteile A , B , \dots , d. h.



ergibt sich die Atomisierungsenergie $\Delta_{\text{at}} H^\ominus$ über

$$\Delta_{\text{at}} H^\ominus = aE(A) + bE(B) + \dots - E(A_a B_b \dots). \quad (3.3)$$

In Tabelle 3.4 sind die einzelnen Beiträge zu den Atomisierungsenergien für den genannten Satz an Aluminiumverbindungen aufgelistet.

Analyse der Beiträge

Wie zu erwarten bilden die Hartree-Fock-Energie sowie die CCSD(T)-Korrelationsenergie den größten Beitrag zu $\Delta_{\text{at}} H^\ominus$ und sind von etwa gleicher Größenordnung. Während für die meisten Moleküle der Hartree-Fock-Beitrag etwa um einen Faktor zwei größer als der CCSD(T)-Beitrag ist, so dominiert die Korrelationsenergie für die zweiatomigen Moleküle Al_2 , AlC ($^2\Pi$), AlN , AlO und AlP (siehe Tabelle 3.4).

Der Korrekturterm für die höheren Korrelationsbeiträge ΔE_{corr} liegt für die betrachteten Aluminiumverbindungen zwischen ca. -1.3 und 6.2 kJ/mol, wobei für AlO mit 9.1 kJ/mol und für den $^2\Pi$ -Zustand von AlC mit 24.5 kJ/mol deutlich größere Beiträge beobachtet werden. Für die einzelnen Beiträge in ΔE_{corr} gilt, dass die Dreifach- und Vierfachkorrekturen E_T bzw. E_Q von gleicher Größenordnung sind und damit beide für das Erreichen hoher Genauigkeit (1 kJ/mol) in $\Delta_{\text{at}} H^\ominus$ zu berücksichtigen sind. Der dritte Beitrag zu ΔE_{corr} ist, bedingt durch das hohe Skalierungsverhalten von CCSDTQP ($\mathcal{O}(M^{12})$, mit M als Systemgröße), im Allgemeinen nicht für alle Systeme zugänglich. Der durch Vernachlässigung von E_P entstehende Fehler ist für die meisten Aluminiummoleküle kleiner als 0.1 kJ/mol und damit für die angestrebte Genauigkeit in vielen Fällen unbedeutend. Da er allerdings beispielsweise für AlCN , AlC_2 und AlCCAl Werte von 0.5 kJ/mol übersteigt, sollte dieser Beitrag sofern möglich einbezogen werden.

Beide relativistischen Korrekturen, ΔE_{SR} und ΔE_{SO} , besitzen die gleiche Größenordnung wie die Korrelationsbeiträge und sind damit ein nicht vernachlässigbarer Beitrag zu $\Delta_{\text{at}} H^\ominus$. Die skalar-relativistischen Korrekturen liegen hierbei im Bereich von -0.4 bis -2.2 kJ/mol (mit Ausnahme von -5.7 kJ/mol für AlF_3). Ein Vergleich des verwendeten SFDC-Ansatzes mit Direkter Störungstheorie zweiter Ordnung⁸ (DPT2^[145–147]) zeigt, dass für die betrachteten Systeme eine störungstheoretische Behandlung skalar-relativistischer Effekte ausreichend ist. Der Grundzustand des Aluminiumatoms, welches in allen untersuchten Verbindungen auftritt, spaltet (durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung) in einen $^2P_{1/2}$ - und einen $^2P_{3/2}$ -Zustand auf ($\Delta E_{\text{SO}} = 8.8$ kJ/mol). Daher handelt es sich bei der Spin-Bahn-Korrektur, mit Werten im Bereich von -0.9 bis -3.2 kJ/mol (bzw. -5.7 kJ/mol für AlF_3), für alle Moleküle um einen essentiellen Beitrag zur Atomisierungsenergie.

⁸Vergleichbar mit dem im HEAT-Protokoll üblicherweise verwendeten Mass-Velocity-Darwin-Ansatz^[17,44].

Tabelle 3.3.: Beiträge zur HEAT-Energie E_{HEAT} verschiedener Atome und Moleküle (siehe Abschnitt 3.2). Alle Werte in Hartree.

	E_{HF}	$E_{\text{CCSD(T)}}$	E_{T}	E_{Q}	E_{P}	ΔE_{SR}	ΔE_{SO}	ΔE_{BOC}	ΔE_{PE}	E_{HEAT}
H	-0.500022	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-0.000007	0.000000	0.000272	0.000000	-0.499756
C	-37.693774	-0.151042	-0.000466	-0.000046	0.000000	-0.016312	-0.000127	0.001709	0.000000	-37.860058
N	-54.404657	-0.184700	-0.000345	-0.000041	-0.000001	-0.031510	0.000000	0.002068	0.000000	-54.619186
O	-74.819232	-0.248563	-0.000338	-0.000038	-0.000003	-0.055770	-0.000351	0.002440	0.000000	-75.121854
F	-99.416800	-0.318033	-0.000199	-0.000036	-0.000006	-0.092287	-0.000614	0.002677	0.000000	-99.825298
Al	-241.880846	-0.472859	-0.000450	-0.000045	0.000000	-0.454323	-0.000335	0.004310	0.000000	-242.804503
Si	-288.858914	-0.506258	-0.000697	-0.000084	0.000000	-0.626978	-0.000685	0.004915	0.000000	-289.988701
P	-340.719235	-0.544843	-0.000725	-0.000149	-0.000001	-0.846043	0.000000	0.005188	0.000000	-342.105808
S	-397.513337	-0.602089	-0.000847	-0.000135	-0.000003	-1.119585	-0.000892	0.005813	0.000000	-399.231075
Cl	-459.489895	-0.665245	-0.000767	-0.000157	-0.000005	-1.456429	-0.001339	0.006095	0.000000	-461.607742
H ₂	-1.133666	-0.040907	0.000000	0.000000	0.000000	-0.000014	0.000000	0.000521	0.009930	-1.164136
N ₂	-108.993402	-0.549134	-0.000504	-0.001602	-0.000179	-0.062824	0.000000	0.004125	0.005374	-109.597138
O ₂	-149.691842	-0.635298	0.000113	-0.001580	-0.000169	-0.111260	0.000000	0.004873	0.002517	-150.432646
F ₂	-198.774621	-0.756376	0.000100	-0.001321	-0.000075	-0.184543	0.000000	0.005350	0.002087	-199.709399
Cl ₂	-918.296754	-1.644412	0.006096	-0.028684	-0.002252	-2.910118	0.000000	0.012427	0.001273	-922.862425
CO	-112.791085	-0.535458	0.000096	-0.000978	-0.000053	-0.071837	0.000000	0.004141	0.004938	-113.390237
AlH	-242.464674	-0.506292	-0.000351	-0.000069	0.000000	-0.454188	0.000000	0.004711	0.003821	-243.417043
AlH ⁺	-242.198424	-0.466188	-0.000246	0.000000	0.000000	-0.454100	0.000000	0.004621	0.003724	-243.110613
AlC (2Π)	-279.585467	-0.684894	-0.006460	-0.003653	-0.000177	-0.470453	-0.000115	0.006017	0.001478	-280.743730
AlC (4Σ ⁻)	-279.671430	-0.653209	-0.001567	-0.000482	-0.000008	-0.470453	0.000000	0.006016	0.001483	-280.789647
AlN	-296.307938	-0.728994	-0.002108	-0.001035	-0.000038	-0.485582	0.000000	0.006373	0.001715	-297.517606
AlO	-316.789460	-0.825420	-0.002820	-0.001505	-0.000028	-0.509531	0.000000	0.006746	0.002161	-318.119800
AlF	-341.488609	-0.861157	0.000016	-0.000267	0.000013	-0.546137	0.000000	0.006984	0.001833	-342.887324
Al ₂ (1Σ ⁺)	-483.767773	-0.981812	-0.001264	-0.000892	-0.000050	-0.908446	0.000000	0.008622	0.000519	-485.651097
Al ₂ (3Σ ⁺)	-483.777429	-0.981396	-0.001775	-0.001020	-0.000031	-0.908444	0.000000	0.008617	0.000843	-485.660634
AlP	-582.627288	-1.072915	-0.001627	-0.001188	-0.000022	-1.299969	0.000000	0.009496	0.000915	-584.992598
AlS	-639.487280	-1.138780	-0.000856	-0.001362	0.000034	-1.573205	0.000000	0.010119	0.001418	-642.189911
AlCC	-317.539872	-0.931288	0.000133	-0.002418	-0.000193	-0.486174	-0.000167	0.007725	0.006576	-318.945677
AlCO	-354.664500	-1.031109	-0.000383	-0.001418	-0.000086	-0.525939	-0.000166	0.008491	0.006071	-356.209039
AlCN	-334.270871	-0.989346	0.000442	-0.001896	-0.000194	-0.501725	0.000000	0.008075	0.006765	-335.748750
AlNC	-334.291544	-0.977550	0.000186	-0.001404	-0.000092	-0.501665	0.000000	0.008076	0.006464	-335.757528
AlNH	-317.460292	-0.844940	0.000014	-0.000511	0.000001	-0.509398	0.000000	0.006931	0.010643	-318.797553
AlOC	-354.647134	-1.014710	-0.000738	-0.000175	-0.000041	-0.525835	-0.000126	0.008516	0.004839	-356.176406
Al ₂ O	-558.864956	-1.318816	0.000100	-0.000895	0.000010	-0.963571	0.000000	0.011056	0.003944	-561.133128
AlSH	-640.092165	-1.165262	-0.000711	-0.000799	-0.000018	-1.573238	0.000000	0.010376	0.008101	-642.813716
AlCCH	-318.204657	-0.953472	0.000281	-0.001708	-0.000163	-0.486376	0.000000	0.007935	0.016923	-319.621238
AlCCAl	-559.552946	-1.426887	0.000408	-0.002287	-0.000210	-0.940560	0.000000	0.012025	0.007947	-561.902510
AlCH ₃	-281.531909	-0.773931	-0.000438	-0.000451	-0.000022	-0.470163	0.000000	0.006788	0.032985	-282.737142
AlNH ₂	-297.587437	-0.814178	-0.000156	-0.000609	-0.000026	-0.485197	0.000000	0.006816	0.023219	-298.857568
AlF ₃	-540.645618	-1.600046	0.000252	-0.001374	—	-0.729005	0.000000	0.012311	0.007792	-542.955688

Erwartungsgemäß ist die DBOC, bedingt durch ihre die reziproke Abhängigkeit von der Kernmasse, vor allem für wasserstoffhaltige Verbindungen wie AlH (-0.3 kJ/mol), AlOH (0.2 kJ/mol), AlSH (0.1 kJ/mol), AlCCH (0.2 kJ/mol) und AlCH₃ (-0.6 kJ/mol) für hochgenaue Vorhersagen von Relevanz. Im Gegensatz hierzu liegt ΔE_{DBOC} für die übrigen Verbindungen (ausgenommen AlCO und AlOC mit -0.1 kJ/mol) unterhalb von 0.1 kJ/mol und ist damit vernachlässigbar.

Der größte Korrekturbeitrag zu $\Delta_{\text{at}}H^{\ominus}$ ist, bedingt durch den Übergang vom Molekül zu den Atomen, die Nullpunktsschwingungskorrektur ΔE_{ZPE} . In Abhängigkeit der Freiheitsgrade des Systems liegt ΔE_{ZPE} (für zweiatomige Verbindungen) zwischen -1.4 kJ/mol und -10.0 kJ/mol und erreicht für AlCCH, AlNH₂ und AlCH₃ entsprechend -44.4 kJ/mol, -61.0 kJ/mol bzw. -86.6 kJ/mol.

Für die Bestimmung von Atomisierungsenergien der untersuchten Aluminiummoleküle sind damit alle in E_{HEAT} einbezogenen Beiträge relevant, wobei E_{P} und E_{DBOC} für einen Teil der Verbindungen im Rahmen der angestrebten Genauigkeit von 1 kJ/mol vernachlässigbar sind.

Tabelle 3.4.: Beiträge zu den Atomisierungsenergien $\Delta_{\text{at}}H^{\ominus}$. Alle Werte in kJ/mol.

	E_{HF}	$E_{\text{CCSD(T)}}$	E_{T}	E_{Q}	E_{P}	ΔE_{SR}	ΔE_{SO}	ΔE_{DBOC}	ΔE_{ZPE}	$\Delta_{\text{at}}H^{\ominus}$
AlH	220.0	87.8	-0.3	0.2	0.0	-0.4	-0.9	-0.3	-10.0	296.1
AlH ⁺	-479.0	-17.5	-0.5	0.0	0.0	-0.6	-0.9	-0.1	-9.8	-508.4
AlC (² Π)	28.5	160.1	14.6	9.5	0.5	-0.5	-0.9	0.0	-3.9	207.9
AlC (⁴ Σ ⁻)	254.2	76.9	1.7	1.1	0.0	-0.5	-1.2	0.0	-3.9	328.4
AlN	58.9	187.6	3.4	2.6	0.1	-0.7	-0.9	0.0	-4.5	246.6
AlO	234.7	273.0	5.3	3.9	-0.1	-1.5	-1.8	0.0	-5.7	507.9
AlF	501.4	184.5	-1.7	0.6	-0.1	-1.2	-2.5	0.0	-4.8	676.1
Al ₂ (¹ Σ ⁺)	16.0	94.8	1.0	2.3	0.1	-0.5	-1.8	0.0	-1.4	110.5
Al ₂ (³ Σ ⁺)	41.3	93.7	2.3	2.7	0.1	-0.5	-1.8	0.0	-2.2	135.6
AlP	71.4	145.0	1.2	2.7	0.1	-1.0	-0.9	0.0	-2.4	216.0
AlS	244.4	167.6	-1.2	3.2	-0.1	-1.8	-3.2	0.0	-3.7	405.2
AlCC	712.8	410.5	-4.0	6.1	0.5	-2.0	-1.1	0.0	-17.3	1105.5
AlCO	710.6	416.5	-2.3	3.5	0.2	-1.2	-2.1	-0.1	-15.9	1109.6
AlCN	765.6	474.5	-4.5	4.7	0.5	-1.1	-1.2	0.0	-17.8	1220.9
AlNC	819.9	443.6	-3.8	3.5	0.2	-1.3	-1.2	0.0	-17.0	1243.9
AlOH	683.1	324.3	-2.1	1.2	0.0	-1.8	-1.8	0.2	-27.9	975.2
AlOC	665.0	373.5	-1.4	2.9	0.1	-1.5	-2.1	-0.1	-12.7	1023.9
Al ₂ O	745.7	327.0	-3.5	2.3	0.0	-2.2	-2.7	0.0	-10.4	1056.2
AlSH	519.7	237.1	-1.5	1.7	0.0	-1.8	-3.2	0.1	-21.3	730.9
AlCCH	1145.4	468.7	-4.4	4.2	0.4	-1.5	-1.5	0.2	-44.4	1567.1
AlCCAl	1059.9	470.2	-5.9	5.8	0.6	-1.9	-2.4	0.0	-20.9	1505.4
AlCH ₃	2513.2	393.9	-1.3	1.1	0.1	-1.3	-1.2	-0.6	-86.6	2817.3
AlNH ₂	792.6	411.2	-1.7	1.5	0.1	-1.7	-0.9	0.3	-61.0	1140.4
AlF ₃	1350.5	454.4	-2.9	3.3	0.0	-5.7	-5.7	0.1	-20.5	1773.5

Vergleich mit experimentellen Ergebnissen

In Tabelle 3.5 sind die über HEAT bestimmten Atomisierungsenergien $\Delta_{\text{at}}H^{\ominus}(\text{HEAT})$ experimentellen Ergebnissen aus der Literatur $\Delta_{\text{at}}H^{\ominus}(\text{Lit.})$ gegenübergestellt. Für den Vergleich zwischen HEAT-Protokoll und Experiment werden im Folgenden Abweichungen in der Form $\Delta = \Delta_{\text{at}}H^{\ominus}(\text{HEAT}) - \Delta_{\text{at}}H^{\ominus}(\text{Lit.})$ angegeben.

Für das Aluminiumhydrid AlH besteht zwischen HEAT (296.1 kJ/mol) und den experimentellen Resultaten eine sehr gute Übereinstimmung, d. h. der HEAT-Wert befindet sich in allen Fällen innerhalb des (sofern vorhandenen) experimentellen Fehlerbereichs. Die geringste Abweichung

zwischen HEAT und Experiment (0.1 kJ/mol) tritt hierbei für die in Ref. [148] durchgeführte Analyse ($\Delta_{\text{at}}H^\ominus \leq 296$ kJ/mol) sowie die in der JANAF-Datenbank^[4,149] aufgeführte Birge-Sponer-Analyse^[150] (1.8 kJ/mol) auf. Alle experimentellen Werte in Tabelle 3.5 sind niedriger als die Vorhersage durch das HEAT-Protokoll. Unter Berücksichtigung, dass sowohl HEAT als auch das W4-Protokoll^[143] für AlH zum gleichen Ergebnis kommen, kann darauf geschlossen werden, dass der tatsächliche Wert von $\Delta_{\text{at}}H^\ominus(\text{AlH})$ größer ist als bisher angenommen.

Im Fall des binären Aluminiumcarbids AlC wurde die Atomisierungsenergie sowohl für den $^4\Sigma^-$ -Grundzustand (328.4 kJ/mol) als auch den angeregten $^2\Pi$ -Zustand (207.9 kJ/mol) bestimmt. Im Vergleich mit dem in der JANAF-Datenbank angegebenen Wert^[4] von 347.3 kJ/mol ergibt sich für den Grundzustand eine Abweichung von -18.9 kJ/mol. In Anbetracht der Tatsache, dass es sich bei dem Wert in Ref. [4] um eine nicht näher spezifizierte Schätzung handelt, ist die große Abweichung für den $^4\Sigma^-$ -Zustand zu HEAT nicht unerwartet.

Die experimentellen Resultate der binären Aluminium-Stickstoff-Verbindung AlN liegen im Bereich von 251 bis 368 kJ/mol (Ref. [4] bzw. Ref. [153]) mit (276 ± 38) kJ/mol in der JANAF-Datenbank und 360.04 kJ/mol in der CCCBDB. Ergebnisse verschiedener theoretischer Untersuchungen mittels MRCI^[155], CCSD(T)^[156], DFT^[157,158] sowie des G2-Ansatzes^[159] befinden sich zwischen 227 und 268 kJ/mol und deuten darauf hin, dass die tatsächliche Atomisierungsenergie tendenziell am unteren Ende des experimentellen Ergebnisbereichs liegt. Das HEAT-Ergebnis ist mit 246.6 kJ/mol im Einklang mit den oben genannten theoretischen Vorhersagen^[155–159]. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die in der JANAF-Datenbank angegebene Atomisierungsenergie auf Basis von Werten aus der Emissionsspektroskopie (251 kJ/mol) sowie einer Birge-Sponer-Analyse molekularer Konstanten (299 kJ/mol) erhalten wurde. Hierbei beträgt die Abweichung zwischen HEAT und dem spektroskopischen Ergebnis 4 kJ/mol, womit davon auszugehen ist, dass die Birge-Sponer-Analyse die tatsächliche Atomisierungsenergie signifikant überschätzt.

Im Gegensatz zu AlN liegen die experimentellen Werte für das Aluminiumoxid AlO in einem deutlich kleineren Bereich von ca. 506 bis 511 kJ/mol, wobei Fehlerbereiche bis zu ± 10.5 kJ/mol angegeben werden. Hierbei fallen Ergebnisse aus massenspektrometrischen Messungen^[118,121,122] ans obere und solche aus fluoreszenzspektroskopischen Messungen^[119,120] ans untere Ende des angegebenen Bereichs. Die über das HEAT-Protokoll bestimmte Atomisierungsenergie von 507.9 kJ/mol liegt im Fehlerbereich aller experimenteller Resultate. Die beste Übereinstimmung ($\Delta = -0.5$ kJ/mol) mit HEAT ergibt sich für die, aus Daten von laser-induzierten Fluoreszenzmessungen^[120] erhaltene, Atomisierungsenergie mit (508.4 ± 4.2) kJ/mol. Es ist zu beobachten, dass die Ergebnisse aus massenspektrometrischen Messungen tendenziell zu große Ergebnisse liefern, so ist zum Beispiel $\Delta = -2.8$ kJ/mol für $\Delta_{\text{at}}H^\ominus$ aus Ref. [118]. Da alle experimentellen Daten das HEAT-Resultat im Rahmen ihrer Fehler wiedergeben, sind diese Schwankungen als nicht signifikant anzusehen.

Für Aluminiumfluorid AlF liegt über das W4-Protokoll^[143] mit 676.5 kJ/mol ein direkter Vergleichswert zu HEAT mit 676.1 kJ/mol vor. Die Abweichung von 0.4 kJ/mol zwischen beiden Ansätzen liegt innerhalb des methodischen Fehlers von 1 kJ/mol. Im Vergleich mit experimentellen Atomisierungsenergien zeigt sich sowohl für den Wert aus JANAF ((669.4 ± 6.3) kJ/mol) wie auch den aus CCCBDB (ca. 670.5 kJ/mol) eine Abweichung von 6.7 bzw. 5.6 kJ/mol zu HEAT. Der auf Gleichgewichtsmessungen basierende Werte aus JANAF liegt damit im gemeinsamen Fehlerbereich aus Experiment und HEAT. Die im Rahmen der Auswertung durch die JANAF-Autoren hoch gewichteten Experimente weichen in ihren Ergebnissen um maximal 3 kJ/mol voneinander ab, was die Fehlerabschätzung von ca. ± 6 kJ/mol plausibel macht. Dennoch deuten die theoretischen Vorhersagen darauf hin, dass der experimentelle Fehler unterschätzt wurde.

Im Fall des Aluminiumdimers Al_2 wurden sowohl die Atomisierungsenergie des $^3\Sigma^+$ -Grundzustands (135.6 kJ/mol) als auch des angeregten $^1\Sigma^+$ -Zustands (110.5 kJ/mol) untersucht. Für den Vergleich mit experimentellen Daten ist im Rahmen massenspektrometrischer Messungen vor allem die Arbeit von Steams und Kohl^[124] von Bedeutung. In dieser wird auf die Störanfälligkeit

Tabelle 3.5.: Vergleich der über das HEAT-Protokoll bestimmten Atomisierungsenergien $\Delta_{\text{at}}H^\ominus(\text{HEAT})$ (für 0 K sofern nicht anders vermerkt) mit experimentellen und theoretischen Ergebnissen $\Delta_{\text{at}}H^\ominus(\text{Lit.})$.

	$\Delta_{\text{at}}H^\ominus(\text{HEAT}) /$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{at}}H^\ominus(\text{Lit.}) /$ kJ mol ⁻¹	Methodik
AlH	296.1	288.49 ± 7.72 ^[151] 291.89 ^[152] ≤ 296 ^[148] 279.8 ± 19.3 ^[4, 149] 294.28 ^[4] 296.10 ^[143] 294.30 ^[5] 347.3 ^[4]	Rydberg-Klein-Rees-Methode (<i>d</i>) basierend auf dem Dissoziationslimit D_0^\ominus Extrapolation von Schwingungsniveaus Birge-Sponer Analyse W4-Protokoll CCCBDB abgeschätzt (<i>b</i>)
AlC	207.9 (² Π) / 329.63 (⁴ Σ ⁻)		
AlN	246.6	368 ± 15 ^[153] 276 ± 38 ^[4] 251 ^[4, 154] 299 ^[4] 360.04 ^[5] 226.7 ^[155] 236.4 ^[156] 250.9 ^[157] 268.2 ^[158] 235.4 ^[159]	Knudsen-Effusions-Massenspektrometrie Bewertung exp. Daten (<i>a</i>) Bewertung exp. Daten (<i>a</i>) Bewertung exp. Daten (<i>a</i>) CCCBDB Multireferenz-Configuration-Interaction-Theorie (MRCI) CCSD(T) DFT/B3LYP DFT/GGA G2-Methode
AlO	507.9	510.7 ± 3.3 ^[118] 507.077 ± 8 ^[4] ≥ 506.3 ± 2.5 ^[119] 508.4 ± 4.2 ^[120] 510.5 ± 10.5 ^[4, 121] 508.8 ^[4, 122] 507.005 ± 5.0 ^[123] 507.47 ^[5]	Knudsen-Effusionszellen-Massenspektrometrie Bewertung exp. Daten (<i>a</i>) Laser-induzierte Fluoreszenzmessung an AlO Laser-induzierte Fluoreszenzmessung an AlO Massenspektrometrie Massenspektrometrie CCCBDB
AlF	676.1	669.440 ± 6.3 ^[4] 676.52 ^[143] 670.52 ^[5]	Analyse von Gleichgewichtsmessungen (<i>a</i>) W4-Protokoll CCCBDB
Al ₂	110.5 (¹ Σ ⁺) 135.6 (³ Σ ⁺)	149.55 ± 14.47 ^[124] 180.43 ± 19.3 ^[125] 154.4 ± 19.3 ^[126] 172 ± 18 ^[127] 189.1 ^[158] 189.1 ^[158]	2nd und 3rd Law Behandlung ^[4] exp. Daten Birge-Sponer Extrapolation Birge-Sponer Extrapolation Massenspektrometrie DFT/LSDA, 6-311G** Basis DFT/GGA, 6-311G** Basis
AlS	405.2	363.6 ± 8.4 ^[4] 370 ± 8 ^[127] 359.8 ± 12.6 ^[160]	Bewertung exp. Daten (<i>a</i>) Massenspektrometrie massenspektrometrische Gleichgewichtsstudie (298.15 K)
AlCN	1220.9	1205.6 ± 15 ^[161] 1223 ± 10 ^[162]	Knudsen-Zellen-Massenspektrometrie G2-Methode
AlNC	1243.9	1228.1 ± 15 ^[161] 1246 ± 10 ^[162]	Knudsen-Zellen-Massenspektrometrie G2-Methode
Al ₂ O	1056.2	1042.7 ^[4, 121] 1048.1 ^[4, 122] 1046.6 ^[4] 1054.0 ^[4, 163] 1043.1 ^[4, 164] 1057.3 ^[4, 165]	Massenspektrometrie (<i>a</i>) Massenspektrometrie (<i>a</i>) Massenspektrometrie (<i>a, e</i>) Massenspektrometrie (<i>a</i>) Massenspektrometrie (<i>a</i>) Massenspektrometrie (<i>a</i>)

		1037.6 ^[4,166]	Knudsen-Effusion (a)
		1053.5 ^[4,167]	Knudsen-Effusion (a)
		1041.8 ^[4,168]	Knudsen-Effusion (inkl. Druckkompensation) (a)
		1035.1 ^[4,169]	Massenspektrometrie (a)
		1055.6 ^[4,170]	Volatilizationsmessung (a)
AlF ₃	1773.0	1771.8	W4-Protokoll
		1765.04 ^[5]	CCCBDB

(a) Auswertung / Ermittlung von $\Delta_{at}H^\ominus$ im Rahmen des NIST-JANAF Projekts^[4]

(b) NIST-JANAF^[4]: J. S. Gordon, AstroSystems, International, Livingston, N. J., personal communication (1963)

(c) aus Massenspektrometrie, Knudsen-Effusion (inkl. Druckkompensation) sowie Verdampfungsmessungen

(d) Bestimmung der Potentialkurve unter Verwendung empirischer Daten

(e) NIST-JANAF^[4]: S. Smoes, J. Drowart, personal communication von J. Drowart, Free. Univ. Brussels, Belgium (9. Sep. 1976)

der Messungen durch Aluminiumkationen hingewiesen, sodass die Autoren annehmen, dass Arbeiten vor 1973 (z. B. Ref. [127] mit (172 ± 18) kJ/mol) tendenziell zu große Dissoziationslimits und damit Atomisierungsenergien angeben. Aus Ref. [124] ergibt sich eine Atomisierungsenergie von (149.55 ± 14.47) kJ/mol, welche im Rahmen des Fehlerbereichs mit dem HEAT-Ergebnis für den Grundzustand übereinstimmt ($\Delta = -13.95$ kJ/mol). In der JANAF-Datenbank^[4] werden zusätzlich zwei Birge-Sponer-Analysen mit (180.43 ± 19.3) kJ/mol^[125] bzw. (154.4 ± 19.3) kJ/mol^[171] aufgeführt. Hierbei ist Ergebnis von Zeeman^[171] im Rahmen des Fehlers in Übereinstimmung mit Steams und Koch wie auch mit HEAT ($\Delta = -18.8$ kJ/mol). Theoretische Untersuchungen durch Nayak, Khanna und Jena^[158] auf Basis von DFT/LSDA und DFT/GGA ergaben entsprechend 189.1 kJ/mol bzw. 147.6 kJ/mol, wovon das GGA-Ergebnis mit 12 kJ/mol von HEAT abweicht.

Widersprüche zwischen theoretischer Vorhersage und Experiment sind für das binäre Aluminiumsulfid AlS zu beobachten. Basierend auf massenspektrometrischen Gleichgewichtsstudien^[127,160] geben die JANAF-Autoren eine Atomisierungsenergie von (363.6 ± 8.4) kJ/mol an. Im Vergleich zu dem über das HEAT-Protokoll erhaltenen Ergebnis von 405.2 kJ/mol ergibt sich damit eine Abweichung von ca. 41 kJ/mol.

Ein Beispiel für massenspektrometrische Untersuchungen aus dem Jahr 1999^[161] sind Untersuchungen an dem Cyanid AlCN und dem Isocyanid AlNC. Für diese werden Atomisierungsenergien von (1205.6 ± 15) kJ/mol bzw. (1228.1 ± 15) kJ/mol gefunden, was den über das HEAT-Protokoll bestimmten Ergebnissen von 1220.9 bzw. 1243.9 kJ/mol gegenübersteht. Die Abweichungen von 15.3 bzw. 15.8 kJ/mol zwischen Theorie und Experiment liegen in der gemeinsamen Fehlergrenze von Experiment (± 15 kJ/mol) und HEAT (± 1 kJ/mol). Beide Verbindungen wurden ebenfalls mit der G2-Methode^[162] mit einem Ergebnis von (1223 ± 10) kJ/mol bzw. (1246 ± 10) kJ/mol untersucht, was im Einklang ($\Delta = 2.1$ kJ/mol) mit den HEAT-Ergebnissen ist. Dies deutet darauf hin, dass die massenspektrometrischen Untersuchungen die Atomisierungsenergien beider Verbindungen unterschätzt.

Im Fall des Dialuminiumoxids Al₂O finden sich in der Literatur zahlreiche experimentelle Untersuchungen^[121,122,163–170], welche im Rahmen des JANAF-Projekts ausgewertet wurden. Acht von diesen elf Ergebnissen fallen hierbei in den Bereich von 8 kJ/mol um 1046 kJ/mol, wobei der tatsächliche Fehler (bedingt durch Messfehler wie auch Unsicherheiten in den zur Auswertung verwendeten thermodynamischen Funktionen) durch die JANAF-Autoren auf ± 17 kJ/mol abgeschätzt wird. Im Vergleich zu HEAT ergibt sich mit 1056.2 kJ/mol eine Abweichung von ca. 10 kJ/mol, was innerhalb des gewählten Fehlerbereichs liegt. Bei Betrachtung der aus den einzelnen Messungen erhaltenen Atomisierungsenergien in Ref. [4], zeigt sich, dass diese ca. 2 bis 17 kJ/mol kleiner sind als das HEAT-Ergebnis.

Für das Aluminiumtrifluorid AlF₃ wird über das HEAT-Protokoll eine Atomisierungsenergie von 1773.0 kJ/mol und über das W4-Protokoll von 1771.8 kJ/mol gefunden. Die Abweichung

von 1.2 kJ/mol zwischen beiden Ansätzen liegt in deren gemeinsamem Fehlerbereich (je ± 1 kJ/mol) ist aber aufgrund der hohen Genauigkeit beider Methoden unerwartet groß. In Ref. [143] sind nur Atomisierungsenergien und nicht die zugrundeliegenden Energien der beteiligten Spezies aufgeführt. Aus diesem Grund wie auch durch die Verwendung unterschiedlicher Basissätze und Definition der einzelnen Beiträge in W4 und HEAT ist ein direkter Vergleich der einzelnen Beiträge nicht sinnvoll. Im Vergleich mit experimentellen Ergebnissen, d. h. der CCCBDB mit 1765.04 kJ/mol, zeigen sich Abweichungen von ca. 7 bis 8 kJ/mol, womit sowohl HEAT als auch W4 effektiv die gleiche Übereinstimmung mit dem Literaturwert aufweisen.

3.3.2. Bildungsenthalpien

Neben Atomisierungsenergien sind vor allem Reaktionsenthalpien bzw. Standardbildungsenthalpien zur Charakterisierung von Verbindungen von Interesse. Ausgehend von einer generischen Reaktion



mit Edukten A, B, \dots und Produkten X, Y, \dots sowie den zugehörigen stöchiometrischen Koeffizienten a, b, \dots, x, y, \dots ergibt sich die Enthalpie der Reaktion $\Delta_r H^\ominus$ über

$$\Delta_r H^\ominus = xE(X) + yE(Y) + \dots - aE(A) - bE(B) - \dots \quad (3.5)$$

Für die Bildungsreaktion eines Moleküls aus den Elementen in ihrem Standardzustand geht $\Delta_r H^\ominus$ in die Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H^\ominus$ über.

Im Folgenden wird für den vorgestellten Satz an Aluminiumverbindungen deren Standardbildungsenthalpie bestimmt. Da der Standardzustand von Aluminium (Festkörper), Kohlenstoff (Graphit), Schwefel (Achtring) und Phosphor (amorph) über das HEAT-Protokoll nicht zugänglich ist, werden alternative Reaktionen (z. B. mit AlF_3 für Aluminium) formuliert (siehe Tabelle 3.6) und die entsprechenden Reaktionsenthalpien über den Satz von Hess unter Verwendung experimenteller Daten (siehe Tabelle 3.7) zu Standardbildungsenthalpien korrigiert. Die Reaktionsenthalpien, nach Beiträgen aufgespalten, sind in Tabelle 3.8 aufgeführt und die zugehörigen Standardbildungsenthalpien in Gegenüberstellung mit experimentellen Ergebnisse in Tabelle 3.9.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass Karton und Martin über das W4-Protokoll^[143], auf Basis der Standardbildungsenthalpien von AlF_3 und AlCl_3 , die Standardbildungsenthalpie von $\text{Al}(\text{g})$ mit einer Genauigkeit von ± 1.7 kJ/mol angeben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieser Wert nicht verwendet, um unabhängig von theoretischen Vorhersagen aus anderen Quellen zu sein.

Die Referenzverbindungen zur Korrektur der Reaktionsenthalpien zu $\Delta_f H^\ominus$ wurden derart gewählt, dass der experimentelle Fehlerbereich minimal ist. Für Kohlenstoffmonoxid, atomares Fluor und atomaren Sauerstoff sind über die ATcT^[172] hochgenaue Bildungsenthalpien mit Fehlern kleiner 0.1 kJ/mol vorhanden. Es kann daher angenommen werden, dass die Verwendung dieser Verbindungen die bestimmten Standardbildungsenthalpien innerhalb des Fehlerbereichs des HEAT-Protokolls von 1 kJ/mol nicht beeinflusst. Dies gilt nicht für AlF_3 , atomaren Schwefel sowie atomaren Phosphor mit Fehlerbereichen von ± 2.5 kJ/mol, ± 0.25 kJ/mol bzw. ± 1.0 kJ/mol. Daher wird im Folgenden davon ausgegangen, dass im ungünstigsten Fall sich diese Fehler zum HEAT-Fehler addieren, sodass der Fehler der Standardbildungsenthalpien aller Aluminiumverbindungen mindestens 3.5 kJ/mol beträgt.

Analyse der Beiträge

Für die Reaktionsenthalpien der in Tabelle 3.6 aufgeführten Reaktionen ist in allen Fällen der Hartree-Fock-Beitrag ΔE_{HF} dominierend und um einen Faktor zwei bis vier größer als der CCSD(T)-Korrelationsbeitrag $\Delta E_{\text{CCSD(T)}}$ (siehe Tabelle 3.8).

Tabelle 3.6.: Bildungsreaktionen und zugehörige Reaktionsenthalpien $\Delta_r H^\ominus$ der untersuchten Aluminiumverbindungen ausgehend von AlF_3 .

Molekül	Reaktion	$\Delta_r H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$
AlH	$\text{AlF}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2 \longrightarrow \text{AlH} + 3\text{F}$	1693.0
AlH ⁺	$\text{AlF}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2 \longrightarrow \text{AlH}^+ + 3\text{F} + \text{e}^-$	2497.5
AlC (² Π)	$\text{AlF}_3 + \text{CO} \longrightarrow \text{AlC} + 3\text{F} + \text{O}$	2637.2
AlC (⁴ Σ ⁻)	$\text{AlF}_3 + \text{CO} \longrightarrow \text{AlC} + 3\text{F} + \text{O}$	2516.6
AlN	$\text{AlF}_3 + \frac{1}{2}\text{N}_2 \longrightarrow \text{AlN} + 3\text{F}$	1997.4
AlO	$\text{AlF}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{AlO} + 3\text{F}$	1513.1
AlF	$\text{AlF}_3 + \frac{1}{2}\text{F}_2 \longrightarrow \text{AlF} + 3\text{F}$	1174.0
Al ₂ (¹ Σ ⁺)	$2\text{AlF}_3 \longrightarrow \text{Al}_2 + 6\text{F}$	3435.4
Al ₂ (³ Σ ⁺)	$2\text{AlF}_3 \longrightarrow \text{Al}_2 + 6\text{F}$	3410.4
AlP	$\text{AlF}_3 + \text{P}(\text{g}) \longrightarrow \text{AlP} + 3\text{F}$	1556.9
AlS	$\text{AlF}_3 + \text{S}(\text{g}) \longrightarrow \text{AlS} + 3\text{F}$	1367.8
AlCC	$\text{AlF}_3 + 2\text{CO} \longrightarrow \text{AlC}_2 + 3\text{F} + 2\text{O}$	2811.6
AlCO	$\text{AlF}_3 + \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{AlCO} + 3\text{F} + \text{O}$	1983.5
AlCN	$\text{AlF}_3 + \text{CO} + \frac{1}{2}\text{N}_2 \longrightarrow \text{AlCN} + 3\text{F} + \text{O}$	2095.1
AlNC	$\text{AlF}_3 + \frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{AlNC} + 3\text{F} + \text{O}$	2072.1
AlOH	$\text{AlF}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2 \longrightarrow \text{AlOH} + 3\text{F}$	1261.9
AlOC	$\text{AlF}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{AlOC} + 3\text{F} + \text{O}$	2069.1
Al ₂ O	$2\text{AlF}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O} + 6\text{F}$	2737.8
AlSH	$\text{AlF}_3 + \text{S}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{H}_2 \longrightarrow \text{AlSH} + 3\text{F}$	1258.2
AlCCH	$\text{AlF}_3 + 2\text{CO} + \frac{1}{2}\text{H}_2 \longrightarrow \text{AlCCH} + 3\text{F} + 2\text{O}$	2566.1
AlCCAl	$2\text{AlF}_3 + 2\text{CO} \longrightarrow \text{AlCCAl} + 6\text{F} + 2\text{O}$	4184.6
AlCH ₃	$\text{AlF}_3 + \text{CO} + \frac{3}{2}\text{H}_2 \longrightarrow \text{AlCH}_3 + 3\text{F} + \text{O}$	1988.1
AlNH ₂	$\text{AlF}_3 + \frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{AlNH}_2 + 3\text{F}$	1535.7

Tabelle 3.7.: Experimentelle Standardbildungsenthalpien zur Korrektur der Reaktionsenthalpien $\Delta_r H^\ominus$ in Tab. 3.6 zu Standardbildungsenthalpien über den Satz von Heß. Gegeben sind die hierbei verwendeten Bildungsreaktionen. Für jedes im Produkt auftretende Kohlenstoff-, Aluminium-, Phosphor- und Schwefelatom ist für die Bestimmung der Standardbildungsenthalpie die Reaktionsenthalpie um den in der Spalte „Korrektur“ angegebenen Wert zu korrigieren.

Element	Reaktionen	$\Delta_f H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	Korrektur / kJ mol^{-1}
C	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{C} \longrightarrow \text{CO}$	$-113.805 \pm 0.026^{[172]}$	-360.649
	$\frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}$	$246.844 \pm 0.002^{[172]}$	
Al	$\text{Al} + \frac{3}{2}\text{F}_2 \longrightarrow \text{AlF}_3$	$-1205.6 \pm 2.5^{[4]}$	-1437.404
	$\frac{1}{2}\text{F}_2 \longrightarrow \text{F}$	$77.268 \pm 0.057^{[172]}$	
P	$\text{P} \longrightarrow \text{P}(\text{g})$	$315.55 \pm 1.0^{[4]}$	315.55
S	$\text{S} \longrightarrow \text{S}(\text{g})$	$274.73 \pm 0.25^{[4]}$	274.73

Tabelle 3.8.: Beiträge zu den Reaktionsenthalpien $\Delta_r H^\ominus$ verschiedener Aluminiumverbindungen. Alle Werte in kJ/mol.

	E_{HF}	$E_{\text{CCSD(T)}}$	E_{T}	E_{Q}	E_{P}	ΔE_{SR}	ΔE_{SO}	ΔE_{DBOC}	ΔE_{ZPE}	$\Delta_r H^\ominus$
AlH	1305.9	420.4	-3.2	3.1	0.0	-5.3	-4.8	0.4	-23.5	1693.0
AlH ⁺	2004.9	525.7	-2.9	3.3	0.0	-5.1	-4.8	0.2	-23.7	2497.5
AlC (² Π)	2052.1	651.0	-20.3	-3.8	-0.4	-5.9	-6.1	0.1	-29.6	2637.2
AlC (⁴ Σ ⁻)	1826.4	734.2	-7.5	4.5	0.1	-5.9	-5.8	0.1	-29.5	2516.6
AlN	1533.2	502.8	-8.4	2.7	0.1	-5.3	-4.8	0.1	-23.0	1997.4
AlO	1185.9	362.8	-9.8	1.4	0.2	-4.6	-4.8	0.1	-18.1	1513.1
AlF	771.7	427.9	-2.3	4.4	0.1	-4.5	-4.8	0.1	-18.4	1174.0
Al ₂ (¹ Σ)	2685.0	814.1	-7.8	4.3	-0.2	-10.9	-9.7	0.2	-39.6	3435.4
Al ₂ (³ Σ)	2659.6	815.2	-9.1	4.0	-0.2	-10.9	-9.7	0.1	-38.7	3410.4
AlP	1279.1	309.5	-4.6	0.6	-0.1	-4.7	-4.8	0.1	-18.1	1556.9
AlS	1106.1	286.9	-2.3	0.1	0.0	-3.9	-2.5	0.1	-16.7	1367.8
AlCC	2097.9	757.3	-4.2	1.9	-0.3	-5.0	-7.1	0.1	-29.1	2811.6
AlCO	1440.1	576.0	-4.5	4.1	0.1	-5.5	-6.2	0.2	-20.8	1983.5
AlCN	1556.7	572.5	-2.9	2.9	-0.2	-5.5	-5.8	0.1	-22.7	2095.1
AlNC	1502.4	603.5	-3.5	4.2	0.1	-5.4	-5.8	0.1	-23.5	2072.1
AlOH	912.8	365.2	-2.3	4.1	0.2	-4.2	-4.8	-0.1	-8.9	1261.9
AlOC	1485.7	619.0	-5.5	4.8	0.2	-5.2	-6.1	0.3	-24.0	2069.1
Al ₂ O	2025.3	763.3	-4.3	6.4	0.1	-9.6	-9.7	0.2	-33.9	2737.8
AlSH	1006.2	271.0	-1.9	1.6	-0.1	-3.9	-2.5	0.1	-12.2	1258.2
AlCCH	1840.7	752.8	-3.8	3.8	-0.2	-5.5	-6.7	0.0	-15.0	2566.1
AlCCAl	3101.2	1152.1	-5.7	5.6	-0.4	-10.9	-11.5	0.2	-46.0	4184.6
AlCH ₃	1406.4	578.3	-4.5	4.6	0.0	-5.1	-5.8	0.1	14.1	1988.1
AlNH ₂	1150.4	386.6	-3.3	3.8	0.1	-4.3	-4.8	-0.1	7.4	1535.7

Die Beiträge durch die Korrelationsenergiekorrekturen höherer Ordnung (E_{T} , E_{Q} , E_{P}) sind (vom Betrag) zwischen 3 und 8 kJ/mol und damit für eine angestrebte Genauigkeit von 1 kJ/mol unerlässlich. Abweichend hiervon ist der angeregte ²Π-Zustand des Aluminiumcarbids AlC mit -24 kJ/mol. Für die einzelnen Korrelationsbeiträge ist zu beobachten, dass der Dreifachanregungs- und der Vierfachanregungsbeitrag für die betrachteten Moleküle in allen Fällen ein gegensätzliches Vorzeichen aufweisen (E_{T} negativ, E_{Q} positiv), womit sich diese Beiträge zumindest partiell aufheben. Für die Fünffachanregungskorrekturen ist ein ähnlicher Trend wie im Fall der Atomisierungsenergien zu beobachten, d. h. für einige Moleküle wie beispielsweise AlCCAl werden Beiträge bis zu 0.4 kJ/mol gefunden, wohingegen die Korrekturen für andere Verbindungen wie AlCH₃ kleiner als 0.1 kJ/mol und damit prinzipiell vernachlässigbar sind.

Die relativistischen Korrekturen, d. h. ΔE_{SR} und ΔE_{SO} , besitzen das gleiche Vorzeichen und sind mit Werten von 1.3 bis 10.9 kJ/mol in der gleichen Größenordnung wie die Korrelationsbeiträge. Wie schon bei den Atomisierungsenergien zeigt sich beim Vergleich von den SFDC- und DPT2-Ergebnissen, dass eine störungstheoretische Behandlung der skalar-relativistischen Beiträge ausreichend ist. Im Unterschied zu den Atomisierungsenergien ist für die diagonale Born-Oppenheimer-Korrektur ein größerer Einfluss auf die Reaktionsenthalpien zu beobachten. Der Beitrag von ΔE_{DBOC} liegt für alle betrachteten Moleküle (mit Ausnahme von AlCCH mit 0.02 kJ/mol) im Bereich von 0.1 bis 0.4 kJ/mol und ist damit nicht zu vernachlässigen. Die vom Betrag größte Korrektur ist der Nullpunktsschwingungsbeitrag ΔE_{ZPE} . Ausgenommen für AlNH₂ und AlCH₃ ist die Schwingungskorrektur kleiner null und liegt (absolut) im Bereich von 8.0 bis 44.7 kJ/mol.

Mit dem Ziel eine Genauigkeit von 1 kJ/mol zu erreichen, sind für die Reaktionsenthalpien alle im Rahmen des HEAT-Protokolls berücksichtigten Beiträge relevant und nur in Ausnahmen sind Korrekturen wie E_{P} oder ΔE_{DBOC} vernachlässigbar.

Tabelle 3.9.: Vergleich der über das HEAT-Protokoll bestimmten Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H^\ominus$ (HEAT) mit experimentellen und theoretischen Ergebnissen $\Delta_f H^\ominus$ (Lit.).

	$\Delta_f H^\ominus$ (HEAT) / kJ mol ⁻¹	$\Delta_f H^\ominus$ (Lit.) / kJ mol ⁻¹	Methodik
AlH	255.6	249.356 ± 20 ^[173] 259.5 ± 20 ^[4]	basierend auf D_0^\ominus (Ref. [149]) (a)
AlH ⁺	1060.1		
AlC	839.1 (² II) 718.6 (⁴ Σ ⁻)	686.2 ± 10 ^[4]	basierend auf D_0^\ominus (a)
AlN	560.0	523 ± 3 ^[4]	Bewertung exp. Daten (a)
AlO	75.7	71.1 ± 8.4 ^[164] 67.411 ± 8 ^[173] 67 ± 8 ^[4]	Massenspektrometrie basierend auf D_0^\ominus (a)
AlF	-263.4	-264 ± 3 ^[173] -265.623 ± 3.35 ^[4]	versch. Gleichgewichtsstudien (a)
Al ₂	560.6 (¹ Σ ⁺) 535.6 (³ Σ ⁺)	500.243 ± 20 ^[173] 486.3 ± 3.5 ^[4]	Bewertung exp. Daten (a)
AlP	435.1		
AlS	205.1	238.4 ± 8.5 ^[4]	massenspektrometr. Gleichgewichtsstudien (a)
AlCC	652.9		
AlCO	185.4		
AlCN	297.1	303.8 ± 14 ^[161] 293 ± 10 ^[162]	Knudsen-Zellen-Massenspektrometrie G2-Methode
AlNC	274.0	281.3 ± 14 ^[161] 266 ± 10 ^[162]	Knudsen-Zellen-Massenspektrometrie G2-Methode
AlOH	-175.5	-175.6 ± 13 ^[4]	Auswertung exp. Daten (a, c)
AlOC	271.1		
Al ₂ O	-137.0	-147.968 ± 20 ^[173] -144.5 ± 17 ^[4]	Auswertung exp. Daten (a, b)
AlSH	-179.2		
AlCCH	407.4		
AlCCAl	588.5		
AlCH ₃	190.1		
AlNH ₂	98.3		

(a) Auswertung / Ermittlung von $\Delta_f H^\ominus$ im Rahmen des NIST-JANAF Projekts^[4]

(b) aus Massenspektrometrie, Knudsen-Effusion (inkl. Druckkompensation) sowie Verdampfungsmessungen

(c) massenspektrometrische Untersuchung versch. Bildungsreaktionen von AlOD^[174] und Korrektur zu $\Delta_f H^\ominus$ (AlOH) durch (a)

Vergleich mit experimentellen Ergebnissen

Die in Tabelle 3.8 gegebenen Reaktionsenthalpien wurden unter Verwendung der Korrekturterme in Tabelle 3.7 zu Standardbildungsenthalpien korrigiert und in Tabelle 3.9 experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt. Analog zu den in Abschnitt 3.3.1 diskutierten Atomisierungsenergien wird der Unterschied zwischen der über das HEAT-Protokoll bestimmten Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H^\ominus$ (HEAT) und den Literaturwerten $\Delta_f H^\ominus$ (Lit.) mit Δ bezeichnet.

Für das binäre Aluminiumhydrid AlH wird mit 20 kJ/mol eine große experimentelle Unsicherheit angegeben, wobei die Resultate aus Ref. [4] und Ref. [173] mit ca. 259.5 kJ/mol bzw. 249.4 kJ/mol innerhalb von 10 kJ/mol übereinstimmen. Im Vergleich mit der über das HEAT-Protokoll erhaltenen Standardbildungsenthalpie von (255.6 ± 3.5) kJ/mol zeigt sich eine bessere Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus der JANAF-Datenbank^[4], wobei beide experimentellen Ergebnisse im Rahmen ihres Fehlers mit $\Delta_f H^\ominus$ (HEAT) übereinstimmen.

Die in der JANAF-Datenbank mit (686.2 ± 10) kJ/mol angegebene Standardbildungsenthalpie für Aluminiumcarbid AlC ist weder in Übereinstimmung mit dem ⁴Σ⁻-Grundzustand (718.6

kJ/mol) noch dem angeregten $^2\Pi$ -Zustand (839.1 kJ/mol). Für den Grundzustand beträgt die Abweichung ca. 32 kJ/mol. Der Wert der JANAF-Autoren basiert, wie schon bei den in ähnlicher Größenordnung abweichenden Atomisierungsenergien angemerkt, auf einer Schätzung des Dissoziationslimits^[4]. Demnach ist davon auszugehen, dass die tatsächliche Standardbildungsenthalpie kleiner ist als in Ref. [4] angenommen.

Auch für Aluminiumnitrid AlN sind signifikante Abweichungen von ca. 38 kJ/mol zwischen JANAF mit (523 ± 3) kJ/mol und HEAT (560.0 kJ/mol) zu beobachten. Grundlage für die Bestimmung von $\Delta_f H^\ominus$ in der JANAF-Datenbank war das aus Emissionsspektroskopie sowie einer Birge-Sponer-Analyse der experimentellen Daten erhaltene Dissoziationslimit, d. h. die Atomisierungsenergie. Da für diese bereits eine Abweichung von ca. -52 kJ/mol bezüglich des HEAT-Ergebnisses festgestellt wurde, ist eine Abweichung ähnlicher Größenordnung (wenngleich mit anderem Vorzeichen) nicht überraschend. Der von den JANAF-Autoren angegebene Fehler von 3 kJ/mol erscheint damit zu klein.

Im Unterschied zu den Atomisierungsenergien ist die Übereinstimmung zwischen HEAT (75.7 kJ/mol) und Experiment für Aluminiumoxid AlO nicht in allen Fällen innerhalb des experimentellen Fehlerbereichs. Die beste Übereinstimmung wird mit der massenspektrometrischen Untersuchung^[164] aus dem Jahr 1972 mit (71.1 ± 8.4) kJ/mol erhalten, wohingegen JANAF wie auch Ref. [173] Werte von ca. (67 ± 8) kJ/mol angeben. Unter Berücksichtigung des HEAT-Fehlers für diese Verbindung von ± 3.5 kJ/mol liegen alle Werte innerhalb der gemeinsamen Fehlergrenzen. Dennoch erscheinen die experimentellen Ergebnisse von ihrer Tendenz zu klein.

Im Fall des binären Aluminiumfluorids AlF stimmen sowohl die JANAF-Datenbank mit (-264 ± 3) kJ/mol als auch Ref. [173] mit (-265.62 ± 3.35) kJ/mol innerhalb ihrer Fehlerbereiche miteinander überein. Die HEAT-Standardbildungsenthalpie von (-263.4 ± 3.5) kJ/mol liegt mit einer Abweichungen von 0.6 kJ/mol im experimentellen Fehler der JANAF-Datenbank. Im Vergleich mit Ref. [173] ist eine Abweichung von ca. 2.2 kJ/mol festzustellen.

Für Al₂ werden über HEAT-Bildungsenergien von (535.6 ± 3.5) kJ/mol für den $^3\Sigma^+$ -Grundzustand und (560.6 ± 3.5) kJ/mol für den angeregten $^1\Sigma^+$ -Zustand erhalten. Im Vergleich mit der JANAF-Datenbank^[4] und Ref. [173] ergeben sich mit (486.3 ± 3.5) kJ/mol bzw. ca. (500 ± 20) kJ/mol Abweichungen von 52.3 kJ/mol bzw. 35 kJ/mol bezüglich der HEAT-Grundzustandsenergie. Das HEAT-Ergebnis liegt damit außerhalb der experimentellen Fehlerbereiche. Die in der JANAF-Datenbank gegebene Standardbildungsenthalpie basiert auf den gleichen experimentellen Daten, die zur Bestimmung der Atomisierungsenergie verwendet wurden. Im Fall von $\Delta_{at} H^\ominus$ wurde eine Übereinstimmung mit HEAT innerhalb des experimentellen Fehlers (siehe Abschnitt 3.3.1) gefunden, weshalb die große Abweichung der Standardbildungsenthalpie unerwartet ist.

Ebenso sind für Aluminiumsulfid AlS Abweichungen von ca. -33 kJ/mol zwischen HEAT mit (205.1 ± 3.8) kJ/mol und der JANAF-Datenbank mit (238.4 ± 8.5) kJ/mol zu beobachten. Wiederum wird der gleiche Befund wie bei Betrachtung der Atomisierungsenergien erhalten, was erneut auf die Verwendung des gleichen Datensatzes zur Bestimmung beider thermochemischer Eigenschaften zurückzuführen ist.

Die Übereinstimmung zwischen HEAT mit (297.1 ± 3.5) kJ/mol für AlCN und (274.0 ± 3.5) kJ/mol für AlNC und den Ergebnissen aus massenspektrometrischen Untersuchungen^[161] ((303.8 ± 14) kJ/mol für AlCN bzw. (281.3 ± 14) kJ/mol für AlNC) liegt innerhalb des experimentellen Fehlerbereichs. Die Abweichungen zwischen HEAT und Experiment betragen -6.4 kJ/mol für AlCN bzw. -7.3 kJ/mol für AlNC und sind damit geringer als im Fall der Atomisierungsenergien. Im Vergleich mit Vorhersagen über den G2-Ansatz^[162] ((293 ± 10) kJ/mol für AlCN und (266 ± 10) kJ/mol für AlNC) sind größere Abweichungen bezüglich des Experiments zu beobachten. Der G2- und der HEAT-Ansatz selbst unterscheiden sich um 4.1 bzw. 8.0 kJ/mol, d. h. unter Verwendung der G2-Methode werden zu kleine Standardbildungsenthalpien erhalten.

Auch für Aluminiumhydroxid AlOH ist die theoretische Vorhersage von (-175.5 ± 3.5) kJ/mol in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen. Ausgehend von der massenspektrometrischen Untersuchung verschiedener Bildungsreaktionen deuterierten Aluminiumhydroxids

AlOD^[174] geben die JANAF-Autoren^[4] eine Standardbildungsenthalpie von (-175.6 ± 13) kJ/mol an. Die Abweichung von 0.1 kJ/mol liegt sowohl im Fehlerbereich des HEAT-Protokolls als auch im experimentellen Fehlerbereich.

Als Grundlage zur Bestimmung der Standardbildungsenthalpie des Dialuminiumoxids Al_2O von (-144.5 ± 17) kJ/mol wurden in der JANAF-Datenbank die gleichen experimentellen Untersuchungen wie im Fall der Atomisierungsenergie^[121, 122, 163–170] verwendet. Mit (-137.0 ± 3.5) kJ/mol liegt $\Delta_f H^\ominus$ (HEAT) im experimentellen Fehlerbereich, wobei die Abweichung 7.5 kJ/mol beträgt. Im Vergleich mit Ref. [173], d. h. (-147.968 ± 20) kJ/mol, ergibt sich mit einer Abweichung von 11.0 kJ/mol zu HEAT ein ähnliches Bild. Die Vorhersage der Standardbildungsenthalpie durch das HEAT-Protokoll legt nahe, dass die experimentellen Ergebnisse tendenziell zu groß sind.

3.4. Zusammenfassung

Es hat sich gezeigt, dass in vielen Fällen eine Übereinstimmung zwischen theoretischer Vorhersage über das HEAT-Protokoll und experimentellen Ergebnissen im Rahmen der (in der Regel ca. 7 kJ/mol übersteigenden) Fehlerbereiche gefunden wird. Widersprüche zwischen Theorie und Experiment wurden bei den betrachteten Molekülen für AlC, Al_2 , AlS sowie (für $\Delta_f H^\ominus$) AlN beobachtet, was eine erneute experimentelle Untersuchung dieser Verbindungen motiviert. Auch für die übrigen Verbindungen können die Vorhersagen des HEAT-Protokolls als Basis für weitere Experimente unter Verwendung moderner Messmethoden dienen. Schließlich gibt der Datensatz für bisher noch nicht experimentell erfasste Aluminiummoleküle eine Orientierungshilfe für deren Untersuchung und Charakterisierung.

An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass das zentrale Ergebnis von HEAT die in Tabelle 3.3 gegebenen HEAT-Energien E_{HEAT} sind. Mit genaueren experimentellen Werten für den Standardzustand von Aluminium, Phosphor und Schwefel sollte es in Zukunft möglich sein, auf dieser Basis noch genauere Vorhersagen bezüglich der Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H^\ominus$ zu machen.

4. Untersuchung elektronisch angeregter Zustände binärer Aluminiumverbindungen mittels des EOMEE-CCSD-Ansatzes

Für die binären Aluminiumverbindungen AlX der zweiten Periode, d. h. AlC, AlN, AlO und AlF, sind zahlreiche experimentelle und theoretische Studien des Grundzustands sowie der elektronisch angeregten Zustände in der Literatur^[108,144,154–156,158,175–191,197–258] zu finden. Hierbei wurden, unter anderem, Potentialkurven sowie die spektroskopischen Konstanten verschiedener Zustände dieser Systeme bestimmt. Auch in den letzten Jahren^[179,187–191,210–214,216–219,238] wurden Untersuchungen an diesen Verbindungen vorgenommen und weitere angeregte Zustände charakterisiert. Im Gegensatz hierzu sind die AlX-Moleküle der dritten Periode (AlSi, AlP, AlS und AlCl) bisher nur von geringem Interesse gewesen. Für diese Systeme liegen nur wenige Studien und experimentelle Ergebnisse vor.

Zur theoretischen Beschreibung elektronisch angeregter Zustände sind verschiedene Ansätze (z. B. basierend auf *Configuration-Interaction-Theorie*^[28] oder Dichtefunktionaltheorie^[259]) in der Literatur verfügbar. Ausgehend vom *Coupled-Cluster*-Ansatz hat sich die Gruppe der *Equation-of-Motion*-Methoden^[66] (EOM) etabliert (s. a. Abschnitt 1.2.3). Im Rahmen dieser Arbeit wird der EOMEE-CCSD-Ansatz zur Charakterisierung der Aluminiumverbindungen AlC, AlN, AlO, AlF, AlSi, AlP, AlS und AlCl verwendet. Für diese werden Potentialkurven der elektronisch angeregten Zustände erstellt und die entsprechenden Gleichgewichtsgeometrien ermittelt. Neben vertikalen Anregungsenergien werden zudem die für die Spektroskopie relevanten Energiedifferenzen T_e zwischen dem Minimum des angeregten und dem des Grundzustands bestimmt.

4.1. Aufbau des Kapitels

Die Untersuchung der oben genannten Aluminiumverbindungen (AlC, AlN, AlO, AlF, AlSi, AlP, AlS und AlCl) umfasst die qualitative Diskussion des elektronischen Grundzustands und der angeregten Zustände, den Vergleich der über den EOMEE-CCSD-Ansatz bestimmten Gleichgewichtsabstände R_e und Energiedifferenzen T_e mit anderen Arbeiten sowie die Analyse des Basissatzeinflusses auf die Gleichgewichtsgeometrie und Anregungsenergien. Hierbei werden die angeregten Zustände in energetisch aufsteigender Reihenfolge mit A, B, C, ... bezeichnet. Bedingt dadurch, dass über den EOMEE-CCSD-Ansatz, ausgehend von einem gewählten Referenzzustand, nicht alle möglichen angeregten Zustände erhalten werden (siehe Abschnitt 4.3), ist die gewählte Kennzeichnung nicht immer in Übereinstimmung mit der in der Spektroskopie üblichen Bezeichnung der Zustände mit A, B, C, ...

4.1.1. Grundzustand und angeregte Zustände

Für jedes Molekül wurde auf Basis der Hartree-Fock-Orbitale (HF-SCF-Ansatz mit aug-cc-pV5Z-Basissatz) ein Molekülorbitaldiagramm erstellt.¹ Anhand dieses Diagramms werden qualitativ die Bindungsverhältnisse des elektronischen Grundzustands in AlX diskutiert. Weiterhin wurden über

¹Zur Darstellung der Orbitale wurde hierbei das Programm Jmol^[260] verwendet. Über dieses ist es in der vorliegenden Version nicht möglich Molekülorbitale mit Beiträgen durch g- und h-Funktionen darzustellen. Aus diesem Grund wurde ein modifizierter aug-cc-pV5Z-Basissatz verwendet, aus welchem ebendiese Basisfunktionen entfernt wurden.

den *frozen-core* EOMEE-CCSD-Ansatz (fc-EOMEE-CCSD-Ansatz) mit aug-cc-pV5Z-Basissatz die Potentialkurven des untersuchten Systems für elektronische Zustände mit Anregungsenergien bis ca. 5 eV aufgenommen² und deren Gleichgewichtsabstand bestimmt. Die angeregten Zustände werden auf Basis der in der EOMEE-CCSD-Wellenfunktion dominierenden Anregungen in Verbindung mit dem genannten Molekülorbitaldiagramm charakterisiert.

4.1.2. Einordnung der Ergebnisse und genäherter Anregungsgrad

Für die angeregten Zustände werden die Gleichgewichtsabstände R_e sowie die Energiedifferenzen T_e (zwischen dem Minimum des angeregten und dem Minimum des Grundzustands) mit den Ergebnissen experimenteller und theoretischer Arbeiten anderer Autoren verglichen. Zur Beurteilung der Qualität der EOMEE-CCSD-Ergebnisse wird hierbei der in Abschnitt 1.2.3 beschriebene, genäherte Anregungsgrad (*approximate excitation level*, AEL) verwendet.

Der EOMEE-CCSD-Ansatz ist geeignet Zustände, in denen Einfachanregungen die dominanten Beiträge zum Anregungsvektor EOMEE-CCSD-Wellenfunktion liefern, gut zu beschreiben. In solchen Fällen wird ein AEL^[67] von ca. 1.0 erhalten.³ Für AEL-Werte, welche signifikant größer als 1.0 sind, weist die Wellenfunktion einen erhöhten Doppelanregungscharakter auf, welcher über den EOMEE-CCSD-Ansatz nicht korrekt beschrieben werden kann.

Ab welchem Wert der AEL als „signifikant“ gilt, ist vom betrachteten System abhängig. So finden Stanton und Bartlett^[67] für das CH⁺-Ion im Vergleich von EOMEE-CCSD- mit FCI-Resultaten für angeregte Zustände mit einem AEL-Wert kleiner 1.10 Abweichungen von weniger als 0.1 eV in den Anregungsenergien. Mit zunehmenden AEL nimmt die Diskrepanz zwischen beiden Ansätzen ebenfalls zu, sodass der Unterschied zwischen den EOMEE-CCSD- und FCI-Anregungsenergien für AEL-Werte von 1.13, 1.24 und 1.96 entsprechend 0.10 eV, 0.33 eV und 0.66 eV ist. Aus Arbeiten von Kuš und Bartlett^[261], welche unter anderem für C₂ Anregungsenergien über den EOMEE-CCSD- und FCI-Ansatz bestimmt haben, geht hervor, dass auch bei AEL-Werten kleiner 1.10 Abweichungen in den Anregungsenergien von ca. 0.2 bis 0.4 eV möglich sind. Fortenberry, King, Stanton und Crawford^[262] vergleichen in ihrer Studie der angeregten Zustände von C₂H den EOMEE-CCSD- mit dem CC3-Ansatz und erhalten für angeregte Zustände mit AEL-Werten⁴ unterhalb von 1.14 Abweichungen zwischen beiden Methoden von weniger als 0.3 eV.

Aus obiger Diskussion zeigt sich, dass sich keine eindeutige Grenze für den AEL-Wert festlegen lässt, ab welcher der Doppelanregungscharakter in der Wellenfunktion groß ist und damit deutliche Abweichungen in den Anregungsenergien zu erwarten sind. Als genereller Trend ist festzuhalten, dass AEL-Werte oberhalb von ca. 1.2 kritisch zu betrachten sind. Der von Krylov in Ref. [66] angegebene methodische Fehler für den EOMEE-CCSD-Ansatz (s. a. Ref. [263]) von 0.1 bis 0.3 eV ist in solchen Fällen nicht mehr adäquat, sondern kann auf mehrere Elektronenvolt ansteigen.

Weiterhin ist anzumerken, dass für Gleichgewichtsgeometrien die Genauigkeit des EOMEE-CCSD-Ansatzes nicht eindeutig zu benennen ist. Im Fall des Grundzustands existieren für die CCSD-Methode statistische Untersuchungen^[264–266], aus welchen ein Fehler von 0.007 Å hervorgeht. Für die über den EOMEE-CCSD-Ansatz bestimmten Gleichgewichtsabstände der angeregten Zustände ist ein größerer Fehler zu erwarten. Auch ist davon auszugehen, dass der Fehler wie auch die Anregungsenergien durch das AEL beeinflusst wird. Ein Vergleich des CCSD- und EOMEE-CCSD-Ansatzes am Beispiel der ersten beiden Zustände von AlN findet sich in

²Hierzu wurden im Abstand von ca. 0.01 Å die CCSD-Energie des Grundzustands sowie die EOMEE-CCSD-Energien der angeregten Zustände bestimmt und gegen den Bindungsabstand R aufgetragen.

³An dieser Stelle sei angemerkt, dass es über die Definition des AEL von Stanton und Bartlett^[67], welche im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, möglich ist, einen AEL-Wert kleiner 1.0 zu erhalten.

⁴Die Autoren verwenden hierbei eine von Ref. [67] abweichende Definition für den AEL-Wert, wobei die grundlegende Aussage der Größe (zunehmender Doppelanregungscharakter der Wellenfunktion mit steigendem AEL) gleich bleibt.

Abschnitt 4.3.4.

4.1.3. Basissatzkonvergenz

Es wurde die Basissatzkonvergenz der vertikalen Anregungsenergien ΔE_{exc} und der Gleichgewichtsabstände R_e untersucht. Im Fall der vertikalen Anregungsenergien ΔE_{exc} wurde hierzu zunächst der Gleichgewichtsabstand des Grundzustandes unter Verwendung eines Kompositansatzes (s. a. Kapitel 3 bzw. Ref. [144]) ermittelt. Ausgehend von diesem Gleichgewichtsabstand wurde ΔE_{exc} über den fc-EOMEE-CCSD-Ansatz mit den Basissätzen cc-pVXZ und aug-cc-pVXZ ($X = \text{D, T, Q, 5, 6}$) bzw. über den ae-EOMEE-CCSD-Ansatz (d. h. unter Berücksichtigung aller Elektronen, *all-electron*) mit aug-cc-pCVXZ-Basissatz ($X = \text{D, T, Q, 5}$) bestimmt. Abweichungen zwischen den Anregungsenergien innerhalb des Basissatzes werden mit $\Delta_{X_1 X_2} = |\Delta E_{\text{exc}}(X_1) - \Delta E_{\text{exc}}(X_2)|$, d. h. zum Beispiel für den aug-cc-pVXZ-Basissatz mit

$$\Delta_{\text{TQ}} = |\Delta E_{\text{exc}}(\text{aug-cc-pVTZ}) - \Delta E_{\text{exc}}(\text{aug-cc-pVQZ})|,$$

angegeben.

Die Abhängigkeit des Gleichgewichtsabstands R_e vom gewählten Basissatz wurde sowohl für den Grundzustand als auch für die angeregten Zustände untersucht. Hierbei wurde der ae-EOMEE-CCSD-Ansatz und als Basis die Reihe der aug-cc-pCVXZ-Basissätze ($X = \text{D, T, Q, 5}$) gewählt.

4.2. Aluminiumcarbid AIC

4.2.1. Grundzustand und angeregte Zustände

Bei AIC in seinem $4\Sigma^-$ -Grundzustand handelt es sich, wie in Abbildung 4.1 gezeigt, um ein Triradikal mit sieben Valenzelektronen. Die Elektronegativitätsdifferenz⁵ zwischen Aluminium und Kohlenstoff beträgt ca. 1.0, d. h. für AIC ist von einer polarisierten kovalenten Bindung auszugehen. Diese σ -Bindung zwischen beiden Atomen wird hierbei durch die Molekülorbitale $\phi_8^\alpha/\phi_7^\beta$ gebildet. Die übrigen Elektronen sind nicht an der Bindung beteiligt. Zwei Elektronen im $3p_z$ -Orbital des Aluminiums ($\phi_{11}^\alpha/\phi_8^\beta$) bilden ein nicht-bindendes Elektronenpaar. Die Elektronen in dem im Verhältnis zu den Valenzorbitalen des Aluminiums niedrig liegenden $2s$ -Orbital des Kohlenstoffs (ϕ_7^α) sowie die Elektronen in dessen $2p_x$ - bzw. $2p_y$ -Orbital (etwa ϕ_9^α und ϕ_{10}^α) sind ungepaart. Damit ergibt sich für AIC im Grundzustand eine Bindungsordnung von eins.

An angeregten Zuständen bis ca. 5 eV (s. a. Tabelle 4.1) werden über EOMEE-CCSD-Rechnungen für AIC sieben Quartettzustände (A 4Π , B $4\Sigma^-$, C 4Π , D 4Δ , E $4\Sigma^+$, F 4Π und G $4\Sigma^-$) erhalten. Die entsprechenden Potentialkurven sind in Abbildung 4.2 gezeigt.

Die energetisch niedrigste Anregung ist ein HOMO-LUMO-Übergang, d. h. eines der nicht-bindenden Elektronen am Aluminiumatom (ϕ_8^β) wird in das bindende π -Orbital ϕ_{10}^β überführt. Hierdurch wird die Bindung zwischen Aluminium und Kohlenstoff gestärkt, sodass sich diese von ca. 1.96 Å auf 1.79 Å verkürzt. Der resultierende 4Π -Zustand ist ein gebundener Zustand und die vertikale Anregungsenergie ausgehend vom Minimum des Grundzustands beträgt ca. 2.53 eV.

Der zweite angeregte Zustand B $4\Sigma^-$, mit einer Anregungsenergie von ca. 3.13 eV, ist ebenfalls, wie in Abbildung 4.2 zu sehen, ein gebundener Zustand. Dieser wird durch Anregung eines Elektrons aus dem nicht-bindenden HOMO (ϕ_8^β) in das bindende σ -Orbital ϕ_{15}^β erhalten. Wie im Fall von Zustand A wird hierdurch die Bindung zwischen Aluminium und Kohlenstoff gestärkt, sodass sich diese im Vergleich zum Grundzustand um ca. 0.08 Å auf 1.88 Å verkürzt.

Durch den Übergang vom nicht-bindenden HOMO (ϕ_{11}^α) (nicht-bindendes Elektronenpaar am Aluminiumatom) in das nicht-bindende π -Orbital ϕ_{17}^α (p_y -Orbital am Aluminiumatom) wird,

⁵ Ausgehend von der Elektronegativitätsskala nach Allred und Rochow^[267, 268].

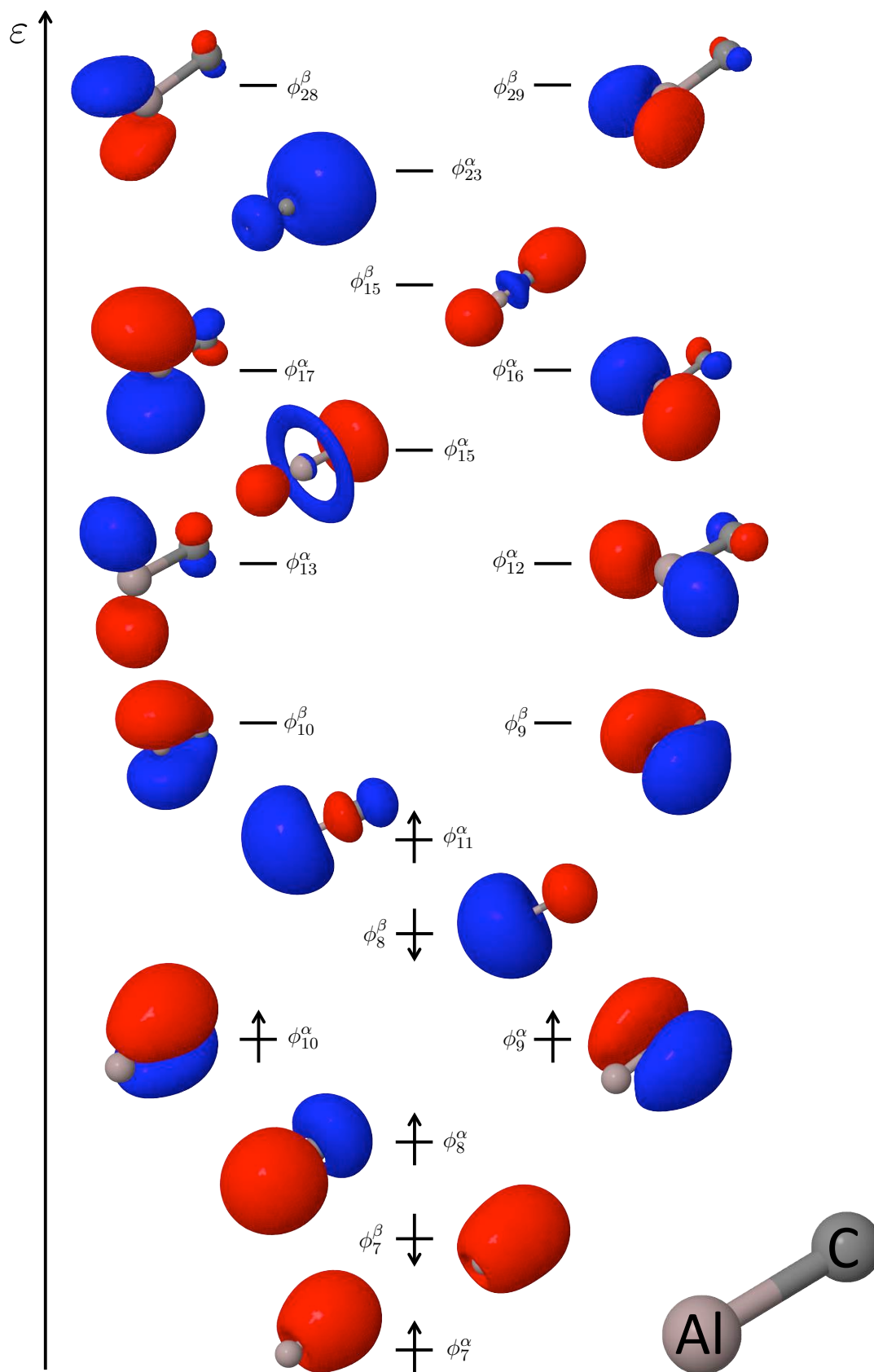


Abbildung 4.1.: Molekülorbitale des AlC-Grundzustands $X^4\Sigma^-$. Gezeigt sind der Valenzbereich sowie die für die Diskussion der angeregten Zustände relevanten virtuellen Molekülorbitale.

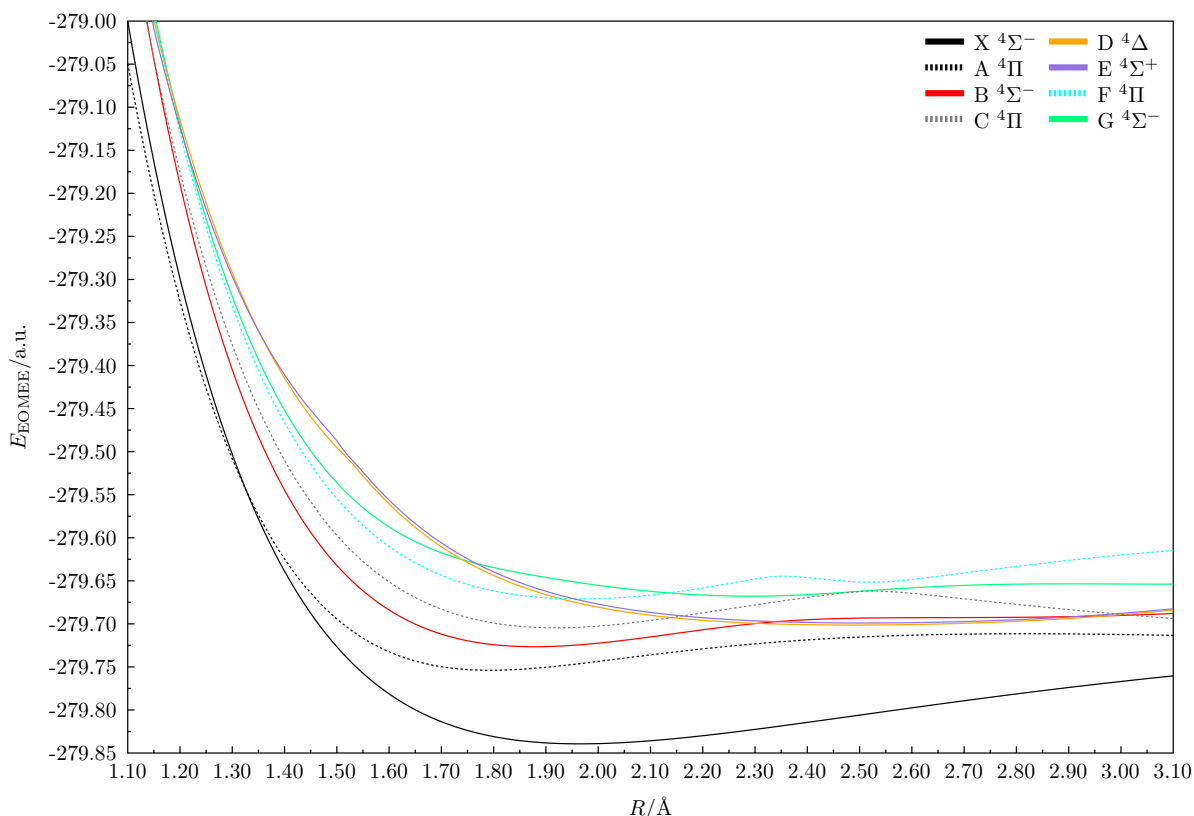


Abbildung 4.2.: Potentialkurven des Grundzustands und elektronisch angeregter Zustände von AIC berechnet auf Basis des fc-EOMEE-CCSD-Ansatzes unter Verwendung des aug-cc-pV5Z-Basissatzes.

mit einer Anregungsenergie von ca. 3.68 eV, der dritte angeregte Zustand C 4Π erreicht. Der Bindungsabstand bleibt für diesen Zustand mit 1.92 Å nahezu unverändert, d. h. er ist um nur ca. 0.04 Å kürzer als der des Grundzustands. Wie in Abbildung 4.2 zu erkennen, handelt es sich auch bei diesem Zustand um einen gebundenen Zustand. Ein auffälliges Merkmal des Kurvenverlaufs ist das lokale Maximum bei ca. 2.52 Å. Dieses ergibt sich aus einer vermiedenen Kreuzung⁶ der Zustände C und F 4Π bei diesem Bindungsabstand.

Für den D 4Δ -Zustand sowie den E $4\Sigma^+$ -Zustand ist in Abbildung 4.2 ein nahezu identischer Verlauf mit schwach ausgeprägten Minima zu beobachten, wobei sich die Anregungsenergien mit ca. 4.44 eV (D) bzw. 4.54 eV (E) nur geringfügig (d. h. um ca. 800 cm^{-1}) unterscheiden. Die Ähnlichkeit der Zustände ist darauf zurückzuführen, dass die dominanten Beiträge zur EOMEE-CCSD-Wellenfunktion in beiden Fällen (siehe Tabelle A.2) gleich sind (wenn auch mit unterschiedlicher Wichtung der entsprechenden Anregungen). Die Anregung für den 4Δ -Zustand wie auch für den $4\Sigma^+$ -Zustand erfolgt aus den einfach besetzten 2p-Orbitalen des Kohlenstoffs ($\phi_9^\alpha/\phi_{10}^\alpha$) in die nicht-bindenden p_x - bzw. p_y -Orbitale (ϕ_{16}^α bzw. ϕ_{17}^α) des Aluminiums. Für beide Zustände kommt es damit zu einem Ladungstransfer vom Kohlenstoff zum Aluminium. Der Bindungsabstand beider Zustände vergrößert sich durch die Anregung eines Elektrons auf 2.49 Å (Zustand D) bzw. 2.51 Å (Zustand E). Hierbei ist allerdings zu beachten, dass für beide Zustände ein AEL von ca. 1.3 erhalten wird. Entsprechend ist für beide Zustände, bedingt durch diesen erhöhten Doppelanregungscharakter, ein größer Fehler in den Anregungsenergien und Bindungsabständen zu erwarten (s. a. Abschnitt 4.1.2).

Die EOMEE-CCSD-Wellenfunktion des dritten angeregten Π -Zustandes, F 4Π , weist ver-

⁶Im adiabatischen Bild der Born-Oppenheimer-Näherung ist es für zweiatomige Moleküle aus Symmetriegründen nicht möglich, dass Zustände gleicher Symmetrie, wie hier für Zustand C und F der Fall, kreuzen (siehe z. B. Ref. [181]).

Tabelle 4.1.: Grundzustand und elektronisch angeregte Zustände des AIC-Moleküls mitsamt vertikaler EOMEE-CCSD-Anregungsenergie ΔE_{exc} , Energie des angeregten Zustands E_{EOMEE} , dominanter Anregung (bezogen auf das in Abb. 4.1 gezeigte Molekülorbitaldiagramm), Gleichgewichtsabstand R_e und zugehöriger Energie $E(R_e)$, Energiedifferenz der Minima von Grundzustand und angeregtem Zustand T_e sowie dem genäherten Anregungsgrad (AEL) berechnet über den fc-EOMEE-CCSD-Ansatz unter Verwendung des aug-cc-pV5Z-Basissatzes.

Zustand	vertikale Anregung			Minimum des Zustands			AEL
	$\Delta E_{\text{exc}}/\text{eV}$	$E_{\text{EOMEE}}/\text{a.u.}$	dominante Anreg.	$R_e/\text{\AA}$	$E(R_e)/\text{a.u.}$	T_e/cm^{-1}	
X $^4\Sigma^-$		-279.839358		1.9649	-279.839358		
A $^4\Pi$	2.53	-279.746214	$\phi_8^\beta \rightarrow \phi_{10}^\beta$	1.7943	-279.753876	18761	1.10
B $^4\Sigma^-$	3.13	-279.724325	$\phi_8^\beta \rightarrow \phi_{15}^\beta$	1.8775	-279.726576	24753	1.20
C $^4\Pi$	3.68	-279.703961	$\phi_{11}^\alpha \rightarrow \phi_{17}^\alpha$	1.9183	-279.704658	29563	1.14
D $^4\Delta$	4.44	-279.676233	$\phi_9^\alpha \rightarrow \phi_{16}^\alpha$	2.4884	-279.701369	30285	1.28
E $^4\Sigma^+$	4.54	-279.672535	$\phi_{10}^\alpha \rightarrow \phi_{16}^\alpha$	2.5087	-279.698996	30806	1.29
F $^4\Pi$	4.58	-279.671068	$\phi_8^\alpha \rightarrow \phi_{17}^\alpha$	1.9653	-279.671068	36935	1.55
G $^4\Sigma^-$	5.09	-279.652289	$\phi_{11}^\alpha \rightarrow \phi_{23}^\alpha$	2.2918	-279.667878	37635	1.15

schiedene Beiträge gleicher Bedeutung (siehe Tabelle A.2) mit gegenläufigen Effekten auf den Bindungsabstand auf.⁷ Entsprechend liegt die Vermutung nahe, dass sich die verschiedenen Beiträge ausgleichen und der Bindungsabstand sich mit 1.97 Å im Vergleich zum Grundzustand (1.96 Å) effektiv nicht verändert. Da allerdings für den F $^4\Pi$ -Zustand ein signifikanter Doppelanregungscharakter festzustellen ist (AEL = 1.55), ist auf dieser Basis eine Diskussion der Bindungslänge mit großer Unsicherheit verbunden. Der Verlauf der Potentialkurve für F $^4\Pi$ weist neben dem globalen Minimum bei 1.97 Å ein zusätzliches lokales Minimum bei ca. 2.52 Å auf. Dieses lokale Minimum ist zum einen durch eine vermiedene Kreuzung mit Zustand C (siehe dort) und zum anderen durch eine vermiedene Kreuzung bei ca. 2.37 Å mit einem höhergelegenen $^3\Pi$ -Zustand bedingt. Es handelt sich bei F $^4\Pi$ um einen gebundenen Zustand, welcher mit einer Anregungsenergie von ca. 4.58 eV nahe an den Zuständen D und E liegt (Abweichung ca. 1129 cm^{-1} bzw. 323 cm^{-1}).

Der letzte untersuchte Zustand ist G $^4\Sigma^-$ mit einer Anregungsenergie von ca. 5.09 eV. Der in der EOMEE-CCSD-Wellenfunktion dominierende Beitrag entspricht in diesem Fall der Anregung eines der Elektronen des nicht-bindenden Elektronenpaares am Aluminiumatom (ϕ_{11}^α , HOMO) in das bindende σ -Orbital ϕ_{23}^α .⁸ Bei Bestimmung des Minimums der Potentialkurve des G $^4\Sigma^-$ -Zustands wird eine Bindungslänge von 2.29 Å erhalten, was ca. 0.33 Å länger als die Bindung im Grundzustand ist.

4.2.2. Einordnung der Ergebnisse

Erste Untersuchungen an AIC wurden 1988 von Bauschlicher, Langhoff und Pettersson^[180] durchgeführt, die, basierend auf dem CASSCF-Ansatz^[1] und MRCI-Ansatz^[1], Potentialkurven, Gleichgewichtsabstände, T_e -Werte und Schwingungsfrequenzen für achtzehn angeregte Zustände bestimmt haben. Im Jahr 1990 erfolgte durch Knight, Cobranchi, Herlong und Arrington^[176] die experimentelle Charakterisierung des Grundzustandes über ESR-Spektroskopie sowie die

⁷Diese Beiträge entsprechen der Anregung aus dem die Bindung bildenden Orbital ϕ_8^α in das nicht-bindende π -Orbital ϕ_{17}^α (p_y -Orbital am Aluminiumatom), aus dem nicht-bindenden σ -Orbital ϕ_8^β (nicht-bindendes Elektronenpaar am Aluminiumatom) in das nicht-bindende π -Orbital ϕ_{29}^β (p_x -Orbital am Aluminiumatom), aus ϕ_8^α (σ -Bindung) in das nicht-bindende π -Orbital ϕ_{13}^α (p_y -Orbital am Aluminiumatom) sowie aus ϕ_8^β (nicht-bindend) in das bindende π -Orbital ϕ_{10}^β .

⁸In Abbildung 4.1 ist für ϕ_{23}^α kein Überlapp entlang der Bindungsachse zu erkennen. Mittels Jmol^[260] ist es aufgrund der diffusen Atomorbitale, aus denen sich ϕ_{23}^α zusammensetzt, nicht möglich, gleichzeitig diesen Überlapp sowie das vollständige Orbital darzustellen. Es wurde sich für eine vollständige Darstellung des Orbitals entschieden.

Tabelle 4.2.: Experimentelle (e) und theoretisch (t) vorhergesagte Bindungsabstände (in Å) des Grundzustandes sowie der angeregten Quartettzustände des Aluminiumcarbids AIC.

Jahr	diese Arbeit	1988 ^[180] (t ^a)	1993 ^[177] (e ^b)	1999 ^[156] (t ^c)	2001 ^[175] (t ^d)	2001 ^[175] (t ^e)	2009 ^[179] (e ^f)
X $^4\Sigma^-$	1.9557	1.978	1.9550	1.9544	1.970	1.971	1.9550
A $^4\Pi$	1.7821	1.824	—	1.7779	1.806	1.805	1.7847
B $^4\Sigma^-$	1.8644	1.929	1.8942	—	1.913	1.916	1.8939
C $^4\Pi$	1.9089	1.964	—	—	1.964 ^g	1.959 ^g	—
D $^4\Delta$	2.4901	—	—	—	2.267 ^g	2.55 ^g	—
E $^4\Sigma^+$	2.5100	—	—	—	3.3420 ^g	2.775 ^g	—
F $^4\Pi$	1.9551	—	—	—	1.982 ^g	1.981 ^g	—
G $^4\Sigma^-$	2.2780	—	—	—	2.328 ^g	2.25 ^g	—

^aMRCI/ANO-Basissatz ^bEmissionsspektroskopie ^cCCSD(T)-Ansatz/Widmark-Malmqvist-Roos-Basissatz
^dMRCI/modifizierter cc-pV5Z-Basissatz ^eMRCI+Q/modifizierter cc-pV5Z-Basissatz ^fEmissionsspektroskopie
^gDie in dieser Arbeit mit C $^4\Pi$, D $^4\Delta$, E $^4\Sigma^+$, F $^4\Pi$ und G $^4\Sigma^-$ bezeichneten Zustände liegen in Ref. [175] in der energetischen Reihenfolge D $^4\Delta$, E $^4\Sigma^+$, C $^4\Pi$, G $^4\Sigma^-$, F $^4\Pi$ vor.

Vorhersage von Feinstrukturparametern über den MRCI-Ansatz. Erste Untersuchungen des B $^4\Sigma^-$ -X $^4\Sigma^-$ -Systems wurden 1993 sowohl durch Brazier^[177] für AIC in der Gasphase über Emissionsspektroskopie wie auch durch Thoma, Caspary, Wurfel und Bondybey^[178] für AIC in einer Argonmatrix über Fluoreszenzspektroskopie durchgeführt. In ihrer Studie energetisch niedrig liegender angeregter Zustände haben Gutsev, Jena und Bartlett^[156] 1999 CCSD(T)-Rechnungen an AIC vorgenommen und neben Energien auch Gleichgewichtsabstände, Schwingungsfrequenzen und Rotationskonstanten ermittelt. Die bisher umfassendste theoretische Studie der angeregten AIC-Zustände wurde 2001 von Tzeli und Mavridis^[175] veröffentlicht. In dieser bestimmten die Autoren unter Verwendung des CASSCF- und MRCI(+Q)-Ansatzes Potentialkurven von 29 angeregten Zuständen sowie deren Dissoziationslimits, Gleichgewichtsabstände, Schwingungsfrequenzen, Rotations-Vibrations-Kopplungskonstanten, Zentrifugaldehnungskonstanten, Dipolmoment, Partialladungen und Energiedifferenzen T_e . Das Gasphasenspektrum von AIC wurde 2009 erneut durch Brazier und Tandoc^[179] aufgenommen, wobei die 1993 gemessenen Rotationslinien des B $^4\Sigma^-$ -X $^4\Sigma^-$ -Systems^[177] bestätigt wurden. In dieser Arbeit wurde auch erstmals das A $^4\Pi$ -X $^4\Sigma^-$ -System experimentell beobachtet.

Diskussion der Gleichgewichtsabstände

In Tabelle 4.2 sind die in dieser Arbeit über den ae-EOMEE-CCSD-Ansatz (mit aug-cc-pCV5Z-Basissatz) bestimmten Bindungsabstände theoretischen und experimentellen Ergebnissen anderer Autoren gegenübergestellt.

Im Vergleich der experimentellen Ergebnisse von Brazier et al.^[177,179] für den Gleichgewichtsabstand des $^4\Sigma^-$ -Grundzustands (1.9550 Å) mit der theoretischen Vorhersage auf Basis des CCSD-Ansatzes dieser Arbeit (1.9557 Å), den CCSD(T)-Ergebnissen von Gutsev et al.^[156] (1.9544 Å) sowie den MRCI-Ergebnissen von Bauschlicher et al.^[180] (1.978 Å) und Tzeli et al.^[175] (1.970 Å MRCI, 1.971 Å MRCI+Q) wird sowohl über den CCSD- (mit aug-cc-pCV5Z-Basissatz) wie auch den CCSD(T)-Ansatz (mit Widmark-Malmqvist-Roos-Basissatz) die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erhalten. Die Abweichungen zu den Ergebnissen von Brazier et al. betragen 0.0007 Å für den CCSD-Ansatz bzw. 0.0006 Å für den CCSD(T)-Ansatz.⁹ Im Gegensatz hierzu weichen die MRCI-Ergebnisse um mehr als 0.02 Å von den experimentellen Werten und um mehr als 0.01 Å von den CCSD-Resultaten ab. Bedingt durch die unterschiedlichen Basissätzen, welche in den oben genannten theoretischen Untersuchungen zur Anwendung

⁹Die CCSD- und CCSD(T)-Ergebnisse weichen hierbei um 0.0013 Å voneinander ab, d. h. der CCSD-Ansatz liefert einen größeren und der CCSD(T)-Ansatz einen kleineren Abstand als das Experiment. Ein direkter Vergleich beider CC-Methoden ist aufgrund der Tatsache, dass unterschiedliche Basissätze in den Rechnungen eingesetzt wurden, an dieser Stelle nicht sinnvoll.

kamen, ist ein direkter Vergleich nur eingeschränkt möglich. Bedingt durch die Verwendung des aug-cc-pCV5Z-Basissatzes in den (EOMEE-)CCSD-Rechnungen ist davon auszugehen, dass der Basissatzfehler für die (EOMEE-)CCSD-Ergebnisse im Vergleich zu den übrigen Vorhersagen deutlich geringer ist.

Die für den Grundzustand gemachten Beobachtungen lassen sich auf den ersten angeregten Zustand übertragen. Sowohl das EOMEE-CCSD-Ergebnis dieser Arbeit (1.7821 Å) wie auch das CCSD(T)-Ergebnis von Gutsev et al.^[156] (1.7779 Å) sind mit einer Abweichung von ca. 0.003 Å bzw. 0.007 Å in guter Übereinstimmung mit dem Messergebnis von Brazier et al.^[179] (1.7847 Å). Über den MRCI- bzw. MRCI+Q-Ansatz erhalten Bauschlicher et al.^[180] (1.824 Å) bzw. Tzeli et al.^[175] (1.805 Å) im Vergleich mit dem Experiment einen um mehr als 0.02 Å größeren Bindungsabstand.

Während der (EOMEE-)CCSD-Ansatz für die ersten beiden Zustände von AlC eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten aufweist, sind die Unterschiede für den zweiten angeregten Zustand deutlich größer. Brazier et al.^[179] finden für den B $4\Sigma^-$ -Zustand einen Gleichgewichtsabstand von 1.8939 Å, was um ca. 0.03 Å größer als das EOMEE-CCSD-Ergebnis mit 1.8644 Å ist. In Anbetracht der Tatsache, dass der zweite angeregte Zustand mit einem AEL von 1.20 einen nicht vernachlässigbaren Doppelanregungscharakter aufweist, ist diese Abweichung nicht unerwartet. Die Unterschiede zwischen experimentellen und MRCI-Ergebnissen^[175, 180] sind in der gleichen Größenordnung wie für das EOMEE-CCSD-Resultat.

Für die höher angeregten Zustände (C bis G) liegen keine experimentellen Resultate vor. Im Rahmen des EOMEE-CCSD-Ansatzes wird für diese Zustände ein AEL größer als 1.10 gefunden (siehe Tabelle 4.1). Der Doppelanregungscharakter ist hierbei für Zustand D, E und F nicht vernachlässigbar, sodass der über den EOMEE-CCSD-Ansatz bestimmte Gleichgewichtsabstand dieser Zustände als grobe Abschätzung betrachtet werden sollte. Dies gilt im Besonderen für Zustand F mit einem AEL von 1.55.

Im Vergleich der MRCI+Q-Ergebnisse von Tzeli et al.^[175] mit den EOMEE-CCSD-Ergebnissen ergeben sich für die angeregten Zustände A bis G Unterschiede im Bereich von ca. 0.02 Å bis 0.06 Å, wobei die über den MRCI+Q-Ansatz bestimmten Gleichgewichtsabstände (ausgenommen Zustand G) größer als die EOMEE-CCSD-Resultate sind. Eine Ausnahme bildet hierbei Zustand E, welcher eine Abweichung von ca. 0.27 Å zu dem EOMEE-CCSD-Ergebnis aufweist. Hierbei ist keine Korrelation des AEL mit den Abweichungen zwischen den MRCI+Q- und EOMEE-CCSD-Werten zu beobachten.

Die Bestimmung der Gleichgewichtsabstände über den EOMEE-CCSD-Ansatz liefert für AlC damit kein einheitliches Bild. Anhand von Zustand A und B wird deutlich, dass sich der Doppelanregungscharakter der angeregten Zustände deutlich auf die bestimmten Bindungslängen auswirkt. Während die Abweichungen zum Experiment für den ersten angeregten Zustand sogar unter dem für den CCSD-Ansatz bestimmten statistischen Fehler liegt, sind für den zweiten angeregten Zustand signifikante Unterschiede zu beobachten. Bedingt dadurch, dass viele der angeregten Quartettzustände von AlC einen deutlichen Doppelanregungscharakter aufweisen, erscheint es sinnvoll, dieses System beispielsweise unter Berücksichtigung von Dreifachanregungen, d. h. über den EOMEE-CCSDT-Ansatz, weiter zu untersuchen.

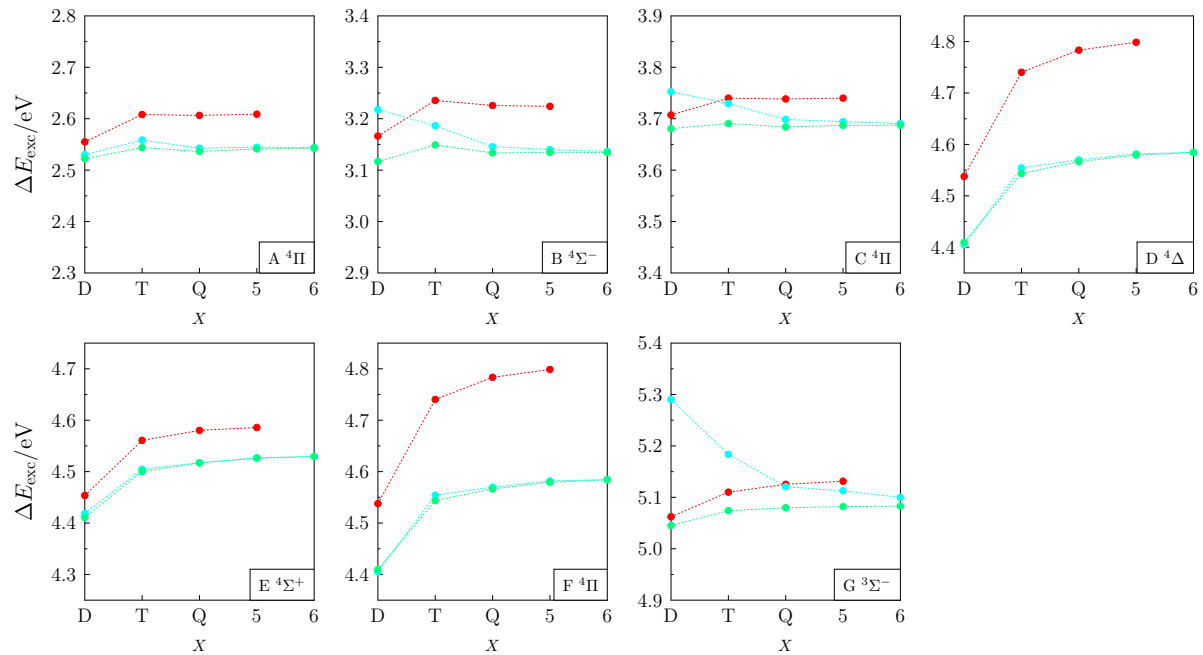
Diskussion der Energiedifferenzen T_e

Experimentelle Ergebnisse für die Energiedifferenzen T_e liegen durch Arbeiten von Brazier et al.^[177, 179] für die ersten beiden angeregten Zustände A 4Π und B $4\Sigma^-$ vor. Für den ersten angeregten Zustand stimmen Experiment und das EOMEE-CCSD-Ergebnis innerhalb von ca. 1060 cm^{-1} überein. Unter Berücksichtigung, dass für den EOMEE-CCSD-Ansatz eine Genauigkeit von ca. 800 bis 2400 cm^{-1} (0.1 bis 0.3 eV) postuliert wird, ist dies als gute Übereinstimmung zu bewerten. Wie bereits in der Diskussion der Gleichgewichtsabstände diskutiert (siehe oben), besitzt Zustand B mit einem AEL von 1.20 einen erhöhten Doppelanregungscharakter. Entsprechend ist eine Abweichung von ca. 2890 cm^{-1} zwischen den experimentellen Resultaten

Tabelle 4.3.: Experimentelle (e) und theoretisch (t) vorhergesagte Energiedifferenzen T_e (in cm^{-1}) zwischen den Minima der angeregten Quartettzustände und des Grundzustandes für das Aluminiumcarbid AIC.

Jahr	diese Arbeit	1988 ^[180] (t ^a)	1993 ^[177] (e ^b)	1999 ^[156] (t ^c)	2001 ^[175] (t ^d)	2001 ^[175] (t ^e)	2009 ^[179] (e ^f)
A ⁴ Π	19069	18149	—	18712	17622	17536	18012
B ⁴ Σ ⁻	25314	22588	22426	—	22079	21728	22426
C ⁴ Π	29922	28708	—	—	28573 ^g	25314 ^g	—

^aMRCI/ANO-Basissatz (siehe Ref. [180]) ^bEmissionsspektroskopie ^cCCSD(T)/Widmark-Malmqvist-Roos Basissatz ^dMRCI/modifizierter cc-pV5Z-Basissatz ^eMRCI+Davidson Korrektur/modifizierter cc-pV5Z-Basissatz ^fEmissionsspektroskopie; die exp. Fehler für alle angegebenen Werte sind kleiner 0.1 cm^{-1} ^gDie Zustände in Ref. [175] liegen im Vergleich zu dieser Arbeit in der Reihenfolge D ⁴Δ, E ⁴Σ⁺, C ⁴Π vor. Der angegebene Wert bezieht sich auf den ⁴Π-Zustand. Für den ⁴Δ Zustand wird ein Wert von 25314 cm^{-1} erhalten.

**Abbildung 4.3.:** Anregungsenergien ΔE_{exc} der angeregten Zustände von AIC in Abhängigkeit des Basissatzes (● aug-cc-pCVXZ, ● cc-pVXZ (fc), ● aug-cc-pVXZ (fc)). Die zugrundeliegenden Daten sind in Tabelle A.3 zusammengefasst.

von Brazier et al. und dem EOMEE-CCSD-Ergebnis nicht unerwartet. Die MRCI+Q-Ergebnisse von Tzeli et al.^[175] sind für beide Zustände in besserer Übereinstimmung mit dem Experiment (innerhalb von ca. 500 cm^{-1} bis 700 cm^{-1}) als der EOMEE-CCSD-Ansatz. Die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment wird für die MRCI-Ergebnisse von Bauschlicher et al.^[180] erhalten. In Anbetracht des in diesen Rechnungen verwendeten relativ kleinen Basissatzes (und im Vergleich mit MRCI-Ergebnissen von Tzeli et al.^[175]) kann Fehlerkompensation eine Ursache für die gute Übereinstimmung sein. Für die höher angeregten Zustände (D bis G) liegen keine experimentellen Ergebnisse vor. Bedingt dadurch, dass über den EOMEE-CCSD- und MRCI(+Q)-Ansatz^[175] eine unterschiedliche Reihenfolge der angeregten Zustände erhalten wird (vgl. Anmerkungen zu Tabelle 4.3), ist ein Vergleich der über diese Methoden bestimmten Energiedifferenzen in diesem Fall nicht sinnvoll.

Analog zu den Gleichgewichtsabständen zeigt sich auch für die Energiedifferenzen T_e , dass für Zustände mit dominantem Einfachanregungscharakter eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erhalten wird.

4.2.3. Basissatzkonvergenz

Anregungsenergien

In Abbildung 4.3 sind die Anregungsenergien für die elektronisch angeregten Zustände des AIC-Moleküls für verschiedene Basissätze gezeigt. Im Vergleich der Basissätze zeigt sich, dass der cc-pVXZ- sowie aug-cc-pVXZ-Basissatz (für den fc-EOMEE-CCSD-Ansatz) zum gleichen Limit konvergieren (Unterschiede für $X=6$ kleiner 0.02 eV), wobei über den aug-cc-pCVXZ-Basissatz (für den ae-EOMEE-CCSD-Ansatz) für Zustand A-F ab $X=T$ eine höhere Anregungsenergie erhalten wird. Im Fall von Zustand G ist dies ab $X=Q$ der Fall. Die Abweichungen zwischen dem ae-EOMEE-CCSD-Ansatz mit aug-cc-pCV5Z-Basissatz und dem fc-EOMEE-CCSD-Ansatz mit aug-cc-pV5Z-Basissatz sind hierbei ca. 0.1 eV¹⁰ und damit im Rahmen des EOMEE-CCSD-Fehlers signifikant.

Innerhalb der Basissätze sind bereits die Unterschiede (siehe Abschnitt 4.1.3) Δ_{TQ} kleiner als 0.05 eV¹¹ und sinken für Δ_{Q5} und Δ_{56} auf ca. 0.01 eV. Da der Fehler der Anregungsenergien ca. 0.1 eV beträgt, sind damit die $X=T$ Basissätze in diesem Kontext ausreichend. Von einer Verwendung von Basissätzen mit $X=D$ ist abzuraten, da für diese nicht die korrekte energetische Reihenfolge der Zustände erhalten wird.

Gleichgewichtsgeometrien

Die über verschiedene Basissätze bestimmten Gleichgewichtsabstände sind in Tabelle 4.4 zusammengestellt. Für den ae-EOMEE-CCSD-Ansatz sind zwischen den Basissätzen aug-cc-pCVDZ und aug-cc-pCVTZ Abweichungen von ca. 0.03 bis 0.06 Å, zwischen den Basissätzen aug-cc-pCVTZ und aug-cc-pCVQZ von ca. 0.005 bis 0.014 Å und zwischen den Basissätzen aug-cc-pCVQZ und aug-cc-pCV5Z von ca. 0.0008 bis 0.0034 Å festzustellen. Die Verringerung des Basissatzfehlers durch Verwendung des aug-cc-pCV5Z-Basissatzes liegt unterhalb des methodischen Fehlers des CCSD-Ansatzes (siehe oben), weshalb die Verwendung des aug-cc-pCVQZ-Basissatzes zur Bestimmung der Gleichgewichtsgeometrien ausreichend ist.

Im Vergleich des fc-EOMEE-CCSD-Ansatzes (mit aug-cc-pV5Z-Basissatz) mit dem ae-EOMEE-CCSD-Ansatz (mit aug-cc-pCV5Z-Basissatz) zeigt sich, dass die Abweichungen ca. 0.01 Å oder weniger betragen. Damit ist der fc-EOMEE-CCSD-Ansatz unter Verwendung des aug-cc-pV5Z-Basissatzes für eine qualitative Beschreibung des Bindungsabstandes, wie sie im Fall der Potentialkurve (siehe Abb. 4.2) durchgeführt wurde, für AIC eine geeignete Wahl.

Tabelle 4.4.: Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands und der elektronisch angeregten Zustände von AIC bestimmt über den fc-EOMEE-CCSD-Ansatz mit aug-cc-pV5Z-Basissatz sowie über den ae-EOMEE-CCSD-Ansatz mit aug-cc-pCVXZ-Basissatz ($X = D, T, Q, 5$).

	aug-cc-pV5Z	aug-cc-pCVXZ			
		$X = D$	$X = T$	$X = Q$	$X = 5$
X $^4\Sigma^-$	1.9649	2.0107	1.9691	1.9584	1.9557
A $^4\Pi$	1.7943	1.8395	1.7978	1.7855	1.7821
B $^4\Sigma^-$	1.8775	1.9138	1.8781	1.8673	1.8644
C $^4\Pi$	1.9183	1.9521	1.9181	1.9106	1.9089
D $^4\Delta$	2.4884	2.5661	2.5064	2.4925	2.4901
E $^4\Sigma^+$	2.5087	2.5832	2.5258	2.5123	2.5100
F $^4\Pi$	1.9653	1.9937	1.9643	1.9571	1.9551
G $^4\Sigma^-$	2.2918	*	2.2835	2.2789	2.2780

* Zustand ist für diesen Basissatz über CFOUR (bedingt durch Konvergenzprobleme) nicht zugänglich.

¹⁰Mit Ausnahme von Zustand F mit einer Abweichung von 0.22 eV und Zustand G mit einer Abweichung von kleiner 0.05 eV.

¹¹Mit Ausnahme von Zustand G für fc-EOMEE-CCSD mit 0.06 eV.

4.3. Aluminiumnitrid AlN

Bei Aluminiumnitrid handelt es sich um ein interessantes System, da die Energien der Minima der ersten beiden elektronischen Zustände nahezu identisch sind. Die Frage, bei welchem dieser beiden Zustände es sich um den Grundzustand handelt, ist nicht abschließend geklärt und in unterschiedlichen quantenchemischen Rechnungen wird entweder der erste ${}^3\Pi$ -Zustand^[155, 186, 188–190, 213] oder der erste ${}^3\Sigma^-$ -Zustand^[156, 188] als Grundzustand identifiziert. Unter Verwendung eines auf dem CC-Ansatz basierenden Kompositschemas¹² zur Bestimmung des energetischen Minimums hat sich gezeigt^[269], dass der erste ${}^3\Pi$ -Zustand um ca. 0.002 H (0.05 eV) niedriger als der ${}^3\Sigma^-$ -Zustand liegt.

Diese geringe Separation der ersten beiden Zustände motiviert es, die angeregten Zustände des Systems sowohl ausgehend vom ${}^3\Pi$ - als auch vom ${}^3\Sigma^-$ -Zustand über den EOMEE-CCSD-Ansatz zu untersuchen. Die Ein- und Zweifachanregungen, für welche Anregungsenergien kleiner als ca. 5 eV zu erwarten sind, sind in Tabelle 4.5 zusammengestellt. Im direkten Vergleich beider Referenzzustände wird deutlich, dass die Wahl des Referenzzustands einen wesentlichen Einfluss auf die Beschreibung der angeregten Zustände hat. So wird beispielsweise durch die Einfachanregung $6\sigma \rightarrow 2\pi$, ausgehend vom ${}^3\Pi$ -Referenzzustand, ein angeregter ${}^3\Sigma^+$ -Zustand (siehe Abbildung 4.4) erhalten. Für die Beschreibung des gleichen Zustands, ausgehend vom ${}^3\Sigma^-$ -Referenzzustand, ist hingegen eine Doppelanregung ($6\sigma \rightarrow 2\pi$, $7\sigma \rightarrow 2\pi$) erforderlich. Unter Berücksichtigung, dass über den EOMEE-CCSD-Ansatz Zustände mit signifikantem Doppelanregungscharakter nur unzureichend beschrieben werden können^[67], verdeutlicht dieses Beispiel, dass die Wahl des Referenzzustands im Rahmen des EOMEE-CCSD-Ansatzes einen direkten Einfluss auf die Qualität der Ergebnisse hat.

Aus diesem Grund wurden die angeregten Zustände von AlN über den EOMEE-CCSD-Ansatz sowohl ausgehend vom ${}^3\Pi$ - wie auch vom ${}^3\Sigma^-$ -Zustand bestimmt. Die entsprechenden Ergebnisse werden im Folgenden in den Abschnitten 4.3.1 und 4.3.2 diskutiert.

4.3.1. Beschreibung angeregter Zustände ausgehend vom ${}^3\Pi$ -Referenzzustand

Der erste ${}^3\Pi$ -Zustand von AlN besitzt die elektronische Konfiguration $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2 6\sigma^2 2\pi^3 7\sigma^1$. Der Valenzbereich ist in einem vereinfachten Molekülorbitaldiagramm in Abbildung 4.4 und, unter Berücksichtigung der im Rahmen des UHF-Ansatzes aufgehobenen Entartung der Ortsorbitale, in Abbildung 4.5 gezeigt. Aufgrund der hohen Elektronegativitätsdifferenz zwischen Aluminium und Stickstoff von ca. 1.6 ist von einer stark polarisierten Bindung auszugehen. Wie in Abbildung 4.5 zu sehen bilden die Elektronen in den Molekülorbitalen $\phi_{11}^\alpha/\phi_8^\beta$ sowie $\phi_{10}^\alpha/\phi_9^\beta$ am Aluminium- bzw. Stickstoffatom lokalisierte, nicht-bindende Elektronenpaare. Ebenso ist das ungepaarte Elektron des Stickstoffs im $2p_x$ -Orbital ϕ_9^α nicht an der Bindung beteiligt. Von den verbleibenden Orbitalen ist ϕ_8^α bindend, wohingegen ϕ_7^α und ϕ_7^β effektiv dem $2s$ -Orbital des Stickstoffs entsprechen. Dies ist auf den stark polaren Charakter der Bindung zurückzuführen, sodass AlN in einer Form zwischen Al^+N^- und einer durch $\phi_8^\alpha/\phi_7^\beta$ gebildeten σ -Bindung vorliegt.

Die Verwendung des ${}^3\Pi$ -Zustands als Referenz (im Folgenden mit X bezeichnet) im Rahmen der EOMEE-CCSD-Behandlung stellt eine Herausforderung dar, da die Zustandssymmetrie für diesen in AlN gebrochen und damit die Entartung der Zustände aufgehoben ist. Entsprechend spalten zum Beispiel ${}^3\Pi$ -Zustände (in C_{2v} -Symmetrie) in ihre B_1 - und B_2 -Komponenten und ${}^3\Delta$ -Zustände in ihre A_1 - und A_2 -Komponenten auf. Bei Bestimmung der angeregten Zustände über den EOMEE-CCSD-Ansatz werden, bedingt durch diese Aufspaltung, damit für beide

¹²Geometrie bestimmt über den HF-SCF-Ansatz extrapoliert unter Verwendung der Basissätze cc-pVXZ (mit $X=Q,5,6$), Korrektur für störungstheoretische Dreifachanregungen über den fc-CCSD(T)-Ansatz extrapoliert unter Verwendung der Basissätze cc-pVXZ (mit $X=5,6$), Korrektur der Dreifachanregungen auf Basis des fc-CCSDT-Ansatzes mit cc-pVTZ-Basissatz, Korrektur der Vierfachanregungen auf Basis des fc-CCSDTQ-Ansatzes mit cc-pVDZ-Basissatz, Korrektur der Korrelation durch die Elektronen der inneren Schale über den CCSD(T)-Ansatz unter Verwendung des cc-pCV5Z-Basissatzes.

Tabelle 4.5.: Ein- und Zweifachanregungen ausgehend von dem in Abbildung 4.4 gezeigten $^3\Pi$ -Zustand und entsprechende Anregungen ausgehend vom $^3\Sigma^-$ -Zustand.

$^3\Pi$ -Referenzzustand	$^3\Sigma^-$ -Referenzzustand	Zustand	EOMEE
—	$7\sigma \rightarrow 2\pi$	$^3\Pi$	X / A'
$7\sigma \rightarrow 3\pi$	$7\sigma \rightarrow 2\pi, 7\sigma \rightarrow 3\pi$	$^3\Delta$	D, E
$7\sigma \rightarrow 8\sigma$	$7\sigma \rightarrow 2\pi, 7\sigma \rightarrow 8\sigma$	$^3\Pi$	
$2\pi \rightarrow 7\sigma$	—	$^3\Sigma^-$	A / X'
$2\pi^\beta \rightarrow 8\sigma$	$7\sigma \rightarrow 8\sigma$	$^3\Sigma^-$	
$2\pi^\beta \rightarrow 3\pi$	$7\sigma \rightarrow 3\pi$	$^3\Pi$	
$6\sigma \rightarrow 2\pi$	$7\sigma \rightarrow 2\pi, 6\sigma \rightarrow 2\pi$	$^3\Sigma^+$	B
$6\sigma \rightarrow 7\sigma$	$6\sigma \rightarrow 2\pi$	$^3\Pi$	C
$6\sigma \rightarrow 3\pi$	$7\sigma \rightarrow 2\pi, 6\sigma \rightarrow 3\pi$	$^3\Delta$	
$6\sigma \rightarrow 2\pi, 2\pi^\beta \rightarrow 7\sigma$	$6\sigma \rightarrow 2\pi$	$^3\Pi$	
$6\sigma \rightarrow 2\pi, 7\sigma \rightarrow 3\pi$	$6\sigma \rightarrow 2\pi, 7\sigma \rightarrow 2\pi, 7\sigma \rightarrow 3\pi$	$^3\Pi$	
$6\sigma \rightarrow 2\pi, 6\sigma \rightarrow 7\sigma$	$6\sigma \rightarrow 2\pi, 6\sigma \rightarrow 2\pi$	$^3\Sigma^+$	
$7\sigma \rightarrow 3\pi, 2\pi^\beta \rightarrow 3\pi$	$7\sigma \rightarrow 3\pi, 7\sigma \rightarrow 3\pi$	$^3\Sigma^+$	
$2\pi \rightarrow 7\sigma, 2\pi \rightarrow 3\pi$	$2\pi \rightarrow 3\pi$	$^3\Delta$	
$2\pi^\beta \rightarrow 7\sigma, 6\sigma \rightarrow 3\pi$	$6\sigma \rightarrow 3\pi$	$^3\Pi$	
$2\pi \rightarrow 3\pi, 2\pi \rightarrow 3\pi$	$2\pi \rightarrow 3\pi, 7\sigma \rightarrow 3\pi$	$^3\Pi$	
$2\pi^\beta \rightarrow 3\pi, 7\sigma \rightarrow 3\pi$	$7\sigma \rightarrow 3\pi, 7\sigma \rightarrow 3\pi$	$^3\Sigma^+$	

Die Anregung des gepaarten Elektrons in den 2π -Orbitalen des $^3\Pi$ -Referenzzustands (vgl. Abbildung 4.4) ist mit $2\pi^\beta$ gekennzeichnet. Analog existieren Anregungen des ungepaarten Elektrons, welche allerdings energetisch höher angeregten Zustände zuzuordnen sind.

Komponenten eines Zustands unterschiedliche Anregungsenergien erhalten. Dies lässt sich bereits am Beispiel des $^3\Pi$ -Referenzzustands mit B_1 -Symmetrie beobachten. Wie in Abbildung 4.6 zu erkennen ist der erste „angeregte“ Zustand (X) um ca. 0.03 eV zum Referenzzustand verschoben. Die in der EOMEE-CCSD-Wellenfunktion dominierende Anregung ist ein $2\pi \rightarrow 2\pi$ -Übergang, womit sich ein $^3\Pi$ -Zustand mit B_2 -Symmetrie ergibt. Es ist damit naheliegend, dass es sich bei den Zuständen X und (X) um die beiden Komponenten (mit B_1 - bzw. B_2 -Symmetrie) des gleichen $^3\Pi$ -Zustands handelt.

Bedingt durch den effektiv gleichen Verlauf der Potentialkurven sowie durch die gleiche Valenzkonfiguration der Komponenten X und (X) ist die Zuordnung im Fall des Referenzzustands unproblematisch. Im Gegensatz hierzu sind für die höher angeregten $^3\Pi$ - und $^3\Delta$ -Zustände deutlich größere Aufspaltungen zu beobachten, was eine eindeutige Zuordnung der Komponenten nicht immer erlaubt. Erschwerend kommt im Fall der angeregten $^3\Pi$ -Zustände hinzu, dass sich, ausgehend von der B_1 -Komponente des $^3\Pi$ -Referenzzustands, nicht in allen Fällen die zugehörige B_2 -Komponente durch eine Einfachanregung bestimmen lässt. Ein Beispiel hierfür ist die $6\sigma \rightarrow 7\sigma$ -Anregung ausgehend vom $^3\Pi$ -Referenzzustand (B_1 -Symmetrie), durch welche ein angeregter $^3\Pi$ -Zustand gleicher Symmetrie erhalten wird. Zur Bestimmung der B_2 -Komponente ist im vorliegenden Fall eine $(6\sigma \rightarrow 7\sigma, 2\pi \rightarrow 2\pi)$ -Doppelanregung erforderlich.¹³

Im Folgenden werden die über den EOMEE-CCSD-Ansatz erhaltenen angeregten Zustände diskutiert und soweit möglich die verschiedenen Komponenten des gleichen Zustands diesem zugeordnet. Um einen eindeutigen Bezug zu den verschiedenen Zuständen bzw. deren Komponenten herstellen zu können, wurden diese, ausgehend vom Minimum des Referenzzustands, in energetisch aufsteigender Reihenfolge mit A, B, C, ... gekennzeichnet.¹⁴ Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 4.6 zusammengestellt und die Potentialkurven der Zustände in

¹³Ist die Symmetrie des Systems nicht gebrochen, so genügt es, beispielsweise die B_1 -Komponente zu bestimmen, da die B_2 -Komponente in diesem Fall zu dieser entartet ist.

¹⁴Die Bezeichnung mit A, B, C, ... ist, bedingt durch die Aufspaltung der Zustände, nicht äquivalent zu der im Rahmen der Spektroskopie üblichen Benennung mit Großbuchstaben.

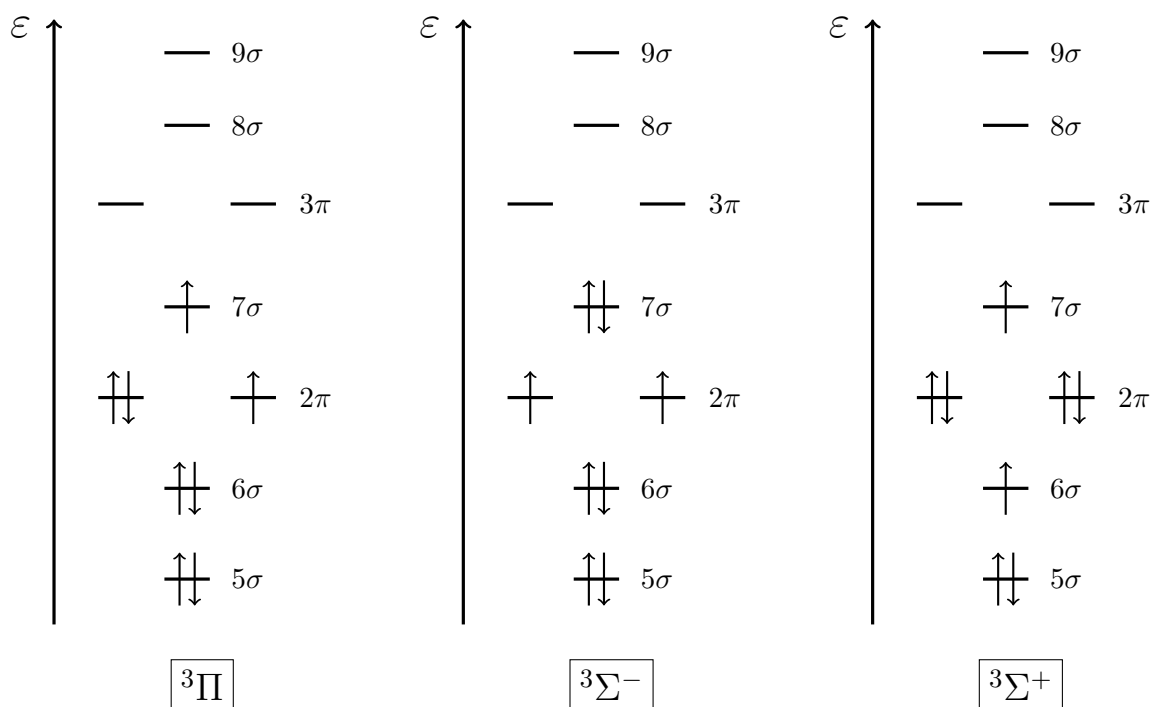


Abbildung 4.4.: Vereinfachtes Molekülorbitaldiagramm verschiedener Zustände von Aluminiumnitrid.

Abbildung 4.6 gezeigt.

Der erste angeregte Zustand A entspricht dem in Abschnitt 4.3.2 diskutierten ${}^3\Sigma^-$ -Zustand, wobei ausgehend vom Gleichgewichtsabstand des ${}^3\Pi$ -Referenzzustands eine Anregungsenergie von ca. 0.11 eV über den EOMEE-CCSD-Ansatz erhalten wird. In der Wellenfunktion dieses Zustands haben hierbei die Anregungen $2\pi \rightarrow 9\sigma$ sowie $2\pi \rightarrow 7\sigma$ den größten Beitrag (vgl. Tabelle A.5), was qualitativ mit der Vorhersage in Tabelle 4.5 ($2\pi \rightarrow 7\sigma$) übereinstimmt. Diese Anregungen entsprechen hierbei (vgl. Abbildung 4.5) dem Übergang eines der Elektronen des nicht-bindenden Elektronenpaares am Stickstoffatom (ϕ_9^β) in ein bindendes σ -Orbital (ϕ_{15}^β bzw. ϕ_{11}^β). Entgegen der Erwartung, dass es hierdurch zu einer Stärkung und damit Verkürzung der Bindung kommt, wird für den ${}^3\Sigma^-$ -Zustand mit 1.92 Å ein um ca. 0.12 Å größerer Gleichgewichtsabstand erhalten.

Die Anregungsenergie für den zweiten angeregten Zustand, B ${}^3\Sigma^+$, beträgt 2.35 eV. Dieser wird durch Anregung eines der nicht an der Bindung beteiligten Elektronen des Aluminiumatoms (ϕ_8^β) in das bindende π -Orbital ϕ_{10}^β erhalten, was einem $6\sigma \rightarrow 2\pi$ -Übergang entspricht. Die Bindung verkürzt sich erwartungsgemäß von ca. 1.80 Å auf 1.64 Å.

Der dritte angeregte Zustand ist, wie der Grundzustand, ein ${}^3\Pi$ -Zustand, welcher im Folgenden mit C bezeichnet wird. Die dominierenden Beiträge in der Wellenfunktion dieses Zustands sind die Übergänge $6\sigma \rightarrow 9\sigma$ und $6\sigma \rightarrow 7\sigma$. Diese entsprechen dem Übergang eines der Elektronen des nicht-bindenden Elektronenpaares am Aluminiumatom (ϕ_8^β) in ein bindendes σ -Orbital (ϕ_{15}^β bzw. ϕ_{11}^β), wodurch sich die Bindung von ca. 1.80 Å auf 1.72 Å verkürzt. Die Anregungsenergie für diesen Zustand beträgt ca. 2.69 eV. Wie oben erläutert werden ausgehend von dem X ${}^3\Pi$ -Grundzustand mit B_1 -Symmetrie über eine $\sigma \rightarrow \sigma$ -Einfachanregung nur Zustände mit B_1 -Symmetrie erhalten. Zur Bestimmung der zugehörigen B_2 -Komponente ist eine Doppelanregung (wie $6\sigma \rightarrow 7\sigma$, $2\pi \rightarrow 2\pi$) erforderlich. Wie in Abbildung 4.6 zu erkennen wird ausgehend vom ${}^3\Pi$ -Referenzzustand kein angeregter Zustand mit B_2 -Symmetrie gefunden, welcher einen gemeinsamen Kurvenverlauf mit Zustand C aufweist und im späteren Verlauf der Potentialkurve aufspaltet. Als auffälliges Merkmal des Verlaufs der Potentialkurve von Zustand C ist ausschließlich die bei ca. 1.97 Å auftretende vermiedene Kreuzung mit Zustand F zu nennen.

Für die energetisch nächsthöherliegenden Zustände D (A_2 -Symmetrie) und E (A_1 -Symmetrie)

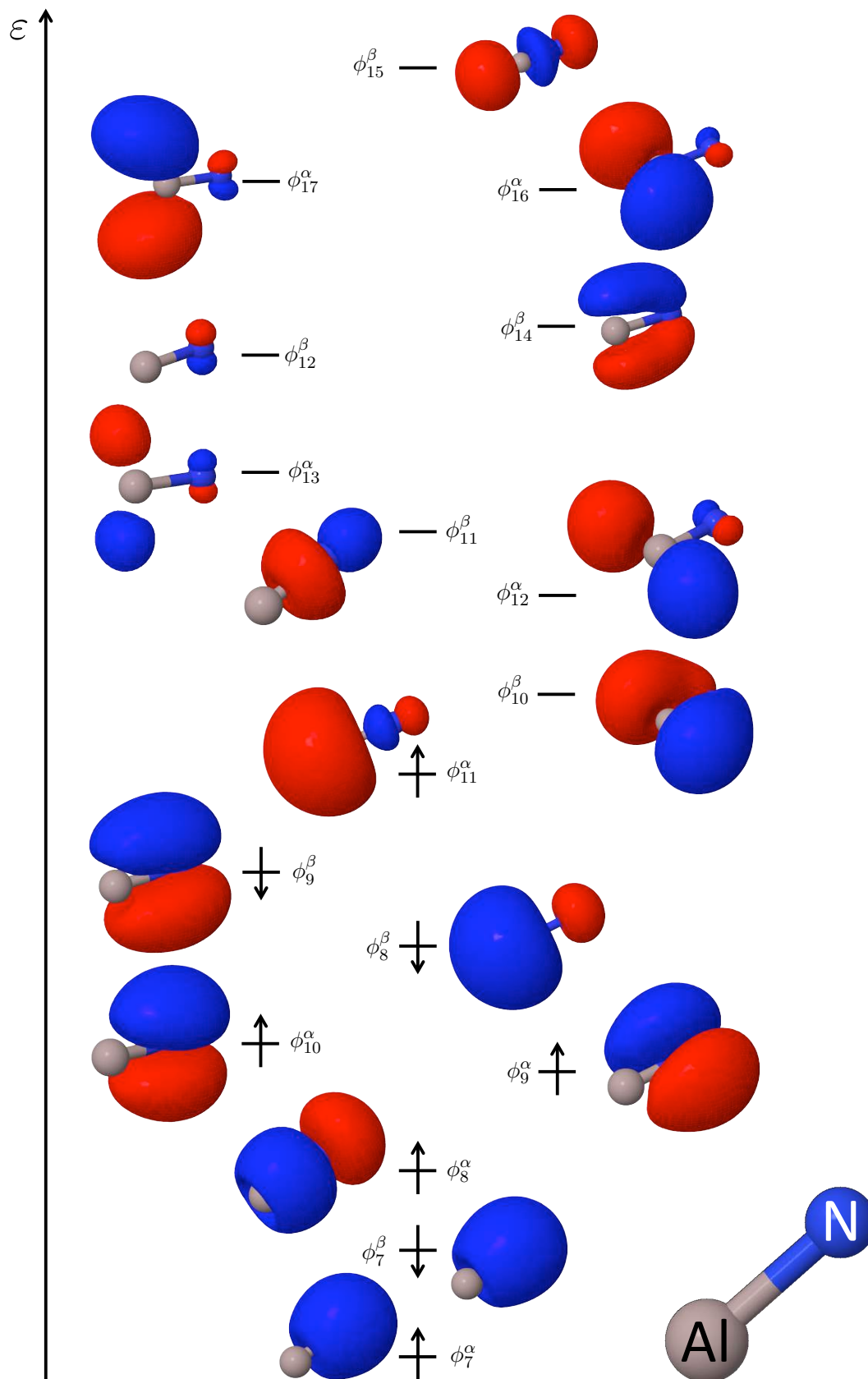


Abbildung 4.5.: Molekülorbitale des AlN-Referenzzustands X^3II . Gezeigt sind der Valenzbereich sowie die für die Diskussion der angeregten Zustände relevanten virtuellen Molekülorbitale.

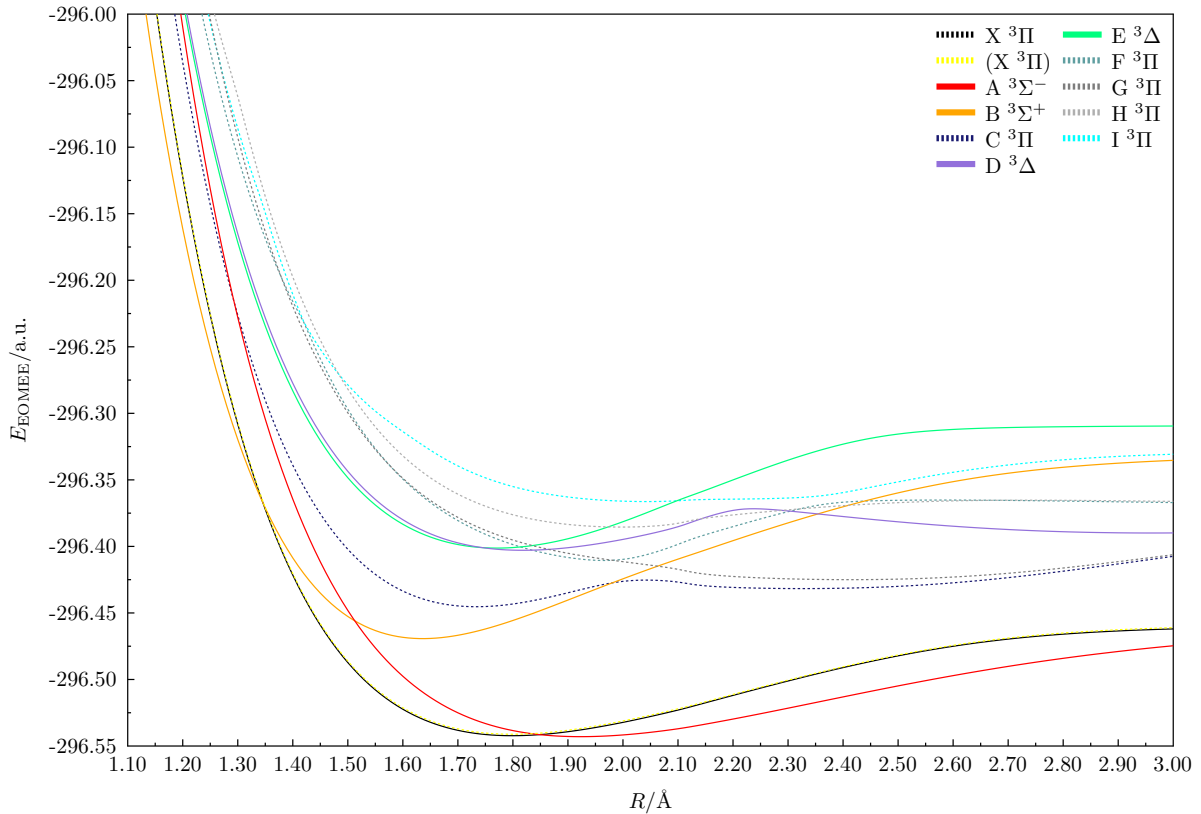


Abbildung 4.6.: Potentialkurven des ${}^3\Pi$ -Referenzzustands und elektronisch angeregter Zustände von AlN berechnet auf Basis des fc-EOMEE-CCSD-Ansatzes unter Verwendung des aug-cc-pV5Z-Basissatzes.

liefern in beiden Fällen die Anregungen $7\sigma \rightarrow 4\pi$ und $7\sigma \rightarrow 3\pi$ den größten Beitrag zu den entsprechenden Wellenfunktionen. Es handelt sich hierbei um die Anregung eines der Elektronen des nicht-bindenden Elektronenpaares am Aluminiumatom (ϕ_{11}^α) in ein nicht-bindendes π -Orbital (ϕ_{17}^α bzw. ϕ_{13}^α für Zustand D und ϕ_{16}^α bzw. ϕ_{12}^α für Zustand E). Wie zu erwarten ist der Bindungsabstand im Vergleich zum Grundzustand nahezu unverändert, d. h. er verlängert sich für Zustand D um ca. 0.02 \AA auf 1.82 \AA und verkürzt sich für Zustand D um ca. 0.03 \AA auf 1.77 \AA . Auf Basis des Molekülorbitaldiagramms in Abbildung 4.4 entsprechen D und E den beiden Komponenten eines ${}^3\Delta$ -Zustands. Bei Analyse des Kurvenverlaufs in Abbildung 4.6 zeigt sich, dass beide Zustände bis ca. 1.80 \AA nahezu entartet sind und ab diesem Punkt energetisch aufspalten. Entsprechend ergibt sich an dieser Stelle, welche ungefähr dem Gleichgewichtsabstand des ${}^3\Pi$ -Grundzustands (ca. 1.80 \AA) entspricht, mit 3.79 eV (Zustand D) bzw. 3.85 eV (Zustand G) effektiv die gleiche Anregungsenergie für beide Zustände.

Bei Betrachtung der Zustände F (B_1 -Symmetrie) und G (B_2 -Symmetrie) in Abbildung 4.6 ergibt sich ein ähnliches Bild wie im Fall der Komponenten D und E des ${}^3\Delta$ -Zustands. Die Potentialkurven von F und G sind bis ca. 1.95 \AA nahezu entartet und spalten ab diesem Punkt energetisch auf. Bei Vergleich der führenden Beiträge in den EOMEE-CCSD-Wellenfunktionen sind allerdings Unterschiede für Zustand F und G festzustellen. Während für Zustand F die Anregungen $2\pi \rightarrow 4\pi$ sowie $2\pi \rightarrow 3\pi$ den größten Beitrag liefern, ist dies bei Zustand G für den $2\pi \rightarrow 2\pi$ -Übergang der Fall. Entsprechend ergibt sich für beide Zustände eine andere elektronische Konfiguration, womit sich die Frage stellt, ob F und G dem gleichen ${}^3\Pi$ -Zustand oder unterschiedlichen Zuständen zuzuordnen sind. Festzustellen ist, dass es sich sowohl bei dem $2\pi \rightarrow 3\pi$ -Übergang in der Wellenfunktion des Zustands F wie auch bei dem $2\pi \rightarrow 2\pi$ -Übergang in der Wellenfunktion des Zustands G um den niedrigst möglichen $\pi \rightarrow \pi$ -Übergang handelt. Die energetisch niedrigst liegenden unbesetzten π -Orbitale mit β -Spinfunktion sind das 2π -Orbital

Tabelle 4.6.: Grundzustand und elektronisch angeregte Zustände des AlN-Moleküls mitsamt vertikaler EOMEE-CCSD-Anregungsenergie ΔE_{exc} , Energie des angeregten Zustands E_{EOMEE} , dominanter Anregung (bezogen auf das in Abb. 4.5 gezeigte Molekülorbitaldiagramm), Gleichgewichtsabstand R_e und zugehörige Energie $E(R_e)$, Energiedifferenz der Minima von Grundzustand und angeregtem Zustand T_e sowie dem genäherten Anregungsgrad (AEL) berechnet über den fc-EOMEE-CCSD-Ansatz unter Verwendung des aug-cc-pV5Z-Basissatzes.

Zustand	vertikale Anregung			Minimum des Zustands			AEL
	$\Delta E_{\text{exc}}/\text{eV}$	$E_{\text{EOMEE}}/\text{a.u.}$	dominante Anreg.	$R_e/\text{\AA}$	$E(R_e)/\text{a.u.}$	T_e/cm^{-1}	
X $^3\Pi$		-296.542243		1.7985	-296.542243		
(X $^3\Pi$)	0.03	-296.541139	$\phi_9^\beta \rightarrow \phi_{10}^\beta$	1.7986	-296.541139	242	1.07
A $^3\Sigma^-$	0.11	-296.538278	$\phi_9^\beta \rightarrow \phi_{15}^\beta$	1.9229	-296.542966	-159	1.05
B $^3\Sigma^+$	2.35	-296.455866	$\phi_8^\beta \rightarrow \phi_{10}^\beta$	1.6361	-296.469292	16011	1.14
C $^3\Pi$	2.69	-296.443359	$\phi_8^\beta \rightarrow \phi_{15}^\beta$	1.7334	-296.445321	21272	1.14
D $^3\Delta$	3.79	-296.402790	$\phi_{11}^\alpha \rightarrow \phi_{17}^\alpha$	1.8177	-296.402915	30579	1.06
E $^3\Delta$	3.85	-296.400900	$\phi_{11}^\alpha \rightarrow \phi_{16}^\alpha$	1.7708	-296.401261	30942	1.11
F $^3\Pi$	3.91	-296.398420	$\phi_9^\beta \rightarrow \phi_{16}^\beta$	1.9657	-296.410576	28898	1.30
G $^3\Pi$	4.01	-296.395038	$\phi_9^\beta \rightarrow \phi_{10}^\beta$	2.4132	-296.424990	25734	1.37
H $^3\Pi$	4.52	-296.376059	$\phi_{10}^\alpha \rightarrow \phi_{16}^\alpha$	1.9972	-296.385469	34408	1.38
I $^3\Pi$	5.10	-296.354868	$\phi_{10}^\alpha \rightarrow \phi_{17}^\alpha$	2.0437	-296.366306	38614	1.34
X' $^3\Sigma^-$		-296.546582		1.9185	-296.546582		
A' $^3\Pi$	0.21	-296.538811	$\phi_9^\beta \rightarrow \phi_{10}^\beta$	1.7952	-296.543186	745	1.07
B' $^3\Pi$	2.54	-296.453231	$\phi_9^\beta \rightarrow \phi_{10}^\beta$	1.8424	-296.454086	20300	1.04
C' $^3\Pi$	3.71	-296.410154	$\phi_8^\beta \rightarrow \phi_{10}^\beta$	1.8121	-296.415340	28804	1.31
D' $^3\Pi$	4.35	-296.386817	$\phi_9^\beta \rightarrow \phi_{10}^\beta$	2.0266	-296.391285	34084	1.14
E' $^3\Sigma^-$	4.90	-296.366529	$\phi_9^\beta \rightarrow \phi_{21}^\beta$	2.8204	-296.401035	31944	1.08

ϕ_{10}^β (b_1 -Symmetrie) und das 3π -Orbital ϕ_{12}^β (b_2 -Symmetrie), welche energetisch um ca. 0.6 eV voneinander separiert sind. Eine eindeutige Zuordnung der B_1 - und B_2 -Komponente, d. h. von F und G, ist auf dieser Grundlage allerdings nicht möglich.

Ein grundlegendes Problem bei der Beschreibung der Zustände F und G ist die Tatsache, dass für diese ein signifikanter Doppelanregungscharakter festzustellen ist, d. h. es wird in beiden Fällen ein AEL von mehr als 1.3 gefunden. Entsprechend sind sowohl bei den bestimmten Anregungsenergien als auch den Gleichgewichtsabständen größere Unsicherheiten zu erwarten. In Bezug auf den Bindungsabstand der Zustände F und G ist die Vergrößerung des Bindungsabstandes unerwartet. Für Zustand F entsprechen die Anregungen $2\pi \rightarrow 4\pi$ und $2\pi \rightarrow 3\pi$ dem Übergang eines Elektrons aus einem nicht-bindenden π -Orbital (ϕ_9^β , $2p_x$ -Orbital des Stickstoffs) in ein ebenfalls nicht-bindendes π -Orbital (ϕ_{16}^β bzw. ϕ_{12}^β , p_y -Orbital des Aluminiums) und für Zustand G entspricht die $2\pi \rightarrow 2\pi$ -Anregung dem Übergang eines Elektrons aus dem am Stickstoff lokalisierten nicht-bindenden Elektronenpaar (ϕ_9^β) in ein bindendes π -Orbital (ϕ_{10}^β). Damit ist in beiden Fällen zu erwarten, dass der Gleichgewichtsabstand der angeregten Zustände im Vergleich zum Grundzustand nahezu unverändert bzw. kürzer ist. Neben dem hohen AEL und der damit verbundenen schlechten Beschreibung über den EOMEE-CCSD-Ansatz ist auch anzumerken, dass die Wellenfunktion, neben der dominierenden Anregung, mehrere Beiträge ähnlicher Gewichtung enthält (vgl. Tabelle A.5). Entsprechend ist die qualitative Diskussion des Gleichgewichtsabstands auf Basis der Orbitale unter Umständen nicht mehr ausreichend.

Auch für die Zustände H (B_2 -Symmetrie) und I (B_1 -Symmetrie) ist der EOMEE-CCSD-Ansatz aufgrund des signifikanten Doppelanregungscharakters der Zustände (AEL größer 1.3) nur bedingt für deren Beschreibung geeignet. Bei Analyse der Wellenfunktionen von H und I zeigt sich, dass in beiden Fällen die Anregungen $2\pi \rightarrow 4\pi$ und $2\pi \rightarrow 3\pi$ den größten Beitrag haben, was entsprechend Abbildung 4.4 eine Zuordnung von H und I zum gleichen Zustand motiviert.

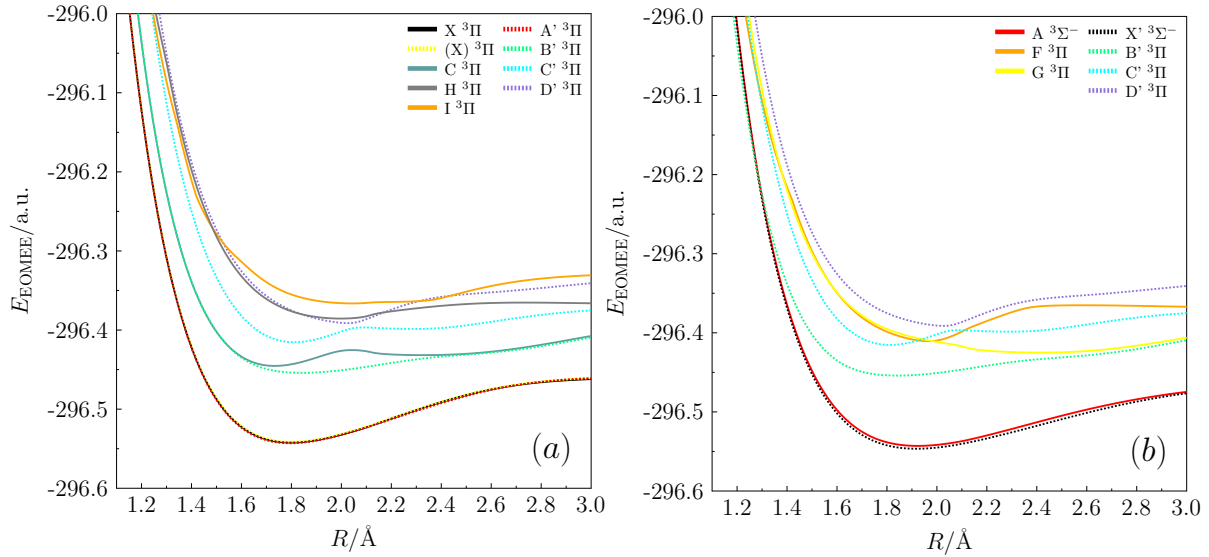


Abbildung 4.7.: Vergleich der Potentialkurven von AlN, welche über den fc-EOMEE-CCSD-Ansatz (mit aug-cc-pV5Z-Basissatz) sowohl ausgehend von dem ${}^3\Pi$ -Referenzzustand (X, A, B, ...) wie auch dem ${}^3\Sigma^-$ -Referenzzustand (X', A', B', ...) erhalten wurden. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die Zustände auf die Abbildungen (a) und (b) aufgeteilt.

Erschwert wird diese Zuordnung dadurch, dass diese Beiträge ebenfalls in der Wellenfunktion des Zustands F dominant sind, womit sich die Frage stellt, welche der beiden B_1 -Komponenten, F oder I, Zustand H zugeordnet werden kann oder ob diese zu einem energetisch höherliegenden Zustand gehören. Eine eindeutige Zuordnung ist auf Basis der vorliegenden Ergebnisse nicht sinnvoll und motiviert weitere Untersuchungen, zum Beispiel auf Basis des EOMEE-CCSDT-Ansatzes, um eine korrekte Beschreibung des Doppelanregungscharakters dieser Zustände zu ermöglichen.

Obige Diskussion zeigt, dass die qualitativen Vorhersagen der einfach angeregten Zustände in Tabelle 4.5 in guter Übereinstimmung mit den EOMEE-CCSD-Ergebnissen sind. Mit Ausnahme der Übergänge $7\sigma \rightarrow 8\sigma$, $2\pi \rightarrow 8\sigma$ und $6\sigma \rightarrow 3\pi$ ist in allen Fällen eine Zuordnung möglich. Für die genannten Anregungen ist davon auszugehen, dass es sich um höher angeregte Zustände handelt, welche außerhalb des untersuchten Intervalls bis 5 eV liegen. Auffällig ist, dass über den EOMEE-CCSD-Ansatz keine zweifach angeregten Zustände gefunden wurden.¹⁵ Hierfür sind zwei mögliche Ursachen zu nennen: Zum einen besteht die Möglichkeit, dass diese Zustände eine Anregungsenergie größer als 5 eV besitzen, und zum anderen, dass eine Beschreibung des Zustands in EOMEE-CCSD-Näherung nicht möglich ist. Daher wird, wie in Abschnitt 4.3.2 diskutiert, geprüft, ob Doppelanregungen, welche ausgehend vom ${}^3\Sigma^-$ -Zustand einer Einfachanregung entsprechen, ausgehend von diesem über den EOMEE-CCSD-Ansatz gefunden werden.

4.3.2. Beschreibung angeregter Zustände ausgehend vom ${}^3\Sigma^-$ -Referenzzustand

Die elektronische Struktur des ${}^3\Sigma^-$ -Zustands ist in Abbildung 4.4 und 4.9 gezeigt. Die σ -Bindung zwischen Aluminium und Kohlenstoff wird hierbei, ausgehend von sp-Hybridorbitalen der entsprechenden Atome, durch $\phi_8^\alpha/\phi_8^\beta$ gebildet. Die übrigen Orbitale sind nicht an der Bindung beteiligt, sondern im Fall des Elektronenpaars $\phi_{11}^\alpha/\phi_9^\beta$ am Aluminium bzw. für $\phi_7^\alpha/\phi_7^\beta$ am Stickstoffatom lokalisiert. Die beiden verbleibenden ungepaarten Elektronen befinden sich in dem $2p_x$ - bzw. $2p_y$ -Orbital des Aluminiums (ϕ_9^α bzw. ϕ_{10}^α).

¹⁵Die Zustände F, G, H und I weisen zwar mit einem AEL von 1.3 einen deutlichen Doppelanregungscharakter auf, in den entsprechenden EOMEE-CCSD-Wellenfunktionen haben dennoch Einfachanregungen den größten Beitrag (vgl. Tabelle A.5).

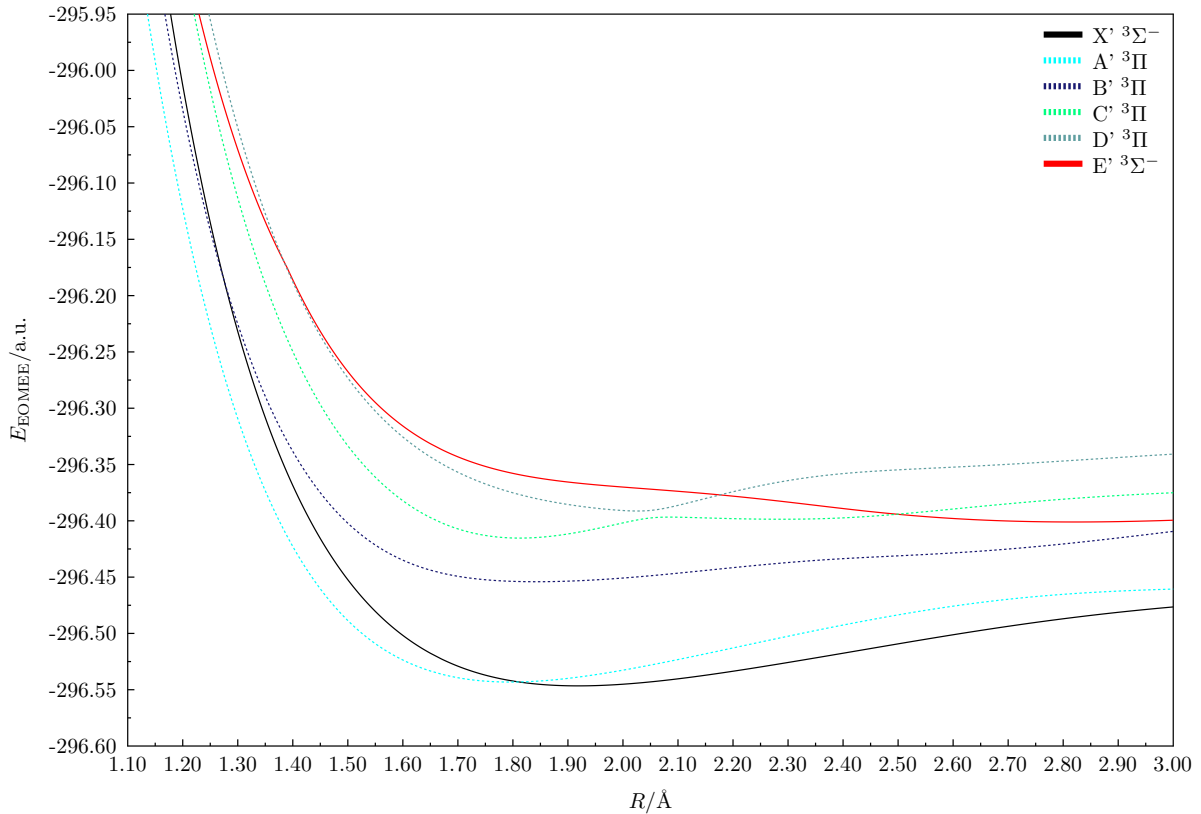


Abbildung 4.8.: Potentialkurven des ${}^3\Sigma^-$ -Referenzzustands und elektronisch angeregter Zustände von AlN berechnet auf Basis des fc-EOMEE-CCSD-Ansatzes unter Verwendung des aug-cc-pV5Z-Basissatzes.

Die angeregten Zustände, welche ausgehend von diesem Referenzzustand erhalten werden und eine Anregungsenergie kleiner ca. 5 eV aufweisen, sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Im Gegensatz zu dem, in Abschnitt 4.3.1 diskutierten, ${}^3\Pi$ -Referenzzustand, tritt in diesem Fall keine Symmetriebrechung auf, womit die verschiedenen Komponenten des gleichen Zustands entartet sind. Eine Übersicht über alle erhaltenen Zustände ist in Tabelle 4.6 gegeben. Hierbei wurden diese (ausgehend vom Gleichgewichtsabstand des ${}^3\Sigma^-$ -Referenzzustands) in energetisch aufsteigender Reihenfolge mit X', A', B', C', ... bezeichnet.

Bei dem ersten angeregten Zustand, A' ${}^3\Pi$, handelt es sich um den in Abschnitt 4.3.1 diskutierten ${}^3\Pi$ -Referenzzustand. Entsprechend den Erwartungen (vgl. Tabelle 4.5) wird dieser Zustand durch $7\sigma \rightarrow 2\pi$ -Anregung erhalten, d. h. ein Elektron des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom (ϕ_9^β) wird in ein nicht-bindendes π -Orbital (ϕ_9^β bzw. ϕ_{10}^β) angeregt. Ein Vergleich des A' ${}^3\Pi$ -Zustands mit den Komponenten X und (X) des ${}^3\Pi$ -Referenzzustands ist in Abbildung 4.7 (a) gezeigt. Beide Zustände sind, unter Berücksichtigung der Aufspaltung des ${}^3\Pi$ -Referenzzustands und der Genauigkeit des EOMEE-CCSD-Ansatzes, in sehr guter Übereinstimmung.

Auch im Fall der ${}^3\Pi$ -Zustände B' und D' besitzt die $7\sigma \rightarrow 2\pi$ -Anregung den größten Beitrag in deren EOMEE-CCSD-Wellenfunktion. Zudem sind für diese die ersten drei Anregungen ($9\sigma \rightarrow 2\pi$, $11\sigma \rightarrow 3\pi$ und $11\sigma \rightarrow 4\pi$), wenn auch mit unterschiedlicher Gewichtung, identisch. Für B' und D' wie auch für die Zustände C' und E' ist festzustellen (siehe Tabelle A.8), dass sich die entsprechenden Koeffizienten für die verschiedenen Anregungen nur wenig unterscheiden. Entsprechend ist es in diesen Fällen nicht mehr ausreichend, nur den führenden Beitrag in der Wellenfunktion zu betrachten bzw. eine Diskussion auf Basis der Hartree-Fock-Orbitale durchzuführen.

Für Zustand A' ist, wie oben beschrieben, durch den Vergleich mit den Potentialkurven aus Abschnitt 4.3.1 eine eindeutige Zuordnung zu Zustand X/(X) möglich.

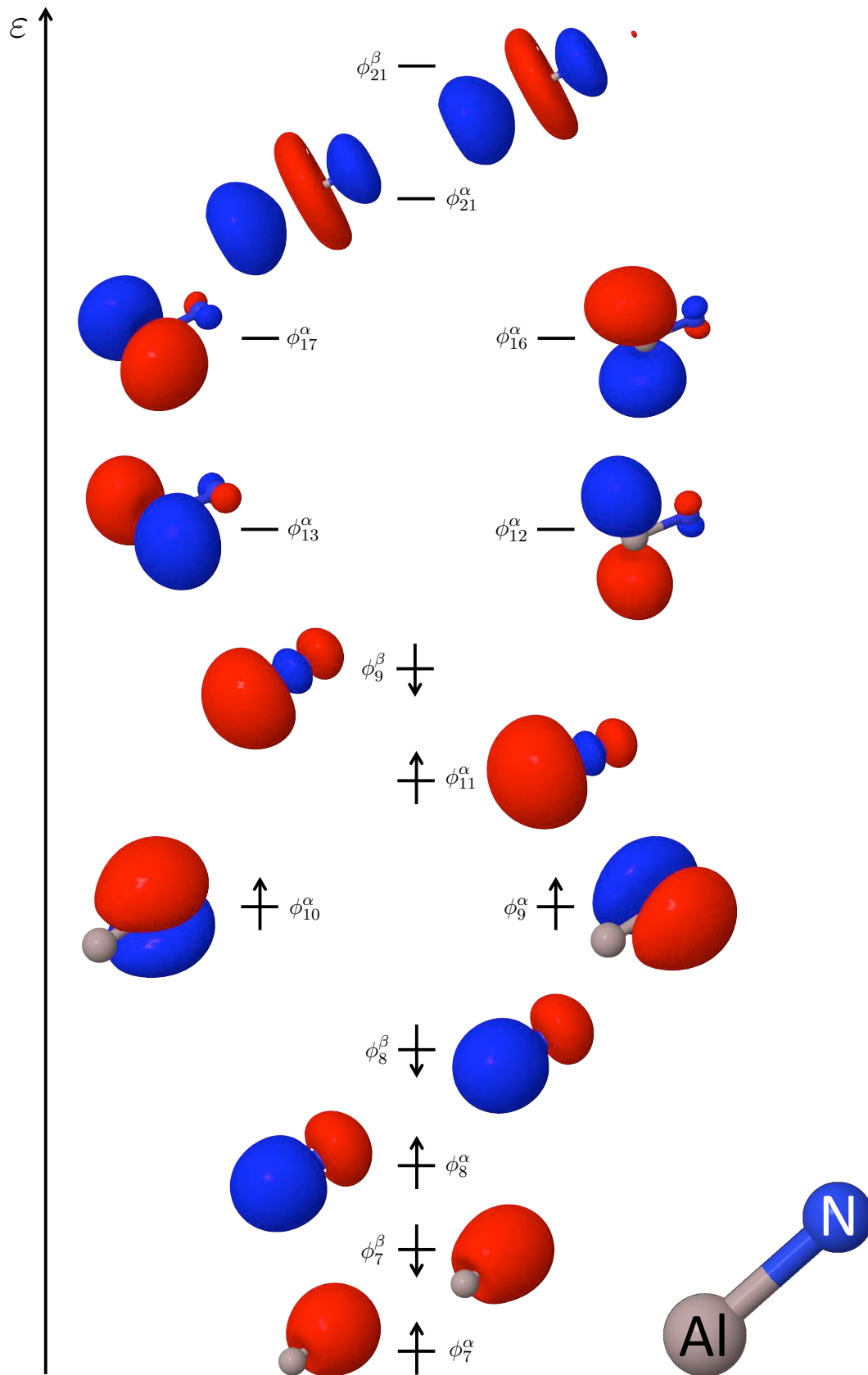


Abbildung 4.9.: Molekülorbitale des AlN-Referenzzustands $X' \ ^3\Sigma^-$. Gezeigt sind der Valenzbereich sowie die für die Diskussion der angeregten Zustände relevanten virtuellen Molekülorbitale.

Für den B' $^3\Pi$ -Zustand wird, wie in Abbildung 4.7 (a) zu sehen, im Bereich bis ca. 1.7 Å und ab ca. 2.4 Å eine sehr gute Übereinstimmung mit dem C $^3\Pi$ -Zustand (bzw. dessen B₁-Komponente, siehe oben) gefunden. Es stellt sich damit die Frage, ob es sich bei B' und C um den gleichen $^3\Pi$ -Zustand handelt. Die dominierende Anregung in der EOMEE-CCSD-Wellenfunktion des C $^3\Pi$ -Zustands ist, basierend auf dem vereinfachten Molekülorbitaldiagramm in Abbildung 4.4, ein $6\sigma \rightarrow 2\pi$ -Übergang ausgehend vom $^3\Pi$ -Referenzzustand. Dieser $6\sigma \rightarrow 2\pi$ -Übergang findet sich ebenfalls in der Wellenfunktion des Zustand B' $^3\Pi$ ist dort aber nicht der führende Beitrag. Neben dem ähnlichen Verlauf der Zustände B' und C ist in Abbildung 4.7 auch eine Ähnlichkeit der Potentialkurven C und C', welche um ca. 0.8 eV zu einander verschoben sind, zu beobachten. Hierbei ist der führende Beitrag in der Wellenfunktion beider Zustände (C und C') der $6\sigma \rightarrow 2\pi$ -Übergang, was als Argument dafür dienen kann, dass es sich bei C und C' um den gleichen $^3\Pi$ -Zustand handelt. Dieses Beispiel zeigt, dass eine Analyse basierend auf dem Verlauf der Potentialkurven bzw. den dominierenden Übergängen in der Wellenfunktion keinen eindeutigen Schluss zulässt. Erschwert wird die Zuordnung zusätzlich durch die Tatsache, dass der Zustand C' mit einem AEL von ca. 1.3 einen nicht zu vernachlässigenden Doppelanregungscharakter aufweist.

Die verbleibenden $^3\Pi$ -Zustände bzw. deren B₁- und B₂-Komponenten sind in Abbildung 4.7 (a) und (b) gegenübergestellt. Zwar ist für H und I eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Verlauf der Potentialkurve des D $^3\Pi$ -Zustands zu erkennen, allerdings ist aufgrund des hohen Doppelanregungscharakters von H und I ein direkter Vergleich nicht sinnvoll. Gleiches gilt für die Komponenten F und G. Der letzte Zustand mit einer Anregungsenergie kleiner 5 eV ist der E' $^3\Sigma^-$ -Zustand. Auch für diesen existieren mehrere Anregungen in der EOMEE-CCSD-Wellenfunktion mit ähnlichem Beitrag, wobei führend eine $7\sigma \rightarrow 12\sigma$ -Anregung ist. Auch für diesen Zustand ist daher eine Diskussion, basierend auf einem einfachen MO-Bild, nicht mehr ausreichend.

Insgesamt ist festzustellen, dass, wie schon im Fall des $^3\Pi$ -Referenzzustands, nur einfach angeregte Zustände im Bereich bis ca. 5 eV über den EOMEE-CCSD-Ansatz gefunden werden. Bezogen auf diese einfach angeregten Zustände ist die erhaltene Anzahl im Vergleich mit den Vorhersagen in Tabelle 4.5 deutlich geringer als ursprünglich erwartet. Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass diese Zustände oberhalb des untersuchten Bereichs bis 5 eV liegen. Im Fall der $^3\Pi$ -Zustände ist zudem oben diskutierte Problematik zu berücksichtigen, sodass für diese eine Zuordnung im Rahmen eines einfachen MO-Bildes nicht möglich war.

4.3.3. Vergleich der Referenzzustände

Im Vergleich der Referenzzustände bzw. der ausgehend von diesen erhaltenen angeregten Zustände, stellt sich die Frage, ob in beiden Fällen die gleichen Zustände gefunden werden. Wie bereits in Abschnitt 4.3.2 diskutiert lässt sich der erste $^3\Pi$ -Zustand über den EOMEE-CCSD-Ansatz ausgehend vom $^3\Sigma^-$ -Referenzzustand sehr gut reproduzieren. Ähnlich verhält es sich im umgekehrten Fall, d. h. der $^3\Sigma^-$ -Zustand wird, wie in Abbildung 4.7 (b) gezeigt, ausgehend vom ersten $^3\Pi$ -Zustand gut wiedergegeben. Die Abweichung ist hierbei größer als im ersten Fall und beläuft sich auf ca. 0.1 eV, was im Rahmen der Genauigkeit des EOMEE-CCSD-Ansatzes liegt.

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass der B $^3\Sigma^+$ -Zustand, ausgehend vom $^3\Sigma^-$ -Zustand, im Rahmen des EOMEE-CCSD-Ansatzes nicht gefunden wird. Während der Zustand B, bezogen auf den $^3\Pi$ -Referenzzustand, einer $6\sigma \rightarrow 2\pi$ -Anregung entspricht, so ist für dessen Beschreibung, ausgehend vom $^3\Sigma^-$ -Referenzzustand, eine Doppelanregung ($7\sigma \rightarrow 2\pi$, $6\sigma \rightarrow 2\pi$) erforderlich. Dieses Beispiel zeigt, dass aufgrund der unzureichenden Beschreibung von Doppelanregungen im EOMEE-CCSD-Ansatz es nicht immer möglich ist, alle angeregten Zustände eines Systems im Rahmen einer einzelnen Rechnung zu bestimmen.

Damit drängt sich die Frage auf, ob es für die vollständige Beschreibung eines Systems über den EOMEE-CCSD-Ansatz erforderlich ist, von verschiedenen Referenzzuständen auszugehen. Hierbei ist die energetische Separation der elektronischen Zustände entscheidend. Im Fall von AlN

sind sowohl vom ersten ${}^3\Pi$ - als auch dem ersten ${}^3\Sigma^-$ -Zustand elektronisch angeregte Zustände im gleichen Energiebereich zugänglich, womit beide Zustände für eine vollständige Beschreibung berücksichtigt werden müssen.

4.3.4. Einordnung der Ergebnisse

Der erste Übergang $X {}^3\Pi \rightarrow A {}^3\Pi$ in AlN wurde 1972 von Simmons und McDonald^[154] unter Verwendung von Emissionsspektroskopie und 1991 durch Ebben und ter Meulen^[182] über laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie beobachtet. Neben diesen experimentellen Arbeiten sind in der Literatur zahlreiche theoretische Studien zu finden. Erste Arbeiten gehen hierbei auf Pelissier und Malrieu^[183] zurück, welche auf Grundlage des CIPSI-Ansatzes^[192] spektroskopische Parameter und Potentialkurven der Zustände (in energetisch aufsteigender Reihenfolge) ${}^3\Pi$, ${}^1\Sigma^+$, ${}^3\Sigma^-$, ${}^1\Pi$, ${}^3\Sigma^+$ und ${}^3\Pi$ untersuchten. Langhoff, Bauschlicher und Pettersson^[155] führten 1988 eine umfangreiche Analyse der ersten sechzehn angeregten Zustände von AlN durch. In dieser erstellten die Autoren Potentialkurven der Singulett-, Triplett- und Quintettzustände über den (*state-averaged*) CASSCF-Ansatz bzw. für die jeweils vier ersten angeregten Singulett- und Triplettzustände auf Basis des MRCI(+Q)-Ansatzes und bestimmten spektroskopische Konstanten dieser Zustände. Unter Verwendung des CCSD(T)-Ansatzes charakterisierten 1999 Gutsev, Jena und Bartlett^[156] die energetisch niedrig liegenden Zustände zweiatomiger Aluminiumverbindungen wie AlN und geben Gleichgewichtsabstände, Schwingungsfrequenzen sowie Rotationskonstanten für diese an. Eine Studie (mit Potentialkurven und spektroskopischen Konstanten als Ergebnis) von acht Singulett- und Triplettzuständen, unter Verwendung des MRDCI-Ansatzes^[193–196], wurde 2003 von Clouthier, Grein und Bruna veröffentlicht. Für BN, BP, AlN und AlP untersuchten Gan, Grant, Harrison und Dixon^[188] mittel des CCSD(T)- und FCI-Ansatzes die energetisch niedrig liegenden elektronischen Zustände und bestimmten neben der Gesamtenergie auch den Gleichgewichtsabstand und die Dissoziationsenergie. Die mit der Untersuchung von 45 Zuständen umfangreichste Studie an AlN stammt aus dem Jahr 2007 und wurde von Kalemos und Mavridis^[190] durchgeführt. In dieser wurden die Potentialkurven der Zustände mittels des MRCI-Ansatzes bestimmt und neben dem Gleichgewichtsabstand verschiedene spektroskopische Konstanten ermittelt. Zudem führen die Autoren auf CASSCF-Niveau und basierend auf Populationsanalysen nach Mulliken eine Bindungsdiskussion für ausgewählte Zustände. Ebenfalls 2007 verwendeten Ončák und Srnec^[189] den MRCI-Ansatz zur Bestimmung elektronischer Spektren von AlN (sowie DFT zur Bestimmung physikalischer und chemischer Eigenschaften), d. h. Sie untersuchten je den ersten ${}^3\Pi$, ${}^3\Sigma^+$, ${}^3\Sigma^-$ und ${}^1\Sigma^+$ -Zustand des Systems. Die aktuellste Studie des AlN-Moleküls stammt aus dem Jahr 2014 von Liu, Shi, Sun und Zhu^[191], in welcher die Autoren mittels des CASSCF- und icMRCI-Ansatzes zwölf niedrig liegende Zustände von AlN untersuchen, d. h. Potentialkurven der Zustände erstellen und spektroskopische Konstanten bestimmen.

Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Gleichgewichtsabstände und Energiedifferenzen T_e werden im Folgenden in Relation zu den Resultaten aus den oben genannten Arbeiten gesetzt. Für die ausgehend vom ${}^3\Pi$ -Referenzzustand bestimmten ${}^3\Pi$ - und ${}^3\Delta$ -Zustände wird aufgrund der Symmetriebrechung (siehe oben) für jede Komponente eines Zustands (z. B. B_1 und B_2 für ${}^3\Pi$ -Zustände in C_{2v} -Symmetrie) ein Gleichgewichtsabstand bzw. T_e -Wert erhalten.

Diskussion der Gleichgewichtsabstände

In Tabelle 4.7 sind Gleichgewichtsabstände der oben genannten Quellen sowie die ae-EOMEE-CCSD-Ergebnisse dieser Arbeit zusammengestellt.

Bei den Zuständen $X {}^3\Pi$ und $A' {}^3\Pi$ bzw. bei $X' {}^3\Sigma^-$ und $A {}^3\Sigma^-$ handelt es sich jeweils um den gleichen Zustand. Der Gleichgewichtsabstand der Zustände X und X' wurde hierbei über den CCSD-Ansatz und im Fall der Zustände A und A' über den EOMEE-CCSD-Ansatz bestimmt. Entsprechend lässt sich anhand dieses Beispiels die Genauigkeit des EOMEE-CCSD-Ansatzes zur

Tabelle 4.7.: Experimentelle (e) und theoretisch (t) vorhergesagte Bindungsabstände (in Å) des Grundzustandes sowie der angeregten Triplettzustände des Aluminiumnitrids AlN.

Jahr	diese Arbeit	1979 ^[183] (t ^a)	1988 ^[155] (t ^b)	1999 ^[156] (t ^d)	2003 ^[186] (t ^e)
³ Π	1.7893 (X) 1.7858 (A')	1.83	1.818 ^b	1.7909	1.808
³ Σ ⁻	1.9137 (A) 1.9095 (X')	1.89	1.949 ^b	1.9156	1.93
³ Σ ⁺	1.6244 (B)	1.68	1.676 ^b	1.6366	1.666
³ Π	1.8324 (B')	1.74	1.809 ^b	—	—
³ Δ	1.8076 (D) 1.7606 (E)	—	1.841 ^c	—	—
³ Π	1.7991 (C')	—	1.925 ^c	—	—
³ Π	1.9951 (D')	—	—	—	—
³ Σ ⁻	2.7880 (E')	—	—	—	—
	2005 ^[187] (t ^f)	2007 ^[189] (t ^g)	2007 ^[190] (t ^h)	2014 ^[191] (t ⁱ)	Huber ^[270]
³ Π	1.8031	1.7872	1.795	1.7888	1.7864
³ Σ ⁻	1.9287	1.916	1.922	1.917	—
³ Σ ⁺	—	1.6373	1.666	1.6479	—
³ Π	—	—	1.787	1.7762	1.7739
³ Δ	—	—	1.821	1.822	—
³ Π	—	—	1.913	—	—
³ Π	—	—	2.054	—	—
³ Σ ⁻	—	—	1.833	—	—

^aCIPSI ^[192]/modifizierter QZ-Basissatz (siehe Ref. [183]) ^bMRCI+Q/Basissatz: siehe Ref. [155])
^cCASSCF/Basissatz: siehe Ref. [155] ^dCCSD(T)/Widmark-Malmqvist-Roos Basissatz ^eMRDCI/modifizierter Basissatz basierend auf Ref. [271] für Al und auf Referenzen [272–274] für N ^fCCSD(T)/aug-cc-pVQZ
^gMRCI/Extrapolation zum Basissatzlimit basierend auf den cc-pVXZ-Basissätzen (für Details siehe Ref. [189])
^hMRCI/kontrahierter aug-cc-pV5Z-Basissatz für Al und kontrahierter cc-pV5Z-Basissatz für N; für Zustand X ³Π und A ³Σ⁻ wurde ein kontrahierter cc-pwC5Z-Basissatz für Al verwendet (für Details siehe Ref. [190])
ⁱicMRCI+Q-Ansatz extrapoliert für die Basissätze AV5Z/AV6Z (siehe Ref. [191]) unter Einbezug des Kernvalenzkorrelationsbeitrags (über cc-pCVTZ) und skalar-relativistischer Korrekturen über den Douglas-Kroll-Hess-Ansatz (mit cc-pVTZ-Basissatz)

Bestimmung des Gleichgewichtsabstandes abschätzen. Der Unterschied zwischen den über den CCSD- bzw EOMEE-CCSD-Ansatz vorhergesagten Bindungslängen ist (für alle untersuchten Basissätze, vgl. Tabelle 4.9) für beide Zustände, ³Π und ³Σ⁻, ca. 0.004 Å, was unterhalb des statistischen Fehlers des CCSD-Ansatzes^[264–266] von ca. 0.007 Å liegt. Bedingt dadurch, dass sich sowohl A wie auch A' vornehmlich durch Einfachanregung beschreiben lassen (das AEL beider Zustände liegt unterhalb von 1.1), ist diese gute Übereinstimmung zu erwarten gewesen.

Für den ³Π-Referenzzustand werden mit verschiedenen Methoden Gleichgewichtsabstände zwischen ca. 1.78 Å^[187] und 1.83 Å^[183] erhalten. Über den ae-CCSD-Ansatz mit aug-cc-pCV5Z-Basissatz ergibt sich ein Abstand von 1.7893 Å und ausgehend vom ³Σ⁻-Zustand über den ae-EOMEE-CCSD ein Abstand von 1.7858 Å. Beide sind in sehr guter Übereinstimmung, d. h. mit Abweichungen kleiner 0.006 Å, mit den Angaben von Huber und Herzberg^[270], Gutsev et al.^[156], Ončák et al.^[189], Kalemoss et al.^[190] und Liu et al.^[191]. Unerwartet ist die, im Vergleich dazu, große Abweichungen von mehr als 0.014 Å zu dem CCSD(T)-Ergebnis von Grant et al.^[187].

Analog werden über ae-CCSD bzw. ae-EOMEE-CCSD für den ³Σ⁻-Referenzzustand als Gleichgewichtsabstand 1.9095 Å bzw. 1.9137 Å erhalten. Wiederum besteht für beide Ergebnisse eine gute Übereinstimmung mit den Vorhersagen von Gutsev et al.^[156], Ončák et al.^[189], Kalemoss et al.^[190] und Liu et al.^[191]. In allen Fällen ist die Abweichung zum EOMEE-CCSD-Ergebnis kleiner ca. 0.008 Å. Die Resultate von Clouthier et al.^[186] und Grant et al.^[187] (wie auch von Pelissier et al.^[183] und Langhoff et al.^[155]) hingegen weichen um 0.01 Å und mehr von

den übrigen Vorhersagen ab.

Für den Gleichgewichtsabstand des zweiten angeregten Zustands B $^3\Sigma^+$ sind die Abweichungen des EOMEE-Ergebnisses zu allen anderen Literaturwerten in Tabelle 4.7 größer als 0.02 Å, wobei das EOMEE-Ergebnis insgesamt den kürzesten Bindungsabstand liefert. Die Werte liegen hierbei in einem Intervall von ca. 1.62 bis 1.68 Å, wobei auch für die verschiedenen MRCI-Ergebnisse^[186, 189–191] Schwankungen von bis zu 0.03 Å zu beobachten sind.

Bei den höher angeregten Zuständen sind zwei Aspekte zu berücksichtigen. So sind die, basierend auf dem $^3\Pi$ -Referenzzustand erhaltenen, angeregten Zustände im Fall einer Aufspaltung in deren Komponenten nicht identisch zu den tatsächlichen, physikalisch korrekten Zuständen. Da eine eindeutige Zuordnung dieser Komponenten nicht möglich war, ist damit ein Vergleich mit diesen nicht zielführend.

Für den zweiten angeregten $^3\Pi$ -Zustand (bezogen auf die $^3\Sigma^-$ -Referenz; der erste angeregte Zustand entspricht dem $^3\Pi$ -Referenzzustand) werden in der Literatur Werte zwischen 1.74 Å^[183] und 1.809 Å^[155] angegeben, wobei die Resultate von Kalemos et al.^[190], Liu et al.^[191] und die Angaben in Ref. [270] mit ca. 1.78 Å innerhalb von ca. 0.01 Å miteinander übereinstimmen. Das EOMEE-CCSD-Ergebnis für den B' $^3\Pi$ -Zustand ist im Vergleich dazu mit 1.8324 Å um ca. 0.06 Å größer. Auch für die $^3\Pi$ -Zustände C' und D' sind eine deutliche Abweichung von mehr als 0.1 Å (für C') bzw. von ca. 0.06 Å (für D') zwischen dem EOMEE-CCSD-Resultaten und den von Kalemos et al. auf Basis des MRCI-Ansatzes bestimmten Bindungsabständen zu beobachten. Für den E' $^3\Sigma^-$ -Zustand wird über den EOMEE-CCSD-Ansatz ein globales Minimum bei ca. 2.79 Å vorhergesagt, wohingegen Kalemos et al.^[190] für dieses einen Bindungsabstand von 1.833 Å angeben und ein lokales Minimum bei 3.060 Å finden.

Insgesamt wird damit für die ersten angeregten Zustände (X, A und B) eine gute bis sehr gute Übereinstimmung zwischen dem EOMEE-CCSD-Ansatz und anderen theoretischen Vorhersagen erhalten. Für die höher angeregten Zustände sind deutlich größere Abweichungen zu beobachten.

Diskussion der Energiedifferenzen T_e

In Tabelle 4.8 sind die Energiedifferenzen zwischen den Minima der angeregten Zustände und dem des Referenzzustands ($^3\Pi$ bzw. $^3\Sigma^-$) aufgeführt und Ergebnissen aus der Literatur gegenübergestellt. Ein Vergleich mit den aufgespaltenen Zuständen, welche ausgehend vom $^3\Pi$ -Referenzzustand erhalten werden, ist, wie schon in der Diskussion der Bindungsabstände erläutert, nicht sinnvoll. Diese aufgespaltenen $^3\Pi$ - oder $^3\Delta$ -Zustände sind nicht identisch mit dem physikalisch tatsächlich vorliegenden Zustand, womit unterschiedliche T_e -Werte für beide Komponenten erhalten werden.

Über den EOMEE-CCSD-Ansatz mit aug-cc-pCV5Z-Basissatz wird ausgehend von dem $^3\Pi$ -Referenzzustand für den ersten $^3\Sigma^-$ -Zustand eine Energiedifferenz (zwischen X und A) von ca. -110 cm^{-1} erhalten. Das heißt, dass basierend auf diesem Ansatz der $^3\Sigma^-$ -Referenzzustand energetisch niedriger liegt.¹⁶ Für die gleiche Energiedifferenz ergibt sich mit dem $^3\Sigma^-$ -Referenzzustand als Ausgangspunkt (d. h. zwischen X' und A') ein Wert von ca. 570 cm^{-1} , d. h. in Abhängigkeit der Wahl des Referenzzustands ist mit Ungenauigkeiten von ca. 400 bis 500 cm^{-1} (ca. 0.05 eV) zu rechnen, was im Rahmen des üblicherweise postulierten Fehlers des EOMEE-CCSD-Ansatzes von ca. 0.1 bis 0.3 eV ist.

Ausgehend von dem $^3\Pi$ -Referenzzustand werden für den ersten angeregten Zustand A $^3\Sigma^-$ Werte im Bereich von ca. 99 bis 2933 cm^{-1} erhalten. Hierbei befinden sich, mit Ausnahme des Resultats von Pelissier et al.^[183], alle Angaben innerhalb von ca. 330 cm^{-1} zueinander. Der deutlich höhere T_e -Wert von Pelissier ist unter anderem auf den verwendeten Basissatz zurückzuführen, welcher aus heutiger Sicht zu klein erscheint. Wenngleich über den EOMEE-CCSD-Ansatz eine negative Energiedifferenz erhalten wird, so ist diese unter Berücksichtigung

¹⁶Wie in der Einleitung zu diesem Abschnitt diskutiert ist die Vorhersage des Grundzustands schwierig und es ist nicht eindeutig geklärt, ob es sich bei dem $^3\Sigma^-$ oder dem $^3\Pi$ -Zustand um den Grundzustand handelt. Auf Basis des dort erwähnten Kompositansatzes wurde für den $^3\Pi$ -Zustand eine niedrigere Energie erhalten.

Tabelle 4.8.: Experimentelle (e) und theoretisch (t) vorhergesagte Energiedifferenzen T_e (in cm^{-1}) zwischen den Minima der angeregten Triplettzustände und des Grundzustandes für das Aluminiumnitrid AlN. (Die Energiedifferenzen für A, B, ... wurden bezüglich des energetischen Minimums des $X^3\Pi$ -Zustands und die Energiedifferenzen für A', B', ... bezüglich des Minimums des $X'^3\Sigma^-$ -Zustands gebildet.)

	diese Arbeit	1972 ^[154] (e ^a)	1979 ^[183] (t ^b)	1988 ^[155] (e ^e)	1991 ^[182] (t ^e)
$^3\Pi$	0 (X)	—	0	0	—
	673 (A')				
$^3\Sigma^-$	-108 (A)	—	2933	99 ^c	—
	0 (X')				
$^3\Sigma^+$	16307 (B)	—	9021	—	—
$^3\Pi$	20618 (B')	19727.37	23095	10911 ^c	19718.1
$^3\Delta$	31081 (D)	—	—	29872 ^d	—
	31412 (E)				
$^3\Pi$	29518 (C')	—	—	—	—
$^3\Pi$	34771 (D')	—	—	—	—
$^3\Sigma^-$	32434 (E')	—	—	—	—
	1999 ^[156] (t ^f)	2003 ^[186] (t ^g)	2007 ^[189] (t ^h)	2007 ^[190] (t)	2014 ^[191] (t ⁱ)
$^3\Pi$	0	0	0	0	0
$^3\Sigma^-$	-21	161.31	217	430.20 ⁱ	296.1
$^3\Sigma^+$	14992	14356.95	14018	13840 ⁱ	14688.6
$^3\Pi$	—	—	—	19254 ^j	19797.5
$^3\Delta$	—	—	—	—	30195.5
$^3\Pi$	—	—	—	28481 ^j	—
$^3\Pi$	—	—	—	33524 ^j	—
$^3\Sigma^-$	—	—	—	30698 ^{j,k}	—

^aEmissionsspektroskopie ^bCIPSI^[192]/modifizierter QZ-Basissatz (siehe Ref. [183]) ^cMRCI+Q/Basissatz: siehe Ref. [155] ^dCASSCF/Basissatz: Details siehe Ref. [155] ^elaserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie ^fCCSD(T)/Widmark-Malmqvist-Roos ^gMRDCI/modifizierter Basissatz basierend auf Ref. [271] für Al und auf Referenzen [272–274] für N ^hMRCI/Extrapolation zum Basissatzlimit basierend auf den cc-pVXZ-Basissätzen (für Details siehe Ref. [189]) ⁱMRCI+Q/kontrahierter aug-cc-pV5Z-Basissatz für Al und kontrahierter cc-pV5Z-Basissatz für N; für Zustand X $^3\Pi$ und A $^3\Sigma^-$ wurde ein kontrahierter cc-pwC5Z-Basissatz für Al verwendet (für Details siehe Ref. [190]) ^jMRCI/kontrahierter aug-cc-pV5Z-Basissatz für Al und kontrahierter cc-pV5Z-Basissatz für N; für Zustand X $^3\Pi$ und A $^3\Sigma^-$ wurde ein kontrahierter cc-pwC5Z-Basissatz für Al verwendet (für Details siehe Ref. [190]) ^kDie Autoren geben ein globales Minimum bei 1.833 Å mit $T_e = 30698 \text{ cm}^{-1}$ und ein lokales Minimum bei 3.060 Å mit $T_e = 30954 \text{ cm}^{-1}$ an ^licMRCI+Q-Ansatz extrapoliert für die Basissätze AV5Z/AV6Z (siehe Ref. [191]) unter Einbezug des Kernvalenzkorrelationsbeitrags (über cc-pCVTZ) und skalar-relativistischer Korrekturen über den Douglas-Kroll-Hess-Ansatz (mit cc-pVTZ-Basissatz)

des Fehlerbereichs von ca. 800 cm^{-1} bis 2400 cm^{-1} in Übereinstimmung mit den übrigen Vorhersagen. Analog liegt das EOMEE-CCSD-Ergebnis basierend auf dem $^3\Sigma^-$ -Referenzzustand (ca. 680 cm^{-1}) innerhalb des Fehlerbereichs.

Auch für den zweiten angeregten Zustand B $^3\Sigma^-$ ist eine gute Übereinstimmung (innerhalb von ca. 1000 bis 2000 cm^{-1}) zwischen dem EOMEE-CCSD-Ergebnis und den theoretischen Vorhersagen auf CCSD(T)^[156] und MRCI-Niveau^[186,189–191] zu beobachten. Über diese Ansätze werden T_e -Werte zwischen ca. 14000 cm^{-1} und 15000 cm^{-1} erhalten. Für den dritten angeregten Zustand liegen experimentelle Ergebnisse von Simmons et al.^[154] (19727 cm^{-1}) sowie Ebben et al.^[182] (19718 cm^{-1}) vor, welche mit einer Abweichung von nur 9 cm^{-1} in hervorragender Übereinstimmung miteinander sind. Diese experimentellen Werte werden durch den EOMEE-CCSD-Ansatz bestätigt, wobei die Abweichung zwischen Theorie und Experiment in diesem Fall ca. 2000 cm^{-1} beträgt. Eine noch besser Übereinstimmung (innerhalb von ca. 470 cm^{-1}) erhalten Kalemos et al.^[190] über den MRCI-Ansatz und Liu et al.^[191] (innerhalb von ca. 80 cm^{-1}) über den MRCI+Q-Ansatz. Da der erste $^3\Delta$ -Zustand ausgehend vom $^3\Sigma^-$ -Referenzzustand nicht gefunden wurde und ausgehend vom $^3\Pi$ -Referenzzustand energetisch aufgespalten ist, ist ein Vergleich mit den Ergebnissen von Langhoff et al.^[155], Kalemos et al.^[190] und Liu et al.^[191] nicht zielführend.

Im Fall der beiden verbleibenden ${}^3\Pi$ -Zustände innerhalb des untersuchten Bereichs liegen nur die MRCI-Ergebnisse von Kalemos et al.^[190] vor. In beiden Fällen, d. h. sowohl für den C' ${}^3\Pi$ -Zustand wie auch den D' ${}^3\Pi$ -Zustand, sind das EOMEE-CCSD-Ergebnisse mit Abweichungen kleiner 1250 cm^{-1} in guter Übereinstimmung. Ein Vergleich für den E' ${}^3\Sigma^-$ -Zustand mit den Angaben von Kalemos et al. ist schwierig, da die Autoren ein anderes globales Minimum vorhersagen als der EOMEE-CCSD-Ansatz. Der Unterschied zwischen deren Vorhersagen (ca. 30700 cm^{-1} bzw. 30950 cm^{-1} , siehe Tabelle 4.8) und dem EOMEE-CCSD-Ergebnis für das globale Minimum (ca. 32400 cm^{-1}) liegt in beiden Fällen innerhalb der Genauigkeit des EOMEE-CCSD-Ansatzes.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die über den EOMEE-CCSD-Ansatz bestimmten Konstanten T_e in guter Übereinstimmung mit anderen theoretischen wie auch experimentellen Vorhersagen sind.

4.3.5. Basissatzkonvergenz

Anregungsenergien

Wie in Abbildung 4.10 zu erkennen konvergieren die auf Basis des fc-EOMEE-CCSD-Ansatzes bestimmten Anregungsenergien für die Basissätze cc-pVXZ und aug-cc-pVXZ für alle untersuchten Zustände zum gleichen Basissatzlimit, wobei der größte Unterschied (für $X = 6$) im Fall des E' ${}^3\Sigma^-$ -Zustands mit ca. 0.03 eV auftritt. Im Fall der Zustände (X), A und A' sind die Abweichungen zwischen dem ae-EOMEE-CCSD-Ergebnis (mit aug-cc-pCV5Z-Basissatz) und dem fc-EOMEE-CCSD-Ergebnis (mit aug-cc-pVXZ-Basissatz für $X = 5, 6$) mit 0.01 eV vernachlässigbar. Für die übrigen Zustände wird über den ae-EOMEE-CCSD-Ansatz eine um ca. 0.1 eV größere Anregungsenergie als in *frozen-core*-Näherung erhalten, was im Vergleich mit dem EOMEE-CCSD-Fehler von ca. 0.1 eV für die Genauigkeit der Anregungsenergien relevant ist.

Für alle verwendeten Basissätze gilt, dass die Abweichungen $\Delta_{TQ} < 0.08\text{ eV}$, $\Delta_{Q5} < 0.03\text{ eV}$ und $\Delta E_{56} \approx 0.01\text{ eV}$ sind. Demnach ist die Verwendung der $X=Q$ Basissätze zur Bestimmung von Anregungsenergien ausreichend.

Gleichgewichtsabstände

Die über den fc-EOMEE-CCSD-Ansatz (mit aug-cc-pV5Z-Basissatz) und den ae-EOMEE-CCSD-Ansatz (mit aug-cc-pCVXZ-Basissatz) bestimmten Gleichgewichtsabstände sind in Tabelle 4.9 aufgeführt. Unter der Annahme, dass über den CCSD- und damit den EOMEE-CCSD-Ansatz^[264–266] eine Genauigkeit von 0.007 \AA erreicht wird, ist es das Ziel einen Basissatzfehler kleiner 0.007 \AA zu erhalten. Im Vergleich der aug-cc-pCVXZ-Basissätze ergibt sich für $X=D$ und $X=T$ ein Unterschied von ca. 0.039 \AA bis 0.056 \AA , was deutlich oberhalb des CCSD-Fehlers liegt. Allein für Zustand F und G werden Abweichungen kleiner 0.007 \AA erhalten, wohingegen für Zustand I die Abweichung ca. 0.2 \AA beträgt. Die Verwendung des aug-cc-pCVQZ-Basissatzes führt zu einer deutlichen Minimierung des Basissatzfehlers, sodass die Unterschiede zu dem aug-cc-pCVTZ-Basissatz im Bereich 0.003 bis 0.0013 \AA liegen. Mit Abweichungen von 0.001 bis 0.003 \AA , im Vergleich mit den unter Verwendung des aug-cc-pCV5Z-Basissatzes erhaltenen Ergebnissen, ergibt sich damit, dass für die Optimierung des Gleichgewichtsabstand mindestens die Verwendung des aug-cc-pCVQZ-Basissatzes anzuraten ist.

Der Unterschied zwischen den ae-EOMEE-CCSD- und fc-EOMEE-CCSD-Ergebnissen (unter Verwendung des aug-cc-pCV5Z- bzw. aug-cc-pV5Z-Basissatzes) beträgt ca. 0.01 \AA , womit der *frozen-core*-Ansatz für eine qualitative Diskussion geeignet ist. Zur Minimierung des Basissatzfehlers hingegen ist der ae-EOMEE-CCSD-Ansatz in Kombination mit dem aug-cc-pCVXZ-Basissatz zu empfehlen.

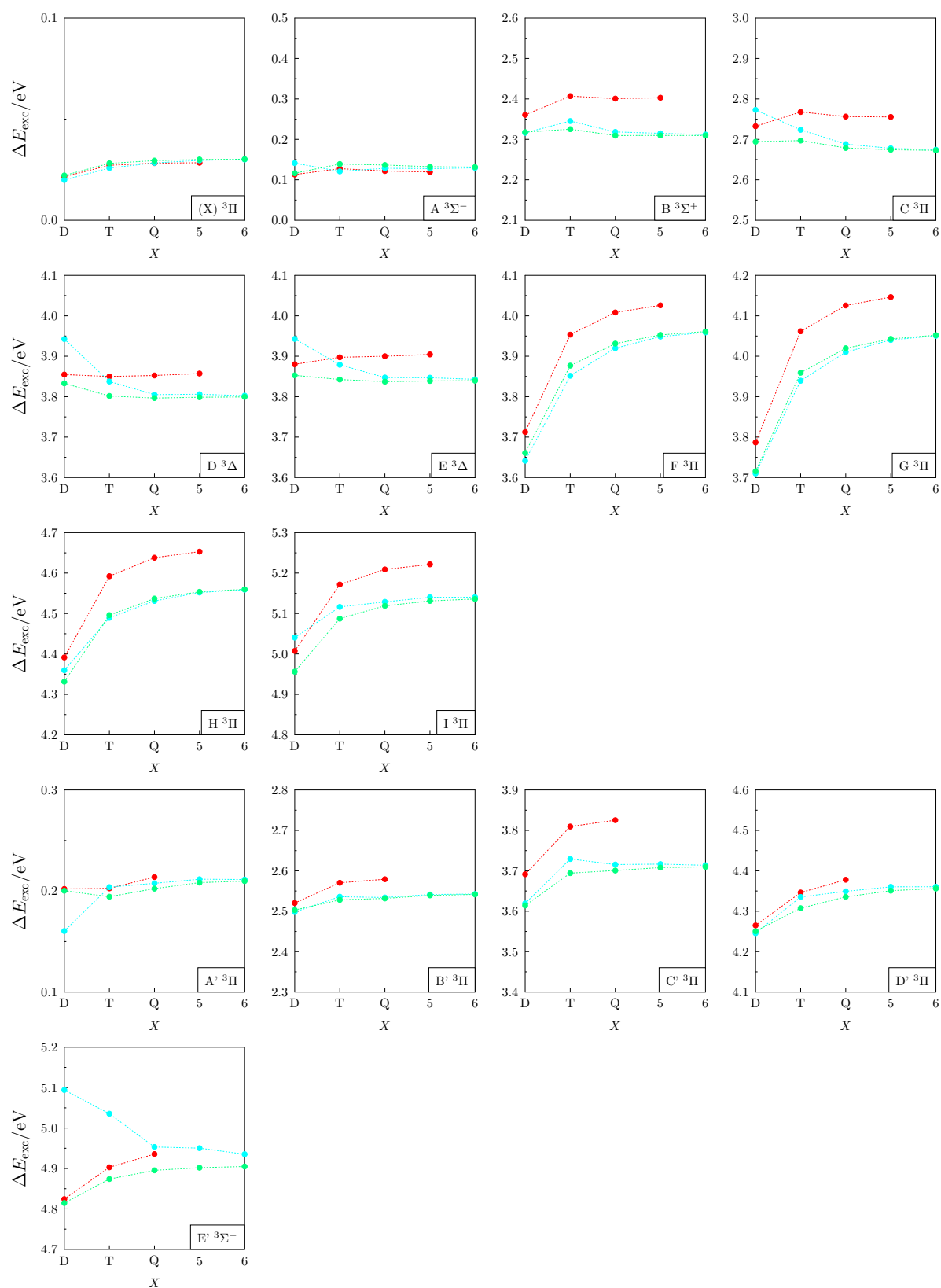


Abbildung 4.10.: Anregungsenergien ΔE_{exc} der angeregten Zustände von AlN in Abhängigkeit des Basissatzes (● aug-cc-pCVXZ, ● cc-pVXZ (fc), ● aug-cc-pVXZ (fc)). Die zugrundeliegenden Daten sind in Tabelle A.6 und A.9 zusammengefasst.

Tabelle 4.9.: Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands und der elektronisch angeregten Zustände von AlN bestimmt über den fc-EOMEE-CCSD-Ansatz mit aug-cc-pV5Z-Basissatz sowie über den ae-EOMEE-CCSD-Ansatz mit aug-cc-pCVXZ-Basissatz ($X = D, T, Q, 5$).

	aug-cc-pV5Z	aug-cc-pCVXZ			
		$X = D$	$X = T$	$X = Q$	$X = 5$
X $^3\Pi$	1.7985	1.8545	1.8037	1.7927	1.7893
(X $^3\Pi$)	1.7986	1.8546	1.8036	1.7926	1.7893
A $^3\Sigma^-$	1.9229	1.9838	1.9282	1.9169	1.9137
B $^3\Sigma^+$	1.6361	1.6756	1.6365	1.6272	1.6244
C $^3\Pi$	1.7334	1.7818	1.7328	1.7237	1.7208
D $^3\Delta$	1.8177	1.8772	1.8217	1.8107	1.8076
E $^3\Delta$	1.7708	1.8094	1.7705	1.7628	1.7606
F $^3\Pi$	1.9657	1.9478	1.9535	1.9568	1.9577
G $^3\Pi$	2.4132	2.4170	2.4157	2.4107	2.4122
H $^3\Pi$	1.9972	2.0379	2.0113	2.0006	1.9980
I $^3\Pi$	2.0437	2.2343	2.0519	2.0391	2.0359
X' $^3\Sigma^-$	1.9185	1.9796	1.9239	1.9128	1.9095
A' $^3\Pi$	1.7952	1.8511	1.8001	1.7891	1.7858
B' $^3\Pi$	1.8424	1.9836	1.8666	1.8403	1.8324
C' $^3\Pi$	1.8121	1.8436	1.8070	1.8011	1.7991
D' $^3\Pi$	2.0266	*	2.0017	1.9967	1.9951
E' $^3\Sigma^-$	2.8204	2.8348	2.7956	2.7886	2.7880

* Für diesen Zustand konnte mit dem gewählten Basissatz über CFOUR keine Konvergenz auf 0.0001 Å erreicht werden.

4.4. Aluminiumoxid AlO

4.4.1. Grundzustand und angeregte Zustände

Der Grundzustand des binären Aluminiumoxids ist ein $^2\Sigma^+$ -Zustand mit einer $5\sigma^2 6\sigma^2 2\pi^4 7\sigma^1$ -Konfiguration. Die entsprechenden Molekülorbitale sind in Abbildung 4.11 gezeigt. Bei AlO handelt es sich, mit einer Elektronegativitätsdifferenz von ca. 2.0, um eine ionische Verbindung, was auch an den deutlich atomzentrierten Molekülorbitalen zu erkennen ist. Die durch die 2p-Orbitale des Sauerstoffs dominierten π -Orbitale $\phi_9^\alpha/\phi_8^\beta$ und $\phi_{10}^\alpha/\phi_9^\beta$ sowie die 2s-Orbitale des Sauerstoffs $\phi_7^\alpha/\phi_7^\beta$, d. h. die Elektronen in diesen, bilden nicht-bindende Elektronenpaare am Sauerstoffatom. Zusammen mit dem durch das $2p_z$ -Orbital bestimmten Molekülorbital ϕ_8^α ergibt sich für Sauerstoff eine effektive Ladung von -1 . Die verbleibenden Orbitale $\phi_{11}^\alpha/\phi_{10}^\beta$ bilden ein nicht-bindendes Elektronenpaar am Aluminiumatom, womit für dieses eine effektive Ladung von $+1$ erhalten wird.

Für Aluminiumoxid werden sechs angeregte Zustände mit Anregungsenergien kleiner ca. 5 eV gefunden. Die entsprechenden Potentialkurven dieser Zustände sowie die des Grundzustands sind in Abbildung 4.12 gezeigt (s. a. Tabelle 4.10). Auffälliges Merkmal aller Kurven in Abbildung 4.12 ist eine Unstetigkeitsstelle des Kurvenverlaufs bei ca. 1.53 Å. Diese ist darauf zurückzuführen, dass ab dieser Stelle eine andere UHF-Lösung gefunden wird.

Die Anregungsenergie für den ersten angeregten Zustand A $^2\Pi$ beträgt ca. 0.86 eV. Die dominierende Anregung erfolgt hierbei aus dem ϕ_8^β -Orbital (nicht-bindendes Elektronenpaar am Sauerstoffatom) in das Orbital ϕ_{11}^β . Dieses entspricht einem aus dem 3s- und $3p_z$ -Orbital gebildeten sp-Hybridorbital des Aluminiums, sodass effektiv durch diese Anregung ein Ladungstransfer vom Sauerstoff zum Aluminiumatom erfolgt. Die Bindung zwischen beiden Atomen verlängert sich um ca. 0.16 Å auf 1.78 Å.

Der zweite angeregte Zustand B $^2\Sigma^+$ wird durch Anregung eines der Elektronen des nicht-bindenden Elektronenpaars am Aluminiumatom (ϕ_{10}^β) in das ϕ_{11}^β -Orbital erhalten. Die Anregungs-

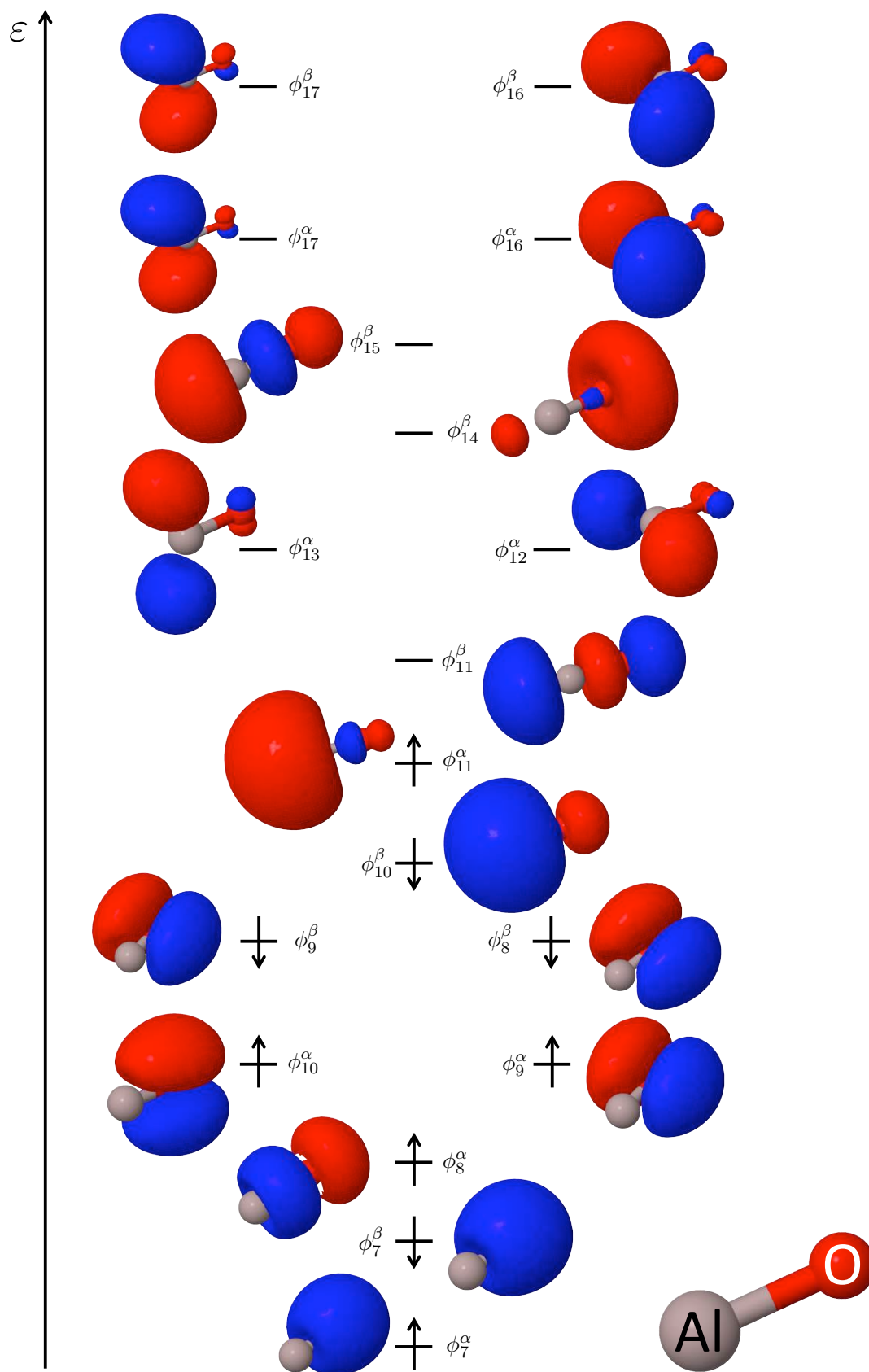


Abbildung 4.11.: Molekülorbitale des AlO-Grundzustands $X^2\Sigma^+$. Gezeigt sind der Valenzbereich sowie die für die Diskussion der angeregten Zustände relevanten virtuellen Molekülorbitale.

Tabelle 4.10.: Grundzustand und elektronisch angeregte Zustände des AlO-Moleküls mitsamt vertikaler EOMEE-CCSD-Anregungsenergie ΔE_{exc} , Energie des angeregten Zustands E_{EOMEE} , dominanter Anregung (bezogen auf das in Abb. 4.11 gezeigte Molekülorbitaldiagramm), Gleichgewichtsabstand R_e und zugehöriger Energie $E(R_e)$, Energiedifferenz der Minima von Grundzustand und angeregtem Zustand T_e sowie dem genäherten Anregungsgrad (AEL) berechnet über den fc-EOMEE-CCSD-Ansatz unter Verwendung des aug-cc-pV5Z-Basissatzes.

Zustand	vertikale Anregung			Minimum des Zustands			AEL
	$\Delta E_{\text{exc}}/\text{eV}$	$E_{\text{EOMEE}}/\text{a.u.}$	dominante Anreg.	$R_e/\text{\AA}$	$E(R_e)/\text{a.u.}$	T_e/cm^{-1}	
X $^2\Sigma^+$		-317.109358		1.6251	-317.109358		
A $^2\Pi$	0.86	-317.077699	$\phi_9^\beta \rightarrow \phi_{11}^\beta$	1.7825	-317.089292	4404	1.05
B $^2\Sigma^+$	2.55	-317.015777	$\phi_{10}^\beta \rightarrow \phi_{11}^\beta$	1.6491	-317.016170	20452	0.95
C $^2\Pi$	4.13	-316.957683	$\phi_{11}^\alpha \rightarrow \phi_{17}^\alpha$	1.6625	-316.958491	33111	1.08
D $^2\Sigma^+$	4.69	-316.936951	$\phi_9^\alpha \rightarrow \phi_{16}^\alpha$	1.7254	-316.941939	36744	1.43
E $^2\Delta$	4.97	-316.926854	$\phi_{10}^\alpha \rightarrow \phi_{16}^\alpha$	1.7323	-316.932353	38848	1.43
F $^2\Sigma^-$	5.17	-316.919375	$\phi_9^\alpha \rightarrow \phi_{17}^\alpha$	1.7343	-316.925037	40454	1.43

energie beträgt hierbei ca. 2.55 eV. Der Bindungsabstand zwischen Sauerstoff und Aluminium bleibt hierbei mit 1.65 Å im Vergleich zum Grundzustand (mit 1.63 Å) nahezu unverändert. Für den Kurvenverlauf von AlO ist bei ca. 2.26 Å eine vermiedene Kreuzung mit dem höher liegenden $^2\Sigma^+$ -Zustand D zu beobachten. Analog zu Zustand B ist für C $^2\Pi$ eine Anregung eines Elektrons des nicht-bindenden Elektronenpaares am Aluminiumatom (ϕ_{11}^α) in das durch ein p_x -Orbital des Aluminiums bestimmte π -Orbital ϕ_{16}^α zu beobachten. Entsprechend ändert sich der Bindungsabstand mit 1.66 Å verglichen mit dem Grundzustand kaum.

Der größte Beitrag zur EOMEE-CCSD-Wellenfunktion des $^2\Sigma^+$ -Zustands D ist die Anregung eines der beiden Elektronen des nicht-bindenden Elektronenpaares ($\phi_9^\alpha/\phi_8^\beta$ bzw. $\phi_{10}^\alpha/\phi_9^\beta$) des Sauerstoffs in ein unbesetztes p_x - bzw. p_y -Orbital ($\phi_{16}^\alpha/\phi_{17}^\alpha$ bzw. $\phi_{16}^\beta/\phi_{17}^\beta$) des Aluminiums. Entsprechend Zustand A erfolgt durch diese Anregung ein Ladungstransfer vom Sauerstoff zum Aluminiumatom. Es wird eine Vergrößerung des Bindungsabstandes von 1.63 Å auf 1.73 Å beobachtet. Für den nächst höherliegenden $^2\Delta$ -Zustand E (mit einer Anregungsenergie von ca. 4.97 eV) erfolgt die dominante Anregung (vergleichbar mit Zustand D) ebenfalls aus ϕ_9^α bzw. ϕ_{10}^α (nicht-bindendes Elektronenpaar am Sauerstoffatom) in das von den p_x/p_y -Orbitalen des Aluminiums dominierten π -Orbitale ϕ_{16}^α bzw. ϕ_{17}^α . Auch hier erhöht sich der Bindungsabstand zwischen beiden Atomen auf 1.73 Å. Der letzte untersuchte Zustand F $^2\Sigma^-$ wird, ausgehend vom Grundzustand, mit einer Anregungsenergie von 5.17 eV erreicht. Die bestimmende Anregung in der EOMEE-CCSD-Wellenfunktion erfolgt hierbei wiederum ausgehend vom nicht-bindenden Elektronenpaar des Sauerstoffs (ϕ_9^α bzw. ϕ_{10}^α) in unbesetzte p-Orbitale des Aluminiumatoms (π -Orbitale ϕ_{16}^α bzw. ϕ_{17}^α). Entsprechend verlängert sich, wie schon für die Zustände D und E, die Bindung auf ca. 1.73 Å. Die Ähnlichkeiten der Zustände D, E und F, d. h. die Anregung eines der Elektronen des nicht-bindenden Elektronenpaares am Sauerstoffatom in ein unbesetztes p-Orbital des Aluminiums, zeigt sich auch im Verlauf der entsprechenden Potentialkurven in Abbildung 4.12. Im Bereich von ca. 1.5 Å bis 2.2 Å sind die Kurven zueinander in ihrer Energie verschoben und konvergieren danach zum gleichen Limit. Für alle drei Zustände ergibt sich ein AEL von 1.43, womit diese Zustände einen erhöhten Doppelanregungscharakter aufweisen.

4.4.2. Einordnung der Ergebnisse

Für das binäre Aluminiumoxid sind zahlreiche experimentelle wie auch theoretische Untersuchungen des Grundzustands sowie der ersten sechs angeregten Zustände A $^2\Pi$, B $^2\Sigma^+$, C $^2\Pi$, D $^2\Sigma^+$, E $^2\Delta$ und F $^2\Sigma^+$ in der Literatur verfügbar. Eine Übersicht über die Eigenschaften dieser Zustände und entsprechender spektroskopischer Konstanten bis 1979 findet sich in der

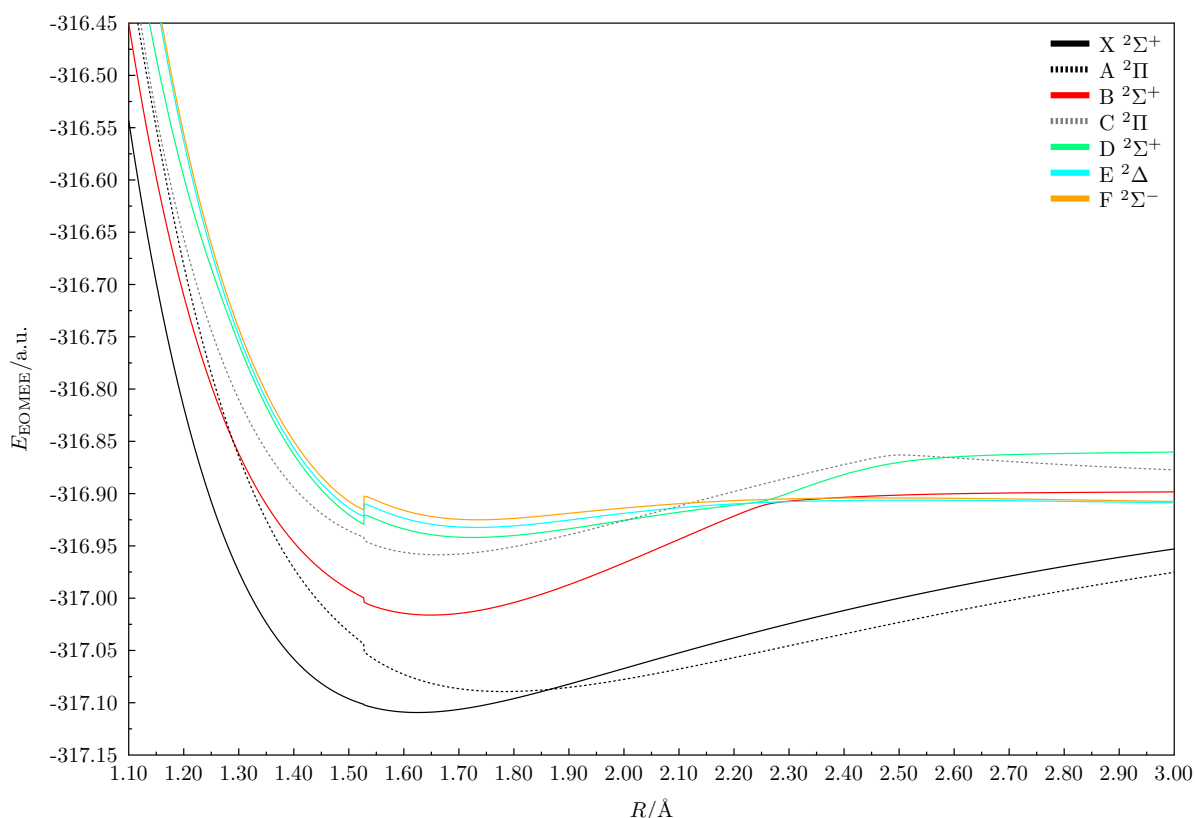


Abbildung 4.12.: Potentialkurven des Grundzustands und elektronisch angeregter Zustände von AlO berechnet auf Basis des fc-EOMEE-CCSD-Ansatzes unter Verwendung des aug-cc-pV5Z-Basissatzes.

Zusammenstellung von Huber und Herzberg^[108]. Die erste Beobachtung eines elektronischen Übergangs in AlO erfolgte 1927 durch Pomeroy^[197].

Verschiedene experimentelle Untersuchungen für das $B \ ^2\Sigma^+ \rightarrow X \ ^2\Sigma^+$ -System wurden unter anderem von Coxon und Naxakis^[204] 1985, von Saksena, Deo, Sunanda, Behere und Londhe^[210] 2008 sowie von Launila und Berg^[212] 2011 durchgeführt. Messungen des $A \ ^2\Pi \rightarrow X \ ^2\Sigma^+$ -Systems wurden von Launila und Jonsson 1994 mittels Infrarotspektroskopie vorgenommen und 2011 in Kombination mit dem $B \ ^2\Sigma^+ \rightarrow X \ ^2\Sigma^+$ -System durch Launila und Berg^[212] erneut ausgewertet. Der im nahen infraroten Bereich befindliche $A \ ^2\Pi \rightarrow X \ ^2\Sigma^+$ -Übergang wurde in verschiedenen kalten und sauerstoffreichen Sternen^[215,216] sowie den OH/IR Sternen und zwei hellen infraroten Quellen^[216] beobachtet und der im blau-grünen Bereich liegende $B \ ^2\Sigma^+ \rightarrow X \ ^2\Sigma^+$ -Übergang wurde in Sonnenflecken^[217] sowie in VY Canis Majoris^[218,219] gefunden. Experimentelle Untersuchungen des $C \ ^2\Pi \rightarrow X \ ^2\Sigma$ -Systems wurden beispielsweise von Towle, James, Bourne und Simard^[208] 1994 mittels Fluoreszenzspektroskopie durchgeführt.

Theoretische Untersuchungen der angeregten Zustände von AlO wurden zunächst 1973 sowohl von Yoshimine, McLean und Liu^[198] wie auch von Schamps^[199] durchgeführt. Der Fokus von Yoshimine et al. lag hierbei auf den Bandstärken für die elektronischen Dipolübergänge unter Verwendung eines *ab initio* Ansatzes. Schamps untersuchte auf HF-SCF-Niveau spektroskopische Konstanten. Potentialkurven für die angeregten Zustände sowie den Grundzustand wurden basierend auf MCSCF-Ergebnissen von Das, Janis und Wahl^[201] 1974 veröffentlicht. Weiterhin geben Das et al. spektroskopische Konstanten für die verschiedenen Zustände von AlO an. Erste Rechnungen auf CI-Niveau (sowie auf MCSCF-Niveau) wurden von Lengsfeld und Liu^[202] mit dem Fokus auf die Funktion des Dipolmoments für den $X \ ^2\Sigma^+$ - sowie $B \ ^2\Sigma^+$ -Zustand veröffentlicht. Kovba und Topol^[205] verwendeten 1986 die SCF- X_α -SW-Methode zur Untersuchung von AlO, GaO sowie InO. Wenngleich der Fokus hierbei auf den Verbindungen GaO und InO lag und

AlO zur Kalibrierung der Methode genutzt wurde, stellen Kovba und Topol spektroskopische Konstanten für alle untersuchten Spezies zur Verfügung. Auf CASSCF-Niveau bestimmten 1994 Márquez, Capitán, Odriozola und Sanz^[206] Potentialkurven und spektroskopische Konstanten für die ersten beiden Dublett-Zustände von AlO. Eine weitere Studie der Dublett- und Quartett-Zustände, in diesem Fall unter Einbeziehung von energetisch hochliegenden Zuständen des AlO-Systems, wurde 1999 von Zenouda, Blottiau, Chambaud und Rosmus^[209] veröffentlicht. Neben den auf Basis von MRCI-Ergebnissen erstellten Potentialkurven untersuchten die Autoren auch das elektrische Dipolmoment sowie die Funktionen des elektronischen Übergangsmoments ausgehend von $X \ ^2\Sigma^+$ sowie $A \ ^2\Pi$. Im gleichen Jahr, d. h. 1999, veröffentlichen Gutsev, Jena und Bartlett^[156] ihre Studie verschiedener binärer Aluminiumverbindungen auf CCSD(T)-Niveau. Hierbei wurden auch die Energien sowie spektroskopische Konstanten der niedrig liegenden Zustände $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$ und $^4\Sigma^-$ von AlO ermittelt. Ebenfalls auf MRCI-Niveau untersuchte Honjou^[211] 2010 die elektronische Struktur der $^2\Sigma^+$ -Zustände X, B, D und F. Hierbei werden neben den Potentialkurven auch spektroskopische Konstanten ermittelt. Mit dem Ziel, möglichst genaue Vorhersagen für die spektroskopischen Parameter der Zustände $A \ ^2\Pi$, $1 \ ^4\Sigma^+$, $1 \ ^4\Pi$, $2 \ ^4\Pi$ und $1 \ ^6\Sigma^+$ zu machen, untersuchten Liu, Shi, Sun und Zhu^[213] die genannten Zustände auf Basis des CASSCF- bzw. icMRCI+Q-Ansatzes. Hierbei beziehen die Autoren über den Breit-Pauli-Hamiltonoperator auch Spin-Bahn-Wechselwirkungen mit ein. Die aktuellste theoretische Untersuchung an AlO stammt aus dem Jahr 2014, in welcher Patrascu, Hill, Tennyson und Yurchenko^[214] die Elektronenstruktur der Dublett-Zustände $X \ ^2\Sigma^+$, $A \ ^2\Pi$ und $B \ ^2\Sigma^+$ untersuchen. Hierbei verwenden die Autoren den MCSCF- und MRCI-Ansatz um Potentialkurven für die genannten Zustände zu erstellen und ausgehend von diesen die zu den elektronischen Zuständen X, A und B zugehörigen Rotations- und Schwingungszustände zu bestimmen.

Tabelle 4.11.: Experimentelle (e) und theoretisch (t) vorhergesagte Bindungsabstände (in Å) des Grundzustandes sowie der angeregten Dublettzustände des Aluminiumoxids AlO.

	diese Arbeit	1973 ^[199] (e ^a)	1973 ^[200] (e ^c)	1974 ^[201] (t ^d)	1979 ^[108] (e)	1982 ^[202] (t)	1994 ^[206] (t ^g)
X $^2\Sigma^+$	1.6162	1.618 ^[222]	—	1.604	1.6179	1.638 ^e	1.6711
A $^2\Pi$	1.7740	1.771 ^{b, [221]}	—	1.748	1.7708	1.685 ^f	1.8516
B $^2\Sigma^+$	1.6366	1.667 ^[222]	—	1.661	1.6670	—	—
C $^2\Pi$	1.6522	1.685 ^[220]	—	—	—	—	—
D $^2\Sigma^+$	1.7151	1.722 ^[222]	1.7270	—	1.723	—	—
E $^2\Delta$	1.7211	1.844 ^{b, [221]}	—	—	1.844	—	—
F $^2\Sigma^-$	1.7213	—	—	—	1.816	—	—
	1994 ^[208] (e ^h)	1994 ^[207] (e ⁱ)	1999 ^[209] (t ^j)	1999 ^[156] (t ^k)	2010 ^[211] (t ^l)	2013 ^[213] (t ^m)	2014 ^[214] (t ⁿ)
X $^2\Sigma^+$	—	1.6179	1.623	1.6241	1.628	—	1.6341
A $^2\Pi$	—	1.7678	1.777	1.7709	—	1.7715	1.7831
B $^2\Sigma^+$	—	—	1.677	—	1.677	1.6783	1.6838
C $^2\Pi$	1.671	—	1.679	—	—	—	—
D $^2\Sigma^+$	—	—	1.726	—	1.728	—	—
E $^2\Delta$	—	—	1.858	—	—	—	—
F $^2\Sigma^-$	—	—	1.865	—	1.831	—	—

^aZusammenstellung experimenteller Daten übernommen aus Ref. [199] ^bSchwingungsgrundzustand ($\nu = 0$)
^cEmissionsspektroskopie (siehe Ref. [200]) ^dMCSCF/Basissatz: siehe Ref. [201] ^eMRSDCI/CGTO-Basis (siehe Ref. [202]) ^fCASSCF (Wellenfunktion 2 in Ref. [202])/STO-Basis (siehe Ref. [202]) ^gZustandsgemittelte CASSCF-Rechnung/ECP in Kombination mit DZ-Basissatz (für Details siehe Ref. [206]) ^hFluoreszenzspektroskopie
ⁱInfrarotspektroskopie ^jMRCI/5Z-artiger Basissatz (siehe Ref. [209]) ^kCCSD(T)/Widmark-Malmqvist-Roos-Basissatz ^lMRCI/Basissatz: siehe Ref. [211] ^micMRCI+Q-Ansatz extrapoliert für die Basissätze AV5Z/AV6Z (siehe Ref. [213]) unter Einbezug des Kernvalenzkorrelationsbeitrags (über cc-pCVTZ) und skalar-relativistischer Korrekturen über den Douglas-Kroll-Hess-Ansatz (mit cc-pVTZ-Basissatz) ⁿMRCI (Angabe des Basissatzes in Ref. [214] nicht eindeutig)

Diskussion der Gleichgewichtsabstände

Für den Gleichgewichtsabstand von AIO sind verschiedene experimentelle wie auch theoretische Resultate in Tabelle 4.11 zusammengestellt. Das CCSD-Ergebnis (1.6163 Å) für den Grundzustand stimmt mit allen aufgeführten experimentellen Bindungslängen^[108,199,207] sehr gut, d. h. innerhalb von ca. 0.002 Å, überein. Ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen (innerhalb von ca. 0.006 Å) sind die Vorhersagen über den MRCI-Ansatz durch Zenouda et al.^[209] (1.623 Å) wie auch über den CCSD(T)-Ansatz durch Gutsev et al.^[156] (1.6241 Å). Für die übrigen theoretischen Ergebnisse in Tabelle 4.11 sind deutlich größere Abweichungen, von 0.01 Å und mehr, zu den experimentellen Resultaten zu beobachten.

Wie für den Grundzustand sind die theoretischen Vorhersagen von Zenouda et al.^[209], Gutsev et al.^[156] und die EOMEE-CCSD-Ergebnisse dieser Arbeit in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten^[108,199] (mit Abweichungen kleiner 0.006 Å). Die geringsten Unterschiede zwischen Theorie und Experiment ergeben sich hierbei für die CCSD(T)-Ergebnisse von Gutsev et al.^[156] (mit ca. 0.0001 Å) sowie den MRCI+Q-basierten Kompositansatz von Liu et al.^[213] (mit ca. 0.0005 Å). Auch die experimentellen Resultate von Launila et al.^[207] sind in guter Übereinstimmung mit den genannten theoretischen Vorhersagen, wobei sich die Abweichungen zu den theoretischen Vorhersagen im Bereich von 0.003 Å bis 0.009 Å bewegen. Für die übrigen, in Tabelle 4.11 aufgeführten theoretischen Untersuchungen sind die Unterschiede zu den experimentellen Werten um etwa eine Größenordnung größer.

Im Gegensatz zu den ersten beiden Zuständen von AIO weicht die EOMEE-CCSD-Vorhersage des Bindungsabstandes für den Zustand B $^2\Sigma^+$ im Vergleich zu allen übrigen experimentellen wie auch theoretischen Vorhersagen um mehr als 0.02 Å ab. Diese Abweichung ist unerwartet, da weder das AEL für diesen Zustand (vgl. Tabelle 4.10) auf einen erhöhten Doppelanregungscharakter hinweist, noch die Konvergenz des Bindungsabstandes in der Reihe der aug-cc-pCVXZ-Basissätze ($X = D, T, Q, 5$) Auffälligkeiten zeigt (vgl. Tabelle 4.13). Für die auf dem MRCI-Ansatz basierenden Ergebnisse von Zenouda et al.^[209] und Liu et al.^[213] sind ebenfalls Abweichungen zu dem experimentellen Ergebnis von Schamps et al.^[199] (sowie dem von Huber und Herzberg^[108] aufgeführten Wert) von ca. 0.01 Å zu beobachten. Im Unterschied zu dem EOMEE-CCSD-Ergebnis ist der von Zenouda et al. bzw. Liu et al. bestimmte Bindungsabstand größer als der experimentelle Wert. Dieses Verhalten ist auch für den dritten angeregten Zustand C $^2\Pi$ zu beobachten, d. h. auch hier werden Abweichungen zu dem EOMEE-CCSD-Ergebnis von ca. 0.02 Å und mehr gefunden. Hierbei ist anzumerken, dass für diesen Zustand nur wenige experimentelle Daten^[208,220] wie auch theoretische Vorhersagen^[209] vorhanden sind. Die Abweichung zwischen dem von Towle^[208] experimentell bestimmten Bindungsabstand und dem auf dem MRCI-Ansatz basierenden Ergebnis von Zenouda et al.^[209] beträgt ca. 0.008 Å. Weitere experimentelle wie auch theoretische Untersuchungen dieser Zustände sind damit notwendig, um diese unerwartete Diskrepanz zu den EOMEE-CCSD-Ergebnissen zu klären.

Für Zustand D $^2\Sigma^+$ sind die Abweichungen vom EOMEE-CCSD-Ansatz zu den experimentellen Ergebnissen mit 0.007 Å^[222], 0.012 Å^[200] und 0.008 Å^[108] deutlich schwächer ausgeprägt. Bedingt durch den deutlichen Doppelanregungscharakter dieses Zustands (mit einem AEL von 1.43) ist die gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten überraschend. Im Vergleich zu den MRCI-Ergebnissen^[209,211] ergeben sich Unterschiede größer 0.01 Å. Auch die verbleibenden beiden Zustände, E und F, besitzen mit einem AEL von 1.43 einen signifikanten Doppelanregungscharakter, sodass mit großen Abweichungen zwischen den EOMEE-CCSD-Ergebnissen und den übrigen experimentellen wie auch theoretischen Resultaten zu rechnen ist. So widerspricht die Vorhersage des Gleichgewichtsabstands des E $^2\Delta$ -Zustands mit 1.7211 Å den experimentellen Ergebnissen^[108,199] wie auch dem MRCI-Ergebnis von Honjou et al.^[211], welche ca. 1.84 bzw. 1.86 Å als Bindungsabstand angeben. Die gleiche Beobachtung wird für den F $^2\Sigma^-$ -Zustand gemacht.

Insgesamt liefert der EOMEE-CCSD-Ansatz für den ersten angeregten Zustand eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen wie auch theoretischen Ergebnissen. Die große

Tabelle 4.12.: Experimentelle (e) und theoretisch (t) vorhergesagte Energiedifferenzen T_e (in cm^{-1}) zwischen den Minima der angeregten Dublettzustände und des Grundzustandes für das Aluminiumoxid AlO.

	diese Arbeit	1973 ^[199] (e ^a)	1973 ^[200] (e ^c)	1974 ^[201] (t ^d)	1979 ^[108] (e)	1994 ^[206] (t ^e)
X $^2\Sigma^+$	0	0 ^[222]	—	0	0	0
A $^2\Pi$	4475	5406 ^b	—	4335	5341.7	4410
B $^2\Sigma^+$	20796	20689 ^[222]	—	21200	20688.95	—
C $^2\Pi$	33650	33111 ^[220]	—	—	33153	—
D $^2\Sigma^+$	37970	40267 ^[222]	40267.8	—	40266.7	—
E $^2\Delta$	40071	45260 ^b	—	—	45562	—
F $^2\Sigma^-$	41682	—	—	—	47677.3	—
	1994 ^[207] (e ^f)	1994 ^[208] (e ^g)	1999 ^[209] (t ^h)	2010 ^[211] (t ⁱ)	2013 ^[213] (t ^j)	2014 ^[214] (t ^k)
X $^2\Sigma^+$	0	—	0	0	0	0
A $^2\Pi$	5460	—	5050	—	5190.4	5405.85
B $^2\Sigma^+$	—	—	20192	20625	20534.9	20688.31
C $^2\Pi$	—	33108	32875	—	—	—
D $^2\Sigma^+$	—	—	40685	40082	—	—
E $^2\Delta$	—	—	46250	—	—	—
F $^2\Sigma^-$	—	—	47225	47516	—	—

^aZusammenstellung experimenteller Daten übernommen aus Ref. [199] ^b $\nu = 0$ -Level, Ref. [221] ^cEmissionsspektroskopie (siehe Ref. [200]) ^dMCSCF/Basissatz: siehe Ref. [201] ^eZustandsgemittelte CASSCF-Rechnung/ECP in Kombination mit DZ-Basissatz (für Details siehe Ref. [206]) ^fInfrarotspektroskopie ^gFluoreszenzspektroskopie ^hMRCI/5Z-artiger Basissatz (siehe Ref. [209]) ⁱMRCI/Basissatz: siehe Ref. [211] ^jicMRCI+Q-Ansatz extrapoliert für die Basissätze AV5Z/AV6Z (siehe Ref. [213]) unter Einbezug des Kernvalenzkorrelationsbeitrags (über cc-pCVTZ) und skalar-relativistischer Korrekturen über den Douglas-Kroll-Hess-Ansatz (mit cc-pVTZ-Basissatz) ^kMRCI (Angabe des Basissatzes in Ref. [214] nicht eindeutig)

Abweichung von mehr als 0.02 Å für die Zustände B und C ist überraschend und motiviert weitere Untersuchungen ebendieser. Für die höher angeregten Zustände von AlO ist ein zunehmender Doppelanregungscharakter zu beobachten, sodass der EOMEE-CCSD-Ansatz für deren Beschreibung ungeeignet erscheint.

Diskussion der Energiedifferenzen T_e

Für die Energiedifferenz T_e zwischen dem Minimum des Grundzustands und dem Minimum des ersten angeregten Zustands wird über den EOMEE-CCSD-Ansatz ein Wert von 4475 cm^{-1} erhalten. Im Rahmen des EOMEE-CCSD-Fehlerbereichs (von ca. 800 bis 2400 cm^{-1}) wird damit eine gute Übereinstimmung (mit einer Abweichungen von ca. 1000 cm^{-1}) mit den im Bereich von ca. 5300 cm^{-1} bis 5500 cm^{-1} liegenden experimentellen Ergebnissen^[108,221] gefunden. Die über den Hartree-Fock-Ansatz erhaltenen Ergebnisse von Das et al.^[201] und Márquez et al.^[206] sind mit ca. 4400 cm^{-1} vergleichbar mit dem EOMEE-CCSD-Ergebnis, wohingegen die auf dem MRCI-Ansatz basierenden Resultate von Zenouda et al.^[209], Liu et al.^[191] und Patrascu et al.^[214] mit ca. 5000 cm^{-1} bis 5500 cm^{-1} eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten aufweisen.

Für die Zustände B $^2\Sigma^+$ und C $^2\Pi$ stimmen im Rahmen des oben genannten Fehlerbereichs alle EOMEE-CCSD-Ergebnisse mit den übrigen experimentellen wie auch theoretischen Angaben in Tabelle 4.12 überein. Für Zustand B betragen die Abweichungen zu dem EOMEE-CCSD-Resultat ca. 100 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} und sind damit in sehr guter Übereinstimmung. Gleiches gilt für Zustand C, für welchen die Unterschiede im Bereich von ca. 500 cm^{-1} bis 800 cm^{-1} liegen.

Wie schon im Rahmen der Diskussion der Bindungsabstände (siehe oben) thematisiert besitzen die Zustände D, E und F mit einem AEL von 1.43 einen erhöhten Doppelanregungscharakter, womit der EOMEE-CCSD-Ansatz nicht die beste Option zur Beschreibung ebendieser darstellt. Während die Abweichungen zwischen den Werten in Tabelle 4.12 und den EOMEE-CCSD-Ergebnissen für Zustand D mit ca. 2100 cm^{-1} bis 2700 cm^{-1} noch innerhalb der üblichen

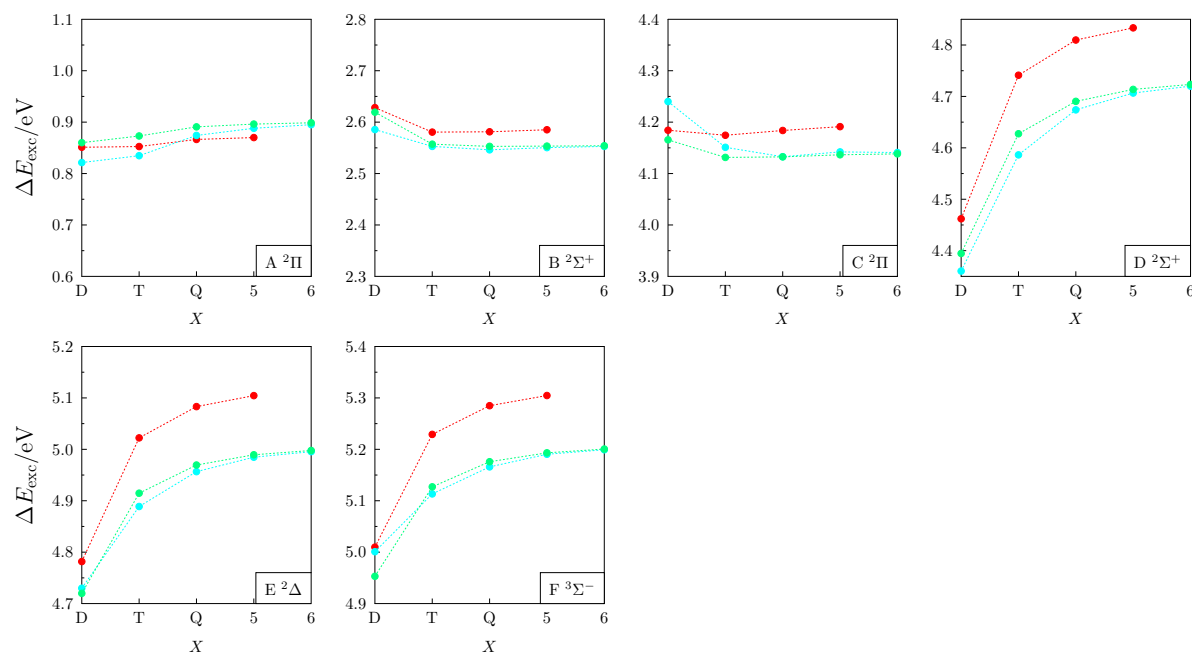


Abbildung 4.13.: Anregungsenergien ΔE_{exc} der angeregten Zustände von AlO in Abhängigkeit des Basissatzes (● aug-cc-pCVXZ, ● cc-pVXZ (fc), ● aug-cc-pVXZ (fc)). Die zugrundeliegenden Daten sind in Tabelle A.12 zusammengefasst.

Genauigkeit des EOMEE-CCSD-Ansatzes liegen, ergeben sich für Zustand E und F Unterschiede von mehr als 5000 cm^{-1} .

Damit ergibt sich für die niedrig liegenden Dublettzustände von AlO eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Für die höher angeregten Zustände ist aufgrund des hohen Doppelanregungscharakters die Verwendung anderer Ansätze (zum Beispiel des EOMEE-CCSDT-Ansatzes) notwendig, um zuverlässige Vorhersagen zu erhalten.

4.4.3. Basissatzkonvergenz

Anregungsenergien

Wie in Abbildung 4.13 zu sehen konvergieren die in der fc-EOMEE-CCSD-Rechnung verwendeten Basissätze cc-pVXZ und aug-cc-pVXZ zum gleichen Limit. Die Unterschiede zu dem ae-EOMEE-CCSD-Ansatz (mit aug-cc-pCVXZ-Basissatz) betragen (im Vergleich zu dem ae-EOMEE-CCSD-Ansatz mit aug-cc-pCV5Z-Basissatz zu dem fc-EOMEE-CCSD-Ansatz mit aug-cc-pVXZ-Basissatz für $X=5,6$) für die Zustände A und B ca. 0.03 eV, für Zustand C ca. 0.05 eV und für die übrigen Zustände ca. 0.1 eV. Innerhalb der einzelnen Basissätze gilt für $\Delta_{\text{TQ}} < 0.09$ eV, $\Delta_{\text{Q5}} < 0.03$ eV und $\Delta_{56} \approx 0.01$ eV, d. h. die Verwendung von $X=Q$ Basissätzen ist (in Anbetracht der Genauigkeit des EOMEE-CCSD-Ansatzes von 0.1 eV) ausreichend.

Gleichgewichtsgeometrien

Im Vergleich der Gleichgewichtsabstände zeigt sich für alle untersuchten Zustände, dass der Unterschied zwischen Basissätzen mit $X=D$ und $X=T$ ca. zwischen 0.04 und 0.07 Å und für $X=T$ und $X=Q$ zwischen 0.007 und 0.010 Å liegt. Erst bei Verwendung des aug-cc-pCV5Z-Basissatzes ändert sich der Abstand (im Vergleich mit dem über den aug-cc-pCVQZ-Basissatz erhaltenen Ergebnis) um weniger als 0.004 Å. Entsprechend ist die Verwendung des aug-cc-pCVQZ-Basissatzes notwendig, um den Basissatzfehler unter den methodischen Fehler des CCSD-Ansatzes (d. h. 0.007 Å) zu senken.

Auch für AlO ist der fc-EOMEE-CCSD-Ansatz (mit aug-cc-p5Z-Basissatz) für eine qualitative Diskussion des Gleichgewichtsabstands ausreichend, d. h. die Abweichung zum ae-EOMEE-CCSD-Ansatz (mit aug-cc-pCV5Z-Basissatz) liegt im Bereich von 0.009 bis 0.013 Å.

Tabelle 4.13.: Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands und der elektronisch angeregten Zustände von AlO bestimmt über den fc-EOMEE-CCSD-Ansatz mit aug-cc-pV5Z-Basissatz sowie über den ae-EOMEE-CCSD-Ansatz mit aug-cc-pCVXZ-Basissatz ($X = D, T, Q, 5$).

	aug-cc-pV5Z	aug-cc-pCVXZ			
		$X = D$	$X = T$	$X = Q$	$X = 5$
X $^2\Sigma^+$	1.6251	1.6657	1.6290	1.6192	1.6162
A $^2\Pi$	1.7825	1.8292	1.7861	1.7766	1.7740
B $^2\Sigma^+$	1.6491	1.6875	1.6459	1.6388	1.6366
C $^2\Pi$	1.6625	1.7085	1.6650	1.6551	1.6522
D $^2\Sigma^+$	1.7254	1.7804	1.7316	1.7188	1.7151
E $^2\Delta$	1.7323	1.7955	1.7396	1.7252	1.7211
F $^2\Sigma^-$	1.7343	1.8092	1.7415	1.7477	1.7213

4.5. Aluminiumfluorid AlF

4.5.1. Grundzustand und angeregte Zustände

Der Grundzustand von AlF ist, wie in Abbildung 4.14 gezeigt, ein $^1\Sigma^+$ -Zustand mit einer $5\sigma^2 6\sigma^2 2\pi^4 7\sigma^2$ -Konfiguration. Die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Al (1.4) und F (4.1) beträgt 2.6, womit es sich bei AlF um eine ionische Verbindung handelt. Am Fluoratom sind hierbei die freien Elektronenpaare in den Orbitalen ϕ_7, ϕ_8, ϕ_9 und ϕ_{10} lokalisiert und am Aluminiumatom entsprechend in ϕ_{11} , womit sich die ionische Struktur Al^+F^- ergibt.

Für AlF wird kein angeregter Singulett-Zustand mit einer Anregungsenergie kleiner 5 eV gefunden. Der erste angeregte Zustand A $^1\Pi$ besitzt eine vertikale Anregungsenergie von 5.43 eV und wird durch Anregung eines der Elektronen des nicht-bindenden Elektronenpaares am Aluminiumatom (ϕ_{11}) in das π -Orbital ϕ_{12} erhalten, welches einem p_x bzw. p_y -Orbital des Aluminiums entspricht. Der Gleichgewichtsabstand zwischen Al^+ und F^- bleibt für diesen Zustand mit 1.65 Å im Vergleich zum Grundzustand mit 1.66 Å nahezu unverändert.

4.5.2. Einordnung der Ergebnisse

Der erste elektronische Übergang in AlF wurde 1938 von Yuasa^[223] beobachtet, welcher ein Emissionsspektrum bei Entladung in gasförmigem AlF beobachtete. Eine Zuordnung zu heute bekannten Übergängen von AlF war anhand dieser Daten bisher nicht möglich. Der erste Nachweis des A $^1\Pi \rightarrow$ X $^1\Sigma^+$ -Übergangs erfolgte durch Rochester^[224] 1939. Die Genauigkeit der spektroskopischen Konstanten dieses Übergangs wurden im Folgenden durch Rowlinson und Barrow^[225] 1953 verbessert. Verschiedene Singulett-Singulett-Übergänge wurden in einer Serie von Veröffentlichungen^[226-230] von Naudé und Hugo zwischen 1953 und 1957 untersucht. Spektroskopische Konstanten für energetisch hochliegende Singulett-Zustände wurden 1963 von Barrow, Kopp und Scullman^[231] veröffentlicht. Neben den Singulett-Zuständen^[232] des AlF sind auch verschiedene Triplett-Zustände^[232-234] untersucht worden, welche allerdings nicht im Fokus der vorliegenden Arbeit stehen.

Erste theoretische Arbeiten an den angeregten Zuständen von AlF stammen von So und Richards^[236], die 1973 spektroskopische Konstanten der Verbindung auf Hartree-Fock-Niveau bestimmt haben. Potentialkurven der ersten acht Zustände von AlF unter Verwendung von MRD-CI (*multireference double excitation configuration interaction*) wurden 1987 von Hirst^[237]

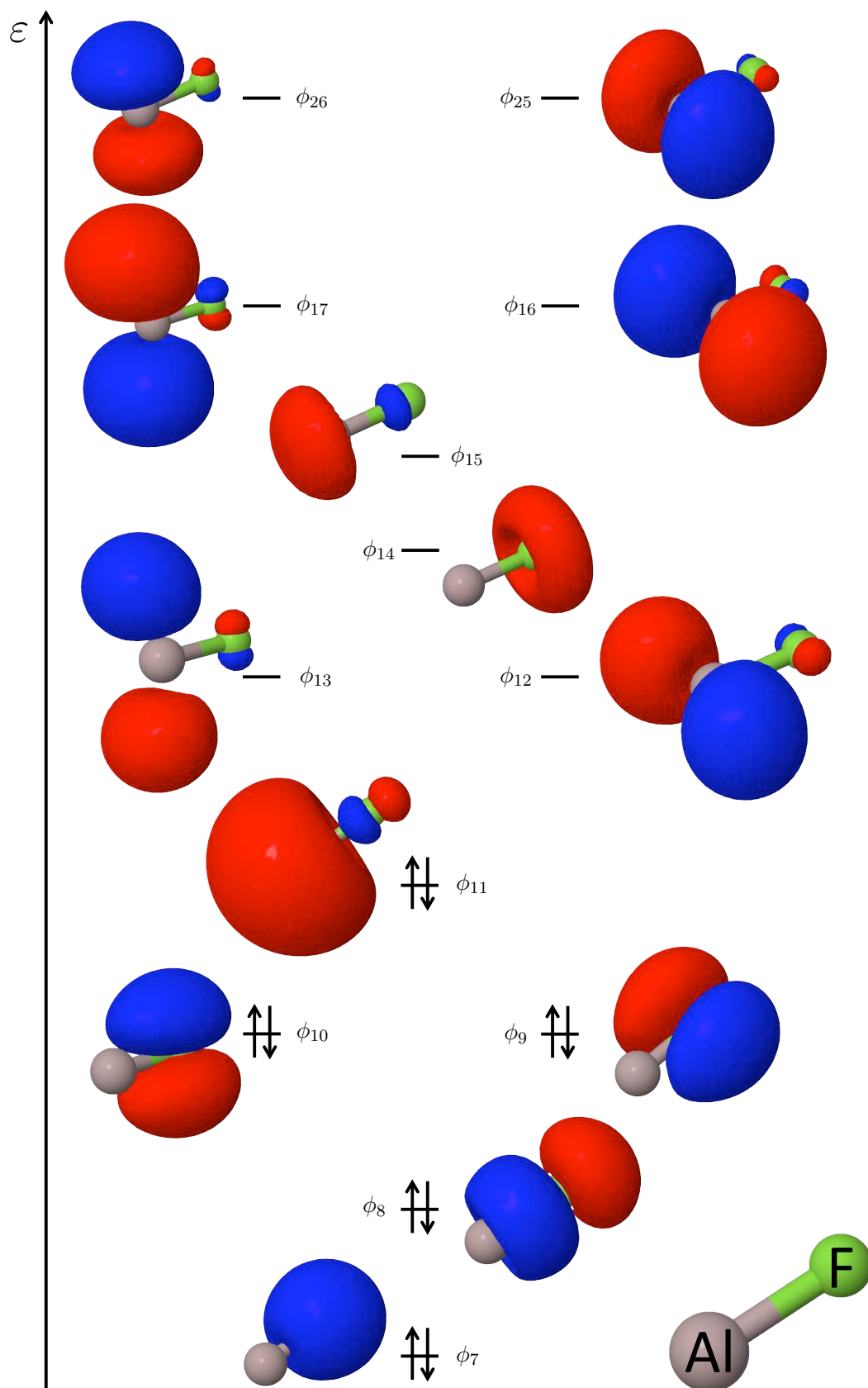


Abbildung 4.14.: Molekülorbitale des AlF-Grundzustands $X^1\Sigma^+$. Gezeigt sind der Valenzbereich sowie die für die Diskussion der angeregten Zustände relevanten virtuellen Molekülorbitale.

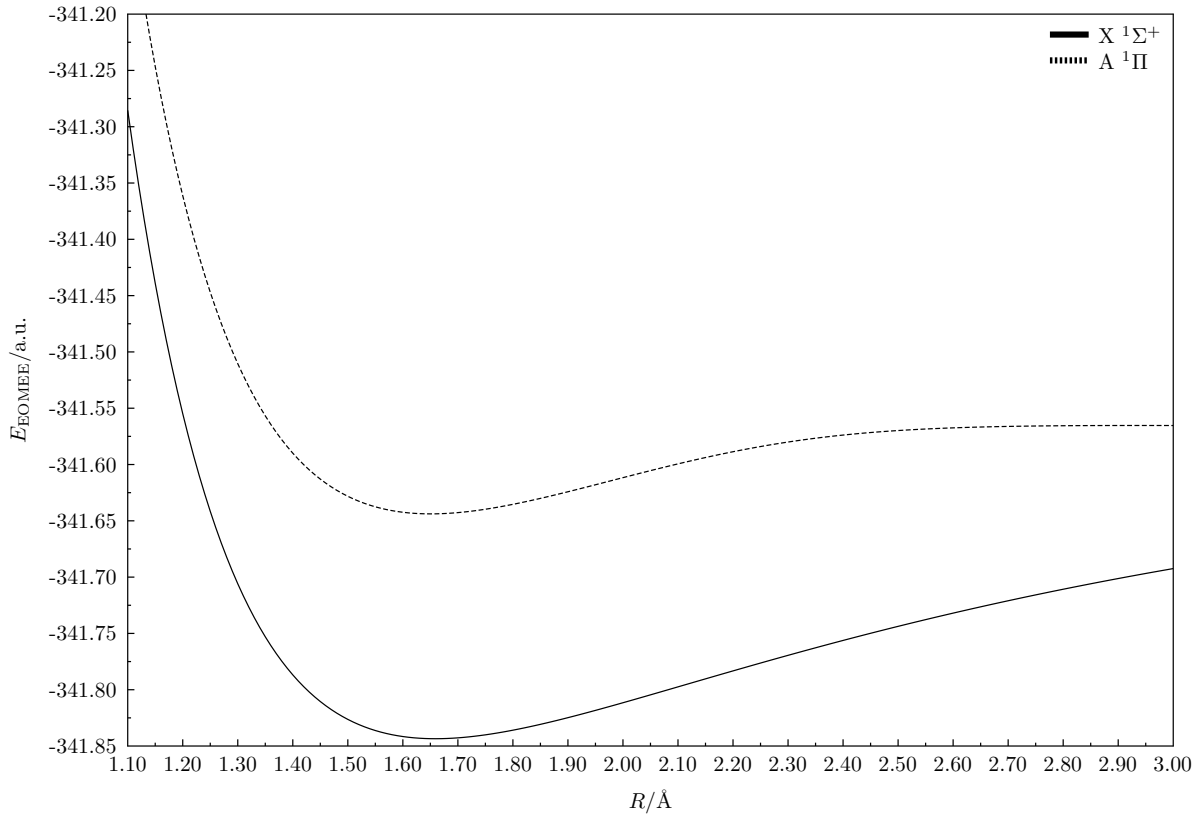


Abbildung 4.15.: Potentialkurve des Grund- und ersten elektronisch angeregten Zustands von AlF berechnet auf Basis des fc-EOMEE-CCSD-Ansatzes unter Verwendung des aug-cc-pV5Z-Basissatzes.

erstellt und es wurden die Energiedifferenzen T_e und Anregungsenergien zwischen den Zuständen ermittelt. Neben Untersuchungen an den angeregten Triplet-Zuständen von AlF haben Langhoff, Bauschlicher und Taylor^[235] 1988 eine detaillierte Studie des $A \ ^1\Pi \rightarrow X \ ^1\Sigma^+$ -Systems von AlF vorgestellt. Ihre Ergebnisse basieren auf dem CASSCF- bzw. MRCI-Ansatz. Die neueste theoretische Studie an AlF stammt aus dem Jahr 2011 von Wells und Lane^[238], in welcher die Autoren die ersten zehn Zustände untersuchen und verschiedene spektroskopische Konstanten auf Basis von CASSCF/MRCI-Ergebnissen angeben.

In Tabelle 4.15 sind den (EOMEE-)CCSD-Ergebnissen für die ersten beiden Zustände von AlF verschiedene experimentelle und theoretische Resultate gegenübergestellt. Im Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit dem über den CCSD-Ansatz bestimmten Gleichgewichtsabstand des Grundzustands sind die Unterschiede zwischen diesen kleiner als 0.004 \AA . Unter Berücksichtigung, dass für den CCSD-Ansatz eine Genauigkeit von ca. 0.007 \AA ^[264–266] angenommen

Tabelle 4.14.: Grundzustand und erster elektronisch angeregter Zustand des AlF-Moleküls mitsamt vertikaler EOMEE-CCSD-Anregungsenergie ΔE_{exc} , Energie des angeregten Zustands E_{EOMEE} , dominanter Anregung (bezogen auf das in Abb. 4.14 gezeigte Molekülorbitaldiagramm), Gleichgewichtsabstand R_e und zugehörige Energie $E(R_e)$, Energiedifferenz der Minima von Grundzustand und angeregtem Zustand T_e sowie dem genäherten Anregungsgrad (AEL) berechnet über den fc-EOMEE-CCSD-Ansatz unter Verwendung des aug-cc-pV5Z-Basissatzes.

Zustand	vertikale Anregung			Minimum des Zustands			
	$\Delta E_{\text{exc}}/\text{eV}$	$E_{\text{EOMEE}}/\text{a.u.}$	dominante Anreg.	$R_e/\text{\AA}$	$E(R_e)/\text{a.u.}$	T_e/cm^{-1}	AEL
$X \ ^1\Sigma^+$		-341.843511		1.6590	-341.843511		
$A \ ^1\Pi$	5.43	-341.643799	$\phi_{11}^\alpha \rightarrow \phi_{12}^\alpha$	1.6506	-341.643834	43824	1.07

Tabelle 4.15.: Experimentelle (e) und theoretisch (t) vorhergesagte Bindungsabstände (in Å) des Grundzustandes sowie des ersten elektronisch angeregten Singulettzustands des Aluminiumfluorids AlF.

	diese Arbeit	1979 ^[108] (e)	1988 ^[235] (t ^a)	1995 ^[239] (e ^b)	2011 ^[238] (t ^c)
X ¹ Σ ⁺	1.6506	1.654369	1.672	1.65437	1.638
A ¹ Π	1.6429	1.6485	1.664		1.649

^aMRCI+Q/Basissatz: siehe Ref. [235] ^bEmissionsspektroskopie ^cMRCI/AVQZ

Tabelle 4.16.: Experimentelle (e) und theoretisch (t) vorhergesagte Energiedifferenzen T_e (in cm⁻¹) zwischen den Minima der angeregten Triplettzustände und des Grundzustandes für das Aluminiumfluorid AlF.

	diese Arbeit	1979 ^[108] (e)	1987 ^[237] (t ^a)	1988 ^[235] (t ^b)	2011 ^[238] (t ^c)
X ¹ Σ ⁺	0	0	0	0	0
A ¹ Π	44225	43949.2	43941	44211	44924.57

^aMRDCI/Basissatz: siehe Ref. [237] ^bMRCI+Q/Basissatz: siehe Ref. [235] ^cMRCI/AVQZ

men wird, kann hierbei von einer sehr guten Übereinstimmung gesprochen werden. Gleiches gilt für den Gleichgewichtsabstand des ersten angeregten Zustands, für welchen die Abweichung zu dem experimentellen Wert in der Sammlung spektroskopischer Konstanten von Huber und Herzberg^[108] und dem EOMEE-CCSD-Resultat bei ca. 0.006 Å liegt. Im Vergleich mit den theoretischen Vorhersagen auf Basis des MRCI-Ansatzes von Langhoff et al.^[235] und Wells et al.^[238] ergeben sich für den Grundzustand deutlich größere Abweichungen (von 0.018 Å bzw. 0.016 Å) zum Experiment^[108] (und in gleicher Größenordnung zwischen dem MRCI- und dem EOMEE-CCSD-Ergebnis). Ebenso unterscheidet sich das Ergebnis von Langhoff et al. für den ersten angeregten Zustand um 0.016 Å, wohingegen Wells et al.^[238] in diesem Fall eine sehr gute Übereinstimmung innerhalb von 0.001 Å erhalten.

Die Abweichung der Energiedifferenz zwischen den Minima von A ¹Π und X ¹Σ⁺ ist für den EOMEE-CCSD-Ansatz im Vergleich zu den in Tabelle 4.16 aufgeführten Literaturwerten in allen Fällen kleiner 700 cm⁻¹. Unter der Annahme eines Fehlerbereichs von ca. 800 cm⁻¹ bis 2400 cm⁻¹ kann entsprechend von einer sehr guten Übereinstimmung gesprochen werden. Im Vergleich mit den experimentellen Angaben aus Ref. [108] ergibt sich eine Abweichung von ca. 276 cm⁻¹. Die Abweichungen zu den theoretischen Vorhersagen schwanken zwischen ca. 14 cm⁻¹ im Vergleich zu den MRCI-Ergebnissen von Langhoff et al.^[235] und 700 cm⁻¹ für die MRCI-Resultate von Wells et al.^[238].

Im Fall von AlF werden demnach die ersten beiden Zustände sowohl in Bezug auf den Gleichgewichtsabstand als auch auf die Energiedifferenz T_e über den (EOMEE)-CCSD-Ansatz sehr gut beschrieben.

4.5.3. Basissatzkonvergenz

Anregungsenergien

Für den ersten angeregten Zustand von AlF A ¹Π konvergieren die Basissätze cc-pVXZ und aug-cc-pVXZ für den fc-EOMEE-CCSD-Ansatz zum gleichen Limit, wobei der Unterschied zu dem ae-EOMEE-CCSD-Ansatz (mit aug-cc-pCV5Z-Basissatz für X = 5, 6) kleiner 0.05 eV ist und damit unterhalb des EOMEE-CCSD-Fehlers von ca. 0.1 eV liegt. Diese Beobachtung ist im Einklang mit den bisher betrachteten Molekülen, wo erst für höher angeregte Zustände signifikante Unterschiede festgestellt wurden. Für alle Basissätze gilt, dass Δ_{TQ} , Δ_{Q5} und Δ_{56} kleiner 0.01 eV und damit zur Bestimmung der Anregungsenergien dieses Zustandes geeignet sind.

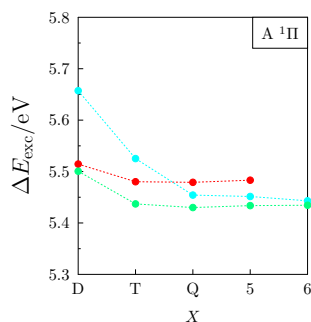


Abbildung 4.16.: Anregungsenergie ΔE_{exc} des ersten angeregten Zustands von AlF in Abhängigkeit des Basissatzes (• aug-cc-pCVXZ, • cc-pVXZ (fc), • aug-cc-pVXZ (fc)). Die zugrundeliegenden Daten sind in Tabelle A.15 zusammengefasst.

Gleichgewichtsgeometrien

Die verschiedenen aug-cc-pCVXZ-Basissätze zeigen im Vergleich von $X=D$ und $X=T$ bzw. $X=T$ und $X=Q$ für den Gleichgewichtsabstand des Grundzustands und des ersten angeregten Zustands Abweichungen von ca. 0.03 \AA bzw. 0.01 \AA . Erst für aug-cc-pCVQZ im Vergleich zu aug-cc-pCV5Z sinkt der Unterschied zwischen den Basissätzen mit ca. 0.002 \AA unterhalb des für den CCSD-Ansatz bestimmten statistischen Fehlers (ca. 0.007 \AA). Mit einer Differenz von 0.008 \AA zwischen dem fc-EOMEE-CCSD-Ansatz (mit aug-cc-pV5Z-Basissatz) und ae-EOMEE-CCSD-Ansatz (mit aug-cc-pCV5Z) wird für die Zustände X und A bereits mit dem aug-cc-pV5Z-Basissatz ein Ergebnis erhalten, welches nur knapp über dem CCSD-Fehler liegt und damit für die qualitative Diskussion der Gleichgewichtsabstände geeignet ist.

Tabelle 4.17.: Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands und ersten elektronisch angeregten Zustands von AlF bestimmt über den fc-EOMEE-CCSD-Ansatz mit aug-cc-pV5Z-Basissatz sowie über den ae-EOMEE-CCSD-Ansatz mit aug-cc-pCVXZ-Basissatz ($X = D, T, Q, 5$).

	aug-cc-pV5Z	aug-cc-pCVXZ			
		$X = D$	$X = T$	$X = Q$	$X = 5$
X $^1\Sigma^+$	1.6590	1.6939	1.6625	1.6527	1.6506
A $^1\Pi$	1.6506	1.6900	1.6558	1.6451	1.6429

4.6. Aluminiumsilicid AlSi

4.6.1. Grundzustand und angeregte Zustände

Der Grundzustand von AlSi ist ein $^4\Sigma^-$ -Zustand (siehe Abbildung 4.17) mit einer $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^1 3\pi^2$ -Konfiguration. Mit einer Elektronegativitätsdifferenz von 0.2 ist AlSi kovalent gebunden, wobei die σ -Bindung durch $\phi_{13}^\alpha/\phi_{11}^\beta$ gebildet wird. Das energetisch niedrigst liegende Molekülorbital im Valenzbereich (ϕ_{11}^α) wird dominiert durch das 2s-Orbital des Siliziumatoms und ist nicht an der Bindung beteiligt. Ebenso entsprechen die π -Orbitale ϕ_{14}^α und ϕ_{15}^α den p-Orbitalen des Siliziums und sind ebenfalls nicht-bindend. Die verbleibenden Orbitale ϕ_{12}^α und ϕ_{12}^β bilden das nicht-bindende Elektronenpaar am Aluminium. Insgesamt ergibt sich damit für den AlSi-Grundzustand eine Bindungsordnung von eins.

Die Anregung in den ersten angeregten Zustand A $^4\Pi$, d. h. der dominante Beitrag zur EOMEE-CCSD-Wellenfunktion, erfolgt aus dem an der σ -Bindung beteiligten Orbital ϕ_{13}^α in das nicht-bindende π -Orbital ϕ_{16}^α . Die σ -Bindung wird durch diesen Übergang geschwächt und verlängert sich erwartungsgemäß von 2.42 \AA für den Grundzustand auf 2.51 \AA .

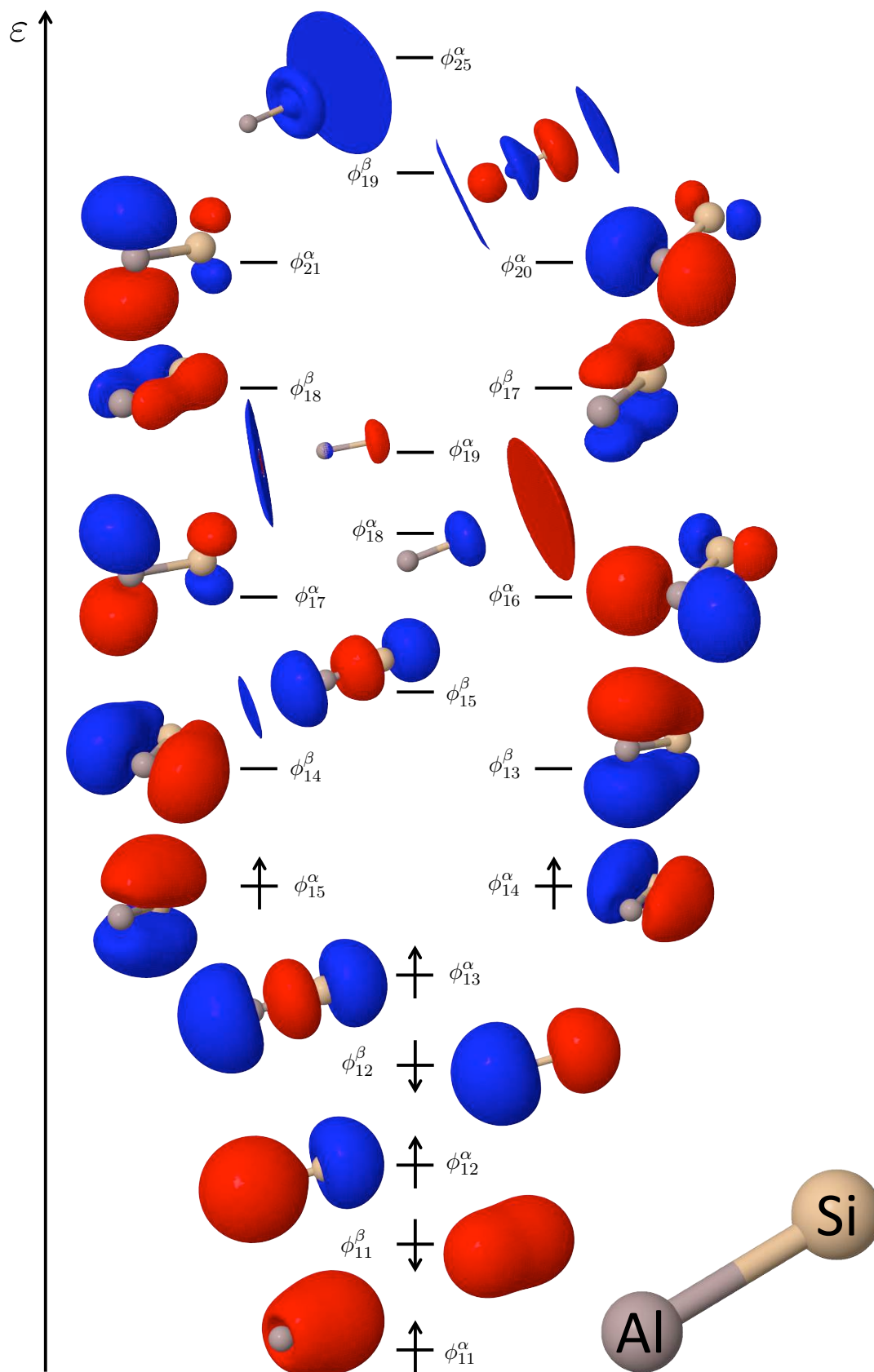


Abbildung 4.17.: Molekülorbitale des AlSi-Grundzustands $X^4\Sigma^-$. Gezeigt sind der Valenzbereich sowie die für die Diskussion der angeregten Zustände relevanten virtuellen Molekülorbitale.

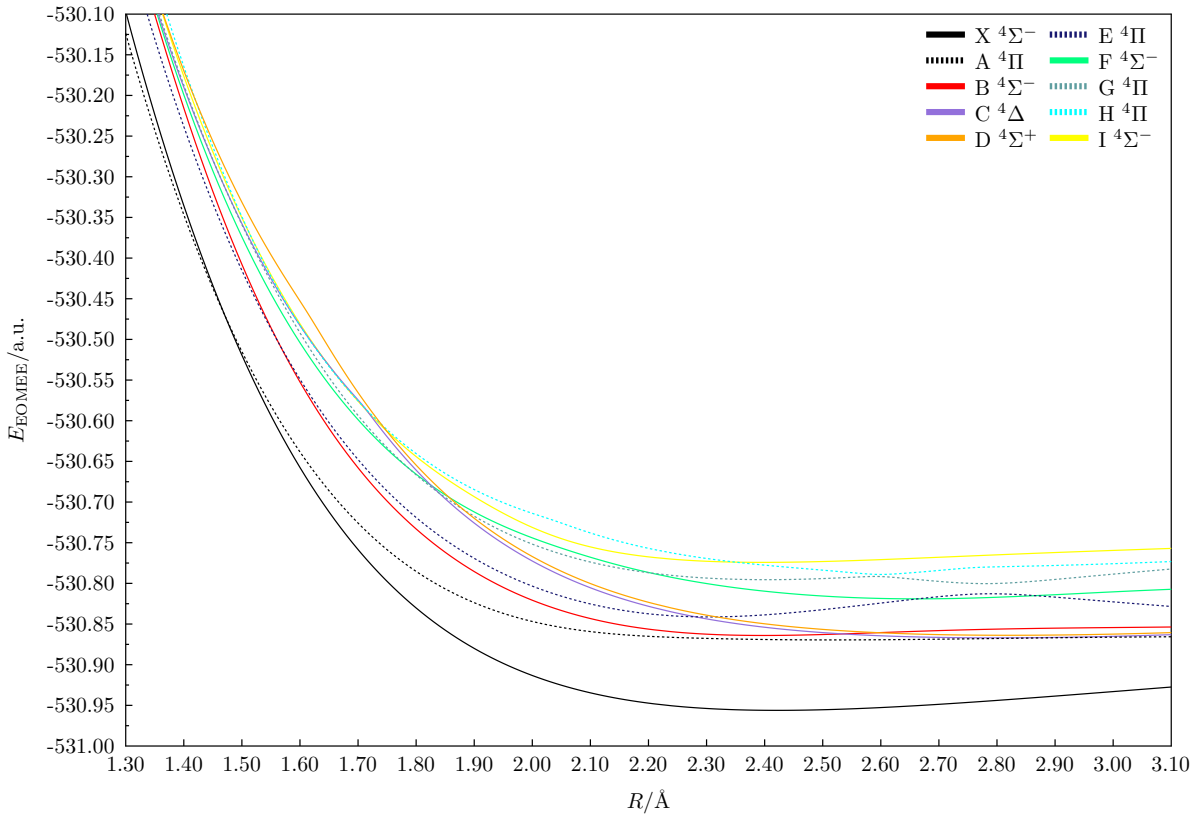


Abbildung 4.18.: Potentialkurven des Grundzustands und elektronisch angeregter Zustände von AlSi berechnet auf Basis des fc-EOMEE-CCSD-Ansatzes unter Verwendung des aug-cc-pV5Z-Basissatzes.

Für B $4\Sigma^-$ ist der Übergang eines der Elektronen des nicht-bindenden Elektronenpaars am Aluminiumatom (ϕ_{12}^β) in das bindende σ -Orbital ϕ_{15}^β entscheidend, sodass eine Verkürzung der Bindung von 2.42 Å auf 2.39 Å die Folge ist.

Der dritte angeregte Zustand C 4Δ wird durch einen π - π -Übergang aus den am Silizium zentrierten p-Orbitalen ϕ_{14}^α bzw. ϕ_{15}^α in die am Aluminium zentrierten p-Orbitale ϕ_{17}^α bzw. ϕ_{16}^α erhalten, was einen Ladungstransfer vom Silizium- zum Aluminiumatom zur Folge hat. Durch diese Anregung vergrößert sich der Bindungsabstand um ca. 0.37 Å auf 2.79 Å. Der Verlauf der Potentialkurve dieses Zustands ist vor allem ab ca. 1.75 Å nahezu identisch mit dem vierten angeregten Zustand D $4\Sigma^+$, für welchen ebenfalls der genannte π - π -Übergang ($\phi_{15}^\alpha \rightarrow \phi_{17}^\alpha$, $\phi_{14}^\alpha \rightarrow \phi_{16}^\alpha$) die EOMEE-CCSD-Wellenfunktion dominiert. Entsprechend ist auch für Zustand D eine Verlängerung der Bindung, in diesem Fall auf 2.82 Å, zu beobachten. Die Anregungsenergien für beide Zustände unterscheiden sich mit 2.73 eV (C) und 2.85 eV (D) entsprechend nur um ca. 0.12 eV.

Bei Zustand E handelt es sich um einen 4Π -Zustand. Die dominante Anregung erfolgt hierbei aus dem nicht-bindenden Elektronenpaar des Aluminiums ϕ_{12}^β in das bindende π -Orbital ϕ_{14}^β . Die dadurch gestärkte Bindung verkürzt sich von 2.42 Å auf 2.30 Å. Die Anregungsenergie beträgt ca. 3.23 eV. Bemerkenswert für diesen Zustand ist die vermiedene Kreuzung mit dem energetisch nächst höherliegenden 4Π -Zustand G bei ca. 2.75 Å.

Für den $4\Sigma^-$ Zustand F dominiert die Anregung eines der Elektronen des nicht-bindenden Elektronenpaars am Aluminiumatom aus ϕ_{12}^β in das bindende σ -Orbital ϕ_{15}^β . Einen ähnlich großen Beitrag zur EOMEE-CCSD-Wellenfunktion hat die Anregung aus den nicht-bindenden π -Orbitalen (p_x/p_y -Orbitale des Siliziums) in die nicht-bindenden π -Orbitale (p_x/p_y -Orbital am Aluminium), welcher zu einem Ladungstransfer vom Silizium zum Aluminium führt. Für den Bindungsabstand ist zu beobachten, dass trotz des bindungsstärkenden Übergangs ($\phi_{12}^\beta \rightarrow \phi_{15}^\beta$)

Tabelle 4.18.: Grundzustand und elektronisch angeregte Zustände des AlSi-Moleküls mitsamt vertikaler EOMEE-CCSD-Anregungsenergie ΔE_{exc} , Energie des angeregten Zustands E_{EOMEE} , dominanter Anregung (bezogen auf das in Abb. 4.11 gezeigte Molekülorbitaldiagramm), Gleichgewichtsabstand R_e und zugehöriger Energie $E(R_e)$, Energiedifferenz der Minima von Grundzustand und angeregtem Zustand T_e sowie dem genäherten Anregungsgrad (AEL) berechnet über den fc-EOMEE-CCSD-Ansatz unter Verwendung des aug-cc-pV5Z-Basissatzes.

Zustand	vertikale Anregung			Minimum des Zustands			AEL
	$\Delta E_{\text{exc}}/\text{eV}$	$E_{\text{EOMEE}}/\text{a.u.}$	dominante Anreg.	$R_e/\text{\AA}$	$E(R_e)/\text{a.u.}$	T_e/cm^{-1}	
X $^4\Sigma^-$		-530.956139		2.4215	-530.956139		
A $^4\Pi$	2.37	-530.869188	$\phi_{13}^\alpha \rightarrow \phi_{16}^\alpha$	2.5161	-530.869528	19009	1.10
B $^4\Sigma^-$	2.51	-530.863975	$\phi_{12}^\beta \rightarrow \phi_{15}^\beta$	2.3976	-530.864050	20211	1.13
C $^4\Delta$	2.73	-530.855641	$\phi_{14}^\alpha \rightarrow \phi_{16}^\alpha$	2.7981	-530.866980	19568	1.13
D $^4\Sigma^+$	2.85	-530.851449	$\phi_{14}^\alpha \rightarrow \phi_{16}^\alpha$	2.8208	-530.863833	20259	1.14
E $^4\Pi$	3.23	-530.837595	$\phi_{12}^\beta \rightarrow \phi_{14}^\beta$	2.3040	-530.841277	25209	1.13
F $^4\Sigma^-$	3.95	-530.811163	$\phi_{12}^\beta \rightarrow \phi_{15}^\beta$	2.6629	-530.819024	30093	1.09
G $^4\Pi$	4.37	-530.795398	$\phi_{12}^\alpha \rightarrow \phi_{16}^\alpha$	2.7799	-530.800311	34200	1.30
H $^4\Pi$	4.82	-530.778995	$\phi_{15}^\alpha \rightarrow \phi_{25}^\alpha$	2.5988	-530.789066	36668	1.10
I $^4\Sigma^-$	4.95	-530.774103	$\phi_{13}^\alpha \rightarrow \phi_{19}^\alpha$	2.3973	-530.774170	39938	1.10

eine Verlängerung des Bindungsabstands von 2.42 Å auf 2.66 Å erfolgt. Die Anregungsenergie für diesen Zustand beträgt ausgehend vom Grundzustand 3.95 eV.

Der dritte angeregte $^4\Pi$ -Zustand G (mit einer Anregungsenergie von 4.37 eV) weist zwei vermiedene Kreuzungen auf: die bereits bei Zustand E genannte bei ca. 2.75 Å wie auch eine weitere mit dem $^4\Pi$ -Zustand H bei ca. 2.60 Å. Bemerkenswert ist vor allem diese zweite vermiedene Kreuzung, da sich die Zustände G und H an dieser Stelle auf ca. 0.0025 H (0.07 eV) annähern. Bedingt durch diese zwei vermiedenen Kreuzungen existiert für Zustand G neben dem globalen Minimum bei 2.78 Å ein lokales Minimum bei ca. 2.4 Å. Die dominierenden Beiträge zur EOMEE-CCSD-Wellenfunktion sind der Übergang eines der Elektronen des nicht-bindenden Elektronenpaares am Aluminiumatom (ϕ_{12}^α) in das nicht-bindende π -Orbital (p_x -Orbital des Aluminiums) sowie der Übergang aus ϕ_{12}^β (nicht-bindendes Elektronenpaar am Aluminiumatom) in das am Siliziumatom zentrierte π -Orbital ϕ_{25}^β . Der Bindungsabstand verlängert sich hierbei von 2.42 Å auf 2.78 Å. An dieser Stelle sei auf den hohen Doppelanregungscharakter (AEL \approx 1.3) von Zustand G hingewiesen, sodass die Vorhergesagten über den EOMEE-CCSD-Ansatz für diesen Zustand nicht zwingend zuverlässig sind.

Zustand H $^4\Pi$ besitzt eine Anregungsenergie von 4.82 eV. Der Gleichgewichtsabstand für diesen Zustand beträgt ca. 2.60 Å und ist damit um ca. 0.18 Å länger als der des Grundzustands. Die größten Beiträge zur EOMEE-CCSD-Wellenfunktion liefern hierbei die Übergänge $\phi_{15}^\alpha \rightarrow \phi_{25}^\alpha$ (p_y -Orbital am Siliziumatom in ein am Siliziumatom zentriertes σ -Orbital) sowie $\phi_{15}^\alpha \rightarrow \phi_{18}^\alpha$ (p_y -Orbital des Siliziumatoms in ein bindendes π -Orbital). Anhand dieser Übergänge ist eine Verkürzung der Bindung zu erwarten, was der tatsächlich beobachteten Verlängerung des Bindungsabstandes auf 2.60 Å widerspricht. Der Zustand weist mit einem AEL von 1.10 nur geringen Doppelanregungscharakter auf, sodass der EOMEE-CCSD-Ansatz zur Beschreibung dieses Zustands geeignet ist.

Der letzte untersuchte Zustand I $^4\Sigma^-$ wird durch Anregung eines Elektrons aus dem die σ -Bindung bildenden Orbital ϕ_{13}^α in das am Silizium zentrierte σ -Orbital ϕ_{19}^α erhalten. Auch für ϕ_{19}^α ist eine vollständige Darstellung des Orbitals nicht möglich, sodass eine Klassifizierung (bindend, nicht-bindend, antibindend) nicht möglich ist. Der Bindungsabstand von Zustand I bleibt mit 2.40 Å im Vergleich zum Grundzustand mit 2.42 Å nahezu unverändert, was bei Anregung eines der an der σ -Bindung beteiligten Elektronen unerwartet ist.

Tabelle 4.19.: Experimentelle (e) und theoretisch (t) vorhergesagte Bindungsabstände (in Å) des Grundzustandes sowie der angeregten Quartettzustände des Aluminiumsilicids AlSi.

	diese Arbeit	1993 ^[241] (t ^b)	1998 ^[243] (t ^d)
X ⁴ Σ ⁻	2.4090	2.430	2.424
A ⁴ Π	2.5313	2.089	2.520 ^c
B ⁴ Σ ⁻	2.3804	—	2.457 ^c
C ⁴ Δ	2.7855	—	2.887 ^c
D ⁴ Σ ⁺	2.8081	—	2.920 ^c
E ⁴ Π	2.2820	—	2.329
F ⁴ Σ ⁻	2.6393	—	2.739
G ⁴ Π	2.3881	—	2.580
H ⁴ Π	2.5384 ^a	—	2.768
I ⁴ Σ ⁻	2.3855	—	—

^aFür Zustand H war eine Bestimmung des Gleichgewichtsabstands auf Basis des EOMEE-CCSD-Ansatzes über CFOUR mit dem aug-cc-pCV5Z-Basissatzes aufgrund des Verlusts der Orthogonalität im Rahmen des Davidson-Verfahrens nicht möglich. Der angegebene Wert wurde unter Verwendung des aug-cc-pCVQZ-Basissatzes erhalten. ^bQCISD(T)/6-311+G(2df)-Basissatz (siehe Ref. [241]) ^cDie energetische Reihenfolge der Zustände in Ref. [243] ist X, B, D, A, C . . . ^dicMRCI/cc-pVQZ

Tabelle 4.20.: Experimentelle (e) und theoretisch (t) vorhergesagte Energiedifferenzen T_e (in cm⁻¹) zwischen den Minima der angeregten Quartettzustände und des Grundzustandes für das Aluminiumsilicid AlSi.

	diese Arbeit	1993 ^[241] (t ^a)	1998 ^[243] (t ^b)
X ⁴ Σ ⁻	0	0	0
A ⁴ Π	19335	22629	18616 ^c
B ⁴ Σ ⁻	20816	—	19769 ^c
C ⁴ Δ	19889	—	17970 ^c
D ⁴ Σ ⁺	20591	—	18938 ^c
E ⁴ Π	25711	—	24987
F ⁴ Σ ⁻	30574	—	29939
G ⁴ Π	36857	—	33908
H ⁴ Π	48889	—	37424
I ⁴ Σ ⁻	40286	—	—

4.6.2. Einordnung der Ergebnisse

Erste theoretische Untersuchungen an AlSi wurden 1993 von Boldyrev und Simons^[241] durchgeführt. Fokus ihrer Arbeit waren hierbei verschiedene zweiatomige Siliziumverbindungen. Unter Verwendung verschiedener quantenchemischer Methoden (u.a. dem MP2-, QCISD- und QCISD(T)-Ansatz) geben die Autoren Schwingungsfrequenzen, Gleichgewichtsabstände und Energien von fünf Zuständen für AlSi an, wobei der ⁴Σ⁻-Zustand als Grundzustand identifiziert wurde. Unter Verwendung von ESR-Spektroskopie bestätigten Knight, McKinley, Babb, Morse und Arrington^[240] 1993 den ⁴Σ⁻-Zustand als Grundzustand des AlSi-Moleküls. Untersuchungen basierend auf Anionen-Photoelektronen-Spektroskopie von AlSi-Clustern und damit verbunden dem AlSi-Molekül wurden 1997 durch Wang und Wang^[242] durchgeführt. Die Autoren erhalten auf diesem Weg Bindungsenergien und Schwingungsfrequenzen für die ersten fünf Zustände. Ebenfalls im Jahre 1997 verwendeten Ornellas und Iwata^[243] den icMRCI-Ansatz zur Charakterisierung von 21 Dublett- und Quartett-Zuständen. Neben Potentialkurven für diese Zustände bestimmten die Autoren auch spektroskopische Konstanten wie T_e , den Gleichgewichtsabstand und Schwingungsfrequenzen.

Diskussion der Gleichgewichtsabstände

Für AlSi liegen keine experimentellen Ergebnisse für die Gleichgewichtsabstände vor. Im Vergleich der EOMEE-CCSD-Ergebnisse mit den theoretischen Vorhersagen (siehe Tabelle 4.19) von Boldyrev et al.^[241] und Ornellas et al.^[243] wird für keinen Zustand, weder für den Grundzustand noch für die angeregten Zustände von AlSi, eine Übereinstimmung erhalten. Die Abweichungen zu den Ergebnissen von Boldyrev et al.^[241] oder Ornellas^[243] liegen hierbei im Bereich von ca. 0.02 bis ca. 0.40 Å. Entsprechend sind die Vorhersagen über den EOMEE-CCSD- und QCISD(T)- bzw. icMRCI-Ansatz qualitativ verschieden. Diese Abweichungen lassen sich teilweise auf die Verwendung unterschiedlicher Basissätze zurückführen. Die in Tabelle 4.19 aufgeführten EOMEE-CCSD-Ergebnisse wurden unter Verwendung des aug-cc-pCV5Z-Basissatzes erhalten, womit davon auszugehen ist, dass der Basisatzfehler geringer ist als in Ref. [241] (6-311+G(2df)-Basissatz) und Ref. [243] (cc-pVQZ-Basissatz). Dennoch sind vor allem die Unterschiede zwischen

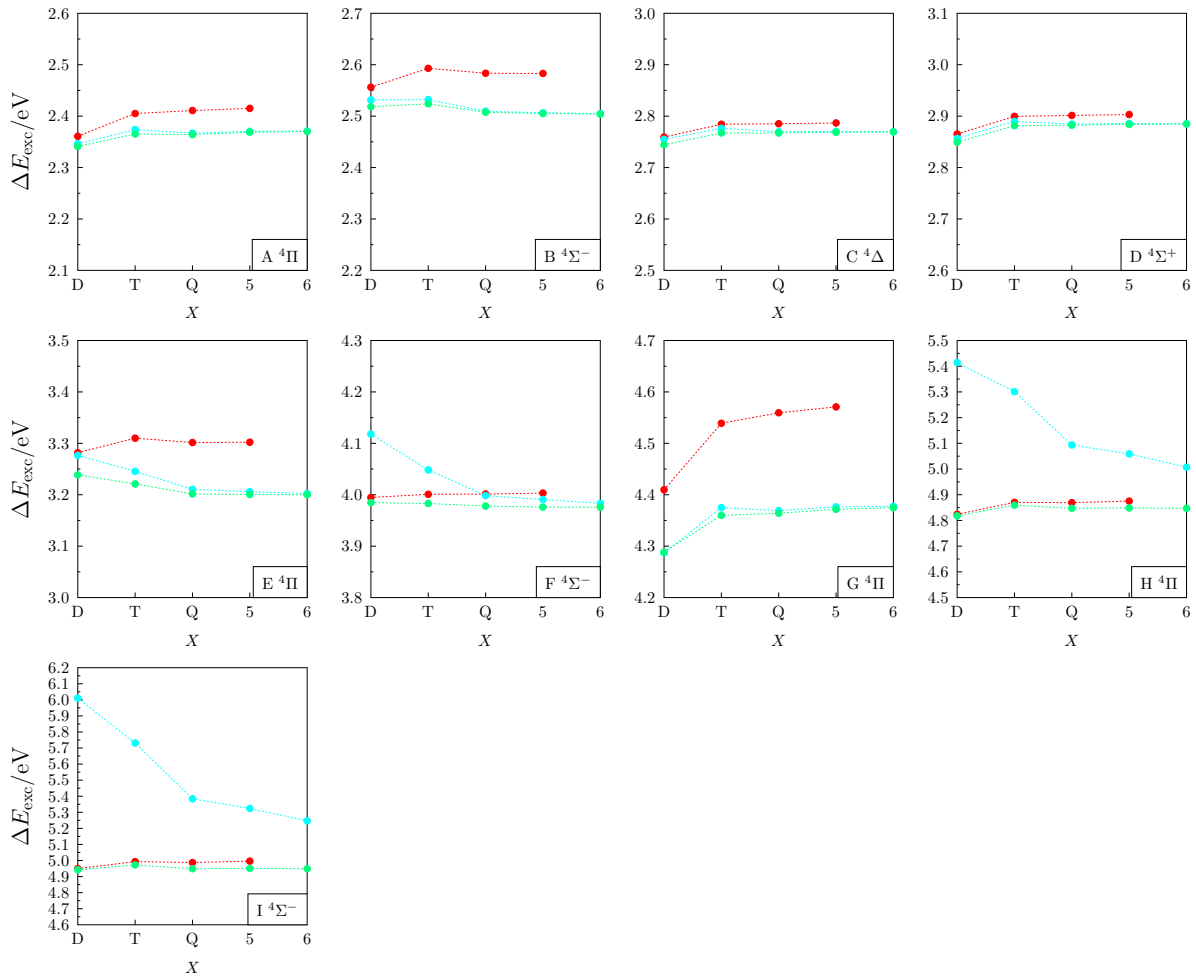


Abbildung 4.19.: Anregungsenergien ΔE_{exc} der angeregten Zustände von AlSi in Abhängigkeit des Basissatzes (● aug-cc-pCVXZ, ● cc-pVXZ (fc), ● aug-cc-pVXZ (fc)). Die zugrundeliegenden Daten sind in Tabelle A.18 zusammengefasst.

den Ergebnissen dieser Arbeit und denen von Ornellas et al. [243] damit nicht vollständig zu erklären. Im Vergleich beider Basissätze sind Abweichungen von ca. 0.01 Å oder weniger zu erwarten. Unter Berücksichtigung, dass das AEL für alle Zustände (mit Ausnahme von Zustand G, siehe Tabelle 4.18) unterhalb von ca 1.15 liegt und diese damit vorwiegend Einfachanregungscharakter besitzen, ist im Allgemeinen eine gute Beschreibung über den EOMEE-CCSD-Ansatz zu erwarten, sodass weitere Untersuchungen des Systems zur eindeutigen Charakterisierung hilfreich sein werden.

Diskussion der Energiedifferenzen T_e

Analog zu den oben diskutierten Bindungsabständen sind auch deutliche Unterschiede für die Energiedifferenzen T_e zwischen dem EOMEE-CCSD- und QCISD(T)- bzw. icMRCI-Ansatz zu beobachten. So wird im Vergleich mit Ornellas et al. [243] (siehe Tabelle 4.19) über den ae-EOMEE-CCSD-Ansatz (mit aug-cc-pCV5Z-Basissatz) eine andere Reihenfolge der niedrig liegenden Quartett-Zustände (diese Arbeit: A 4Π , B $4\Sigma^-$, C 4Δ , D $4\Sigma^+$; Ornellas: A 4Δ , B 4Π , C $4\Sigma^+$, D $4\Sigma^-$) erhalten. Entsprechend ist ein Vergleich der T_e -Werte für diese Zustände nicht sinnvoll.

Für den ersten angeregten Zustand beträgt die Abweichung zu Ref. [241] ca. 3150 cm^{-1} , was als grobe Übereinstimmung anzusehen ist. Im Vergleich der Zustände E und F mit den

Tabelle 4.21.: Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands und der elektronisch angeregten Zustände von AlSi bestimmt über den fc-EOMEE-CCSD-Ansatz mit aug-cc-pV5Z-Basissatz sowie über den ae-EOMEE-CCSD-Ansatz mit aug-cc-pCVXZ-Basissatz ($X = D, T, Q, 5$).

	aug-cc-pV5Z	aug-cc-pCVXZ			
		$X = D$	$X = T$	$X = Q$	$X = 5$
X $^4\Sigma^-$	2.4215	2.4684	2.4274	2.4119	2.4090
A $^4\Pi$	2.5161	2.7457	2.5786	2.5387	2.5313
B $^4\Sigma^-$	2.3976	2.4676	2.4057	2.3842	2.3804
C $^4\Delta$	2.7981	2.8696	2.8079	2.7898	2.7855
D $^4\Sigma^+$	2.8208	2.8905	2.8304	2.8125	2.8081
E $^4\Pi$	2.3040	2.3198	2.2906	2.2834	2.2820
F $^4\Sigma^-$	2.6629	2.6874	2.6498	2.6411	2.6393
G $^4\Pi$	2.7799	2.4332	2.4021	2.3903	2.3881
H $^4\Pi$	2.5988	2.5741	2.5438	2.5384	*
I $^4\Sigma^-$	2.3973	2.4646	2.4063	2.3889	2.3855

* Zustand ist für diesen Basissatz über CFOUR nicht zugänglich.

Resultaten von Ornellas et al.^[243] ist die Übereinstimmung mit den EOMEE-CCSD-Ergebnissen hervorragend, d. h. unter 800 cm^{-1} . Für Zustand G wird trotz des hohen AEL von 1.30 eine Übereinstimmung innerhalb von ca. 3000 cm^{-1} gefunden. Für Zustand H ist hingegen eine signifikante Abweichung von mehr als 11000 cm^{-1} zu beobachten.

Analog zu den oben diskutierten Bindungsabständen ist eine Einordnung der EOMEE-CCSD-Ergebnisse anhand der vorliegenden Daten, d. h. anhand der icMRCI-Ergebnisse von Ornellas et al.^[243], nur schwer möglich. Es bleibt festzuhalten, dass (mit Ausnahme von Zustand G) alle Zustände vorwiegend Einfachanregungscharakter besitzen, sodass die Vorhersagen über den EOMEE-CCSD-Ansatz mit einer Unsicherheit von ca. 800 bis 2400 cm^{-1} zuverlässig sein sollten.

4.6.3. Basissatzkonvergenz

Anregungsenergien

Wie in Abbildung 4.19 zu sehen ist das Konvergenzverhalten der Anregungsenergien für die einzelnen Zustände von AlSi stark unterschiedlich. Während für Zustand A, C, D und F die Abweichungen zwischen den Basissätzen cc-pV5Z, aug-cc-pV5Z und aug-cc-pCV5Z kleiner 0.05 eV sind und damit unterhalb des methodischen Fehlers des EOMEE-CCSD-Ansatzes (0.1 bis 0.3 eV) liegen, werden für die übrigen Zustände qualitativ unterschiedliche Ergebnisse erhalten. So liefert der ae-EOMEE-CCSD-Ansatz (mit aug-cc-pCV5Z-Basissatz) für Zustand B, E und F deutlich höhere Anregungsenergien (mit entsprechenden Abweichungen von 0.08 eV , 0.10 eV , 0.20 eV) als der fc-EOMEE-CCSD-Ansatz mit (aug-)cc-pV5Z-Basissatz. Auffällig ist auch der Unterschied zwischen dem cc-pVXZ- und aug-cc-pVXZ-Basissatz im Fall der Zustände H und I. Diese im Rahmen des fc-EOMEE-CCSD-Ansatzes verwendeten Basissätze konvergieren für Zustand A bis G, wie schon bei den in den vorherigen Abschnitten diskutierten Aluminiumverbindungen, zum gleichen Grenzwert. Für Zustand H und I hingegen werden Abweichungen zwischen den Basissätzen cc-pV6Z und aug-cc-pV6Z von ca. 0.16 eV (H) und 0.30 eV (I) beobachtet. Im Gegensatz hierzu sind die mit den Basissätzen aug-cc-pV5Z und aug-cc-pCV5Z erhaltenen Ergebnisse (mit Abweichungen kleiner 0.05 eV) nahezu identisch.

Die Unterschiede innerhalb der einzelnen Basissätze, Δ_{TQ} , Δ_{Q5} sowie Δ_{56} , sind für Zustand A bis G in allen Fällen kleiner 0.05 eV und liegen damit deutlich unterhalb des methodischen Fehlers des EOMEE-CCSD-Ansatzes (0.1 bis 0.3 eV). Dies gilt ebenso für den aug-cc-pVXZ- und aug-cc-pCVXZ-Basissatz, wohingegen für cc-pVXZ deutlich größere Abweichungen¹⁷ zu

¹⁷Für Zustand H und I mit dem fc-EOMEE-CCSD-Ansatz unter Verwendung des aug-cc-pVXZ-Basissatzes

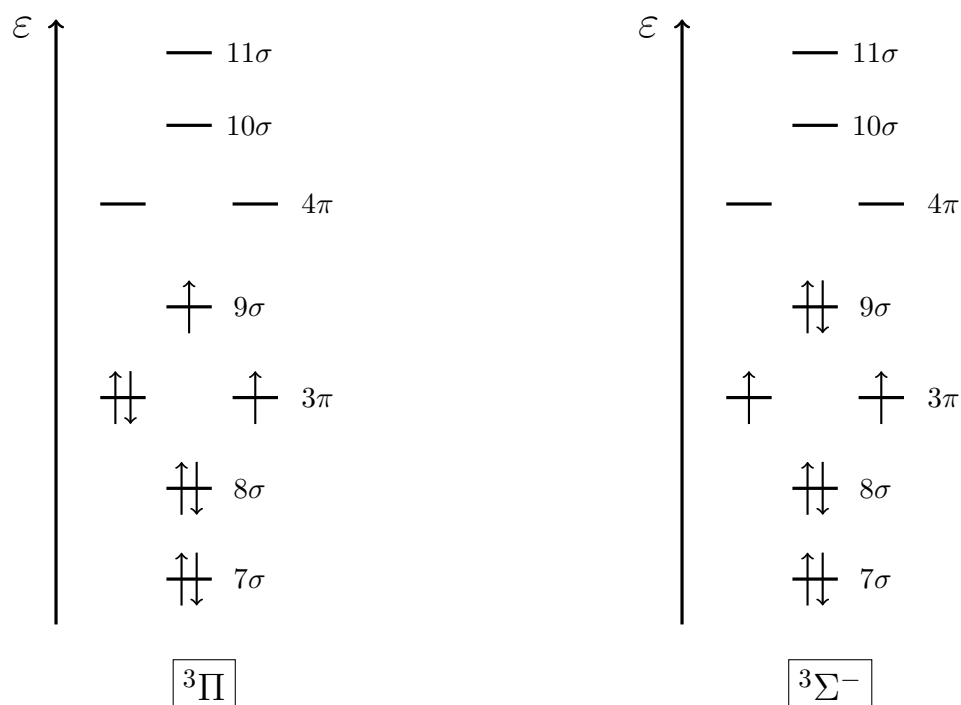


Abbildung 4.20.: Vereinfachtes Molekülorbitaldiagramm verschiedener Zustände von Aluminiumphosphid.

beobachtet sind. Entsprechend zeigt sich an diesem Molekül, dass die Reihe der cc-pVXZ-Basissätze für höher angeregte Zustände qualitativ andere Ergebnisse liefern kann. Für die anderen Basissätze zeigt sich, dass $X=T$ bereits ausreichend ist, um einen Basissatzfehler zu erhalten, der deutlich unter dem EOMEE-CCSD-Fehler liegt.

Gleichgewichtsgeometrien

Für die Konvergenz der Gleichgewichtsgeometrien zeigt sich, dass der Basissatzfehler erst im Vergleich zwischen dem aug-cc-pCVQZ- und aug-cc-pCV5Z-Basissatz unterhalb der Genauigkeit des CCSD-Ansatzes von 0.007 \AA liegt. Die Unterschiede zwischen $X=D$ und $X=T$ liegen im Bereich von 0.03 \AA und 0.06 \AA und für $X=T$ und $X=Q$ bei ca. 0.02 \AA , wobei für Zustand E und H Abweichungen von 0.007 \AA bzw. 0.005 \AA gefunden werden. Eine Ausnahme bildet hierbei Zustand A, für welchen die Unterschiede zwischen den Basissätzen 0.167 \AA bzw. 0.040 \AA betragen. Über den fc-EOMEE-CCSD-Ansatz mit aug-cc-pV5Z-Basissatz ist mit Abweichungen von ca. 0.012 \AA bis 0.024 \AA eine qualitative Diskussion der Bindungsabstände möglich.

4.7. Aluminiumphosphid AlP

Analog zu seinem leichteren Homologen AlN (siehe Abschnitt 4.3) sind auch für AlP die Minima der ersten beiden elektronischen Zustände des Systems nahezu entartet, weshalb auch in diesem Fall die angeregten Zustände sowohl ausgehend von dem ersten $^3\Pi$ - wie auch dem ersten $^3\Sigma^-$ -Zustand auf Basis des EOMEE-CCSD-Ansatzes bestimmt wurden. Auch hier ist die Wahl des Referenzzustands von entscheidender Bedeutung, da, wie in Tabelle 4.22 gezeigt, sich in Abhängigkeit dessen nicht alle angeregten Zustände über eine Einfachanregung erreichen lassen. Da doppelt angeregte Zustände im Rahmen des EOMEE-CCSD-Ansatzes nur unzureichend beschrieben werden können, ist es damit naheliegend, sowohl den $^3\Pi$ - wie auch den $^3\Sigma^-$ -Zustand als Referenz zu verwenden.

entsprechend $\Delta_{TQ} \approx 0.2 \text{ eV}$ bzw. 0.3 eV , $\Delta_{Q5} \approx 0.04 \text{ eV}$ bzw. 0.06 eV , $\Delta_{56} \approx 0.05 \text{ eV}$ bzw. 0.08 eV .

Tabelle 4.22.: Ein- und Zweifachanregungen ausgehend von dem in Abbildung 4.20 gezeigten $^3\Pi$ -Zustand und entsprechende Anregungen ausgehend vom $^3\Sigma^-$ -Zustand für AlP.

$^3\Pi$ -Referenzzustand	$^3\Sigma^-$ -Referenzzustand	Zustand	EOMEE
—	$9\sigma \rightarrow 3\pi$	$^4\Pi$	X / A'
$9\sigma \rightarrow 4\pi$	$9\sigma \rightarrow 3\pi, 9\sigma \rightarrow 4\pi$	$^4\Delta$	
$9\sigma \rightarrow 10\sigma$	$9\sigma \rightarrow 3\pi, 9\sigma \rightarrow 10\sigma$	$^4\Pi$	
$9\sigma \rightarrow 11\sigma$	$9\sigma \rightarrow 3\pi, 9\sigma \rightarrow 11\sigma$	$^4\Pi$	
$9\sigma \rightarrow 5\pi$	$9\sigma \rightarrow 3\pi, 9\sigma \rightarrow 5\pi$	$^4\Delta$	
$3\pi \rightarrow 9\sigma$	—	$^4\Sigma^-$	A / X'
$3\pi^\beta \rightarrow 4\pi$	$9\sigma \rightarrow 4\pi$	$^4\Pi$	
$3\pi^\beta \rightarrow 10\sigma$	$9\sigma \rightarrow 10\sigma$	$^4\Sigma^-$	
$3\pi^\beta \rightarrow 11\sigma$	$9\sigma \rightarrow 11\sigma$	$^4\Sigma^-$	
$8\sigma \rightarrow 3\pi$	$9\sigma \rightarrow 3\pi, 8\sigma \rightarrow 3\pi$	$^4\Sigma^+$	
$8\sigma \rightarrow 9\sigma$	$8\sigma \rightarrow 3\pi$	$^4\Pi$	
$8\sigma \rightarrow 4\pi$	$9\sigma \rightarrow 3\pi, 8\sigma \rightarrow 4\pi$	$^4\Delta$	
$8\sigma \rightarrow 3\pi, 9\sigma \rightarrow 4\pi$	$8\sigma \rightarrow 3\pi, 9\sigma \rightarrow 3\pi, 9\sigma \rightarrow 4\pi$	$^4\Pi$	
$8\sigma \rightarrow 3\pi, 8\sigma \rightarrow 9\sigma$	$8\sigma \rightarrow 3\pi, 8\sigma \rightarrow 3\pi$	$^4\Sigma^+$	
$9\sigma \rightarrow 4\pi, 3\pi^\beta \rightarrow 4\pi$	$9\sigma \rightarrow 4\pi, 9\sigma \rightarrow 4\pi$	$^4\Sigma^+$	
$3\pi \rightarrow 9\sigma, 3\pi \rightarrow 4\pi$	$3\pi \rightarrow 4\pi$	$^4\Delta$	
$3\pi^\beta \rightarrow 9\sigma, 8\sigma \rightarrow 4\pi$	$8\sigma \rightarrow 4\pi$	$^4\Pi$	
$3\pi^\beta \rightarrow 9\sigma, 3\pi \rightarrow 10\sigma$	$3\pi \rightarrow 10\sigma$	$^4\Pi$	
$3\pi \rightarrow 4\pi, 3\pi \rightarrow 4\pi$	$3\pi \rightarrow 4\pi, 9\sigma \rightarrow 4\pi$	$^4\Pi$	
$3\pi^\beta \rightarrow 4\pi, 9\sigma \rightarrow 4\pi$	$9\sigma \rightarrow 4\pi, 9\sigma \rightarrow 4\pi$	$^4\Sigma^+$	

Die Anregung des gepaarten Elektrons in den 3π -Orbitalen des $^3\Pi$ -Referenzzustands (vgl. Abbildung 4.4) ist mit $3\pi^\beta$ gekennzeichnet. Analog existieren Anregungen des ungepaarten Elektrons, welche allerdings energetisch höher angeregten Zuständen zuzuordnen sind.

4.7.1. Beschreibung angeregter Zustände ausgehend vom $^3\Pi$ -Referenzzustand

Der in Abbildung 4.20 bzw. 4.21 gezeigte Grundzustand von AlP ist ein $^3\Pi$ -Zustand mit $7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^3 9\sigma^1$ Valenzkonfiguration. Die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Aluminium und Phosphor beträgt 0,6, d. h. die Bindung in AlP ist kovalent und (leicht) polarisiert. Diese Bindung wird durch die σ -Orbitale ϕ_{12}^α und ϕ_{11}^β gebildet. Am Phosphoratom zentriert und damit nicht-bindend sind dessen $3s$ -Orbital ϕ_{11}^α sowie die $3p_x$ - und $3p_y$ -Orbitale ϕ_{13}^α , ϕ_{15}^α und ϕ_{13}^β . Die Elektronen in den verbleibenden Valenzorbitalen $\phi_{14}^\alpha/\phi_{12}^\beta$ bilden ein nicht-bindendes Elektronenpaar am Aluminiumatom. Damit ergibt sich für AlP eine Bindungsordnung von eins.

Wie auch im Fall von AlN ist die Symmetrie des $^3\Pi$ -Referenzzustands gebrochen, womit zum Beispiel $^3\Pi$ -Zustände (in C_{2v} -Symmetrie) in ihre B_1 - und B_2 -Komponenten und $^3\Delta$ -Zustände in ihre A_1 - und A_2 -Komponenten aufspalten. Dies zeigt sich für den $^3\Pi$ -Referenzzustand (B_2 -Symmetrie), dessen B_1 -Komponente (X) um ca. 0,04 eV zu diesem verschoben ist. Entsprechend werden über den EOMEE-CCSD-Ansatz unterschiedliche Anregungsenergien für die verschiedenen Komponenten eines Zustands gefunden. Für den $^3\Pi$ -Zustand werden im Folgenden die ausgehend von diesem gefundenen angeregten Zustände mit Großbuchstaben A, B, C, ... bezeichnet.

Der erste angeregte Zustand entspricht dem $^3\Sigma^-$ -Referenzzustand und wird, wie erwartet, durch eine $3\pi \rightarrow 9\sigma$ -Anregung erhalten. Dies entspricht dem Übergang eines Elektrons des nicht-bindenden Elektronenpaars am Phosphoratom (ϕ_{13}^β) in ein am Aluminiumatom zentriertes σ -Orbital (ϕ_{14}^β), was einem Ladungstransfer vom Phosphor- zum Aluminiumatom entspricht. Der Bindungsabstand ist für diesen angeregten Zustand mit 2,43 Å länger als der des Grundzustands mit 2,22 Å.

Für den zweiten angeregten Zustand B $^3\Sigma^+$ ist der dominierende Beitrag zur EOMEE-CCSD-

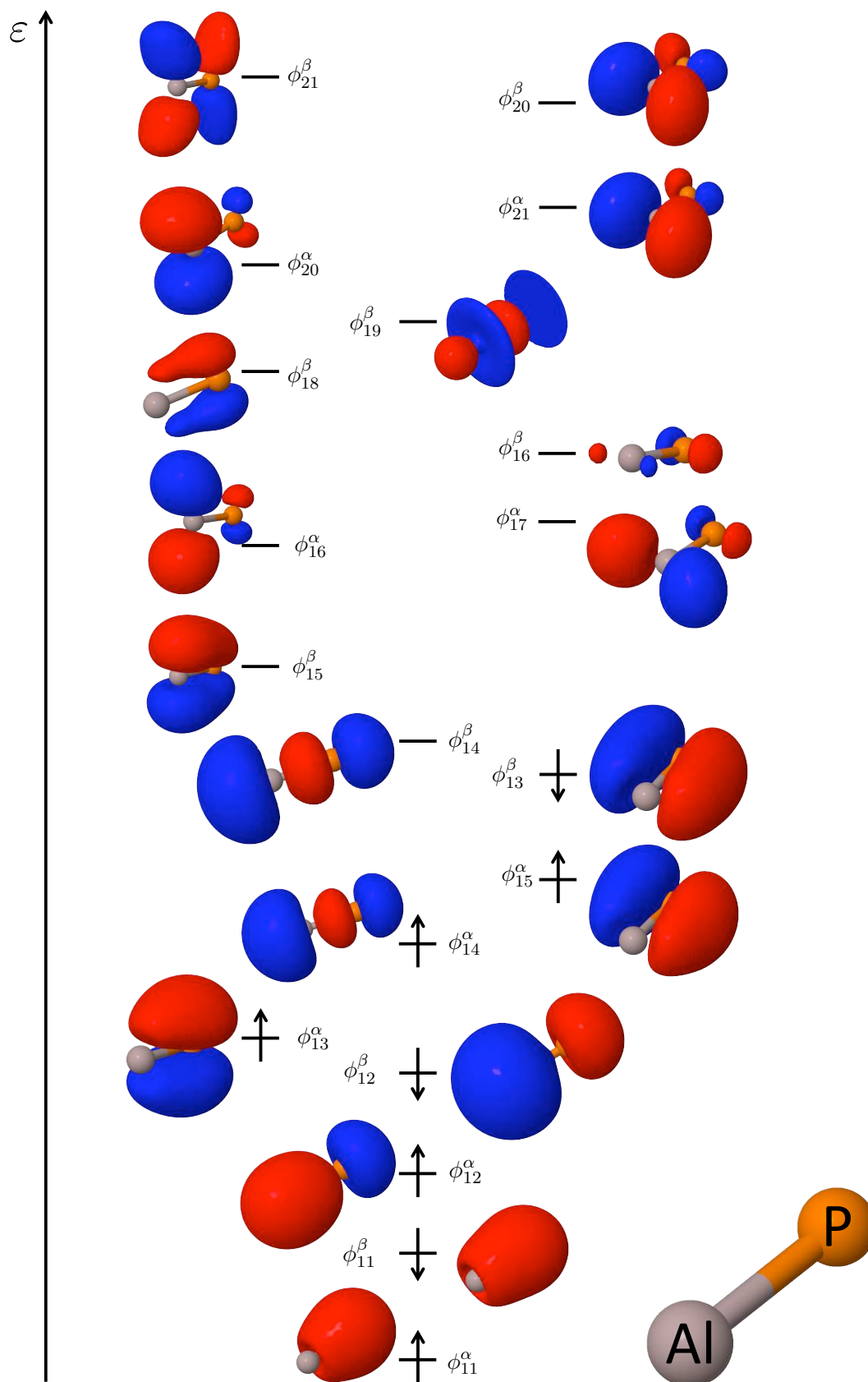


Abbildung 4.21.: Molekülorbitale des X^3II -Referenzzustands von AlP. Gezeigt sind der Valenzbereich sowie die für die Diskussion der angeregten Zustände relevanten virtuellen Molekülorbitale.

Tabelle 4.23.: Grundzustand und elektronisch angeregte Zustände des AIP-Moleküls ausgehend von dem ersten $^3\Pi$ - wie auch dem ersten $^3\Sigma^-$ -Zustand mitsamt vertikaler EOMEE-CCSD-Anregungsenergie ΔE_{exc} , Energie des angeregten Zustands E_{EOMEE} , dominanter Anregung (bezogen auf das in Abb. 4.21 gezeigte Molekülorbitaldiagramm), Gleichgewichtsabstand R_e und zugehörige Energie $E(R_e)$, Energiedifferenz der Minima von Grundzustand und angeregtem Zustand T_e sowie dem genäherten Anregungsgrad (AEL) berechnet über den fc-EOMEE-CCSD-Ansatz unter Verwendung des aug-cc-pV5Z-Basissatzes.

Zustand	vertikale Anregung			Minimum des Zustands			AEL
	$\Delta E_{\text{exc}}/\text{eV}$	$E_{\text{EOMEE}}/\text{a.u.}$	dominante Anreg.	$R_e/\text{\AA}$	$E(R_e)/\text{a.u.}$	T_e/cm^{-1}	
X $^3\Pi$		-582.831266		2.2196	-582.831266		
(X $^3\Pi$)	0.04	-582.829774	$\phi_{13}^\beta \rightarrow \phi_{15}^\beta$	2.2200	-582.829774	328	1.08
A $^3\Sigma^-$	0.20	-582.823825	$\phi_{13}^\beta \rightarrow \phi_{14}^\beta$	2.4333	-582.831962	-153	1.09
B $^3\Sigma^+$	2.59	-582.735968	$\phi_{12}^\beta \rightarrow \phi_{15}^\beta$	2.0702	-582.741052	19800	1.12
C $^3\Pi$	2.67	-582.733274	$\phi_{12}^\beta \rightarrow \phi_{14}^\beta$	2.7854	-582.744543	19033	1.13
D $^3\Pi$	2.81	-582.727851	$\phi_{12}^\beta \rightarrow \phi_{14}^\beta$	2.2681	-582.728983	22449	1.15
E $^3\Pi$	2.90	-582.724716	$\phi_{15}^\alpha \rightarrow \phi_{16}^\alpha$	2.8629	-582.737392	20603	1.19
F $^3\Pi$	3.26	-582.711284	$\phi_{13}^\beta \rightarrow \phi_{21}^\beta$	2.4881	-582.721646	24059	1.18
G $^3\Sigma^+$	3.35	-582.708090	$\phi_{14}^\alpha \rightarrow \phi_{16}^\alpha$	2.1836	-582.708557	26932	1.12
H $^3\Sigma^-$	3.36	-582.707621	$\phi_{14}^\alpha \rightarrow \phi_{21}^\alpha$	2.3039	-582.708847	26868	1.11
I $^3\Pi$	3.53	-582.701552	$\phi_{13}^\alpha \rightarrow \phi_{16}^\alpha$	2.3820	-582.706313	27424	1.18
J $^3\Pi$	4.07	-582.681603	$\phi_{13}^\alpha \rightarrow \phi_{21}^\alpha$	2.4040	-582.686830	31700	1.20
K $^3\Pi$	4.68	-582.659275	$\phi_{13}^\alpha \rightarrow \phi_{16}^\alpha$	2.5808	-582.672848	34769	1.13
L $^3\Sigma^-$	4.90	-582.651349	$\phi_{13}^\beta \rightarrow \phi_{19}^\beta$	*	*	*	1.15
M $^3\Sigma^+$	4.93	-582.650043	$\phi_{12}^\alpha \rightarrow \phi_{16}^\alpha$	2.2759	-582.650707	39628	1.26
N $^3\Sigma^-$	5.10	-582.643850	$\phi_{12}^\beta \rightarrow \phi_{20}^\beta$	*	*	*	1.14
X' $^3\Sigma^-$		-582.836418		2.4149	-582.836418		
A' $^3\Pi$	0.32	-582.824510	$\phi_{13}^\beta \rightarrow \phi_{15}^\beta$	2.2205	-582.830540	1290	1.10
B' $^3\Pi$	2.23	-582.754311	$\phi_{15}^\alpha \rightarrow \phi_{16}^\alpha$	2.4284	-582.754332	18016	1.06
C' $^3\Pi$	3.36	-582.712958	$\phi_{13}^\beta \rightarrow \phi_{21}^\beta$	2.8267	-582.720399	25463	1.10
D' $^3\Pi$	3.61	-582.703707	$\phi_{12}^\beta \rightarrow \phi_{15}^\beta$	2.3367	-582.708204	28140	1.38
E' $^3\Sigma^-$	4.42	-582.673951	$\phi_{13}^\beta \rightarrow \phi_{25}^\beta$	3.3736	-582.718107	25966	1.09
F' $^3\Delta$	4.63	-582.666281	$\phi_{13}^\alpha \rightarrow \phi_{16}^\alpha$	2.8338	-582.680336	34256	1.18
G' $^3\Sigma^+$	4.68	-582.664260	$\phi_{13}^\alpha \rightarrow \phi_{16}^\alpha$	2.8529	-582.678011	34766	1.31
H' $^3\Pi$	4.69	-582.664111	$\phi_{13}^\alpha \rightarrow \phi_{16}^\alpha$ & $\phi_{13}^\beta \rightarrow \phi_{14}^\beta$	2.3927	-582.664190	37800	1.91
I' $^3\Sigma^-$	4.83	-582.659094	$\phi_{14}^\alpha \rightarrow \phi_{16}^\alpha$	2.9265	-582.679598	34418	1.16
J' $^3\Sigma^-$	5.05	-582.650953	$\phi_{13}^\beta \rightarrow \phi_{17}^\beta$	2.5120	-582.651780	40523	1.08

* Aufgrund von Konvergenzproblemen im Rahmen des HF-SCF-Verfahrens war es nicht möglich diese Werte im Rahmen einer fc-EOMEE-CCSD-Rechnung mit aug-cc-pV5Z-Basissatz zu bestimmen.

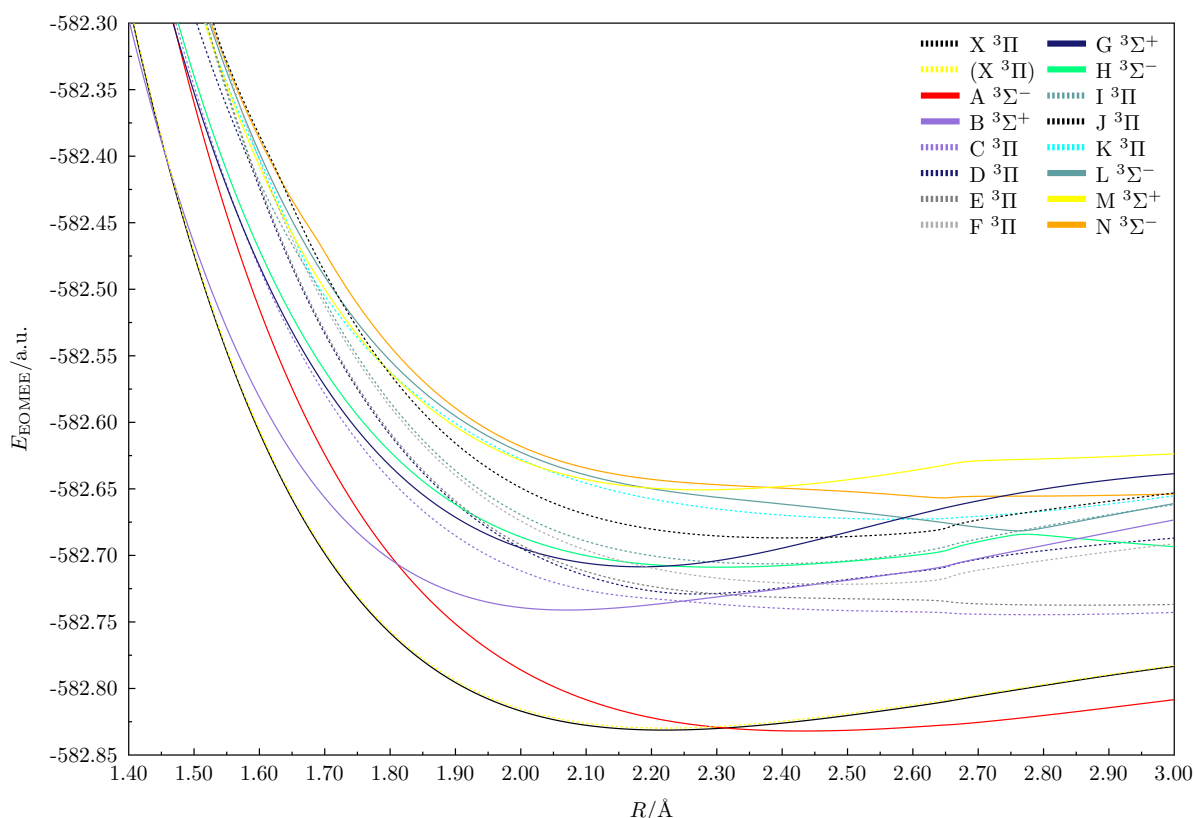


Abbildung 4.22.: Potentialkurven des Grundzustands und elektronisch angeregter Zustände für den $^3\Pi$ -Referenzzustand von AIP berechnet auf Basis des fc-EOMEE-CCSD-Ansatzes unter Verwendung des aug-cc-pV5Z-Basissatzes.

Wellenfunktion die Anregung eines der Elektronen des nicht-bindenden Elektronenpaares am Aluminiumatom (ϕ_{12}^β) in ein bindendes π -Orbital (ϕ_{15}^β), d. h. ein $8\sigma \rightarrow 3\pi$ -Übergang. Dadurch verkürzt sich der Bindungsabstand von 2.22 Å auf 2.07 Å.

In der EOMEE-CCSD-Wellenfunktion des $^3\Pi$ -Zustands C (B_2 -Symmetrie) besitzen verschiedene Anregungen, wie zum Beispiel die Übergänge $8\sigma \rightarrow 9\sigma$, $3\pi \rightarrow 4\pi$ und $3\pi \rightarrow 5\pi$, etwa den gleichen Beitrag. Entsprechend ist eine Diskussion auf Basis eines einfachen Orbitalbildes in diesem Fall nur bedingt möglich. Der $8\sigma \rightarrow 9\sigma$ -Beitrag entspricht hierbei dem Übergang eines Elektrons des nicht-bindenden Elektronenpaares am Aluminiumatom (ϕ_{12}^β) in ein ebenfalls am Aluminiumatom zentriertes σ -Orbital (ϕ_{14}^β) und die $\pi \rightarrow \pi$ -Übergänge erfolgen aus dem freien Elektronenpaar des Phosphors (ϕ_{13}^β) in ein am Aluminiumatom zentriertes π -Orbital. Für den Bindungsabstand ist hierbei eine Vergrößerung um ca. 0.58 Å auf 2.79 Å zu beobachten. Auffälliges Merkmal der Potentialkurve dieses Zustands ist die vermiedene Kreuzung mit dem D $^3\Pi$ -Zustand bei ca. 2.23 Å. Für den D $^3\Pi$ -Zustand (B_2 -Symmetrie) sind deutliche Ähnlichkeiten zur Wellenfunktion des Zustands C zu erkennen. So besitzt in beiden Fällen der oben beschriebene $8\sigma \rightarrow 9\sigma$ -Übergang den größten Beitrag. Auch der zweite Beitrag, welcher von vergleichbarer Bedeutung ist, entspricht hier einem $3\pi \rightarrow 5\pi$ -Übergang aus dem freien Elektronenpaar des Aluminiumatoms (ϕ_{13}^β) in ein nicht-bindendes π -Orbital (ϕ_{20}^β). In Bezug auf den Bindungsabstand ist für diesen Zustand im Vergleich zum $^3\Pi$ -Referenzzustand mit einer Änderung von nur 0.05 Å effektiv keine Veränderung zu beobachten.

Der fünfte angeregte Zustand E ist ebenfalls ein $^3\Pi$ -Zustand (B_1 -Symmetrie) mit einer Anregungsenergie von 2.90 eV. Der Bindungsabstand dieses Zustands verlängert sich im Vergleich zum Grundzustand von 2.22 Å auf 2.86 Å. Der dominante Beitrag zur Wellenfunktion ist hier ein $3\pi \rightarrow 4\pi$ -Übergang eines Elektrons des nicht-bindenden Elektronenpaares am Phosphoratom

(ϕ_{15}^{α}) in das nicht-bindende π -Orbital ϕ_{16}^{α} , welches durch ein p_y -Orbital des Aluminiumatoms bestimmt wird. Entsprechend kommt es durch diese Anregung zu einem Ladungstransfer vom Phosphor zum Aluminium.

Für Zustand F ${}^3\Pi$ (B_1 -Symmetrie) ist der dominierende Beitrag in der EOMEE-CCSD-Wellenfunktion ein $3\pi \rightarrow 5\pi$ -Übergang, d. h. die Anregung eines der Elektronen des nicht-bindenden Elektronenpaars am Phosphoratom (ϕ_{13}^{β}) in ein antibindendes π^* -Orbital (ϕ_{21}^{β}). Wie erwartet verlängert sich der Bindungsabstand zwischen Aluminium und Phosphor durch diesen Übergang im Vergleich zum Grundzustand um 0.27 Å auf 2.49 Å. Die Anregungsenergie beträgt für den Übergang X ${}^3\Pi \rightarrow$ F ${}^3\Pi$ 3.26 eV.

Der dominierende $9\sigma \rightarrow 4\pi$ -Übergang eines der Elektronen des nicht-bindenden Elektronenpaars am Aluminiumatom (ϕ_{14}^{α}) in ein am Aluminium zentriertes π -Orbital (ϕ_{16}^{α}), im Fall von Zustand G (A_1 -Symmetrie), lässt erwartungsgemäß den Bindungsabstand nahezu unverändert, sodass sich dieser mit 2.18 Å nur um ca. 0.04 Å verkürzt. Analog hierzu erfolgt auch für Zustand H (B_2 -Symmetrie) der in der EOMEE-CCSD-Wellenfunktion dominierende $9\sigma \rightarrow 5\pi$ -Übergang aus dem freien Elektronenpaar des Aluminiumatoms (ϕ_{14}^{α}) in ein am Aluminium zentriertes π -Orbital (p_x -Orbital des Aluminiums, ϕ_{21}^{α}). Entsprechend ist auch hier nur eine geringe Veränderung der Bindungslänge um ca. 0.08 Å auf 2.30 Å zu beobachten. Neben der $9\sigma \rightarrow 5\pi$ -Anregung, ist für Zustand H wie auch die für Zustand G beobachtete $9\sigma \rightarrow 4\pi$ -Anregung in der Wellenfunktion von ähnlicher Bedeutung. Damit stellt sich die Frage, ob es sich bei G und H um einen ${}^3\Sigma^+$ - und einen ${}^3\Sigma^-$ -Zustand handelt, oder ob diese als die beiden Komponenten eines aufgespaltenen ${}^3\Delta$ -Zustand zu klassifizieren sind. Anhand des Kurvenverlaufs dieser Zustände in Abbildung 4.22 lässt sich in diesem Fall keine eindeutige Aussage treffen. Im Vergleich mit dem ${}^3\Sigma^-$ -Referenzzustand entspricht die $9\sigma \rightarrow 4\pi$ -Anregung dort ebenfalls einer Einfachanregung ($3\pi \rightarrow 4\pi$), womit eine gute Beschreibung des Zustands mittels des EOMEE-CCSD-Ansatzes zu erwarten ist. Es findet sich allerdings ausgehend von dem ${}^3\Sigma^-$ -Referenzzustand weder ein Σ -Zustand noch ein Δ -Zustand mit einer vergleichbaren Anregungsenergie von ca. 3.4 eV (s. a. Abschnitt 4.7.2). Der erste ${}^3\Sigma^-$ -Zustand besitzt eine Anregungsenergie von ca. 4.4 eV, der erste ${}^3\Delta$ -Zustand von ca. 4.6 eV und der erste ${}^3\Sigma^+$ -Zustand von ca. 4.7 eV. Somit gelingt auch auf dieser Basis keine klare Zuordnung. Die Zustände G und H werden für die weitere Diskussion als G ${}^3\Sigma^+$ - und H ${}^3\Sigma^-$ -Zustand bezeichnet.

Der führende Beitrag in den Wellenfunktionen der ${}^3\Pi$ -Zustände I und K (beide mit B_2 -Symmetrie) ist in beiden Fällen der $3\pi \rightarrow 4\pi$ -Übergang aus dem einfach besetzten, am Phosphoratom zentrierten, 3π -Orbital (ϕ_{13}^{α}) in das am Aluminiumatom zentrierte 4π -Orbital (ϕ_{16}^{α}). Sowohl in der Wellenfunktion des Zustands I als auch der des Zustands K treten mehrere Beiträge ähnlicher Bedeutung auf. Für beide Zustände ist eine Beschreibung auf Basis eines einfachen MO-Bildes nicht mehr ausreichend. Für Zustand J zeigt sich, dass in diesem die $3\pi \rightarrow 5\pi$ - und $3\pi \rightarrow 4\pi$ -Übergänge, d. h. die Anregung des ungepaarten Elektrons am Phosphoratom (ϕ_{13}^{α}) in am Aluminiumatom zentrierte π -Orbitale (ϕ_{21}^{α} bzw. ϕ_{17}^{α}), einen deutlich größeren Beitrag zur Wellenfunktion haben als die übrigen Terme. Dies motiviert zwar eine Zuordnung von J mit I oder K zum gleichen Zustand, gelingt aber bedingt durch die genannte Struktur der Wellenfunktionen von I und K nicht.

Für die Zustände L ${}^3\Sigma^-$ (A_2 -Symmetrie) und N ${}^3\Sigma^-$ (A_2 -Symmetrie) war es auf Basis des fc-EOMEE-CCSD-Ansatzes (mit aug-cc-pCV5Z-Basissatz) nicht möglich,¹⁸ den Gleichgewichtsabstand zu bestimmen. Anhand der in Abbildung 4.22 gezeigten Potentialkurven werden die Minima dieser Potentialkurven auf ca. 2.76 Å (Zustand L) und ca. 2.65 Å (Zustand N) abgeschätzt. Die deutliche Zunahme des Bindungsabstandes des Zustands L um ca. 0.5 Å ist auf die $3\pi \rightarrow 11\sigma$ -Anregung eines Elektrons aus dem freien Elektronenpaar am Phosphoratom (ϕ_{13}^{β}) in ein antibindendes σ^* -Orbital (ϕ_{19}^{β}) zu erklären. Ähnlich verhält es sich mit Zustand N, für den der Bindungsabstand um ca. 0.4 Å zunimmt. Die ersten beiden Beiträge zur Wellenfunktion, $8\sigma \rightarrow 5\pi$ und $3\pi \rightarrow 11\sigma$, haben hierbei etwa das gleiche Gewicht, wobei der dominierende

¹⁸Grund hierfür sind starke Konvergenzprobleme im Rahmen des HF-SCF-Zyklus.

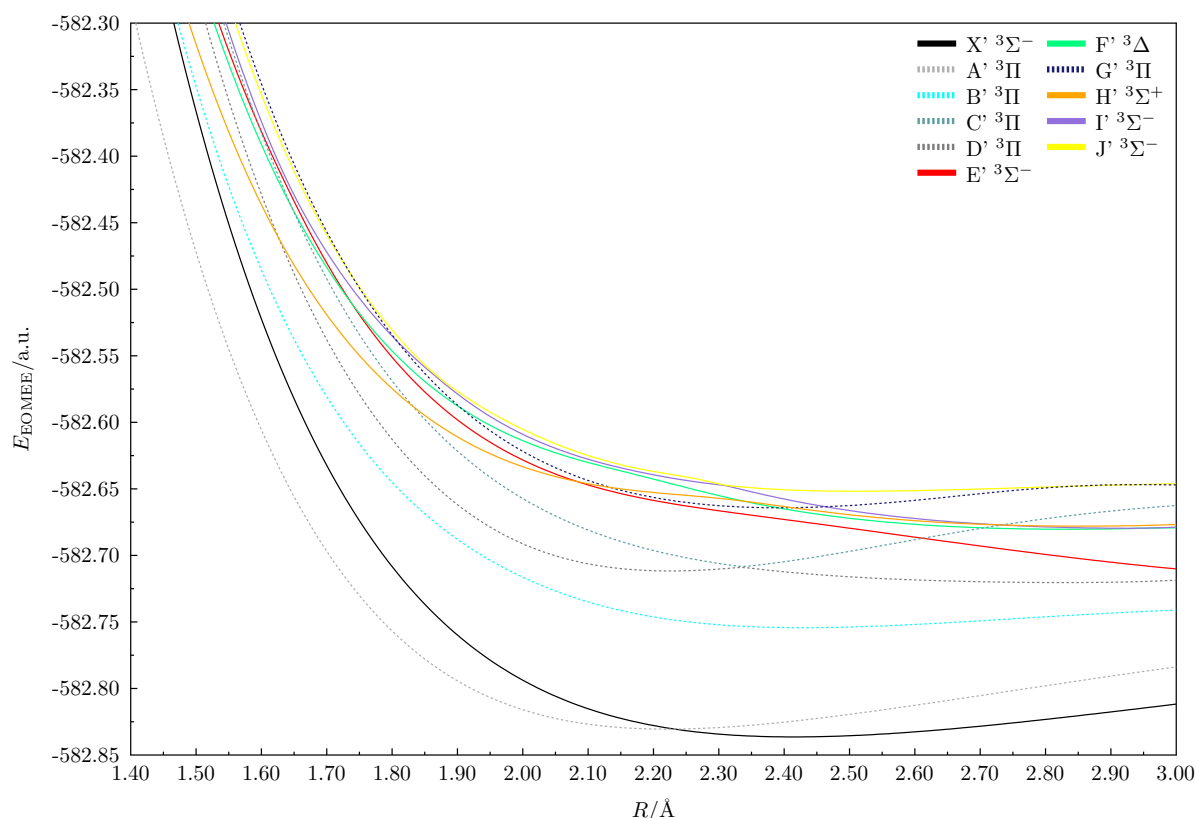


Abbildung 4.23.: Potentialkurven des Grundzustands und elektronisch angeregter Zustände für den $^3\Sigma^-$ -Referenzzustand von AlP berechnet auf Basis des fc-EOMEE-CCSD-Ansatzes unter Verwendung des aug-cc-pV5Z-Basissatzes.

$8\sigma \rightarrow 5\pi$ -Übergang eines Elektrons aus dem freien Elektronenpaar am Aluminiumatom (ϕ_{12}^β) in ein an diesem zentriertes π -Orbital (ϕ_{20}^β) effektiv keine Veränderung der Bindung erwarten lässt. Der zweite Beitrag entspricht der Anregung eines Elektrons des freien Elektronenpaars am Phosphoratom (ϕ_{13}^β) in das antibindende σ^* -Orbital (ϕ_{19}^β), was unter anderem die im Vergleich zum Grundzustand längere Bindung erklärt. Für diesen Zustand ist zudem anzumerken, dass das Minimum bei ca. 2.65 Å nur sehr schwach ausgeprägt ist.

Der verbleibende Zustand M (A_1 -Symmetrie) liegt mit einer Anregungsenergie von 4.93 eV zwischen den zuvor diskutierten Zuständen L und N. In der Wellenfunktion dieses Zustands treten mehrere Anregungen effektiv gleicher Bedeutung auf. Diese, $8\sigma \rightarrow 4\pi$ und $8\sigma \rightarrow 5\pi$, erfolgen beide ausgehend von einem Elektron des nicht-bindenden Elektronenpaars am Stickstoffatom (ϕ_{12}^α bzw. ϕ_{13}^β). Bedingt durch die Struktur der Wellenfunktion ist im Rahmen des einfachen MO-Bildes eine Zuordnung des Zustands schwierig. Ausgehend von der dominierenden $8\sigma \rightarrow 5\pi$ -Anregung in Zustand M und N ist anzunehmen, dass es sich hierbei um die beiden Komponenten des gleichen $^3\Delta$ -Zustands handelt. Im Vergleich mit dem $^3\Sigma^-$ -Referenzzustand entspricht die $8\sigma \rightarrow 5\pi$ -Anregung dort einer Doppelanregung ($8\sigma \rightarrow 5\pi$, $9\sigma \rightarrow 3\pi$ oder $8\sigma \rightarrow 3\pi$, $9\sigma \rightarrow 5\pi$). Tatsächlich wird, ausgehend von diesem Referenzzustand, bei ca. 5.0 eV ein $^3\Delta$ -Zustand mit signifikantem Doppelanregungscharakter, d. h. einem AEL von ca. 1.5, gefunden, sodass die Klassifizierung von M und N als $^3\Delta$ -Zustand gerechtfertigt erscheint.

4.7.2. Beschreibung angeregter Zustände ausgehend vom $^3\Sigma^-$ -Referenzzustand

Der $^3\Sigma^-$ -Zustand besitzt, wie in Abbildung 4.20 und 4.21 gezeigt, eine Valenzkonfiguration von $7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^2 9\sigma^2$. Die Bindung zwischen beiden Atomen $\phi_{11}^\alpha/\phi_{11}^\beta$ wird durch sp-Hybridorbitale von Aluminium und Phosphor gebildet. Die in den σ -Orbitalen befindlichen Elektronen, d. h. in

$\phi_7^\alpha/\phi_7^\beta$ und $\phi_{15}^\alpha/\phi_{13}^\beta$, bilden freien Elektronenpaare am Phosphor- bzw. Stickstoffatom, während sich die verbleibenden ungepaarten Elektronen in den $3p_x$ und $3p_y$ -Orbitalen des Aluminiums (ϕ_{13}^α bzw. ϕ_{14}^α) befinden.

Bei Untersuchung der angeregten Zustände des Systems, ausgehend von diesem $^3\Sigma^-$ -Referenzzustand, werden zehn ebensolcher gefunden, welche im Folgenden mit X', A', B', ... bezeichnet werden. Eine Übersicht über die verschiedenen Zustände ist in Tabelle 4.23 gegeben und die entsprechenden Potentialkurven sind in Abbildung 4.23 gezeigt.¹⁹

Der erste Zustand A' wird durch eine $9\sigma \rightarrow 3\pi$ -Anregung erhalten und entspricht, wie zu erwarten, dem $^3\Pi$ -Referenzzustand. Hierbei geht ein Elektron des freien Elektronenpaars am Aluminiumatom (ϕ_{13}^β) in ein bindendes π -Orbital (ϕ_{15}^β) über, womit eine Stärkung und damit Verkürzung der Bindung zu erwarten ist. Entsprechend den Erwartungen ist der Bindungsabstand des A' $^3\Pi$ -Zustand mit 2.22 Å um ca. 0.19 Å kürzer als der des X' $^3\Sigma^-$ -Zustands.

Bei einem Vergleich der EOMEE-CCSD-Wellenfunktionen der $^3\Pi$ -Zustände B' und C' sind nennenswerte Ähnlichkeiten in den führenden Anregungen festzustellen. In beiden Fällen haben die $9\sigma \rightarrow 4\pi$ - und $9\sigma \rightarrow 5\pi$ -Anregung einen in etwa gleich großen Beitrag, wobei sich die Anregungsenergien beider Zustände um ca. 1.1 eV unterscheiden. Dieses Beispiel zeigt, dass Ähnlichkeiten in den Wellenfunktionen, wie sie zur Zuordnung der verschiedenen Komponenten im Rahmen der Diskussion des $^3\Pi$ -Referenzzustands in Abschnitt 4.7.1 verwendet wurden, nicht zwingend auf den gleichen Zustand hindeuten. Bedingt dadurch ist auch eine Zuordnung dieser beiden $^3\Pi$ -Zustände zu denen, in Abschnitt 4.7.1 diskutierten, Komponenten auf dieser Basis nicht eindeutig möglich. Auch die führende $8\sigma \rightarrow 3\pi$ -Anregung in der Wellenfunktion des D' $^3\Pi$ -Zustands entspricht, ausgehend vom $^3\Pi$ -Referenzzustand, einer Einfachanregung ($8\sigma \rightarrow 9\sigma$). Diese wird im Fall der B₂-Komponenten C und D als führender Beitrag identifiziert, womit auch in diesem Fall unklar ist, welche Komponente, C oder D, dem Zustand D' zuzuordnen ist. Weiterhin wird für diesen Zustand mit einem AEL von 1.38 ein signifikanter Doppelanregungscharakter festgestellt, sodass die vorliegenden EOMEE-CCSD-Ergebnisse für diesen Zustand nur bedingt verlässlich sind.

Der führende $9\sigma \rightarrow 14\sigma$ -Übergang in der EOMEE-CCSD-Wellenfunktion des Zustands E' entspricht, ausgehend von dem $^3\Pi$ -Referenzzustand, der $3\pi \rightarrow 14\sigma$ -Anregung des Zustands L. Beide Zustände weisen am Gleichgewichtsabstand des $^3\Sigma^-$ -Referenzzustands mit einer Anregungsenergie von ca. 4.4 eV eine sehr gute Übereinstimmung auf. Im Vergleich der Potentialkurven ist allerdings festzustellen, dass keine der Potentialkurven der auf Basis der $^3\Pi$ -Referenz bestimmten $^3\Sigma^-$ -Zustände in akzeptabler Übereinstimmung ist. Ein ähnlicher Befund ergibt sich auch für die $^3\Sigma^-$ -Zustände I' und J'. Der I' $^3\Sigma^-$ -Zustand wird durch $3\pi \rightarrow 4\pi$ - bzw. $3\pi \rightarrow 5\pi$ -Anregung ausgehend von dem $^3\Sigma^-$ -Referenzzustand erhalten. Diese Anregungen entsprechen ($3\pi \rightarrow 4\pi$, $3\pi \rightarrow 9\sigma$)-Doppelanregungen in Bezug auf die $^3\Pi$ -Referenz, wobei kein entsprechender Zustand auf Basis der Wellenfunktion oder der Potentialkurven identifiziert werden kann. Für Zustand N besitzen die Übergänge $8\sigma \rightarrow 5\pi$ und $3\pi \rightarrow 11\sigma$ die größten Beiträge in der Wellenfunktion dieses Zustands und entsprechen ebenfalls Doppelanregungen ($8\sigma \rightarrow 6\pi$, $3\pi \rightarrow 9\sigma$ bzw. $3\pi \rightarrow 11\sigma$, $3\pi \rightarrow 9\sigma$) ausgehend vom $^3\Pi$ -Referenzzustand. Es besteht daher die Möglichkeit, dass I' und J' ausgehend vom $^3\Pi$ -Referenzzustand im Rahmen des gewählten EOMEE-CCSD-Ansatzes nur unzureichend beschrieben werden und daher entweder nicht gefunden oder nicht korrekt zugeordnet werden können.

Für den F' $^3\Delta$ -Zustand sowie den G' $^3\Sigma^+$ -Zustand sind die dominierenden Anregungen (bezogen auf die A₁-Komponente des $^3\Delta$ -Zustands) in beiden Wellenfunktionen identisch, wenn auch in unterschiedlicher Wichtung. In beiden Fällen haben der $3\pi \rightarrow 4\pi$ - und $3\pi \rightarrow 5\pi$ -Übergang in etwa die gleiche Bedeutung in der entsprechenden Wellenfunktion. Wie schon für die $^3\Pi$ -Zustände B' und C' diskutiert, erschwert dieser Sachverhalt die Identifikation der Komponenten

¹⁹ An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass in Abbildung 4.23 die Zustände C' und D' bei ca. 2.33 Å und die Zustände I' und J' bei ca. 2.30 Å eine sehr schmale vermiedene Kreuzung aufweisen. Für keinen der genannten Zustände wurde ein anderer dazu entarteter Zustand gefunden.

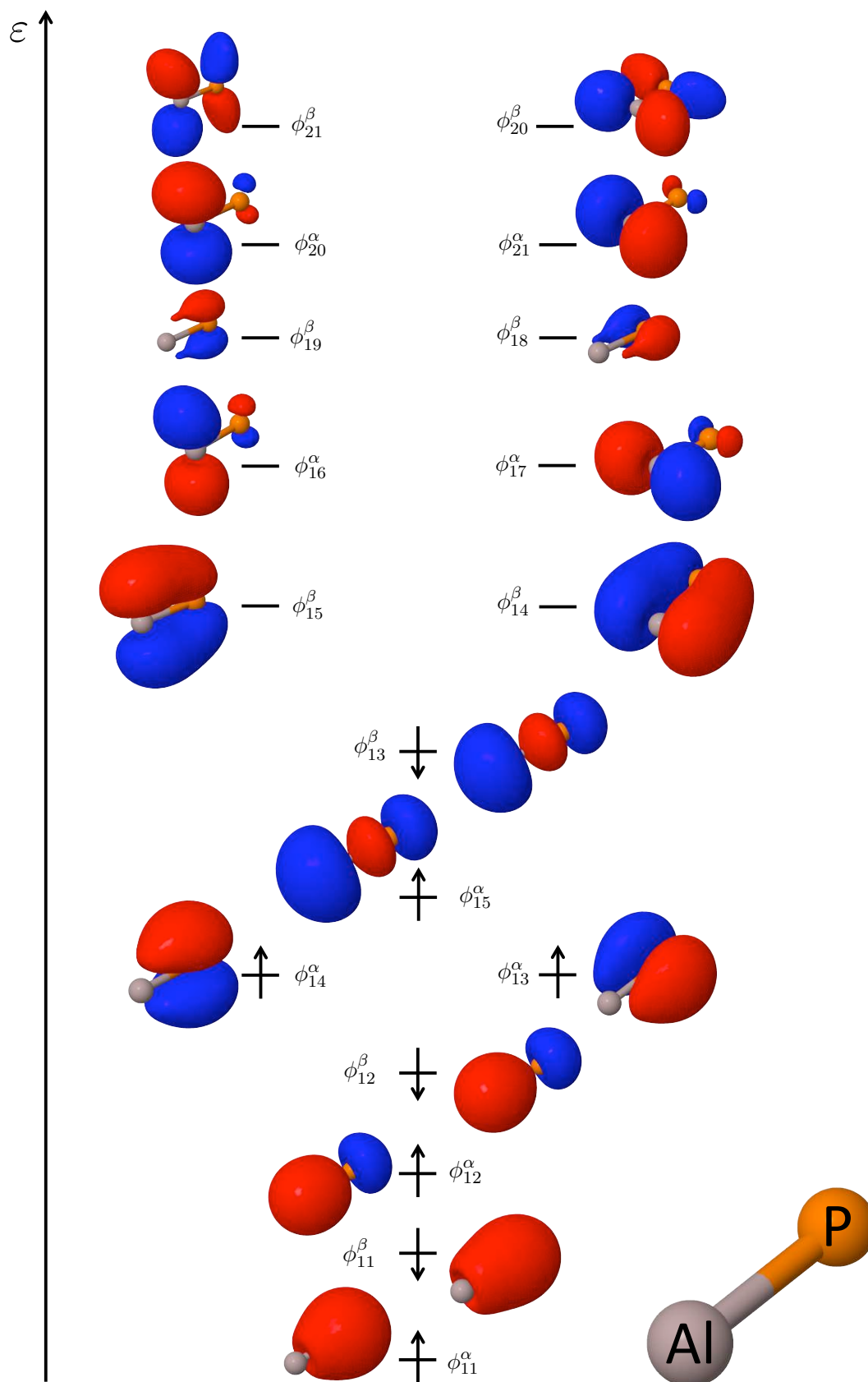


Abbildung 4.24.: Molekülorbitale des $X' \ ^3\Sigma^-$ -Referenzzustands von AlP. Gezeigt sind der Valenzbereich sowie die für die Diskussion der angeregten Zustände relevanten virtuellen Molekülorbitale.

des ${}^3\Delta$ -Zustands ausgehend von dem ${}^3\Pi$ -Referenzzustand. Da die $3\pi \rightarrow 4\pi$ - wie auch die $3\pi \rightarrow 5\pi$ -Anregungen im Rahmen der ${}^3\Pi$ -Referenz Doppelanregungen entsprechen ($3\pi \rightarrow 9\sigma$, $3\pi \rightarrow 4\pi$ bzw. $3\pi \rightarrow 9\sigma$, $3\pi \rightarrow 5\pi$), ist zudem davon auszugehen, dass die Zustände basierend auf dieser Referenz im Rahmen des EOMEE-CCSD-Ansatzes nur unzureichend beschrieben werden. Da bedingt durch die energetische Aufspaltung beider Komponenten auch ein Vergleich der Anregungsenergien keine zuverlässigen Informationen liefert, ist eine Zuordnung auch in diesem Fall nicht möglich.

Bei dem ${}^3\Pi$ H'-Zustand handelt es sich um einen doppelt angeregten Zustand. Dies zeigt sich sowohl an dem AEL von 1.91 wie auch an den führenden Beiträgen ($3\pi \rightarrow 4\pi$, $9\sigma \rightarrow 4\pi$ und $3\pi \rightarrow 5\pi$, $9\sigma \rightarrow 4\pi$) in dessen Wellenfunktion. Bedingt durch die bereits angesprochenen Probleme des EOMEE-CCSD-Ansatzes bei der Beschreibung doppelt angeregter Zustände sind die erhaltenen Ergebnisse skeptisch zu betrachten.

Obige Diskussion zeigt deutlich die Probleme, welche sich bei dem Versuch, die angeregten Zustände eines Systems mit Symmetriebrechung zu untersuchen, ergeben. Mit Ausnahme der Referenzzustände war in keinem Fall eine belastbare Zuordnung der über die beiden Referenzen ${}^3\Pi$ und ${}^3\Sigma^-$ erhaltenen angeregten Zustände möglich. Während eine qualitative Diskussion auf Basis der Molekülorbitale im Fall von AlN (siehe Abschnitt 4.3) zumindest teilweise erfolgreich war, so zeigt sich für AIP, dass dieses Bild nicht mehr ausreichend ist. Neben diesen Problemen in der Zuordnung muss auch für AIP festgestellt werden, dass über den ${}^3\Sigma^-$ -Referenzzustand nicht alle Zustände, welche Einfachanregungen ausgehend von dem ${}^3\Pi$ -Referenzzustand entsprechen, gefunden werden. Ein Beispiel hierfür ist der M ${}^3\Sigma^+$ -Zustand.

4.7.3. Einordnung der Ergebnisse

Im Gegensatz zu seinem leichteren Homologen AlN sind für molekulares AIP (in der Gasphase) bisher nur wenige experimentelle wie auch theoretische Studien durchgeführt worden. Der Fokus bei der Untersuchung von AIP liegt in den meisten Arbeiten vielmehr auf Al_xP_y -Clustern (siehe z. B. Ref. [189] und Verweise darin). Erste theoretische Untersuchungen des AIP-Moleküls wurden 1989 von Meier, Peyerimhoff, Bruna, Karna und Grein^[244] bzw. aufbauend darauf von Bruna und Grein^[245] durchgeführt. Diese bestimmten unter Verwendung von MRDCI die Potentialkurven und spektroskopischen Konstanten niedrig liegender Singulett-, Triplett- sowie Quintettzustände des Systems. Hierbei identifizieren die Autoren den Grundzustand als ${}^3\Sigma^-$ -Zustand. Zum gleichen Ergebnis bezüglich des Grundzustands kommen 1991 auch Boldyrev und Simons^[246] in ihrer Studie der niedrig liegenden Zustände verschiedener zweiatomiger Phosphorverbindungen. Experimentelle Resultate für die niedrig liegenden Zustände von AIP liefern Gomez, Taylor, Zhao und Neumark^[247] 2002 unter Verwendung von Anionen-Photoelektronenspektroskopie und geben im Einklang mit den genannten theoretischen Studien für den ${}^3\Sigma^-$ -Zustand eine niedrigere Energie als für ${}^3\Pi$ an. Weitere theoretische Arbeiten mittels CCSD(T) und FCI wurden 2006 von Gan, Grant, Harrison und Dixon sowie 2007 auf Basis von MRCI (für AIP) von Onćák und Srnec^[189] durchgeführt.

Diskussion der Gleichgewichtsabstände

In der Untersuchung von AIP im Rahmen dieser Arbeit wurde sowohl der erste ${}^3\Pi$ - wie auch der erste ${}^3\Sigma^-$ -Zustand als Referenzzustand für die Bestimmung der angeregten Zustände über den EOMEE-CCSD-Ansatz gewählt. Es handelt sich entsprechend bei den ${}^3\Pi$ -Zuständen X und A' um den gleichen elektronischen Zustand, wobei die Gleichgewichtsgeometrie im Fall des X ${}^3\Pi$ -Zustands auf Basis des CCSD-Ansatzes und für den A' ${}^3\Pi$ über den EOMEE-CCSD-Ansatz bestimmt wurde. Analog gilt dies auch für die Zustände X' ${}^3\Sigma^-$ und A ${}^3\Sigma^-$. Im direkten Vergleich von X und A' wird in Bezug auf die Gleichgewichtsgeometrie mit einer Abweichung kleiner als 0.001 Å ein nahezu identisches Ergebnis erhalten. Für die ${}^3\Sigma^-$ -Zustände X' und A hingegen ist zwischen dem CCSD-Ergebnis und dem EOMEE-CCSD-Ergebnis eine Abweichung von ca.

Tabelle 4.24.: Experimentelle (e) und theoretisch (t) vorhergesagte Bindungsabstände (in Å) des Grundzustandes sowie der angeregten Triplettzustände des Aluminiumphosphids AlP.

	diese Arbeit	1989 ^[244] (t ^{a,b})	1991 ^[246] (t ^c)	2002 ^[247] (e ^d)	2006 ^[188] (t ^e)	2007 ^[189] (t ^f)
³ Π	2.2086 (X) 2.2091 (A')	2.26	2.230	2.26	2.2331	2.2065
³ Σ ⁻	2.4225 (A) 2.4034 (X')	2.46	2.426	2.40	2.4322	2.4025
³ Σ ⁺	2.0539 (B)	2.18	—	—	—	2.1009

^aMRDCI/Basis A in Ref. [244] ^bIn Ref. [244] werden (in energetischer Reihenfolge) folgende Zustände mit entsprechenden Bindungsabständen erhalten: ³Σ⁻ (2.46 Å), ³Π (2.26 Å), ³Σ⁺ (2.18 Å), ³Π (2.46 Å), ³Π (2.54 Å), ³Φ (2.54 Å), ³Δ (2.38 Å), ³Σ⁺ (2.20 Å), ³Σ⁻ (2.42 Å); bedingt durch die unterschiedliche Reihenfolge der Zustände war eine eindeutige Zuordnung zu den EOMEE-CCSD-Ergebnissen (siehe Tabelle 4.26) nur für die ersten drei Zustände möglich. ^cQCISD(T)/6-311+G(2df) ^dAnionen-Photoelektronenspektroskopie ^eCCSD(T)/cc-pVTZ ^fMRCI/Extrapolation zum Basissatzlimit basierend auf den cc-pVXZ-Basissätzen (für Details siehe Ref. [189])

0.02 Å zu beobachten. Ausgehend davon, dass für Zustand A ein AEL von ca. 1.1 erhalten und damit eine gute Beschreibung über den EOMEE-CCSD-Ansatz angenommen wird, ist dieser Unterschied unerwartet.

Im Vergleich mit theoretischen und experimentellen Ergebnissen anderer Autoren ergibt sich für die ersten beiden Zustände von AlP ein gemischtes Bild. Das (EOMEE-)CCSD-Ergebnis für Zustand X bzw. A' ist mit einer Abweichung von weniger als 0.003 Å in sehr guter Übereinstimmung mit der Vorhersage auf Basis des MRCI-Ansatzes von Ončák et al.^[189]. Im Gegensatz hierzu erhalten Gan et al.^[188] über den CCSD(T)-Ansatz und Boldyrev et al.^[246] über den QCISD(T)-Ansatz einen um ca. 0.02 Å größeren Bindungsabstand. Diese Abweichung zwischen den (EOMEE-)CCSD-, MRCI-, CCSD(T)- und QCISD(T)-Ergebnissen lässt sich unter anderem auf die verwendeten Basissätze zurückführen. Bedingt durch die von Ončák et al. durchgeführte Extrapolation zum Basissatzlimit (ausgehend von der Reihe der cc-pVXZ-Basissätze) und die Verwendung des aug-cc-pCV5Z-Basissatzes in dieser Arbeit kann davon ausgegangen werden, dass der Basissatzfehler in diesen Fällen klein²⁰ ist. Im Gegensatz hierzu sind die von Boldyrev et al.^[246] (6-311+G(2df)-Basissatz) und Gan et al.^[188] verwendeten Basissätze (cc-pVTZ) deutlich kleiner, womit ein größerer Basissatzfehler zu erwarten ist. Experimentell, d. h. unter Verwendung von Photoelektronenspektroskopie, erhalten Gómez et al.^[247] mit 2.26 Å einen um ca. 0.05 Å größeren Bindungsabstand als über den EOMEE-CCSD-Ansatz bzw. MRCI-Ansatz^[189] vorhergesagt. Unter der Annahme, dass sich Bindungsabstände über den CCSD-Ansatz mit einer Genauigkeit von ca. 0.007 Å vorhersagen lassen, ist dieser Unterschied unerwartet groß.

Das CCSD-Ergebnis für den X' ³Σ⁻-Zustand (analog zu dem CCSD-Ergebnis für Zustand X ³Π) ist in sehr guter Übereinstimmung (Abweichung kleiner 0.001 Å) mit dem MRCI-Ergebnis von Ončák et al.^[189] und dem experimentellen Ergebnis von Gómez et al.^[247]. Für die übrigen theoretischen Vorhersagen in Tabelle 4.24 sind Abweichungen zwischen ca. 0.02 Å und 0.05 Å zu beobachten. Für den A' ³Σ⁻-Zustand, dessen Gleichgewichtsabstand um ca. 0.02 Å größer als das Ergebnis für den X' ³Σ⁻-Zustand ist, ergibt es entsprechend ein anderes Bild. So beträgt die Abweichung zu den Ergebnissen von Ončák et al. und Gómez et al. ca. 0.02 Å, während für die von Boldyrev et al.^[246] und Gan et al.^[188] sich eine Übereinstimmung von 0.01 Å und besser ergibt.

Der erste angeregte B ³Σ⁺-Zustand wird nur ausgehend von dem ³Π- und nicht dem ³Σ⁻-Referenzzustand erhalten. Im Vergleich mit den MRCI-Ergebnissen von Ončák et al. sowie den ersten theoretischen Arbeiten an AlP aus dem Jahr 1989 von Meier et al.^[244] unter Verwendung des MRDCI-Ansatzes sind Abweichungen von ca. 0.05 Å bzw. 0.13 Å zu beobachten. Im Fall des

²⁰Für die Zustände X und A' ergibt sich anhand der (EOMEE-)CCSD-Ergebnisse für den Gleichgewichtsabstand zwischen dem aug-cc-pCVQZ- und aug-cc-pCV5Z-Basissatz ein Unterschied von ca. 0.004 Å (siehe Tabelle 4.26).

Tabelle 4.25.: Experimentelle (e) und theoretisch (t) vorhergesagte Energiedifferenzen T_e (in cm^{-1}) zwischen den Minima der angeregten Triplettzustände und des Grundzustandes für das Aluminiumphosphid AlP.

	diese Arbeit ^a	1989 ^[244] (t ^{b,c})	1991 ^[246] (t ^d)	2002 ^[247] (e ^e)	2006 ^[188] (t ^f)	2007 ^[189] (t ^g)
³ Π	0 (X) 1305 (A')	645	455	871	574	0
³ Σ ⁻	-161 (A) 0 (X')	0	0	0	0	-444
³ Σ ⁺	20330 (B)	18228	—	—	—	18591

^a T_e -Werte für die auf Basis des ³Π-Referenzzustands gefundenen Zustände: 0 cm^{-1} (X ³Π), 306 cm^{-1} ((X) ³Π), -161 cm^{-1} (A ³Σ⁻), 20330 cm^{-1} (B ³Σ⁺), 19228 cm^{-1} (C ³Π), 23035 cm^{-1} (D ³Π), 20942 cm^{-1} (E ³Π), 20942 cm^{-1} (F ³Π), 27343 cm^{-1} (G ³Σ⁺), 27300 cm^{-1} (H ³Σ⁻), 23035 cm^{-1} (I ³Π), 24583 cm^{-1} (J ³Π), 35483 cm^{-1} (K ³Π), 41111 cm^{-1} (M ³Σ⁺), keine Daten für L und N verfügbar; T_e -Werte für die auf Basis des ³Σ⁻-Referenzzustands gefundenen Zustände: 0 cm^{-1} (X' ³Σ⁻), 1305 cm^{-1} (A' ³Π), 18305 cm^{-1} (B' ³Π), 25772 cm^{-1} (C' ³Π), 26412 cm^{-1} (E' ³Σ⁻), 34795 cm^{-1} (F' ³Δ), 35354 cm^{-1} (G' ³Σ⁺), 41733 cm^{-1} (H' ³Π), 34989 cm^{-1} (I' ³Σ⁻), 40820 cm^{-1} (J' ³Σ⁻), keine Daten für Zustand D verfügbar. ^aMRDCI/Basisangabe siehe Ref. [244] ^cIn Ref. [244] werden (in energetischer Reihenfolge) folgende Zustände mit entsprechenden Energiedifferenzen erhalten: ³Σ⁻ (0 cm^{-1}), ³Π (645 cm^{-1}), ³Σ⁺ (18228 cm^{-1}), ³Π (19277 cm^{-1}), ³Π (21858 cm^{-1}), ³Φ (25406 cm^{-1}), ³Δ (26213 cm^{-1}), ³Σ⁺ (27907 cm^{-1}), ³Σ⁻ (28310 cm^{-1}); bedingt durch die unterschiedliche Reihenfolge der Zustände war eine eindeutige Zuordnung zu den EOMEE-CCSD-Ergebnissen (siehe Fußnote ^a) nur für die ersten drei Zustände möglich. ^dQCISD(T)/6-311+G(2df) ^eAnionen-Photoelektronenspektroskopie ^fCCSD(T)/cc-pVTZ ^gMRCI/Extrapolation zum Basissatzlimit basierend auf den cc-pVXZ-Basissätzen (für Details siehe Ref. [189])

Ergebnisses von Meier et al. lässt sich dies unter anderem auf die MRDCI-Näherung sowie den aus heutiger Sicht kleinen Basissatz zurückführen. Der Grund für die große Abweichung zu der Vorhersage von Ončák et al. ist, unter Berücksichtigung, dass der B ³Σ⁺-Zustand mit einem AEL von ca. 1.1 gut über den EOMEE-CCSD-Ansatz beschrieben wird, unklar.

Für die Zustände mit höheren Anregungsenergien liegen nur Ergebnisse von Meier et al.^[244] vor. Ein Vergleich mit den EOMEE-CCSD-Resultaten ist aus zwei Gründen schwierig. Erstens unterscheidet sich die energetische Reihenfolge der Zustände, die Meier et al. basierend auf dem MRDCI-Ansatz angeben, von der über den EOMEE-CCSD-Ansatz Gefundenen, was eine Zuordnung dieser erschwert. Zweitens ist wie in Abschnitt 4.7.2 diskutiert eine Zuordnung der EOMEE-CCSD-Ergebnisse, welche ausgehend von dem ³Σ⁻- bzw. dem ³Π-Referenzzustand erhalten wurden, zueinander nicht eindeutig möglich. Daher wird an dieser Stelle auf eine Gegenüberstellung der Gleichgewichtsgeometrien verzichtet, wobei die entsprechenden Ergebnisse in Tabelle 4.24 bzw. 4.26 als Referenz aufgeführt sind.

Diskussion der Energiedifferenzen T_e

Wie in Tabelle 4.25 anhand der negativen T_e -Werte zu sehen wird über den EOMEE-CCSD-Ansatz und den von Ončák et al.^[189] verwendeten MRCI-Ansatz der ³Σ⁻-Zustand als Grundzustand vorhergesagt, wohingegen die übrigen aufgeführten Arbeiten den ³Π-Zustand als Grundzustand benennen. Wie bereits im Rahmen der Diskussion der Gleichgewichtsabstände erwähnt, handelt es sich bei den Zuständen X ³Π und A' ³Π bzw. X' ³Σ⁻ und A ³Σ⁻ um jeweils den gleichen Zustand. Der Unterschied in den T_e -Werten für Zustand X und A' beträgt ca. 1100 cm^{-1} und ist damit im Rahmen der zu erwartenden Genauigkeit des EOMEE-CCSD-Ansatzes von ca. 800 cm^{-1} bis 2400 cm^{-1} . Auch im Vergleich mit den in Tabelle 4.25 gegebenen Literaturwerten, welche im Bereich zwischen ca. 400 cm^{-1} und 900 cm^{-1} liegen, ist das EOMEE-CCSD-Ergebnis damit in guter Übereinstimmung. Für den ersten angeregten Zustand B ³Σ⁺ stimmt der von Meier et al.^[244] und Ončák et al.^[189] angegebene T_e -Wert innerhalb von ca. 400 cm^{-1} überein und beide Ergebnisse liegen innerhalb des EOMEE-CCSD-Fehlerbereich. Wie bereits oben diskutiert ist aufgrund der abweichenden Reihenfolge der angeregten Zustände in den MRDCI-Ergebnissen von Meier et al. im Vergleich zu den EOMEE-CCSD-Ergebnissen dieser Arbeit ein Vergleich der T_e -Werte nicht sinnvoll.

4.7.4. Basissatzkonvergenz

Anregungsenergien

Die Anregungsenergien in Abhängigkeit des gewählten Basissatzes sind, ausgehend von dem $^3\Pi$ -Referenzzustand, in Abbildung 4.25 und entsprechend für den $^3\Sigma^-$ -Referenzzustand in Abbildung 4.26 dargestellt. Der Vergleich der unter Verwendung des cc-pVXZ- bzw. aug-cc-pVXZ-Basissatzes erhaltenen Anregungsenergien ΔE_{exc} zeigt, dass beide Basissätze zum gleichen Grenzwert konvergieren, d. h. die Unterschiede in ΔE_{exc} sind (für $X=5$ bzw. $X=6$) in der Regel kleiner als 0.01 eV (bzw. ca. 0.03 eV im Fall der Zustände K und F'). Eine Ausnahme bilden die höher angeregten Zustände, für welche sich unter Verwendung des cc-pV5Z- und aug-cc-pV5Z-Basissatzes eine unterschiedliche energetische Reihenfolge ergibt (siehe Tabelle A.21 und A.24). Entsprechend finden sich für die Zustände L und N Abweichungen von ca. 0.1 eV und für Zustand J' von ca. 0.5 eV zwischen beiden Basissätzen.

Über den aug-cc-pCV5Z-Basissatz werden, im Vergleich mit dem aug-cc-pV5Z-Basissatz, höhere Anregungsenergien erhalten. Für Zustand A bis N sind diese ca. 0.05 bis 0.08 eV und für Zustand A' bis J' ca. 0.02 bis 0.09 eV größer, wobei für die Zustände M, D', und G' Abweichungen von mehr als 0.2 eV beobachtet werden. An dieser Stelle sei auch darauf hingewiesen, dass unter Verwendung des aug-cc-pCV5Z-Basissatzes eine andere energetische Reihenfolge der angeregten Zustände G' bis J' gefunden wird (siehe Tabelle A.24) als dies bei Rechnungen mit dem aug-cc-pV5Z-Basissatz der Fall ist. Für den aug-cc-pCV5Z-Basissatz ist der (ausgehend vom $^3\Sigma^-$ -Referenzzustand) fünfte angeregte $^3\Pi$ -Zustand zu höheren Energien verschoben. Eine Ursache hierfür ist, dass dieser Zustand über eine Doppelanregung (AEL = 1.9) erhalten wird und damit der der EOMEE-CCSD-Ansatz keine geeignete Wahl für dessen Beschreibung darstellt.

Für die einzelnen Basissätze wird für alle Zustände (ausgenommen Zustand K mit $\Delta_{\text{TQ}} = 0.06$ eV und Zustand E' mit $\Delta_{\text{TQ}} = 0.08$ eV) im Vergleich von $X=T$ und $X=Q$ eine Abweichung zwischen den Basissätzen von weniger als 0.05 eV gefunden. Unter Berücksichtigung, dass die Genauigkeit des EOMEE-CCSD-Ansatzes in der Regel nicht höher als 0.1 eV ist, ist damit für AIP die Verwendung von Basissätzen mit $X=T$ ausreichend.

Gleichgewichtsgeometrien

Bei Analyse der Konvergenz der Gleichgewichtsabstände (siehe Tabelle 4.26) ist zu beachten, dass sich die Reihenfolge der Zustände (vor allem im Vergleich von $X=D$ zu den übrigen Basissätzen) verändert. Entsprechend ist für Zustand C, E und F im Vergleich von $X=D$ zu $X=T$ zu $X=Q$ zu beobachten, dass die Abweichungen zwischen $X=D$ und $X=T$ (von entsprechend 0.009 Å, 0.002 Å, 0.007 Å) kleiner sind als zwischen $X=T$ und $X=Q$. Für die übrigen Zustände konvergieren die Bindungslängen monoton, d. h. die Unterschiede zwischen den Basissätzen reduzieren sich in der Reihe $X=D$ bis $X=5$ von ca. 0.03 bis 0.05 Å auf ca. 0.02 Å bis weniger als 0.005 Å. Mit einem Unterschied zwischen dem aug-cc-pCVQZ- und aug-cc-pCV5Z-Basissatz, der kleiner als der methodische Fehler des CCSD-Ansatzes (0.007 Å) ist, empfiehlt sich entsprechend die Verwendung des aug-cc-pCVQZ-Basissatzes oder einem größeren Basissatz zur Bestimmung von R_e .

4.8. Aluminiumsulfid AIS

4.8.1. Grundzustand und angeregte Zustände

Der Grundzustand von AIS ist, wie in Abbildung 4.27 zu sehen, ein $^3\Sigma^+$ Zustand mit einer $6\sigma^3 7\sigma^3 8\sigma^1 3\pi^4$ -Konfiguration. Die Elektronen im 3s-Orbital ($\phi_{11}^\alpha/\phi_{11}^\beta$) sowie den $3p_x$ und $3p_y$ -Orbitalen des Schwefels ($\phi_{15}^\alpha/\phi_{14}^\beta$ bzw. $\phi_{14}^\alpha/\phi_{13}^\beta$) sind nicht-bindende Elektronenpaare. Ebenso

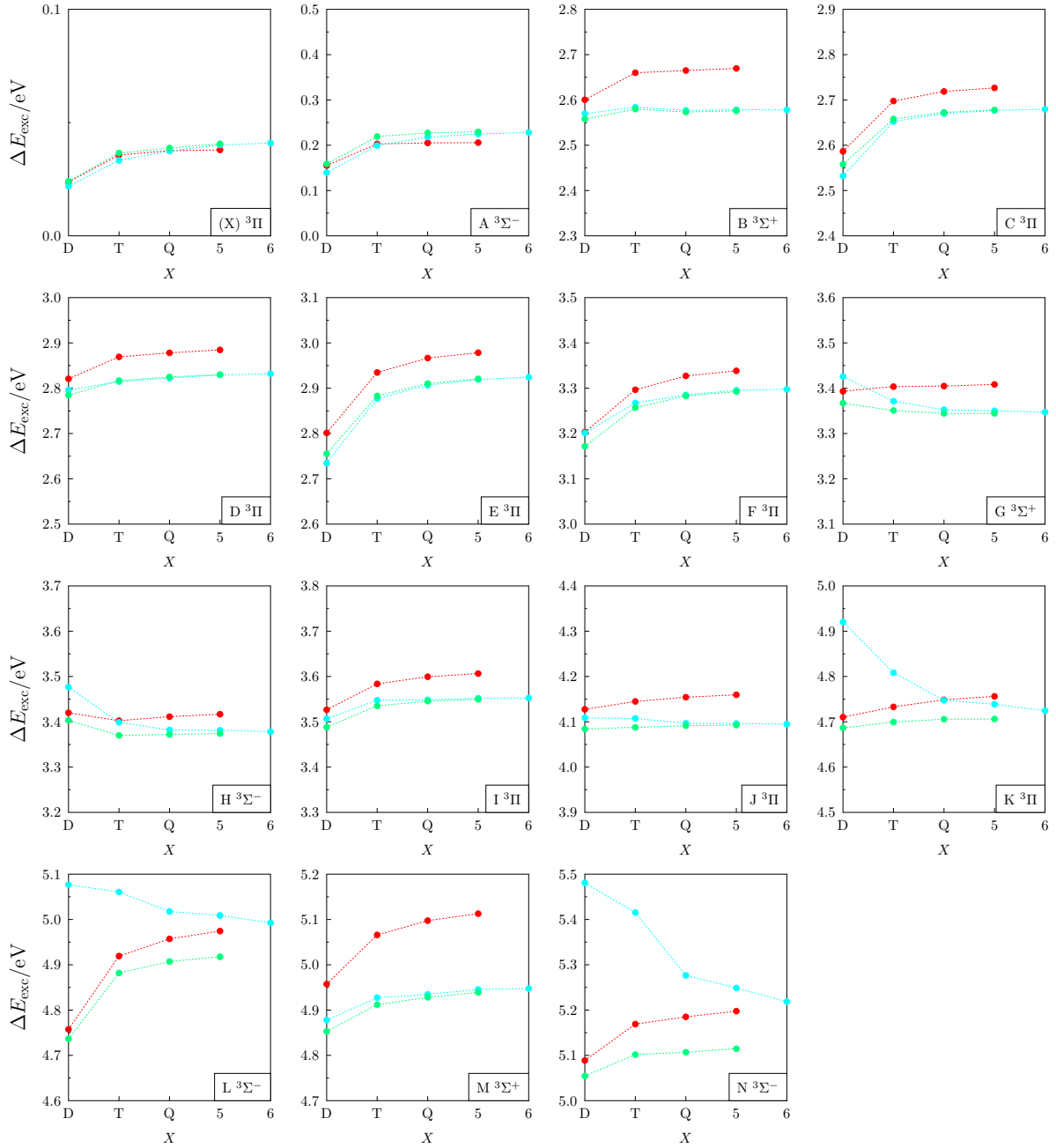


Abbildung 4.25.: Anregungsenergien ΔE_{exc} der angeregten Zustände von AIP (ausgehend vom $^3\Pi$ -Referenz-zustand) in Abhängigkeit des Basissatzes (\bullet aug-cc-pCVXZ, \bullet cc-pVXZ (fc), \bullet aug-cc-pVXZ (fc)). Die zugrundeliegenden Daten sind in Tabelle A.21 zusammengefasst.

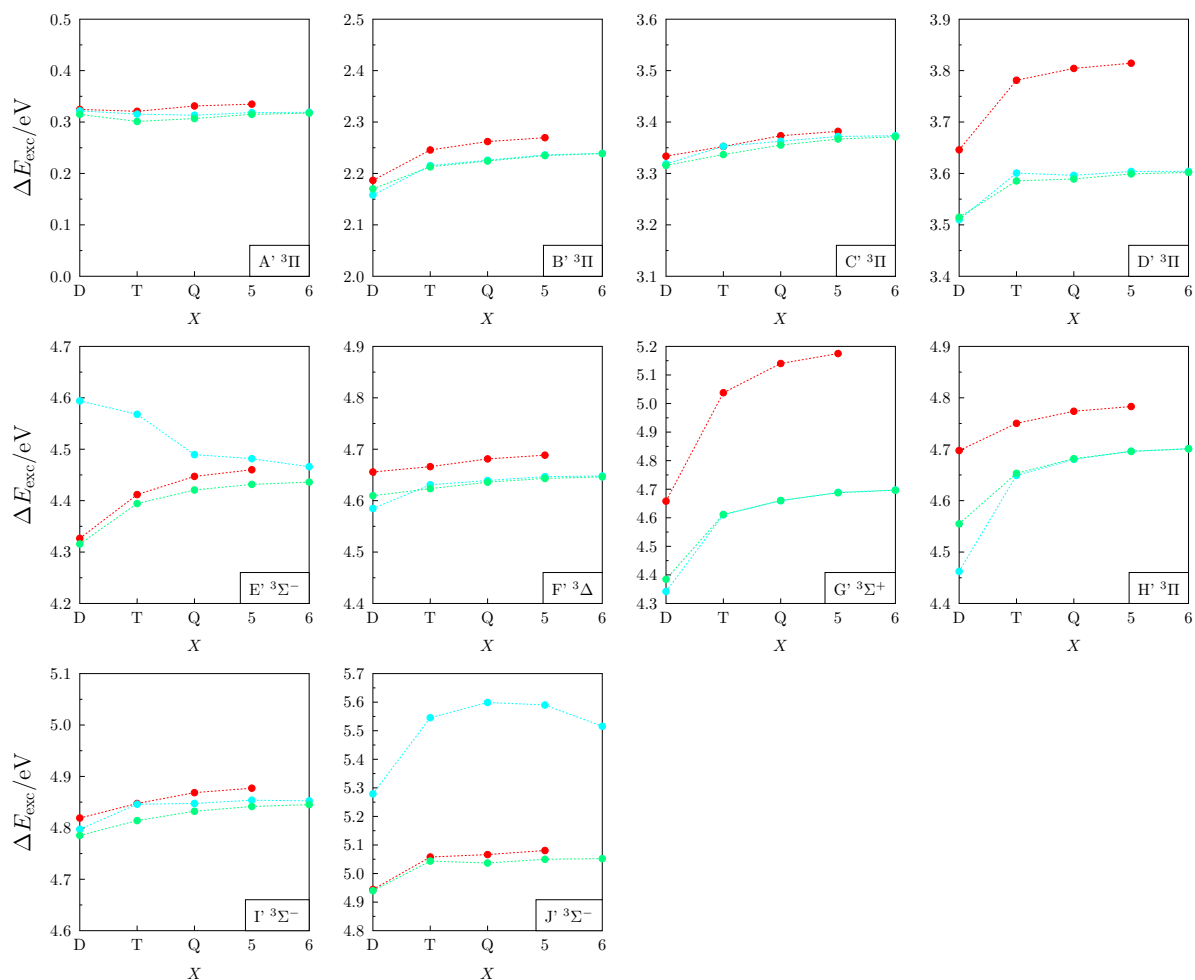


Abbildung 4.26.: Anregungsenergien ΔE_{exc} der angeregten Zustände von AlP (ausgehend vom $^3\Sigma^-$ -Referenzzustand) in Abhängigkeit des Basissatzes (● aug-cc-pCVXZ, ● cc-pVXZ (fc), ● aug-cc-pVXZ (fc)). Die zugrundeliegenden Daten sind in Tabelle A.21 zusammengefasst.

Tabelle 4.26.: Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands und der elektronisch angeregten Zustände von AIP bestimmt über den fc-EOMEE-CCSD-Ansatz mit aug-cc-pV5Z-Basissatz sowie über den ae-EOMEE-CCSD-Ansatz mit aug-cc-pCVXZ-Basissatz ($X = D, T, Q, 5$).

	aug-cc-pV5Z	aug-cc-pCVXZ			
		$X = D$	$X = T$	$X = Q$	$X = 5$
X $^3\Pi$	2.2196	2.2737	2.2309	2.2126	2.2086
(X $^3\Pi$)	2.2200	2.2741	2.2311	2.2129	2.2089
A $^3\Sigma^-$	2.4333	2.4865	2.4397	2.4253	2.4225
B $^3\Sigma^+$	2.0702	2.1255	2.0772	2.0582	2.0539
C $^3\Pi$	2.7854	2.8059	2.7973	2.7865	2.7849
D $^3\Pi$	2.2681	2.2817	2.2573	2.2536	2.2537
E $^3\Pi$	2.8629	2.8771	2.8789	2.8713	2.8703
F $^3\Pi$	2.4881	2.4992	2.4924	2.4763	2.4729
G $^3\Sigma^+$	2.1836	2.2066	2.1765	2.1684	2.1666
H $^3\Sigma^-$	2.3039	2.3642	2.3141	2.2946	2.2904
I $^3\Pi$	2.3820	2.4117	2.3810	2.3674	2.3644
J $^3\Pi$	2.4040	2.4489	2.4181	2.3949	2.3899
K $^3\Pi$	2.5808	2.6041	2.5741	2.5595	2.5563
L $^3\Sigma^-$	*	*	*	*	*
M $^3\Sigma^+$	2.2759	2.3171	2.2776	2.2632	2.2602
N $^3\Sigma^-$	*	*	*	*	*
X' $^3\Sigma^-$	2.4149	2.4656	2.4215	2.4064	2.4034
A' $^3\Pi$	2.2205	2.2720	2.2303	2.2129	2.2091
B' $^3\Pi$	2.4284	2.5157	2.4432	2.4200	2.4151
C' $^3\Pi$	2.8267	2.8837	2.8229	2.8025	2.7960
D' $^3\Pi$	2.3367	2.3146	2.2942	2.2951	*
E' $^3\Sigma^-$	3.3736	3.3617	3.3271	3.3209	3.3192
F' $^3\Delta$	2.8338	2.8950	2.8350	2.8167	2.8117
G' $^3\Sigma^+$	2.8529	2.9114	2.8544	2.8373	2.8326
H' $^3\Pi$	2.3927	2.4283	2.4067	2.3961	2.3942
I' $^3\Sigma^-$	2.9265	2.9718	2.9174	2.9021	2.8978
J' $^3\Sigma^-$	2.5120	2.6657	2.5352	2.5070	2.4993

* Zustand ist für diesen Basissatz über CFOUR (aufgrund von Konvergenzproblemen) nicht zugänglich.

ist das σ -Orbital ϕ_{13}^α durch das $3p_z$ -Orbital des Aluminiumatoms bestimmt und ebenfalls nicht-bindend. Die verbleibenden Valenzorbitale $\phi_{13}^\alpha/\phi_{12}^\beta$ bilden eine σ -Bindung zwischen Schwefel und Aluminium. Basierend auf dieser Elektronenverteilung ergibt sich für Aluminium eine positive und für Schwefel eine negative Ladung. Entsprechend der Elektronegativitätsdifferenz von 0.9 zwischen Aluminium (1.5) und Schwefel (2.4) ist eine polarisierte Bindung zu erwarten, womit die genannte Ladungsverteilung unerwartet ist.

Der erste angeregte Zustand A $^2\Pi$ besitzt, ausgehend vom Grundzustand, eine Anregungsenergie von 1.11 eV. Der größte Beitrag zur Wellenfunktion ist hierbei die Anregung eines der Elektronen des nicht-bindenden Elektronenpaares am Schwefelatom (ϕ_{14}^β) in das am Aluminiumatom zentrierte σ -Orbital (p_z -Orbital des Aluminiums) ϕ_{15}^β , d. h. es erfolgt ein Ladungstransfer vom Schwefel- zum Aluminiumatom. Für den Bindungsabstand ist eine Vergrößerung von 2.03 Å für den Grundzustand auf 2.30 Å zu beobachten.

Für B $^2\Sigma^+$ wird eine Anregungsenergie von 3.11 eV erhalten. Der Bindungsabstand dieses Zustands ist mit 2.15 Å um 0.12 Å länger als der des Grundzustands. Ursache hierfür ist der Übergang eines Elektrons aus dem die σ -Bindung bildenden Orbital ϕ_{12}^β in das am Aluminiumatom zentrierte, nicht-bindende σ -Orbital (p_z -Orbital des Aluminiums) ϕ_{15}^β . Bei Betrachtung des Kurvenverlaufs ist bei ca. 2.8 Å eine vermiedene Kreuzung mit dem in energetischer Reihenfolge nächsten Zustand C $^2\Sigma^+$ zu beobachten.

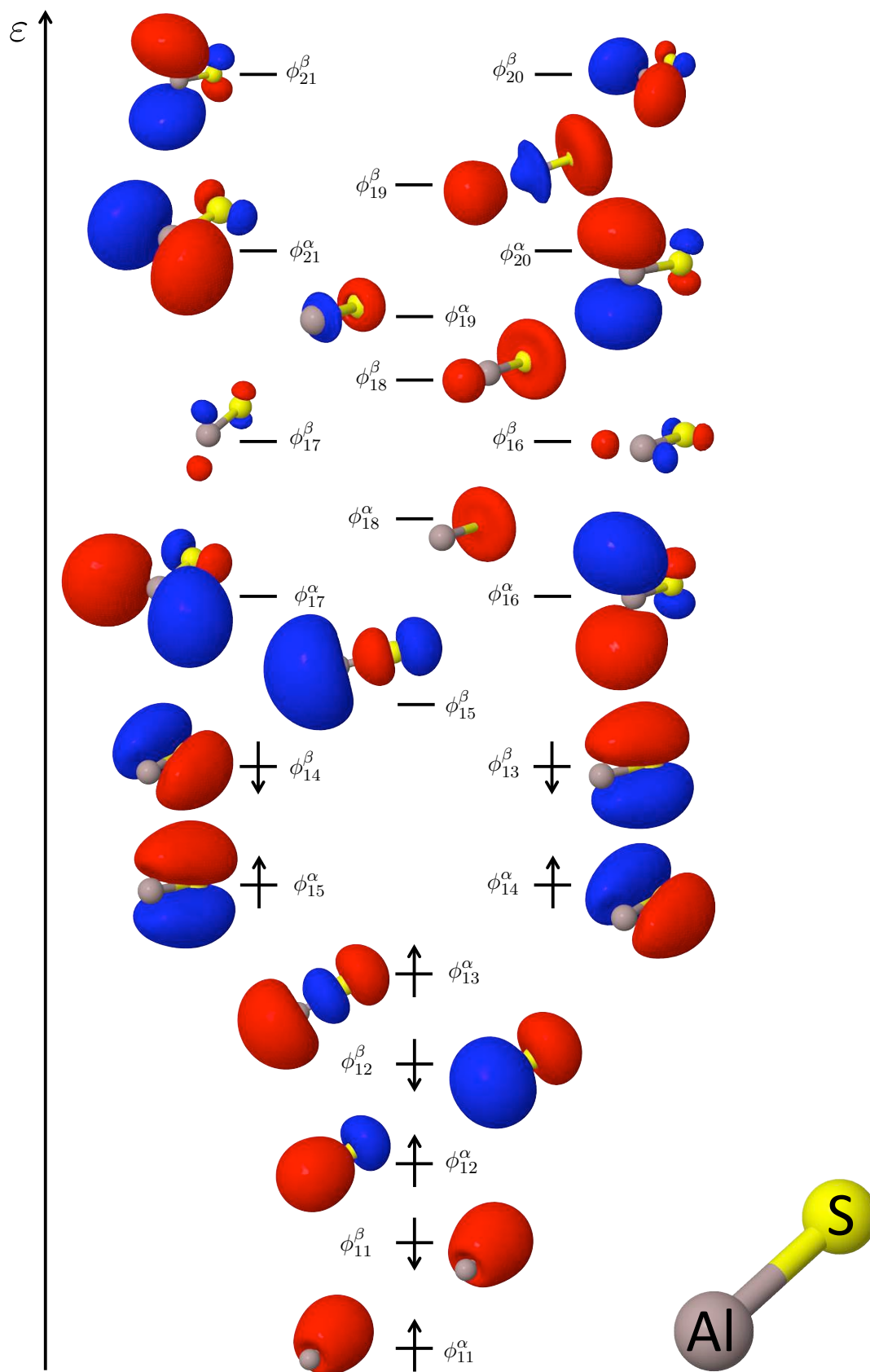


Abbildung 4.27.: Molekülorbitale des AlS -Grundzustands $X \ ^2\Sigma^+$. Gezeigt sind der Valenzbereich sowie die für die Diskussion der angeregten Zustände relevanten virtuellen Molekülorbitale.

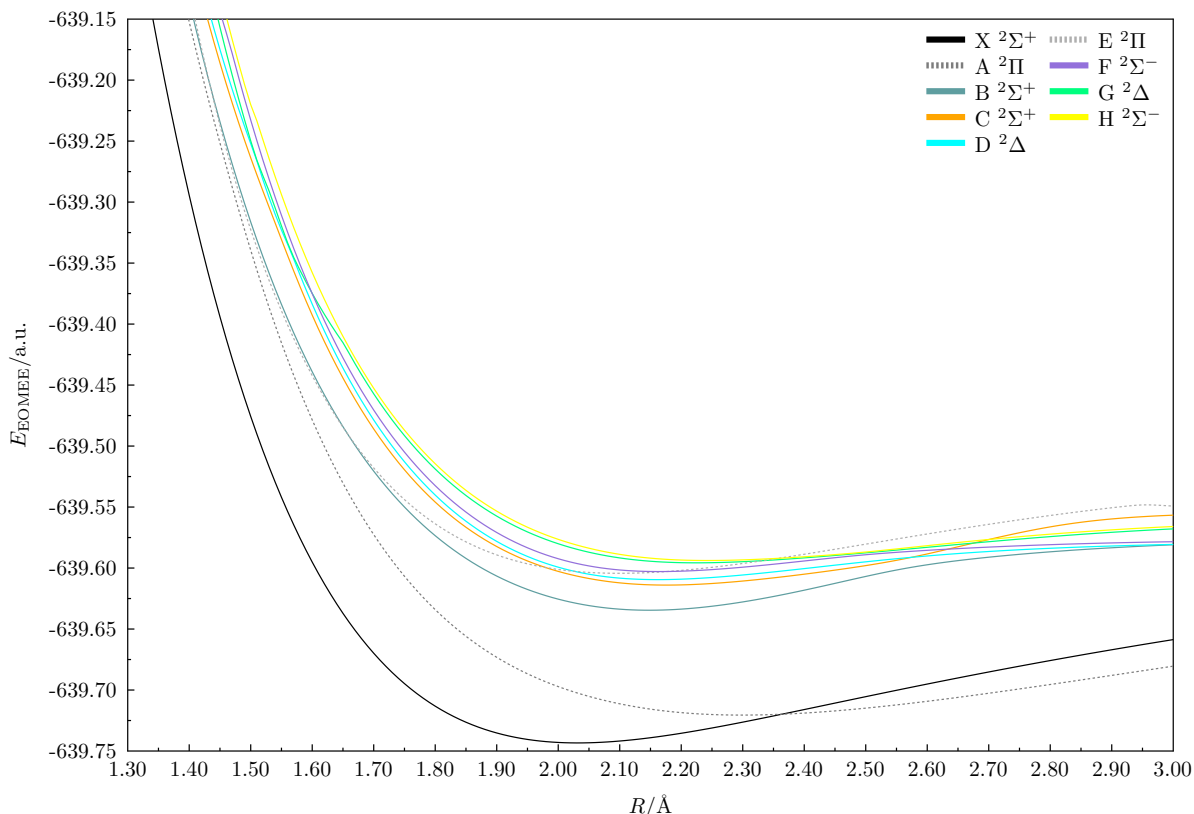


Abbildung 4.28.: Potentialkurven des Grundzustands und elektronisch angeregter Zustände von AIS berechnet auf Basis des fc-EOMEE-CCSD-Ansatzes unter Verwendung des aug-cc-pV5Z-Basissatzes.

Im Fall des zweiten angeregten $2\Sigma^+$ -Zustandes C ist der dominierende Beitrag zur EOMEE-CCSD-Wellenfunktion analog zu Zustand B $2\Sigma^+$ der Übergang $\phi_{12}^\beta \rightarrow \phi_{15}^\beta$, sodass den Erwartungen entsprechend auch in diesem Fall eine Vergrößerung des Bindungsabstandes auf 2.17 Å zu beobachten ist. Die Anregungsenergie für Zustand C beträgt 3.72 eV.

Der vierte angeregte Zustand D 2Δ wird durch Anregung eines am Schwefel lokalisierten Elektrons (ϕ_{15}^α) in das am Aluminiumatom zentrierte π -Orbital (p_y -Orbital des Aluminiums) ϕ_{17}^α erhalten. Entsprechend Zustand A erfolgt durch diese Anregung damit ein Ladungstransfer vom Schwefel zum Aluminium. Für diesen Zustand ist der Bindungsabstand mit 2.16 Å im Vergleich zum Grundzustand größer. Für Zustand D beträgt die vertikale Anregungsenergie, ausgehend vom Minimum des Grundzustandes, 3.81 eV.

Mit einer Anregungsenergie von 3.82 eV wird der zweite angeregte 2Π -Zustand E erhalten, wobei der Bindungsabstand mit 2.10 Å im Vergleich zum Grundzustand (2.03 Å) nahezu unverändert bleibt. Dies ist auf den dominanten Beitrag zur Wellenfunktion zurückzuführen, d. h. den Übergang eines der Elektronen des nicht-bindenden Elektronenpaares des Aluminiums (ϕ_{13}^α) in das ebenfalls am Aluminiumatom zentrierte π -Orbital (p_y -Orbital des Aluminiums) ϕ_{17}^α .

Der erste angeregte $2\Sigma^-$ -Zustand F besitzt eine Anregungsenergie von 4.00 eV und einen Gleichgewichtsabstand von 2.16 Å. Entscheidend sind hierbei die π - π -Übergänge $\phi_{14}^\alpha \rightarrow \phi_{16}^\alpha$ (nicht-bindendes Elektronenpaar am Schwefel in das p_y -Orbital am Aluminiumatom) und $\phi_{15}^\alpha \rightarrow \phi_{17}^\alpha$ (nicht-bindendes Elektronenpaar am Schwefel nach p_x -Orbital Aluminium) mit gleichem Beitrag zur EOMEE-CCSD-Wellenfunktion. Der Bindungsabstand verlängert sich durch diese Anregung um ca. 0.13 Å im Vergleich zum Grundzustand.

Der siebte angeregte Zustand G 2Δ sowie der achte angeregte Zustand H $2\Sigma^-$ in Abbildung 4.28 zeigen nahezu den gleichen Verlauf in deren Potentialkurven und die entsprechenden Gleichgewichtsabstände, 2.22 Å für G und 2.24 Å für H, unterscheiden sich nur um 0.02 Å

Tabelle 4.27.: Grundzustand und elektronisch angeregte Zustände des AlS-Moleküls mitsamt vertikaler EOMEE-CCSD-Anregungsenergie ΔE_{exc} , Energie des angeregten Zustands E_{EOMEE} , dominanter Anregung (bezogen auf das in Abb. 4.27 gezeigte Molekülorbitaldiagramm), Gleichgewichtsabstand R_e und zugehöriger Energie $E(R_e)$, Energiedifferenz der Minima von Grundzustand und angeregtem Zustand T_e sowie dem genäherten Anregungsgrad (AEL) berechnet über den fc-EOMEE-CCSD-Ansatz unter Verwendung des aug-cc-pV5Z-Basissatzes.

Zustand	vertikale Anregung			Minimum des Zustands			
	$\Delta E_{\text{exc}}/\text{eV}$	$E_{\text{EOMEE}}/\text{a.u.}$	dominante Anreg.	$R_e/\text{\AA}$	$E(R_e)/\text{a.u.}$	T_e/cm^{-1}	AEL
X $^2\Sigma^+$		-639.743366		2.0314	-639.743366		
A $^2\Pi$	1.11	-639.702489	$\phi_{14}^\beta \rightarrow \phi_{15}^\beta$	2.2984	-639.720539	5010	1.11
B $^2\Sigma^+$	3.11	-639.629107	$\phi_{12}^\beta \rightarrow \phi_{15}^\beta$	2.1478	-639.634585	23875	1.10
C $^2\Sigma^+$	3.72	-639.606701	$\phi_{12}^\beta \rightarrow \phi_{15}^\beta$	2.1761	-639.613971	28399	1.17
D $^2\Delta$	3.81	-639.603243	$\phi_{15}^\alpha \rightarrow \phi_{17}^\alpha$	2.1617	-639.609490	29382	1.11
E $^2\Pi$	3.82	-639.602928	$\phi_{13}^\alpha \rightarrow \phi_{17}^\alpha$	2.0989	-639.604311	30519	1.08
F $^2\Sigma^-$	4.00	-639.596407	$\phi_{14}^\alpha \rightarrow \phi_{16}^\alpha$	2.1641	-639.602884	30832	1.11
G $^2\Delta$	4.32	-639.584743	$\phi_{14}^\beta \rightarrow \phi_{21}^\beta$	2.2242	-639.595720	32405	1.17
H $^2\Sigma^-$	4.41	-639.581323	$\phi_{14}^\beta \rightarrow \phi_{21}^\beta$	2.2428	-639.593814	32823	1.16

voneinander. Auch die Anregungsenergien beider Zustände sind mit 4.32 eV (G) und 4.41 eV (H) ähnlich. Der Grund hierfür wird bei Vergleich der dominanten Beiträge der EOMEE-CCSD-Wellenfunktionen dieser Zustände deutlich. In beiden haben die π - π -Übergänge $\phi_{14}^\beta \rightarrow \phi_{21}^\beta/\phi_{13}^\beta \rightarrow \phi_{20}^\beta$ und $\phi_{14}^\beta \rightarrow \phi_{17}^\beta/\phi_{13}^\beta \rightarrow \phi_{16}^\beta$ etwa (siehe Tabelle A.26) den gleichen Beitrag. Hierbei wird eines der Elektronen des nicht-bindenden Elektronenpaares am Schwefelatom in ein am Aluminiumatom zentriertes π -Orbital (p_x/p_y -Orbital des Aluminiums) angeregt. Entsprechend wird für beide Zustände ein größerer Bindungsabstand gefunden.

4.8.2. Einordnung der Ergebnisse

Erste Untersuchungen an AlS erfolgten 1959 durch Mc Kinney und Innes^[248], welche den von ihnen gefundenen Übergang dem A $^2\Sigma^+$ - X Σ^+ -System zuordneten. Der angeregte $^2\Sigma^+$ -Zustand wurde 1966 ebenfalls von Maltsev, Shevelkov und Krupnikov^[249] beobachtet. Im Jahr 1993 untersuchten He, Wang und Weiner^[256] das A $^2\Sigma^+$ \rightarrow X $^2\Sigma^+$ -System über Fluoreszenzspektroskopie. Weitere experimentelle Untersuchungen des Zustands A $^2\Sigma^+$ durch Kronekvist und Lagerqvist^[250] wie auch durch Lavendy, Mahieu und Bécart^[251] bzw. Lavendy und Jacquinet^[252] zeigten eine Störung dieses Zustands, welche auf die Existenz eines nahe des Grundzustandes liegenden $^2\Pi$ -Zustand zurückgeführt wurde.²¹ Für das entsprechende AlS⁻-Anion wurde dieser $^2\Pi$ -Zustand 1995 von Nakajima, Taguwa, Nakao, Hoshino, Iwata und Kaya^[254] über Photoelektronenspektroskopie bestätigt. Der angeregte C $^2\Sigma^+$ -Zustand wurde von Maltsev, Shevelkov und Krupnikov^[249] gefunden.

Erste theoretische Vorhersagen bezüglich der Dissoziationsenergien der ersten beiden Zustände X $^2\Sigma^+$ und A $^2\Pi$ wurden im Rahmen experimenteller Untersuchungen von Nakajima, Taguwa, Nakao, Hoshino, Iwata und Kaya^[254] unter Verwendung des CI-Ansatzes durchgeführt. Die bisher umfangreichste Studie erfolgte im Jahr 2000 von Guichemerre und Chambaud^[257] auf Basis des MRCI-Ansatzes. Neben der Bestimmung der Potentialkurven des Grundzustands sowie von neun weiteren angeregten Dublett-Zuständen geben die Autoren spektroskopische Konstanten für die entsprechenden Zustände an.

Wenngleich verschiedene experimentelle Studien des Grundzustandes sowie der angeregten Zustände von AlS in der Literatur^[248–252, 254] vorhanden sind, so liegen keine experimentellen

²¹Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieser $^2\Pi$ -Zustand gemäß der energetischen Abfolge der Dublett-Zustände mit A benannt.

Tabelle 4.28.: Experimentelle (e) und theoretisch (t) vorhergesagte Bindungsabstände (in Å) des Grundzustandes sowie der angeregten Triplettzustände des Aluminiumsulfids AIS.

	diese Arbeit	2000 ^[257] (t ^a)
X ² Σ ⁺	2.0211	2.04
A ² Π	2.2907	2.26
B ² Σ ⁺	2.1318	2.17
C ² Σ ⁺	2.1632	2.21
D ² Δ	2.1426	2.25
E ² Π	2.0831	2.12
F ² Σ ⁻	2.1441	2.25
G ² Δ	2.2125	2.46
H ² Σ ⁻	2.2373 ^b	2.54

^aicMRCI/cc-v5z (unter Vernachlässigung von h-Funktionen, siehe Ref. [257]; es wird davon ausgegangen, dass die Autoren sich mit cc-v5z auf den cc-pV5Z-Basissatz beziehen), die Reihenfolge der Zustände in Ref. [257] ist X, A, B, D, E, C, F, G, H, ^bFür Zustand H war eine Bestimmung des Gleichgewichtsabstands auf Basis des EOMEE-CCSD-Ansatzes über CFOUR mit dem aug-cc-pCV5Z-Basissatzes aufgrund des Verlusts der Orthogonalität im Rahmen des Davidson-Verfahrens nicht möglich. Der angegebene Wert wurde unter Verwendung des aug-cc-pCVQZ-Basissatzes erhalten.

Tabelle 4.29.: Experimentelle (e) und theoretisch (t) vorhergesagte Energiedifferenzen T_e (in cm⁻¹) zwischen den Minima der angeregten Triplettzustände und des Grundzustandes für das Aluminiumsulfid AIS.

	diese Arbeit	2000 ^[257] (t ^a)
X ² Σ ⁺	0	0
A ² Π	5010	4372
B ² Σ ⁺	24256	23152
C ² Σ ⁺	29094	36687
D ² Δ	29974	28205
E ² Π	30922	30398
F ² Σ ⁻	31401	28504
G ² Δ	33075	37451
H ² Σ ⁻	45355	38392

Gleichgewichtsabstände und Energiedifferenzen T_e vor. Im Vergleich der über den EOMEE-CCSD-Ansatz bestimmten Bindungsabstände mit den MRCI-Ergebnissen von Guichemerre et al.^[257] sind deutliche Unterschiede in den Vorhersagen zu beobachten. Während für den Grundzustand sowie die angeregten Zustände A, B, C, E und H die Abweichungen zwischen beiden Ansätzen unterhalb von ca. 0.05 Å liegen, so unterscheiden sich die bestimmten Gleichgewichtsabstände von Zustand D, F und G um bis zu 0.2 Å, d. h. sie sind qualitativ verschieden. Eine direkte Korrelation zu dem AEL der Zustände ist nicht zu beobachten. So weist Zustand C beispielsweise mit einem AEL von 1.17 erhöhten Doppelanregungscharakter auf, während Zustand D mit einem AEL von 1.11 gut über den EOMEE-CCSD-Ansatz beschrieben werden sollte.

Die theoretischen Vorhersagen^[257] der T_e -Werte für den ersten und zweiten angeregten Zustand stimmen gut, d. h. innerhalb von ca. 1100 cm⁻¹, mit dem EOMEE-CCSD-Wert überein. Bedingt durch die unterschiedliche Reihenfolge der Zustände C, D und E in dieser Arbeit und Ref. [257] ist ein Vergleich hier nicht sinnvoll. Für Zustand F beträgt die Abweichung ca. 2900 cm⁻¹, was ebenfalls eine passable Übereinstimmung darstellt. Im Gegensatz hierzu wird für Zustand G und H ein Unterschied zwischen den EOMEE-CCSD- und icMRCI-Ergebnissen von mehr als 5000 cm⁻¹ beobachtet.

Die Diskrepanz zu den icMRCI-Resultaten von Guichemerre et al.^[257] lässt sich anhand der vorliegenden Daten nicht eindeutig erklären. Eine Ursache ist der im Vergleich zu den EOMEE-CCSD-Ergebnissen (aug-cc-pCV5Z-Basissatz) größere Basissatzfehler durch Verwendung des cc-pV5Z-Basissatzes. Unter Berücksichtigung des AEL ist davon auszugehen, dass der EOMEE-CCSD-Ansatz für die Zustände A, B, D, E und F zuverlässige Voraussagen bezüglich des Bindungsabstandes und der Energiedifferenzen T_e liefert.

4.8.3. Basissatzkonvergenz

Anregungsenergien

Die mittels des fc-EOMEE-CCSD-Ansatzes für die Basissätze cc-pVXZ und aug-cc-pVXZ bestimmten Anregungsenergien konvergieren für alle Zustände (s. a. Abbildung 4.29) zum gleichen Limit. Die Unterschiede zwischen beiden Basissätzen betragen hierbei für $X=6$ weniger als 0.003 eV. Für die Reihe der aug-cc-pCVXZ-Basissätze sind aufgrund von Problemen des im Rahmen der Lösung der EOMEE-CCSD-Gleichungen verwendeten Davidson-Verfahrens nur

Ergebnisse bis einschließlich $X=Q$ vorhanden. Wie aus Abbildung 4.29 zu ersehen wird für diese Reihe an Basissätzen ein anderes Limit als für die im Rahmen der fc-EOMEE-CCSD-Rechnungen verwendeten Basissätze erhalten. Weiterhin ist anhand von Abbildung 4.29 zu erkennen, dass trotz $\Delta_{TQ} < 0.05$ eV, der ae-EOMEE-CCSD-Ansatz unter Verwendung der aug-cc-pCVXZ-Basissätze noch nicht auskonvergiert ist. Für die übrigen Basissätze ist Δ_{TQ} ebenfalls kleiner 0.05 eV und für Δ_{Q5} und Δ_{56} werden Werte von ca. 0.02 eV bzw. Werte kleiner 0.01 eV erhalten. Demnach sind, im Hinblick auf die EOMEE-CCSD-Genauigkeit von 0.1 bis 0.3 eV, die $X=T$ Basissätze für eine Bestimmung der Anregungsenergien ausreichend.

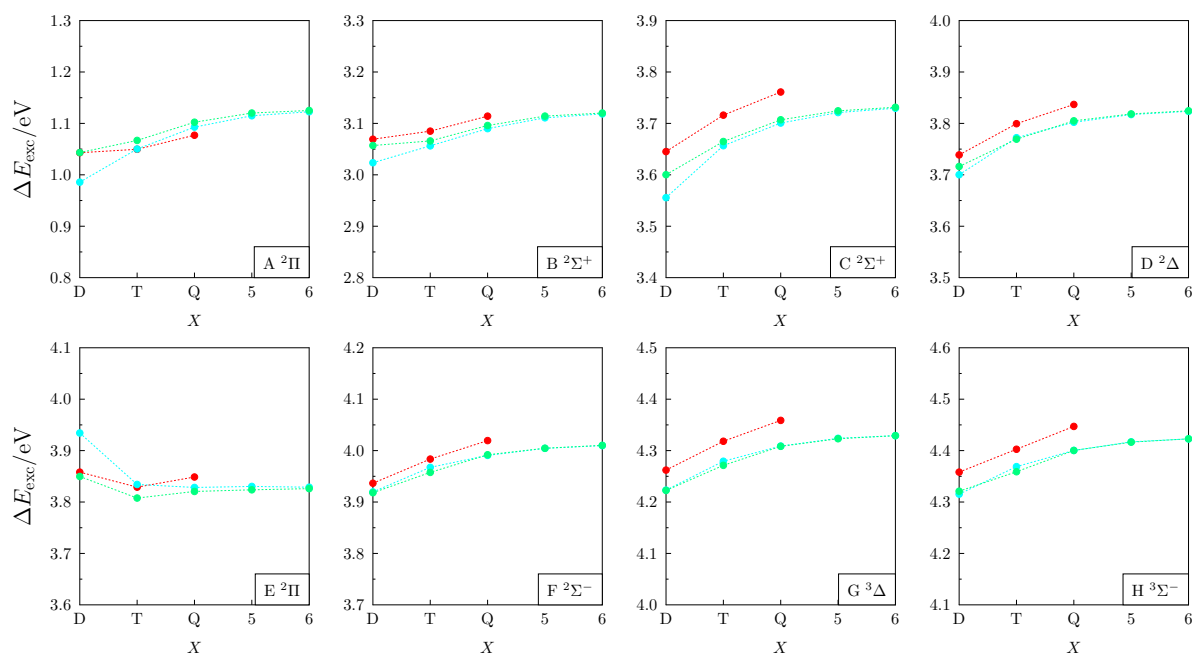


Abbildung 4.29.: Anregungsenergien ΔE_{exc} der angeregten Zustände von AIS in Abhängigkeit des Basissatzes (● aug-cc-pCVXZ, ● cc-pVXZ (fc), ● aug-cc-pVXZ (fc)). Die zugrundeliegenden Daten sind in Tabelle A.27 zusammengefasst.

Tabelle 4.30.: Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands und der elektronisch angeregten Zustände von AIS bestimmt über den fc-EOMEE-CCSD-Ansatz mit aug-cc-pV5Z-Basissatz sowie über den ae-EOMEE-CCSD-Ansatz mit aug-cc-pCVXZ-Basissatz ($X = D, T, Q, 5$).

	aug-cc-pV5Z	aug-cc-pCVXZ			
		$X = D$	$X = T$	$X = Q$	$X = 5$
X $^2\Sigma^+$	2.0314	2.0774	2.0409	2.0250	2.0211
A $^2\Pi$	2.2984	2.3497	2.3057	2.2933	2.2907
B $^2\Sigma^+$	2.1478	2.1808	2.1424	2.1336	2.1318
C $^2\Sigma^+$	2.1761	2.2362	2.1833	2.1669	2.1632
D $^2\Delta$	2.1617	2.2274	2.1648	2.1466	2.1426
E $^2\Pi$	2.0989	2.1569	2.1051	2.0874	2.0831
F $^2\Sigma^-$	2.1641	2.2289	2.1658	2.1480	2.1441
G $^2\Delta$	2.2242	2.3093	2.2394	2.2173	2.2125
H $^2\Sigma^-$	2.2428	2.3369	2.2622	2.2373	*

* Zustand ist für diesen Basissatz über CFOUR nicht zugänglich.

Gleichgewichtsgeometrien

Für die Gleichgewichtsabstände gilt, analog zu den bisher diskutierten Verbindungen, dass über den ae-EOMEE-CCSD-Ansatz in der Reihe der aug-cc-pCVXZ-Basissätze (mit $X = D, T, Q$) die Unterschiede zwischen den einzelnen Basissätzen oberhalb des CCSD-Fehlers von 0.007 Å liegen. Im Fall von AlCl bewegen sich die Unterschiede in R_e für $X=D$ und $X=T$ zwischen 0.036 Å und 0.075 Å und für $X=T$ und $X=Q$ zwischen 0.009 Å bis 0.025 Å. Mit dem aug-cc-pCV5Z-Basissatz reduziert sich der Basissatzfehler im Vergleich zu dem aug-cc-pCVQZ-Basissatz auf 0.002 Å bis 0.005 Å. Qualitative Ergebnisse werden wiederum über den fc-EOMEE-CCSD-Ansatz mit aug-cc-pV5Z-Basissatz erhalten, d. h. im Vergleich zu dem ae-EOMEE-CCSD-Ansatz mit aug-cc-pCV5Z-Basissatz sind Abweichungen von 0.008 Å bis 0.019 Å zu beobachten.

4.9. Aluminiumchlorid AlCl

4.9.1. Grundzustand und angeregter Zustand

Der in Abbildung 4.30 gezeigte Grundzustand von AlCl ist ein $^1\Sigma^+$ -Zustand mit einer $7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^4 9\sigma^2$ -Konfiguration. Aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz zwischen Al (1.5) und Cl (2.8) von 1.3 ist für AlCl von einer polarisierten kovalenten Bindung auszugehen. Hierbei wird die σ -Bindung durch die beiden Elektronen in ϕ_{12} ausgebildet. Das niedrigste Molekülorbital des Valenzbereiches ϕ_{11} sowie die π -Orbitale ϕ_{13} und ϕ_{14} sind am Chloratom zentriert und beschreiben dessen drei freie Elektronenpaare. Die verbleibenden Elektronen in Orbital ϕ_{15} bilden ein freies Elektronenpaar am Aluminiumatom. Entsprechend ergibt sich für AlCl eine Bindungsordnung von eins.

Tabelle 4.31.: Grundzustand und erster elektronisch angeregter Zustand des AlCl-Moleküls mitsamt vertikaler EOMEE-CCSD-Anregungsenergie ΔE_{exc} , Energie des angeregten Zustands E_{EOMEE} , dominanter Anregung (bezogen auf das in Abb. 4.30 gezeigte Molekülorbitaldiagramm), Gleichgewichtsabstand R_e und zugehörige Energie $E(R_e)$, Energiedifferenz der Minima von Grundzustand und angeregtem Zustand T_e sowie dem genäherten Anregungsgrad (AEL) berechnet über den fc-EOMEE-CCSD-Ansatz unter Verwendung des aug-cc-pV5Z-Basissatzes.

Zustand	vertikale Anregung			Minimum des Zustands			
	$\Delta E_{\text{exc}}/\text{eV}$	$E_{\text{EOMEE}}/\text{a.u.}$	dominante Anreg.	$R_e/\text{Å}$	$E(R_e)/\text{a.u.}$	T_e/cm^{-1}	AEL
X $^1\Sigma^+$		-701.814903		2.1394	-701.814903		
A $^1\Pi$	4.77	-701.639623	$\phi_{15}^\alpha \rightarrow \phi_{17}^\alpha$	2.1247	-701.639669	38459	1.08

Für AlCl wird mittels des EOMEE-CCSD-Ansatzes nur ein angeregter Singulettzustand, A $^1\Pi$, mit einer Anregungsenergie kleiner 5 eV, d. h. 4.77 eV, gefunden. Im Vergleich zum Grundzustand ist der Bindungsabstand von Zustand A mit 2.12 Å um ca. 0.02 Å kürzer ($R_e(\text{X}) = 2.14 \text{ Å}$) und damit effektiv unverändert. Grund hierfür ist der dominante Beitrag zur EOMEE-CCSD-Wellenfunktion dieses Zustands, nämlich der Übergang eines Elektrons des nicht-bindenden Elektronenpaars am Aluminiumatom (ϕ_{15}) in das π -Orbital ϕ_{17} bzw. ϕ_{21} , welche einem p_x - bzw. p_y -Orbital des Aluminiums entsprechen.

4.9.2. Einordnung der Ergebnisse

Erste Beobachtungen des Spektrums von Aluminiumchlorid AlCl gehen auf Jevons^[275,276] zurück, wobei die eindeutige Zuordnung zu AlCl durch Bhaduri und Fowler^[277] im Jahre 1934 erfolgte. Die Bandenstruktur von AlCl wurde 1935 bzw. das Absorptionsspektrum (mit Fokus auf den Übergang aus dem X $^1\Sigma^+$ -Grundzustand in den A $^1\Pi$ -Zustand) 1936 von Mahieu genauer untersucht. Wenn auch verschiedene Arbeiten über die Bestimmung der Schwingungs- und

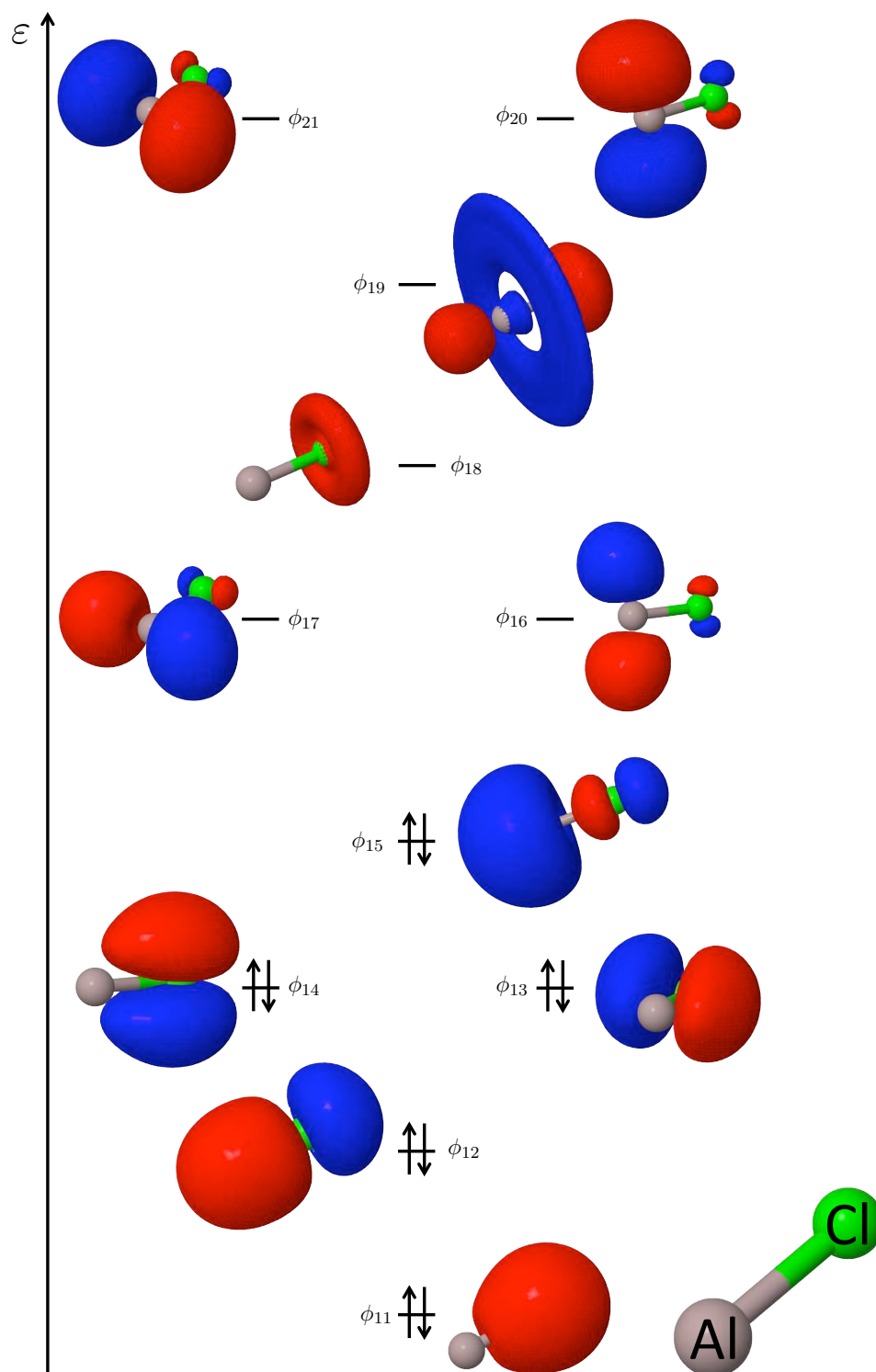


Abbildung 4.30.: Molekülorbitale des AlCl-Grundzustands $X \ ^1\Sigma^+$. Gezeigt sind der Valenzbereich sowie die für die Diskussion der angeregten Zustände relevanten virtuellen Molekülorbitale.

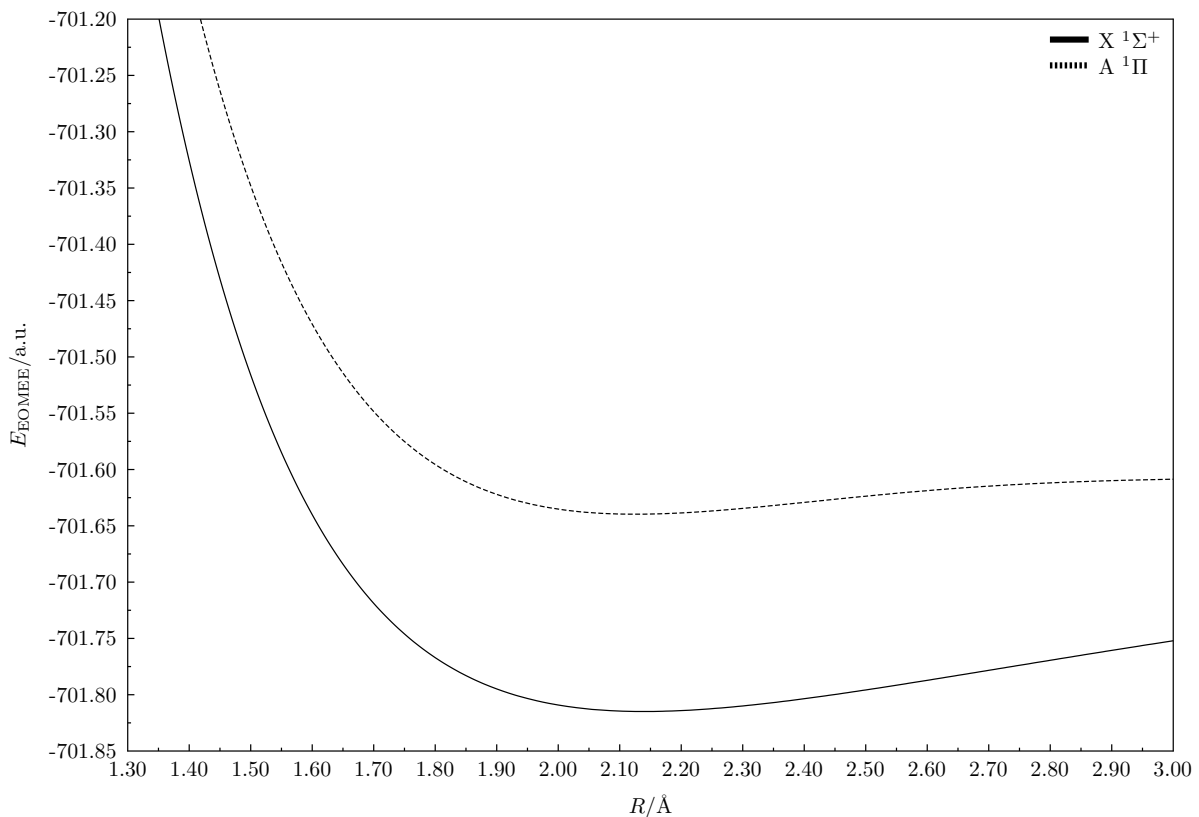


Abbildung 4.31.: Potentialkurven des Grundzustands und erster elektronisch angeregter Zustand von AlCl berechnet auf Basis des fc-EOMEE-CCSD-Ansatzes unter Verwendung des aug-cc-pV5Z-Basissatzes.

Rotationskonstanten^[278–281] vorliegen, so sind die zugrundeliegenden elektronischen Zustände, in Bezug auf Gleichgewichtsgeometrie und Anregungsenergien, nur schlecht charakterisiert.

Theoretische Untersuchungen auf Basis des MRCI+Q-Ansatzes erfolgten 1988 durch Langhoff, Bauschlicher und Taylor^[235], welche die Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands sowie des ersten angeregten Singulettzustands angeben. Ebenso bestimmte Mahieu in seiner Untersuchung des A ¹Π-Zustands^[281] basierend auf Emissionsspektroskopie die Energiedifferenz zwischen den Minima des Zustands A und des Grundzustands. Die bisher umfassendste experimentelle Charakterisierung der angeregten Zustände von AlCl erfolgte 1993 durch Dearden, Johnson und Hudgens^[282], welche, basierend auf der REMPI-Methode (*resonance-enhanced multiphoton ionization*-Spektroskopie), verschiedenen Singulett- (A bis H) und Triplettzustände (a bis d) identifizierten.

Diskussion der Gleichgewichtsabstände

Für den Grundzustand ergibt sich mit dem von Huber und Herzberg^[108] angegebenen Wert eine Übereinstimmung mit dem CCSD-Ergebnis innerhalb von 0.002 Å und für die MRCI+Q-Ergebnisse von Langhoff, Bauschlicher und Taylor^[235] innerhalb von 0.011 Å. Im Gegensatz zu der sehr guten Übereinstimmung des CCSD-Ergebnisses für den Grundzustand werden im Fall des ersten angeregten Singulettzustands ¹Π größere Abweichungen beobachtet. Sowohl der EOMEE-CCSD- als auch der MRCI+Q-Ansatz sagen einen, im Vergleich zum Experiment^[108], längeren Gleichgewichtsabstand vorher. Das EOMEE-CCSD-Ergebnis weicht hierbei um ca. 0.05 Å und das MRCI+Q-Ergebnis um ca. 0.08 Å von dem in Ref. [108] aufgeführten Wert ab. Diese große Abweichung ist unerwartet, da der erste angeregte Zustand von AlCl gut durch eine Einfachanregung charakterisiert wird und damit von einer zuverlässigen Beschreibung über den EOMEE-CCSD-Ansatz auszugehen ist.

Tabelle 4.32.: Experimentelle (e) und theoretisch (t) vorhergesagte Bindungsabstände (in Å) des Grundzustandes sowie des ersten angeregten Singulettzustands für Aluminiumchlorid AlCl.

	diese Arbeit	1979 ^[108] (e)	1988 ^[235] (t ^a)
X ¹ Σ ⁺	2.1295	2.1301	2.140
A ¹ Π	2.1143	2.06	2.138

^aMRCI+Q-Ansatz/Basissatz: siehe Ref. [235]**Tabelle 4.33.:** Experimentelle (e) und theoretisch (t) vorhergesagte Energiedifferenzen T_e (in cm⁻¹) zwischen dem Minimum des ersten angeregten Singulettzustands und des Grundzustandes für Aluminiumchlorid AlCl.

	diese Arbeit	1979 ^[108] (e)	1982 ^[280] (e ^a)	1989 ^[281] (e ^b)	1993 ^[282] (e)
X ¹ Σ ⁺	0	0	240 ^c	0	—
A ¹ Π	38733	38254	38237 ^c	38267.55	38236 ^c

^aAnregung durch Entladung in gasförmigem AlCl₃ ^bEmissionsspektroskopie ^cangegeben ist der Übergang zwischen den Schwingungsgrundzuständen

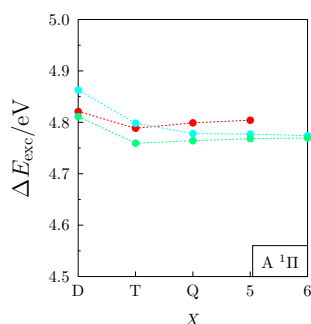
Diskussion der Energiedifferenzen T_e

Für die Energiedifferenz zwischen dem Minimum des angeregten A ¹Π-Zustands und dem des Grundzustands wird im Vergleich zwischen dem EOMEE-CCSD-Ergebnis und experimentellen Resultaten (siehe Tabelle 4.33) eine sehr gute Übereinstimmung gefunden. Die Abweichung zu dem von Huber und Herzberg^[108] wie auch dem von Mahieu^[281] aufgeführten Wert ist kleiner 500 cm⁻¹ und liegt damit unterhalb des methodischen Fehlers des EOMEE-CCSD-Ansatzes von ca. 800 cm⁻¹ bis 2400 cm⁻¹. Gleiches gilt auch für den Vergleich mit den Resultate von Ram et al.^[280] und Dearden et al.^[282], welche die Energiedifferenz zwischen dem ersten Schwingungszustand von Grund- und angeregtem Zustand (T_0) angeben.

4.9.3. Basissatzkonvergenz

Anregungsenergien

Für AlCl wird nur ein Singulett-Zustand A ¹Π mit einer Anregungsenergie kleiner 5 eV erhalten. Für diesen Zustand (siehe Abbildung 4.32) konvergiert der fc-EOMEE-CCSD-Ansatz mit cc-pVXZ- und aug-cc-pVXZ-Basissatz zum gleichen Limit (mit einem Unterschied kleiner 0.005 eV für X=6). Auch der Unterschied zwischen dem ae-EOMEE-CCSD-Ansatz (mit aug-cc-pCV5Z-Basissatz) und dem fc-CCSD-EOMEE-Ansatz (mit aug-cc-pV5Z-Basissatz) ist kleiner 0.04 eV und damit kleiner als der typische EOMEE-CCSD-Fehler. Der Kurvenverlauf in Abbildung 4.32 zeigt allerdings, dass die mit den aug-cc-pCVXZ-Basissätzen bestimmten Anregungsenergien zu einem

**Abbildung 4.32.:** Anregungsenergien ΔE_{exc} der angeregten Zustände von AlCl in Abhängigkeit des Basissatzes (● aug-cc-pCVXZ, ● cc-pVXZ (fc), ● aug-cc-pVXZ (fc)). Die zugrundeliegenden Daten sind in Tabelle A.30 zusammengefasst.

anderen Grenzwert streben als die unter Verwendung der (aug)-cc-pVXZ erhaltenen. Innerhalb der Basissätze gilt für alle drei verwendeten Basissätze, dass $\Delta_{TQ} < 0.02$ eV, $\Delta_{Q5} < 0.01$ eV und $\Delta_{56} \approx 0.00$ eV ist. Demnach sind für die Bestimmung der Anregungsenergie dieses Zustands $X=T$ Basissätze ausreichend.

Gleichgewichtsgeometrien

Für den Bindungsabstand des Grundzustands wie auch des ersten angeregten Zustands gilt, dass die Abweichungen zwischen den aug-cc-pCVXZ-Basissätzen in der Reihe bis $X=5$ systematisch abnehmen. Für den Grundzustands reduzieren sich die Abweichungen von 0.056 Å auf 0.014 Å bis schließlich unter Verwendung des aug-cc-pCV5Z-Basissatzes auf 0.003 Å. Entsprechend werden für Zustand A Unterschiede von 0.074 Å, 0.020 Å und 0.005 Å erhalten. Die Verwendung des aug-cc-pCVQZ-Basissatzes ist damit, wie im Fall der übrigen in diesem Kapitel diskutierten AlX-Verbindungen, zur Bestimmung des Gleichgewichtsabstands ausreichend. Im Vergleich des fc-EOMEE-CCSD-Ansatzes (mit aug-cc-pV5Z-Basissatz) zu dem ae-EOMEE-CCSD-Ansatz (mit aug-cc-pCV5Z-Basissatz) ergibt sich für beide Zustände eine Differenz von nur ca. 0.010 Å.

Tabelle 4.34.: Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands und ersten angeregten Zustands von AlCl bestimmt über den fc-EOMEE-CCSD-Ansatz mit aug-cc-pV5Z-Basissatz sowie über den ae-EOMEE-CCSD-Ansatz mit aug-cc-pCVXZ-Basissatz ($X = D, T, Q, 5$).

	aug-cc-pV5Z	aug-cc-pCVXZ			
		$X = D$	$X = T$	$X = Q$	$X = 5$
X $^1\Sigma^+$	2.1394	2.2032	2.1471	2.1329	2.1295
A $^1\Pi$	2.1247	2.2134	2.1389	2.1191	2.1143

4.10. Fazit

Die binären Aluminiumverbindungen AlC, AlN, AlO, AlF, AlSi, AlP, AlS und AlCl wurden unter Verwendung des EOMEE-CCSD-Ansatzes charakterisiert. Hierzu wurden Potentialkurven angeregter Zustände erstellt, vertikale Anregungsenergien und Energiedifferenzen T_e bestimmt und der Gleichgewichtsabstand der einzelnen Zuständen unter Verwendung verschiedener Basissätze ermittelt.

Der EOMEE-CCSD-Ansatz ist für Zustände mit niedrigen Anregungsenergien in der Regel in guter Übereinstimmung mit experimentellen Resultaten wie auch anderen theoretischen Vorhersagen. Höher angeregte Zustände sind oft nur unter Verwendung theoretischer Methoden charakterisiert, wobei im Vergleich zum EOMEE-CCSD-Ansatz in vielen Fällen qualitative Unterschiede zu beobachten sind. Für Systeme, in denen die Minima der ersten elektronischen Zustände energetisch nahezu gleich sind (z. B. AlN oder AlP), hat sich gezeigt, dass ausgehend von einem Referenzzustand über den EOMEE-CCSD-Ansatz in einem vorgegebenen Intervall (z. B. bis 5 eV) nicht alle angeregten Zustände erhalten werden.

Am Beispiel von Systemen mit nahezu gleichen energetischen Minima, wie im Fall von AlN und AlP für den ersten $^3\Pi$ - und $^3\Sigma^-$ -Zustand, wurde demonstriert, welche Einschränkungen der EOMEE-CCSD-Ansatz mit sich bringt und auf mögliche Probleme bei der Behandlung dieser Verbindungen hingewiesen.

Für alle untersuchten Moleküle wurde festgestellt, dass die Wahl des Basissatzes Einfluss auf die qualitative Beschreibung, d. h. die energetische Reihenfolge der Zustände hat. In Bezug auf die Anregungsenergien erlaubt der methodische Fehler des EOMEE-CCSD-Ansatzes von ca. 0.1 bis 0.3 eV die Verwendung von verhältnismäßig kleinen Basissätzen ($X=T$), wohingegen für die Optimierung des Gleichgewichtsabstands große Basissätze wie beispielsweise der aug-cc-pCVQZ-Basissatz für eine Genauigkeit von mehr als 0.01 Å notwendig sind.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein Ansatz zur Behandlung skalar-relativistischer Effekte im Rahmen der Coupled-Cluster-Theorie für offenschalige Systeme vorgestellt und aufbauend auf diesem störungstheoretisch Spin-Bahn-Aufspaltungen berechnet. Weiterhin wurde die Thermochemie kleiner Aluminiumverbindungen untersucht und im Fall der zweiatomigen Spezies deren angeregte Zustände bestimmt. Im Folgenden werden die hierbei erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst:

- Basierend auf der Formulierung des SFDC-CC-Ansatzes für geschlossenschalige Systeme^[56] wurde diese Methode auf Grundlage des UHF-Ansatzes für die Behandlung offenschaliger Systeme erweitert. Mit der Implementierung in das quantenchemische Programmpaket CFOUR ist damit die routinemäßige Beschreibung skalar-relativistischer Effekte in offenschaligen Systemen auf SFDC-Hartree-Fock- und SFDC-CC-Niveau möglich.
- Es wurden Spin-Bahn-Aufspaltungen von $^2\Pi$ -Zuständen in Zusammenarbeit mit Leonie Mück^[60] untersucht. Zur Beschreibung der Wellenfunktion dieser Zustände wurde die entartete Störungstheorie verwendet und der Multireferenzcharakter über den Mk-MRCC-Ansatz berücksichtigt. Das ungestörte System wurde über den SFDC-CC-Ansatz beschrieben und als Störoperator der SODC-Operator gewählt, welcher in dieser Arbeit um die Breit- bzw. Gaunt-Wechselwirkung erweitert wurde. Auf diesem Weg war es möglich, in einer relativistischen Formulierung in erster Ordnung Störungstheorie sowohl die *spin-same-orbit*- wie auch die *spin-other-orbit*-Beiträge zu berücksichtigen.

Die Anwendung dieses Verfahrens auf Chalkogenhydride und Halogenoxide zeigt, dass für die darüber erhaltenen Spin-Bahn-Aufspaltungen durch Berücksichtigung der Gaunt-Wechselwirkung eine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment für Verbindungen mit leichten Elementen als mit dem SODC-Ansatz erfolgt. Für schwere Elemente ergeben sich jedoch größere Abweichungen als für den SODC-Ansatz.

- Für kleine Aluminiumverbindungen mit zwei bis fünf Atomen wurden thermochemische Eigenschaften bestimmt. Hierzu wurde die Gesamtenergie der verschiedenen Systeme unter Verwendung hochgenauer Methoden im Rahmen des HEAT345-QP-Protokolls^[17–19] berechnet. Auf dieser Grundlage war es möglich, Vorhersagen für die Standardbildungsenthalpie und Atomisierungsenergie der Verbindungen zu machen und diese in Relation zu experimentellen Resultaten zu setzen. Das Ergebnis dieser Arbeit ist die tabellarische Übersicht der einzelnen Beiträge zur Gesamtenergie der verschiedenen Moleküle. Auf dieser Grundlage ist die Bestimmung weiterer thermochemischer Eigenschaften wie Reaktionsenthalpien möglich sowie die Erstellung einer Datenbank für kleine Aluminiumverbindungen denkbar.
- Es wurden für zweiatomige Aluminiumverbindungen der Grundzustand sowie die ausgehend von diesem zugänglichen elektronisch angeregten Zustände unter Verwendung des EOMEE-CCSD-Ansatzes charakterisiert. Hierbei war es möglich, ausgehend vom gewählten Referenzzustand (Grundzustand) des Systems die Anregungsenergien zu bestimmen und Potentialkurven für die angeregten Zustände zu erstellen. Im Vergleich mit experimentellen wie auch theoretischen Ergebnissen wurde für die Gleichgewichtsabstände und T_e -Werte (Energiedifferenz zwischen dem Minimum von Grund- und angeregtem Zustand) für die ersten angeregten Zustände in der Regel eine gute Übereinstimmung gefunden. Für höher angeregte Zustände hat sich gezeigt, dass nahezu keine experimentellen Daten in der

Literatur verfügbar sind und andere theoretische Untersuchungen teils widersprüchliche Resultate liefern.

Mit den EOMEE-CCSD-Ergebnissen dieser Arbeit stehen damit weitere Daten zur Einordnung der angeregten Zustände von Aluminiumverbindungen zur Verfügung. Auch ist es aufbauend auf den bestimmten Potentialkurven und Gleichgewichtsgeometrien möglich, Anregungsspektren der untersuchten zweiatomigen Aluminiumverbindungen zu simulieren.

A. Tabellarischer Anhang

A.1. Aluminiumcarbid

Tabelle A.1.: Liste der ersten 30 Molekülorbitale des Aluminiumcarbids AlC (HF-SCF/aug-cc-pV5Z, $R=1.964934$ Å) mit Orbitalenergien ϵ_p und zugehöriger Symmetrie (Sym.). Die Orbitale bis ϕ_{11}^α bzw. ϕ_8^β sind besetzt.

p	Molekülorbitale ϕ_p^α			Molekülorbitale ϕ_p^β		
	$\epsilon_p/\text{Hartree}$	ϵ_p/eV	Sym.	$\epsilon_p/\text{Hartree}$	ϵ_p/eV	Sym.
1	-58.503137	-1591.951	a_1	-58.502522	-1591.935	a_1
2	-15.604440	-424.618	a_1	-15.546404	-423.039	a_1
3	-4.913520	-133.704	a_1	-4.913521	-133.704	a_1
4	-3.227530	-87.826	a_1	-3.222847	-87.698	b_2
5	-3.222838	-87.698	b_1	-3.221547	-87.663	b_1
6	-3.220676	-87.639	b_2	-3.217739	-87.559	a_1
7	-1.112509	-30.273	a_1	-0.842859	-22.935	a_1
8	-0.590510	-16.069	a_1	-0.350064	-9.526	a_1
9	-0.523220	-14.238	b_1	-0.348756	-9.490	b_2
10	-0.453916	-12.352	b_2	0.000982	0.027	b_1
11	-0.339531	-9.239	a_1	0.019902	0.542	a_1
12	0.016371	0.445	b_1	0.022208	0.604	b_2
13	0.019954	0.543	b_2	0.027064	0.736	a_1
14	0.024218	0.659	a_1	0.036119	0.983	b_1
15	0.035751	0.973	a_1	0.058755	1.599	a_1
16	0.050108	1.364	b_1	0.059241	1.612	b_2
17	0.056170	1.528	b_2	0.079906	2.174	b_1
18	0.077833	2.118	a_1	0.084288	2.294	a_1
19	0.087150	2.371	a_1	0.087107	2.370	a_2
20	0.087332	2.376	a_2	0.087221	2.373	a_1
21	0.089132	2.425	a_1	0.095225	2.591	a_1
22	0.092212	2.509	b_1	0.099538	2.709	b_2
23	0.096371	2.622	b_2	0.124804	3.396	b_1
24	0.127853	3.479	b_1	0.130793	3.559	b_2
25	0.130962	3.564	b_2	0.144616	3.935	a_1
26	0.135210	3.679	a_1	0.153818	4.186	b_1
27	0.181319	4.934	a_1	0.194382	5.289	b_2
28	0.190263	5.177	b_1	0.196786	5.355	a_1
29	0.195781	5.327	b_2	0.198654	5.406	a_1
30	0.198281	5.396	a_2	0.198664	5.406	a_2

Tabelle A.2.: EOMEE-CCSD-Eigenvektoren für AIC (Quartett). Die Indizes der Orbitale ϕ_p entsprechen der Nummerierung in Tab. 4.1 und sind in Auszügen in Abb. 4.1 gezeigt.

Zustand	$\Delta E_{\text{exc}}/\text{eV}$	linksseitiger Eigenvektor		rechtsseitiger Eigenvektor	
		Anregung	Koeffizient	Anregung	Koeffizient
A $^4\Pi$	2.5346	$\phi_8^\beta(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{10}^\beta(\text{b}_1)$	0.60247	$\phi_8^\beta(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{10}^\beta(\text{b}_1)$	0.60426
		$\phi_8^\beta(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{14}^\beta(\text{b}_1)$	0.40662	$\phi_8^\beta(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{14}^\beta(\text{b}_1)$	0.40872
		$\phi_{11}^\alpha(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha(\text{b}_1)$	0.40346	$\phi_{11}^\alpha(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha(\text{b}_1)$	0.40254
		$\phi_{11}^\alpha(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{13}^\alpha(\text{b}_1)$	0.28859	$\phi_{11}^\alpha(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{13}^\alpha(\text{b}_1)$	0.28691
		$\phi_8^\beta(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{25}^\beta(\text{b}_1)$	-0.20423	$\phi_8^\beta(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{25}^\beta(\text{b}_1)$	-0.20868
B $^4\Sigma^-$	3.1302	$\phi_8^\beta(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{15}^\beta(\text{a}_1)$	0.47419	$\phi_8^\beta(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{15}^\beta(\text{a}_1)$	0.49127
		$\phi_8^\beta(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{18}^\beta(\text{a}_1)$	-0.40329	$\phi_8^\beta(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{18}^\beta(\text{a}_1)$	-0.42336
		$\phi_8^\beta(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{27}^\beta(\text{a}_1)$	-0.29805	$\phi_8^\beta(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{27}^\beta(\text{a}_1)$	-0.31097
		$\phi_8^\beta(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{11}^\beta(\text{a}_1)$	0.28737	$\phi_8^\beta(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{11}^\beta(\text{a}_1)$	0.30155
		$\phi_9^\alpha(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{16}^\alpha(\text{b}_2)$	0.19983	$\phi_9^\alpha(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{16}^\alpha(\text{b}_2)$	0.18054
C $^4\Pi$	3.6843	$\phi_{11}^\alpha(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha(\text{b}_1)$	-0.54882	$\phi_{11}^\alpha(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha(\text{b}_1)$	-0.55108
		$\phi_{11}^\alpha(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{13}^\alpha(\text{b}_1)$	-0.43272	$\phi_{11}^\alpha(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{13}^\alpha(\text{b}_1)$	-0.43353
		$\phi_8^\beta(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{10}^\beta(\text{b}_1)$	0.31141	$\phi_8^\beta(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{10}^\beta(\text{b}_1)$	0.32938
		$\phi_8^\beta(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{25}^\beta(\text{b}_1)$	-0.26889	$\phi_8^\beta(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{25}^\beta(\text{b}_1)$	-0.25942
		$\phi_8^\beta(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{14}^\beta(\text{b}_1)$	0.21993	$\phi_8^\beta(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{14}^\beta(\text{b}_1)$	0.22942
D $^4\Delta$	4.4388	$\phi_9^\alpha(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{16}^\alpha(\text{b}_2)$	-0.45347	$\phi_9^\alpha(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{16}^\alpha(\text{b}_2)$	0.45279
		$\phi_{10}^\alpha(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha(\text{b}_1)$	0.45347	$\phi_{10}^\alpha(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha(\text{b}_1)$	-0.45279
		$\phi_9^\alpha(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{12}^\alpha(\text{b}_2)$	-0.35681	$\phi_{10}^\alpha(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{13}^\alpha(\text{b}_1)$	-0.35414
		$\phi_{10}^\alpha(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{13}^\alpha(\text{b}_1)$	0.35681	$\phi_9^\alpha(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{12}^\alpha(\text{b}_2)$	0.35413
		$\phi_9^\alpha(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{29}^\alpha(\text{b}_2)$	0.15012	$\phi_9^\alpha(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{29}^\alpha(\text{b}_2)$	-0.15362
E $^4\Sigma^+$	4.5395	$\phi_{10}^\alpha(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{16}^\alpha(\text{b}_2)$	0.45336	$\phi_{10}^\alpha(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{16}^\alpha(\text{b}_2)$	-0.45259
		$\phi_9^\alpha(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{17}^\alpha(\text{b}_1)$	-0.45336	$\phi_9^\alpha(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{17}^\alpha(\text{b}_1)$	0.45259
		$\phi_{10}^\alpha(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{12}^\alpha(\text{b}_2)$	0.35855	$\phi_9^\alpha(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{13}^\alpha(\text{b}_1)$	0.35574
		$\phi_9^\alpha(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{13}^\alpha(\text{b}_1)$	-0.35855	$\phi_{10}^\alpha(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{12}^\alpha(\text{b}_2)$	-0.35574
		$\phi_{10}^\alpha(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{29}^\alpha(\text{b}_2)$	-0.14863	$\phi_{10}^\alpha(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{29}^\alpha(\text{b}_2)$	0.15215
F $^4\Pi$	4.5794	$\phi_8^\alpha(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha(\text{b}_1)$	-0.33902	$\phi_8^\alpha(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha(\text{b}_1)$	-0.32842
		$\phi_8^\beta(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{29}^\beta(\text{b}_1)$	-0.25822	$\phi_8^\beta(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{10}^\beta(\text{b}_1)$	0.25309
		$\phi_8^\alpha(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{13}^\alpha(\text{b}_1)$	-0.24991	$\phi_8^\beta(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{29}^\beta(\text{b}_1)$	-0.24577
		$\phi_8^\beta(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{10}^\beta(\text{b}_1)$	0.23915	$\phi_8^\alpha(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{13}^\alpha(\text{b}_1)$	-0.24146
		$\phi_8^\beta(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{25}^\beta(\text{b}_1)$	0.22926	$\phi_8^\beta(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{16}^\beta(\text{b}_1)$	0.21186
G $^4\Sigma^-$	5.0904	$\phi_{11}^\alpha(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{23}^\alpha(\text{a}_1)$	-0.37844	$\phi_{11}^\alpha(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{23}^\alpha(\text{a}_1)$	0.36244
		$\phi_9^\alpha(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{16}^\alpha(\text{b}_2)$	-0.29629	$\phi_9^\alpha(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{16}^\alpha(\text{b}_2)$	0.30614
		$\phi_{10}^\alpha(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha(\text{b}_1)$	-0.29629	$\phi_{10}^\alpha(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha(\text{b}_1)$	0.30614
		$\phi_{11}^\alpha(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{15}^\alpha(\text{a}_1)$	-0.26594	$\phi_{11}^\alpha(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{26}^\alpha(\text{a}_1)$	-0.25324
		$\phi_{11}^\alpha(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{26}^\alpha(\text{a}_1)$	0.26257	$\phi_{11}^\alpha(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{15}^\alpha(\text{a}_1)$	0.24918

Tabelle A.3.: Basissatzkonvergenz der Anregungsenergien ΔE_{exc} in eV für die angeregten Zustände von AlC bei $R = 1.96842 \text{ \AA}$. Als Referenz (Ref) für die Anordnung der Zustände wurde fc-EOMEE-CCSD/aug-cc-pV5Z (vgl. Tabelle 4.1) verwendet.

Ref	$X = D$	$X = T$	$X = Q$	$X = 5$	$X = 6$					
aug-cc-pCVXZ										
A	B ₂	2.5550	B ₂	2.6081	B ₂	2.6065	B ₂	2.6088		
B	A ₂	3.1662	A ₂	3.2356	A ₂	3.2257	A ₂	3.2242		
C	B ₂	3.7073	B ₂	3.7400	B ₂	3.7385	B ₂	3.7400		
D	A ₂	4.3586	A ₂	4.4608	A ₂	4.4793	A ₂	4.4848		
E	A ₁	4.4536	A ₁	4.5609	A ₁	4.5802	A ₁	4.5858		
F	B ₂	4.5377	B ₂	4.7403	B ₂	4.7834	B ₂	4.7987		
G	A ₂	5.0622	A ₂	5.1101	A ₂	5.1253	A ₂	5.1314		
cc-pVXZ (frozen-core)										
A	B ₂	2.5300	B ₂	2.5585	B ₂	2.5427	B ₂	2.5446	B ₂	2.5441
B	A ₂	3.2177	A ₂	3.1865	A ₂	3.1456	A ₂	3.1399	A ₂	3.1365
C	B ₂	3.7525	B ₂	3.7294	B ₂	3.6985	B ₂	3.6944	B ₂	3.6906
D	A ₂	4.3251	A ₂	4.4054	A ₂	4.4173	A ₂	4.4266	A ₂	4.4291
E	B ₂	4.4049	A ₁	4.5047	A ₁	4.5174	A ₁	4.5268	A ₁	4.5294
F	A ₁	4.4186	B ₂	4.5543	B ₂	4.5699	B ₂	4.5817	B ₂	4.5847
G	A ₂	5.2903	A ₂	5.1836	A ₂	5.1207	A ₂	5.1127	A ₂	5.0998
aug-cc-pVXZ (frozen-core)										
A	B ₂	2.5221	B ₂	2.5439	B ₂	2.5362	B ₂	2.5413	B ₂	2.5426
B	A ₂	3.1166	A ₂	3.1490	A ₂	3.1335	A ₂	3.1347	A ₂	3.1342
C	B ₂	3.6807	B ₂	3.6906	B ₂	3.6839	B ₂	3.6871	B ₂	3.6875
D	A ₂	4.3160	A ₂	4.4009	A ₂	4.4166	A ₂	4.4260	A ₂	4.4290
E	B ₂	4.4095	A ₁	4.5004	A ₁	4.5168	A ₁	4.5263	A ₁	4.5294
F	A ₁	4.4108	B ₂	4.5436	B ₂	4.5664	B ₂	4.5794	B ₂	4.5840
G	A ₂	5.0449	A ₂	5.0741	A ₂	5.0798	A ₂	5.0819	A ₂	5.0828

A.2. Aluminiumnitrid

Tabelle A.4.: Liste der ersten 20 Molekülorbitale des Aluminiumnitrids AlN ($^3\Pi$ -Referenzzustand, HF-SCF/aug-cc-pV5Z, $R=1.798513$ Å) mit Orbitalenergien ε_p und zugehöriger Symmetrie (Sym.). Die Orbitale bis ϕ_{11}^α bzw. ϕ_9^β sind besetzt.

p	Molekülorbitale ϕ_p^α			Molekülorbitale ϕ_p^β		
	$\varepsilon_p/\text{Hartree}$	ε_p/eV	Sym.	$\varepsilon_p/\text{Hartree}$	ε_p/eV	Sym.
1	-58.503137	-1591.951	a_1	-58.502522	-1591.935	a_1
2	-15.604440	-424.618	a_1	-15.546404	-423.039	a_1
3	-4.913520	-133.704	a_1	-4.913521	-133.704	a_1
4	-3.227530	-87.826	a_1	-3.222847	-87.698	b_2
5	-3.222838	-87.698	b_1	-3.221547	-87.663	b_1
6	-3.220676	-87.639	b_2	-3.217739	-87.559	a_1
7	-1.112509	-30.273	a_1	-0.842859	-22.935	a_1
8	-0.590510	-16.069	a_1	-0.350064	-9.526	a_1
9	-0.523220	-14.238	b_1	-0.348756	-9.490	b_2
10	-0.453916	-12.352	b_2	0.000982	0.027	b_1
11	-0.339531	-9.239	a_1	0.019902	0.542	a_1
12	0.016371	0.445	b_1	0.022208	0.604	b_2
13	0.019954	0.543	b_2	0.027064	0.736	a_1
14	0.024218	0.659	a_1	0.036119	0.983	b_1
15	0.035751	0.973	a_1	0.058755	1.599	a_1
16	0.050108	1.364	b_1	0.059241	1.612	b_2
17	0.056170	1.528	b_2	0.079906	2.174	b_1
18	0.077833	2.118	a_1	0.084288	2.294	a_1
19	0.087150	2.371	a_1	0.087107	2.370	a_2
20	0.087332	2.376	a_2	0.087221	2.373	a_1

Tabelle A.5.: EOMEE-CCSD-Eigenvektoren für AlN ausgehend vom $^3\Pi$ -Referenzzustand. Die Indizes der Orbitale ϕ_i entsprechen der Nummerierung in Abb. 4.5. Doppelanregungen sind durch & verknüpft.

Zustand	$\Delta E_{\text{exc}}/\text{eV}$	linksseitiger Eigenvektor		rechtsseitiger Eigenvektor	
		Anregung	Koeffizient	Anregung	Koeffizient
(X) $^3\Pi$	0.0300	ϕ_9^β (b ₂) → ϕ_{10}^β (b ₁)	0.61430	ϕ_9^β (b ₂) → ϕ_{10}^β (b ₁)	0.61480
		ϕ_9^β (b ₂) → ϕ_{26}^β (b ₁)	0.47756	ϕ_9^β (b ₂) → ϕ_{26}^β (b ₁)	0.48050
		ϕ_9^β (b ₂) → ϕ_{14}^β (b ₁)	-0.37702	ϕ_9^β (b ₂) → ϕ_{14}^β (b ₁)	-0.37815
		ϕ_9^β (b ₂) → ϕ_{17}^β (b ₁)	-0.24487	ϕ_9^β (b ₂) → ϕ_{17}^β (b ₁)	-0.24613
		ϕ_9^β (b ₂) → ϕ_{42}^β (b ₁)	-0.18904	ϕ_9^β (b ₂) → ϕ_{42}^β (b ₁)	-0.18977
A $^3\Sigma^-$	0.1079	ϕ_9^β (b ₂) → ϕ_{15}^β (a ₁)	-0.57733	ϕ_9^β (b ₂) → ϕ_{15}^β (a ₁)	-0.57893
		ϕ_9^β (b ₂) → ϕ_{11}^β (a ₁)	0.48926	ϕ_9^β (b ₂) → ϕ_{11}^β (a ₁)	0.48455
		ϕ_9^β (b ₂) → ϕ_{13}^β (a ₁)	0.30898	ϕ_9^β (b ₂) → ϕ_{13}^β (a ₁)	0.30736
		ϕ_9^β (b ₂) → ϕ_{18}^β (a ₁)	0.24261	ϕ_9^β (b ₂) → ϕ_{21}^β (a ₁)	-0.24408
		ϕ_9^β (b ₂) → ϕ_{21}^β (a ₁)	-0.24160	ϕ_9^β (b ₂) → ϕ_{18}^β (a ₁)	0.24273
B $^3\Sigma^+$	2.3504	ϕ_8^β (a ₁) → ϕ_{10}^β (b ₁)	0.66342	ϕ_8^β (a ₁) → ϕ_{10}^β (b ₁)	0.66787
		ϕ_8^β (a ₁) → ϕ_{14}^β (b ₁)	-0.37542	ϕ_8^β (a ₁) → ϕ_{14}^β (b ₁)	-0.37897
		ϕ_8^β (a ₁) → ϕ_{26}^β (b ₁)	0.33609	ϕ_8^β (a ₁) → ϕ_{26}^β (b ₁)	0.34347
		ϕ_{11}^α (a ₁) → ϕ_{16}^α (b ₁)	0.24298	ϕ_{11}^α (a ₁) → ϕ_{16}^α (b ₁)	0.24290
		ϕ_{11}^α (a ₁) → ϕ_{12}^α (b ₁)	-0.19743	ϕ_{11}^α (a ₁) → ϕ_{12}^α (b ₁)	-0.19659
C $^3\Pi$	2.6908	ϕ_8^β (a ₁) → ϕ_{15}^β (a ₁)	-0.52399	ϕ_8^β (a ₁) → ϕ_{15}^β (a ₁)	-0.54264
		ϕ_8^β (a ₁) → ϕ_{11}^β (a ₁)	0.44112	ϕ_8^β (a ₁) → ϕ_{11}^β (a ₁)	0.45988
		ϕ_8^β (a ₁) → ϕ_{13}^β (a ₁)	0.26237	ϕ_8^β (a ₁) → ϕ_{13}^β (a ₁)	0.27475
		ϕ_8^β (a ₁) → ϕ_{18}^β (a ₁)	0.20768	ϕ_8^β (a ₁) → ϕ_{18}^β (a ₁)	0.21916
		ϕ_8^β (a ₁) → ϕ_{21}^β (a ₁)	-0.17350	ϕ_8^β (a ₁) → ϕ_{21}^β (a ₁)	-0.18517

D ³ Δ	3.7947	$\phi_{11}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{17}^{\alpha} (b_2)$	-0.62314	$\phi_{11}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{17}^{\alpha} (b_2)$	0.63232
		$\phi_{11}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{13}^{\alpha} (b_2)$	0.44768	$\phi_{11}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{13}^{\alpha} (b_2)$	-0.45280
		$\phi_8^{\beta} (a_1) \rightarrow \phi_{16}^{\beta} (b_2)$	0.35789	$\phi_8^{\beta} (a_1) \rightarrow \phi_{16}^{\beta} (b_2)$	-0.32395
		$\phi_{11}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{29}^{\alpha} (b_2)$	0.26038	$\phi_{11}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{29}^{\alpha} (b_2)$	-0.26654
		$\phi_8^{\beta} (a_1) \rightarrow \phi_{12}^{\beta} (b_2)$	-0.19569	$\phi_{11}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{23}^{\alpha} (b_2)$	0.17601
E ³ Δ	3.8461	$\phi_{11}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha} (b_1)$	-0.56433	$\phi_{11}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha} (b_1)$	-0.57054
		$\phi_{11}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{12}^{\alpha} (b_1)$	0.50243	$\phi_{11}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{12}^{\alpha} (b_1)$	0.50781
		$\phi_8^{\beta} (a_1) \rightarrow \phi_{26}^{\beta} (b_1)$	0.25193	$\phi_8^{\beta} (a_1) \rightarrow \phi_{26}^{\beta} (b_1)$	0.24399
		$\phi_8^{\beta} (a_1) \rightarrow \phi_{33}^{\beta} (b_1)$	0.23026	$\phi_{11}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{28}^{\alpha} (b_1)$	0.22572
		$\phi_{11}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{28}^{\alpha} (b_1)$	0.22265	$\phi_8^{\beta} (a_1) \rightarrow \phi_{33}^{\beta} (b_1)$	0.21183
F ³ Π	3.9136	$\phi_9^{\beta} (b_2) \rightarrow \phi_{16}^{\beta} (b_2)$	-0.54538	$\phi_9^{\beta} (b_2) \rightarrow \phi_{16}^{\beta} (b_2)$	-0.51402
		$\phi_9^{\beta} (b_2) \rightarrow \phi_{12}^{\beta} (b_2)$	0.35851	$\phi_{10}^{\alpha} (b_2) \rightarrow \phi_{17}^{\alpha} (b_2)$	0.34756
		$\phi_{10}^{\alpha} (b_2) \rightarrow \phi_{17}^{\alpha} (b_2)$	0.32046	$\phi_9^{\beta} (b_2) \rightarrow \phi_{12}^{\beta} (b_2)$	0.33499
		$\phi_9^{\beta} (b_2) \rightarrow \phi_{22}^{\beta} (b_2)$	-0.23919	$\phi_{10}^{\alpha} (b_2) \rightarrow \phi_{13}^{\alpha} (b_2)$	-0.25704
		$\phi_{10}^{\alpha} (b_2) \rightarrow \phi_{13}^{\alpha} (b_2)$	-0.23822	$\phi_9^{\beta} (b_2) \rightarrow \phi_{22}^{\beta} (b_2)$	-0.22472
G ³ Π	4.0056	$\phi_9^{\beta} (b_2) \rightarrow \phi_{10}^{\beta} (b_1)$	0.47791	$\phi_9^{\beta} (b_2) \rightarrow \phi_{10}^{\beta} (b_1)$	-0.44893
		$\phi_9^{\beta} (b_2) \rightarrow \phi_{33}^{\beta} (b_1)$	-0.30236	$\phi_9^{\beta} (b_2) \rightarrow \phi_{33}^{\beta} (b_1)$	0.29126
		$\phi_9^{\beta} (b_2) \rightarrow \phi_{26}^{\beta} (b_1)$	-0.27149	$\phi_9^{\beta} (b_2) \rightarrow \phi_{26}^{\beta} (b_1)$	0.26111
		$\phi_9^{\beta} (b_2) \rightarrow \phi_{17}^{\beta} (b_1)$	0.26789	$\phi_9^{\beta} (b_2) \rightarrow \phi_{17}^{\beta} (b_1)$	-0.25525
		$\phi_9^{\beta} (b_2) \rightarrow \phi_{23}^{\beta} (b_1)$	0.25871	$\phi_9^{\beta} (b_2) \rightarrow \phi_{23}^{\beta} (b_1)$	-0.24955
H ³ Π	4.5221	$\phi_{10}^{\alpha} (b_2) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha} (b_1)$	-0.52777	$\phi_{10}^{\alpha} (b_2) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha} (b_1)$	-0.53355
		$\phi_{10}^{\alpha} (b_2) \rightarrow \phi_{12}^{\alpha} (b_1)$	0.47964	$\phi_{10}^{\alpha} (b_2) \rightarrow \phi_{12}^{\alpha} (b_1)$	0.48347
		$\phi_{10}^{\alpha} (b_2) \rightarrow \phi_{28}^{\alpha} (b_1)$	0.19685	$\phi_{10}^{\alpha} (b_2) \rightarrow \phi_{28}^{\alpha} (b_1)$	0.20121
		$\phi_{10}^{\alpha} (b_2) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha} (b_1) \&$	0.18053	$\phi_{10}^{\alpha} (b_2) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha} (b_1) \&$	0.18755
		$\phi_8^{\beta} (a_1) \rightarrow \phi_{15}^{\beta} (a_1)$		$\phi_8^{\beta} (a_1) \rightarrow \phi_{15}^{\beta} (a_1)$	
		$\phi_9^{\beta} (b_2) \rightarrow \phi_{10}^{\beta} (b_1)$	0.17808	$\phi_{10}^{\alpha} (b_2) \rightarrow \phi_{12}^{\alpha} (b_1) \&$ $\phi_8^{\beta} (a_1) \rightarrow \phi_{15}^{\beta} (a_1)$	-0.15836
I ³ Π	5.0987	$\phi_{10}^{\alpha} (b_2) \rightarrow \phi_{17}^{\alpha} (b_2)$	-0.41956	$\phi_{10}^{\alpha} (b_2) \rightarrow \phi_{17}^{\alpha} (b_2)$	-0.43527
		$\phi_{10}^{\alpha} (b_2) \rightarrow \phi_{13}^{\alpha} (b_2)$	0.32339	$\phi_{10}^{\alpha} (b_2) \rightarrow \phi_{13}^{\alpha} (b_2)$	0.33452
		$\phi_9^{\beta} (b_2) \rightarrow \phi_{16}^{\beta} (b_2)$	-0.29503	$\phi_9^{\alpha} (b_1) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha} (b_1)$	0.28653
		$\phi_9^{\alpha} (b_1) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha} (b_1)$	0.28938	$\phi_9^{\beta} (b_2) \rightarrow \phi_{16}^{\beta} (b_2)$	-0.26580
		$\phi_9^{\alpha} (b_1) \rightarrow \phi_{12}^{\alpha} (b_1)$	-0.25683	$\phi_9^{\alpha} (b_1) \rightarrow \phi_{12}^{\alpha} (b_1)$	-0.25338

Tabelle A.6.: Basissatzkonvergenz der Anregungsenergien ΔE_{exc} in eV für die angeregten Zustände von AlN (^3II -Referenzzustand) bei $R = 1.787882 \text{ \AA}$. Als Referenz (Ref) für die Anordnung der Zustände wurde fc-EOMEE-CCSD/aug-cc-pV5Z (vgl. Tabelle 4.6) verwendet.

Ref	$X = \text{D}$		$X = \text{T}$		$X = \text{Q}$		$X = 5$		$X = 6$	
aug-cc-pCVXZ										
(X)	B ₂	0.0215	B ₂	0.0272	B ₂	0.0283	B ₂	0.0284		
A	A ₂	0.1131	A ₂	0.1276	A ₂	0.1218	A ₂	0.1193		
B	A ₁	2.3607	A ₁	2.4070	A ₁	2.4008	A ₁	2.4030		
C	B ₁	2.7324	B ₁	2.7678	B ₁	2.7564	B ₁	2.7555		
D	B ₁	3.7123	A ₂	3.8499	A ₂	3.8524	A ₂	3.8572		
E	B ₂	3.7866	A ₁	3.8973	A ₁	3.8999	A ₁	3.9043		
F	A ₂	3.8547	B ₁	3.9534	B ₁	4.0083	B ₁	4.0259		
G	A ₁	3.8800	B ₂	4.0617	B ₂	4.1256	B ₂	4.1463		
H	B ₂	4.3914	B ₂	4.5922	B ₂	4.6381	B ₂	4.6530		
I	B ₁	5.0074	B ₁	5.1717	B ₁	5.2090	B ₁	5.2216		
cc-pVXZ (frozen-core)										
(X)	B ₂	0.0199	B ₂	0.0258	B ₂	0.0284	B ₂	0.0296	B ₂	0.0300
A	A ₂	0.1413	A ₂	0.1208	A ₂	0.1285	A ₂	0.1278	A ₂	0.1295
B	A ₁	2.3161	A ₁	2.3453	A ₁	2.3184	A ₁	2.3149	A ₁	2.3119
C	B ₁	2.7729	B ₁	2.7236	B ₁	2.6882	B ₁	2.6779	B ₁	2.6744
D	B ₁	3.6415	A ₂	3.8375	A ₂	3.8051	A ₂	3.8060	A ₂	3.8025
E	B ₂	3.7100	B ₁	3.8516	A ₁	3.8474	A ₁	3.8468	A ₁	3.8429
F	A ₂	3.9425	A ₁	3.8789	B ₁	3.9199	B ₁	3.9485	B ₁	3.9590
G	A ₁	3.9428	B ₂	3.9394	B ₂	4.0102	B ₂	4.0402	B ₂	4.0506
H	B ₂	4.3597	B ₂	4.4893	B ₂	4.5311	B ₂	4.5518	B ₂	4.5590
I	A ₁	5.0372	B ₁	5.1163	B ₁	5.1288	B ₁	5.1401	B ₁	5.1405
aug-cc-pVXZ (frozen-core)										
(X)	B ₂	0.0222	B ₂	0.0281	B ₂	0.0295	B ₂	0.0300	B ₂	0.0302
A	A ₂	0.1163	A ₂	0.1390	A ₂	0.1365	A ₂	0.1323	A ₂	0.1315
B	A ₁	2.3178	A ₁	2.3252	A ₁	2.3094	A ₁	2.3097	A ₁	2.3095
C	B ₁	2.6942	B ₁	2.6970	B ₁	2.6788	B ₁	2.6744	B ₁	2.6728
D	B ₁	3.6606	A ₂	3.8017	A ₂	3.7965	A ₂	3.7986	A ₂	3.7994
E	B ₂	3.7155	A ₁	3.8424	A ₁	3.8371	A ₁	3.8390	A ₁	3.8395
F	A ₂	3.8330	B ₁	3.8767	B ₁	3.9312	B ₁	3.9527	B ₁	3.9610
G	A ₁	3.8528	B ₂	3.9592	B ₂	4.0197	B ₂	4.0430	B ₂	4.0521
H	B ₂	4.3315	B ₂	4.4960	B ₂	4.5370	B ₂	4.5536	B ₂	4.5599
I	B ₁	4.9562	B ₁	5.0872	B ₁	5.1189	B ₁	5.1312	B ₁	5.1359

Tabelle A.7.: Liste der ersten 25 Molekülorbitale des Aluminiumnitrids AlN ($^3\Sigma^-$ -Referenzzustand, HF-SCF/aug-cc-pV5Z, $R=1.918487$ Å) mit Orbitalenergien ε_p und zugehöriger Symmetrie (Sym.). Die Orbitale bis ϕ_{11}^α bzw. ϕ_9^β sind besetzt.

p	Molekülorbitale ϕ_p^α			Molekülorbitale ϕ_p^β		
	$\varepsilon_p/\text{Hartree}$	ε_p/eV	Sym.	$\varepsilon_p/\text{Hartree}$	ε_p/eV	Sym.
1	-58.500979	-1591.893	a_1	-58.501200	-1591.899	a_1
2	-15.589189	-424.203	a_1	-15.535843	-422.752	a_1
3	-4.911671	-133.653	a_1	-4.911834	-133.658	a_1
4	-3.221393	-87.659	b_1	-3.221558	-87.663	a_1
5	-3.221393	-87.659	b_2	-3.220638	-87.638	b_1
6	-3.218910	-87.591	a_1	-3.220638	-87.638	b_2
7	-1.090820	-29.683	a_1	-0.827632	-22.521	a_1
8	-0.505201	-13.747	a_1	-0.445363	-12.119	a_1
9	-0.504817	-13.737	b_2	-0.305401	-8.310	a_1
10	-0.504817	-13.737	b_1	0.001210	0.033	b_2
11	-0.320981	-8.734	a_1	0.001210	0.033	b_1
12	0.014209	0.387	b_2	0.025484	0.693	a_1
13	0.014209	0.387	b_1	0.035699	0.971	a_1
14	0.025076	0.682	a_1	0.036985	1.006	b_2
15	0.034984	0.952	a_1	0.036985	1.006	b_1
16	0.047182	1.284	b_2	0.079899	2.174	a_1
17	0.047182	1.284	b_1	0.080309	2.185	b_1
18	0.079590	2.166	a_1	0.080309	2.185	b_2
19	0.083796	2.280	a_2	0.084513	2.300	a_2
20	0.083796	2.280	a_1	0.084513	2.300	a_1
21	0.088738	2.415	a_1	0.093010	2.531	a_1
22	0.092472	2.516	b_1	0.125526	3.416	b_1
23	0.092472	2.516	b_2	0.125526	3.416	b_2
24	0.129880	3.534	b_1	0.138750	3.776	a_1
25	0.129880	3.534	b_2	0.157715	4.292	b_1

Tabelle A.8.: EOMEE-CCSD-Eigenvektoren für AlN ausgehend vom $^3\Sigma^-$ -Referenzzustand. Die Indizes der Orbitale ϕ_i entsprechen der Nummerierung in Abb. 4.9.

Zustand	$\Delta E_{\text{exc}}/\text{eV}$	linksseitiger Eigenvektor		rechtsseitiger Eigenvektor	
		Anregung	Koeffizient	Anregung	Koeffizient
0.2114		$\phi_9^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{11}^\beta (b_1)$	0.54003	$\phi_9^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{11}^\beta (b_1)$	0.54740
		$\phi_9^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{25}^\beta (b_1)$	-0.39387	$\phi_9^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{25}^\beta (b_1)$	-0.40088
		$\phi_9^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{15}^\beta (b_1)$	0.33612	$\phi_9^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{15}^\beta (b_1)$	0.34133
		$\phi_8^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{25}^\beta (b_1)$	-0.26709	$\phi_8^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{25}^\beta (b_1)$	-0.25975
		$\phi_8^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{11}^\beta (b_1)$	0.24145	$\phi_8^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{11}^\beta (b_1)$	0.23658
2.5402		$\phi_9^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{11}^\beta (b_1)$	-0.46335	$\phi_9^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{11}^\beta (b_1)$	-0.46863
		$\phi_{11}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_1)$	0.39914	$\phi_{11}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_1)$	0.40220
		$\phi_{11}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{13}^\alpha (b_1)$	0.37536	$\phi_{11}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{13}^\alpha (b_1)$	0.37770
		$\phi_8^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{11}^\beta (b_1)$	0.30404	$\phi_8^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{11}^\beta (b_1)$	0.29847
		$\phi_8^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{25}^\beta (b_1)$	-0.23623	$\phi_9^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{32}^\beta (b_1)$	0.23807
3.7124		$\phi_8^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{11}^\beta (b_1)$	0.36508	$\phi_8^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{11}^\beta (b_1)$	0.35396
		$\phi_{11}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{13}^\alpha (b_1)$	-0.30640	$\phi_{11}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{13}^\alpha (b_1)$	-0.32528
		$\phi_8^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{25}^\beta (b_1)$	-0.30541	$\phi_{11}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_1)$	-0.31295
		$\phi_{11}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_1)$	-0.29369	$\phi_8^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{25}^\beta (b_1)$	-0.30419
		$\phi_8^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{15}^\beta (b_1)$	0.22946	$\phi_8^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{15}^\beta (b_1)$	0.22383
4.3474		$\phi_9^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{11}^\beta (b_1)$	0.42221	$\phi_9^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{11}^\beta (b_1)$	0.42638
		$\phi_{11}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{13}^\alpha (b_1)$	0.40523	$\phi_{11}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{13}^\alpha (b_1)$	0.41850
		$\phi_{11}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_1)$	0.36433	$\phi_{11}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_1)$	0.37845
		$\phi_9^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{17}^\beta (b_1)$	0.26771	$\phi_9^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{17}^\beta (b_1)$	0.25784
		$\phi_9^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{25}^\beta (b_1)$	0.24954	$\phi_9^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{25}^\beta (b_1)$	0.24127

4.8995	$\phi_9^\beta(a_1) \rightarrow \phi_{21}^\beta(a_1)$	-0.44031	$\phi_9^\beta(a_1) \rightarrow \phi_{21}^\beta(a_1)$	-0.44220
	$\phi_{11}^\alpha(a_1) \rightarrow \phi_{21}^\alpha(a_1)$	0.34625	$\phi_{11}^\alpha(a_1) \rightarrow \phi_{21}^\alpha(a_1)$	0.34705
	$\phi_9^\beta(a_1) \rightarrow \phi_{13}^\beta(a_1)$	0.31797	$\phi_9^\beta(a_1) \rightarrow \phi_{13}^\beta(a_1)$	0.32344
	$\phi_9^\beta(a_1) \rightarrow \phi_{12}^\beta(a_1)$	-0.24526	$\phi_9^\beta(a_1) \rightarrow \phi_{12}^\beta(a_1)$	-0.24537
	$\phi_9^\beta(a_1) \rightarrow \phi_{16}^\beta(a_1)$	0.23882	$\phi_9^\beta(a_1) \rightarrow \phi_{16}^\beta(a_1)$	0.23781

Tabelle A.9.: Basissatzkonvergenz der Anregungsenergien ΔE_{exc} in eV für die angeregten Zustände von AlN ($^3\Sigma^-$ -Referenzzustand) bei $R = 1.916659$ Å ausgehend von dem $^3\Sigma^-$ -Referenzzustand. Als Referenz (Ref) für die Anordnung der Zustände wurde fc-EOMEE-CCSD/aug-cc-pV5Z (vgl. Tabelle 4.6) verwendet.

Ref	$X = D$	$X = T$	$X = Q$	$X = 5$	$X = 6$					
aug-cc-pCVXZ										
A'	B ₂	0.2020	B ₂	0.2026	B ₂	0.2138				
B'	B ₂	2.5202	B ₂	2.5703	B ₂	2.5791				
C'	B ₂	3.6915	B ₂	3.8095	B ₂	3.8253				
D'	B ₂	4.2649	B ₂	4.3462	B ₂	4.3778				
E'	A ₂	4.8243	A ₂	4.9029	A ₂	4.9356				
cc-pVXZ (frozen-core)										
A'	B ₂	0.1604	B ₂	0.2038	B ₂	0.2076	B ₂	0.2116	B ₂	0.2114
B'	B ₂	2.4981	B ₂	2.5358	B ₂	2.5339	B ₂	2.5413	B ₂	2.5425
C'	B ₂	3.6192	B ₂	3.7293	B ₂	3.7155	B ₂	3.7166	B ₂	3.7137
D'	B ₂	4.2457	B ₂	4.3353	B ₂	4.3491	B ₂	4.3603	B ₂	4.3605
E'	A ₁	5.0869	A ₂	5.0355	A ₂	4.9532	A ₂	4.9503	A ₂	4.9353
aug-cc-pVXZ (frozen-core)										
A'	B ₂	0.2003	B ₂	0.1944	B ₂	0.2023	B ₂	0.2083	B ₂	0.2098
B'	B ₂	2.5029	B ₂	2.5280	B ₂	2.5316	B ₂	2.5391	B ₂	2.5416
C'	B ₂	3.6140	B ₂	3.6942	B ₂	3.7007	B ₂	3.7080	B ₂	3.7099
D'	B ₂	4.2506	B ₂	4.3074	B ₂	4.3355	B ₂	4.3508	B ₂	4.3561
E'	A ₂	4.8146	A ₂	4.8740	A ₂	4.8955	A ₂	4.9020	A ₂	4.9050

A.3. Aluminiumoxid

Tabelle A.10.: Liste der ersten 20 Molekülorbitale des Aluminiumoxids AIO (HF-SCF/aug-cc-pV5Z, $R = 1.625091 \text{ \AA}$) mit Orbitalenergien ε_p und zugehöriger Symmetrie (Sym.). Die Orbitale bis ϕ_{11}^α bzw. ϕ_{10}^β sind besetzt.

p	Molekülorbitale ϕ_p^α			Molekülorbitale ϕ_p^β		
	$\varepsilon_p/\text{Hartree}$	ε_p/eV	Sym.	$\varepsilon_p/\text{Hartree}$	ε_p/eV	Sym.
1	-58.494539	-1591.717	a_1	-58.493642	-1591.693	a_1
2	-20.575906	-559.899	a_1	-20.540530	-558.936	a_1
3	-4.907091	-133.529	a_1	-4.906942	-133.525	a_1
4	-3.223741	-87.722	a_1	-3.215726	-87.504	b_2
5	-3.215138	-87.488	b_2	-3.215726	-87.504	b_1
6	-3.215138	-87.488	b_1	-3.210339	-87.358	a_1
7	-1.310802	-35.669	a_1	-1.163400	-31.658	a_1
8	-0.664271	-18.076	a_1	-0.472558	-12.859	b_1
9	-0.522770	-14.225	b_1	-0.472558	-12.859	b_2
10	-0.522770	-14.225	b_2	-0.359274	-9.776	a_1
11	-0.354402	-9.644	a_1	0.004547	0.124	a_1
12	0.017829	0.485	b_1	0.019958	0.543	b_1
13	0.017829	0.485	b_2	0.019958	0.543	b_2
14	0.024547	0.668	a_1	0.026102	0.710	a_1
15	0.035438	0.964	a_1	0.049594	1.350	a_1
16	0.054700	1.488	b_1	0.059912	1.630	b_1
17	0.054700	1.488	b_2	0.059912	1.630	b_2
18	0.076561	2.083	a_1	0.082891	2.256	a_1
19	0.084623	2.303	b_2	0.085029	2.314	b_2
20	0.084623	2.303	b_1	0.085029	2.314	b_1

Tabelle A.11.: EOMEE-CCSD-Eigenvektoren für AIO (Dublett). Die Indizes der Orbitale ϕ_i entsprechen der Nummerierung in Abb. 4.11. Doppelanregungen sind durch & verknüpft.

Zustand	$\Delta E_{\text{exc}}/\text{eV}$	linksseitiger Eigenvektor		rechtsseitiger Eigenvektor	
		Anregung	Koeffizient	Anregung	Koeffizient
A $^2\Pi$	0.8615	$\phi_8^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{11}^\beta (a_1)$	-0.75852	$\phi_8^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{11}^\beta (a_1)$	-0.74606
		$\phi_8^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{15}^\beta (a_1)$	0.43248	$\phi_8^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{15}^\beta (a_1)$	0.43592
		$\phi_8^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{18}^\beta (a_1)$	-0.19149	$\phi_8^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{18}^\beta (a_1)$	-0.19321
		$\phi_8^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{24}^\beta (a_1)$	-0.17764	$\phi_8^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{24}^\beta (a_1)$	-0.18352
		$\phi_8^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{14}^\beta (a_1)$	-0.16165	$\phi_8^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{14}^\beta (a_1)$	-0.16014
B $^2\Sigma^+$	2.5465	$\phi_{10}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{11}^\beta (a_1)$	-0.69861	$\phi_{10}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{11}^\beta (a_1)$	-0.71948
		$\phi_{10}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{15}^\beta (a_1)$	0.40308	$\phi_{10}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{15}^\beta (a_1)$	0.41416
		$\phi_{10}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{18}^\beta (a_1)$	-0.14969	$\phi_{10}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{18}^\beta (a_1)$	-0.16156
		$\phi_{10}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{14}^\beta (a_1)$	-0.13833	$\phi_{10}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{24}^\beta (a_1)$	-0.14698
		$\phi_{10}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{24}^\beta (a_1)$	-0.13368	$\phi_{10}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{14}^\beta (a_1)$	-0.14442
C $^2\Pi$	4.1273	$\phi_{11}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_1)$	0.61434	$\phi_{11}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_1)$	-0.62374
		$\phi_{11}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{12}^\alpha (b_1)$	-0.49874	$\phi_{11}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{12}^\alpha (b_1)$	0.50526
		$\phi_{10}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_1)$	0.30184	$\phi_{11}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{28}^\alpha (b_1)$	-0.26433
		$\phi_{11}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{28}^\alpha (b_1)$	0.25780	$\phi_{10}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_1)$	-0.24207
		$\phi_{10}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{12}^\alpha (b_1)$	-0.18584	$\phi_8^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_1)$	-0.15905
D $^2\Sigma^+$	4.6914	$\phi_8^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{16}^\beta (b_1)$	0.30801	$\phi_9^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{16}^\beta (b_1)$	-0.30207
		$\phi_9^\beta (b_2) \rightarrow \phi_{17}^\beta (b_2)$	0.30801	$\phi_{10}^\beta (b_2) \rightarrow \phi_{17}^\beta (b_2)$	-0.30207
		$\phi_9^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{16}^\beta (b_1)$	-0.29281	$\phi_8^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{16}^\beta (b_1)$	0.28133
		$\phi_{10}^\beta (b_2) \rightarrow \phi_{17}^\beta (b_2)$	-0.29281	$\phi_9^\beta (b_2) \rightarrow \phi_{17}^\beta (b_2)$	0.28133
		$\phi_9^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{12}^\beta (b_1)$	0.23894	$\phi_9^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{12}^\beta (b_1)$	0.24603

E $^2\Delta$	4.9662	$\phi_{10}^\alpha(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{17}^\alpha(\text{b}_2)$	-0.35481	$\phi_{10}^\alpha(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{17}^\alpha(\text{b}_2)$	-0.36648
		$\phi_9^\alpha(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{16}^\alpha(\text{b}_1)$	0.35481	$\phi_9^\alpha(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{16}^\alpha(\text{b}_1)$	0.36648
		$\phi_{10}^\alpha(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{13}^\alpha(\text{b}_2)$	0.29212	$\phi_{10}^\alpha(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{13}^\alpha(\text{b}_2)$	0.30090
		$\phi_9^\alpha(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{12}^\alpha(\text{b}_1)$	-0.29212	$\phi_9^\alpha(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{12}^\alpha(\text{b}_1)$	-0.30090
		$\phi_9^\beta(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{17}^\beta(\text{b}_2)$	0.23974	$\phi_9^\beta(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{17}^\beta(\text{b}_2)$	0.21286
F $^2\Sigma^-$	5.1697	$\phi_9^\alpha(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha(\text{b}_2)$	0.41122	$\phi_9^\alpha(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha(\text{b}_2)$	0.41538
		$\phi_{10}^\alpha(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{16}^\alpha(\text{b}_1)$	-0.41121	$\phi_{10}^\alpha(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{16}^\alpha(\text{b}_1)$	-0.41537
		$\phi_9^\alpha(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{13}^\alpha(\text{b}_2)$	-0.34158	$\phi_9^\alpha(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{13}^\alpha(\text{b}_2)$	-0.34398
		$\phi_{10}^\alpha(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{12}^\alpha(\text{b}_1)$	0.34157	$\phi_{10}^\alpha(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{12}^\alpha(\text{b}_1)$	0.34397
		$\phi_9^\alpha(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha(\text{b}_2) \&$	-0.16838	$\phi_9^\alpha(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{29}^\alpha(\text{b}_2)$	0.16969
		$\phi_{10}^\beta(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{11}^\beta(\text{a}_1)$			

Tabelle A.12.: Basissatzkonvergenz der Anregungsenergien ΔE_{exc} in eV für die angeregten Zustände von AIO bei $R = 1.61765 \text{ \AA}$. Als Referenz (Ref) für die Anordnung der Zustände wurde fc-EOMEE-CCSD/aug-cc-pV5Z (vgl. Tabelle 4.10) verwendet.

Ref	$X = D$		$X = T$		$X = Q$		$X = 5$		$X = 6$	
cc-pVXZ										
aug-cc-pCVXZ										
A	B ₁	0.8511	B ₁	0.8525	B ₁	0.8663	B ₁	0.8700		
B	A ₁	2.6282	A ₁	2.5806	A ₁	2.5812	A ₁	2.5851		
C	B ₁	4.1842	B ₁	4.1745	B ₁	4.1838	B ₁	4.1912		
D	A ₁	4.4620	A ₁	4.7412	A ₁	4.8097	A ₁	4.8334		
E	A ₁	4.7817	A ₁	5.0223	A ₁	5.0831	A ₁	5.1045		
F	A ₂	5.0097	A ₂	5.2291	A ₂	5.2849	A ₂	5.3047		
cc-pVXZ (frozen-core)										
A	B ₁	0.8214	B ₁	0.8347	B ₁	0.8741	B ₁	0.8880	B ₁	0.8950
B	A ₁	2.5855	A ₁	2.5528	A ₁	2.5461	A ₁	2.5504	A ₁	2.5528
C	B ₁	4.2400	B ₁	4.1510	B ₁	4.1327	B ₁	4.1421	B ₁	4.1409
D	A ₁	4.3603	A ₁	4.5863	A ₁	4.6739	A ₁	4.7066	A ₁	4.7200
E	A ₁	4.7298	A ₁	4.8888	A ₁	4.9566	A ₁	4.9847	A ₁	4.9955
F	A ₂	5.0009	A ₂	5.1133	A ₂	5.1659	A ₂	5.1904	A ₂	5.1992
aug-cc-pVXZ (frozen-core)										
A	B ₁	0.8600	B ₁	0.8731	B ₁	0.8908	B ₁	0.8962	B ₁	0.8987
B	A ₁	2.6194	A ₁	2.5571	A ₁	2.5528	A ₁	2.5534	A ₁	2.5541
C	B ₁	4.1656	B ₁	4.1314	B ₁	4.1324	B ₁	4.1365	B ₁	4.1383
D	A ₁	4.3945	A ₁	4.6274	A ₁	4.6904	A ₁	4.7137	A ₁	4.7233
E	A ₁	4.7199	A ₁	4.9147	A ₁	4.9695	A ₁	4.9894	A ₁	4.9978
F	A ₂	4.9530	A ₂	5.1271	A ₂	5.1759	A ₂	5.1932	A ₂	5.2006

A.4. Aluminiumfluorid

Tabelle A.13.: Liste der ersten 30 Molekülorbitale ϕ_p des Aluminiumfluorids AIF (HF-SCF/aug-cc-pV5Z, $R = 1.659028 \text{ \AA}$) mit Orbitalenergien ε_p und zugehöriger Symmetrie (Sym.). Die Orbitale bis ϕ_{11} sind besetzt.

p	$\varepsilon_p/\text{Hartree}$	ε_p/eV	Sym.
1	-58.496475	-1591.770	a_1
2	-26.244515	-714.150	a_1
3	-4.906799	-133.521	a_1
4	-3.216564	-87.527	a_1
5	-3.216129	-87.515	b_1
6	-3.216129	-87.515	b_2
7	-1.532539	-41.703	a_1
8	-0.673532	-18.328	a_1
9	-0.615417	-16.746	b_1
10	-0.615417	-16.746	b_2
11	-0.337391	-9.181	a_1
12	0.016482	0.448	b_1
13	0.016482	0.448	b_2
14	0.026251	0.714	a_1
15	0.034873	0.949	a_1
16	0.052833	1.438	b_1
17	0.052833	1.438	b_2
18	0.079512	2.164	a_1
19	0.084335	2.295	b_1
20	0.084335	2.295	b_2
21	0.086664	2.358	a_1
22	0.086664	2.358	a_2
23	0.098175	2.671	a_1
24	0.177841	4.839	a_1
25	0.190790	5.192	b_1
26	0.190790	5.192	b_2
27	0.198511	5.402	a_1
28	0.199677	5.433	b_2
29	0.199677	5.433	b_1
30	0.204740	5.571	a_2

Tabelle A.14.: EOMEE-CCSD-Eigenvektor für AIF (Singulett). Die Indizes der Orbitale ϕ_i entsprechen der Nummerierung in Abb. 4.14.

Zustand	$\Delta E_{\text{exc}}/\text{a.u.}$	linksseitiger Eigenvektor		rechtsseitiger Eigenvektor	
		Anregung	Koeffizient	Anregung	Koeffizient
A $^1\Pi$	5.4344	$\phi_{11}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{12}^\alpha (b_1)$	-0.48962	$\phi_{11}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{12}^\alpha (b_1)$	-0.48910
		$\phi_{11}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_1)$	0.44940	$\phi_{11}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_1)$	0.45012
		$\phi_{11}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{25}^\alpha (b_1)$	-0.11079	$\phi_{11}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{25}^\alpha (b_1)$	-0.11272
		$\phi_{11}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{12}^\alpha (b_1) \&$	0.05327	$\phi_{11}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{12}^\alpha (b_1) \&$	0.05135
		$\phi_{11}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{34}^\beta (a_1)$		$\phi_{11}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{34}^\beta (a_1)$	
		$\phi_{11}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{34}^\alpha (a_1) \&$	0.05327	$\phi_{11}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{34}^\alpha (a_1) \&$	0.05135
		$\phi_{11}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{12}^\beta (b_1)$		$\phi_{11}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{12}^\beta (b_1)$	

Tabelle A.15.: Basissatzkonvergenz der Anregungsenergien ΔE_{exc} in eV für die angeregten Zustände von AlCl bei $R = 1.65591 \text{ \AA}$. Als Referenz (Ref) für die Anordnung der Zustände wurde fc-EOMEE-CCSD/aug-cc-pV5Z (vgl. Tabelle 4.14) verwendet.

Ref	$X = D$		$X = T$		$X = Q$		$X = 5$		$X = 6$	
aug-cc-pCVXZ										
A	B ₁	5.5145	B ₁	5.4802	B ₁	5.4790	B ₁	5.4832		
cc-pVXZ (frozen-core)										
A	B ₁	5.6572	B ₁	5.5252	B ₁	5.4542	B ₁	5.4515	B ₁	5.4431
aug-cc-pVXZ (frozen-core)										
A	B ₁	5.5006	B ₁	5.4371	B ₁	5.4300	B ₁	5.4337	B ₁	5.4345

A.5. Aluminiumsilicid

Tabelle A.16.: Liste der ersten 25 Molekülorbitale des Aluminiumsilicids AlSi (HF-SCF/aug-cc-pV5Z, $R=2.421483 \text{ \AA}$) mit Orbitalenergien ε_p und zugehöriger Symmetrie (Sym.). Die Orbitale bis ϕ_{15}^α bzw. ϕ_{12}^β sind besetzt.

p	Molekülorbitale ϕ_p^α			Molekülorbitale ϕ_p^β		
	$\varepsilon_p/\text{Hartree}$	ε_p/eV	Sym.	$\varepsilon_p/\text{Hartree}$	ε_p/eV	Sym.
1	-68.780039	-1871.600	a_1	-68.769179	-1871.305	a_1
2	-58.514109	-1592.250	a_1	-58.511564	-1592.181	a_1
3	-6.126761	-166.718	a_1	-6.115395	-166.408	a_1
4	-4.924323	-133.998	a_1	-4.921928	-133.932	a_1
5	-4.233162	-115.190	a_1	-4.210706	-114.579	a_1
6	-4.233117	-115.189	b_1	-4.210163	-114.564	b_2
7	-4.233117	-115.189	b_2	-4.210163	-114.564	b_1
8	-3.237720	-88.103	a_1	-3.229519	-87.880	b_2
9	-3.233267	-87.982	b_2	-3.229519	-87.880	b_1
10	-3.233267	-87.982	b_1	-3.224743	-87.750	a_1
11	-0.677108	-18.425	a_1	-0.496448	-13.509	a_1
12	-0.432062	-11.757	a_1	-0.328750	-8.946	a_1
13	-0.292782	-7.967	a_1	0.003302	0.090	b_2
14	-0.292529	-7.960	b_2	0.003302	0.090	b_1
15	-0.292529	-7.960	b_1	0.003890	0.106	a_1
16	0.015815	0.430	b_1	0.024965	0.679	a_1
17	0.015815	0.430	b_2	0.033687	0.917	b_2
18	0.023503	0.640	a_1	0.033687	0.917	b_1
19	0.025450	0.693	a_1	0.038428	1.046	a_1
20	0.037452	1.019	b_1	0.054419	1.481	a_1
21	0.037452	1.019	b_2	0.055969	1.523	b_1
22	0.051451	1.400	a_1	0.055969	1.523	b_2
23	0.059491	1.619	b_1	0.084852	2.309	a_1
24	0.059491	1.619	b_2	0.084852	2.309	a_2
25	0.076970	2.094	a_1	0.086373	2.350	b_1

Tabelle A.17.: EOMEE-CCSD-Eigenvektoren für AlSi (Quartett). Die Indizes der Orbitale ϕ_i entsprechen der Nummerierung in Abb. 4.17.

Zustand	$\Delta E_{\text{exc}}/\text{a.u.}$	linksseitiger Eigenvektor		rechtsseitiger Eigenvektor	
		Anregung	Koeffizient	Anregung	Koeffizient
A $^4\Pi$	2.3661	$\phi_{13}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_1)$	0.59661	$\phi_{13}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_1)$	-0.60780
		$\phi_{13}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{20}^\alpha (b_1)$	-0.52289	$\phi_{13}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{20}^\alpha (b_1)$	0.53560
		$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{14}^\beta (b_1)$	-0.36584	$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{14}^\beta (b_1)$	0.35353
		$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{18}^\beta (b_1)$	-0.17860	$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{18}^\beta (b_1)$	0.17261
		$\phi_{13}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{37}^\alpha (b_1)$	0.14629	$\phi_{13}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{37}^\alpha (b_1)$	-0.15492
B $^4\Sigma^-$	2.5079	$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{15}^\beta (a_1)$	0.56893	$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{15}^\beta (a_1)$	0.56982
		$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{19}^\beta (a_1)$	-0.35102	$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{19}^\beta (a_1)$	-0.35242
		$\phi_{15}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_1)$	0.31141	$\phi_{15}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_1)$	0.31949
		$\phi_{14}^\alpha (b_2) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_2)$	0.31141	$\phi_{14}^\alpha (b_2) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_2)$	0.31949
		$\phi_{15}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{20}^\alpha (b_1)$	-0.26710	$\phi_{15}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{20}^\alpha (b_1)$	-0.27503
C $^4\Delta$	2.7347	$\phi_{14}^\alpha (b_2) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_2)$	0.47457	$\phi_{15}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_1)$	-0.47891
		$\phi_{15}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_1)$	-0.47457	$\phi_{14}^\alpha (b_2) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_2)$	0.47891
		$\phi_{14}^\alpha (b_2) \rightarrow \phi_{21}^\alpha (b_2)$	-0.40610	$\phi_{14}^\alpha (b_2) \rightarrow \phi_{21}^\alpha (b_2)$	-0.41294
		$\phi_{15}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{20}^\alpha (b_1)$	0.40610	$\phi_{15}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{20}^\alpha (b_1)$	0.41294
		$\phi_{14}^\alpha (b_2) \rightarrow \phi_{29}^\alpha (b_2)$	0.11085	$\phi_{15}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{28}^\alpha (b_1)$	-0.11245
D $^4\Sigma^+$	2.8488	$\phi_{15}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_2)$	-0.47579	$\phi_{14}^\alpha (b_2) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_1)$	0.48014
		$\phi_{14}^\alpha (b_2) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_1)$	0.47579	$\phi_{15}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_2)$	-0.48014

A. Tabellarischer Anhang

		$\phi_{15}^{\alpha} (b_1) \rightarrow \phi_{21}^{\alpha} (b_2)$	0.40509	$\phi_{15}^{\alpha} (b_1) \rightarrow \phi_{21}^{\alpha} (b_2)$	0.41194
		$\phi_{14}^{\alpha} (b_2) \rightarrow \phi_{20}^{\alpha} (b_1)$	-0.40509	$\phi_{14}^{\alpha} (b_2) \rightarrow \phi_{20}^{\alpha} (b_1)$	-0.41194
		$\phi_{15}^{\alpha} (b_1) \rightarrow \phi_{29}^{\alpha} (b_2)$	-0.10707	$\phi_{15}^{\alpha} (b_1) \rightarrow \phi_{29}^{\alpha} (b_2)$	-0.10861
E $^4\Pi$	3.2258	$\phi_{12}^{\beta} (a_1) \rightarrow \phi_{14}^{\beta} (b_1)$	0.67525	$\phi_{12}^{\beta} (a_1) \rightarrow \phi_{14}^{\beta} (b_1)$	0.67276
		$\phi_{12}^{\beta} (a_1) \rightarrow \phi_{18}^{\beta} (b_1)$	0.34535	$\phi_{12}^{\beta} (a_1) \rightarrow \phi_{18}^{\beta} (b_1)$	0.34571
		$\phi_{13}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha} (b_1)$	0.29454	$\phi_{13}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha} (b_1)$	0.31175
		$\phi_{13}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{20}^{\alpha} (b_1)$	-0.24843	$\phi_{13}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{20}^{\alpha} (b_1)$	-0.26481
		$\phi_{12}^{\beta} (a_1) \rightarrow \phi_{25}^{\beta} (b_1)$	-0.19972	$\phi_{12}^{\beta} (a_1) \rightarrow \phi_{25}^{\beta} (b_1)$	-0.20360
		F $^4\Sigma^-$	3.9450	$\phi_{12}^{\beta} (a_1) \rightarrow \phi_{15}^{\beta} (a_1)$	-0.42044
$\phi_{14}^{\alpha} (b_2) \rightarrow \phi_{17}^{\alpha} (b_2)$	0.31989			$\phi_{15}^{\alpha} (b_1) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha} (b_1)$	0.32417
$\phi_{15}^{\alpha} (b_1) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha} (b_1)$	0.31989			$\phi_{14}^{\alpha} (b_2) \rightarrow \phi_{17}^{\alpha} (b_2)$	0.32417
$\phi_{13}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{25}^{\alpha} (a_1)$	0.31247			$\phi_{13}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{25}^{\alpha} (a_1)$	0.30846
$\phi_{14}^{\alpha} (b_2) \rightarrow \phi_{21}^{\alpha} (b_2)$	-0.26270			$\phi_{14}^{\alpha} (b_2) \rightarrow \phi_{21}^{\alpha} (b_2)$	-0.26693
G $^4\Pi$	4.3740			$\phi_{12}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha} (b_1)$	0.35950
		$\phi_{12}^{\beta} (a_1) \rightarrow \phi_{25}^{\beta} (b_1)$	-0.34659	$\phi_{12}^{\beta} (a_1) \rightarrow \phi_{25}^{\beta} (b_1)$	0.35108
		$\phi_{12}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{20}^{\alpha} (b_1)$	-0.32585	$\phi_{12}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{20}^{\alpha} (b_1)$	0.34541
		$\phi_{12}^{\beta} (a_1) \rightarrow \phi_{29}^{\beta} (b_1)$	0.31551	$\phi_{12}^{\beta} (a_1) \rightarrow \phi_{29}^{\beta} (b_1)$	-0.32026
		$\phi_{12}^{\beta} (a_1) \rightarrow \phi_{21}^{\beta} (b_1)$	0.29731	$\phi_{12}^{\beta} (a_1) \rightarrow \phi_{21}^{\beta} (b_1)$	-0.30028
		H $^4\Pi$	4.8203	$\phi_{15}^{\alpha} (b_1) \rightarrow \phi_{25}^{\alpha} (a_1)$	0.55084
$\phi_{15}^{\alpha} (b_1) \rightarrow \phi_{18}^{\alpha} (a_1)$	-0.51500			$\phi_{15}^{\alpha} (b_1) \rightarrow \phi_{18}^{\alpha} (a_1)$	0.51699
$\phi_{15}^{\alpha} (b_1) \rightarrow \phi_{19}^{\alpha} (a_1)$	0.40129			$\phi_{15}^{\alpha} (b_1) \rightarrow \phi_{19}^{\alpha} (a_1)$	-0.41332
$\phi_{15}^{\alpha} (b_1) \rightarrow \phi_{22}^{\alpha} (a_1)$	0.21005			$\phi_{15}^{\alpha} (b_1) \rightarrow \phi_{22}^{\alpha} (a_1)$	-0.21556
$\phi_{15}^{\alpha} (b_1) \rightarrow \phi_{41}^{\alpha} (a_1)$	-0.20404			$\phi_{15}^{\alpha} (b_1) \rightarrow \phi_{41}^{\alpha} (a_1)$	0.21043
I $^4\Sigma^-$	4.9535			$\phi_{13}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{19}^{\alpha} (a_1)$	0.60048
		$\phi_{13}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{22}^{\alpha} (a_1)$	0.36722	$\phi_{13}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{22}^{\alpha} (a_1)$	0.37978
		$\phi_{13}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{25}^{\alpha} (a_1)$	0.35430	$\phi_{13}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{25}^{\alpha} (a_1)$	0.34901
		$\phi_{13}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{18}^{\alpha} (a_1)$	-0.33768	$\phi_{13}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{18}^{\alpha} (a_1)$	-0.32950
		$\phi_{13}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{32}^{\alpha} (a_1)$	-0.16997	$\phi_{13}^{\alpha} (a_1) \rightarrow \phi_{32}^{\alpha} (a_1)$	-0.17591

Tabelle A.18.: Basissatzkonvergenz der Anregungsenergien ΔE_{exc} in eV für die angeregten Zustände von AlSi bei $R = 2.40496 \text{ \AA}$. Als Referenz (Ref) für die Anordnung der Zustände wurde fc-EOMEE-CCSD/aug-cc-pV5Z (vgl. Tabelle 4.18) verwendet.

Ref	$X = D$		$X = T$		$X = Q$		$X = 5$		$X = 6$	
aug-cc-pCVXZ										
A	B ₂	2.3608	B ₂	2.4050	B ₂	2.4109	B ₂	2.4150		
B	A ₂	2.5563	A ₂	2.5930	A ₂	2.5835	A ₂	2.5830		
C	A ₂	2.7593	A ₂	2.7842	A ₂	2.7852	A ₂	2.7867		
D	A ₁	2.8652	A ₁	2.8995	A ₁	2.9014	A ₁	2.9031		
E	B ₂	3.2818	B ₂	3.3100	B ₂	3.3015	B ₂	3.3022		
F	A ₂	3.9947	A ₂	4.0009	A ₂	4.0013	A ₂	4.0032		
G	B ₂	4.4096	B ₂	4.5390	B ₂	4.5594	B ₂	4.5709		
H	B ₂	4.8240	B ₂	4.8703	B ₂	4.8692	B ₂	4.8753		
I	A ₂	4.9495	A ₂	4.9933	A ₂	4.9872	A ₂	4.9960		
cc-pVXZ (frozen-core)										
A	B ₂	2.3463	B ₂	2.3737	B ₂	2.3669	B ₂	2.3704	B ₂	2.3708
B	A ₂	2.5316	A ₂	2.5321	A ₂	2.5096	A ₂	2.5066	A ₂	2.5048
C	A ₁	2.7549	A ₁	2.7763	A ₁	2.7696	A ₁	2.7705	A ₁	2.7699
D	A ₁	2.8567	A ₁	2.8898	A ₁	2.8845	A ₁	2.8857	A ₁	2.8853
E	B ₂	3.2767	B ₂	3.2456	B ₂	3.2106	B ₂	3.2060	B ₂	3.2024
F	A ₂	4.1180	A ₂	4.0482	A ₂	3.9982	A ₂	3.9908	A ₂	3.9833
G	B ₂	4.2870	B ₂	4.3749	B ₂	4.3690	B ₂	4.3765	B ₂	4.3774
H	B ₂	5.4138	B ₂	5.3010	B ₂	5.0936	B ₂	5.0590	B ₂	5.0071
I	B ₂	5.7424	A ₂	5.7313	A ₂	5.3840	A ₂	5.3238	A ₂	5.2468
aug-cc-pVXZ (frozen-core)										
A	B ₂	2.3410	B ₂	2.3653	B ₂	2.3641	B ₂	2.3687	B ₂	2.3703
B	A ₂	2.5184	A ₂	2.5239	A ₂	2.5076	A ₂	2.5051	A ₂	2.5040
C	A ₁	2.7442	A ₁	2.7674	A ₁	2.7672	A ₁	2.7686	A ₁	2.7692
D	A ₁	2.8494	A ₁	2.8815	A ₁	2.8823	A ₁	2.8840	A ₁	2.8847
E	B ₂	3.2386	B ₂	3.2210	B ₂	3.2016	B ₂	3.2006	B ₂	3.2001
F	A ₂	3.9847	A ₂	3.9830	A ₂	3.9780	A ₂	3.9760	A ₂	3.9757
G	B ₂	4.2883	B ₂	4.3600	B ₂	4.3640	B ₂	4.3716	B ₂	4.3748
H	B ₂	4.8180	B ₂	4.8593	B ₂	4.8473	B ₂	4.8486	B ₂	4.8470
I	A ₂	4.9422	A ₂	4.9724	A ₂	4.9489	A ₂	4.9508	A ₂	4.9490

A.6. Aluminiumphosphid

Tabelle A.19.: Liste der ersten 25 Molekülorbitale des Aluminiumphosphids AlP ($^3\Pi$ -Referenzzustand, HF-SCF/aug-cc-pV5Z, $R=2.219627$ Å) mit Orbitalenergien ε_p und zugehöriger Symmetrie (Sym.). Die Orbitale bis ϕ_{15}^α bzw. ϕ_{13}^β sind besetzt.

p	Molekülorbitale ϕ_p^α			Molekülorbitale ϕ_p^β		
	$\varepsilon_p/\text{Hartree}$	ε_p/eV	Sym.	$\varepsilon_p/\text{Hartree}$	ε_p/eV	Sym.
1	-79.935864	-2175.165	a_1	-79.924189	-2174.848	a_1
2	-58.521542	-1592.452	a_1	-58.519400	-1592.394	a_1
3	-7.478395	-203.497	a_1	-7.466842	-203.183	a_1
4	-5.379594	-146.386	b_2	-5.357429	-145.783	b_1
5	-5.377118	-146.319	a_1	-5.351242	-145.615	a_1
6	-5.367988	-146.070	b_1	-5.348140	-145.530	b_2
7	-4.932602	-134.223	a_1	-4.930124	-134.156	a_1
8	-3.247000	-88.355	a_1	-3.240561	-88.180	b_1
9	-3.241978	-88.219	b_2	-3.239219	-88.144	b_2
10	-3.239672	-88.156	b_1	-3.233406	-87.985	a_1
11	-0.803196	-21.856	a_1	-0.655466	-17.836	a_1
12	-0.468623	-12.752	a_1	-0.366395	-9.970	a_1
13	-0.364663	-9.923	b_2	-0.279138	-7.596	b_1
14	-0.337318	-9.179	a_1	-0.018532	-0.504	a_1
15	-0.314164	-8.549	b_1	-0.009469	-0.258	b_2
16	0.011542	0.314	b_2	0.021576	0.587	b_1
17	0.017664	0.481	b_1	0.025014	0.681	a_1
18	0.020912	0.569	a_1	0.029426	0.801	b_2
19	0.028843	0.785	a_1	0.034348	0.935	a_1
20	0.037545	1.022	b_2	0.049560	1.349	b_1
21	0.044048	1.199	b_1	0.065184	1.774	b_2
22	0.067185	1.828	a_1	0.069625	1.895	a_1
23	0.077842	2.118	b_2	0.083154	2.263	b_1
24	0.080305	2.185	a_1	0.083818	2.281	a_2
25	0.081633	2.221	b_1	0.083863	2.282	a_1

Tabelle A.20.: EOMEE-CCSD-Eigenvektoren für AIP ausgehend vom $^3\Pi$ -Referenzzustand. Die Indizes der Orbitale ϕ_i entsprechen der Nummerierung in Abb. 4.21. Doppelanregungen sind durch & verknüpft.

Zustand	$\Delta E_{exc}/a.u.$	linksseitiger Eigenvektor		rechtsseitiger Eigenvektor	
		Anregung	Koeffizient	Anregung	Koeffizient
(X) $^3\Pi$	0.0406	$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{15}^\beta (b_2)$	-0.80242	$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{15}^\beta (b_2)$	-0.80672
		$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{18}^\beta (b_2)$	-0.32394	$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{18}^\beta (b_2)$	-0.32668
		$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{29}^\beta (b_2)$	0.26201	$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{29}^\beta (b_2)$	0.26528
		$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{27}^\beta (b_2)$	-0.22955	$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{27}^\beta (b_2)$	-0.23225
		$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{21}^\beta (b_2)$	0.15924	$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{21}^\beta (b_2)$	0.16027
A	0.2025	$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{14}^\beta (a_1)$	-0.87389	$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{14}^\beta (a_1)$	-0.87467
		$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{19}^\beta (a_1)$	-0.23588	$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{19}^\beta (a_1)$	-0.23962
		$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{17}^\beta (a_1)$	-0.18365	$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{31}^\beta (a_1)$	0.18710
		$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{31}^\beta (a_1)$	0.18327	$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{17}^\beta (a_1)$	-0.18467
		$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{49}^\beta (a_1)$	0.08076	$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{49}^\beta (a_1)$	0.08261
B	2.5932	$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{15}^\beta (b_2)$	-0.66776	$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{15}^\beta (b_2)$	-0.65892
		$\phi_{14}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_2)$	-0.40911	$\phi_{14}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_2)$	-0.43098
		$\phi_{14}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{20}^\alpha (b_2)$	-0.33574	$\phi_{14}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{20}^\alpha (b_2)$	-0.35523
		$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{18}^\beta (b_2)$	-0.24660	$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{18}^\beta (b_2)$	-0.24414
		$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{27}^\beta (b_2)$	-0.14404	$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{27}^\beta (b_2)$	-0.14364
C $^3\Pi$	2.6665	$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{14}^\beta (a_1)$	0.44904	$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{14}^\beta (a_1)$	0.46553
		$\phi_{15}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{21}^\alpha (b_1)$	0.41894	$\phi_{15}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{21}^\alpha (b_1)$	0.44972
		$\phi_{15}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_1)$	0.37171	$\phi_{15}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_1)$	0.39615
		$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{20}^\beta (b_1)$	-0.34798	$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{20}^\beta (b_1)$	-0.29620
		$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{16}^\beta (b_1)$	0.21244	$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{16}^\beta (b_1)$	0.17809
D $^3\Pi$	2.8141	$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{14}^\beta (a_1)$	-0.56853	$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{14}^\beta (a_1)$	-0.60418
		$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{20}^\beta (b_1)$	-0.50622	$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{20}^\beta (b_1)$	-0.49491
		$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{16}^\beta (b_1)$	0.31923	$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{16}^\beta (b_1)$	0.30900
		$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{28}^\beta (b_1)$	-0.17436	$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{19}^\beta (a_1)$	-0.17471
		$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{19}^\beta (a_1)$	-0.16285	$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{28}^\beta (b_1)$	-0.16952
E $^3\Pi$	2.8994	$\phi_{15}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_2)$	0.56533	$\phi_{15}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_2)$	0.60188
		$\phi_{15}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{20}^\alpha (b_2)$	0.44752	$\phi_{15}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{20}^\alpha (b_2)$	0.47945
		$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{21}^\beta (b_2)$	-0.29374	$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{21}^\beta (b_2)$	-0.26709
		$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{29}^\beta (b_2)$	-0.22085	$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{29}^\beta (b_2)$	-0.20141
		$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{15}^\beta (b_2)$	-0.20500	$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{15}^\beta (b_2)$	-0.18341
F $^3\Pi$	3.2649	$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{21}^\beta (b_2)$	0.52404	$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{21}^\beta (b_2)$	0.51056
		$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{29}^\beta (b_2)$	0.38123	$\phi_{15}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_2)$	0.37653
		$\phi_{15}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_2)$	0.32948	$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{29}^\beta (b_2)$	0.37296
		$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{15}^\beta (b_2)$	0.28768	$\phi_{15}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{20}^\alpha (b_2)$	0.29884
		$\phi_{15}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{20}^\alpha (b_2)$	0.25973	$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{15}^\beta (b_2)$	0.27985
G	3.3518	$\phi_{14}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_2)$	0.54201	$\phi_{14}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_2)$	0.56124
		$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{15}^\beta (b_2)$	-0.45898	$\phi_{14}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{20}^\alpha (b_2)$	0.44827
		$\phi_{14}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{20}^\alpha (b_2)$	0.43059	$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{15}^\beta (b_2)$	-0.44309
		$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{18}^\beta (b_2)$	-0.19616	$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{18}^\beta (b_2)$	-0.19069
		$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{29}^\beta (b_2)$	0.18573	$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{29}^\beta (b_2)$	0.18322
H	3.3646	$\phi_{14}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{21}^\alpha (b_1)$	-0.64747	$\phi_{14}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{21}^\alpha (b_1)$	-0.65826
		$\phi_{14}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_1)$	-0.57088	$\phi_{14}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_1)$	-0.57663
		$\phi_{14}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{33}^\alpha (b_1)$	0.20783	$\phi_{14}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{33}^\alpha (b_1)$	0.21628
		$\phi_{14}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{29}^\alpha (b_1)$	-0.18703	$\phi_{14}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{29}^\alpha (b_1)$	-0.19284
		$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{20}^\beta (b_1)$	-0.16067	$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{20}^\beta (b_1)$	-0.14695
I $^3\Pi$	3.5297	$\phi_{13}^\alpha (b_2) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_2)$	-0.50779	$\phi_{13}^\alpha (b_2) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_2)$	-0.52164
		$\phi_{13}^\alpha (b_2) \rightarrow \phi_{20}^\alpha (b_2)$	-0.40422	$\phi_{13}^\alpha (b_2) \rightarrow \phi_{20}^\alpha (b_2)$	-0.41813
		$\phi_{15}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{21}^\alpha (b_1)$	0.34033	$\phi_{15}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{21}^\alpha (b_1)$	0.35082
		$\phi_{15}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_1)$	0.30869	$\phi_{15}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_1)$	0.31566
		$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{20}^\beta (b_1)$	0.23650	$\phi_{13}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{20}^\beta (b_1)$	0.23078

A. Tabellarischer Anhang

J ³ Π	4.0726	$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{21}^{\alpha}(\text{b}_1)$	0.61559	$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{21}^{\alpha}(\text{b}_1)$	0.63406
		$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{17}^{\alpha}(\text{b}_1)$	0.55534	$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{17}^{\alpha}(\text{b}_1)$	0.56659
		$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{29}^{\alpha}(\text{b}_1)$	0.21304	$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{29}^{\alpha}(\text{b}_1)$	0.21868
		$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{33}^{\alpha}(\text{b}_1)$	-0.19043	$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{33}^{\alpha}(\text{b}_1)$	-0.20206
		$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{21}^{\alpha}(\text{b}_1) \&$	0.15942	$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{21}^{\alpha}(\text{b}_1) \&$	0.13963
		$\phi_{12}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{14}^{\beta}(\text{a}_1)$		$\phi_{12}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{14}^{\beta}(\text{a}_1)$	
K ³ Π	4.6801	$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha}(\text{b}_2)$	0.35463	$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha}(\text{b}_2)$	0.38131
		$\phi_{13}^{\beta}(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{20}^{\beta}(\text{b}_1)$	0.30165	$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{20}^{\alpha}(\text{b}_2)$	0.29069
		$\phi_{12}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{14}^{\beta}(\text{a}_1)$	-0.29264	$\phi_{12}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{14}^{\beta}(\text{a}_1)$	-0.29019
		$\phi_{14}^{\alpha}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{24}^{\alpha}(\text{a}_1)$	-0.28348	$\phi_{13}^{\beta}(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{20}^{\beta}(\text{b}_1)$	0.28893
		$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{20}^{\alpha}(\text{b}_2)$	0.27003	$\phi_{14}^{\alpha}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{24}^{\alpha}(\text{a}_1)$	-0.27266
L	4.8958	$\phi_{13}^{\beta}(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{19}^{\beta}(\text{a}_1)$	0.44145	$\phi_{13}^{\beta}(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{19}^{\beta}(\text{a}_1)$	0.43085
		$\phi_{13}^{\beta}(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{26}^{\beta}(\text{a}_1)$	0.32214	$\phi_{13}^{\beta}(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{26}^{\beta}(\text{a}_1)$	0.32251
		$\phi_{13}^{\beta}(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{30}^{\beta}(\text{a}_1)$	0.29708	$\phi_{15}^{\alpha}(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{19}^{\alpha}(\text{a}_1)$	-0.30828
		$\phi_{15}^{\alpha}(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{19}^{\alpha}(\text{a}_1)$	-0.28816	$\phi_{13}^{\beta}(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{30}^{\beta}(\text{a}_1)$	0.29562
		$\phi_{15}^{\alpha}(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{24}^{\alpha}(\text{a}_1)$	-0.21728	$\phi_{15}^{\alpha}(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{24}^{\alpha}(\text{a}_1)$	-0.23009
M	4.9314	$\phi_{12}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{21}^{\beta}(\text{b}_2)$	0.40972	$\phi_{12}^{\alpha}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha}(\text{b}_2)$	0.42636
		$\phi_{12}^{\alpha}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha}(\text{b}_2)$	0.39764	$\phi_{12}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{21}^{\beta}(\text{b}_2)$	0.40533
		$\phi_{12}^{\alpha}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{20}^{\alpha}(\text{b}_2)$	0.33444	$\phi_{12}^{\alpha}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{20}^{\alpha}(\text{b}_2)$	0.35911
		$\phi_{12}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{29}^{\beta}(\text{b}_2)$	0.30435	$\phi_{12}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{29}^{\beta}(\text{b}_2)$	0.30206
		$\phi_{14}^{\alpha}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha}(\text{b}_2) \&$	-0.23090	$\phi_{14}^{\alpha}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha}(\text{b}_2) \&$	-0.20779
		$\phi_{12}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{14}^{\beta}(\text{a}_1)$		$\phi_{12}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{14}^{\beta}(\text{a}_1)$	
N	5.0999	$\phi_{12}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{20}^{\beta}(\text{b}_1)$	0.46980	$\phi_{12}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{20}^{\beta}(\text{b}_1)$	0.47115
		$\phi_{13}^{\beta}(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{19}^{\beta}(\text{a}_1)$	-0.43637	$\phi_{13}^{\beta}(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{19}^{\beta}(\text{a}_1)$	-0.42773
		$\phi_{12}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{16}^{\beta}(\text{b}_1)$	-0.27479	$\phi_{12}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{16}^{\beta}(\text{b}_1)$	-0.27459
		$\phi_{12}^{\alpha}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{21}^{\alpha}(\text{b}_1)$	0.24615	$\phi_{12}^{\alpha}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{21}^{\alpha}(\text{b}_1)$	0.26891
		$\phi_{12}^{\alpha}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{17}^{\alpha}(\text{b}_1)$	0.20458	$\phi_{12}^{\alpha}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{17}^{\alpha}(\text{b}_1)$	0.22246

Tabelle A.21.: Basissatzkonvergenz der Anregungsenergien ΔE_{exc} in eV für die angeregten Zustände von AIP (^3II -Referenzzustand) bei $R = 2.20841 \text{ \AA}$. Als Referenz (Ref) für die Anordnung der Zustände wurde fc-EOMEE-CCSD/aug-cc-pV5Z (vgl. Tabelle 4.23) verwendet.

Ref	$X = \text{D}$		$X = \text{T}$		$X = \text{Q}$		$X = 5$		$X = 6$	
aug-cc-pCVXZ										
(X)	B ₁	0.0238	B ₁	0.0357	B ₁	0.0376	B ₁	0.0379		
A	A ₂	0.1553	A ₂	0.2029	A ₂	0.2051	A ₂	0.2058		
B	B ₂	2.5865	A ₁	2.6600	A ₁	2.6649	A ₁	2.6696		
C	A ₁	2.6004	B ₂	2.6976	B ₂	2.7187	B ₂	2.7265		
D	B ₁	2.8013	B ₂	2.8691	B ₂	2.8781	B ₂	2.8846		
E	B ₂	2.8208	B ₁	2.9346	B ₁	2.9666	B ₁	2.9784		
F	B ₁	3.2031	B ₁	3.2966	B ₁	3.3271	B ₁	3.3384		
G	A ₁	3.3933	A ₂	3.4025	A ₁	3.4047	A ₁	3.4084		
H	A ₂	3.4199	A ₁	3.4035	A ₂	3.4113	A ₂	3.4168		
I	B ₂	3.5265	B ₂	3.5837	B ₂	3.5994	B ₂	3.6065		
J	B ₁	4.1275	B ₁	4.1449	B ₁	4.1543	B ₁	4.1595		
K	B ₂	4.7102	B ₂	4.7329	B ₂	4.7485	B ₂	4.7561		
L	A ₂	4.7575	A ₂	4.9192	A ₂	4.9572	A ₂	4.9744		
M	A ₁	4.9574	A ₁	5.0659	A ₁	5.0974	A ₁	5.1128		
N	A ₂	5.0886	A ₂	5.1690	A ₂	5.1850	A ₂	5.1976		
cc-pVXZ (frozen-core)										
(X)	B ₁	0.0219	B ₁	0.0333	B ₁	0.0375	B ₁	0.0401	B ₁	0.0410
A	A ₂	0.1395	A ₂	0.1994	A ₂	0.2180	A ₂	0.2249	A ₂	0.2280
B	B ₂	2.5322	A ₁	2.5840	A ₁	2.5769	A ₁	2.5784	A ₁	2.5780
C	A ₁	2.5697	B ₂	2.6524	B ₂	2.6697	B ₂	2.6767	B ₂	2.6796
D	B ₁	2.7346	B ₂	2.8145	B ₂	2.8225	B ₂	2.8292	B ₂	2.8320
E	B ₂	2.7957	B ₁	2.8771	B ₁	2.9064	B ₁	2.9192	B ₁	2.9243
F	B ₁	3.2011	B ₁	3.2676	B ₁	3.2851	B ₁	3.2955	B ₁	3.2977
G	A ₁	3.4259	A ₁	3.3714	A ₁	3.3525	A ₁	3.3502	A ₁	3.3471
H	A ₂	3.4764	A ₂	3.3989	A ₂	3.3820	A ₂	3.3812	A ₂	3.3781
I	B ₂	3.5066	B ₂	3.5476	B ₂	3.5486	B ₂	3.5520	B ₂	3.5524
J	B ₁	4.1086	B ₁	4.1075	B ₁	4.0968	B ₁	4.0962	B ₁	4.0948
K	A ₁	4.8778	B ₂	4.8083	B ₂	4.7474	B ₂	4.7387	B ₂	4.7245
L	B ₂	4.9204	A ₁	4.9273	A ₁	4.9346	A ₁	4.9455	A ₁	4.9475
M	B ₁	4.9497	A ₂	5.0607	A ₂	5.0176	A ₂	5.0090	A ₂	4.9926
N	A ₂	5.0767	B ₁	5.3125	A ₂	5.2765	A ₂	5.2488	A ₂	5.2186
aug-cc-pVXZ (frozen-core)										
(X)	B ₁	0.0241	B ₁	0.0366	B ₁	0.0388	B ₁	0.0407		
A	A ₂	0.1590	A ₂	0.2192	A ₂	0.2272	A ₂	0.2296		
B	B ₂	2.5577	A ₁	2.5797	A ₁	2.5734	A ₁	2.5758		
C	A ₁	2.5578	B ₂	2.6580	B ₂	2.6727	B ₂	2.6779		
D	B ₁	2.7553	B ₂	2.8168	B ₂	2.8248	B ₂	2.8301		
E	B ₂	2.7847	B ₁	2.8831	B ₁	2.9103	B ₁	2.9207		
F	B ₁	3.1717	B ₁	3.2572	B ₁	3.2829	B ₁	3.2925		
G	A ₁	3.3670	A ₁	3.3508	A ₁	3.3443	A ₁	3.3445		
H	A ₂	3.4030	A ₂	3.3700	A ₂	3.3721	A ₂	3.3741		
I	B ₂	3.4881	B ₂	3.5351	B ₂	3.5455	B ₂	3.5495		
J	B ₁	4.0843	B ₁	4.0878	B ₁	4.0914	B ₁	4.0927		
K	B ₂	4.6866	B ₂	4.6993	B ₂	4.7058	B ₂	4.7062		
L	A ₂	4.7363	A ₂	4.8819	A ₂	4.9072	A ₂	4.9176		
M	A ₁	4.8530	A ₁	4.9118	A ₁	4.9282	A ₁	4.9390		
N	B ₁	4.9789	A ₂	5.1017	A ₂	5.1070	A ₂	5.1147		

Tabelle A.22.: Liste der ersten 25 Molekülorbitale des Aluminiumphosphids AIP ($^3\Sigma^-$ -Referenzzustand, HF-SCF/aug-cc-pV5Z, $R=2.414875$ Å) mit Orbitalenergien ε_p und zugehöriger Symmetrie (Sym.). Die Orbitale bis ϕ_{15}^α bzw. ϕ_{13}^β sind besetzt.

p	Molekülorbitale ϕ_p^α			Molekülorbitale ϕ_p^β		
	$\varepsilon_p/\text{Hartree}$	ε_p/eV	Sym.	$\varepsilon_p/\text{Hartree}$	ε_p/eV	Sym.
1	-79.943393	-2175.370	a_1	-79.930357	-2175.016	a_1
2	-58.504467	-1591.988	a_1	-58.504500	-1591.988	a_1
3	-7.486166	-203.709	a_1	-7.472726	-203.343	a_1
4	-5.387532	-146.602	b_1	-5.366165	-146.021	a_1
5	-5.387532	-146.602	b_2	-5.354261	-145.697	b_2
6	-5.373521	-146.221	a_1	-5.354261	-145.697	b_1
7	-4.914365	-133.727	a_1	-4.914311	-133.725	a_1
8	-3.223500	-87.716	b_2	-3.223366	-87.712	a_1
9	-3.223500	-87.716	b_1	-3.222717	-87.695	b_2
10	-3.221558	-87.663	a_1	-3.222717	-87.695	b_1
11	-0.805223	-21.911	a_1	-0.642812	-17.492	a_1
12	-0.441389	-12.011	a_1	-0.415999	-11.320	a_1
13	-0.373708	-10.169	b_2	-0.275423	-7.495	a_1
14	-0.373708	-10.169	b_1	-0.007172	-0.195	b_2
15	-0.283663	-7.719	a_1	-0.007172	-0.195	b_1
16	0.014580	0.397	b_1	0.027013	0.735	a_1
17	0.014580	0.397	b_2	0.028033	0.763	a_1
18	0.025676	0.699	a_1	0.031180	0.848	b_2
19	0.027454	0.747	a_1	0.031180	0.848	b_1
20	0.041609	1.132	b_1	0.060275	1.640	b_2
21	0.041609	1.132	b_2	0.060275	1.640	b_1
22	0.065768	1.790	a_1	0.067012	1.823	a_1
23	0.075370	2.051	b_2	0.083314	2.267	a_1
24	0.075370	2.051	b_1	0.083314	2.267	a_2
25	0.080377	2.187	a_2	0.088381	2.405	a_1

Tabelle A.23.: EOMEE-CCSD-Eigenvektoren für AIP ausgehend vom ${}^3\Sigma^-$ -Referenzzustand. Die Indizes der Orbitale ϕ_i entsprechen der Nummerierung in Abb. 4.24. Doppelanregungen sind durch & verknüpft.

Zustand	$\Delta E_{\text{exc}}/\text{eV}$	linksseitiger Eigenvektor		rechtsseitiger Eigenvektor	
		Anregung	Koeffizient	Anregung	Koeffizient
0.3240		$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{15}^{\beta}(\text{b}_1)$	0.77590	$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{15}^{\beta}(\text{b}_1)$	0.78440
		$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{19}^{\beta}(\text{b}_1)$	0.33107	$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{19}^{\beta}(\text{b}_1)$	0.33568
		$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{26}^{\beta}(\text{b}_1)$	-0.23153	$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{26}^{\beta}(\text{b}_1)$	-0.23583
		$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{29}^{\beta}(\text{b}_1)$	0.19760	$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{29}^{\beta}(\text{b}_1)$	0.20076
		$\phi_{12}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{15}^{\beta}(\text{b}_1)$	0.15019	$\phi_{12}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{15}^{\beta}(\text{b}_1)$	0.14362
2.2342		$\phi_{15}^{\alpha}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha}(\text{b}_1)$	0.47038	$\phi_{15}^{\alpha}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha}(\text{b}_1)$	0.47781
		$\phi_{15}^{\alpha}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{20}^{\alpha}(\text{b}_1)$	-0.46470	$\phi_{15}^{\alpha}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{20}^{\alpha}(\text{b}_1)$	-0.47322
		$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{21}^{\beta}(\text{b}_1)$	-0.41504	$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{21}^{\beta}(\text{b}_1)$	-0.41483
		$\phi_{12}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{15}^{\beta}(\text{b}_1)$	-0.26273	$\phi_{12}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{15}^{\beta}(\text{b}_1)$	-0.25333
		$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{15}^{\beta}(\text{b}_1)$	0.24062	$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{15}^{\beta}(\text{b}_1)$	0.23661
3.3595		$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{21}^{\beta}(\text{b}_1)$	0.47250	$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{21}^{\beta}(\text{b}_1)$	0.48475
		$\phi_{15}^{\alpha}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha}(\text{b}_1)$	0.44922	$\phi_{15}^{\alpha}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha}(\text{b}_1)$	0.44575
		$\phi_{15}^{\alpha}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{20}^{\alpha}(\text{b}_1)$	-0.41140	$\phi_{15}^{\alpha}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{20}^{\alpha}(\text{b}_1)$	-0.41134
		$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{15}^{\beta}(\text{b}_1)$	-0.29016	$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{15}^{\beta}(\text{b}_1)$	-0.28940
		$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{29}^{\beta}(\text{b}_1)$	0.26234	$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{29}^{\beta}(\text{b}_1)$	0.27324
3.6112		$\phi_{12}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{15}^{\beta}(\text{b}_1)$	0.62400	$\phi_{12}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{15}^{\beta}(\text{b}_1)$	0.62198
		$\phi_{12}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{19}^{\beta}(\text{b}_1)$	0.27546	$\phi_{12}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{19}^{\beta}(\text{b}_1)$	0.27343
		$\phi_{12}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{26}^{\beta}(\text{b}_1)$	-0.20752	$\phi_{12}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{26}^{\beta}(\text{b}_1)$	-0.20494
		$\phi_{14}^{\alpha}(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha}(\text{b}_1)$ &	0.19152	$\phi_{14}^{\alpha}(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha}(\text{b}_1)$ &	0.19303
		$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{15}^{\beta}(\text{b}_1)$		$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{15}^{\beta}(\text{b}_1)$	
		$\phi_{14}^{\alpha}(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{20}^{\alpha}(\text{b}_1)$ &	-0.18752	$\phi_{14}^{\alpha}(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{20}^{\alpha}(\text{b}_1)$ &	-0.19092
4.4210		$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{25}^{\beta}(\text{a}_1)$	0.43804	$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{25}^{\beta}(\text{a}_1)$	0.43881
		$\phi_{15}^{\alpha}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{27}^{\alpha}(\text{a}_1)$	-0.39056	$\phi_{15}^{\alpha}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{27}^{\alpha}(\text{a}_1)$	-0.39517
		$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{16}^{\beta}(\text{a}_1)$	-0.35354	$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{16}^{\beta}(\text{a}_1)$	-0.35401
		$\phi_{15}^{\alpha}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{18}^{\alpha}(\text{a}_1)$	-0.29370	$\phi_{15}^{\alpha}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{18}^{\alpha}(\text{a}_1)$	-0.29725
		$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{30}^{\beta}(\text{a}_1)$	0.25808	$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{30}^{\beta}(\text{a}_1)$	0.26015
		4.6297		$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{17}^{\alpha}(\text{b}_2)$	0.44394
$\phi_{14}^{\alpha}(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha}(\text{b}_1)$	-0.44394			$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{17}^{\alpha}(\text{b}_2)$	0.44852
$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{21}^{\alpha}(\text{b}_2)$	-0.40991			$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{21}^{\alpha}(\text{b}_2)$	-0.41759
$\phi_{14}^{\alpha}(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{20}^{\alpha}(\text{b}_1)$	0.40991			$\phi_{14}^{\alpha}(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{20}^{\alpha}(\text{b}_1)$	0.41759
$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{32}^{\alpha}(\text{b}_2)$	0.13529			$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{32}^{\alpha}(\text{b}_2)$	0.14169
4.6847		$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha}(\text{b}_1)$	-0.40562	$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha}(\text{b}_1)$	-0.41921
		$\phi_{14}^{\alpha}(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{17}^{\alpha}(\text{b}_2)$	0.40562	$\phi_{14}^{\alpha}(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{17}^{\alpha}(\text{b}_2)$	0.41921
		$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{20}^{\alpha}(\text{b}_1)$	0.37258	$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{20}^{\alpha}(\text{b}_1)$	0.38851
		$\phi_{14}^{\alpha}(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{21}^{\alpha}(\text{b}_2)$	-0.37258	$\phi_{14}^{\alpha}(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{21}^{\alpha}(\text{b}_2)$	-0.38851
		$\phi_{15}^{\alpha}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha}(\text{b}_1)$ &	-0.18538	$\phi_{15}^{\alpha}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha}(\text{b}_1)$ &	-0.16808
4.6887		$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{14}^{\beta}(\text{b}_2)$		$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{14}^{\beta}(\text{b}_2)$	
		$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha}(\text{b}_1)$ &	0.36152	$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha}(\text{b}_1)$ &	0.35857
		$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{14}^{\beta}(\text{b}_2)$		$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{14}^{\beta}(\text{b}_2)$	
		$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{20}^{\alpha}(\text{b}_1)$ &	-0.35459	$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{20}^{\alpha}(\text{b}_1)$ &	-0.35281
		$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{14}^{\beta}(\text{b}_2)$		$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{14}^{\beta}(\text{b}_2)$	
		$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha}(\text{b}_1)$ &	0.18979	$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha}(\text{b}_1)$ &	0.18858
		$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{18}^{\beta}(\text{b}_2)$		$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{18}^{\beta}(\text{b}_2)$	
		$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{20}^{\alpha}(\text{b}_1)$ &	-0.18601	$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{20}^{\alpha}(\text{b}_1)$ &	-0.18540
4.8252		$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{18}^{\beta}(\text{b}_2)$		$\phi_{13}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{18}^{\beta}(\text{b}_2)$	
		$\phi_{12}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{15}^{\beta}(\text{b}_1)$	-0.18494	$\phi_{12}^{\beta}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{15}^{\beta}(\text{b}_1)$	-0.18404
		$\phi_{14}^{\alpha}(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha}(\text{b}_1)$	0.40762	$\phi_{14}^{\alpha}(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{16}^{\alpha}(\text{b}_1)$	0.41631
		$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{17}^{\alpha}(\text{b}_2)$	0.40762	$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{17}^{\alpha}(\text{b}_2)$	0.41631
		$\phi_{14}^{\alpha}(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{20}^{\alpha}(\text{b}_1)$	-0.37022	$\phi_{14}^{\alpha}(\text{b}_1) \rightarrow \phi_{20}^{\alpha}(\text{b}_1)$	-0.38041
		$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{21}^{\alpha}(\text{b}_2)$	-0.37022	$\phi_{13}^{\alpha}(\text{b}_2) \rightarrow \phi_{21}^{\alpha}(\text{b}_2)$	-0.38041
		$\phi_{15}^{\alpha}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{27}^{\alpha}(\text{a}_1)$	-0.18061	$\phi_{15}^{\alpha}(\text{a}_1) \rightarrow \phi_{27}^{\alpha}(\text{a}_1)$	-0.17345

5.0468	$\phi_{13}^{\beta}(\mathbf{a}_1) \rightarrow \phi_{17}^{\beta}(\mathbf{a}_1)$	-0.74259	$\phi_{13}^{\beta}(\mathbf{a}_1) \rightarrow \phi_{17}^{\beta}(\mathbf{a}_1)$	-0.74843
	$\phi_{13}^{\beta}(\mathbf{a}_1) \rightarrow \phi_{22}^{\beta}(\mathbf{a}_1)$	-0.32474	$\phi_{13}^{\beta}(\mathbf{a}_1) \rightarrow \phi_{22}^{\beta}(\mathbf{a}_1)$	-0.32856
	$\phi_{13}^{\beta}(\mathbf{a}_1) \rightarrow \phi_{31}^{\beta}(\mathbf{a}_1)$	0.25283	$\phi_{13}^{\beta}(\mathbf{a}_1) \rightarrow \phi_{31}^{\beta}(\mathbf{a}_1)$	0.26015
	$\phi_{15}^{\alpha}(\mathbf{a}_1) \rightarrow \phi_{19}^{\alpha}(\mathbf{a}_1)$	0.23534	$\phi_{15}^{\alpha}(\mathbf{a}_1) \rightarrow \phi_{19}^{\alpha}(\mathbf{a}_1)$	0.24163
	$\phi_{13}^{\beta}(\mathbf{a}_1) \rightarrow \phi_{38}^{\beta}(\mathbf{a}_1)$	0.18317	$\phi_{13}^{\beta}(\mathbf{a}_1) \rightarrow \phi_{38}^{\beta}(\mathbf{a}_1)$	0.18951

Tabelle A.24.: Basissatzkonvergenz der Anregungsenergien ΔE_{exc} in eV für die angeregten Zustände von AIP ($^3\Sigma^-$ -Referenzzustand) bei $R = 2.408695$ Å. Als Referenz (Ref) für die Anordnung der Zustände wurde fc-EOMEE-CCSD/aug-cc-pV5Z (vgl. Tabelle 4.23) verwendet.

Ref	X = D	X = T	X = Q	X = 5	X = 6
aug-cc-pCVXZ					
A'	B ₂ 0.3245	B ₂ 0.3209	B ₂ 0.3312	B ₂ 0.3348	
B'	B ₂ 2.1865	B ₂ 2.2457	B ₂ 2.2620	B ₂ 2.2695	
C'	B ₂ 3.3337	B ₂ 3.3525	B ₂ 3.3734	B ₂ 3.3819	
D'	B ₂ 3.6459	B ₂ 3.7813	B ₂ 3.8043	B ₂ 3.8144	
E'	A ₂ 4.3266	A ₂ 4.4118	A ₂ 4.4472	A ₂ 4.4600	
F'	A ₁ 4.6558	A ₁ 4.6661	A ₁ 4.6812	A ₁ 4.6885	
F'	A ₂ 4.6558	A ₂ 4.6661	A ₂ 4.6812	A ₂ 4.6885	
G'	B ₂ 4.6583	A ₁ 4.7503	A ₁ 4.7738	A ₁ 4.7831	
H'	A ₁ 4.6974	A ₂ 4.8474	A ₂ 4.8684	A ₂ 4.8771	
I'	A ₂ 4.8191	B ₂ 5.0378	A ₂ 5.0664	A ₂ 5.0807	
J'	A ₂ 4.9441	A ₂ 5.0579	B ₂ 5.1401	B ₂ 5.1749	
cc-pVXZ (frozen-core)					
A'	B ₂ 0.3217	B ₂ 0.3154	B ₂ 0.3132	B ₂ 0.3184	B ₂ 0.3189
B'	B ₂ 2.1581	B ₂ 2.2152	B ₂ 2.2257	B ₂ 2.2360	B ₂ 2.2390
C'	B ₂ 3.3185	B ₂ 3.3529	B ₂ 3.3627	B ₂ 3.3720	B ₂ 3.3734
D'	B ₂ 3.5100	B ₂ 3.6008	B ₂ 3.5963	B ₂ 3.6039	B ₂ 3.6041
E'	B ₂ 4.3421	A ₂ 4.5680	A ₂ 4.4895	A ₂ 4.4816	A ₂ 4.4660
F'	A ₁ 4.4624	B ₂ 4.6103	A ₁ 4.6392	A ₁ 4.6467	A ₁ 4.6480
F'	A ₁ 4.5848	A ₁ 4.6309	A ₂ 4.6392	A ₂ 4.6467	A ₂ 4.6480
G'	A ₂ 4.5848	A ₂ 4.6309	B ₂ 4.6597	B ₂ 4.6891	B ₂ 4.6971
H'	A ₂ 4.5940	A ₁ 4.6491	A ₁ 4.6803	A ₁ 4.6962	A ₁ 4.7010
I'	A ₂ 4.7972	A ₂ 4.8460	A ₂ 4.8474	A ₂ 4.8538	A ₂ 4.8525
J'	A ₁ 4.9538	A ₁ 5.1747	A ₁ 5.2399	A ₁ 5.2750	A ₁ 5.2871
aug-cc-pVXZ (frozen-core)					
A'	B ₂ 0.3149	B ₂ 0.3011	B ₂ 0.3068	B ₂ 0.3150	B ₂ 0.3174
B'	B ₂ 2.1701	B ₂ 2.2128	B ₂ 2.2242	B ₂ 2.2347	B ₂ 2.2387
C'	B ₂ 3.3157	B ₂ 3.3367	B ₂ 3.3552	B ₂ 3.3669	B ₂ 3.3713
D'	B ₂ 3.5148	B ₂ 3.5855	B ₂ 3.5892	B ₂ 3.5991	B ₂ 3.6020
E'	A ₂ 4.3157	A ₂ 4.3943	A ₂ 4.4207	A ₂ 4.4317	A ₂ 4.4360
F'	B ₂ 4.3846	B ₂ 4.6119	A ₁ 4.6359	A ₁ 4.6432	A ₁ 4.6462
F'	A ₁ 4.5549	A ₁ 4.6233	A ₂ 4.6359	A ₂ 4.6432	A ₂ 4.6462
G'	A ₁ 4.6096	A ₂ 4.6233	B ₂ 4.6606	B ₂ 4.6875	B ₂ 4.6964
H'	A ₂ 4.6096	A ₁ 4.6531	A ₁ 4.6816	A ₁ 4.6957	A ₁ 4.7008
I'	A ₂ 4.7852	A ₂ 4.8141	A ₂ 4.8322	A ₂ 4.8415	A ₂ 4.8452
J'	A ₂ 4.9399	A ₂ 5.0436	A ₂ 5.0368	A ₂ 5.0499	A ₂ 5.0522

A.7. Aluminiumsulfid

Tabelle A.25.: Liste der ersten 25 Molekülorbitale des Aluminiumsulfids AlS (HF-SCF/aug-cc-pV5Z, $R = 2.031401 \text{ \AA}$) mit Orbitalenergien ε_p und zugehöriger Symmetrie (Sym.). Die Orbitale bis ϕ_{15}^α bzw. ϕ_{14}^β sind besetzt.

p	Molekülorbitale ϕ_p^α			Molekülorbitale ϕ_p^β		
	$\varepsilon_p/\text{Hartree}$	ε_p/eV	Sym.	$\varepsilon_p/\text{Hartree}$	ε_p/eV	Sym.
1	-91.910831	-2501.021	a_1	-91.907418	-2500.928	a_1
2	-58.536521	-1592.860	a_1	-58.531903	-1592.734	a_1
3	-8.912995	-242.535	a_1	-8.909834	-242.449	a_1
4	-6.599965	-179.594	a_1	-6.590006	-179.323	b_1
5	-6.591768	-179.371	b_2	-6.590006	-179.323	b_2
6	-6.591768	-179.371	b_1	-6.584428	-179.171	a_1
7	-4.949481	-134.682	a_1	-4.941684	-134.470	a_1
8	-3.263648	-88.808	a_1	-3.255032	-88.574	b_2
9	-3.258205	-88.660	b_1	-3.255032	-88.574	b_1
10	-3.258205	-88.660	b_2	-3.247958	-88.381	a_1
11	-0.891297	-24.253	a_1	-0.853370	-23.221	a_1
12	-0.496525	-13.511	a_1	-0.415618	-11.310	a_1
13	-0.373420	-10.161	a_1	-0.346861	-9.439	b_2
14	-0.350422	-9.535	b_1	-0.346861	-9.439	b_1
15	-0.350422	-9.535	b_2	-0.043051	-1.171	a_1
16	0.008705	0.237	b_2	0.018556	0.505	b_1
17	0.008705	0.237	b_1	0.018556	0.505	b_2
18	0.015155	0.412	a_1	0.019983	0.544	a_1
19	0.035445	0.964	a_1	0.040656	1.106	a_1
20	0.036686	0.998	b_2	0.052688	1.434	b_1
21	0.036686	0.998	b_1	0.052688	1.434	b_2
22	0.071156	1.936	a_1	0.075230	2.047	a_1
23	0.082244	2.238	a_2	0.083045	2.260	a_1
24	0.082244	2.238	a_1	0.083045	2.260	a_2
25	0.082380	2.242	a_1	0.089527	2.436	a_1

Tabelle A.26.: EOMEE-CCSD-Eigenvektoren für AIS (Dublett). Die Indizes der Orbitale ϕ_i entsprechen der Nummerierung in Abb. 4.27.

Zustand	$\Delta E_{exc}/a.u.$	linksseitiger Eigenvektor		rechtsseitiger Eigenvektor	
		Anregung	Koeffizient	Anregung	Koeffizient
A $^2\Pi$	1.1123	$\phi_{14}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{15}^\beta (a_1)$	0.88412	$\phi_{14}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{15}^\beta (a_1)$	0.88981
		$\phi_{14}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{18}^\beta (a_1)$	0.18320	$\phi_{14}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{18}^\beta (a_1)$	0.18413
		$\phi_{14}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{19}^\beta (a_1)$	0.12478	$\phi_{14}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{19}^\beta (a_1)$	0.12853
		$\phi_{14}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{25}^\beta (a_1)$	0.12387	$\phi_{14}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{25}^\beta (a_1)$	0.12199
		$\phi_{14}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{30}^\beta (a_1)$	-0.10662	$\phi_{14}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{30}^\beta (a_1)$	-0.10465
B $^2\Sigma^+$	3.1091	$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{15}^\beta (a_1)$	-0.72248	$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{15}^\beta (a_1)$	-0.71431
		$\phi_{15}^\alpha (b_2) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_2)$	-0.28589	$\phi_{15}^\alpha (b_2) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_2)$	-0.29878
		$\phi_{14}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_1)$	-0.28589	$\phi_{14}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_1)$	-0.29878
		$\phi_{15}^\alpha (b_2) \rightarrow \phi_{20}^\alpha (b_2)$	0.19542	$\phi_{15}^\alpha (b_2) \rightarrow \phi_{20}^\alpha (b_2)$	0.20563
		$\phi_{14}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{21}^\alpha (b_1)$	0.19542	$\phi_{14}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{21}^\alpha (b_1)$	0.20563
C $^2\Sigma^+$	3.7188	$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{15}^\beta (a_1)$	-0.37181	$\phi_{12}^\beta (a_1) \rightarrow \phi_{15}^\beta (a_1)$	-0.37174
		$\phi_{13}^\beta (b_2) \rightarrow \phi_{21}^\beta (b_2)$	0.33233	$\phi_{14}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{20}^\beta (b_1)$	0.33785
		$\phi_{14}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{20}^\beta (b_1)$	0.33233	$\phi_{13}^\beta (b_2) \rightarrow \phi_{21}^\beta (b_2)$	0.33785
		$\phi_{14}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_1)$	0.26140	$\phi_{14}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_1)$	0.26958
		$\phi_{15}^\alpha (b_2) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_2)$	0.26140	$\phi_{15}^\alpha (b_2) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_2)$	0.26958
D $^2\Delta$	3.8130	$\phi_{15}^\alpha (b_2) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_1)$	-0.48067	$\phi_{15}^\alpha (b_2) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_1)$	-0.49076
		$\phi_{14}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_2)$	-0.48067	$\phi_{14}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_2)$	-0.49076
		$\phi_{14}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{20}^\alpha (b_2)$	0.32247	$\phi_{14}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{20}^\alpha (b_2)$	0.33146
		$\phi_{15}^\alpha (b_2) \rightarrow \phi_{21}^\alpha (b_1)$	0.32247	$\phi_{15}^\alpha (b_2) \rightarrow \phi_{21}^\alpha (b_1)$	0.33146
		$\phi_{13}^\beta (b_2) \rightarrow \phi_{20}^\beta (b_1)$	-0.16416	$\phi_{13}^\beta (b_2) \rightarrow \phi_{20}^\beta (b_1)$	-0.15529
E $^2\Pi$	3.8215	$\phi_{13}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_1)$	0.73738	$\phi_{13}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_1)$	-0.74285
		$\phi_{13}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{21}^\alpha (b_1)$	-0.50055	$\phi_{13}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{21}^\alpha (b_1)$	0.50716
		$\phi_{13}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{33}^\alpha (b_1)$	0.19107	$\phi_{13}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{33}^\alpha (b_1)$	-0.19738
		$\phi_{13}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{26}^\alpha (b_1)$	0.15171	$\phi_{13}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{26}^\alpha (b_1)$	-0.15480
		$\phi_{13}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{29}^\alpha (b_1)$	0.13352	$\phi_{13}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{29}^\alpha (b_1)$	-0.13734
F $^2\Sigma^-$	3.9990	$\phi_{14}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_2)$	-0.51777	$\phi_{14}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{16}^\alpha (b_2)$	-0.52346
		$\phi_{15}^\alpha (b_2) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_1)$	0.51777	$\phi_{15}^\alpha (b_2) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_1)$	0.52346
		$\phi_{14}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{20}^\alpha (b_2)$	0.34435	$\phi_{14}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{20}^\alpha (b_2)$	0.35062
		$\phi_{15}^\alpha (b_2) \rightarrow \phi_{21}^\alpha (b_1)$	-0.34435	$\phi_{15}^\alpha (b_2) \rightarrow \phi_{21}^\alpha (b_1)$	-0.35062
		$\phi_{14}^\alpha (b_1) \rightarrow \phi_{27}^\alpha (b_2)$	-0.12569	$\phi_{15}^\alpha (b_2) \rightarrow \phi_{26}^\alpha (b_1)$	0.12642
G $^2\Delta$	4.3164	$\phi_{14}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{21}^\beta (b_2)$	0.44318	$\phi_{14}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{21}^\beta (b_2)$	0.44605
		$\phi_{13}^\beta (b_2) \rightarrow \phi_{20}^\beta (b_1)$	0.44318	$\phi_{13}^\beta (b_2) \rightarrow \phi_{20}^\beta (b_1)$	0.44605
		$\phi_{14}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{17}^\beta (b_2)$	-0.30323	$\phi_{14}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{17}^\beta (b_2)$	-0.30313
		$\phi_{13}^\beta (b_2) \rightarrow \phi_{16}^\beta (b_1)$	-0.30323	$\phi_{13}^\beta (b_2) \rightarrow \phi_{16}^\beta (b_1)$	-0.30313
		$\phi_{15}^\alpha (b_2) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_1)$	-0.17537	$\phi_{15}^\alpha (b_2) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_1)$	-0.19068
H $^2\Sigma^-$	4.4094	$\phi_{14}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{21}^\beta (b_2)$	0.47235	$\phi_{14}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{21}^\beta (b_2)$	-0.47993
		$\phi_{13}^\beta (b_2) \rightarrow \phi_{20}^\beta (b_1)$	-0.47235	$\phi_{13}^\beta (b_2) \rightarrow \phi_{20}^\beta (b_1)$	0.47993
		$\phi_{14}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{17}^\beta (b_2)$	-0.32538	$\phi_{13}^\beta (b_2) \rightarrow \phi_{16}^\beta (b_1)$	-0.32841
		$\phi_{13}^\beta (b_2) \rightarrow \phi_{16}^\beta (b_1)$	0.32538	$\phi_{14}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{17}^\beta (b_2)$	0.32841
		$\phi_{14}^\beta (b_1) \rightarrow \phi_{28}^\beta (b_2)$	-0.18098	$\phi_{13}^\beta (b_2) \rightarrow \phi_{29}^\beta (b_1)$	-0.18356

Tabelle A.27.: Basissatzkonvergenz der Anregungsenergien ΔE_{exc} in eV für die angeregten Zustände von AIS bei $R = 2.02954 \text{ \AA}$. Als Referenz (Ref) für die Anordnung der Zustände wurde fc-EOMEE-CCSD/aug-cc-pV5Z (vgl. Tabelle 4.27) verwendet.

Ref	$X = D$		$X = T$		$X = Q$		$X = 5$		$X = 6$	
aug-cc-pCVXZ										
A	B ₁	1.0430	B ₁	1.0496	B ₁	1.0770				
B	A ₁	3.0692	A ₁	3.0849	A ₁	3.1141				
C	A ₁	3.6452	A ₁	3.7161	A ₁	3.7610				
D	A ₁	3.7387	A ₁	3.7994	A ₁	3.8369				
D	A ₂	3.7387	A ₂	3.7994	A ₂	3.8369				
E	B ₁	3.8581	B ₁	3.8289	B ₁	3.8486				
F	A ₂	3.9365	A ₂	3.9835	A ₂	4.0195				
G	A ₁	4.2621	A ₁	4.3182	A ₁	4.3588				
G	A ₂	4.2621	A ₂	4.3182	A ₂	4.3588				
H	A ₂	4.3582	A ₂	4.4026	A ₂	4.4470				
cc-pVXZ (frozen-core)										
A	B ₁	0.9857	B ₁	1.0502	B ₁	1.0928	B ₁	1.1149	B ₁	1.1227
B	A ₁	3.0235	A ₁	3.0563	A ₁	3.0899	A ₁	3.1109	A ₁	3.1185
C	A ₁	3.5556	A ₁	3.6566	A ₁	3.7007	A ₁	3.7211	A ₁	3.7295
D	A ₁	3.7002	A ₁	3.7722	A ₁	3.8022	A ₁	3.8172	A ₁	3.8235
D	A ₂	3.7002	A ₂	3.7722	A ₂	3.8022	A ₂	3.8172	A ₂	3.8235
E	A ₂	3.9196	B ₁	3.8342	B ₁	3.8283	B ₁	3.8303	B ₁	3.8288
F	B ₁	3.9343	A ₂	3.9674	A ₂	3.9907	A ₂	4.0044	A ₂	4.0097
G	A ₁	4.2232	A ₁	4.2793	A ₁	4.3088	A ₁	4.3239	A ₁	4.3291
G	A ₂	4.2232	A ₂	4.2793	A ₂	4.3088	A ₂	4.3239	A ₂	4.3291
H	A ₂	4.3153	A ₂	4.3688	A ₂	4.4003	A ₂	4.4170	A ₂	4.4228
aug-cc-pVXZ (frozen-core)										
A	B ₁	1.0433	B ₁	1.0669	B ₁	1.1023	B ₁	1.1202	B ₁	1.1251
B	A ₁	3.0570	A ₁	3.0659	A ₁	3.0959	A ₁	3.1142	A ₁	3.1202
C	A ₁	3.6002	A ₁	3.6648	A ₁	3.7070	A ₁	3.7244	A ₁	3.7314
D	A ₁	3.7162	A ₁	3.7693	A ₁	3.8050	A ₁	3.8184	A ₁	3.8245
D	A ₂	3.7162	A ₂	3.7693	A ₂	3.8050	A ₂	3.8184	A ₂	3.8245
E	B ₁	3.8497	B ₁	3.8077	B ₁	3.8205	B ₁	3.8237	B ₁	3.8260
F	A ₂	3.9181	A ₂	3.9576	A ₂	3.9919	A ₂	4.0046	A ₂	4.0102
G	A ₁	4.2225	A ₁	4.2713	A ₁	4.3083	A ₁	4.3231	A ₁	4.3290
G	A ₂	4.2225	A ₂	4.2713	A ₂	4.3083	A ₂	4.3231	A ₂	4.3290
H	A ₂	4.3210	A ₂	4.3589	A ₂	4.4003	A ₂	4.4165	A ₂	4.4229

A.8. Aluminiumchlorid

Tabelle A.28.: Liste der ersten 25 Molekülorbitale ϕ_p des Aluminiumchlorids AlCl (HF-SCF/aug-cc-pV5Z, $R = 2.139401 \text{ \AA}$) mit Orbitalenergien ε_p und zugehöriger Symmetrie (Sym.). Die Orbitale bis ϕ_{15} sind besetzt.

p	$\varepsilon_p/\text{Hartree}$	ε_p/eV	Sym.
1	-104.810256	-2852.032	a_1
2	-58.517277	-1592.336	a_1
3	-10.537405	-286.737	a_1
4	-8.003710	-217.792	a_1
5	-8.003178	-217.778	b_1
6	-8.003178	-217.778	b_2
7	-4.926388	-134.054	a_1
8	-3.235113	-88.032	a_1
9	-3.234863	-88.025	b_2
10	-3.234863	-88.025	b_1
11	-1.067338	-29.044	a_1
12	-0.545176	-14.835	a_1
13	-0.460497	-12.531	b_1
14	-0.460497	-12.531	b_2
15	-0.330922	-9.005	a_1
16	0.015275	0.416	b_2
17	0.015275	0.416	b_1
18	0.024416	0.664	a_1
19	0.033898	0.922	a_1
20	0.045465	1.237	b_2
21	0.045465	1.237	b_1
22	0.075969	2.067	a_1
23	0.084999	2.313	a_2
24	0.084999	2.313	a_1
25	0.089813	2.444	a_1

Tabelle A.29.: EOMEE-CCSD-Eigenvektor für AlCl (Singulett). Die Indizes der Orbitale ϕ_i entsprechen der Nummerierung in Abb. 4.30.

Zustand	$\Delta E_{\text{exc}}/\text{a.u.}$	linksseitiger Eigenvektor		rechtsseitiger Eigenvektor	
		Anregung	Koeffizient	Anregung	Koeffizient
A $^1\Pi$	4.7696	$\phi_{15}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_1)$	-0.48121	$\phi_{15}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{17}^\alpha (b_1)$	-0.48078
		$\phi_{15}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{21}^\alpha (b_1)$	0.43386	$\phi_{15}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{21}^\alpha (b_1)$	0.43494
		$\phi_{15}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{32}^\alpha (b_1)$	-0.11944	$\phi_{15}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{32}^\alpha (b_1)$	-0.12187
		$\phi_{15}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{27}^\alpha (b_1)$	-0.09431	$\phi_{15}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{27}^\alpha (b_1)$	-0.09518
		$\phi_{15}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{45}^\alpha (b_1)$	0.05835	$\phi_{15}^\alpha (a_1) \rightarrow \phi_{45}^\alpha (b_1)$	0.06024

Tabelle A.30.: Basissatzkonvergenz der Anregungsenergien ΔE_{exc} in eV für die angeregten Zustände von AlCl bei $R = 2.13163 \text{ \AA}$. Als Referenz (Ref) für die Anordnung der Zustände wurde fc-EOMEE-CCSD/aug-cc-pV5Z (vgl. Tabelle 4.31) verwendet.

Ref	$X = D$		$X = T$		$X = Q$		$X = 5$		$X = 6$	
aug-cc-pCVXZ										
A	B ₁	4.8210	B ₁	4.7885	B ₁	4.7990	B ₁	4.8041		
cc-pVXZ (frozen-core)										
A	B ₁	4.8627	B ₁	4.7982	B ₁	4.7781	B ₁	4.7771	B ₁	4.7742
aug-cc-pVXZ (frozen-core)										
A	B ₁	4.8111	B ₁	4.7594	B ₁	4.7641	B ₁	4.7682	B ₁	4.7694

Literaturverzeichnis

- [1] T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic Structure Theory*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester (2004)
- [2] L. A. Mück, V. Lattanzi, S. Thorwirth, M. C. McCarthy, J. Gauss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 3695 (2012)
- [3] R. Engel, P. Reid, *Physikalische Chemie*, Pearson Studium, München (2006)
- [4] M. W. Chase, Jr. in NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4. Edition (1998)
<http://kinetics.nist.gov/janaf>
- [5] Computational Chemistry Comparison and Benchmarking Database,
<http://cccbdb.nist.gov>
- [6] K. A. Peterson, D. Feller, D. A. Dixon, *Theor. Chem. Acc.* **131**, 1079 (2012)
- [7] M. E. Harding, J. Gauss, K. Pflüger, H.-J. Werner, *J. Phys. Chem. A* **111**, 13623 (2007)
- [8] A. Karton, J. M. L. Martin, *Mol. Phys.* **105**, 2499 (2007)
- [9] J. Vázquez, M. E. Harding, J. Gauss, J. F. Stanton, *J. Phys. Chem. A* **113**, 12447 (2009)
- [10] M. E. Harding, J. Vázquez, J. Gauss, J. F. Stanton, M. Kállay, *J. Chem. Phys.* **135**, 044513 (2011)
- [11] P. Szakács, J. Csontos, S. Das, M. Kállay, *J. Phys. Chem. A* **115**, 3144 (2011)
- [12] D. P. Tabor, M. E. Harding, T. Ichino, J. F. Stanton, *Phys. Chem. A* **116**, 7668 (2012)
- [13] H. Lee, J. H. Baraban, R. W. Field, J. F. Stanton, *J. Phys. Chem. A* **117**, 11679 (2013)
- [14] J. M. L. Martin, G. de Oliveira, *J. Chem. Phys.* **111**, 1843 (1999)
- [15] A. D. Boese, M. Oren, O. Atasoylu, J. M. L. Martin, M. Kállay, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **120**, 4129 (2004)
- [16] A. Karton, E. Rabinovich, J. M. L. Martin, B. Ruscic, *J. Chem. Phys.* **125**, 144108 (2006)
- [17] A. Tajti, P. G. Szalay, A. G. Császár, M. Kállay, J. Gauss, E. F. Valeev, B. A. Flowers, J. Vázquez, J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **121**, 11599 (2004)
- [18] Y. J. Bomble, J. Vázquez, M. Kállay, C. Michauk, P. G. Szalay, A. G. Császár, J. Gauss, J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **125**, 064108 (2006)
- [19] M. E. Harding, J. Vázquez, B. Ruscic, A. K. Wilson, J. Gauss, J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **128**, 114111 (2008)
- [20] J. Čížek, *J. Chem. Phys.* **45**, 4256 (1966)
- [21] J. Čížek, *Adv. Chem. Phys.* **14**, 35 (1969)
- [22] J. Čížek, J. Paldus, *Int. J. Quantum Chem.* **5**, 359 (1971)

- [23] R. J. Bartlett, in *Modern Electronic Structure Theory*, editiert von D. R. Yarkony, World Scientific, Singapore, 1047 (1995)
- [24] J. Gauss, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, editiert von P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollmann, H. F. Schaefer III, P. R. Schreiner, Wiley, New York, 615 (1998)
- [25] I. Shavitt, R. J. Bartlett, *Many-Body Methods in Chemistry and Physics: MBPT and Coupled-Cluster Theory*, Cambridge University Press, Cambridge (2009)
- [26] G. D. Purvis III, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **76**, 1910 (1982)
- [27] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989)
- [28] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory.*, Dover Publications, New York (1989)
- [29] N. C. Handy, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **84**, 4481 (1986)
- [30] J. Gauss, A. Tajti, M. Kállay, J. F. Stanton, P. G. Szalay, *J. Chem. Phys.* **125**, 144111 (2006)
- [31] T. Saue, K. Fægri, T. Helgaker, O. Gropen, *Mol. Phys.* **91**, 937 (1997)
- [32] T. Saue, H. J. Aa. Jensen, *J. Chem. Phys.* **111**, 6211 (1999)
- [33] T. Yanai, T. Nakajima, Y. Ishikawa, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **114**, 6526 (2001)
- [34] L. Visscher, O. Visser, P. J. C. Aerts, H. Merenga, W. C. Nieuwport, *Comp. Phys. Comm.* **81**, 120 (1994)
- [35] T. Fleig, J. Olsen, L. Visscher, *J. Chem. Phys.* **119**, 2963 (2003)
- [36] T. Fleig, H. J. Aa. Jensen, J. Olsen, L. Visscher, *J. Chem. Phys.* **124**, 104106 (2006)
- [37] J. Thyssen, T. Fleig, H. J. Aa. Jensen, *J. Chem. Phys.* **129**, 034109 (2008)
- [38] S. Knecht, H. J. Aa. Jensen, T. Fleig, *J. Chem. Phys.* **132**, 014108 (2010)
- [39] L. Visscher, K. G. Dyall, T. J. Lee, *Int. J. Quantum Chem., Symp.* **29**, 411 (1995)
- [40] L. Visscher, T. J. Lee, K. G. Dyall, *J. Chem. Phys.* **105**, 8769 (1996)
- [41] W. Liu, G. Hong, D. Dai, L. Li, M. Dolg, *Theor. Chim. Acta* **96**, 75 (1997)
- [42] T. Yanai, H. Iikura, T. Nakajima, Y. Ishikawa, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **115**, 8267 (2001)
- [43] H. M. Quiney, P. Belanzoni, *J. Chem. Phys.* **117**, 5550 (2002)
- [44] K. G. Dyall, K. Fægri Jr., *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry*, Oxford University Press, Oxford (2007)
- [45] B. A. Hess, *Phys. Rev. A* **33**, 3742 (1986)
- [46] A. Wolf, M. Reiher, B. A. Hess, in *Relativistic Electronic Structure Theory. Part I. Fundamentals*, editiert von P. Schwerdtfeger, Elsevier, Amsterdam, 622 (2002)
- [47] K. Dyall, *J. Chem. Phys.* **106**, 9618 (1997)

- [48] W. Liu, D. Peng, J. Chem. Phys. **125**, 044102 (2006)
- [49] M. Iliaš, T. Saue, J. Chem. Phys. **126**, 064102 (2007)
- [50] D. Peng, W. Liu, Y. Xiao, L. Cheng, J. Chem. Phys. **127**, 104106 (2007)
- [51] J. Sikkema, L. Visscher, T. Saue, M. Iliaš, J. Chem. Phys. **131**, 124116 (2009)
- [52] W. Liu, D. Peng, J. Chem. Phys. **131**, 031104 (2009)
- [53] W. Liu, Mol. Phys. **108**, 1697 (2010)
- [54] T. Saue, Chem. Phys. Chem. **12**, 3077 (2011)
- [55] W. Kutzelnigg, Chem. Phys. **395**, 16 (2012)
- [56] L. Cheng, J. Gauss, J. Chem. Phys. **134**, 244112 (2011)
- [57] K. G. Dyall, J. Chem. Phys. **100**, 2118 (1994)
- [58] M. E. Harding, J. Vázquez, B. Ruscic, A. K. Wilson, J. Gauss, J. F. Stanton, J. Chem. Phys. **128**, 114111 (2008)
- [59] L. A. Mück, J. Gauss, J. Chem. Phys. **136**, 111103 (2012)
- [60] L. A. Mück, *Highly Accurate Quantum Chemistry: Spin-Orbit Splittings via Multireference Coupled-Cluster Methods and Applications in Heavy-Atom Main-Group Chemistry*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (2012)
- [61] U. S. Mahapatra, B. Datta, D. Mukherjee, Mol. Phys. **94**, 157 (1998)
- [62] U. S. Mahapatra, B. Datta, and D. Mukherjee, J. Chem. Phys. **110**, 6171 (1999)
- [63] D. Datta and D. Mukherjee, J. Chem. Phys. **134**, 054122 (2011)
- [64] P. Elliott, F. Furche, K. Burke, in *Reviews in Computational Chemistry* 26, editiert von K. B. Lipkowitz, T. R. Cundari, Wiley, New York, 91 (2009)
- [65] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, J. Phys. Chem. **96**, 135 (1992)
- [66] A. I. Krylov, Annu. Rev. Phys. Chem. **59**, 433 (2008)
- [67] J. F. Stanton, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **98**, 7029 (1993)
- [68] T. D. Crawford, H. F. Schaefer in *Reviews in Computational Chemistry*, editiert von K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd, Band 14, John Wiley & Sons Inc., New York (2000)
- [69] J. Noga, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **86**, 7041 (1987)
- [70] J. Noga, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **89**, 3401 (1988)
- [71] G. E. Scuseria, H. F. Schaefer III, Chem. Phys. Lett. **152**, 382 (1988)
- [72] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, Theor. Chim. Acta **80**, 387 (1991)
- [73] N. Oliphant, L. Adamowicz, J. Chem. Phys. **95**, 6645 (1991)
- [74] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **97**, 4282 (1992)
- [75] M. Kállay, P. R. Surján, J. Chem. Phys. **115**, 2945 (2001)

- [76] J. Olsen, J. Chem. Phys. **113**, 7140 (2000)
- [77] S. Hirata, J. Phys. Chem. A **107**, 9887 (2003)
- [78] J. Gauss, W. J. Lauderdale, J. F. Stanton, J. D. Watts, R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett. **182**, 207 (1991)
- [79] J. D. Watts, J. Gauss, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **98**, 8718 (1993)
- [80] B. Jeziorski, H. J. Monkhorst, Phys. Rev. A **24**, 1668 (1981)
- [81] A. Köhn, M. Hanauer, L. A. Mück, T.-C. Jagau, J. Gauss, WIREs Comput. Mol. Sci. **3**, 176 (2012)
- [82] D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, Prentice Hall, New York (1995)
- [83] H. B. Schlegel, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, editiert von P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollmann, H. F. Schaefer III, P. R. Schreiner, Wiley, New York, 1136 (1998)
- [84] I. M. Mills, in *Molecular Spectroscopy: Modern Research*, editiert von K. N. Rao, C.W. Mathews, Academic Press, New York, 115 (1972)
- [85] H. Monkhorst, Int. J. Quantum Chem. Sympos. **11**, 421 (1977)
- [86] D. Mukherjee, P. K. Mukherjee, Chem. Phys. **39**, 325 (1979)
- [87] K. Emrich, Nucl. Phys. A **351**, 379 (1981)
- [88] S. Ghosh, D. Mukherjee, Proc. Ind. Acad. Sci. **93**, 947 (1984)
- [89] H. Sekino, R. J. Bartlett, Int. J. Quantum Chem. Sympos. **18**, 255 (1984)
- [90] J. Geertsen, M. Rittby, R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett. **164**, 57 (1989).
- [91] R. E. Stanton, S. Havriliak, J. Chem. Phys. **81**, 1910 (1984)
- [92] W. Kutzelnigg, in *Explicitly Correlated Wave Functions in Chemistry and Physics*, editiert von J. Rychlewski, Band 13, Springer-Science+Business Media B. V., Dordrecht, 275 (2003)
- [93] J. Sucher, Phys. Rev. **22**, 348 (1980).
- [94] J. Sucher, Int. J. Quant. Chem. **25**, 3 (1981)
- [95] T. H. Dunning, Jr., J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989)
- [96] A. K. Wilson, T. van Mourik, T. H. Dunning, Jr., J. Mol. Struct. (Theochem) **388**, 339 (1996)
- [97] D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., J. Chem. Phys. **98**, 1358 (1993)
- [98] T. van Mourik, T. H. Dunning, Jr., Int. J. Quantum Chem. **76**, 205 (2000)
- [99] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., R. J. Harrison, J. Chem. Phys. **96**, 6796 (1992)
- [100] D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., J. Chem. Phys. **98**, 1358 (1993)
- [101] T. van Mourik, Mol. Phys. **96**, 529 (1999)
- [102] T. van Mourik, T. H. Dunning, Jr., Int. J. Quantum Chem. **76**, 205 (2000)

- [103] D. Feller, J. Chem. Phys. **96**, 6104 (1992)
- [104] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, J. Noga, J. Chem. Phys. **106**, 9639 (1997)
- [105] B. A. Heß, C. M. Marian, U. Wahlgren, O. Gropen, Chem. Phys. Lett. **251**, 365 (1996)
- [106] F. Neese, J. Chem. Phys. **122**, 034107 (2005)
- [107] CFOUR, ein quantenchemisches Programmpaket geschrieben von J. F. Stanton, J. Gauss, M. E. Harding, P. G. Szalay mit Beiträgen von A. A. Auer, R. J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D. E. Bernholdt, Y. J. Bomble, L. Cheng, O. Christiansen, M. Heckert, O. Heun, C. Huber, T.-C. Jagau, D. Jonsson, J. Jusélius, K. Klein, W. J. Lauderdale, F. Lipparini, D. A. Matthews, T. Metzroth, L. A. Mück, D. P. O'Neill, D. R. Price, E. Prochnow, C. Puzzarini, K. Ruud, F. Schiffmann, W. Schwalbach, C. Simmons, S. Stopkowicz, A. Tajti, J. Vázquez, F. Wang, J. D. Watts und den Integralpaketen MOLECULE (J. Almlöf und P. R. Taylor), PROPS (P. R. Taylor), ABACUS (T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Jørgensen und J. Olsen), und den ECP-Routinen von A. V. Mitin und C. van Wüllen. Für die aktuelle Version siehe <http://www.cfour.de>
- [108] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Constants of Diatomic Molecules*, Band 4, Van Nostrand Reinhold, New York (1979)
- [109] R. J. Donovan, D. J. Little, J. Konstantatos, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 **68**, 1812 (1972)
- [110] P. Bollmark, B. Lindgren, B. Rydh, U. Sassenberg, Phys. Scr. **17**, 561 (1978)
- [111] J. P. Maillard, J. Chauville, A. W. Mantz, J. Mol. Spectrosc. **63**, 120 (1976)
- [112] D. A. Ramsay, J. Chem. Phys. **20**, 1920 (1952)
- [113] F. Tamassia, J. M. Brown, K. M. Evenson, J. Chem. Phys. **110**, 7273 (1999)
- [114] N. Basco, R. D. Morse, J. Mol. Spectrosc. **45**, 35 (1973)
- [115] B. J. Drouin, C. E. Miller, H. S. P. Müller, E. A. Cohen, J. Mol. Spectrosc. **205**, 128 (2001)
- [116] M. K. Gilles, M. L. Polak, W. C. Lineberger, J. Chem. Phys. **95**, 4723 (1991)
- [117] L. Visscher, T. Enevoldsen, T. Saue, J. Oddershede, J. Chem. Phys. **109**, 9677 (1998)
- [118] A. D. Chervonnyi, Russ. J. Inorg. Chem. **55**, 556 (2010)
- [119] L. Pasternack, P. J. Dagdigian, J. Chem. Phys. **67**, 3854 (1977)
- [120] P. J. Dagdigian, H. W. Cruse, R. N. Zare, J. Chem. Phys. **62**, 1824 (1975)
- [121] P. Ho, R. P. Burns, High. Temp. Sci. **12**, 31 (1980)
- [122] C. M. Fu, R. P. Burns, High. Temp. Sci. **8**, 353 (1976)
- [123] L. V. Gurvich, I. V. Veits, *Thermodynamic Properties of Individual Substances*, Band 3, Nauka, Moskau, (1981)
- [124] C. A. Steams, F. J. Kohl, High Temp. Sci. **5**, 113 (1973)
- [125] D. S. Ginter, M. L. Ginter, K. K. Innes, Astrophys. J. **139**, 365 (1964)
- [126] B. Zeeman, Can. J. Phys. **32**, 9 (1954)

- [127] O. M. Uy, J. Drowart, *Trans. Faraday Soc.* **67**, 1293 (1971)
- [128] J. A. Pople, M. Head-Gordon, D. J. Fox, K. Raghavachari, L. A. Curtiss, *J. Chem. Phys.* **90**, 5622 (1989)
- [129] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **94**, 7221 (1991)
- [130] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **109**, 7764 (1998)
- [131] L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **126**, 084108 (2007)
- [132] A. L. L. East, W. D. Allen, A. G. Császár, in *Structure and Conformations of non-rigid Molecules*, editiert von J. Laane, M. Dakkouri, B. van der Veken, H. Oberhammer, Springer Science+Business Media, Dordrecht, 343 (1993)
- [133] A. L. L. East, W. D. Allen, *J. Chem. Phys.* **99**, 4638 (1993)
- [134] M. S. Schuurman, S. R. Muir, W. D. Allen, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **120**, 11586 (2004)
- [135] G. A. Petersson, Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley, J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.* **89**, 2193 (1988)
- [136] G. A. Petersson T. G. Tensfeldt, J. A. Montgomery Jr., *J. Chem. Phys.* **94**, 6091 (1991)
- [137] J. W. Ochterski, G. A. Petersson, J. A. Montgomery Jr., *J. Chem. Phys.* **104**, 2598 (1996)
- [138] P. M. Mayer, C. J. Parkinson, D. M. Smith, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **108**, 604 (1998)
- [139] N. J. DeYonker, T. R. Cundari, A. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **124**, 114104 (2006)
- [140] M. S. Schuurman, S. R. Muir, W. D. Allen, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **120**, 11586 (2004)
- [141] MRCC, ein quantenchemisches Programmpaket geschrieben von M. Kállay, Z. Rolik, J. Csontos, I. Ladjánszki, L. Szegedy, B. Ladóczki, G. Samu. Siehe auch Z. Rolik, L. Szegedy, I. Ladjánszki, B. Ladóczki, M. Kállay, *J. Chem. Phys.* **139**, 094105 (2013), sowie www.mrcc.hu
- [142] M. Heckert, *Hochgenaue Berechnungen von Energien und molekularen Eigenschaften mit Hilfe der Coupled-Cluster-Theorie*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2006)
- [143] A. Karton, J. M. L. Martin, *J. Phys. Chem. A* **111**, 5936 (2007)
- [144] M. Heckert, M. Kállay, J. Gauss, *Mol. Phys.* **103**, 2109 (2005)
- [145] A. Rutkowski, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **19**, 149 (1986)
- [146] W. Kutzelnigg, *Z. Phys. D* **11**, 15 (1989)
- [147] W. Klopper, *J. Comput. Chem.* **18**, 20 (1997)
- [148] G. Herzberg, L. G. Mundie, *J. Chem. Phys.* **8**, 263 (1940)
- [149] A. G. Gaydon, *Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules*, 2. Ausgabe, Chapman and Hall Ltd., London (1953)

- [150] D. N. Sathyanarayana, *Vibrational Spectroscopy: Theory and Applications*, New Age International, New Delhi (2005)
- [151] B. Narasimhamurthy, N. Rajamanickam, *J. Astrophys. Astr.* **4**, 53 (1983)
- [152] E. Bengtsson-Knave, *Nova Acta Regiae Soc. Sci. Ups. Ser.* **4**, 6 (1932)
- [153] G. Meloni, K. A. Gingerich, *J. Chem. Phys.* **113**, 10978 (2000)
- [154] J. D. Simmons, J. K. McDonald. *J. Mol. Spectrosc.* **41**, 584 (1972)
- [155] S. R. Langhoff, C. W. Bauschlicher, Jr., L. G. M. Pettersson, *J. Chem. Phys.* **89**, 7354 (1988)
- [156] G. L. Gutsev, P. Jena, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **110**, 2928 (1999)
- [157] L. Andrews. M. Zhou. G. V. Chertihin. W. D. Bare, Y. Hannachi, *J. Phys. Chem. A* **104**, 1656 (2000)
- [158] S. K. Nayak, S. N. Khanna, P. Jena, *Phys. Rev. B* **57**, 3787 (1998)
- [159] M. T. Swihan, L. Catoire. *Combust. Flame* **121**, 210 (2000)
- [160] P. J. Ficalora, J. W. Hastie, J. L. Margrave, *J. Phys. Chem.* **72**, 1660 (1968)
- [161] G. Meloni, K. A. Gingerich, *J. Chem. Phys.* **111**, 969 (1999)
- [162] S. Petrie, *J. Phys. Chem.* **100**, 11581 (1996)
- [163] D. L. Hildenbrand, *Chem. Phys. Lett.* **20**, 127 (1973)
- [164] M. Farber, R. D. Srivastava, O. M. Uy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **68**, 249 (1972)
- [165] K. R. Thompson, *High Temp. Sci.* **5**, 62 (1973)
- [166] D. B. Rao, K. Motzfeldt, *Acta Chem. Scand.* **24**, 2796 (1970)
- [167] V. K. Kulifeev, G. A. Ukhlinov, *Izv. Yvssh, Ucheb, Zaved., Tsvet. Met.* **12**, 72 (1969)
- [168] O. Herstad, K. Motzfeldt, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* **3**, 291 (1966)
- [169] G. A. DeMaria, K. A. Gingerich, V. Piacente, *J. Chem. Phys.* **49**, 4705 (1968)
- [170] L. Brewer, A. W. Searcy, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 5308 (1951)
- [171] P. B. Zeeman, *Can. J. Phys.* **32**, 9 (1954)
- [172] B. Ruscic, R. E. Pinzon, M. L. Morton, G. von Laszewski, S. Bittner, S. G. Nijssure, K. A. Amin, M. Minkoff, A. F. Wagner, *J. Phys. Chem. A* **108**, 9979 (2004); B. Ruscic, R. E. Pinzon, G. von Laszewski, D. Kodeboyina, A. Burcat, D. Leahy, D. Montoya, A. F. Wagner, *J. Phys. Conf. Ser.* **16**, 561 (2005); B. Ruscic, *Active Thermochemical Tables (ATcT) Werte basierend auf ver. 1.112 des Thermochemischen Netzwerks* (2013); verfügbar unter ATcT.anl.gov
- [173] E. Goos, A. Burcat, B. Ruscic, *Extended Third Millennium Thermodynamic Database for Combustion and Air-Pollution Use with Updates from Active Thermochemical Tables*, verfügbar bei Technion, Haifa und DLR, Stuttgart und gespiegelt auf Eötvös University, Budapest; letzte Druckfassung der Datenbank ist: A. Burcat und B. Ruscic, *Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion with Updates from Active Thermochemical Tables*, Joint Report: ANL-05/20, Argonne National Laboratory, Argonne, IL, USA, and TAE 960, Technion - Israel Institute of Technology, Haifa, Israel (2005)

- [174] M. Farber, M. A. Frisch, G. Grenier, H. C. Ko, Space Sciences, Inc., Final Report, USAF contract FO4611-57-C-0010, AFRPL-TR-67-244, November (1967)
- [175] J. Tzeli, A. Mavridis, *J. Phys. Chem. A* **105**, 1175 (2001)
- [176] L. B. Knight, Jr., S. T. Cobranchi, J. O. Herlong, C. A. Arrington, *J. Chem. Phys.* **92**, 5856 (1990).
- [177] C. R. Brazier, *J. Chem. Phys.* **98**, 2790 (1993)
- [178] A. Thoma, N. Caspary, B. E. Wurfel, V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **98**, 8458 (1993)
- [179] C. R. Brazier, M. A. Tandoc, *J. Mol. Spectrosc.* **258**, 42 (2009)
- [180] C. W. Bauschlicher Jr., S. R. Langhoff, L. G. M. Pettersson, *J. Chem. Phys.* **89**, 5747 (1988)
- [181] A. Devaquet, *Pure. Appl. Chem.* **41**, 455 (1975)
- [182] M. Ebben, J. J. ter Meulen, *Chem. Phys. Lett.* **177**, 229 (1991)
- [183] M. Péliissier, J. P. Malrieu, *J. Mol. Spectrosc.* **77**, 322 (1979)
- [184] A. K. Kandalam, R. Pandey, M. A. Blanco, A. Costales, J. M. Recio, J. M. Newsam, *J. Phys. Chem. B* **104**, 4361 (2000)
- [185] C. Chang, A. B. C. Patzer, E. Sedlmayr, T. Steinke, D. Sülzle, *Chem. Phys.* **271**, 283 (2001)
- [186] C. M. Clouthier, F. Grein, P. J. Bruna, *J. Mol. Spectrosc.* **219**, 58 (2003)
- [187] D. J. Grant, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **109**, 10138 (2005)
- [188] Z. Gan, D. J. Grant, R. J. Harrison, D. A. Dixon, *J. Chem. Phys.* **125**, 124311 (2006)
- [189] M. Ončák, M. Srnc, *J. Comput. Chem.* **29**, 233 (2008)
- [190] A. Kalem, A. Mavridis, *J. Phys. Chem. A* **111**, 11221 (2007)
- [191] H. Liu, D. Shi, J. Sun, Z. Zhu, *Eur. Phys. J. D* **68**, 123 (2014)
- [192] B. Huron, J. P. Malrieu, P. Rancurel, *J. Chem. Phys.* **58**, 5745 (1973)
- [193] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Theoret. Chim. Acta* **35**, 33 (1974)
- [194] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Theoret. Chim. Acta* **39**, 217 (1975)
- [195] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, W. Butscher, *Mol. Phys.* **35**, 771 (1978)
- [196] P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Chem. Phys. Letters* **72**, 278 (1980)
- [197] W. C. Pomeroy, *Phys. Rev.* **29**, 59 (1927)
- [198] M. Yoshimine, A. D. McLean, B. Liu, *J. Chem. Phys.* **58**, 4412 (1973)
- [199] J. Schamps, *Chem. Phys.* **2**, 352 (1973)
- [200] M. Singh, M. D. Saksena, *Proc. Indian Acad. Sci. A* **7**, 139 (1973)
- [201] G. Das, T. Janis, A. C. Wahl, *J. Chem. Phys.* **61**, 1274 (1974)

- [202] B. H. Lengsfeld III, B. Liu, J. Chem. Phys. **77**, 6083 (1982)
- [203] H. Partridge, S. R. Langhoff, B. H. Lengsfeld III, B. Liu, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **30**, 449 (1983)
- [204] J. A. Coxon S. Naxakis, J. Mol. Spectrosc. **111**, 102 (1985)
- [205] V. M. Kovba, I. A. Topol, J. Mol. Struct. (Theochem) **137**, 65 (1986)
- [206] A. Márquez, M. J. Capitán, J. A. Odriozola, J. F. Sanz, Int. J. Quantum Chem. **52**, 1329 (1994)
- [207] O. Launila, J. Jonsson, J. Mol. Spectrosc. **168**, 1 (1994)
- [208] J. P. Towle, A. M. James, O. L. Bourne, B. Simard, J. Mol Spectrosc. **163**, 300 (1994)
- [209] C. Zenouda, P. Blottiau, G. Chambaud, P. Rosmus, J. Mol. Struct. (Theochem) **458**, 61 (1999)
- [210] M. D. Saksena, M. N. Deo, K. Sunanda, S. H. Behere, C. T. Londhe, J. Mol. Spectrosc. **247**, 47 (2008)
- [211] N. Honjou, J. Mol. Struct. (Theochem) **939**, 59 (2010)
- [212] O. Launila, L.-E. Berg, J. Mol. Spectrosc. **265**, 10 (2011)
- [213] H. Lui, D. Shi, J. Sun, Z. Zhu, Spectrochim. Acta A **101**, 400 (2013)
- [214] A. T. Patrascu, C. Hill, J. Tennyson, S. N. Yurchenko, J. Chem. Phys. **141**, 144312 (2014)
- [215] A. Bernard, R. Gravian, Z. Naturforsch. **39a**, 1049 (1984)
- [216] D. P. K. Banerjee, W. P. Varricatt, B. Mathew, O. Launila, N. M. Ashok, ApJ, **753** L20 (2012)
- [217] P. Sriramachandran, B. Viswanathan, R. Shanmugavel, Sol. Phys. **286**, 315 (2013)
- [218] T. Kaminski, M. R. Schmidt, K. M. Menten, A&A **549**, A6 (2013)
- [219] E. D. Tenenbaum, L. M. Ziurys, ApJ **694**, L59
- [220] J. M. Mahieu, M. Bécart, Can. J. Spectry. **13**, 3 (1968)
- [221] J. K. McDonald, K. K. Innes, J. Mol. Spectry. **32**, 501 (1969)
- [222] B. Rosen, *Spektroskopie Data Relative to Diatomic Molecules*, Pergamon Press, Oxford (1970)
- [223] T. Yuasa, Soc. Reports Tokyo Bunrika Daigaku **3**, 239 (1938)
- [224] G. D. Rochester, Phys. Rev. **56**, 305 (1939)
- [225] H. C. Rowlinson, R. F. Barrow, Proc. Phys. Soc., London, Sect. A. **66**, 437 (1953)
- [226] S. M. Naudé, T. J. Hugo, Phys. Rev. **90**, 318 (1953)
- [227] S. M. Naudé, T. J. Hugo, Can. J. Phys. **31**, 1106 (1953)
- [228] S. M. Naudé, T. J. Hugo, Can. J. Phys. **32**, 246 (1954)

- [229] S. M. Naudé, T. J. Hugo, *Can. J. Phys.* **33**, 573 (1955)
- [230] S. M. Naudé, T. J. Hugo, *Can. J. Phys.* **35**, 64 (1957)
- [231] R. F. Barrow, I. Kopp, R. Scullman, *Proc. Phys. Soc.* **82**, 635 (1963)
- [232] R. F. Barrow, I. Kopp, C. Malmberg, *Phys. Scr.* **3**, 118 (1974)
- [233] P. G. Dodsworth, R. F. Barrow, *Proc. Phys. Soc., London, Sect. A* **67**, 94 (1954)
- [234] P. G. Dodsworth, R. F. Barrow, *Proc. Phys. Soc., London, Sect. A* **68**, 824 (1955)
- [235] S. R. Langhoff, C. W. Bauschlicher Jr., P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **88**, 5715 (1988)
- [236] S. P. So, W. G. Richards, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **110**, 2928 (1973)
- [237] D. M. Hirst, *J. Mol. Spectrosc.* **121**, 189 (1987)
- [238] N. Wells, I. C. Lane, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 19018 (2011)
- [239] K.-Q. Zhang, B. Guo, V. Braun, M. Dulick, P. F. Bernath, *J. Mol. Spectrosc.* **170**, 82 (1995)
- [240] L. B. Knight Jr., A. J. McKinley, R. M. Babb, M. D. Morse, C. A. Arrington, *J. Chem. Phys.* **98**, 6749 (1993)
- [241] A. I. Boldyrev, J. Simons, *J. Phys. Chem.* **97**, 1526 (1993)
- [242] X.-B. Wang, L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.* **107**, 7667 (1997)
- [243] F. R. Ornellas, S. Iwata, *Chem. Phys.* **232**, 95 (1998)
- [244] U. Meier, S. D. Peyerimhoff, P. J. Bruna, S. P. Karna, F. Grein, *Chem. Phys.* **130**, 31 (1989)
- [245] P. J. Bruna, F. Grein, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22**, 1913 (1989)
- [246] A. I. Boldyrev, J. Simons, *J. Phys. Chem.* **97**, 6149 (1991)
- [247] H. Gómez, T. R. Taylor, Y. Zhao, D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **117**, 8644 (2002)
- [248] C. N. MacKinney, K. K. Innes, *J. Mol. Spectrosc.* **3**, 235 (1959)
- [249] A. A. Maltsev, V. F. Shevelkov, E. D. Krupnikov, *Opt. Spectrosc., Suppl.* **2**, 4 (1966)
- [250] M. Kronekvist, A. Lagerqvist, *Ark. Fysik* **39**, 133 (1968)
- [251] H. Lavendy, J.-M. Mahieu, M. Bécart, *Can. J. Spectrosc.* **18**, 13 (1973)
- [252] H. Lavendy, D. Jacquinet, *Can. J. Spectrosc.* **20**, 141 (1975)
- [253] H. Lavendy, *J. Phys. B* **13**, 1151 (1980)
- [254] A. Nakajima, T. Taguwa, K. Nakao, K. Hoshino, S. Iwata, K. Kaya, *J. Chem. Phys.* **102**, 660 (1995)
- [255] S. Takano, S. Yamamoto, S. Saito, *J. Chem. Phys.* **94**, 3355 (1991)
- [256] M. He, H. Wang, B. R. Weiner, *Chem. Phys. Lett.* **204**, 563 (1993)
- [257] M. Guichemerre, G. Chabaud, *J. Phys. Chem. A* **104**, 2105 (2000)

- [258] J. W. Cooley, *Math. Comput.* **15**, 363 (1961)
- [259] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim (2000)
- [260] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org>
- [261] T. Kuś, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **131**, 124310 (2009)
- [262] R. C. Fortenberry, R. A. King, J. F. Stanton, T. D. Crawford, *J. Chem. Phys.* **132**, 144303 (2010)
- [263] H. Larsen, K. Hald, J. Olsen, P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **115**, 3015 (2001)
- [264] T. Helgaker, J. Gauss, P. Jørgensen, J. Olsen, *J. Chem. Phys.* **106**, 6430 (1997)
- [265] K. L. Bak, J. Gauss, P. Jørgensen, J. Olsen, T. Helgaker, J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **114**, 6548 (2001)
- [266] J. Gauss, J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **116**, 1773 (2002)
- [267] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **5**, 264 (1958)
- [268] E. Fluck, K. G. Heumann, *Periodensystem der Elemente*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2002)
- [269] J. Gauss, Persönliche Kommunikation (2014)
- [270] K. P. Huber and G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules* (Daten aufbereitet durch J. W. Gallagher und R. D. Johnson, III) in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, editiert von P. J. Linstrom, W. G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>
- [271] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **72**, 5639 (1980)
- [272] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **42**, 1293 (1965)
- [273] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **55**, 716 (1971)
- [274] T. H. Dunning, P. J. Hay, in *Methods of Electronic Structure Theory: Modern Theoretical Chemistry*, editiert von H. F. Schaefer, Band 3, Plenum, New York (1976)
- [275] W. Jevons, *Proc. R. Soc. London* **89**, 187 (1913)
- [276] W. Jevons, *Proc. R. Soc. London* **106**, 106 (1924)
- [277] B. N. Bhaduri, A. Fowler, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **145**, 321 (1934)
- [278] W. Holst, *Z. Phys.* **93**, 55 (1934)
- [279] D. R. Lide Jr., *J. Chem. Phys.* **42**, 1013 (1965)
- [280] R. S. Ram, S. B. Rai, K. N. Upadhyaya, D.K. Rai, *Phys. Scr.* **26**, 383 (1982)
- [281] E. Mahieu, I. Dubois, H. Bredohl, *J. Mol. Spectrosc.* **134**, 317 (1989)
- [282] D. V. Dearden, R. D. Johnson III, J. W. Hudgens, *J. Chem. Phys.* **99**, 7521 (1993)

Danksagung

Lebenslauf