

Ab initio Berechnung von
Potentialflächen und
Schwingungsbewegungen in
 B_3 , B_3^- und C_3^+

Dipl.-Chem. Thomas Weber

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität
Kaiserslautern zur Erlangung des akademischen Grades
"Doktor der Naturwissenschaften" genehmigte
Dissertation
(D386)

Betreuer: Prof. Dr. Wilfried Meyer

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 16.06.2009

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Theoretische Grundlagen	11
2.1	Die Born-Oppenheimer-Näherung	11
2.1.1	Adiabatische Zustände	12
2.1.2	Diabatische Zustände	13
2.2	Der Jahn-Teller-Effekt	14
2.3	Verfahren zur Lösung der elektronischen Schrödingergleichung	17
2.3.1	Das HF/SCF-Verfahren	19
2.3.2	Das Configuration-Interaction-Verfahren (CI)	21
2.3.3	Das Multi-Configuration-SCF-Verfahren (MCSCF)	21
2.3.4	Das Multi-Reference-CI-Verfahren (MR-CI)	22
2.3.5	Basissätze	23
3	Dynamik in 3-atomigen Molekülen	25
3.1	Vibrationskoordinaten	25
3.1.1	Normalkoordinaten für kleine Auslenkungen	25
3.1.2	Hypersphärische Koordinaten	27
3.2	Berechnung der Schwingungszustände	31
3.2.1	Hamiltonoperator für Vibrationsfunktionen	31
3.2.2	Basisfunktionen	31
3.2.3	Kontrahierte Basisfunktionen	32
3.2.4	Adiabatische und diabatische Behandlung	33
3.2.5	Charakterisierung der Schwingungsmoden	34
3.2.6	Übergangsmomente und Intensitäten	34
4	Analytische Darstellung der Potentialflächen	37
4.1	Morse-transformierte Koordinaten	37
4.2	Potenzreihenansatz für Least-Square-Fit	37
4.3	Regularisierung der Fits der Potentialflächen	39
5	Das Molekül B₃	41
5.1	Allgemeines	41
5.2	Potentialflächen	44
5.2.1	Basissatz	44

5.2.2	Auswahl der aktiven Orbitale	44
5.2.3	Definition der Flächen	46
5.3	Übergangsmomente	54
5.4	Vibrationsrechnungen	56
5.5	Zusammenfassung	65
6	Das Molekül B_3^-	67
6.1	Allgemeines	68
6.2	Auswahl der aktiven Orbitale	71
6.3	Potentialflächen	75
6.4	Übergangsmomente	79
6.5	Vibrationsrechnungen	81
6.6	Vergleich mit B_3	85
6.7	Fazit	90
7	Das Molekül C_3^+	91
7.1	Allgemeines	91
7.1.1	Literaturübersicht	91
7.1.2	Minimum Energy Path	96
7.1.3	Termschema	96
7.1.4	Zustandsdiagramm	98
7.2	CCSD(T)-Rechnungen	99
7.3	CAS-SCF Rechnungen	101
7.3.1	Auswahl der aktiven Orbitale	101
7.3.2	Asymmetrische Streckung	103
7.4	Potentialflächen	105
7.4.1	MR-CI-Rechnungen	105
7.4.2	Darstellung der Potentialflächen	108
7.5	Vibrationsrechnungen	114
7.6	Fazit	117
8	Zusammenfassung	119
A	Molekülorbitale	121
A.1	Molekülorbitale von B_3	122
A.2	Molekülorbitale von B_3^-	123
A.3	Molekülorbitale von C_3^+	124
B	Potentialfunktionen	127
B.1	B_3	127
B.2	B_3^-	129
B.3	C_3^+	133
C	Schwingungswellenfunktionen	135
C.1	Schwingungswellenfunktionen von B_3	137

C.1.1	Grundzustand $X^2A'_1$	137
C.1.2	Zustand $1^2E' - A'_1$	139
C.1.3	Zustand $1^2E' - E'$	141
C.1.4	Zustand $1^2E' - A'_2$	146
C.1.5	Zustand $2^2E' - A'_1$	147
C.1.6	Zustand $2^2E' - E'$	148
C.1.7	Zustand $2^2E' - A'_2$	151
C.2	Schwingungswellenfunktionen von B_3^-	153
C.2.1	Grundzustand $X^2A'_1$	153
C.2.2	Zustand $1^1E' - A'_1$	155
C.2.3	Zustand $1^1E' - E'$	157
C.2.4	Zustand $1^1E' - A'_2$	162
C.3	Schwingungswellenfunktionen von C_3^+	164
C.3.1	Zustand $X^2E' - A'_1$	164
C.3.2	Zustand $X^2E' - E'$	166
C.3.3	Zustand $X^2E' - A'_2$	170

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

Molekülradikale spielen in den meisten chemischen Elementarprozessen eine zentrale Rolle. Ihre Charakterisierung ist deshalb ein wichtiges Anliegen der chemischen Grundlagenforschung. Die hohe Reaktivität und daraus folgende kurze Lebensdauer der Radikale bedingt, dass sie in der Regel nur als Reaktions-Zwischenprodukte auftreten. Deshalb bereiten sie einer detaillierten spektroskopischen Analyse besondere Schwierigkeiten, so dass für viele wichtige Radikale auch heute noch keine Spektren vorliegen oder nur solche niedriger Auflösung, wie z.B. Photoelektronenspektren oder Absorptionsspektren in einer Edelgas-Matrix.

Eine weitere Erschwernis ergibt sich aus dem Umstand, dass Radikale generell auch im Grundzustand offenschalige Elektronenzustände haben. Sie sind deshalb häufig besonders flexible Moleküle mit flachen und stark anharmonische Potentialflächen, oft mit mehreren lokalen Minima und/oder vermiedenen Kreuzungen. Daraus ergeben sich chaotische IR-Spektren, deren Interpretation im Rahmen üblicher Molekülparameter wie Gleichgewichtsgeometrien, Schwingungsmoden und -frequenzen oft nicht möglich ist.

Dies trifft insbesondere auch für die kleinen Radikale X_3 zu, bei denen viele Elektronenzustände entartet sind und die deshalb einer Jahn-Teller Verzerrung unterliegen. Daraus ergeben sich großamplitudige Bewegungen entlang der sogenannten Pseudorotationskoordinate, die drei äquivalente Minima über relativ niedrige Barrieren verbindet. Die Probleme der experimentellen Charakterisierung machen begleitende theoretische Untersuchungen zwingend erforderlich. Sie stellen aufgrund der spezifischen elektronischen Strukturen besondere Herausforderungen dar, die aber heute für kleine Moleküle mit quantenchemischen ab initio Methoden gemeistert werden können: Hohe Genauigkeit für die flachen Potentialflächen, die Geometrien mit sehr verschiedenen Bindungsverhältnissen verknüpfen, auf der Basis von Wellenfunktionen mit hochgradigem Multikonfigurations-Charakter, die Entartungen und vermiedene Kreuzungen beschreiben können. Dafür steht insbesondere das Verfahren der Multi-Referenz-Konfigurations-Wechselwirkung (MR-CI) des Programmsystems MOLPRO [1] zur Verfügung, das durch Nutzung interner Kontraktion die notorische Ineffizienz dieses Verfahrens erheblich mindert [2, 3]. In einem zweiten Schritt ist die Kerndynamik zu beschreiben für Bewegungen auf (zwei) gekoppelten Flächen mit großen Amplituden, die gelegentlich auch zur vollständigen Umordnung der Kerne führen. Dafür sind globale Koordinaten erforderlich, im Falle der Moleküle X_3 am besten die hypersphärischen Koordinaten, die auch die ungewöhnlichen Randbedingungen zu erfüllen gestatten, die sich im adiabatischen Bild aus der

1 Einleitung

Zweiwertigkeit der entarteten elektronischen und damit auch der zugehörigen Vibrationswellenfunktionen ergeben (sogenannte geometrische Phase). Dafür steht ein von Carter und Meyer [4, 5] entwickeltes Programm zur Verfügung, das auf einem Vibrations-CI beruht mit numerischer Berechnung der rovibronischen Hamilton-Matrix.

Beispiele für eine angemessene ab-initio Behandlung solcher Moleküle sind die Arbeiten zur Analyse von rovibronische Spektren von Na_3 [6] und Li_3 [7, 8], die am FB Physik der TU Kaiserslautern gemessen und in unserer Arbeitsgruppe theoretisch bearbeitet worden sind. Die in Systemen mit nur drei Valenzelektronen mögliche hohe Genauigkeit der Potentialflächen gewährleistete eine ausgezeichnete Übereinstimmung der berechneten rovibronischen Spektren mit dem Experiment und damit auch eine verlässliche Zuordnung extrem komplexer hochaufgelöster Linienspektren, inklusive ihrer Hyperfeinstrukturen.

Thema der vorliegenden Arbeit sind theoretische Untersuchungen der gleichen Art an den Molekülen B_3 , B_3^- und C_3^+ . Die Valenzschalen dieser Moleküle enthalten 9,10 bzw. 11 Elektronen und erfordern zur Beschreibung der unteren elektronischen Zustände 11-13 aktive Orbitale in den Referenzkonfigurationen. Damit ist der erreichbaren Genauigkeit eine wesentlich engere Grenze gesetzt, zumal viel größere Bereiche der Kerngeometrien abzudecken sind, die sowohl gleichseitige Konfigurationen (D_{3h}) als auch lineare Konfigurationen (C_{2v}) umfassen. Die Bedeutung theoretischer Aussagen wird dadurch aber nicht wesentlich gemindert, weil die experimentelle Charakterisierung dieser Moleküle noch sehr unvollständig ist.

Bor ist neben Kohlenstoff das einzige Element, das beliebig große Cluster aus kovalenten Bindungen bilden kann [9]. Schon das macht es höchst interessant für die Grundlagenforschung. Aber selbst die dreiatomigen Vertreter B_3 und B_3^- sind spektroskopisch und theoretisch noch nicht gut erforscht. Erste Ergebnisse zu B_3 erschienen in den 1990er Jahren in Form von ESR-Spektren [10] und IR-Spektren niedriger Auflösung [11], während es zu B_3^- bis zum Jahr 2003 keinerlei experimentelle Daten gab. Im Jahre 2003 wurden in der Gruppe von J.P. Maier, Basel, mehrere Elektronenanregungsspektren für B_3 und B_3^- gemessen [12], insbesondere für die zwei vibronischen Übergänge $1, 2^2E' \leftarrow 2^1A'_1$ des B_3 und der vibronische Übergang $1^1E' \leftarrow 1^1A'_1$ des B_3^- . Das B_3 wurde in einer Neomatrix durch Elektronendetachment aus B_3^- hergestellt, es handelt sich also nicht um gut aufgelöste Gasphasen-Spektren. In engem Kontakt zur Gruppe in Basel wurden von uns für die 2 Übergänge des B_3 ab initio Rechnungen durchgeführt und eine Simulation des ersten Absorptionsspektrums vorgelegt [13, 12]. Die Vibrationsstrukturen konnten insgesamt recht gut reproduziert und zugeordnet werden, allerdings ergab sich eine nicht aufgelöste Diskrepanz bezüglich des Ursprungs des Spektrums. Dieser Frage soll hier mit wesentlich verbesserter Genauigkeit nachgegangen werden. Zeitgleich mit diesen UV/VIS-Spektren wurden Photoelektronenspektren publiziert [14]. Danach erschien nur noch eine detailliertere Untersuchung der zweiten Bande des B_3 ebenfalls aus der Gruppe von J.P. Maier [15].

Als drittes Molekül soll in dieser Arbeit C_3^+ untersucht werden. Dieses Radikal spielt

in der Astrochemie eine wichtige Rolle als Zwischenglied beim Aufbau größerer Kohlenstoffketten und Kohlenwasserstoffe. Es wurde 1988 erstmals massenspektrometrisch nachgewiesen [16] und insbesondere im Hinblick auf seine Reaktivität mit H_2 untersucht [17, 18]. Dabei zeigte sich eine ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit der Reaktivität [19]: Bei geringem Druck und einer Temperatur unter 50 K zeigt die Hydrierungsreaktion von C_3^+ die größte Reaktionsgeschwindigkeit, bei weiter steigender Temperatur nimmt sie plötzlich stark ab. Wie bei den Alkali-Trimeren sind schon für den elektronischen Grundzustand Entartung und Jahn-Teller Verzerrung zu erwarten. Die geometrische Struktur wurde lange kontrovers diskutiert. Aus einfachen Bindungsmodellen wurde zunächst eine gewinkelte Struktur postuliert, Rechnungen nach Moller-Plesset-Störungstheorie favorisierten dann aber lineare Strukturen. Die gewinkelte Struktur wurde schließlich 1987 experimentell belegt [20] und 1990 durch mehrere ab-initio Rechnungen bestätigt [21, 22]. Dabei ergaben sich erhebliche Probleme, die in Hartree-Fock-Näherung auftretende Symmetriebrechung zu überwinden. Der elektronische Grundzustand ist tatsächlich von hochgradiger Multi-Konfigurations-Struktur und deshalb nur sehr schwer quantitativ verlässlich zu beschreiben: Für die Energiedifferenz zwischen linearer Barriere und gewinkeltem Minimum wurden je nach quantenchemischen Verfahren Werte zwischen 4 kcal und 12 kcal angegeben. Bis heute liegen keine ausreichend vollständigen Potentialflächen vor, wie sie für eine Berechnung der Schwingungszustände erforderlich ist. Diese ist nicht nur Voraussetzung für Erklärungsmodelle für die Temperaturabhängigkeit der Reaktivität, sondern wäre auch eine wichtige Hilfe bei der Suche nach Möglichkeiten für die noch immer ausstehende spektroskopische Identifizierung und Charakterisierung. Da C_3^+ durch vertikale Ionisierung des linearen C_3 erzeugt wird, ist es vibratorisch heiß und besitzt ausreichend Energie für alle Isomerisierungen bis zur vollständigen Vertauschung aller Atome. Es ist deshalb von grundsätzlichem Interesse, anhand dieses Beispiels die Struktur von globalen Schwingungsmoden und ihre Verschränkung mit lokalen Moden zu studieren.

Aus diesem Überblick ergibt sich folgender Aufbau meiner Dissertationsschrift: Zunächst werden quantenchemische Grundlagen und die relevanten ab initio Methoden zur Berechnung von elektronischen Zuständen kurz dargestellt (Kapitel 2). Anschließend werden die für die Kerndynamik geeigneten Vibrationskoordinaten diskutiert und das hier verwendete Variationsverfahren zur Berechnung der Schwingungszustände vorgestellt (Kapitel 3). Technische Aspekte zur analytischen Darstellung globaler Flächen für elektronische Energien und Übergangsmomente sind Themata im Kapitel 4. In den Kapiteln 5-7 werden für die Moleküle B_3 , B_3^- und C_3^+ jeweils die quantenchemischen Rechnungen beschrieben, die resultierenden Potentialflächen mit ihren charakteristischen Punkten vorgestellt, und schließlich die berechneten Schwingungszustände dargestellt sowie ihre Zuordnung diskutiert. Im Anhang A finden sich Höhenlinienbilder von Molekülorbitalen, Anhang B gibt die vollständige Dokumentation der analytischen Potentialfunktionen und Anhang C zeigt Höhenlinienbilder der Schwingungswellenfunktionen.

1 Einleitung

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die verwendeten quantenmechanischen Verfahren kurz vorgestellt. Für eine umfassende Darstellung sei auf gängige Lehrbücher verwiesen, wie zum Beispiel Szabo-Ostlund [23]. Im Bereich der Theorie werden durchgehend atomare Einheiten verwendet.

2.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Grundlage für quantenchemische Rechnungen zu stationären Molekülzuständen ist die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi(r, R) = (\hat{H}^{el} + \hat{T}^N)\Psi = E\Psi(r, R), \quad (2.1)$$

wobei r die Elektronenkoordinaten und R die Kernkoordinaten symbolisiert. Der Hamiltonoperator \hat{H} setzt sich zusammen aus den Komponenten

$$\hat{H}^{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A,i} \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2)$$

$$\hat{T}^N = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 \quad (2.3)$$

\hat{H}^{el} ist der elektronische Hamiltonoperator, der den Operator der kinetischen Energie der Elektronen und die Operatoren der Elektron-Elektron-, der Elektron-Kern- und der Kern-Kern-Wechselwirkungen zusammenfasst. \hat{T}^N umfasst lediglich die kinetische Energie der Kerne. m_a ist die Masse, Z_a die Kernladungszahl des Atomkerns A.

Aufgrund der großen Massenunterschiede zwischen Elektronen und Kernen bewegen sich die Elektronen im Allgemeinen sehr viel schneller als die Kerne. Sie passen sich der

2 Theoretische Grundlagen

jeweiligen Kernanordnung momentan an. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Separation wird aufgrund dessen die Kernbewegung von der Elektronenbewegung getrennt.

Dazu wird die Gesamtwellenfunktion $\Psi(r, R)$ für jedes R nach einem vollständigen, orthonormalen Satz von nur parametrisch von R abhängigen elektronischen Wellenfunktionen $\phi_i(r, R)$ und einem explizit von den Kernkoordinaten abhängigen Satz von Kernfunktionen $\chi_i(R)$ entwickelt.

$$\Psi(r, R) = \sum_j \phi_j(r, R) \chi_j(R) \quad (2.4)$$

Einsetzen von 2.4 in 2.1, Multiplikation von links mit $\phi_i^*(R)$ und Integration über alle Elektronenkoordinaten liefert für die Kernfunktionen einen Satz von gekoppelten Gleichungen (Kern-Schrödinger-Gleichung)

$$\left(\hat{T}^N + \hat{\lambda}_{ii} + H_{ii}^{el}(R) - E \right) \chi_i(R) = - \sum_{j \neq i} \left(H_{ij}^{el} + \hat{\lambda}_{ij} \right) \chi_j(R) \quad (2.5)$$

mit

$$H_{ij}^{el} = \langle \phi_i | \hat{H}^{el} | \phi_j \rangle; \quad \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.6)$$

$$\hat{\lambda}_{ij} = \langle \phi_i | \hat{T}^N | \phi_j \rangle + \sum_A \frac{1}{m_A} \langle \phi_i | \nabla_A | \phi_j \rangle \cdot \nabla_A. \quad (2.7)$$

Für $i \neq j$ beschreiben die $\hat{\lambda}_{ij}$ die dynamische nicht-adiabatische Kopplung zwischen Kern- und Elektronenkoordinaten, die H_{ij}^{el} beschreiben die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen elektronischen Zuständen (sog. Potentialkopplung).

2.1.1 Adiabatische Zustände

Ein besonders geeigneter Satz von elektronischen Wellenfunktionen lässt sich gewinnen, wenn die Kerne als ruhend betrachtet werden und für jede Kernposition die elektronische Schrödingergleichung gelöst wird:

$$\hat{H}^{el} \phi_i^a(r, R) = E_i^a(r, R) \phi_i^a(r, R). \quad (2.8)$$

Diese Zustände werden als adiabatische Zustände bezeichnet, wobei in diesem Fall die Nichtdiagonalelemente von H_{ij} gleich Null sind, d.h.

$$H_{ij}^a = \langle \phi_i^a | \hat{H}^{el} | \phi_j^a \rangle = E_i^a \delta_{ij} \quad (2.9)$$

Die Kern-Schrödingergleichung 2.5 vereinfacht sich zu

$$\left(\hat{T}^N + E_i^a(R) + \hat{\lambda}_{ii} - E\right) \chi_i^a(R) = - \sum_{j \neq i} \hat{\lambda}_{ij}^a \chi_j^a(R). \quad (2.10)$$

Unter der Voraussetzung, dass die $\phi_i^a(r, R)$ eine vollständige Basis bilden, ist Gleichung 2.10 exakt. Diese adiabatischen Elektronenzustände besitzen aufgrund ihrer Herkunft aus einer Diagonalisierung die folgende interessante Eigenschaft: Zwei adiabatische Potentialflächen $E_i^a(R)$ und $E_j^a(R)$ werden sich unter der Voraussetzung, dass sie zur gleichen irreduziblen Darstellung der Symmetriegruppe von \hat{H} gehören, höchstens auf einer Fläche der Dimension $N^* = 3N - 6(5) - 2$ schneiden. Für $N = 2$ wird $N^* = 0$, d.h. zweiatomige Moleküle zeigen sogenannte vermiedene Kreuzungen, für $N = 3$ wird $N^* = 1$, d.h. man erwartet eine Kurve konischer Durchschneidungspunkte.

Ist die kinetische Energie der Kerne im Vergleich zu der Energiedifferenz der adiabatischen elektronischen Zustände klein, dann gilt $|E_i^a - E_j^a| \gg | \langle \chi_i | \lambda_{ij} | \chi_j \rangle |$ und man kann die $\hat{\lambda}_{ij}^a$ vernachlässigen. Diese Näherung wird als *Born-Oppenheimer-Näherung* bezeichnet. Die Kern-Wellenfunktion gehorcht dann der Gleichung

$$\left(\hat{T}^N + E_i^a(R) - E\right) \chi_i^{BO}(R) = 0, \quad (2.11)$$

in der die elektronische Energie die Rolle eines Potentials für die Bewegung der Kerne spielt.

2.1.2 Diabatische Zustände

Kommen sich jedoch zwei elektronische Zustände sehr nahe, oder weisen sogar einen Entartungspunkt auf, können die $\hat{\lambda}_{ij}^a$ sehr groß werden, so dass die Born-Oppenheimer-Näherung keine gute Lösung mehr darstellt. Durch eine unitäre Transformation der $\phi_i^a(r, R)$ gemäß

$$\phi_j^d(r, R) = \sum_i \phi_i^a(r, R) U_{ij}(R) \quad (2.12)$$

läßt sich dafür sorgen, dass innerhalb eines ausgewählten Satzes von Zuständen die $\hat{\lambda}_{ij}^a$ im relevanten R -Bereich verschwinden: $\langle \phi_i^d | \frac{\partial}{\partial R} | \phi_j^d \rangle \rightarrow 0$. Die unitäre Matrix genügt der Gleichung

$$\nabla_R U_{kj}(R) = - \sum_i \langle \phi_k^a | \nabla_R | \phi_i^a \rangle U_{ij}(R) \quad (2.13)$$

und ist prinzipiell durch ein Wegintegral bestimmbar. Ein solcher Satz von elektronischen Zuständen $\phi_i^d(r, R)$ wird als *diabatisch* bezeichnet. Die diabatischen Zustände erzeugen, da sie keine Eigenzustände von \hat{H}^{el} sind, eine nichtdiagonale Matrixdarstellung von \hat{H}^{el} .

Die diabatische Kern-Schrödinger-Gleichung ergibt sich damit aus Gl. 2.5 zu

$$\left(\hat{T}^N + H_{ii}^d(R) - E\right) \chi_i^d = - \sum_{j \neq i} \hat{H}_{ij}^d \chi_j^d \quad (2.14)$$

Weitere Einzelheiten dazu finden sich im Abschnitt 2.2.

2.2 Der Jahn-Teller-Effekt

Das Jahn-Teller-Theorem [24] sagt aus, dass ein elektronisch entarteter Zustand in einem nichtlinearen Molekül kein Energieminimum sein kann, sondern dass es eine Deformationskoordinate gibt, die zu einer geringeren Symmetrie führt, damit die Entartung aufhebt und eine niedrigere Energie erreicht. Damit dieser Fall eintreten kann, muss mindestens eine Drehachse C_n der Zähligkeit $n \geq 3$ vorhanden sein.

Die D_{3h} -Punktgruppe hat 6 irreduzible Darstellungen, von denen zwei, E' und E'' , zweifach entartet sind. Die hier betrachteten Moleküle haben entweder den Grundzustand (C_3^+) oder angeregte Zustände in diesen Symmetrierassen. Für die D_{3h} -Geometrien treten in diesen Zuständen Paare von entarteten Energien auf. Diese Entartung wird in den Nachbargeometrien mit der Symmetrie C_{2v} oder C_s aufgehoben. Die für die Symmetrierniedrigung (Deformation) relevanten Schwingungsmoden sind die symmetrische Biegeschwingung und die asymmetrische Streckschwingung. Die zugehörigen Koordinaten Q_x und Q_y erzeugen die irreduzible Darstellung E' und nehmen am D_{3h} -Punkt den Wert 0 an; der D_{3h} -Punkte sei durch die symmetrische Streckschwingungskoordinate Q_a spezifiziert. Für die Definition der Normalkoordinaten siehe auch Kapitel 3.1.1.

Für die Beschreibung des Potentials in der Nähe des D_{3h} -Punktes ist es sinnvoll, den Hamiltonoperator um diesen Punkt in eine Taylorreihe nach den Normalkoordinaten zu entwickeln.

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{H}_x Q_x + \hat{H}_y Q_y + \frac{1}{2} \hat{H}_{xx} Q_x^2 + \frac{1}{2} \hat{H}_{yy} Q_y^2 + \frac{1}{2} \hat{H}_{xy} Q_x Q_y + \frac{1}{2} \hat{H}_{yx} Q_y Q_x + \dots \\ &= \hat{H}_0 + \hat{H}_x Q_x + \hat{H}_y Q_y + \frac{1}{4} (\hat{H}_{xx} + \hat{H}_{yy}) (Q_x^2 + Q_y^2) \\ &\quad + \frac{1}{4} (\hat{H}_{xx} - \hat{H}_{yy}) (Q_x^2 - Q_y^2) + \frac{1}{2} (\hat{H}_{xy} + \hat{H}_{yx}) Q_x Q_y + \dots \end{aligned} \quad (2.15)$$

Die elektronischen Wellenfunktionen des D_{3h} -Punktes ($Q_x = Q_y = 0$) bilden ein vollständiges System auch für andere Geometrien. Deshalb kann die adiabatische Wellenfunktion in der Umgebung (Q_a, Q_x, Q_y) eines D_{3h} -Punktes ($Q_a, 0, 0$) entwickelt werden zu

$$\Phi_m^a(Q_a, Q_x, Q_y) = \sum_{n=0}^{\infty} \Phi_n^a(Q_a, 0, 0) c_{nm}(Q_a, Q_x, Q_y). \quad (2.16)$$

Die Funktionen $\Phi_n^a(Q_a, 0, 0)$ sind dabei nicht von den Koordinaten Q_x und Q_y abhängig und bilden einen Satz diabatischer Funktionen für die D_{3h} -Umgebung.

$$\Phi_n^d(Q_a, Q_x, Q_y) \equiv \Phi_n^a(Q_a, 0, 0) \quad (2.17)$$

In der Umgebung der D_{3h} -Symmetrie mischen im wesentlichen jeweils nur die zwei entarteten Komponenten Φ_x^a und Φ_y^a . Die anderen Funktionen in Gleichung 2.16 haben einen genügend großen energetischen Abstand, sodass sie vernachlässigt werden können. Man bezeichnet dies auch als ein isoliertes Eigenfunktionspaar. Damit sind nur die zwei Wellenfunktionen Φ_x^d und Φ_y^d relevant. Die Normalkoordinaten Q_x und Q_y erzeugen die E' -Darstellung. Aufgrund der Invarianz des Hamiltonoperators \hat{H} müssen die Entwicklungskoeffizienten auch zu diesen Darstellung gehören. Daraus ergeben sich für die einzelnen Summanden bis zu den quadratischen Termen folgende irreduzible Darstellungen:

$$\begin{array}{ll} A_1 : & Q_a \qquad \qquad \qquad \hat{H}_0 \\ E' : & Q_x, Q_y \qquad \qquad \hat{H}_x, \hat{H}_y \\ A_1 : & Q_x^2 + Q_y^2 \qquad \qquad \hat{H}_{xx} + \hat{H}_{yy} \\ E' : & Q_x^2 - Q_y^2, -2Q_x Q_y \qquad \hat{H}_{xx} - \hat{H}_{yy}, -2\hat{H}_{xy} \end{array}$$

Die Hamiltonmatrizen für den Unterraum $[\Phi_x, \Phi_y]$ sind aufgrund von $\Gamma[\Phi_x, \Phi_y] = E'$ oder E'' so zu beschreiben:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= V_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, & \hat{H}_{xx} + \hat{H}_{yy} &= V_2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \\ \hat{H}_x &= V_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, & \hat{H}_y &= V_1 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \\ \hat{H}_{xx} - \hat{H}_{yy} &= V_2' \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, & -2\hat{H}_{xy} &= V_2' \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Damit nimmt der Gesamthamiltonoperator im Unterraum $[\Phi_x, \Phi_y]$ bis zur 2. Ordnung in Q_x, Q_y folgende Form an.

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \left[V_0 + \frac{1}{4}V_2(Q_x^2 + Q_y^2) \right] \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &+ \begin{pmatrix} V_1 Q_x + \frac{1}{4}V_2'(Q_x^2 - Q_y^2) & V_1 Q_y - \frac{1}{2}V_2' Q_x Q_y \\ V_1 Q_y - \frac{1}{2}V_2' Q_x Q_y & -V_1 Q_x - \frac{1}{4}V_2'(Q_x^2 - Q_y^2) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.18)$$

Gleichung 2.18 lässt sich mit Einführung von Polarkoordinaten vereinfachen.

$$Q_x = Q_r \cos \varphi, \quad Q_y = Q_r \sin \varphi \quad (2.19)$$

2 Theoretische Grundlagen

$$\hat{H} = \left(V_0 + \frac{1}{4}V_2Q_r^2 \right) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + V_1Q_r \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ \sin \varphi & -\cos \varphi \end{pmatrix} + \frac{1}{4}V_2'Q_r^2 \begin{pmatrix} \cos 2\varphi & -\sin 2\varphi \\ -\sin 2\varphi & -\cos 2\varphi \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

Aus dieser Gleichung ergeben sich folgende Eigenwerte:

$$V_{\pm} = \left(V_0 + \frac{1}{4}V_2Q_r^2 \right) \pm V_1Q_r \sqrt{1 + \frac{V_2'}{2V_1}Q_r \cos 3\varphi + \frac{V_2'^2}{16V_1^2}Q_r^2} \quad (2.21)$$

Zum Verständnis dieses Ausdrucks kann man zunächst die in Q_r nicht linearen Terme vernachlässigen. Damit ergibt sich für die Eigenwerte:

$$V_{\pm} = V_0 \pm V_1Q_r \quad (2.22)$$

und für die Eigenfunktionen (d.h. die adiabtischen Wellenfunktionen):

$$(\Phi_+^a, \Phi_-^a) = (\Phi_x^d, \Phi_y^d) \begin{pmatrix} \cos(\varphi/2) & -\sin(\varphi/2) \\ \sin(\varphi/2) & \cos(\varphi/2) \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

Diese Eigenwerte ergeben für die unmittelbare Umgebung des D_{3h} -Punktes die bekannte Form des Doppelkegels für das Potential, die man auch als linearen Jahn-Teller-Effekt bezeichnet. Der Schnittpunkt im Konus repräsentiert den D_{3h} -Entartungspunkt, der als konische Durchschneidung bezeichnet wird. Aus der Abhängigkeit der Wellenfunktion vom Winkel $\varphi/2$ folgt die Zweiwertigkeit der Wellenfunktion: Nach einer Drehung um 180° ist das Molekül wieder in seiner Ausgangsposition, die Wellenfunktion hat aber ihr Vorzeichen geändert. Dies bezeichnet man als "geometrische Phase π ".

Die meist 'maxican hat' genannte Potentialform ergibt sich, wenn der additive quadratische Term in Gleichung 2.21 berücksichtigt wird. Das Potential dieses quadratischen Jahn-Teller-Effektes hat die Form:

$$V_{\pm} = V_0 \pm V_1Q_r + \frac{1}{4}Q_r^2 (V_2 \pm V_2' \cos(3\varphi)) \quad (2.24)$$

Ein Potential für den Fall $V_2' = 0$ ist in Abbildung 2.1 abgebildet. Die Einbeziehung aller auftretenden Terme führt zu der in Abbildung 2.2 dargestellten Potentialform. Dabei besitzt die Fläche drei Minima und drei Sattelpunkte, die um den Punkt der konischen Durchschneidung jeweils um 60° versetzt angeordnet sind. Dieses Bild entspricht der meistens gefunden Potentialform, bei der die Geometrie mit geöffnetem Winkel energetisch günstiger ist, als die mit geschlossenem.

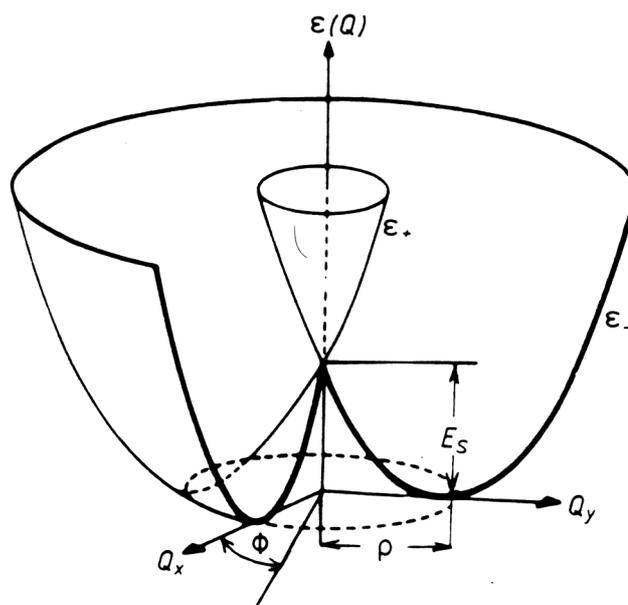


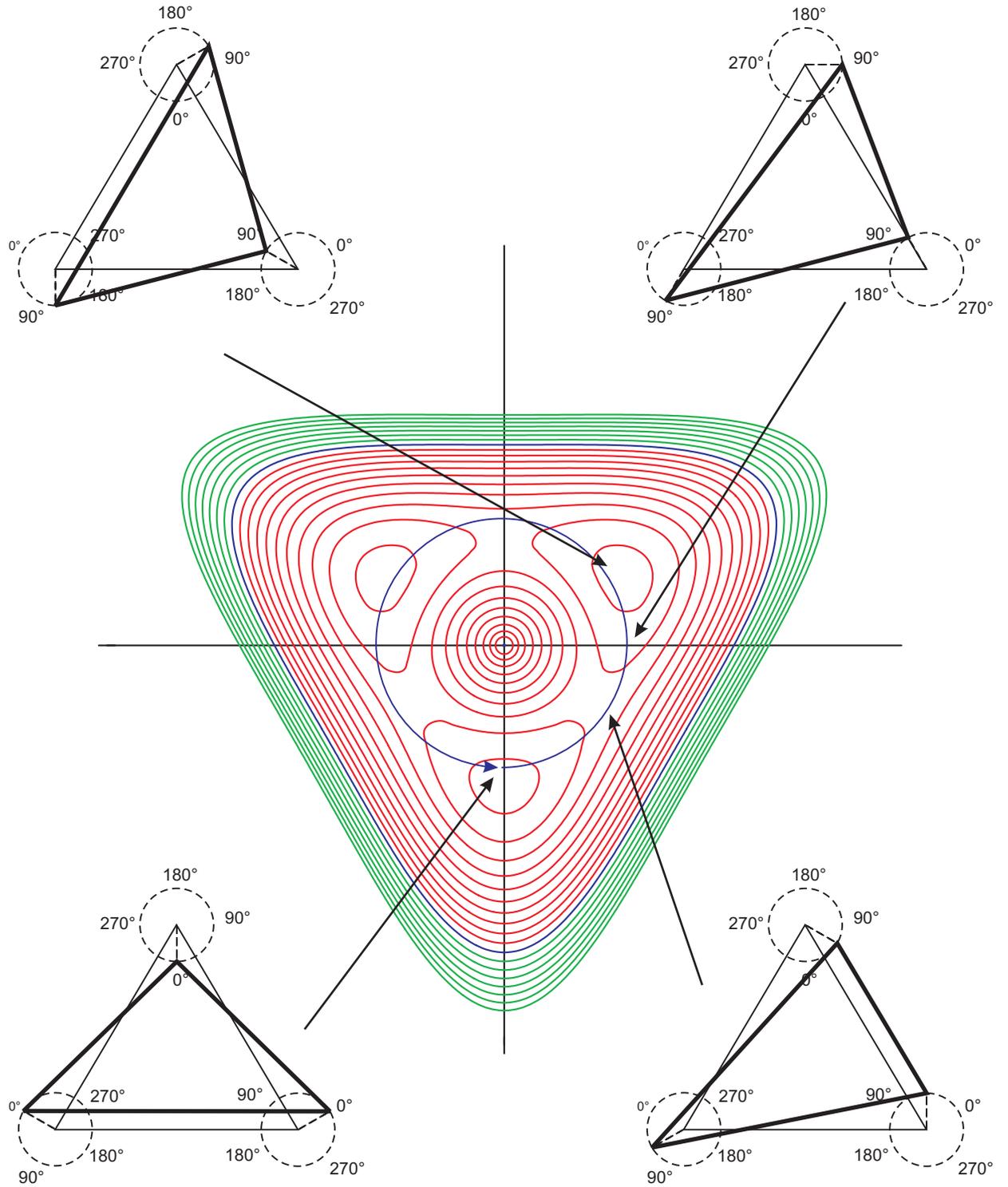
Abbildung 2.1: Jahn-Teller-Potential mit $V_2' = 0$

Eine innere Schwingungsbewegung, bei der in einem dreiatomigen Molekül jedes Atom eine zyklisch Bewegung um seinen D_{3h} -Entartungspunkt entlang der Polarkoordinate φ vollführt, wird als Pseudorotation bezeichnet man. Obwohl sich das Molekül im Ganzen kaum bewegt, scheint es sich aufgrund der wandernden Deformation von außen betrachtet um seinen Schwerpunkt zu drehen (siehe Abb. 2.2). In einem typischen Jahn-Teller-Potential kann ein Molekül diese Bewegung mit geringer Energie ausführen. Ist die Energiebarriere $\frac{1}{2}V_2'$ zwischen Minimum und Sattelpunkt gering, so spricht man von freier Pseudorotation. Im entgegengesetzten Fall spricht man von gehinderter Pseudorotation oder sogar Lokalisation in den Minima. Dabei ist die Schwingungswellenfunktion vorwiegend in den Minima des Potentials lokalisiert.

2.3 Verfahren zur Lösung der elektronischen Schrödingergleichung

Wegen der elektronischen Entartung und vermiedenen Kreuzungen bei den hier untersuchten Molekülen beziehen wir uns vorwiegend auf Variationsverfahren. Die berechneten Energieerwartungswerte E_n , $n = 1, 2, \dots$ aus einer Variationsrechnung bilden obere Schranken für die tatsächlichen Werte der Energie E_n^{exakt} und nähern sich bei steigender Basisgröße und wachsender Dimension des Funktionsraums diesen asymptotisch an.

Abbildung 2.2: Pseudorotation am Beispiel des Jahn-Teller Effektes



2.3.1 Das HF/SCF-Verfahren

Wegen der geforderten Antisymmetrie der Wellenfunktion bezüglich der Vertauschung von Elektronen ist eine Slater-Determinante eine einfache aber schon gute Näherung. Bausteine dafür bilden Spin-Orbitale ψ_i . Das sind Einelektronenfunktionen, die sowohl die räumliche Verteilung als auch den Spin des jeweiligen Elektrons beschreiben. Da der Hamiltonoperator in der hier verwendeten nichtrelativistischen Form nicht auf den Spin wirkt, kann ψ_i als Produkt einer orthonormalen Ortsfunktion ϕ_i (Molekülorbital, MO) mit einer Spinfunktion κ_i formuliert werden.

Die Slater-Determinante ist das normierte und antisymmetrische Produkt von n ortho-normierten Spinorbitalen:

$$\Phi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \cdots & \psi_n(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(n) & \psi_2(n) & \cdots & \psi_n(n) \end{vmatrix}, \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.25)$$

Dieser Ansatz wird auch "Modell der unabhängigen Teilchen" genannt. In einer solchen Wellenfunktion nimmt ein Elektron nicht Rücksicht auf die momentane Position der anderen Elektronen, sondern bewegt sich nur noch entsprechend dem gemittelten Feld aller übrigen Elektronen. Im Sinne des Variationsprinzips wird ein Satz von Einelektronenfunktionen gesucht, mit denen die Energie minimal wird, d.h. die Variation des Energieerwartungswertes 2.26 bezüglich der Orbitale muss verschwinden.

Der Energieerwartungswert für eine Slater-Determinante ergibt sich aus den Spin-Orbitalen wie folgt

$$\begin{aligned} E_\Phi &= \langle \Phi | \hat{H}^{el} | \Phi \rangle \\ &= \sum_k \langle \psi_k | \hat{h}_k | \psi_k \rangle + \frac{1}{2} \sum_k \sum_l \left(\langle \psi_k \psi_l | \frac{1}{r_{12}} | \psi_k \psi_l \rangle - \langle \psi_k \psi_l | \frac{1}{r_{12}} | \psi_l \psi_k \rangle \right) \end{aligned} \quad (2.26)$$

mit $\hat{h} = \frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_A}$ und $\langle \psi_k \psi_l | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i \psi_j \rangle = \int dr_1 dr_2 \psi_k^*(r_1) \psi_l^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(r_1) \psi_j(r_2)$

Die Variation der Orbitale unter den Nebenbedingungen $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ erfordert eine hermitesche Matrix von Lagrange-Parametern ϵ_{kl} , die Spinorbitale können jedoch so unitär transformiert werden, dass ϵ_{kl} in $\epsilon_k \delta_{kl}$ übergeht. Man erhält daraus die *Hartree-Fock-Gleichung* für kanonische Molekülorbitale

$$(\hat{F} - \epsilon_k) \psi_k = 0 ; \hat{F} = \hat{h} + \sum_l^{occ} [\hat{J}_l - \hat{K}_l] \quad (2.27)$$

2 Theoretische Grundlagen

mit

$$\hat{J}_l(1)\psi_k(1) = \psi_k(1)\langle\psi_l(2)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\psi_l(2)\rangle \quad (2.28)$$

$$\hat{K}_l(1)\psi_k(1) = \psi_l(1)\langle\psi_l(2)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\psi_k(2)\rangle \quad (2.29)$$

$\hat{J}_l(1)$ heißt *Coulomb-Operator*, $\hat{K}_l(1)$ *Austausch-Operator* und \hat{F} *Fock-Operator*. Das Argument 1 steht hier und im Folgenden für die Koordinaten eines beliebigen Elektrons.

Da sich die Hartree-Fock-Gleichung für Moleküle nicht mehr analytisch lösen lässt, bedient man sich des Verfahrens der Algebraisierung, d.h. zur effizienten Lösung des Eigenwertproblems 2.27 wird für die Orbitale eine Linearkombination von atomzentrierten Basisfunktionen angesetzt:

$$\phi_k(1) = \sum_{\mu} \xi_{\mu}(1)c_{\mu k} \quad (2.30)$$

Die Entwicklungskoeffizienten $c_{\mu k}$ gehorchen der *Roothan-Hall-Gleichung*.

$$\sum_{\mu} (F_{v\mu} - \varepsilon_k S_{v\mu})c_{\mu k} = 0 \quad (2.31)$$

mit $F_{v\mu} = \langle\xi_{\mu}|\hat{F}|\xi_v\rangle$ und $S_{v\mu} = \langle\xi_{\mu}|\xi_v\rangle$. Diese Gleichung lässt sich auch in Matrixform schreiben

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon, \quad (2.32)$$

wobei ε die Diagonalmatrix der Energieeigenwerte ε_k ist.

Mittels $\tilde{\mathbf{C}} = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{C}$ erhält man eine normale Eigenwertgleichung

$$\tilde{\mathbf{F}}\tilde{\mathbf{C}} = \tilde{\mathbf{C}}\varepsilon, \quad (2.33)$$

die sich allerdings nur iterativ lösen, da \mathbf{F} von der Lösung \mathbf{C} abhängt. Daher kommt die alternative Bezeichnung als *Self consistent field (SCF)*. Als Start kann z.B. $\mathbf{F}(\mathbf{C} = 0)$ d.h. $\mathbf{F} = \mathbf{h}$ angesetzt werden.

Das SCF-Verfahren liefert vernünftige Ergebnisse für elektronische Grundzustände in der Nähe der Gleichgewichtsgeometrie, versagt aber in der Regel für angeregte Zustände und bei der Dissoziation von Bindungen. Im SCF-Verfahren wird die Korrelation der Elektronen nicht richtig erfasst. Lediglich ein Teil der Korrelation der Elektronen mit gleichem Spin ist durch die Austauschwechselwirkung berücksichtigt (die sog. *Fermi-Korrelation*).

2.3.2 Das Configuration-Interaction-Verfahren (CI)

Das Modell der unabhängigen Teilchen, das dem HF-Ansatz zugrunde liegt, ist oftmals nicht hinreichend, da die Coulomb-Korrelationsenergie einen entscheidenden Beitrag zur Gesamtenergie liefert. Dies gilt insbesondere deshalb, weil es im Allgemeinen um Differenzen zwischen Energien verschiedener Zustände oder Moleküle geht. Einen möglichen Ansatz bietet das CI-Verfahren. Grundlage ist eine Linearkombination von verschiedenen substituierten Slater-Determinanten.

$$\Psi_{CI}(1,2,\dots,n) = \Phi_0 + \sum_{a,r} c_a^r \Phi_a^r + \sum_{a<b} \sum_{r<s} c_{ab}^{rs} \Phi_{ab}^{rs} + \sum_{a<b<c} \sum_{r<s<t} c_{abc}^{rst} \Phi_{abc}^{rst} + \dots \quad (2.34)$$

Dabei bedeutet Φ_a^r eine einfach substituierte Determinante, bei der das Spinorbital ψ_a aus Φ_0 durch ein virtuelles Spinorbital ψ_r ersetzt wurde. Entsprechend beschreibt Φ_{ab}^{rs} eine zweifach substituierte Determinante, usw.

Die Hamilton-Matrixelemente $\langle \Phi_{ab\dots}^{rs\dots} | \hat{H}^{el} | \Phi_{a'b'\dots}^{r's'\dots} \rangle$ können mittels der Slater-Regeln auf die Ein- und Zweielektronen-Integrale zurückgeführt werden.

Die Koeffizienten $c_{a\dots}^{r\dots}$ ergeben sich aus der Diagonalisierung der H-Matrix. Jedoch wird bei größerer Anzahl von Elektronen und virtuellen Orbitalen die Zahl der Determinanten so groß, dass ein vollständiges Ersetzen (*Full CI*) für größere Moleküle nicht mehr durchführbar ist. Eine gebräuchliche Methode ist, die Entwicklung nach der Zweifachsubstitution abzubrechen, was als *Singles-Doubles-CI (SD-CI)* bezeichnet wird.

Ein grundsätzlicher Nachteil aller CI-Varianten mit begrenzter Substitutionsstufe ist jedoch die fehlende Größenkonsistenz. Mit wachsender Elektronenzahl werden die Ergebnisse systematisch schlechter. Eine Alternative stellt der Coupled-Cluster Ansatz dar. Dieser Ansatz beruht auf einer Ein-Determinanten-Referenzfunktion und ist deshalb nicht geeignet für die Beschreibung von konischen Durchschneidungen, wie sie hier auftauchen, und wird hier nicht weiter besprochen.

2.3.3 Das Multi-Configuration-SCF-Verfahren (MCSCF)

Die kanonischen Hartree-Fock Orbitale stellen nicht die besten Orbitale für eine schnelle CI-Konvergenz dar. Dies gilt insbesondere dann, wenn eine einzige Slater-Determinante keine gute 0. Näherung ist, d.h. die exakte Wellenfunktion nicht dominiert, also z.B. wenn sich zwei Zustände sehr nahe kommen. Im Rahmen des MCSCF-Ansatzes wird eine kleine Anzahl von wichtigen Determinanten Φ_I ausgewählt, bei denen nicht nur die Entwicklungskoeffizienten optimiert werden, sondern auch die orthonormalen Orbitale, aus denen diese Determinanten gebaut werden. Für Zustände Ψ_m gilt der Ansatz

$$\Psi_m = \sum_I \Phi_I c_{Im}. \quad (2.35)$$

2 Theoretische Grundlagen

Die gesuchten Koeffizienten c_{Im} ergeben sich wieder aus der Minimierung des Energieerwartungswertes. Bei (fast) entarteten Zuständen wird ein gewichtetes Mittel minimiert:

$$\langle \bar{E} \rangle = \sum_m w_m \sum \langle \Phi_I | \hat{H} | \Phi_J \rangle c_{Im}^* c_{Jm} \quad (2.36)$$

Für die hier viel schwierige Minimierung des Erwartungswertes werden neben den beim SCF-Verfahren verwendeten ersten Ableitungen nach den Entwicklungskoeffizienten der MO's auch die zweiten Ableitungen verwendet.

Die Wahl der Determinanten ist dabei von entscheidender Bedeutung für die Güte der MCSCF-Rechnung und die darauf aufbauenden Verfahren wie MR-CI. Die Auswahl der Determinanten kann dabei von Hand oder mittels des *Complete Active Space (CAS)*-Konzepts erfolgen. Bei diesem Konzept werden die Orbitale in drei Klassen eingeteilt: Rumpforbitale, die in allen Determinanten doppelt besetzt werden, aktive Orbitale, die mindestens in einer der Determinanten vorkommen, und virtuelle Orbitale, die in den Determinanten nicht benutzt werden. Der CAS enthält alle Determinanten, die nach dieser Einteilung konstruiert werden können. Diese Methode berücksichtigt zwar viele nur marginal wichtige Determinanten und erzeugt damit hohen Rechenaufwand, konvergiert in vielen Fällen aber schneller und sicherer als eine Wellenfunktion aus selektierten Determinanten. Die Verwendung eines CAS setzt allerdings der Zahl der aktiven Orbitale enge Grenzen, was der entscheidende Engpass dieser Methode ist.

Für die Berechnung von Potentialflächen ist die Wahl der Grenze zum virtuellen Raum oft nicht einfach. Zwischen zwei Geometrien kann sich die energetische Lage der "Grenzorbitale" so ändern, dass mal das eine und mal das andere Orbital in den aktiven Raum mit aufgenommen wird. Diese Wechsel sind für unstetige Stellen in der Potentialfläche verantwortlich, lassen sich aber nicht vollständig unterdrücken.

2.3.4 Das Multi-Reference-CI-Verfahren (MR-CI)

Auch eine MCSCF-Wellenfunktion kann als Startwellenfunktion für eine CI-Rechnung verwendet werden. Man spricht dann vom *Multi-Reference-CI*-Verfahren. Da hierbei die Zahl der Determinanten schnell sehr groß wird, muss man Einschränkungen treffen. Dabei bietet sich wieder die Beschränkung auf Einfach- und Zweifachsubstitution an. Da die MCSCF-Wellenfunktion so konstruiert ist, dass die Güte der Wellenfunktion im betrachteten Konfigurationsraum etwa gleich bleibt, ist das Problem der Größenkonsistenz wesentlich gemildert, wenn auch nicht vollständig beseitigt. Das MR-CI ist heute noch immer die Methode der Wahl bei konischen Durchschneidungen und vermiedenen Kreuzungen. Bei der Definition des aktiven Raums ist darauf zu achten, dass nahezu entartete Zustände beziehungsweise unterschiedliche Strukturen eines Moleküls möglichst gleichmäßig gut von der Referenzfunktion beschrieben werden.

Bis auf einige exemplarische Rechnungen wurden alle in dieser Arbeit bestimmten Potentialflächen mithilfe des MR-CI-Verfahrens ermittelt.

Der benötigte Rechenaufwand beträgt ein Vielfaches dessen, was für SD-CI aufgewendet werden muss. Er lässt sich wesentlich reduzieren, wenn die Substitutionsoperatoren \hat{E}_i^a auf die MC Referenzfunktion als Ganzes angewendet wird. Dies nennt man *Internally Contracted MR-CI* [2]. Durch das MR-CI werden auch die im CAS-SCF auftretenden Unstetigkeiten der Potentialflächen deutlich geglättet. Sie lassen sich aber nicht vollständig unterdrücken.

2.3.5 Basissätze

Als Basis für die Entwicklung der Molekülorbitale werden Sätze von kontrahierten Gauss-Funktionen verwendet. Hierbei werden z.T. mehrere Gauss-Funktionen über feste Koeffizienten verknüpft und nähern dabei den realen Verlauf einer Slaterfunktion an. Im Gegensatz zu den echten Slaterfunktionen bieten sie eine wesentlich einfachere Integrierbarkeit. In dieser Arbeit werden die für korrelierte Verfahren optimierten Basissätze von Dunning verwendet [25]. Primär kommt daraus der Basissatz cc-pVQZ zur Anwendung: "Correlation consistent - polarised valence quadruple ζ ", der hier beispielhaft erläutert sei: Die Valenzschale wird über kontrahierte Gaussfunktionen beschrieben, und zwar werden 12s und 6p Gauss-Funktionen zu 5s und 4p kontrahiert. Für Polarisierung und Korrelation werden Atomfunktionen hinzugefügt, deren Drehimpulsquantenzahlen l oberhalb der höchsten besetzten atomaren Drehimpulsquantenzahl liegen und deren Anzahl linear mit l abnimmt. cc-pVQZ, später auch nur VQZ genannt, bietet bei der vorhandenen Rechenleistung den besten Kompromiss zwischen Rechenzeit und Qualität der Ergebnissen. Bei verschiedenen Rechnungen kommen auch die kleinere Basis "tripel ζ " (VTZ) und die größere Basis "quintupel ζ " (V5Z) zu Einsatz. Eine weitere Variante ist der um eine diffuse Funktion erweiterte Basissatz cc-pAVTZ ("augmented"), der bei mehreren Rechnungen zum Vergleich eingesetzt wird.

Es hat sich gezeigt, dass aus dem Vergleich von 2-3 cc-Basissätzen (VTZ, VQZ, V5Z) recht verlässlich auf eine vollständige Basis extrapoliert werden kann (CBS-Extrapolation).

2 Theoretische Grundlagen

3 Dynamik in 3-atomigen Molekülen

In diesem Kapitel soll die Berechnung der Schwingungsbewegungen von 3-atomigen Molekülen erläutert werden, die dadurch gekennzeichnet sind, dass ihre Potentialfläche extrem anharmonisch ist und großamplitudige Deformationsbewegungen erlaubt, die sowohl gleichseitige wie lineare Geometrien einschließen können. Daraus ergeben sich zyklische Bewegungen, wie insbesondere die Pseudorotation um die D_{3h} -Symmetriepunkte und die Möglichkeit kompletter Umordnung. Ihre dynamische Behandlung erfordert zyklische Koordinaten, um die notwendigen Randbedingungen an die Wellenfunktion zu erfüllen.

Moleküle des Typs A_3 besitzen die Symmetrie der Permutationsgruppe S_3 . Aus Symmetriegründen benutzt man z.B. die Änderung der Bindungslängen als innere Symmetriekoordinaten. Sie nehmen ihre maximal möglich Symmetrie an, wenn die Kerne ein gleichseitiges Dreieck bilden. Dann gehören sie zur Punktgruppe D_{3h} , die zu S_3 isomorph ist. Können Schwingungsbewegungen diese Geometrie erreichen oder wird sie vom energetisch zugänglichen Bereich umschlossen, ist es sinnvoll, diese Geometrie und ihre Schwingungen als Ausgangspunkt für die Beschreibung der inneren Bewegung zu verwenden.

3.1 Vibrationskoordinaten

3.1.1 Normalkoordinaten für kleine Auslenkungen

Für ein nichtlineares Molekül X_3 bleiben $3N - 6 = 3$ Freiheitsgrade für Schwingungsbewegungen. Diese gliedern sich in die symmetrische Streckerschwingung, die zur irreduziblen Darstellung (Rasse) A_1' gehört und die Molekülsymmetrie D_{3h} nicht erniedrigt, und zwei in der Nähe des D_{3h} -Punktes entartete Deformationsschwingungen, die zur Symmetrierasse E' gehören. Eine spezielle Definition dieser Sätze äquivalenter entarteter Koordinaten ist in Abbildung 3.1 gezeichnet. Eine entspricht der symmetrischen

3 Dynamik in 3-atomigen Molekülen

Biegeschwingung, die die Molekülsymmetrie auf C_{2v} reduziert, und der asymmetrischen Streckschwingung, die die Molekülsymmetrie auf C_s reduziert.

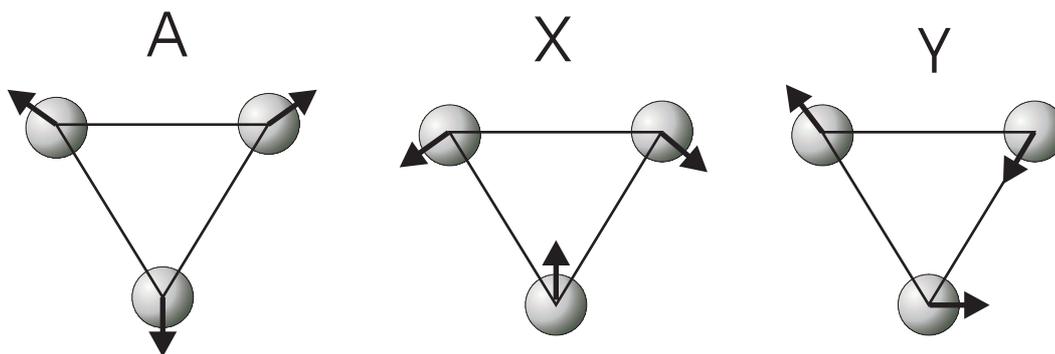


Abbildung 3.1: Normalschwingungen von X_3 Molekülen: (A) Symmetrische Streckschwingung, (X) Symmetrische Biegeschwingung, (Y) Asymmetrische Streckschwingung

Die Normalkoordinaten, die in Abbildung 3.1 als Pfeile gezeichnet sind, können als Linearkombinationen von Änderungen der Bindungslängen Δr_n aus einer Referenzgeometrie in D_{3h} definiert werden. Dies gilt jedoch nur für kleine Auslenkungen aus der Referenzgeometrie.

$$\begin{aligned}
 Q_A &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3) & (3.1) \\
 Q_X &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Delta r_3 - \Delta r_1 - \Delta r_2) \\
 Q_Y &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_2 - \Delta r_1)
 \end{aligned}$$

Wegen der engen Beziehung der Bindungslängen zur Stärke von chemischen Kräften ist es naheliegend, Änderungen der Bindungslängen auch für größere Bewegungen zu verwenden. Die Koordinaten Q_A , Q_X und Q_Y beschreiben dann allerdings krummlinige Geometrieänderungen.

Der hier bei der Berechnung der Potentialflächen verwendete Grid wird aus Veränderung der Bindungslängen konstruiert, die ein Vielfaches einer Basisauslenkung sind.

$$\Delta r_i = N_i \Delta r_0 \quad (3.2)$$

Spezifische Geometrien sind "Punkte" im dreidimensionalen Raum der Koordinaten Q_A , Q_X und Q_Y und werden entweder mit (N_1, N_2, N_3) oder mit Hilfe von symmetrisierten

Indizes als (N_A, N_X, N_Y) angegeben. Letztere Darstellung wird häufig in den Diagrammen verwendet.

$$N_A = (N_1 + N_2 + N_3) \quad (3.3)$$

$$N_X = N_3 - (N_1 + N_2)/2 \quad (3.4)$$

$$N_Y = (N_1 - N_2)\sqrt{3}/2 \quad (3.5)$$

Aus historischen Gründen wird an verschiedenen Stellen die alternative Bezeichnung A,X,Y statt N_A, N_X, N_Y verwendet. Für den umgekehrten Fall der Berechnung der Bindungslängenänderung aus den indizierten Symmetriekoordinaten gelten folgende Beziehungen:

$$\Delta r_1 = (N_A - N_X + N_Y\sqrt{3})\frac{\Delta r_0}{3} \quad (3.6)$$

$$\Delta r_2 = (N_A - N_X - N_Y\sqrt{3})\frac{\Delta r_0}{3} \quad (3.7)$$

$$\Delta r_3 = (N_A + 2N_X)\frac{\Delta r_0}{3} \quad (3.8)$$

3.1.2 Hypersphärische Koordinaten

Für großamplitudige Bewegungen sind kartesische Koordinaten nicht für die Beschreibung großamplitudiger Bewegungen geeignet. Bei zyklischen Bewegungen dreiatomiger Moleküle bieten innere Winkelkoordinaten einen besseren Ansatz.

In diesem Fall werden die hypersphärischen Koordinaten von *Johnson* [26] verwendet. Sie sind charakterisiert durch eine Koordinate der Dimension Länge, die die Größe beschreibt, und zwei Winkelkoordinaten, die die Form beschreiben. Der Operator der kinetischen Energie nimmt in diesen Koordinaten eine einfache Form an. Die Lösungen der Schrödingergleichung faktorisieren wie bei den Kugelkoordinaten. Haben alle drei Atome die gleiche Masse, so bieten die hypersphärischen Koordinaten auch eine angemessene Behandlung der Permutationssymmetrie S_3 bzw. D_{3h} , d.h. äquivalente Strukturen werden gleich behandelt und Randbedingungen für Strukturen höherer Symmetrie als $C_s(r_1 = r_2 = r_3, D_{3h}; r_1 = r_2, C_{2v}; r_1 + r_2 = r_3, C_{\infty v}, D_{\infty h})$ werden korrekt erfasst und sind einfach aufzuerlegen.

Zwischen den hypersphärischen Koordinaten und den Bindungslängen gelten folgende Beziehungen:

$$r_i = \sqrt{\frac{1}{2}} d_i \rho [1 + \sin \theta \cos(\varphi + \varepsilon_i)]^{\frac{1}{2}} \quad (3.9)$$

$$\varepsilon_1 = 2 \tan^{-1} \left(\frac{M_2}{\mu} \right), \quad \varepsilon_2 = -2 \tan^{-1} \left(\frac{M_1}{\mu} \right), \quad \varepsilon_3 = 0 \quad (3.10)$$

3 Dynamik in 3-atomigen Molekülen

$$d_i^2 = \frac{M_i}{\mu} \frac{M_j + M_k}{M_i + M_j + M_k} \quad (3.11)$$

$$\mu^2 = \frac{M_i M_j M_k}{M_i + M_j + M_k} \quad (3.12)$$

Sind alle drei Massen gleich ($M_i = M, d_i = d$), wie das bei allen hier untersuchten Molekülen der Fall ist, vereinfachen sich die Beziehungen wie folgt:

$$r_i^2 = \rho^2 (1 + \sin \vartheta \cos(\varphi + \varepsilon_i)) / \sqrt{3} \quad (3.13)$$

und

$$\mu^2 = \frac{M^2}{3}, \quad d^2 = \frac{2}{\sqrt{3}}, \quad \varepsilon_1 = -\varepsilon_2 = \frac{2\pi}{3}, \quad \varepsilon_3 = 0 \quad (3.14)$$

Gegenüber der Definition von Johnson wurde $\varphi = \varphi - \pi/2$ verwendet [5]. Bei dieser Wahl der Winkelkoordinaten sind D_{3h} -Geometrien durch $\vartheta = 0, \pi$ charakterisiert, lineare Geometrien durch $\vartheta = \pi/2$. $\varphi = \frac{2\pi}{3}(1, 2, 3)$ beschreiben gleichschenklige Dreiecke mit einem Öffnungswinkel $\alpha > 60^\circ$ und $\varphi = \frac{2\pi}{3}(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2})$ gleichschenklige mit einem Öffnungswinkel $\alpha < 60$.

Für die Berechnung der hypersphärischen Koordinaten aus den Bindungslängen gilt mit $b = (r_2^2 - r_1^2)\sqrt{3}$ und $c = 2r_3^2 - r_1^2 - r_2^2$

$$\rho = \sqrt{(r_1^2 + r_2^2 + r_3^2) / \sqrt{3}} \quad (3.15)$$

$$\sin \theta = \sqrt{b^2 + c^2} / (\sqrt{3}\rho^2) \quad (3.16)$$

$$\tan \varphi = b/c \quad (3.17)$$

Diese Beziehungen lassen sich auch aus symmetrisierten Abstandskordinaten (r_1^2, r_2^2, r_3^2) herleiten:

$$A = (r_1^2 + r_2^2 + r_3^2) / \sqrt{3} \quad \rightarrow \quad \rho^2 \quad (3.18)$$

$$B = (r_2^2 - r_1^2) / \sqrt{2} \quad \rightarrow \quad \sin \vartheta = \sqrt{1/2(B^2 + C^2)} / \rho^2 \quad (3.19)$$

$$C = (-r_1^2 - r_2^2 + 2r_3^2) / \sqrt{6} \quad \rightarrow \quad \tan \varphi = B/C \quad (3.20)$$

Die Koordinaten transformieren sich in den Symmetrieoperationen der D_{3h} -Gruppe wie folgt:

- $A, B^2 + C^2$ und $\cos(3k\varphi)$ wie A'_1
- $(B, C), (\cos(n\varphi), (-1)^n \sin(n\varphi))$ mit $\text{mod}(n, 3) \neq 0$ wie E'
- $\sin(3k\varphi)$ wie A'_2

Die hypersphärischen Koordinaten (für 3 Atome) sind zu den Kugelkoordinaten isomorph und zwar entspricht ρ dem Radius, ϑ dem Polarwinkel und φ dem Azimutwinkel. Die Pole entsprechen den D_{3h} -Geometrien und der Äquator den Linearen Geometrien.

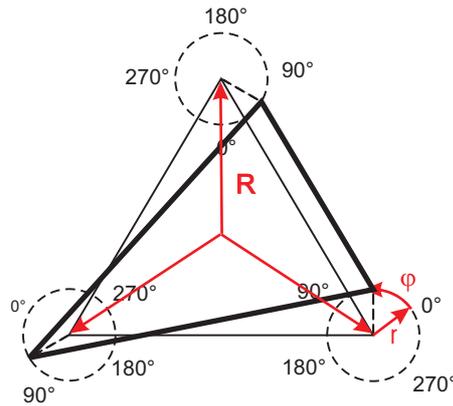


Abbildung 3.2: Abstände R, r und Winkel ϕ zur Definition von Hypersphärischen Koordinaten

Eine anschauliche Visualisierung der Bewegungen der hypersphärischen Koordinaten bietet Abbildung 3.2. Sie zeigt die benötigten Koordinaten: den Abstand eines Atoms in seiner D_{3h} Position vom Molekülschwerpunkt R , den Radius der Pseudorotation r und den Pseudorotationswinkel ϕ . Aus R und r lassen sich ebenfalls ρ und ϑ bilden.

$$\rho = 3^{3/4} \sqrt{R^2 + r^2} \quad (3.21)$$

$$\cos(\theta/2) = \frac{2rR}{\sqrt{R^2 + r^2}} \quad (3.22)$$

Diese Darstellung in der Molekülebene findet in vielen Abbildungen in dieser Arbeit Anwendung. Bei festen ρ bedeutet $r \rightarrow 0$ rechtshändiges D_{3h} , $R \rightarrow 0$ linkshändiges D_{3h} und $r = R$ lineare Geometrie. Der Grenzfall der linearen Geometrie ist dabei ein Kreis, der dem Äquator auf der Kugeloberfläche entspricht.

Adaption auf den "Minimum Energy Path"

Grafische Darstellungen von Potentialflächen zeigen üblicherweise Höhenlinien in einem zweidimensionalen Schnitt durch den Konfigurations- oder Schwingungswellenfunktionsraum. Hierbei wird normalerweise die dritte Koordinate konstant gehalten.

Für Abbildungen in der ρ/ϑ -Ebene stellt dies kein Problem dar. Diese Darstellungen entsprechen z.B. für $\phi = 0$ den C_{2v} -Geometrien mit normalerweise niedriger Energie. Für eine Darstellung, in der ρ konstant gehalten wird, funktioniert das nur eingeschränkt: Bei Molekülen mit großen Bewegungsamplituden, in denen auch eine lineare Geometrie möglich ist, befinden sich die energetisch zugänglichen Bereiche bei unterschiedlichen ρ Koordinaten.

3 Dynamik in 3-atomigen Molekülen

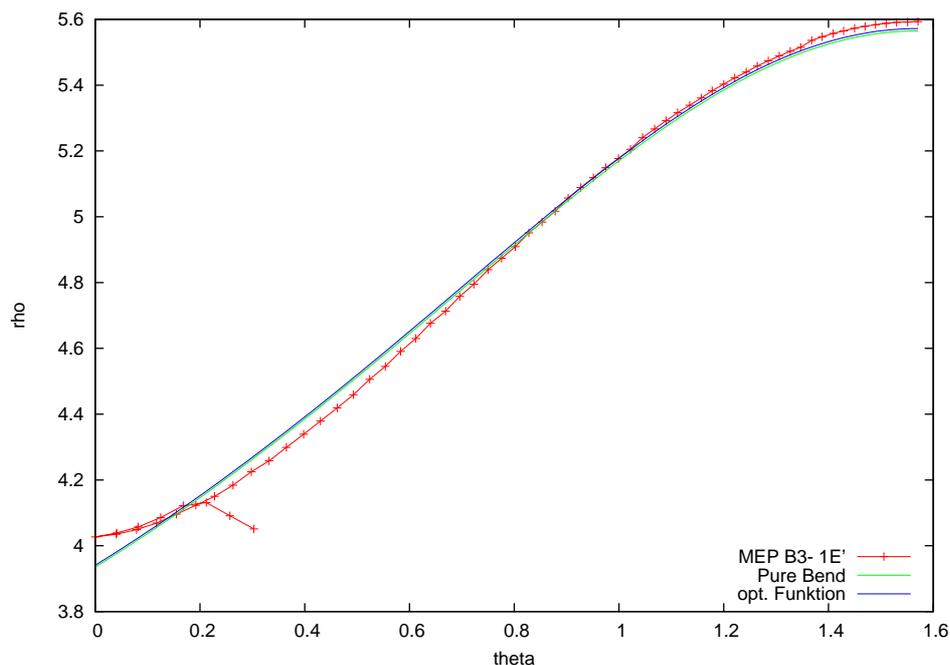


Abbildung 3.3: $\rho(\vartheta)$ am Beispiel vom B_3^- .

Daher ist es angezeigt, ρ so zu modifizieren, dass man den minimalen Energiepfad (MEP) durch $\rho' = const$ beschreiben kann. Hierfür wurden zwei Fälle berücksichtigt. Im einfachen Fall bleiben zwei Bindungslängen bei der Winkelöffnung konstant (pure bend), wie dies beim B_3^- zu beobachten ist. Durch Einsetzen der Definitionsgleichungen und Auflösen nach ρ ergibt sich für die pure bend ein recht einfacher Zusammenhang und daraus, dass

$$\rho' = \rho \sqrt{1 - \sin^2 \vartheta / 2} \quad (3.23)$$

Die zweite verwendete Methode erlaubt etwas mehr Flexibilität, beruht aber auf keiner einfachen geometrischen Beziehung. Dies ist beim C_3^+ notwendig, da sich hier der MEP nicht wie eine reine Winkelöffnung verhält. Bei entsprechender Wahl der Parameter lässt sie sich ρ in etwa so anpassen, dass $\rho' = const$ dem MEP entspricht.

$$\rho'(\theta) = \rho \sqrt{1 - |0.49 \cos(\vartheta/2)|} \quad (3.24)$$

konstant ist. Abbildungen in der ϑ, ϕ -Ebene mit $\rho' = const$ enthalten dann den MEP von D_{3h} zu $D_{\infty h}$.

Abbildung 3.3 zeigt beide Möglichkeiten am Beispiel des B_3^- dessen MEP im Wesentlichen der einer pure bend entspricht. Lediglich in der Nähe des D_{3h} -Punktes werden die Bindungslängen geringfügig größer, sodass hier eine Abweichung entsteht.

3.2 Berechnung der Schwingungszustände

Die anharmonischen Schwingungsfrequenzen in den dreidimensionalen Potentialhyperflächen wurden mit einem Programm von Carter und Meyer in hypersphärischen Koordinaten berechnet. Die Details zu diesem Algorithmus wurden in [5] veröffentlicht. An dieser Stelle sind jedoch die wichtigsten Aussagen, die zum Verständnis der Rechnungen notwendig sind, wiedergegeben.

3.2.1 Hamiltonoperator für Vibrationsfunktionen

Zu den in Gl. 3.9ff. definierten Koordinaten gehört das Volumenelement

$$dV = \rho^5 \sin \vartheta \cos \vartheta d\rho d\vartheta d\varphi. \quad (3.25)$$

Deshalb wird eine skalierte Wellenfunktion definiert als $\bar{\Psi}_\nu = \rho^{5/2} \Psi_\nu$. Außerdem ist es vorteilhaft, den Winkel ϑ zu substituieren mit $\Theta = \pi - 2\vartheta$. Damit ergibt sich das gleiche Volumenelement wie bei Kugelflächenfunktionen: $dV \sin \theta d\rho d\theta d\varphi$ und der Operator der kinetischen Energie der Kerne wird:

$$\hat{T}_\nu = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{16}{\rho^2} \left[\frac{\partial^2}{\partial \Theta^2} + \cot \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} + \frac{1}{2(1+2\cos \Theta)} \frac{\partial^2}{\partial \Phi} \right] - \frac{15}{4\rho^2} \right\} \quad (3.26)$$

3.2.2 Basisfunktionen

Sein Winkelanteil hat die bekannten Lösungen in Gestalt der Wiegnerschen Drehmatrizen.

$$D_{m/2 \ m/2}^{n/2}(2\Phi, \Theta, 0) = \exp(im\Phi) d_{m/2 \ m/2}^{n/2}(\Theta) \quad (3.27)$$

für die beiden Fälle: n und m ganzzahlig für einwertige Wellenfunktionen (geometrische Phase 0) und n und m halbzahlig für zweiwertige Wellenfunktionen (geometrische Phase π). Die d -Funktionen sind sehr einfach auf Jacobi-Polynome zurückführbar. In der Umgebung der Polstellen von \hat{T}_ν , $\varphi = 0$ und $\varphi = \pm\pi$, d.h. bei linearen und equilateralen Geometrien müssen sich die gesuchten Wellenfunktionen wie d -Funktionen verhalten. Als Eigenfunktionen von \hat{T}_ν nehmen sie jedoch keinerlei Rücksicht auf die Form des Potentials, das normalerweise große Bereiche des (Θ, Φ) -Raumes ausschließt, weil sie bei Energien bis zu einer vorgegeben Schwelle klassisch nicht erreichbar sind. Für eine Entwicklung der Wellenfunktion nach Basisfunktionen bietet sich deshalb an, geeignete Kontraktionen aus vollständigen Sätzen von Funktionen zu bilden, aus denen sich

3 Dynamik in 3-atomigen Molekülen

die d-Funktionen durch Linearkombination bilden lassen. Als elementare angulare Basis werden deshalb verwendet:

$$\begin{aligned} [\cos(m\Phi), \sin(m\Phi)] \cdot d_{00}^n(\Theta) & \text{ für gerade } m \\ \cdot d_{1/2\ 1/2}^{n/2} & \text{ für ungerade } m \\ \cdot d_{1/4\ 1/4}^{n/4} & \text{ für halbzahlige } m. \end{aligned}$$

Da sich das Potential als Funktion von ρ im wesentlichen wie eine Morsekurve verhält, werden Morse-Funktionen (Eigenfunktionen zum Morse-Potential) als elementare "radiale" Basis verwendet.

3.2.3 Kontrahierte Basisfunktionen

Wegen der komplizierten Struktur von \hat{T} und V (verschiedene Pole in beiden Operatoren) müssen die Kontraktionen von elementaren Basisfunktionen aus geeigneten Eigenwertgleichungen zu niedrigeren Dimensionen bestimmt werden, wobei \hat{T}^{eff} die relevanten Pole enthalten muss und V^{eff} die untere Schranke von V ist für alle Werte der Koordinaten, die nicht in den kontrahierten Funktionen vorkommen, z.B. werden die radialen Kontraktionen bestimmt aus

$$\hat{H}^{(\rho)} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{15}{4\rho^2} \right\} + V^{eff}(\rho, \Theta_{min}, \Phi_{min}), \quad (3.28)$$

angulare Kontraktionen über 2 Winkelkoordinaten aus

$$\hat{H}_v^{[\Theta, \Phi]} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \frac{16}{\rho^2} \left[\frac{\partial^2}{\partial \Theta^2} + \cot \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} + \frac{1}{2(1+2\cos \Theta)} \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2} \right] \right\} + V^{eff}(\rho_{min}(\Theta, \Phi), \Theta, \Phi). \quad (3.29)$$

Diese 2-dimensionale Kontraktion können 1-dimensionale Kontraktionen vorrausgehen. Die 2-dimensionale Kontraktion kann auch die Koordinaten (ρ, Θ) verbinden.

Geeignete Teilsätze der 1- und 2-dimensionalen kontrahierten Basisfunktionen bilden den Vibrations-Hilbertraum, für den die Hamiltonmatrix durch numerischen Integration berechnet und schließlich diagonalisiert wird. Die Selektion der Produktfunktion gehorcht wieder einem Energiekriterium, z.B. mit einem Schwellwert maximaler Energie E_{max} für die Summe der Energien der Faktorfunktionen aus dem Kontraktionsalgorithmus. E_{max} wird so lange vergrößert bis alle Vibrationsenergien bis zu einem gewichtetem Wert ausreichend konvergiert haben. Zur vollen Nutzung der Permutationssymmetrie des Moleküls ist es wichtig, dass die primitiven und kontrahierten Basisfunktionen symmetrieadaptiert sind. Dies ist mittels der hypersphärischen Koordinaten sehr einfach zu gewährleisten, weil ρ und ϑ invariant sind und deshalb die irreduzible Darstellung der

Vibrationsbasisfunktionen allein von den Φ Faktorfunktionen abhängt. Mit $M' = (2M \text{ modulo } 3)$ gilt

$$\begin{aligned} \cos(M\Phi), (-1)^{M'} \sin(M\Phi) &\rightarrow A_1, A_2 \quad \text{für } M' = 0 \\ &\rightarrow E_x, E_y \quad \text{für } M' \neq 0 \end{aligned} \quad (3.30)$$

3.2.4 Adiabatische und diabatische Behandlung

In vielen Fällen, so auch den früher detailliert untersuchten Molekülen Li_3 und Na_3 , liegen größere Bereiche des unteren adiabatischen Potentials $V_-(\rho, \vartheta, \varphi)$ eines entarteten E-Zustands so weit unter der konischen Durchschneidung, dass die obere Fläche praktisch nicht populiert wird. Dann genügt eine adiabatische Vibrationsbehandlung auf einer Fläche V_- . Die zugehörige adiabatische Wellenfunktion ist dann aber stark von der Pseudorotationskoordinate φ abhängig. In einfacher aber ausreichender Näherung gilt

$$\Psi_-^{el} = \Psi_x^{el}(\rho, \vartheta) \cos(\varphi/2) + \Psi_y^{el}(\rho, \vartheta) \sin(\varphi/2) \quad (3.31)$$

wobei $\Psi_{x,y}^{el}$ die zwei von φ nur schwach abhängigen diabatischen Wellenfunktionen des E' -Zustands sind. Anwendung des kinetischen Vibrationsoperators \hat{T}_v auf Ψ_-^{el} ergibt deshalb eine adiabatische Korrektur des Potentials. Mit $\langle \Psi_+^{el} | \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2} | \Psi_-^{el} \rangle = -1/4$ wird

$$\langle \Psi_-^{el} | \hat{T}_v | \Psi_-^{el} \rangle \cong + \frac{1}{\mu \rho^2} \frac{1}{1 + \cos \vartheta} \quad (3.32)$$

Für B_3 , B_3^- und C_3^+ ergibt sich eine Situation, wo die konische Durchschneidung innerhalb des interessierenden Energiebereichs für die Vibration liegt, der obere Kegel also populiert wird. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit aber bleibt gering, da der verfügbare Konfigurationsraum klein ist (enger Kegel), aber sie sollte nicht vernachlässigt werden, d.h. beide Potentialflächen V_{\pm} gehen in die gekoppelte Bewegung ein. Dazu muß entweder in einer adiabatischen Behandlung eine nicht adiabatische Kopplung berücksichtigt werden (siehe Kap. 2.1.1) oder für eine diabatische Behandlung ist ein nichtdiagonales Potential zu konstruieren. In einer einfachen Näherung, die einer linearen Jahn-Teller-Kopplung entspricht:

$$\begin{aligned} V &= \begin{pmatrix} \cos(\Phi/2) & -\sin(\Phi/2) \\ \sin(\Phi/2) & \cos(\Phi/2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_+ & 0 \\ 0 & V_- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\Phi/2) & \sin(\Phi/2) \\ -\sin(\Phi/2) & \cos(\Phi/2) \end{pmatrix} \quad (3.33) \\ &= \frac{1}{2}(V_+ + V_-) + \frac{1}{2}(V_+ - V_-) \begin{pmatrix} \cos(\Phi/2) & \sin(\Phi/2) \\ \sin(\Phi/2) & -\cos(\Phi/2) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Aus den ab initio Dipolmomenten und/oder Übergangsmomenten könnte die Transformation $\Psi_{x,y} \leftrightarrow \Psi_{\pm}$ genau bestimmt werden. Testrechnungen haben aber gezeigt, dass eine verfeinerte Transformation keine merklich veränderten Ergebnisse bringt.

3.2.5 Charakterisierung der Schwingungsmoden

Eine strenggültige Klassifizierung und Zuordnung von Schwingungsmoden fließt nur aus Symmetriebetrachtung: Die Schwingungszustände sind also zunächst nach ihrer D_{3h} -Symmetrierasse zu benennen. Eine Klassifizierung ergibt sich dann, wenn die Form des Potentials weitere näherungsweise Entkopplung zulässt.

Für unser System können zwei Grenzfälle unterschieden werden. Diese werden bestimmt durch die Stärke des linearen und der quadratischen Jahn-Teller Terme. Sind die quadratischen Terme groß, so erzeugen sie eine Fläche mit drei äquivalenten Minima. Zwischen diesen Minima existiert eine relativ große Barriere. Die Schwingungswellenfunktionen des unteren adiabatischen Zustands können als drei gekoppelte lokale Oszillatoren in c_{2v} Symmetrie betrachtet werden. Die Bewegungen entsprechen dann den in 3.1 beschriebenen Normalmoden und die Schwingungszustände mittels der üblichen Quantenzahlen (ν_1, ν_2, ν_3) für die symmetrische Streckung, die symmetrische Biegung und die asymmetrische Streckung näherungsweise charakterisierbar. Im zweiten Fall dominieren die linearen Jahn-Teller-Terme. Dies führt zu einer geringen Barriere und einer freien Pseudorotation, für die es die Rotationsquantenzahl l gibt, die aus Symmetriegründen in engem Zusammenhang mit ν_3 steht. Die Quantenzahlen für eine freie innere Rotation sind dann ν_1 für die weiterhin gut separable symmetrische Streckkoordinate und ν_2 für die entartete Deformationsmode. Diese Situation liegt insbesondere für die elektronischen Zustände A'_1 und A''_2 vor. Im ersten Grenzfall wären jeweils Paare $E' - A'_1 -$ und $A''_2 - E'$ fast entartet, wobei der tieferliegende Vibrationszustand zuerst genannt ist. Im anderen Grenzfall findet man entartete $A'_1 - A''_2$ Paare.

Eine Besonderheit findet man im $2^2E'$ Zustand des B_3 . Dort sind beide diabatischen Teilflächen fast identisch. Man findet nur eine minimale Aufspaltung, was dazu führt, dass sich in allen drei Rassen fast entartete Energieniveaus ergeben.

3.2.6 Übergangsmomente und Intensitäten

Für die Berechnung der Intensitäten der vibronischen Übergänge im B_3 und B_3^- werden die Übergangsmomente zwischen dem Grundzustand und dem jeweiligen angeregten Zustand benötigt. Das Übergangsmoment ist ein Vektor mit drei Komponenten. Für die uns interessierenden Übergänge benötigen wir nur die zwei in der Molekülebene liegenden Komponenten.

Die Berechnung der Intensitäten von Rotationsbanden vibronischer Übergänge geschieht in folgenden Schritten:

- 1) Zur Faktorisierung des (raumfesten) Übergangsmomentes in Rotations- und (mole-

külfeste) vibronische Matrixelemente ist ein Eckart-Koordinatensystem zu definieren, in dem üblicherweise kleine Vibrationsbewegungen um die Gleichgewichtslage keinen Drehimpuls erzeugen. Im Falle der Pseudorotation mit internem Drehimpuls und mehreren äquivalenten Gleichgewichtslagen ist diese Definition nicht trivial. Als nichtrotierende Referenz kann eigentlich nur die D_{3h} -Struktur dienen, die vom Pseudorotationswinkel ϕ unabhängig ist, und für die eine der Winkelhalbierenden als x-Achse definiert wird. Pseudorotation mit kleinem Deformationsradius erzeugt dann nur geringen Drehimpuls. Bezogen auf dieses Koordinatensystem rotieren die Hauptträgheitsachsen mit dem Winkel $\phi/2$. Für die Koordinatentransformation zwischen Eckhart-System gilt dann

$$(p, o) = (x, y) \begin{pmatrix} \cos(\phi/2) & -\sin(\phi/2) \\ \sin(\phi/2) & \cos(\phi/2) \end{pmatrix} \quad (3.34)$$

wobei p und o die Komponenten parallel und orthogonal zur kleinen Hauptträgheitsachse bezeichnen. (Tatsächlich ist der Drehwinkel genauer $\phi/2 + \chi$ mit $\sin(\chi) = \sin(\phi) r / (R^2 + r^2 + Rr\cos(\phi))^{1/2}$)

2) Elektronische Übergangsmoment-Vektoren werden zwischen adiabatischen Zuständen berechnet und auf das Hauptachsensystem bezogen. Für Übergänge zwischen einem Zustand der Symmetrie A_1 und einem Zustand der Symmetrie E' mit den adiabatischen Komponenten Φ_{\pm} , die für B_3 interessieren, gilt

$$t_{p\pm} = \langle \Phi_{A_1} | p | \Phi_{\pm} \rangle, \quad t_{o\pm} = \langle \Phi_{A_1} | o | \Phi_{\pm} \rangle \quad (3.35)$$

Diese 4 Komponenten transformieren sich wie Größen zu A_1 and A_2 und können auf die gleiche Weise analytisch dargestellt werden wie die Potentiale V_{\pm} :

t_{p-} und t_{o+} bilden Flächen zur Symmetrie A_1 , d.h. tragen Faktoren $\cos(3k\phi)$

t_{p+} und t_{o-} bilden Flächen zur Symmetrie A_2 , d.h. tragen Faktoren $\sin(3k\phi)$.

Weil die Knotenstrukturen der adiabatischen Zustände den Hauptträgheitsachsen folgen, gilt $|t_{o+}| \geq |t_{p-}| \gg |t_{p+}| \geq |t_{o-}|$. Für vertikale Übergänge aus oder in einen A_1 Zustand mit D_{3h} -Gleichgewichtsgeometrie sind deshalb die Flächen t_{o+} und t_{p-} ausreichend.

3) Vibrationszustände werden in diabatischer Form berechnet. Für die Integration werden Übergangsmomente der Form benötigt:

$$\begin{aligned} t_{xX} &= \langle \Phi_{A_1} | x | \Phi_{E_x}^d \rangle, & t_{yY} &= \langle \Phi_{A_1} | y | \Phi_{E_y}^d \rangle, \\ t_{xY} &= \langle \Phi_{A_1} | x | \Phi_{E_y}^d \rangle, & t_{yX} &= \langle \Phi_{A_1} | y | \Phi_{E_x}^d \rangle, \end{aligned} \quad (3.36)$$

wobei die der 2. Zeile wieder vernachlässigbar sind. Der Winkel $\phi/2$ beschreibt in guter Näherung auch die Transformation von adiabatischen Zuständen auf diabatische:

$$(\Phi_{-}^a, \Phi_{+}^a) = (\Phi_x^d, \Phi_y^d) \begin{pmatrix} \cos(\phi/2) & -\sin(\phi/2) \\ \sin(\phi/2) & \cos(\phi/2) \end{pmatrix} \quad (3.37)$$

3 Dynamik in 3-atomigen Molekülen

Daraus lassen sich Symmetrie-adaptierte diabatische Übergangsmomente bestimmen:

$$t_{a_1} = t_{xX} + t_{yY} = t_{p-} + t_{o+}, \quad t_{a_2} = t_{xY} - t_{yX} = t_{p+} + t_{o-} \quad (3.38)$$

$$(t_{e_x}, t_{e_y}) = (t_{p-} - t_{o+}, t_{p+} + t_{o-}) \begin{pmatrix} \cos(\varphi) & \sin(\varphi) \\ -\sin(\varphi) & \cos(\varphi) \end{pmatrix} \quad (3.39)$$

wobei wieder die erste Zeile dominiert.

4) Vibronische Wellenfunktionen sind symmetrie-adaptierte Summen von Produkten $\chi(R, r, \varphi) \Phi(r^{el}; R, r, \varphi)$. Übergangsmomente für Absorption aus dem Vibrations-Grundzustand in einen angeregten E-Zustand haben die Form

$$2 \langle \chi_{a_1} \Phi_{a_1}^A | x | \chi_{a_1}^E \Phi_{e_x}^E + (\chi_{e_x}^E \Phi_{e_x}^E - \chi_{e_y}^E \Phi_{e_y}^E) \rangle = \quad (3.40)$$

$$\langle \chi_{a_1}^A | t_{p-} + t_{p+} | \chi_{a_1}^E \rangle + \langle \chi_{a_1}^A | t_{p-} - t_{o+} | \cos(\varphi) \chi_{e_x}^E \rangle + \langle \chi_{a_1}^A | t_{p-} - t_{o+} | \sin(\varphi) \chi_{e_y}^E \rangle$$

Diese Übergangsmomente werden im Vibrationsprogramm auf diabatischer Basis berechnet. Ihre Quadrate ergeben die relativen Intensitäten. Betrachtungen der Kernspin-Statistik sind für das vorliegende Experiment nicht relevant, weil das B_3 in einer Ne-Matrix eingefroren ist. Sie werden hier ausgeklammert.

Das Vorzeichen der elektronischen Übergangsmomente ist in einer *ab initio* Rechnung nicht eindeutig definiert, es könnte sich zwischen Nachbarpunkten ändern. Um eine stetige Fläche zu erhalten, müssen die Vorzeichen der berechneten Werte korrigiert werden. Für die jeweilige Wichtung der Flächenpunkte wurden die Gewichtungsfaktoren der Energiefläche verwendet. Die Übergangsmomentflächen sind weniger komplex als die Energieflächen, sodass eine geringere Anzahl von Entwicklungskoeffizienten ausreicht. Eine Dämpfung dieser Flächen ist nicht notwendig.

4 Analytische Darstellung der Potentialflächen

4.1 Morse-transformierte Koordinaten

Das Potential als Funktion der Bindungslänge wird in der Regel auch für große Auslenkungen durch eine Morse-Funktion gut beschrieben. Die analytische Beschreibung der Potentialflächen wird einfacher, wenn die Bindungslängen einer Morse-Transformation unterzogen werden. Durch die Transformation nähert sich das Potential einer Parabel, das heißt höhere Potenzen der Koordinate bekommen geringeres Gewicht. Die ursprünglich ausgeprägte Dreiecksform der Potentialfläche eines Jahn-Teller-Zustands in der XY-Ebene wird dann annähernd kreisförmig.

Die Transformation wird wie folgt ausgeführt:

$$\tilde{r}_i = (1 - \exp(-\beta(r_i - r_0)))/\beta \quad (4.1)$$

Für kleine Auslenkungen gilt $\tilde{r}_i = \Delta r_i$, $\Delta r_i \rightarrow \infty$ bedeutet $\tilde{r}_i \rightarrow 1/\beta$.

Der Morse-Parameter β wird so gewählt, dass der Fehler des Fits bei vorgegebener maximaler Potenz von \tilde{r}_i (siehe Kap. 4.2) möglichst klein wird. In unseren Fällen liegen die Werte im Bereich zwischen 0.6 und 0.9.

Auch diese Koordinaten werden analog 3.1 Symmetrieangepasst:

$$\tilde{Q}_a = (\tilde{r}_a + \tilde{r}_b + \tilde{r}_c)/\sqrt{3} \quad (4.2)$$

$$\tilde{Q}_x = (-\tilde{r}_a - \tilde{r}_b + 2\tilde{r}_c)/\sqrt{6} \quad (4.3)$$

$$\tilde{Q}_y = (\tilde{r}_a - \tilde{r}_b)/\sqrt{2} \quad (4.4)$$

4.2 Potenzreihenansatz für Least-Square-Fit

Wie bereits erwähnt ist für die Berechnung der Schwingungszustände eine analytische Darstellung des berechneten elektronischen Potentials notwendig. Die adiabatischen Flä-

4 Analytische Darstellung der Potentialflächen

chen aus einer Diagonalisierung verhalten sich wie A_1 . Deswegen bietet folgender Ansatz eine geeignete Beschreibung:

$$V = \sum_{ijk} V_{ijk} \tilde{Q}_a^i \tilde{r}^{j+3k} \cos(3k\tilde{\varphi}), \quad i + j + 3k \leq N; k \leq k_{max}(j) \quad (4.5)$$

mit

$$\tilde{r} = \sqrt{\tilde{Q}_x^2 + \tilde{Q}_y^2} \quad (4.6)$$

$$\tilde{\varphi} = \arctan\left(\frac{\tilde{Q}_y}{\tilde{Q}_x}\right) \quad (4.7)$$

In der Nähe der konischen Durchschneidung bei D_{3h} ergibt sich das Potential aus der Wechselwirkung von zwei elektronischen Zuständen. Deshalb wäre eine Parametrisierung in Form einer 2x2 Potentialmatrix wünschenswert. Diese ist allerdings nicht-linear und involviert einen bei größeren Deformationen unwichtigen angeregten Zustand. Deshalb wird ein linearer Ansatz in Form einer geeigneten Potenzreihe gewählt, die über den D_{3h} -Punkt analytisch fortsetzbar ist und damit in dessen Umgebung auch die obere Fläche mit beschreibt. Basis sind die Morse-transformierten Symmetriekoordinaten. Hierbei werden die symmetrische Streckkoordinate \tilde{Q}_a und der Radius \tilde{r} als Potenzreihe und der Pseudorotationswinkel in $\cos(3k\tilde{\varphi})$ entwickelt. Dies sorgt dafür, dass die D_{3h} -Symmetrie ausgenutzt und korrekt beschrieben wird.

Aus Symmetrieforderungen unterliegt k weiteren Einschränkungen. Wie in Kapitel 2.2 gezeigt, ist die nahe Umgebung um die konische Durchschneidung linear in \tilde{r} und unabhängig vom Winkel φ . Deshalb gilt für lineare Terme in \tilde{r} $j = 1$ und $k = 0$. Für die größeren Werte von j , werden wachsende Obergrenzen für k definiert. Auch wenn \tilde{Q}_a und \tilde{r} grundsätzlich unabhängig sind, wird die Summe ihrer Potenzen von einem Maximalwert beschränkt.

Neben der Funktionsbasis in der Entwicklung 4.5 und dem Grid von Punkten, der den energetisch zugänglichen Bereich ausreichend dicht abdeckt, gibt es noch weitere Parameter, die das Ergebnis beeinflussen und ebenfalls auf die zu fittende Fläche angepasst werden müssen. Neben dem Morse-Parameter β zählen dazu die Gewichte der einzelnen Energien im Fit.

Für jeden Flächenpunkt wird ein Wichtungsfaktor berechnet, der bestimmt wie stark, der Punkt in den Fit eingeht. Er sollte im energetisch zugänglichen Bereich groß sein, oberhalb aber rasch abfallen. Das Basisgewicht berechnet sich deshalb wie folgt:

$$w(E - E_{min}) = ((E - E_{min})/w_s + 1)^{-2} \quad (4.8)$$

Für $E - E_{min} \gg w_s$ wird also ein prozentualer Fehler minimiert.

4.3 Regularisierung der Fits der Potentialflächen

Die Verteilung der Gewichte kann mit dem Parameter w_s beeinflusst werden: Das heißt, je größer w_s desto flacher wird die Verteilung der Gewichtungsfaktoren.

Weiterhin wird eine Energie festgelegt E_{max} , oberhalb derer die Flächenpunkte nicht mehr voll gewichtet werden: Zwischen E_{max} und $2E_{max}$ wird der Gewichtungsfaktor halbiert bzw. linear auf 0 abgesenkt, gemäß Gleich 4.9.

$$w' = w(2 - E/E_{max}) \quad (4.9)$$

Oberhalb $2E_{max}$ erhalten die Punkte das Gewicht Null. Dies sorgt dafür, dass der Schwerpunkt des Fits im gewünschten Energiebereich liegt, außerhalb dieses Bereiches aber noch nicht ganz unbestimmt ist.

Beim Fitten der Fläche fallen gelegentlich Punkte auf, die nicht zu ihrer Umgebung passen. Offensichtlich fehlerhafte Punkte werden nicht berücksichtigt. Solche treten dann auf, wenn z.B. die ab initio Rechnung zu einem falschen Zustand konvergiert, was insbesondere wegen versteckter Symmetrien passieren kann, d.h. Punkte mit sehr hoher Symmetrie fallen gerne darunter. Für alle anderen Punkte wird der Beitrag zur Fehlersumme χ^2 , d.h. Fehlerquadrat multipliziert mit Gewichtungsfaktor, betrachtet. Ist dieser größer als ein wählbares Vielfaches der Standardabweichung, wird das Gewicht des Punktes herab gesetzt. Dies geschieht iterativ, bis alle Punkte innerhalb der Toleranz liegen. Somit beeinflussen schlechte Werte den Fit nicht mehr als nötig. Sie treten auf als Restschwankungen verursacht von Unstetigkeiten bei der Optimierung der MO's im CAS-SCF und ihrer Selektion für Besetzungseinschränkungen im MR-CI.

4.3 Regularisierung der Fits der Potentialflächen

Für die Vibrationsrechnung ist es notwendig, dass die Potentialfunktion im gesamten Bereich von $0 < \vartheta < \pi$ und $0 < \varphi < 2\pi$ wohldefiniert ist: Bis zum Rand des energetisch zugänglichen Bereichs ist ein guter Fit erforderlich, außerhalb dieses Bereichs muss die Potentialfläche überall höher liegen, aber nicht so hoch, dass die Vibrationsenergien von unphysikalischen Ausläufern der Vibrationswellenfunktionen verfälscht werden können. Solche Ausläufer können z.B. dann unvermeidlich sein, wenn die Vibrationswellenfunktion durch einen Basissatz endlicher Dimension dargestellt wird (Vibrations-CI). Deshalb muss sogar die tatsächliche Potentialfläche in den Bereichen regularisiert werden, wo sie aufgrund sehr kleiner Abstände zwischen den Kernen sehr hohe Werte annimmt. Solche Bereiche fallen bei hypersphärischen Koordinaten in die Umgebung der Punkte $\vartheta = \pi/2$ (d.h. lineare Strukturen) und $\varphi = \pi/3, 2\pi/3, 5\pi/3$. Allerdings liefert ein Fit in der Regel nur in den Bereichen wirklich sinnvolle Ergebnisse, wo auch Punkte vorliegen. Insbesondere bei einem Polynomfit ist eine Extrapolation nur über einem kleinen Bereich möglich.

4 Analytische Darstellung der Potentialflächen

Der relevante und vernünftig gefittete Bereich wird hier mit einem dreidimensionalen Ellipsoid markiert. Dies wird dadurch erleichtert, dass für den Fit die Symmetriekoordinaten aus den Morse-transformierten Bindungslängen verwendet werden. Dies hat den Vorteil, dass sich der energetisch zugängliche Bereich eine relativ abgerundete Form hat. Zur besseren Lesbarkeit der folgenden Formel wird \tilde{Q}_a, \tilde{Q}_x und \tilde{Q}_y durch $\tilde{a}, \tilde{x}, \tilde{y}$ ersetzt.

Außerhalb dieses Ellipsoids wird das Verhalten der Potentialfunktion dadurch kontrolliert, dass der Wertebereich der Koordinaten auf die nähere Umgebung außerhalb des Ellipsoids eingeschränkt wird. Bezüglich eines in der Mitte des zugänglichen Bereich gewählten Ursprungs $(\tilde{s}_0, \tilde{x}_0, \tilde{y}_0)$, wird ein relativer Abstand wie folgt definiert:

$$\tilde{t} = [(\tilde{a} - \tilde{a}_0)^2 f_s + q^2 f_q - (\tilde{a} - \tilde{a}_0) q f_{sq}]^{1/2} / t_{cut} \quad (4.10)$$

Wobei

$$\tilde{q}^2 = (\tilde{x} - \tilde{x}_0)^2 + (\tilde{y} - \tilde{y}_0)^2 \quad (4.11)$$

Der Wert $\tilde{t} = 1$ definiert das Ellipsoid. Für Werte größer 1 wird ein Bildpunkt $(\tilde{s}'_0, \tilde{x}'_0, \tilde{y}'_0)$ konstruiert, dessen Abstand \tilde{t}' nicht wesentlich über 1 hinaus wächst. Die Funktion $\tilde{t}'(\tilde{t})$ wird so gewählt, dass sie im Punkte $\tilde{t} = 1$ glatt an die Funktion $\tilde{t}' = \tilde{t}$ anschließt. Dies leistet z.B.

$$\tilde{t}' = \frac{(n+1) - n/\tilde{t}}{n - (n-1)/\tilde{t}} \quad (4.12)$$

mit $\tilde{t}_{max} = (n+1)/n$. In unserem Fall wurden die Werte $n = 1$ und $n = 2$ eingesetzt. Der Wert der regularisierten Potentialfläche ist nun einfach der Fitwert des Bildpunktes. In einige Fällen ergaben sich auch mit diesem Algorithmus Probleme, weil die Fitfunktion zu schnell abstürzte. Dann wurde $\tilde{t}' = 1$ gesetzt, d.h. der Bildpunkt liegt auf dem Ellipsoid, und für die regularisierte Potentialfläche wurde gewählt:

$$E_{reg} - E_{ref} = E(\tilde{t}' = 1) \tilde{t}'^2 \quad (4.13)$$

t_{cut} wurde zunächst so gewählt, dass die Potentialfläche für t_{cut} immer oberhalb eines Grenzwertes von $E_{max} = 3000 \text{ cm}^{-1}$ liegt. Es wurde schließlich überprüft, dass eine Veränderung von t_{cut} die Vibrationsniveaus nicht merklich beeinflusst.

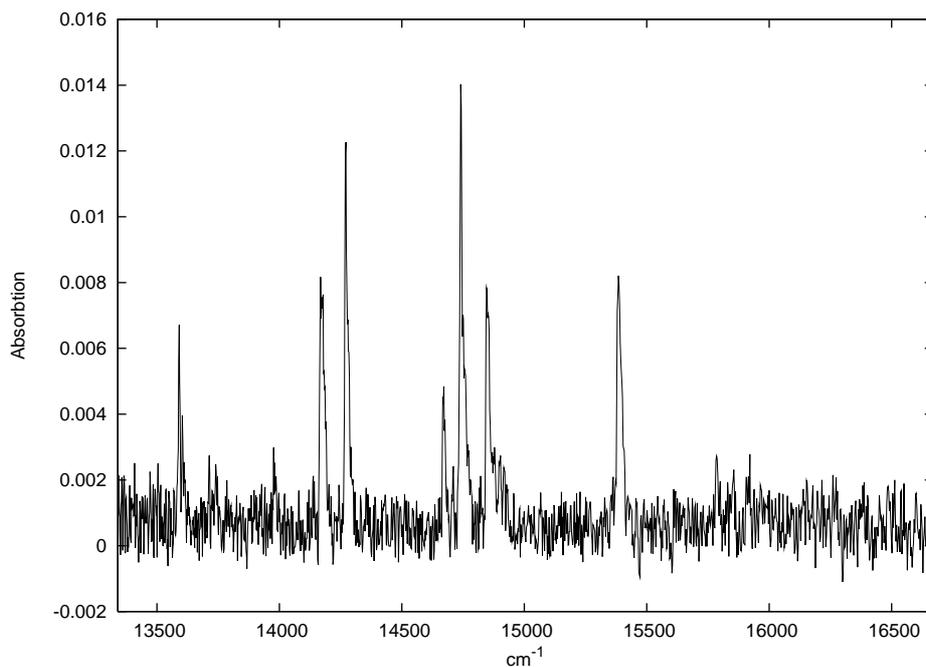
5 Das Molekül B_3

5.1 Allgemeines

Die Relevanz des Moleküls B_3 sowie bisherige Untersuchungen zu ihm wurden in der Einleitung bereits kurz dargestellt. Das Molekül B_3 war schon Thema meiner Diplomarbeit [13]. Dort wurden neben grundlegenden Untersuchungen die Potentialflächen für 3 Zustände mit einem leicht erweiterten Basissatz cc-pVTZ berechnet. Die erforderliche diabatische Version des Programms für die Berechnung der Absorptionsintensitäten war zu diesem Zeitpunkt noch nicht voll funktionsfähig. Später wurden Potentialflächen für 5 Zustände mit dem gleichen Basissatz berechnet. Schwingungsfrequenzen für die Zustände ${}^1A'_1$ und ${}^1E'$ und Absorptionsintensitäten für den Übergang wurden zusammen mit dem beobachteten Spektrum in Referenz [12] veröffentlicht. Eine akzeptable Übereinstimmung des theoretischen Spektrums mit dem beobachteten ergab sich allerdings nur, wenn unterstellt wurde, dass der berechnete 00-Übergang (Bandursprung) trotz erheblicher theoretischer Intensität nicht beobachtet wurde. Um diese Zuordnung abzusichern, wurden nun alle Rechnungen nochmals mit dem größeren Basissatz cc-pVQZ durchgeführt, was dank einer leistungsfähigeren Computerausstattung möglich wurde.

Nach der genannten Veröffentlichung konnten in der Gruppe von J.P. Maier weitere Spektren gemessen werden. Das vorliegende Spektrum für den $2^2E' \leftarrow X^2A'_1$ Übergang konnte durch ein rotationsaufgelöstes Gasphasenspektrum für die fundamentale Schwingungsbande ergänzt werden [15]. Jedoch ist dieses Spektrum nicht mehr masseselektiert, so dass sich ${}^{33}B_3$ - und ${}^{32}B_3$ -Spektren überlagern. Aufgrund der von uns berechneten geringen Jahn-Teller-Verzerrung gehen die Autoren bei ihrer Auswertung von einer einfachen Fläche mit D_{3h} -Symmetrie aus und bestätigen dabei die früher berechneten Bindungslängen. Diese Messung wird als erster Beweis für zyklisches B_3 in der Gasphase angesehen. Zudem konnte erstmals auch der Übergang in den ersten ${}^2A''_2$ Zustand beobachtet werden [27]. Der Bandenursprung T_{00} wurde bei 5990 cm^{-1} gefunden und passt zu der von uns früher berechneten vertikalen Anregungsenergie von 6376 cm^{-1} [12], während eine ältere Rechnung etwa 7000 cm^{-1} ergeben hatte [28].

Die zu interpretierenden Spektren sind in Abbildung 5.1 und 5.2 abgebildet. Anhand der wohlbekannten Elektronenstruktur des Grundzustands und der Dipol-Auswahlregeln wurden diese Spektren den Übergängen $1^2E' \leftarrow X^2A'_1$ und $2^2E' \leftarrow X^2A'_1$ zugeordnet.

Abbildung 5.1: Gemessenes Spektrum von B_3 im nahen IR [12]

Dies wurde durch die von uns berechneten vertikalen Anregungsenergien, siehe Tabelle 5.2, verifiziert, da sich im Energiebereich der Messungen keine anderen Übergänge befinden. Die unregelmäßige Abfolge der Schwingungsstrukturen im Spektrum des unteren Übergangs resultieren aus der stark anharmonischen Potentialfläche für den $1E'$ -Zustand, der eine starke Jahn-Teller-Deformation aufweist. Der $2E'$ Zustand zeigt lediglich eine einfache und kurze Progression, ein Hinweis auf eine schwache Jahn-Teller-Deformation mit gering gegenüber dem Grundzustand versetzten Minima.

Die erste Übersicht über die elektronische Struktur des B_3 wurde 1991 von Hernandez und Simons [28] gegeben. In ihrer Arbeit berichten sie über alle wichtige Zustände und diverse Eigenschaften der unteren angeregten Zustände. Allerdings wurden keine Potentialflächen berechnet. Dennoch war ihre Publikation eine wichtige Grundlage für diese Arbeit. Erste experimentelle Untersuchungen wurden 1996 von Weltner, Zee und Li durchgeführt [11]. Sie haben IR-Schwingungsfrequenzen von B_3 in einer Neon-Matrix vermessen und für $^{11}B_3$ eine Vibrationsfrequenz von 886.2 cm^{-1} gefunden, die sie der symmetrischen Streckerschwingung zugeordnet haben.

Um eine grobe Übersicht zur energetischen Lage der niedrigsten Molekülorbitale zu geben, sind in Tabelle 5.1 HF-Eigenwerte für das Kation B_3^+ angegeben, die für die unbesetzten Orbitale des B_3 angemessen sind. Im Grundzustand sind im B_3^+ die Orbitale bis zum $1a_2''$ besetzt. Das ungepaarte Elektron im neutralen Molekül besetzt das $3a_1'$. Damit ergibt sich eine Grundzustandssymmetrie von $^2A_1'$, die zu einem Potentialminimum mit D_{3h} -Symmetrie führt. Die energetisch niedrigste Anregung erfolgt durch den Übergang

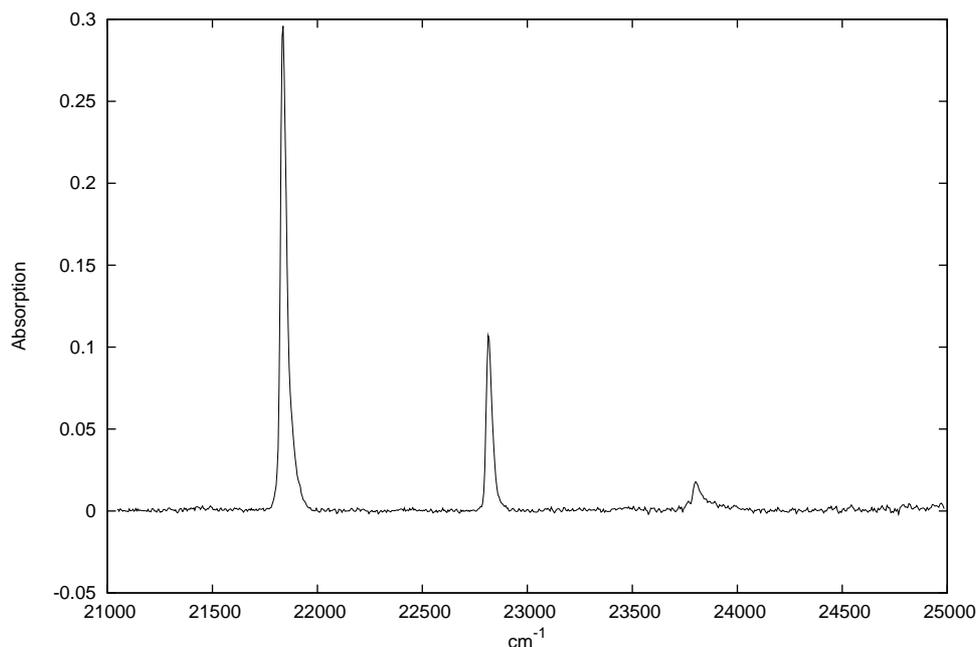


Abbildung 5.2: Gemessenes Spektrum von B_3 im sichtbaren Bereich [12]

$3a'_1 \leftarrow 1a''_2$ zu einem Zustand der Symmetrie ${}^2A''_2$. Die vertikale Anregungsenergie liegt nach CAS-SCF bei etwa 8100 cm^{-1} (vgl. Tabelle 5.2). Experimentell konnte diese Bande bei 5990 cm^{-1} beobachtet werden [27] und zeigt eine einfache Progression mit einer Schwingungsfrequenz von etwa 1092 cm^{-1} . Da diese Bande nicht in Absorption zu beobachten ist und außerhalb des hier zu untersuchenden Energiebereichs liegt, wird dieser Übergang hier nicht weiter untersucht.

Eine Übersicht der untersten elektronischen Zustände und deren vertikale Anregungsenergien findet sich in Tabelle 5.2. Der Vergleich mit Werten aus [28], ebenfalls CAS-SCF, zeigt deutliche Auswirkungen unsere größeren Basis. In Tabelle 5.3 sind die führenden Konfigurationen der untersuchten Zustände mit ihren Koeffizienten aus einer CAS-SCF Rechnung aufgelistet. Die gewählte Geometrie hat D_{3h} -Symmetrie und liegt in der Nähe des D_{3h} -Minimums (das zum Zeitpunkt dieser Rechnung noch nicht genau bekannt war). In C_{2v} -Symmetrie gehören die beiden E' -Komponenten zu A_1 und B_2 , und in der C_s -Punktgruppe fallen sie in A' -zusammen. Nominell ergibt sich der erste interessante Zustand aus der Anregung $3e' \leftarrow 3a'_1$, der zweite aus einer Anregung $3a'_1 \leftarrow 2e'$. In einer CAS-SCF Rechnung zeigt sich, dass die beiden E' -Zustandspaare tatsächlich eine nahezu gleichgewichtige Mischungen der aus den Anregungen $3e' \leftarrow 3a'_1$ und $3a'_1 \leftarrow 2e'$ entstehenden Konfigurationen sind. Eine solche Situation erfordert die Beschreibung mit einem Multi-Referenz-CI-Verfahren, siehe 2.3.4. In meiner Diplomarbeit [13] wurde anhand des experimentel gut bekannten B_2 überprüft, dass sich mit dieser Methode bezüglich eine Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie mit Fehlern von etwa 30 cm^{-1} erreichen lassen sollte.

Tabelle 5.1: HF Eigenwerte der niedrigsten MO's im B_3^+ und ihre Zuordnung für die CAS-SCF Rechnung (Basis cc-pVQZ, Geometrie nahe des D_{3h} -Minimums)

Nr.	Sym. C_{2v}	Sym. D_{3h}	HF-Eigenwert	
1	$1a_1$	$1a'_1$	-7.9618	
2	$2a_1, 1b_2$	$1e'$	-7.9601	Rumpforbitale
3	$3a_1$	$2a'_1$	-1.1164	
4	$4a_1, 2b_2$	$2e'$	-0.6972	
5	$1b_1$	$1a''_2$	-0.6140	aktive Orbitale
6	$5a_1$	$3a'_1$	-0.2897	
7	$6a_1, 3b_2$	$3e'$	-0.2203	
8	$1a_2, 2b_1$	$1e''$	-0.0984	
9	$7a_1, 4b_2$	$4e'$	-0.0153	
10	$8a_1, 5b_2$	$5e'$	0.0535	externe Orbitale
11	$3b_1$	$1a'_2$	0.0621	

5.2 Potentialflächen

5.2.1 Basissatz

In [13, 12] wurde der Standardbasissatz cc-pVTZ um einige Basisfunktionen erweitert, mit dem Ziel die Ergebnisse zu verbessern, ohne den Rechenaufwand zu weit in die Höhe zu treiben. Dazu wurden zwei s-Funktionen (Exponenten 0.7 und 0.23) und eine p-Funktion (Exponent 0.35) auf den Bindungsmitten positioniert. Die Basis wird im Folgenden als vtz+ bezeichnet.

Die aktuell zu Verfügung stehende Rechenleistung übersteigt die damalige um vielfaches. Dies ist weniger das Verdienst einer einzelnen CPU, sondern vielmehr der Anzahl der zur Verfügung stehenden CPU's. Durch einen dualen SMP ("Symmetrisches Multi Processing") Betrieb konnte die Rechenzeit für eine Geometrie von über 24 Stunden für 3 Zustände auf 5,5 Stunden für 5 reduziert werden. Deswegen konnte nun mit der Basis cc-pVQZ gerechnet werden, die keine Erweiterung durch 'Bond-Functions' benötigt.

5.2.2 Auswahl der aktiven Orbitale

Als Auswahlkriterium dienen die HF-Eigenwerte zu B_3^+ (s. Tabelle 5.1). Wie üblich bleiben die 3 1s-Orbitale immer doppelt besetzt und sind deshalb nicht aktiv. Die obere Grenze des aktiven Raumes ergibt sich als Kompromiss zwischen Rechenzeit und be-

Tabelle 5.2: Vertikale elektronische Anregungsenergien T_v von B_3 aus vtz/CASSCF-Rechnungen. Energie des Grundzustandes -73.91279818 Hartree.

Zustand D_{3h}	(C_{2v})	T_v / cm^{-1}	Ref. [28]
$1^2A'_1$	(1^2A_1)	0	0
$1^2A''_2$	(1^2B_1)	8080	7082
$1^2E'$	(2^2A_1)	13383	15085
$1^2E'$	(1^2B_2)	13250	15085
$1^4E''$	(1^4A_2)	17234	
$1^4E''$	(1^4B_1)	17147	
$1^4E'$	(1^4A_1)	22955	
$1^4E'$	(1^4B_2)	23358	
$1^2E''$	(1^2A_2)	24371	26594
$1^2E''$	(2^2B_1)	24756	26594
$1^4A'_1$	(2^4A_1)	26935	
$1^4A'_2$	(2^4B_2)	32023	

Tabelle 5.3: Koeffizienten führender Konfigurationen der untersuchten Zustände von B_3 am D_{3h} -Minimum in Wellenfunktionen aus CAS-SCF und MR-CI (in Klammern).

Konfiguration	Koeffizienten								
	$X^2A'_1$	$1^2E'_x$	$1^2E'_y$	$2^2E'_x$	$2^2E'_y$				
HF	0.88	(0.86)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
$3e'_x \leftarrow 3a'_1$	0.00		0.61	(0.66)	0.00	0.61	(0.51)	0.00	
$3e'_y \leftarrow 3a'_1$	0.00		0.00		-0.61	(-0.66)	0.00	0.61	(0.51)
$3a'_1 \leftarrow 2e'_x$	0.00		-0.59	(0.51)	0.00	0.57	(0.61)	0.00	
$3a'_1 \leftarrow 2e'_y$	0.00		0.00		-0.59	0.00	0.00	-0.57	(-0.61)

Tabelle 5.4: Allgemeine Daten zu B₃ [?, 12]

			berechnet	Vergleich	Lit.
Masse ¹¹ B / u				11.00931	
Referenzenergien /a.u.	B ₃	X ² A ₁ ' in D _{3h} , r = 2.99 Bohr	-74.088890	-74.0522	[29]
	B ₂	³ Σ _g ⁻ , r = 3.02 Bohr	-49.297864	-49.2751	[29]
				-49.26326	[30]
	B ₂	⁵ Σ _u ⁻ , r = 2.89 Bohr	-49.290472	-49.25627	[30]
	B	² P	-24.598422	-24.57894	[30]
Dissoziationsenergie /eV	D _e	B ₃ → B ₂ (³ Σ _g ⁻) + B (² P)	5.22	5.12	[29]
Atomisierungsenergie /eV	A _e	B ₃ → 3 B (² P)	7.88	7.77	[29]
				8.21	[31]
Ionisierungsenergie /eV	I _{ee}	B ₃ → B ₃ ⁺	8.62	8.74	[28]

rechner Energie und sollte möglichst bei einer deutlichen Energiedifferenz liegen. Sie wurde zwischen die Orbitale Nr. 8 und 9 gelegt.

In Abbildung 5.3 ist die Winkelöffnungspotentialkurve für die untersten elektronischen Dublett-Zustände dargestellt. Gerechnet wurde mit dem Basissatz cc-pVQZ in einem CAS-SCF mit dem besprochenen aktiven Raum. Diese Abbildung deckt sich weitgehend mit den Potentialkurven aus [32]. Die für diese Arbeit interessanten Potentialkurven sind die zu den Zuständen mit den Symmetrierassen A₁ und B₂, die in D_{3h} den Symmetrien A₁' im Grundzustand und E' im den angeregten Zuständen entsprechen. Beide Symmetrien fallen in den für die Potentialflächen benötigten C_s-Geometrien in A' zusammen. Somit müssen 5 Zustände berechnet werden. Der unterste angeregte Zustand von A₂'-Symmetrie (D_{3h}), bzw. B₁ (C_{2v}) konnte, wie bereits erwähnt, auch experimentell bestätigt werden [27] und zeigt eine einfache Progression, wie für ein Minimum in D_{3h} zu erwarten.

5.2.3 Definition der Flächen

Die für die weitere Analyse verwendeten Flächen wurden mit dem MR-CI Verfahren berechnet. Der Referenzraum des CI entspricht dem Konfigurationsraum der beschriebenen CAS-Rechnung. Ausgehend von einem Referenzpunkt mit Bindungslängen von 3.00 Bohr (1.587 Å) wurden Auslenkungs koordinaten mit Inkrementen von 0.01 Bohr verwendet (siehe Gl. 3.2). Es wurden etwa 300 Punkte im Raster von 10 Einheiten (also 0.1 Bohr) berechnet, von denen nicht ganz die Hälfte echten C_s-Geometrien entsprechen. Die Punkte wurden gleichmäßig über die Fläche verteilt. Am Rand musste mindestens eine Energie von 3000 cm⁻¹ über der des Referenzpunktes erreicht werden. Etwas pro-

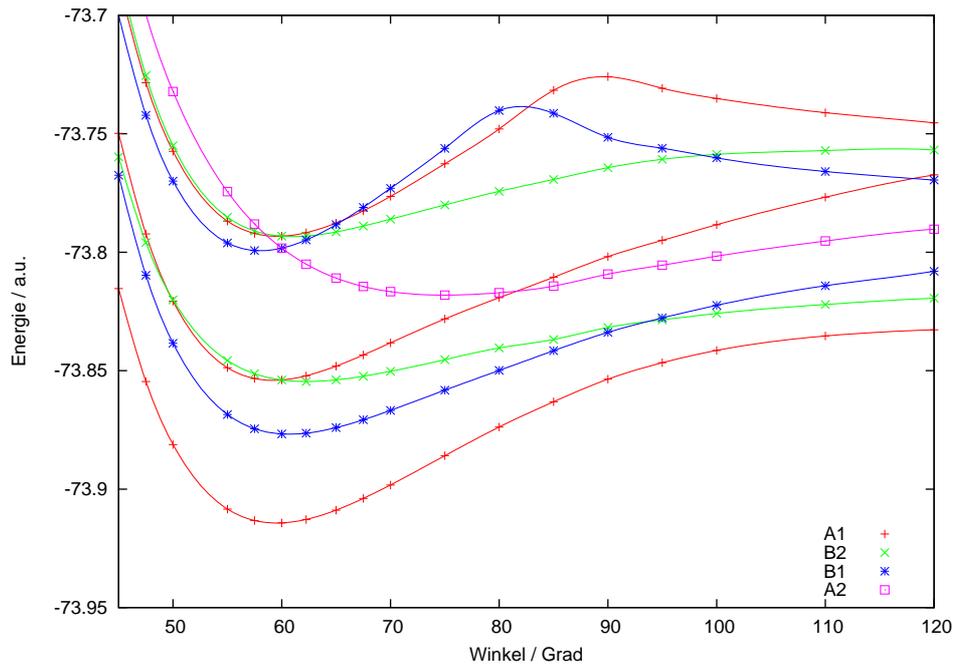


Abbildung 5.3: CAS-SCF Potentialkurven der untersten Zustände von B_3 für die Winkelöffnung

blematisch waren Punkte mit D_{3h} -Symmetrie. Von diesen hatten einige, besonders bei negativen Werten für die A Koordinaten Konvergenzprobleme im CAS-SCF. Dies konnte umgangen werden, indem Punkte mit geringerer Symmetrie in der Nähe dieser Geometrien berechnet wurden.

Mit diesem Datensatz wurde die 5 Potentialflächen- und die entsprechenden Übergangsmomentflächen nach Gleichung 4.5 gefittet. Im Gegensatz zu B_3^- und C_3^+ kann B_3 im untersuchten Energiebereich nicht bis in die lineare Konfiguration schwingen. Dadurch ist die Wahl des Morse-Parameters nicht so schwierig und kann an der Qualität des Fits bzw. visuell optimiert werden. Für B_3 hat sich ein β von 0.7 als geeigneter Wert erwiesen. Die Koeffizienten aller Fits sind in Anhang B.1 abgedruckt.

Grundzustand $X^2A'_1$

Für den Grundzustand standen 200 Punkte mit Energiewerten unter 6000 cm^{-1} zur Verfügung, von denen 105 Punkte Energien kleiner 3000 cm^{-1} besaßen. Werte zwischen 3000 und 6000 cm^{-1} erhielten die Hälfte des regulären Gewichts nach Gl. 4.2. Die Fläche konnte mit 35 Termen und einem RMS von 0.8 cm^{-1} beschrieben werden. Das Minimum ergab sich bei D_{3h} -Bindungslängen von 2.9526 Bohr (1.5624 \AA). Das entspricht einem hypersphärischen Radius ρ von 3.8858 . Für die in [12] publizierte Fläche mit der

5 Das Molekül B_3

y

Basis vtz+ wurde das Minimum bei 2.982 Bohr gefunden. Dies liegt im Bereich des erwarteten: Die verbesserte Erfassung der Korrelation führt wie erwartet zu einer Verkürzung der Bindungslängen um etwa 3%. Die absolute Energie an diesem Punkt beträgt -74.10058671 Hartree.

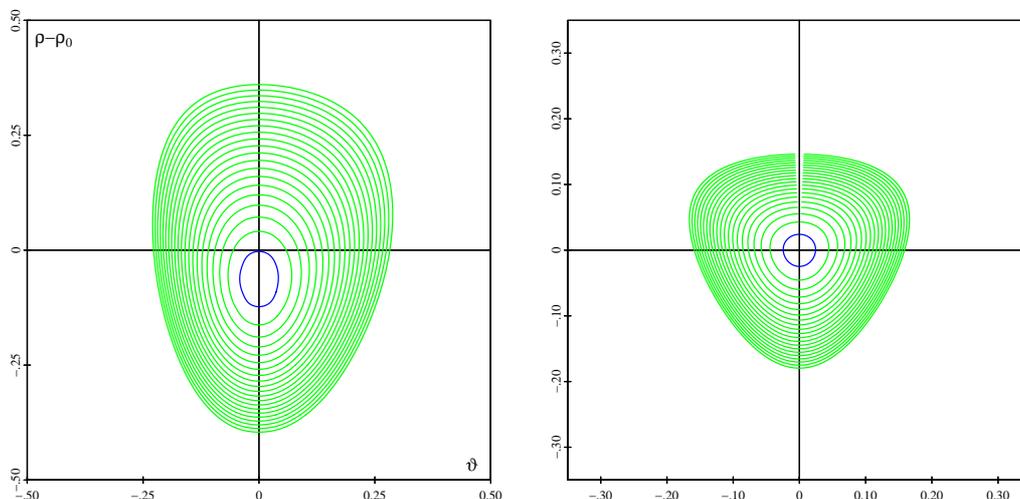


Abbildung 5.4: Höhenliniendiagramme für das Potential des $X^2A'_1$ -Zustands von B_3 . Abstand der Höhenlinien 250 cm^{-1} .

Abbildung 5.4 zeigt zwei Höhenliniendiagramme der gefitteten Fläche. Das ρ/θ -Bild enthält alle C_{2v} -Geometrien. Die x/y -Darstellung entspricht kartesischen Koordinaten für die Auslenkung eines B-Atoms aus seiner D_{3h} -Position bei einem konstanten ρ . Man sieht, dass für kleine Auslenkungen die Höhenlinien nahezu Kreise bilden. Für größere Auslenkungen liegt die Energien für offene Dreiecke (z.B. $y < 0$ bei $x=0$) etwas günstiger.

$1^2E'$ -Zustand

Für den untersten E' Zustand wurden 494 Energiewerte gefittet, von denen 311 unter 3000 cm^{-1} lagen. Auch hier wurden die Gewichte für Energien zwischen 3000 und 6000 cm^{-1} halbiert. Die beiden Flächen der konischen Durchscheidung lassen sich mit 89 Termen beschreiben. Die Standardabweichung beträgt in diesem Fall 4.7 cm^{-1} und ist damit deutlich schlechter als bei der vtz+ Fläche. Leichte Unstetigkeiten weisen die Punkte bei $X = 60$ auf, was etwa einen Öffnungswinkel von etwa 76° entspricht. Einen Ausschnitt der Fläche zeigt Abbildung 5.5. Dargestellt sind Schnitte durch die AX-Fläche für $Y = 0$. Dies entspricht allen C_{2v} -Punkten. Die Darstellung ist diabatisch, was sich für C_{2v} einfach durch Vertauschen der Energien für Winkel größer 60° erreichen lässt. Die Daten zu den charakteristischen Punkten der Fläche finden sich in Tabelle 5.5

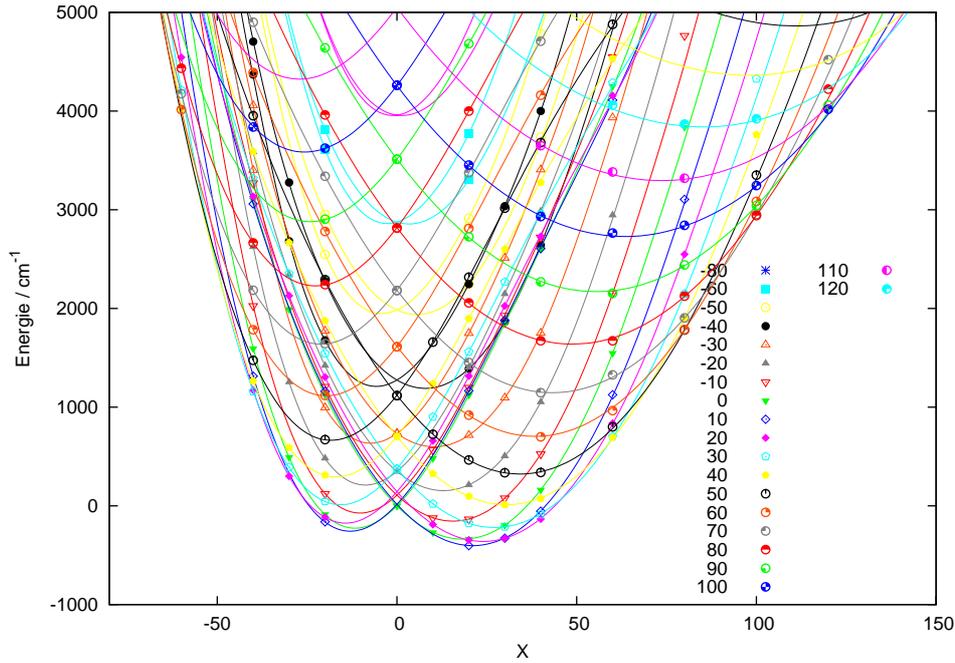


Abbildung 5.5: Schnitte bei fixierten Werten für N_A durch die Potentialhyperfläche von B_3 entlang N_X für $N_Y=0$: Berechnete Energien (Punkte) und Potentialkurven aus dem analytischen Fit.

Die Minima der Fläche liegen lediglich 400 cm^{-1} unter der konischen Durchschneidung (“Stabilisierungsenergie”). Die Pseudorotationsbarriere beträgt nur etwa 150 cm^{-1} (“Lokalisierungsenergie”). Die niedrige Stabilisierungsenergie macht eine diabatische Behandlung bei der Schwingungsanalyse erforderlich, da auch die obere adiabatische Fläche populiert wird.

Tabelle 5.5: Charakteristische Punkte der $1^2E'$ -Fläche von B_3 (MR-CI)

Basis	Min.	E/a.u.	E_{rel}/cm^{-1}	ρ	θ	$r_1 = r_2$	r_3	α
cc-pVQZ	D_{3h}	-74.038280	0.0	3.9655	0.0000	3.0131	3.0131	60.0000
	C_{2v}	-74.040093	-397.9	3.9985	0.0951	2.9652	3.1792	64.8335
	C_{2v}	-74.039426	-251.4	3.9822	0.0558	3.0678	2.9402	57.2677
vtz+	D_{3h}	-74.028029	0.0	3.9811	0.0000	3.0250	3.0250	60.0000
	C_{2v}	-74.029931	-417.4	4.0142	0.0965	2.9758	3.1938	64.9082
	C_{2v}	-74.029233	-264.3	3.9989	0.0564	3.0811	2.9516	57.2384

In der Tabelle 5.5 sind zum Vergleich auch die bereits publizierten Werte mit der kleineren vtz+ Basis abgedruckt. Die Energiedifferenz zwischen D_{3h} - und C_{2v} -Minima ist bei der neuen Rechnung um 20 cm^{-1} geringer geworden. Die Energiedifferenz der C_{2v} -Minima hat sich um 13 cm^{-1} verringert. Die Bindungslängen haben sich verkürzt, wie für einen größeren Basissatz zu erwarten.

5 Das Molekül B_3

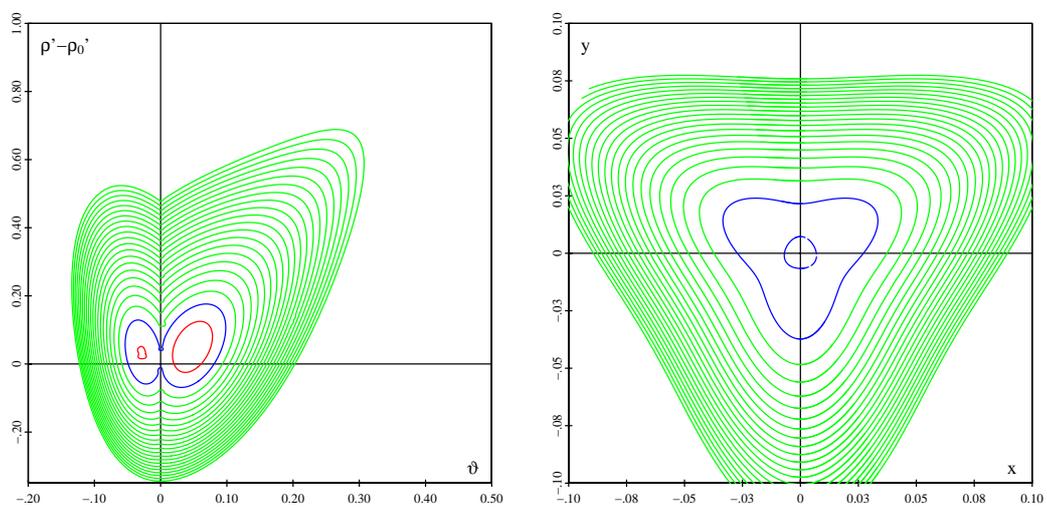


Abbildung 5.6: Höhenliniendiagramme für die untere adiabatische Fläche zum Zustand $1^2E'$ von B_3 , Inkremente 250 cm^{-1}

$2^2E'$ -Zustand

Der zweite E' -Zustand zeigt ein ganz anderes Bild. Hier findet sich nur eine sehr geringe Jahn-Teller Aufspaltung. Weiterhin ist zu beobachten, dass anders als bei den meisten anderen Zuständen dieser Art das Energieminimum bei einem leicht geschlossenen Dreieck liegt. Da die Barriere aber lediglich 10 cm^{-1} beträgt, kann nicht wirklich von einer Barriere gesprochen werden.

Neben diesem ungewöhnlichen Verhalten zeigt sich hier noch ein echtes Problem: Entlang der Winkelöffnung findet sich eine vermiedene Kreuzung für C_s -Geometrien, bzw. eine echte Kreuzung für C_{2v} Geometrien. Der Fitansatz setzt an dieser Stelle jedoch diabatische Flächen voraus. Die Kopplung der beiden Flächen für die C_s -Symmetrie lässt sich nicht so ohne Weiteres beschreiben und fitten. Aus diesem Grund wurde die Kreuzung erst einmal ignoriert und die Flächen adiabatisch gefittet. Wie sich später zeigt, hat dies keine wirklichen Nachteile auf die unteren Schwingungsniveaus.

Abbildung 5.7 zeigt exemplarische Potentialkurven für C_{2v} -Punkte. Für die blaue Spline-Kurve wurde die Werte von Hand sortiert. Die rote Kurve gibt das Ergebnis des adiabatischen Fits. Die Punkte in der Nähe der Kreuzung wurden bei Optimierung nur schwach gewichtet.

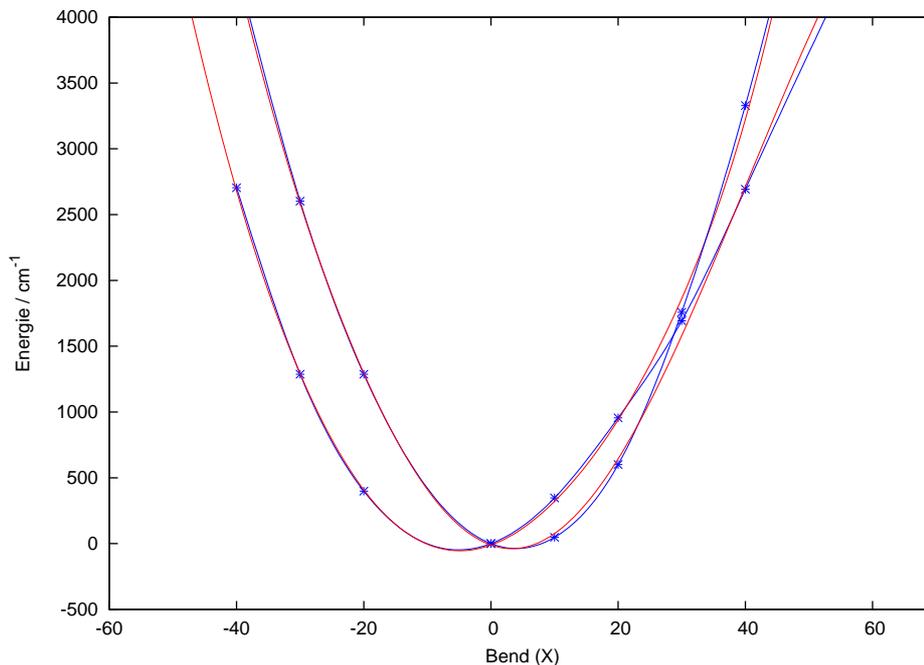


Abbildung 5.7: Vergleich zwischen tatsächlichem Verlauf (blau) und der adiabatisch gefitteten Fläche (rot) für die Winkelöffnung aus dem Referenzpunkt des $2^2E'$ Zustandes

5 Das Molekül B_3

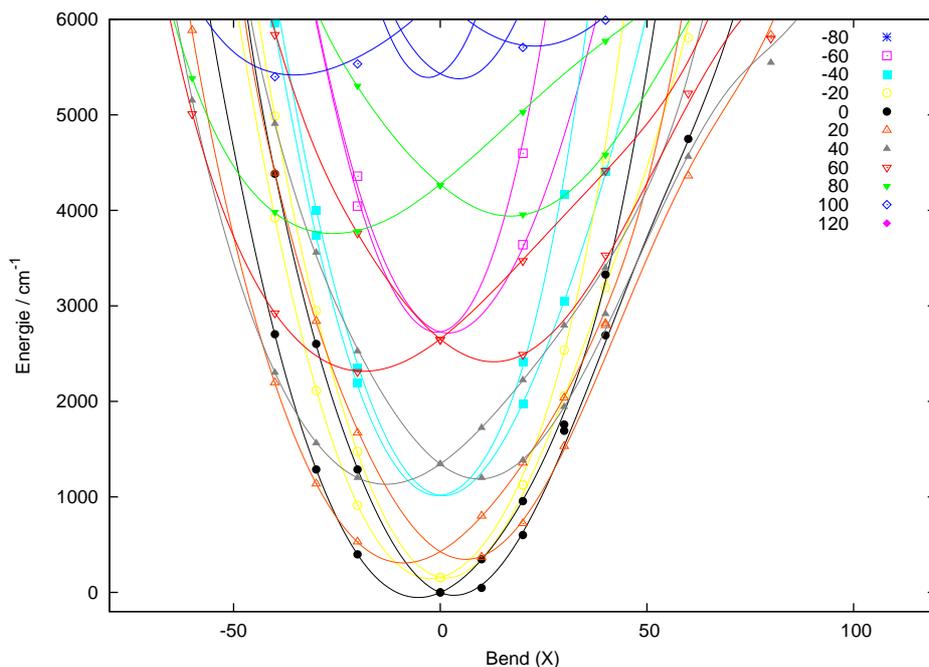


Abbildung 5.8: Schnitte bei verschiedenen fixierten Werten von A durch die Potentialhyperfläche des $2^2E'$ Zustands von B_3 entlang X von $Y=0$ (C_{2v}): Berechnete Energie und Kurven aus dem Fit.

Insgesamt gehen in diesen Fit 430 Energiewerte ein. Da die Fläche recht steil ist, liegen davon nur 189 unter dem ersten Schwellwert von 3000 cm^{-1} . Auch nach der Eliminierung von Punkten mit Fehlern größer als zweifacher Standardabweichung liegt diese bei 12.9 cm^{-1} . Hierfür ist im Wesentlichen die Kreuzung verantwortlich, auch wenn dort die Gewichte erheblich reduziert wurden.

In Abbildung 5.8 sind verschiedene Schnitte durch die AX -Fläche dargestellt.

Tabelle 5.6: Charakteristische Punkte der $2E'$ -Fläche von B_3

	e/a.u.	e_{rel}/cm^{-1}	ρ	θ	$r_1 = r_2$	r_3	α
D_{3h} -Minimum	-73.997126	0.0	3.9248	0.0000	2.9822	2.9822	60.0000
C_{2v} -Minimum	-73.997230	-22.9	3.9296	0.0140	2.9754	3.0067	60.6984
C_{2v} -Minimum	-73.997286	-35.3	3.9321	0.0204	3.0029	2.9572	58.9945

5.2 Potentialflächen

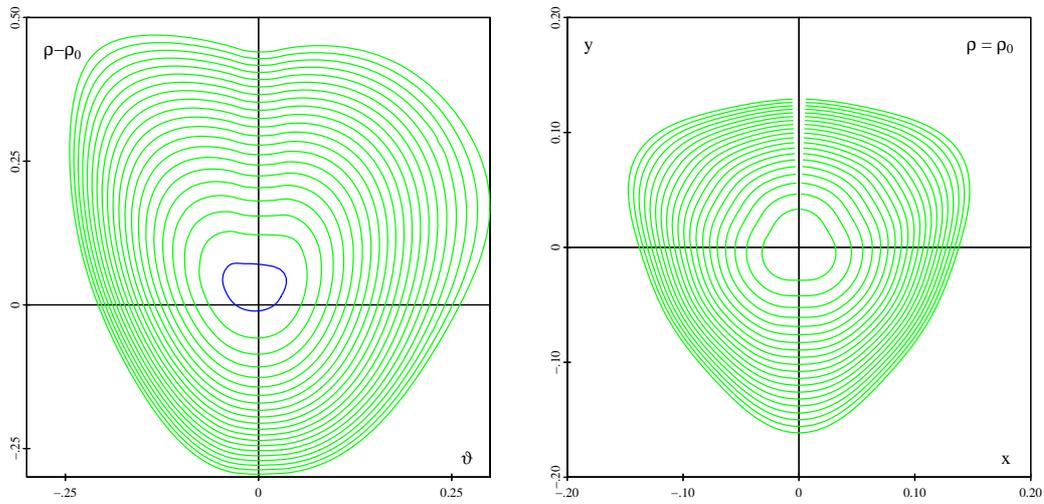


Abbildung 5.9: Höhenliniendiagramm der unteren adiabatischen Fläche des $2^2E'$ -Zustandspaares von B_3 bis 5000 cm^{-1} , Inkremente 250 cm^{-1} , $\rho_0 = 3.36915$

5.3 Übergangsmomente

Die berechneten Übergangsmomente von B_3 wurden, wie in Kapitel 3.2.6 beschrieben, in eine analytische Darstellung überführt.

Für Absorptionspektren aus dem Grundzustand des B_3 (oder B_3^-) mit A'_1 Symmetrie (und D_{3h} -Minimum) ist eine analytische Darstellung nur für einen relativ engen Bereich um die D_{3h} -Linie erforderlich. Deshalb sind Informationen aus C_{2v} -Geometrien eigentlich ausreichend, die gesamte Fläche zu beschreiben. Da aber diese Werte für die C_s -Geometrien vorhanden waren, wurde die beschriebene Projektion auf die Hauptträgheitsachse durchgeführt, die kleine Komponente senkrecht dazu aber vernachlässigt.

Abbildung 5.10 zeigt beispielhaft den Verlauf der elektronischen Übergangsmomente im Koordinatensystem der Trägheitsachsen. Der Startpunkt 80/80/0 (entspricht $r_{1,2} = 2.56$ bei einem Öffnungswinkel von 82°) wurde so gewählt, dass die kleinen Komponenten nahezu maximale Werte annehmen. Für andere Geometrien bleiben sie wesentlich kleiner. Dabei bleibt die Energie während der Pseudorotation aber noch im relevanten Bereich. Dargestellt ist eine Drehung um 60° , an deren Anfang und Ende jeweils eine c_{2v} -Geometrie vorliegt, bei der die kleinen Komponenten jeweils verschwinden.

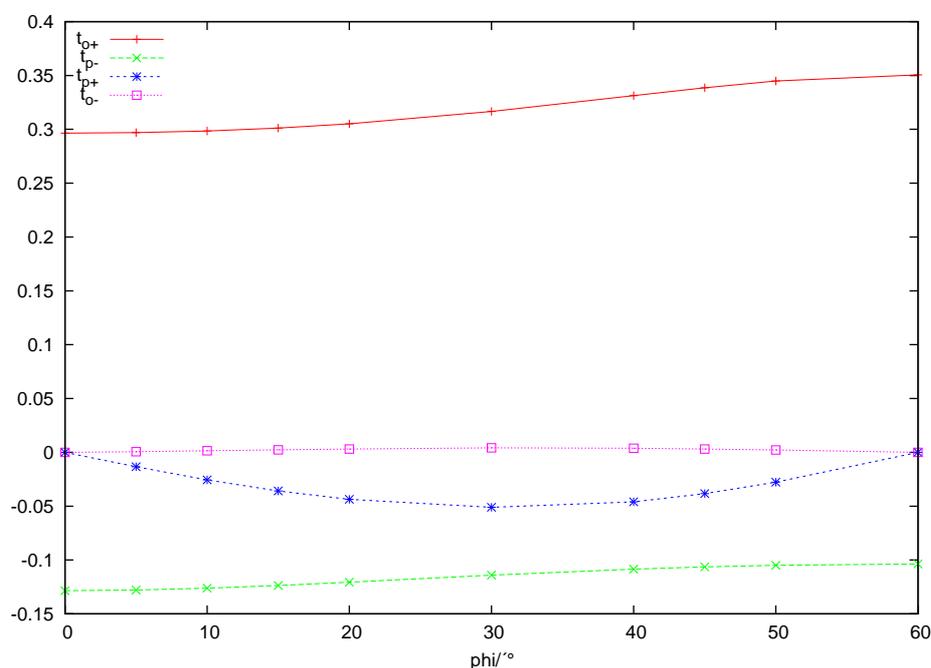


Abbildung 5.10: Übergangsmomente zwischen dem $1A'_1$ und $1E'$ Zustand des B_3 als Funktion von φ . C_{2v} Startpunkt ist 80/80/0

$1^2E' \leftarrow X^2A'_1$ Übergang

Die Übergangsmomente zum Übergang $1^2E' \leftarrow X^2A'_1$ weisen abseits der D_{3h} -Symmetrie eine große und eine kleine Komponente auf. Die Vorzeichen für die Übergangsmomente wurden so sortiert, dass sie für D_{3h} positiv sind. Daraus ergibt sich, dass die größere Komponente, die zum oberen Blatt der adiabatischen Fläche gehört, ebenfalls positiv ist. Das Übergangsmoment des unteren Blattes ist deutlich kleiner und weist auch negative Werte auf.

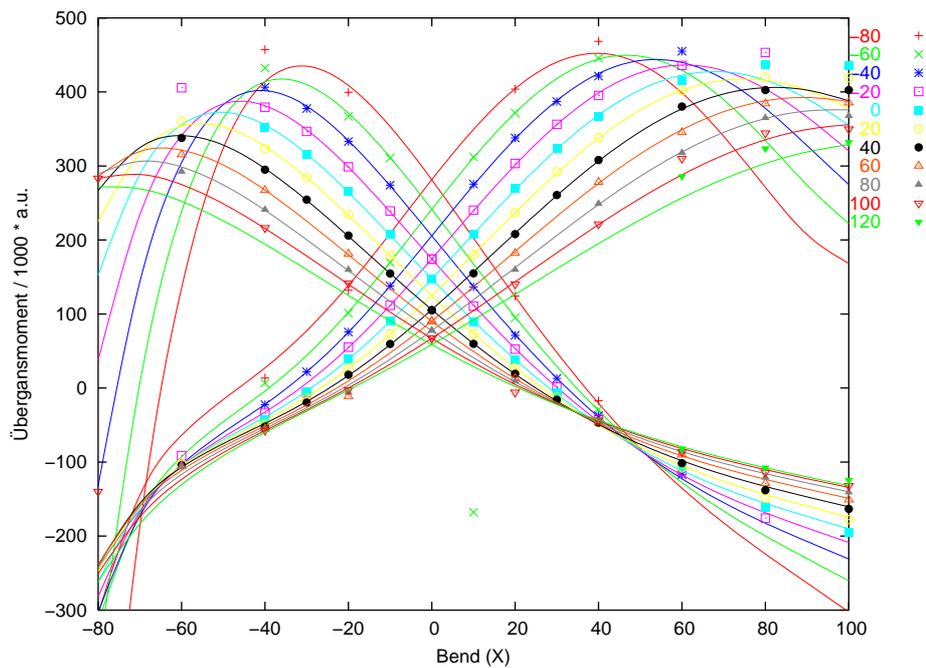


Abbildung 5.11: Übergangsmomente für C_{2v} Geometrien von $1^2E' \leftarrow X^2A'_1$: Komponente parallel zur Hauptträgheitsachse bzw. orthogonal zur C_2 -Achse, adiabatische berechnete Punkte und diabatische Fit.

In Abbildung 5.11 sind verschiedene Schnitte durch die C_{2v} -Fläche in der bekannten Darstellungsweise abgebildet. Der Teil der Fläche mit den größeren Übergangsmomenten gehört, wie oben beschrieben, zur oberen Energiefläche. Aufgrund der dazugehörigen Wichtungsfaktoren aus der Energiefläche hat nur ein kleiner Teil der Punkte um den D_{3h} -Bereich eine Bedeutung für den Fit. Das erklärt die Abweichung der Fitfunktion bei größeren Werten von den berechneten Punkten. Auch wenn sie sich problemlos fitten lassen würden, liegen die dazugehörigen Potentiale nicht mehr in einem relevanten Energiebereich. Im unteren Teil der Fläche sind fast alle Punkte, bis auf wenige im Randbereich, relevant und entsprechend gut gefittet.

$2^2E' \leftarrow X^2A'_1$ Übergang

Die Übergangsmomente vom Grundzustand in den $2^2E'$ -Zustand sehen ähnlich aus. Sie sind in der Nähe der D_{3h} -Geometrie aber deutlich flacher als beim Übergang in ersten E' . Problematisch wiederum ist der Bereich um die zweite Kreuzung. In Abbildung 5.12 ist wieder der bekannte Ausschnitt der Fläche dargestellt, der alle C_{2v} -Punkte umfasst. Im Bereich von $X > 50$ mussten einige Punkte entfernt werden, da hier schon der Wechsel in einen anderen Zustand stattfand. Dies zeigt sich an C_{2v} -Punkten, die zweimal eine X-Komponente haben. Dies ist weniger tragisch, da der relevante Bereich nur bis etwa $X = 50$ geht und sich die Funktion recht gut extrapolieren lässt. Für den Fit standen danach 195 Punkte zur Verfügung, die 220 Übergangsmomente liefern. Der überwiegende Teil der Punkte lässt sich sehr gut fiten, sodass der RMS nur $1,73 \cdot 10^{-3}$ a.u. beträgt.

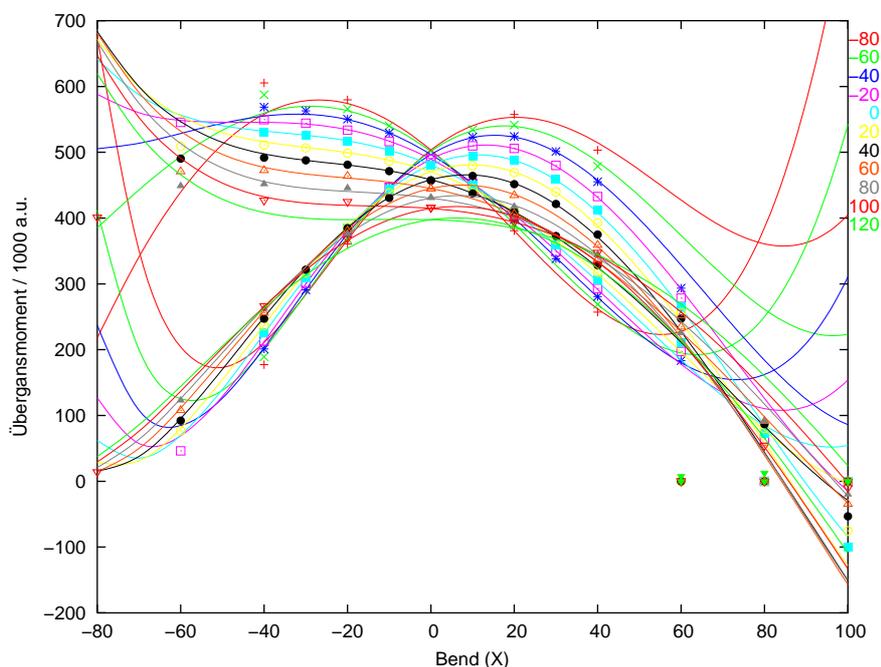


Abbildung 5.12: Übergangsmomente von $2^2E' \leftarrow X^2A'_1$ parallel zur Hauptträgheitsachse

5.4 Vibrationsrechnungen

Zustand $X^2A'_1$

Das Potential des Grundzustands ist relativ steil, sodass hier nur relativ wenige Schwingungsniveaus betrachtet werden müssen. Dies schlägt sich auch in einer recht hohen

Nullpunktsenergie von 1540 cm^{-1} nieder. Höhenliniendiagramme der Schwingungswellenfunktionen finden sich im Anhang C.1, die dazugehörigen Frequenzen in Tabelle 5.7. Die Schwingungsenergien folgen dem Muster eines elastischen Rotators mit geringer Anharmonizität und Rotationsaufspaltung.

Für die Fundamentalschwingungen existieren IR-Untersuchungen, sodass hier die Ergebnisse mit einem Experiment verglichen werden können. Weltner, Van Zee und Li haben 1996 eine Absorption für $^{11}\text{B}_3$ bei 886 cm^{-1} gemessen [11]. Da die Messung in einer Neon-Matrix statt fand, haben sie einen Gasphasenwert von 895 cm^{-1} geschätzt. Dieser deckt sich sehr gut mit dem hier berechneten Wert von 896 cm^{-1} . Die Schwingung findet sich in der E-Symmetrie und ist der Deformation zuzuordnen. Harmonische Frequenzen dazu wurden in der Literatur mehrfach publiziert. Die aufwendigsten Rechnungen finden sich in [14]. Mit RCCSD(T)/6-311+G* wurde ein Wert von 897 cm^{-1} für die Deformations- und 1190 cm^{-1} für die Streckschwingung berechnet. Beide Werte liegen nur geringfügig höher als die anharmonischen Frequenzen von 896 und 1172 cm^{-1} .

Tabelle 5.7: Schwingungsniveaus des X^2A_1 -Grundzustands von B_3 relativ zu einer ZPE von 1540 cm^{-1} .

Sym.	v_1v_2l	$v_1v_2v_3$	ν/cm^{-1}
A_1	000	000	0
E	010, 001	011	896
A_1	100	100	1172
A_1	020 + 002	020	1778
E	011, 020-002	022	1790
E		110	2054
A_1		200	2335

Für die eigentliche Aufgabenstellung, die Interpretation der elektronischen Spektren, ist nur die Energie und Wellenfunktion des Schwingungsgrundzustands relevant.

Zustand $1^2E'$

Die geringe Stabilisierungsenergie des $1^2E'$ Zustands von nur 399 cm^{-1} führt dazu, dass alle Schwingungsniveaus oberhalb der konischen Durchschneidung liegen und daher eine diabatische Behandlung erforderlich ist. Die Vibrationszustände sind eindeutig nur nach Symmetrierasse zur identifizieren (gute Quantenzahlen). Für eine weitergehende Charakterisierung kann man aufgrund des lokalen C_{2v} -Minimums für untere Zustände die Quantenzahlen eines C_{2v} -Moleküls verwenden. Je nachdem ob v_3 gerade oder ungerade ist, gibt es aufgrund der 3 äquivalenten Minima Zustandstripel $E' + A'_1$ bzw. $A'_2 + E'$, wobei die erstgenannte Symmetrie energetisch niedriger liegt. Aufgrund der Auswahlregel sind nur vibronische Übergänge der Symmetrierasse E sichtbar.

Je höher die Niveaus werden, desto stärker ist die Mischung von Zuständen, und eine eindeutige Benennung ist nicht mehr möglich. Das Ergebnis der Zuordnung findet sich in Abbildung 5.14, Abbildungen der zugrunde liegenden Schwingungswellenfunktionen im Anhang. Die Nullpunktenergie beträgt für diesen Zustand 1234 cm^{-1} . Daraus ergibt sich ein 00-Übergang von 13006 cm^{-1} . In der älteren Rechnung aus [12] ergab sie sich zu 12988 cm^{-1} . Mit einem erweiterten Referenzraum konnte er noch auf 12728 cm^{-1} abgesenkt werden. Die Basis hat in diesem Fall nur einen geringen Einfluss.

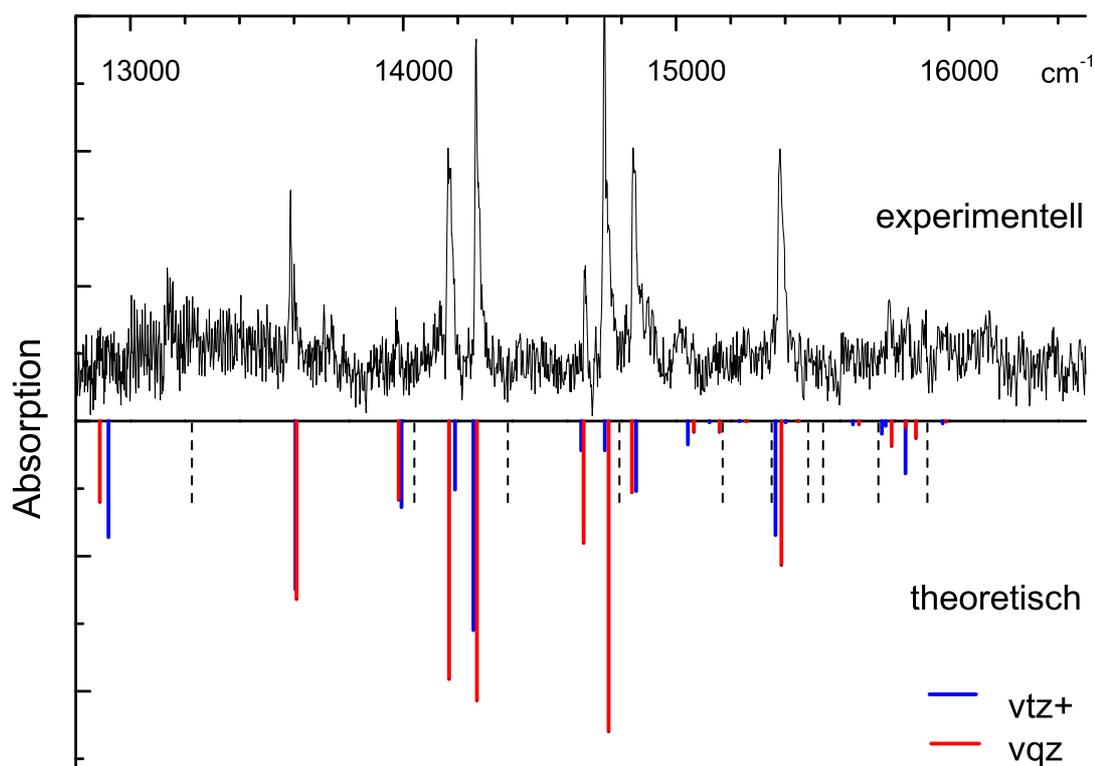


Abbildung 5.13: Vergleich von experimentellem und berechnetem Spektrum von $1^2E' \leftarrow X^2A'_1$, Linien: E-Zustände gem. Intensität, Gestrichelt: A-Zustände (nur vqz), $I=0$ wegen Auswahlregel.

Im gemessenen Spektrum findet sich das erste Signal jedoch erst bei 13587 cm^{-1} , also deutlich höher als zu erwarten. Zieht man zudem die berechneten Intensitäten hinzu und versucht, beide Spektren zu Deckung zu bringen, muss man zur Erkenntnis kommen, dass im gemessenen Spektrum der 00-Übergang fehlt (siehe Abbildung 5.13). Die zugrunde liegenden Werte finden sich in Tabelle 5.8. Für die Zuordnung der berechneten

Schwingungsniveaus zu den experimentellen Übergängen wurde einmal der gemessene und einmal der verschobene Ursprung herangezogen. Die Intensitäten wurden auf den 00-Übergang normiert. Zum Vergleich sind die alten Ergebnisse aus [12] eingezeichnet.

Der erste Übergang gehört somit zum ersten angeregten Schwingungsniveau. Die relative Intensität der Ursprungslinie ist mit der neuen Rechnung zwar geringer geworden, ob sie aber mit noch aufwendigeren Rechnungen so gering wird, dass sie im Rauschen der Messung untergehen würde, ist fraglich. Insgesamt haben sich die Intensitäten jedoch besser an das gemessene Spektrum angenähert. Die Lage der Übergänge hat sich nur geringfügig geändert, aber ebenfalls in die Richtung bessere Übereinstimmung mit dem Experiment.

Eine mögliche Ursache für das Fehlen des 00-Übergangs kann in Matrix-Effekten vermutet werden. Die Spektren wurden, wie erwähnt, in einer Neon-Matrix aufgenommen. Des Weiteren stützt die berechnete T_{00} Energie diese These. Demnach würde der verschobene Ursprung bei 12865 cm^{-1} liegen und somit zwischen den ermittelten Werten für die Rechnungen im normalen und erweiterten Referenzraum. Der gemessene Ursprung liegt mehr als 500 cm^{-1} über dem berechneten. Wirklich helfen könnte hier nur ein Gasphasenspektrum, was bisher aber nicht vorliegt.

5 Das Molekül B_3

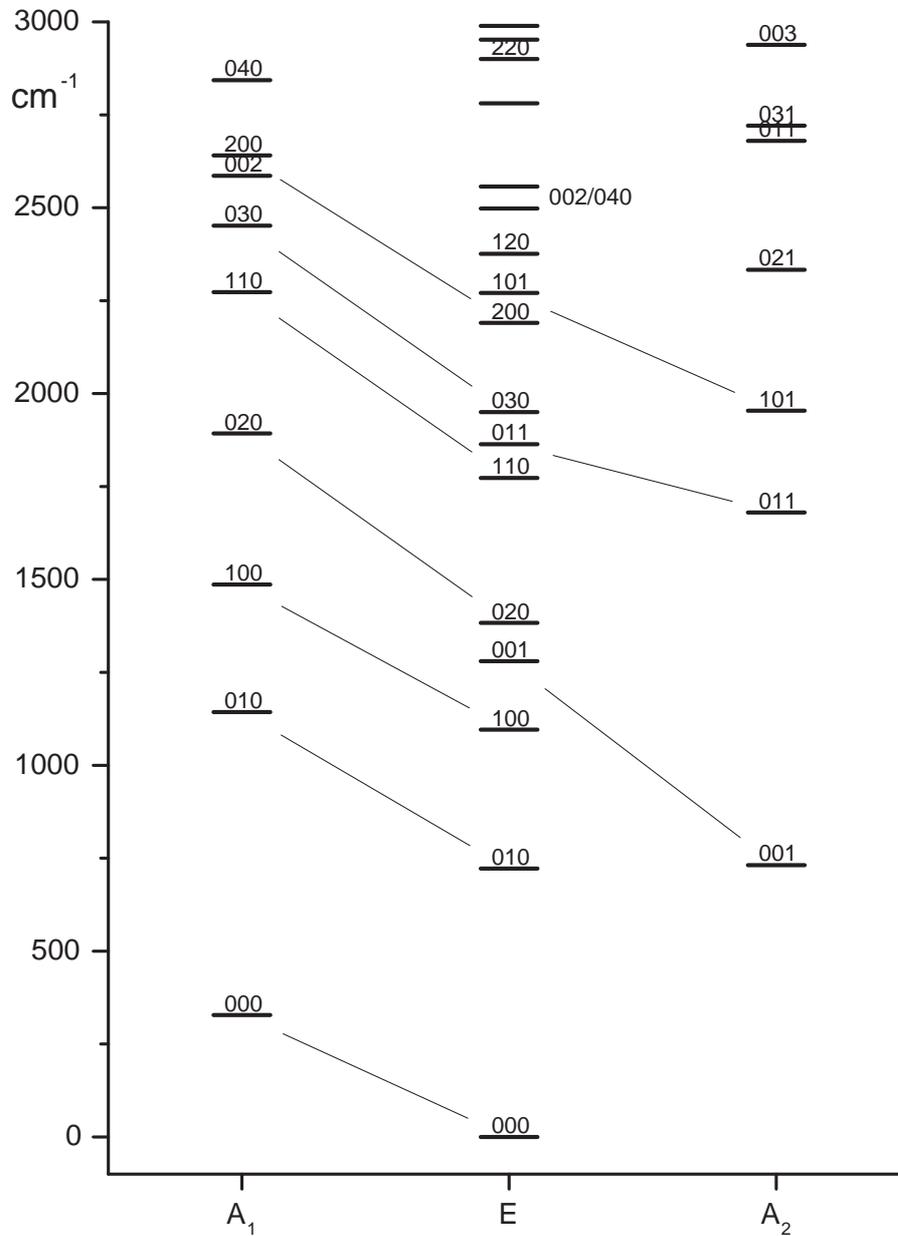


Abbildung 5.14: Termschema der Jahn-Teller gekoppelten vibronischen Niveaus des $1^2E'$ Zustandes des B_3 .

Tabelle 5.8: Positionen der Bandenmaxima ($\lambda \pm 0.2$ nm) des $1^2E' \leftarrow X^2A'_1$ Absorptionsspektrums von B_3 aus Experiment und Rechnung, sowie Schwingungssymmetrien Γ und berechnete relative Intensitäten. $\Delta\tilde{\nu}$ gibt die Differenz zum jeweiligen Ursprung an, für das Experiment in Klammern auch bzgl. des theoretischen Ursprungs.

Experiment				Theorie		
λ/nm	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$		Γ	Intensität	
				0	E'	1.0000
				328	A'_1	
735.8	13587	0	(722)	722	E'	2.1989
				731	A'_2	
715.5	13972	385	(1107)	1096	E'	0.8723
				1143	A'_1	
705.6	14168	581	(1303)	1280	E'	3.1866
700.7	14268	681	(1403)	1383	E'	3.4502
				1486	A'_1	
				1680	A'_2	
681.6	14738	1080	(1802)	1773	E'	1.5039
				1894	A'_1	
				1954	A'_2	
673.4	14846	1152	(1874)	1866	E'	3.8295
678.4	14739	1259	(1981)	1950	E'	0.8784
				2178	E'	0.1339
				2271	E'	0.1365
				2273	A'_1	
				2333	A'_2	
				2369	E'	0.0000
				2452	A'_1	
650.0	15380	1793	(2515)	2498	E'	1.7761
				2557	E'	0.0000
				2586	A'_1	
				2641	A'_1	
				2680	A'_2	
				2721	A'_2	
				2781	E'	0.0424
				2843	A'_1	
				2900	E'	0.3095
				2952	E'	0.0784
				2938	A'_2	
				2989	E'	0.5703
				3024	A'_1	
				3102	E'	0.2123

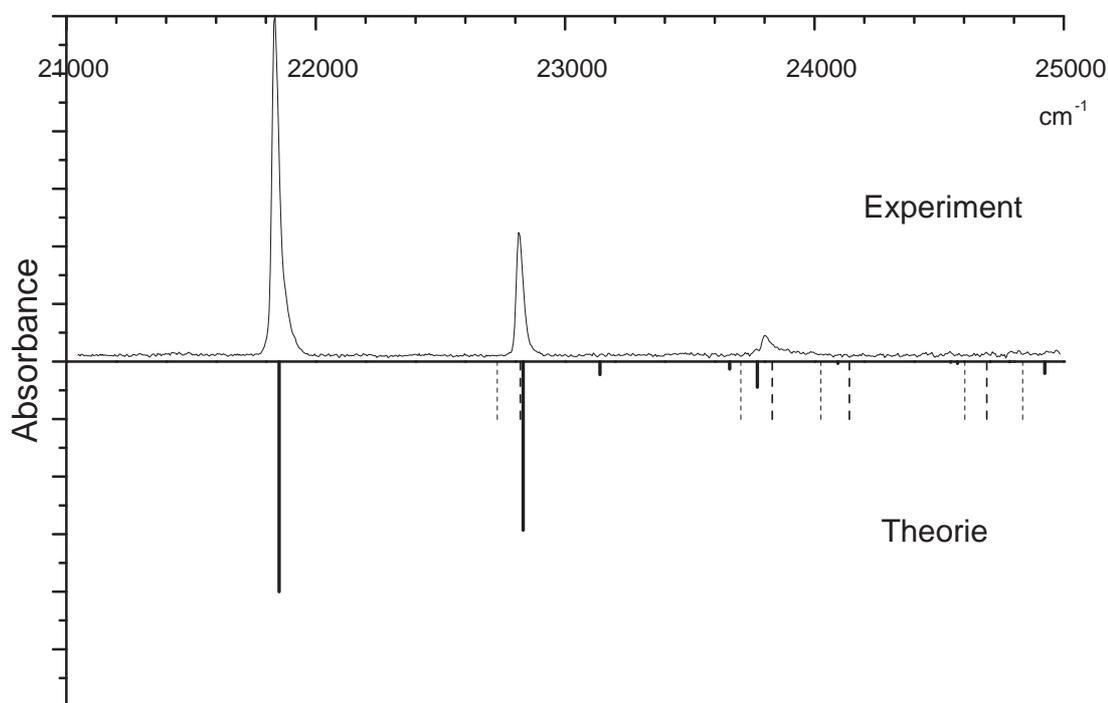


Abbildung 5.15: Vergleich zwischen experimentellem und berechnetem Spektrum von $2^2E' \leftarrow X^2A'_1$, Linien: E' , gestrichelte Linien: A'_1 (lang) und A'_2 (kurz)

Zustand $2^2E'$

Trotz der problematischen Kreuzung der beiden $2E'$ -Teilflächen wurde eine Schwingungsanalyse durchgeführt, die ein sehr gutes Ergebnis für die Position der Banden und der Intensitäten liefert. Mit einer berechneten Nullpunktsenergie von 1584 cm^{-1} ergibt sich ein T_{00} von 22850 cm^{-1} . Dies liegt überraschend weit vom experimentellen Wert 21828 cm^{-1} entfernt. In [12] wurden 22272 cm^{-1} ermittelt. Das Ergebnis der Rechnung ist in Tabelle 5.9, das dazugehörige Spektrum in Abbildung 5.15 wiedergegeben.

Legt man die Ursprünge des gerechneten und experimentellen Spektrums übereinander, findet sich eine gute Übereinstimmung, z.B. wird der erste Übergang zu 974 cm^{-1} berechnet, während 981 cm^{-1} gemessen wurden. Die einfache Progression wird durch die Rechnung bestätigt. Der dritte Übergang in der Progression zeigt eine geringe Abweichung, die vermutlich zulasten der vereinfachten Behandlung der zweiten Durchschneidung der Flächen geht. Alle weiteren sehr schwachen Übergänge lassen sich im Experi-

ment nicht mehr nachweisen. Aufgrund der sehr geringen Intensität muss dies aber kein Fehler sein.

Für die Zuordnung von Quantenzahlen zu den Schwingungsniveaus kommt hier nur der Grenzfall der freien Pseudorotation in Frage (siehe 3.2.5). Ein Termschema mit der entsprechenden Zuordnung findet sich in Abbildung 5.16.

Tabelle 5.9: Positionen der Bandenmaxima ($\lambda \pm 0.2$ nm) des $2^2E' \leftarrow X^2A'_1$ Absorptionsspektrums von B_3 , Schwingungssymmetrien Γ und berechnete Intensitäten

Experiment			Theorie		
λ /nm	$\bar{\nu}$ /cm ⁻¹	$\Delta\nu$ /cm ⁻¹		Γ	Intensität
458.0	21828	0	0	E'	1.00
			968	A'_1	
			985	A'_2	
438.3	22809	981	974	E'	0.73
			1256	E'	0.06
			1806	E'	0.03
420.1	23797	1969	1852	A'_2	
			1912	E'	0.11
			1978	A'_1	
			2153	E'	0.00
			2173	A'_2	
			2287	A'_1	
			2456	E'	0.01
			2711	E'	0.00
			2750	A'_2	
2794	E'	0.00			
			2838	A'_1	
			2886	E'	0.00

5 Das Molekül B_3

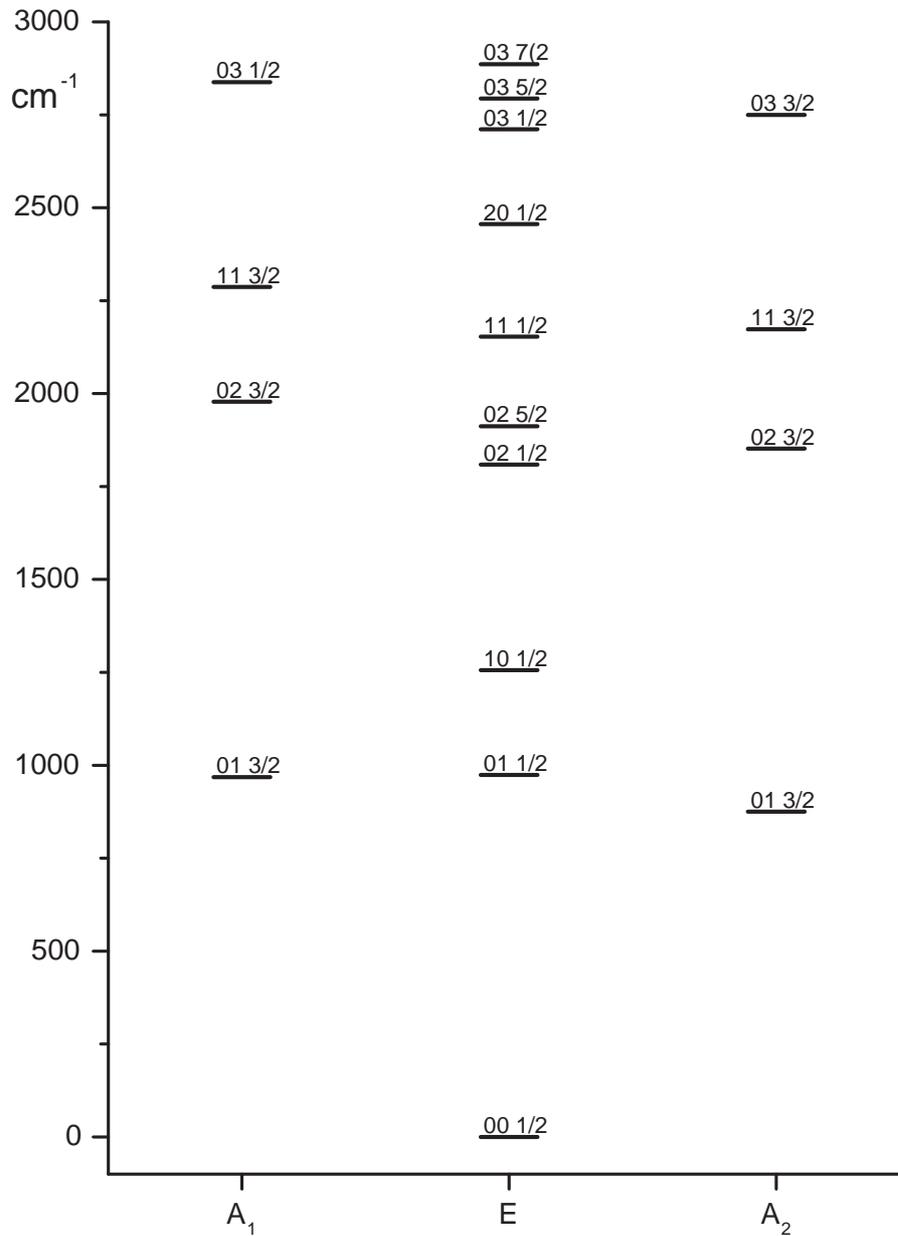


Abbildung 5.16: Termschema der Jahn-Teller gekoppelten vibronischen Niveaus des $2^2E'$ Zustandes des B_3 .

5.5 Zusammenfassung

Für das Molekül B_3 wurden für den A'_1 -Grundzustand und die beiden untersten E' -Zustände vollständige Potentialflächen mit dem MR-CI Verfahren und einer großen Basis von cc-VQZ-Qualität berechnet. Die Erweiterung der Basis brachte keine großen Änderungen in den Potentialflächen, aber doch signifikante Verschiebungen in den Positionen der Schwingungsniveaus, die den Vergleich mit dem Experiment deutlich verbessert haben. Die beiden E' -Zustände weisen einen Jahn-Teller-Effekt auf, der aber im höheren Zustand nur sehr schwach ausgeprägt ist. Eine weitere Durchschneidung der beiden Teilflächen des zweiten Zustands hat zur Folge, dass der verwendete Ansatz einer gemeinsamen Potenzreihenentwicklung für beide Blätter in einem (engen) Bereich nicht adäquat ist und durch zwei gekoppelte Flächen ersetzt werden sollte. Da dieser Bereich am Rande des interessierenden Energieintervalls liegt, konnte dies jedoch mit nur geringen Auswirkungen auf die Frequenzen ignoriert werden. Die Schwingungsanalysen liefern eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Elektronenanregungsspektren für die Übergänge $1^2E' \leftarrow X^2A'_1$ und $2^2E' \leftarrow X^2A'_1$. Im $1E'$ -Zustand gelingt dies aber nur, wenn der Ursprung der Messung auf die zweite Bande verschoben wird. Dieses Vorgehen wird auch durch Vergleich der gemessenen und berechneten Anregungsenergien T_{00} gestützt. Eine Erklärung für das Fehlen des Fundamentalübergangs im Experiment konnte bisher nicht gefunden werden.

6 Das Molekül B_3^-

Motivation für diese Untersuchung an B_3^- war ebenfalls ein von M. Wyss in der Arbeitsgruppe von J.P. Maier gemessenes Absorptionsspektrum [12], das in Abbildung 6.1 gezeigt ist. Es kann dem B_3^- zugeordnet werden, weil es verschwindet, sobald das B_3^- durch Elektronendetachment in B_3 gewandelt wird. Leider sind die Absorptionen hier sehr schwach und werden vom $2^2E' \leftarrow X^2A_1'$ Übergang des B_3 mit hoher Intensität überlagert. Das entstörte Spektrum sollte aber für einen Vergleich mit der theoretischen Berechnung ausreichen.

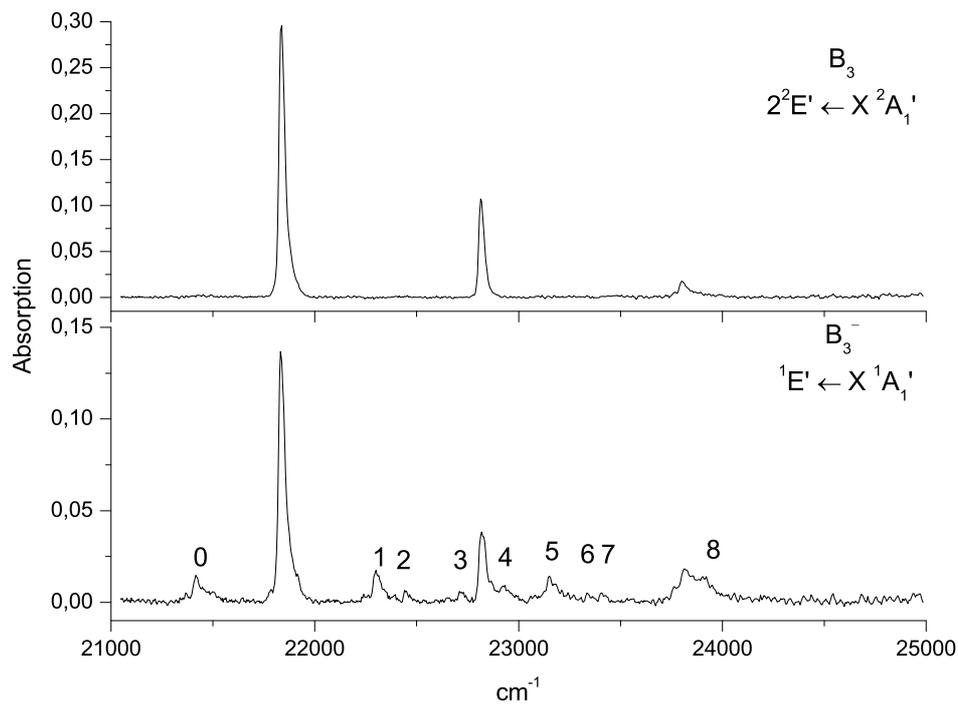


Abbildung 6.1: Absorptionsspektrum von B_3^- im Vergleich zu B_3 .

6.1 Allgemeines

Zum B_3^- -Anion sind nur wenige Daten vorhanden. Howard und Ray haben 1997 in einer MP4-Rechnung einen linearen $^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand gefunden [29]. Dies wurde 2002 von Kuznetsov und Boldyrev [33] widerlegt. Mittels CCSD(T)-Rechnung haben diese den (korrekten) Grundzustand als $^1A'_1$ mit D_{3h} -Minimum identifiziert. Daten zu angeregten Zuständen wurden bisher überhaupt nicht publiziert. Eine kurze Übersicht der wenigen theoretischen Daten zeigt Tabelle 6.1. Von experimenteller Seite existieren das in Abbildung 6.1 gezeigte Absorptionsspektrum mit einem Bandenursprung bei 21416 cm^{-1} und ein Photoelektronen-Spektrum von Wang et al. aus dem Jahr 2003 [14], das Elektronenablösung ab 22745 cm^{-1} zeigt. Das im Absorptionsspektrum angeregte Elektron hat demnach nur eine Bindungsenergie von ca. 1300 cm^{-1} .

Tabelle 6.1: Theoretische Daten zum $B_3^- (^1A'_1)$ - Grundzustand in D_{3h} -Symmetrie

Methode	R(B-B)	Energie / a.u.	Quelle
CCSD(T)/6-311+G*	1.576	-74.164651	[33]
CCSD(T)/6-311+G(2df)	"	-74.196741	[14]
CASMRCI/6-311+G(2df)	1.522	-74.166109	[14]
CASMRCI/vqz	1.554	-74.196255	hier

Zu Beginn der Arbeiten an B_3^- war der Artikel von Kuznetsov und Boldyrev noch nicht erschienen, so dass die lineare Grundzustandsgeometrie die einzig publizierte war. Erste CAS-SCF Rechnungen haben jedoch eine D_{3h} -Struktur ergeben. Um diese Unstimmigkeit besser zu verstehen, wurde die Winkelöffnung von D_{3h} zu einer linearen $D_{\infty h}$ -Geometrie mit einer Reihe gängiger Methoden untersucht. Das Ergebnis findet sich in Abbildung 6.2. Unter den störungstheoretischen Methoden liefert nur MP2 ein qualitativ richtiges Ergebnis (absolutes Minimum bei D_{3h}), übertreibt aber die Barriere zur linearen Geometrie. Die CCSD(T) und MR-CI Kurven laufen fast parallel. Auch die dem CI vorausgehende CAS-SCF-Rechnung liefert den richtigen Verlauf, aber erwartungsgemäß eine schlechtere Energie, das heisst dynamische Korrelation hat geringen Einfluss auf die Potentialkurve zur Winkelöffnung. Als weiteren Test wurde MP4 mit der nächst größeren Basis cc-pVQZ gerechnet. Die Kurve läuft bei niedrigerer Energie parallel zur cc-pVTZ Kurve. Da die besten Methoden CCSD(T) und MR-CI beide sehr ähnliche Ergebnisse liefern, besteht wenig Zweifel an der Richtigkeit dieser Ergebnisse.

Um die zu untersuchende elektronische Anregung einordnen zu können, wurden zunächst vertikale Anregungsenergien aus dem Grundzustandsminimum berechnet. In Analogie zum B_3 wurde folgende Vorgehensweise gewählt: CAS-SCF Rechnungen in C_{2v} mit einem aktiven Raum von 4,2,2,1 für die a_1, b_2, b_1, a_2 -Orbitale (ohne die drei 1s-Rumpforbitale). Das Exzesselektron wird in das Orbital $4a_1$ eingebaut. Es verändert die elektronische Struktur nicht wesentlich. Die Ergebnisse für die tiefstliegenden Singulett-Zustände sind in Tabelle 6.2 wiedergegeben. Vergleichswerte aus der Literatur existieren

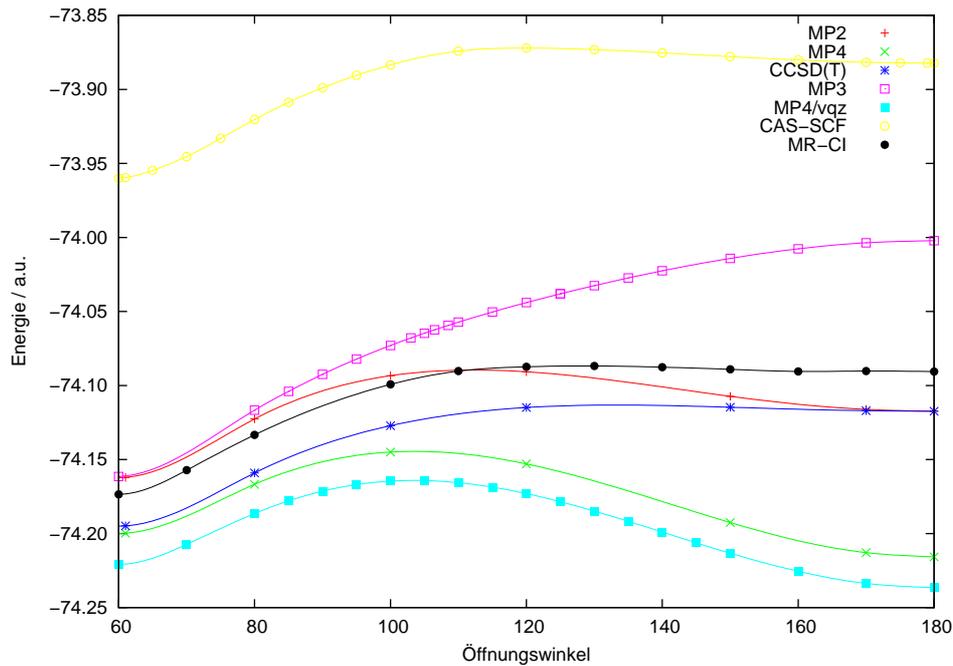


Abbildung 6.2: Energie des Grundzustands bei Winkelöffnung von B_3^- bei $r_{1/2} = 2.95$ Bohr, Vergleich verschiedener Methoden, Basis vtz wo nicht anders angegeben

hierfür nicht. Die Rechnung wurde in der C_{2v} -Punktgruppe durchgeführt. Für die CAS-SCF Rechnung konnte exakte Entartung bei D_{3h} erreicht werden. Anschließend wurde noch eine MR-CI Rechnung mit einem Referenzraum der gleichen Größe durchgeführt. Die Entartung geht hier verloren, aber die Anregungsenergien werden deutlich kleiner. Sie liegen somit näher am experimentellen Wert der adiabatischen Anregungsenergie, $T_{00} = 21416 \text{ cm}^{-1}$. Da die berechnete vertikale Anregungsenergie größer sein sollte als die gemessene adiabatische, kommt nur eine Anregung in den Zustand $1^2E'$ in Betracht. Die $2^2E''$ Symmetrierasse ist über elektronische Anregung nicht zugänglich. Auffallend ist der große Effekt der Davidson-Korrektur auf die Anregungsenergien, der zwischen 550 und 1000 cm^{-1} liegt. Er Begründet sich darauf, dass das $4A_1$ Elektron erst durch Korrelation gebunden wird und die MR-CI-Wellenfunktion daher starke Einfachanregungen enthält.

Ein Überblick die Potentialkurven der angeregten Zustände bei Winkelöffnung gibt eine CAS-SCF Rechnung (Abbildung 6.3). Bestenfalls die untersten vier Zustände sind elektronisch gebunden. Die anderen stellen Artefakte der Basis dar.

6 Das Molekül B_3^-

Tabelle 6.2: Vertikale Anregungsenergien T_v/cm^{-1} von B_3^- in D_{3h} -Symmetrie bei einer Bindungslänge von 2.95 Bohr; Basis: VTZ. Kursiv: absolute Energien für den Grundzustand in Hartree

Zust. D_{3h}	Zust. C_{2v}	ΔE (CAS-SCF)	ΔE (MR-CI)	ΔE (MR-CI-Q)
<i>1 $^1A_1'$</i>	<i>1 1A_1</i>	<i>-73.959673</i>	<i>-74.172502</i>	<i>-74.196935</i>
1 $^1E'$	2 1A_1	25786	23928	23198
1 $^1E'$	1 1B_2	25786	24179	23629
1 $^1E''$	2 1B_1	28817	25612	24700
1 $^1E''$	2 1A_2	28817	25616	24707
2 $^1E'$	2 1A_1	35808	33763	32670
2 $^1E'$	2 1B_2	35808	34074	33208

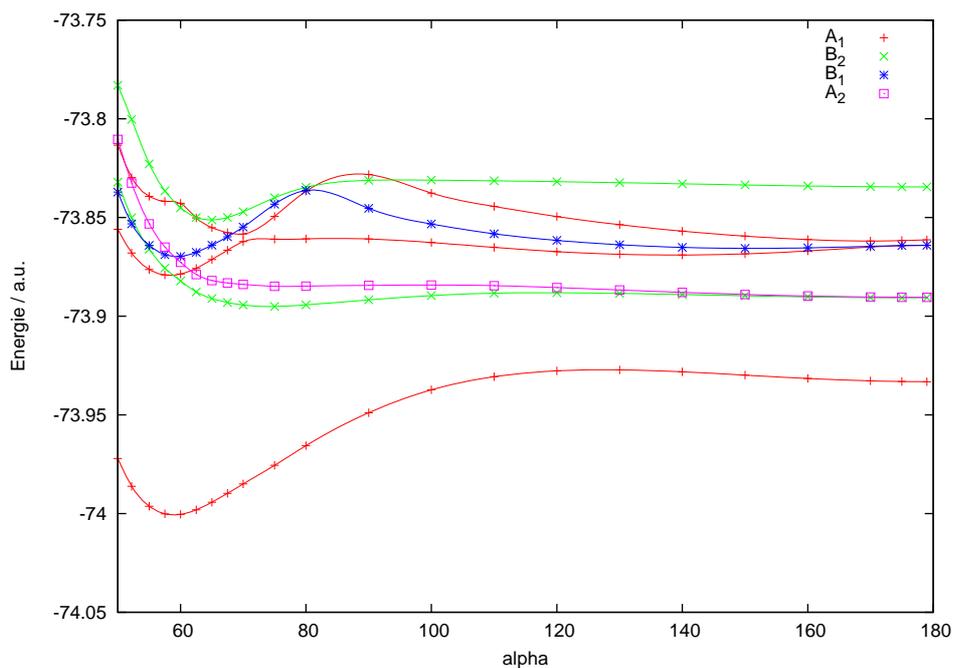


Abbildung 6.3: Energie des Grundzustands bei Winkelöffnung von B_3^- mit CAS-SCF mit $r_{1,2} = 2.95$ Bohr. Vergleich verschiedener Methoden, Basis vtz, wo nicht anders angegeben

Tabelle 6.3: Führende Konfigurationen der untersten Zustände des B_3^- (bei Rechnung in C_{2v}). Konfiguration: Besetzungszahlen der Orbitale $1A_1 2A_1 3A_1 4A_1 1B_2 2B_2 1B_1 2B_1 1A_2$ ohne Rumpforbitale)

Konf.	$X^2A'_1$	$1^2E'$	$2^2E'$
2220 20 20 0	0.88	0.00	0.00
2211 20 20 0	0.00	0.57	0.18
2200 22 20 0	-0.15	0.19	0.44
2121 20 20 0	0.00	0.13	0.17
2220 20 ba 0	0.00	0.07	0.24

6.2 Auswahl der aktiven Orbitale

Als Basis für die Auswahl der aktiven Orbitale dienen wiederum die HF-Orbitalenergien des Moleküls, bei dem ein Elektron aus dem HOMO entfernt wurde. In diesem Fall ist dies das B_3 . Da die Energiebarriere von D_{3h} bis zum linearen Molekül nicht sonderlich hoch ist, muss auch diese Geometrie berücksichtigt werden. Abbildung 6.4 zeigt die HF-Orbitalenergien der Valenzorbitale bei 5 unterschiedlichen Öffnungswinkeln. Das höchste zweifach besetzte Orbital liegt aufgrund der starken Intra-Orbital-Abstoßung über dem einfach besetzten Orbital. Für die spätere CAS Rechnung stellt das aber kein Problem dar, da die HF-Orbitale nur als Start dienen. Die virtuellen Orbitale durchlaufen bei der Winkelöffnung verschiedene Kreuzungen, so dass Orbitale, die in D_{3h} -Geometrie energetisch tief liegen, im linearen $D_{\infty h}$ weit höher liegen und nicht mehr relevant sind. Die Berechnung der Gesamtfläche muss jedoch in der C_s -Punktgruppe durchgeführt werden. Das führt zwangsläufig dazu, dass bei einem beschränkten aktiven Raum verschiedene Orbitale, zwischen aktiven Raum und externem Raum wechseln. Da dies kein stetiger Prozess ist, muss mit Unstetigkeiten in der Energiefläche gerechnet werden. Genau das kann auch an zwei Stellen beobachtet werden.

Tabelle 6.4: HF-Orbitalenergien von B_3 in VTZ+ und VQZ bei $r=3.0$ Bohr.

Nr.	C_{2v}	D_{3h}	VTZ+	VQZ
1	$1a_1$	$1a'_1$	-7.6777	-7.6776
2	$2a_1, 1b_2$	$1e'$	-7.6760	-7.6759
3	$3a_1$	$2a'_1$	-0.8510	-0.8510
4	$4a_1, 2b_2$	$2e'$	-0.4378	-0.4380
5	$1b_2$	$1a''_2$	-0.3556	-0.3560
6	$5a_1$	$3a'_1$	-0.3497	-0.3498
7	$6a_1, 3b_2$	$3e'$	-0.0195	-0.0205
8	$1a_2, 2b_1$	$1e''$	0.1523	0.1139
9	$7a_1, 4b_2$	$4e'$	0.1154	0.1072
10	$8a_1, 5b_2$	$5e'$	0.2227	0.1639

Anders als beim B_3 liegen die höheren Zustände wesentlich dichter. Dies hat den Effekt, dass im relevanten Energiebereich bereits vermiedene Kreuzungen auftreten. Desweiteren verlaufen die Flächen deutlich flacher, was größere Bewegungsamplituden zur Folge hat.

Als erster Versuch wurde der gleiche Ansatz wie beim B_3 in [13] verwendet, dabei wurden die Elektronen in den Orbitalen Nr. 3-9 der Tabelle 6.4 im MR-CI Verfahren korreliert. Dabei stellt man fest, dass die vermiedene Kreuzung der oberen Fläche des E' -Zustandes zu einer un stetigen Stelle im unteren Zustand führt. Die tiefste Stelle dieser vermiedenen Kreuzung befindet sich bei einer Bindungslänge von etwa 3.3 Bohr und einem Winkel von 70° . Im folgenden wurden mehrere Versuche unternommen, das Problem zu vermeiden oder zumindest zu lindern. Dazu bieten sich im wesentliche zwei Möglichkeiten an, Einfluss auf die Rechnung zu nehmen:

1. **Die Vergrößerung des aktiven Raums:** Da bei einem Wechsel des elektronischen Zustands sich auch die Zusammensetzung der zu berücksichtigenden Konfigurationen ändert, bestand die Hoffnung, durch gezieltes Vergrößern des aktiven Raums die benötigten Konfigurationen beider Zustände zu erfassen. Dies führte im wesentlichen zu einer Verlängerung der Rechenzeit, löste aber das Problem nicht. Bei den aktiven Orbitalen muss unbedingt darauf geachtet werden, dass e' -Orbitale paarweise behandelt werden. Andernfalls entstehen Probleme bei der Entartung der D_{3h} -Geometrien oder es führt zu Konvergenzfehlern der CAS-SCF-Rechnung.
2. **Die Erhöhung der Zahl der berechneten Zustände:** Dies mildert das konkrete Problem. Rechnet man fünf Zustände, also das nächste E' -Paar mit, so erhält man eine auf den ersten Blick glatte Kurve. Der anschließende Fit der Fläche offenbart aber weiterhin Probleme. Des weiteren findet man bei einer Winkelöffnung von etwa 110° einen Tausch eines aktiven Orbitals mit einem virtuellen Orbital, was wiederum in einer Unstetigkeit der Fläche resultiert. Nimmt man dieses Orbital noch mit in den aktiven Raum auf, verschwindet die Unstetigkeit. Allerdings sind nun die e -Paare nicht mehr paarweise im aktiven Raum, so dass es am D_{3h} -Punkt nicht mehr zur Entartung kommt, was im schlimmsten Fall die Konvergenz im CAS-SCF verhindert.

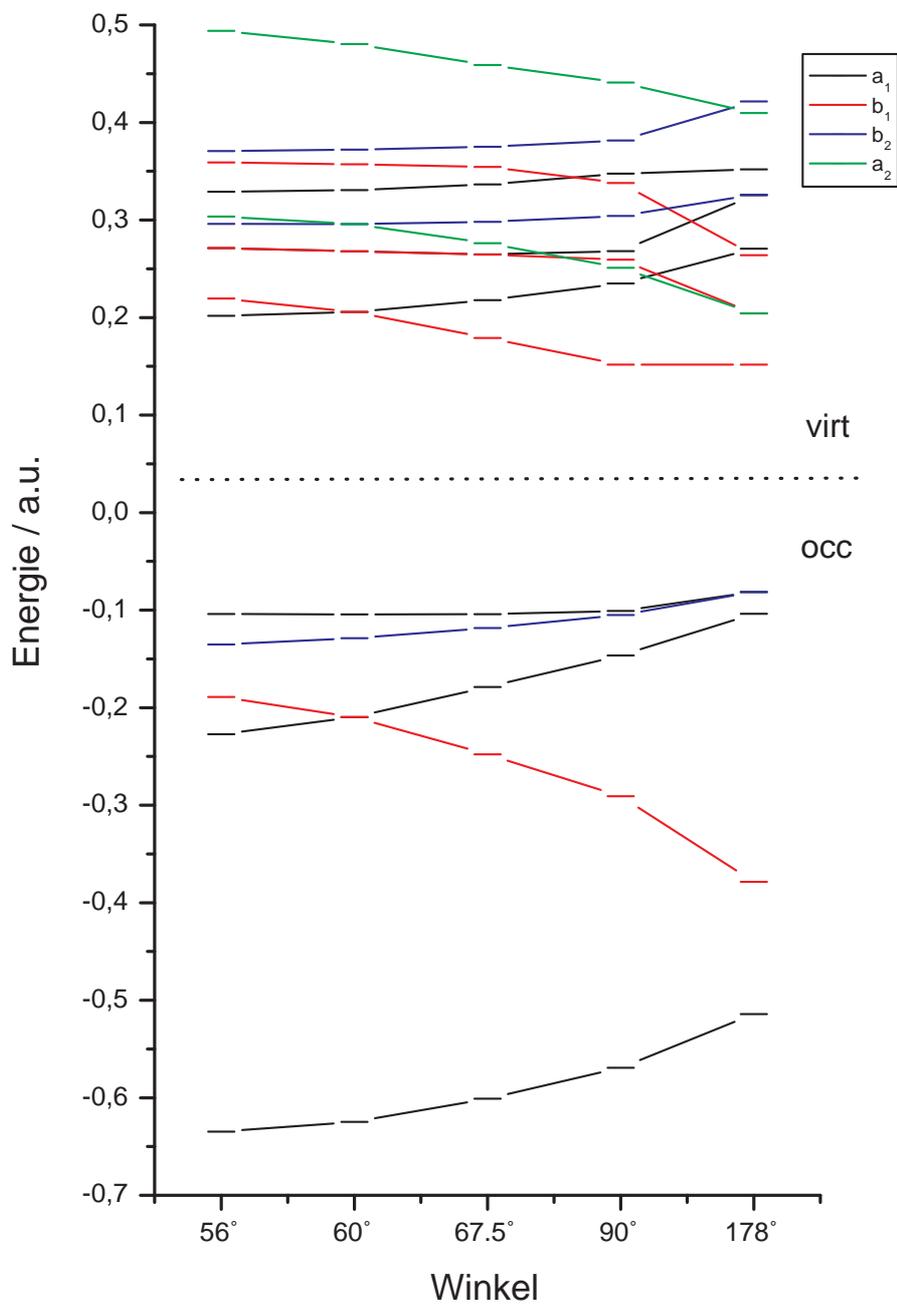


Abbildung 6.4: HF-Orbitalenergien der Valenzorbitale von B₃ für verschiedene Öffnungswinkel

6 Das Molekül B_3^-

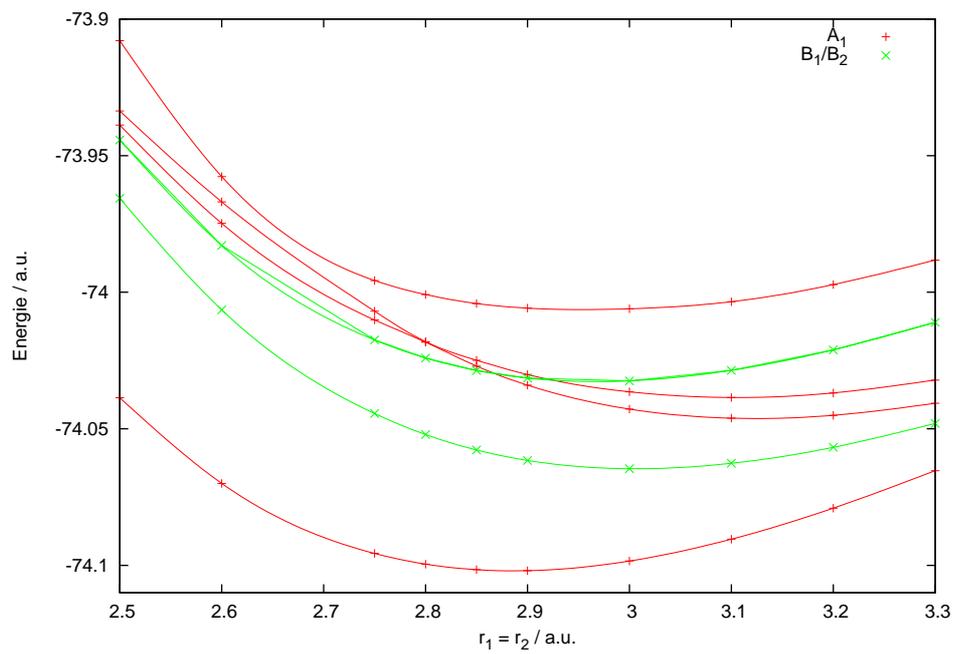


Abbildung 6.5: Potentialkurven der symmetrische Streckbewegung des linearen B_3^- in C_{2v} -Symmetrie, MR-CI/vtz

6.3 Potentialflächen

Berechnung von 2 Teilflächen

Um das im letzten Kapitel beschriebene Problem letztendlich doch zu lösen, wurde die Fläche in zwei Teilflächen zerlegt. Rechnet man nur zwei Zustände, also Grund- und den unteren Teil der E'-Fläche, findet man auch bei 70° die gewünschte glatte Kurve. Um das Problem bei 110° Grad zu umgehen, wurde in der Zwei-Zustandsrechnung der aktive Raum um 1 Orbital auf $7a'$ und $3a''$ (der C_s -Symmetrie) erhöht. Der Bereich um den D_{3h} -Punkt wurde mit drei Zuständen und einem aktiven Raum von $6a'$ und $3a''$ gerechnet. Im Bereich von 62 - 67° wurden beide Ansätze gerechnet. Dies ist notwendig um einen Überlappungsbereich zu bekommen und die Flächen anschließend angleichen zu können. Dieser Winkelbereich entspricht etwa einer Bend-Koordinate (N_X) von 20 - 40 . Um die D_{3h} -Symmetrie der Fläche korrekt zu behandeln, darf für Punkte außerhalb der C_{2v} -Geometrien nicht der Winkel bzw. die Bend-Koordinate verwendet werden, sondern es muss der Radius der Polarkoordinaten in der xy-Ebene, r aus Skizze 3.2, als Variable für den Überlappungsbereich verwendet werden. Im C_{2v} -Bild liegt somit zwischen den Bend-Koordinaten -20 und -40 ebenfalls ein Überlappungsbereich vor. Drei Zustände werden also nur für eine geringe Anzahl von Punkten um den D_{3h} -Konus benötigt.

Abbildung 6.6 zeigt die Differenz der beiden Flächen im Überlappungsbereich entlang der symmetrischen Streckkoordinate. Hier erkennt man, dass eine sinnvolle Verknüpfung entlang der Bend Koordinate $X = 30$ möglich ist. An dieser Koordinate findet man einen einfachen, im wesentlichen linearen Zusammenhang, so dass sich die Gesamtform der Fläche nicht wesentlich ändern sollte. Bei den anderen möglichen Koordinaten 20 und 40 gibt es jeweils Teilbereiche, die durch größere Änderungen der Differenz auffallen, und sich nicht für die Verbindung eignen. Bei 40 wird bereits der Bereich erreicht, in dem der obere E'-Teil umsteigt.

Durch den Angleich ändert sich die Form der Potentialfläche. Lässt man den inneren Teil (3 Zustände) unverändert und verschiebt die Zwei-Zustandsrechnung nach oben, sind die Konsequenzen sehr deutlich: Die Barriere der Winkelöffnung verschwindet und das lineare Minimum ($D_{\infty h}$) verschiebt sich um etwa 500 cm^{-1} nach oben. Schiebt man entgegengesetzt, sind die Verfälschungen deutlich geringer. Desweiteren wird hierbei der kleinere Teil der Punkte manipuliert und man benötigt den Überlappungsbereich nur bis zur symmetrischen Streckkoordinate $A = 160$. Darüber hinaus liegen keine Punkte mehr innerhalb des für die Wichtungs gesetzten Energielimits, und somit keine weiteren Punkte, die angeglichen werden müssten.

Ein Plot entlang der Bend Koordinate verdeutlicht den Sachverhalt noch einmal. In Abbildung 6.7 sind beide Kurven einschließlich der Überlappung übereinander gelegt. Bei $X = 40$ ist, bedingt durch eine vermiedene Kreuzung des oberen Blatts die Energie des E'-

6 Das Molekül B_3^-

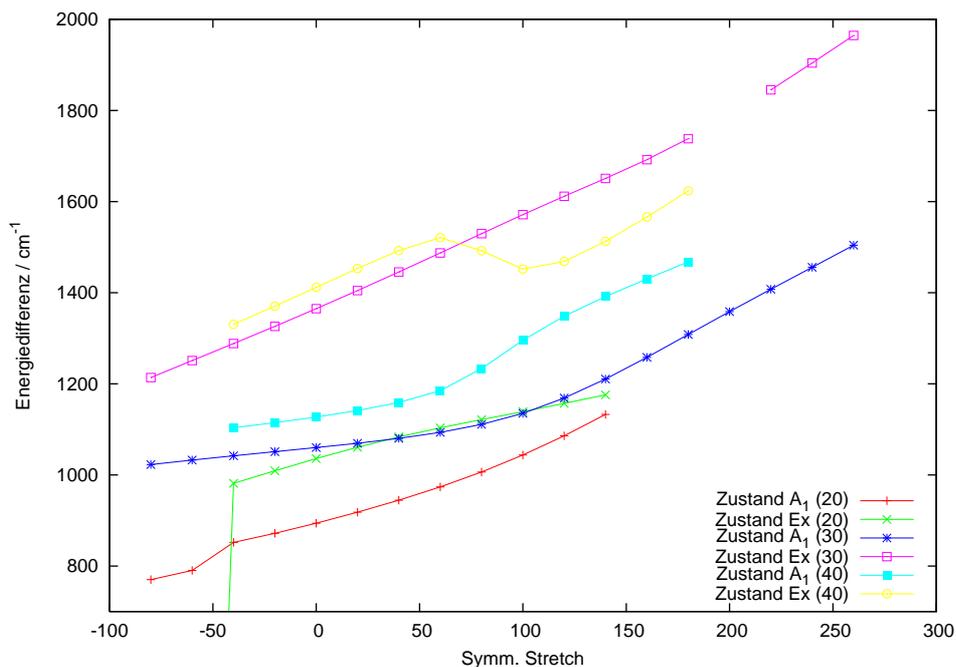


Abbildung 6.6: Energiedifferenzen zwischen den 3- und 2-Zustandsrechnungen für die Zustände A_1 und E_x als Funktion der symmetrischen Streckung bei verschiedenen fixierten Koordinaten der symmetrischen Biegeschwingung.

Zustands teilweise zu niedrig. Bei $X = 20$ steigen die E_x -Energien aufgrund des fehlenden zweiten E-Teils teilweise zu stark an. Womit nochmals bestätigt wird, dass Verknüpfung beider Flächen entlang der Bend Koordinaten $X = 30$ sinnvoll ist.

Beim Angleichen der Flächen muss jedoch auch die Symmetrie entlang der Pseudorotations-Koordinate φ berücksichtigt werden. Deswegen gilt die vorhergehende Betrachtung, wie bereits oben erwähnt, nur für C_{2v} -Punkte. Entlang der φ Koordinate, also C_s -Symmetrie, ist die Differenz nicht konstant. Bei $X = -30$ liegt der Wert um etwa 100 cm^{-1} über dem für $X = 30$. Bei $X = -30$ beträgt $\varphi = 180^\circ$. Aufgrund der Symmetrie entspricht dieser Winkel auch dem von 60° . Um die Fläche nicht noch komplizierter zu machen und weil in diesem Bereich nicht viele Punkte benötigt werden, wurde ein fester Winkel definiert bei dem zwischen 30 und 40 umgeschaltet wurde. Alle φ -Winkel wurden so gedreht, dass sie zwischen 0° und 60° liegen.

Grundzustand $X^2A'_1$

Mit Bezug auf die Referenzenergie in der Nähe des D_{3h} -Minimums standen für den Grundzustand 145 Energiewerte unter 6000 cm^{-1} zur Verfügung, von denen 65 Ener-

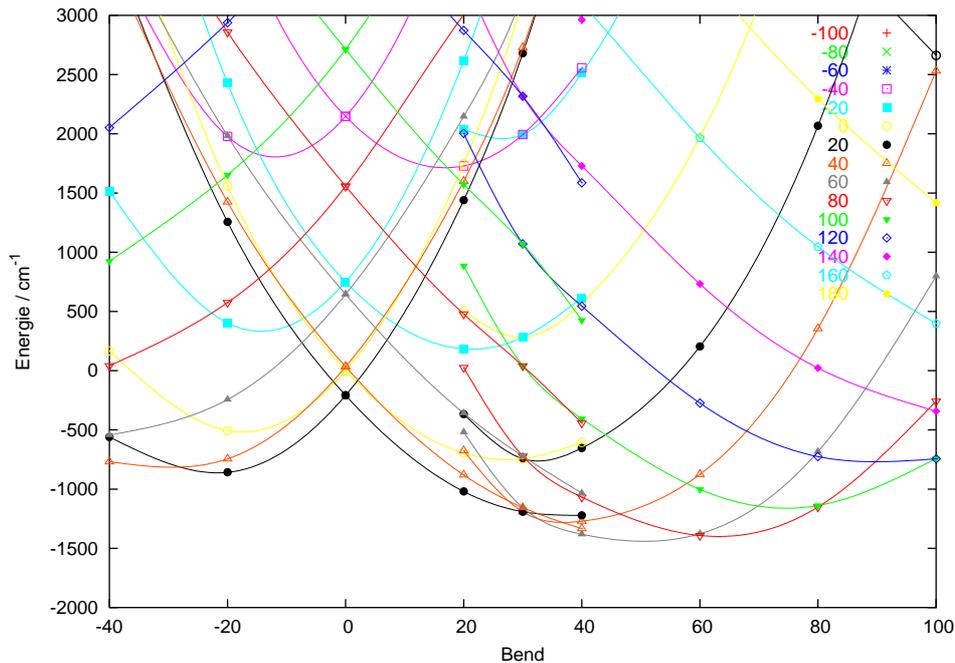


Abbildung 6.7: Schnitte durch die A-X-Fläche der zweiteiligen B_3^- -Fläche bei $Y=0$. Verknüpfungspunkt bei $X=30$. Die beiden Flächen wurden zur Illustration mit unterschiedlichen Farben gezeichnet.

gien kleiner 3000 cm^{-1} waren. Diese konnten mit 46 Termen und einem RMS von 1.3 cm^{-1} analytisch gefittet werden. Das Minimum ergab sich dabei zu 2.9356 Bohr (1.5535 \AA). Das entspricht einem hypersphärischen Radius ρ von 3.8635 . Die absolute Energie an diesem Punkt beträgt $-74.196254 \text{ Hartree}$. Diese Energie wurde nicht direkt berechnet, sondern ergab sich aus dem Angleichen der beiden Teilflächen. Abbildung 6.8 zeigt Höhenliniendiagramme für diese Potentialflächen.

$1^2E'$ -Zustand

Für den E' Zustand wurden 520 Energiewerte gefittet, von denen 380 unter 3000 cm^{-1} lagen. Die beiden Flächen, die sich konisch durchschneiden, lassen sich mit 99 Termen beschreiben. Die Standardabweichung beträgt für den optimierten Fit 5.8 cm^{-1} . Damit hat die Fläche ungefähr die Qualität wie die $1^2E'$ -Fläche des B_3 . Dies ist in Anbetracht der Tatsache, dass die Fläche aus zwei unterschiedlichen Teilen zusammengesetzt wurde ein sehr guter Wert. Einen Ausschnitt der Fläche zeigt Abbildung 6.9. Dargestellt sind Schnitte durch die AX-Fläche für $y = 0$. Dies entspricht allen C_{2v} -Punkten. Die Darstellung ist diabatisch, was sich für C_{2v} einfach durch Vertauschen der Energien für Winkel größer 60° erreichen lässt. Die Abweichungen sind in zwei Bereichen etwas erhöht. Dies ist einerseits ein Bereich bei kleinen symmetrische Biegschwingungsauslenkungen X

6 Das Molekül B_3^-

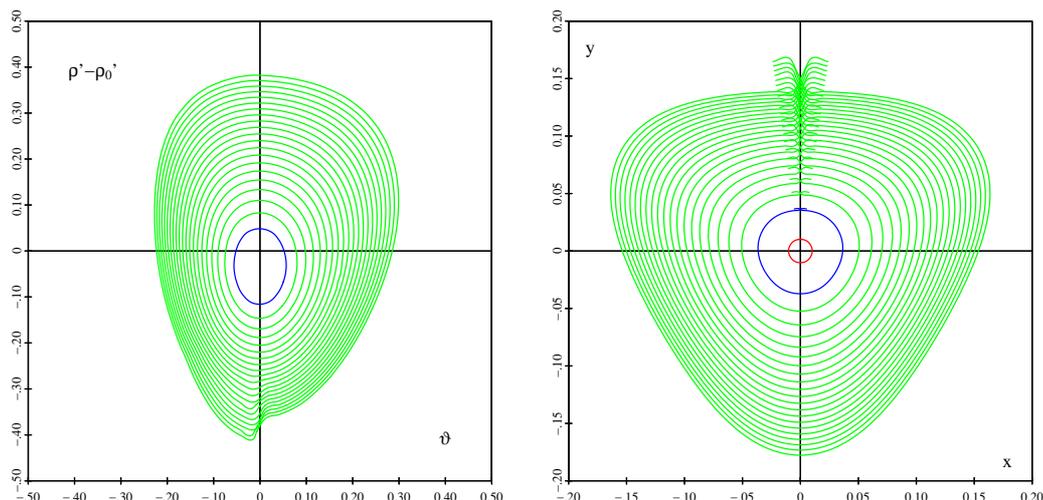


Abbildung 6.8: Höhenliniendiagramme der Potentialfläche $B_3^- X^1 A_1'$, Höhenlinieninkrement 250 cm^{-1}

und großen Streckschwingungsauslenkungen A und andererseits ein Bereich in der Nähe der linearen Geometrien. Die Abweichungen erkennt man auch in den Schnitkurven in Abbildung 6.9, ganz links und ganz rechts. Die “Nahtstellen“ dagegen fügen sich gut in den Fit ein.

Tabelle 6.5: Charakteristische Punkte der Potentialfläche für $B_3^- 1^2 E'$

	E/a.u.	$\Delta E/\text{cm}^{-1}$	ρ	θ/rad	$r_1 = r_2$	r_3	α/Grad
D_{3h} -Minimum	-74.087904	0.0	4.0272	0.0000	3.0600	3.0600	60.0000
C_{2v} -Minimum	-74.093638	-1258.6	4.1519	0.2257	2.9730	3.4900	71.8810
C_{2v} -Minimum	-74.091150	-712.5	4.0819	0.1179	3.1915	2.9136	54.3179
Lineares Minimum	-74.081111	1490.8	5.5913	1.5708	3.0041	6.0082	180.0000
Barriere C_{2v} /linear	-74.080910	1534.8	5.3860	1.1779	3.0020	5.6763	141.9624

Leichte Unstetigkeiten weisen die Punkte bei $X = 60$ auf, was einem Öffnungswinkel von etwa 76° entspricht. Die Daten zu den charakteristischen Punkten der Fläche finden sich in Tabelle 6.5 Die Stabilisierungsenergie der Flächen 1258 cm^{-1} . Die Pseudorotationbarriere beträgt nur etwa 564 cm^{-1} , so dass hier von einer schwach gehinderten Pseudorotation gesprochen werden kann. Die Bindungslängen verkürzen sich um 0,087 Bohr vom D_{3h} - zum C_{2v} -Minimum und wachsen dann wieder zum $D_{\infty h}$ -Minimum. Bei 142° befindet sich eine Barriere, die allerdings nur 44 cm^{-1} beträgt und möglicherweise ein Artefakt ist. Abbildung 6.10 zeigt ein Höhenliniendiagramm dieser Fläche. Der MEP entspricht im wesentlichen einer reinen Winkelöffnung.

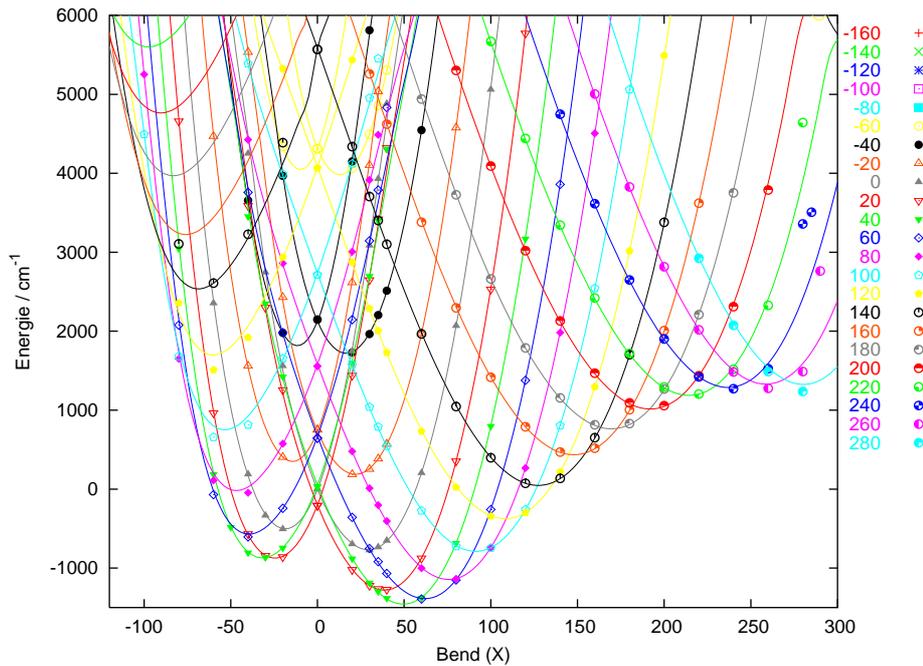


Abbildung 6.9: Schnitte der Potentialhyperfläche von $B_3^- 1^2E'$ entlang der symm. Biegeschwingungskordinate mit asym. Streckschwingungskordinaten $Y = 0$; bei verschiedenen fixierten symm. Streckschwingungskordinaten A , gerechnete Energien (Punkte) und daraus gefittete Funktion (Linien)

6.4 Übergangsmomente

Die Übergangsmomente verhalten sich ähnlich wie im B_3 , nur dass hier die großen Momente dem unteren Teil der E' -Fläche zuzuordnen sind. Da sich die Übergangsmomente in den beiden Rechnungen nicht sehr unterscheiden, wurde auf Anpassung der Flächenanteile verzichtet. Dies äußert sich auch im Ergebnis des Fits. Die mittlere Abweichung verschlechtert sich auf 0.39 a.u. Da die Werte so skaliert wurden, dass sie ungefähr so groß sind wie die Energiewerte, sind auch die mittleren Fehler vergleichbar. Somit ist dieser Fit deutlich schlechter als der der Energiefläche.

Das Ergebnis ist in der üblichen Weise in Abbildung 6.11 dargestellt. Sie umfasst somit alle C_{2v} -Punkte. Man erkennt, dass Übergangsmomente der Zwei-Zustandsrechnung etwas zu niedrig liegen. Eine einfache Verschiebung um einen konstanten Wert von 0.03 a.u. verbessert den Fit auf einen RMS von etwa 0.3 a.u. Bei Betrachten des Bildes erkennt man auch hier, dass die Verschiebung nicht konstant ist, sondern sowohl in A - als auch in X -Richtung unterschiedlich starke Abweichungen zeigt. Da aber die Schwingungsfrequenzen nicht zum Experiment passen (siehe 6.5) und die Intensitäten grundsätzlich mit einer größeren Unsicherheit behaftet sind, wurde auf eine weitere Optimierung verzichtet.

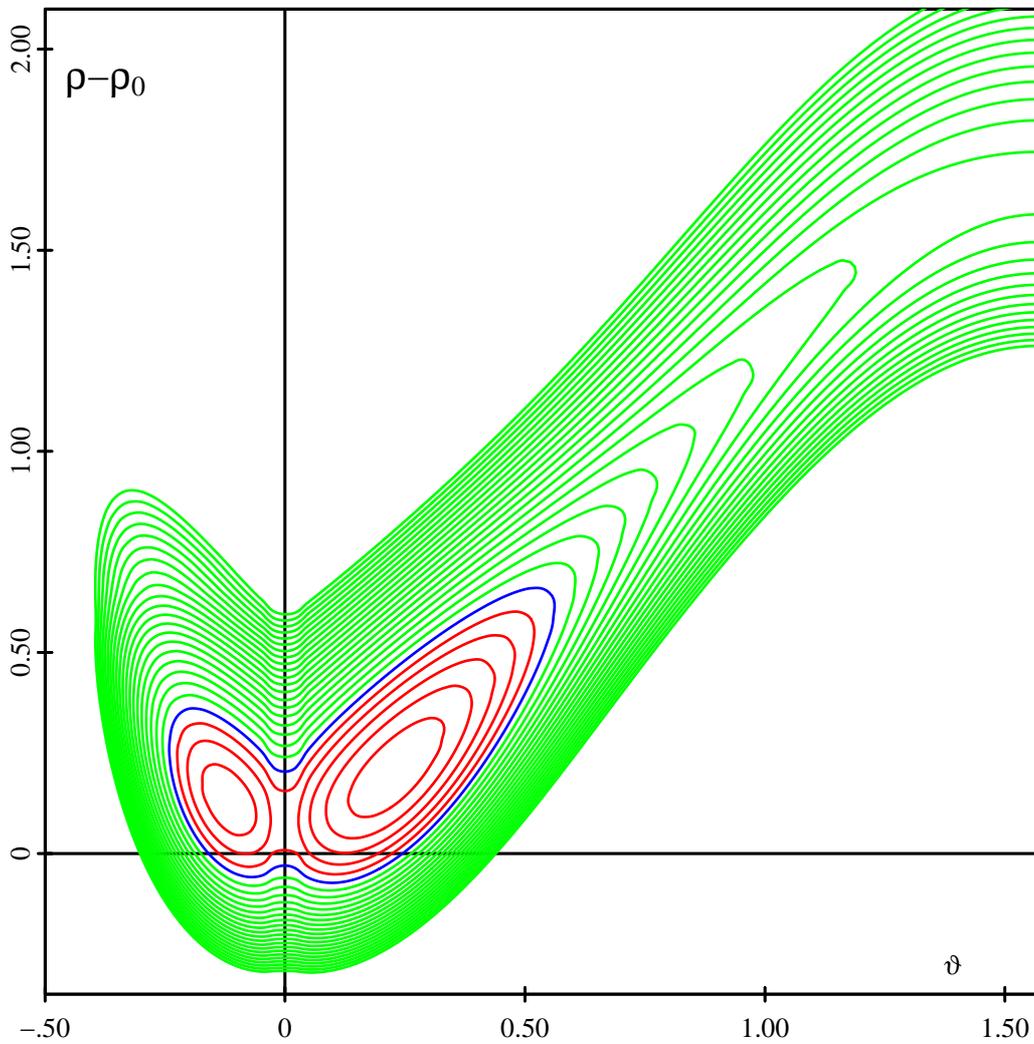


Abbildung 6.10: Höhenliniendiagramm der Potentialfläche für $B_3^- - 1^1E'$, unteres Blatt in den Koordinaten ρ/θ bei $\varphi = 0$ (C_{2v})

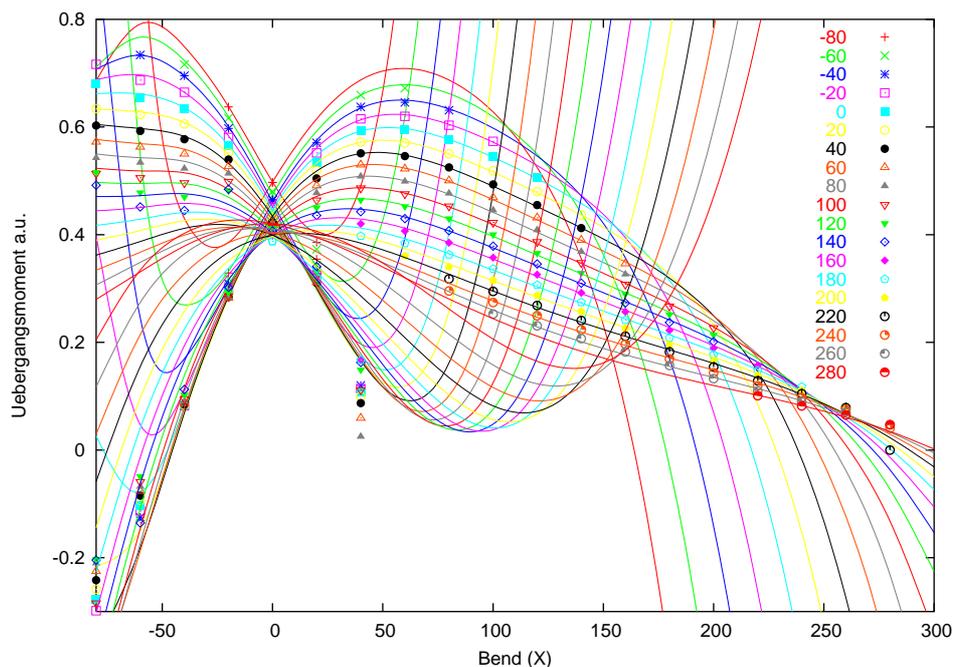


Abbildung 6.11: Übergangsmomente von $B_3^- 1^1E' \leftarrow X^1A_1'$ entlang der bend-Koordinate für verschiedene Werte der symmetrischen Streckung A

6.5 Vibrationsrechnungen

Grundzustand X^1A_1'

Da die Potentialfläche des B_3^- dem B_3 sehr ähnlich ist, ergeben sich für Schwingungsrechnungen vergleichbare Ergebnisse. Die Nullpunktsenergien ist mit 1538 bzw. 1540 cm^{-1} für B_3 praktisch identisch. Auch die beiden ersten Schwingungsmoden sind mit 914 cm^{-1} für die Biegeschwingung und 1202 cm^{-1} für die Streckschwingung nur geringfügig größer als die für B_3 (896 und 1172 cm^{-1}). Dieses Ergebnis deckt sich gut mit den harmonischen Frequenzen von 897 und 1190 , die mittels CCSD(T)/6-311+G* in [14] berechnet wurden. Die dort aus einer heißen Banden des B_3^- -Photoelektronenspektrums ermittelte Frequenz von $1230 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ passt ebenfalls dazu. Höhenliniendiagramme der Schwingungswellenfunktionen finden sich im Anhang, die zugehörigen Energieniveaus sind in Tabelle 6.6 dargestellt.

$1^1E'$ -Zustand

Die schlechte Nachricht zu Beginn: Die berechneten Schwingungsfrequenzen passen in keinsten Weise zu den gemessenen Übergängen des B_3^- -Spektrums. Bevor jedoch im

Tabelle 6.6: Schwingungsniveaus des X^1A_1 -Grundzustands von B_3^- relativ zu einer ZPE von 1538 cm^{-1} . Mode: $\nu_1\nu_2l$ Quantenzahlen des freien Rotators

Sym.	Mode	ν/cm^{-1}
A_1	000	0
E	010	914
A_1	100	1202 ^a
A_1	020	1806
E	022	1825
E	110	2102
A_1	200	2394
E	031	2693
A_1	033	2730
A_2	033	

^a Experiment 1230 ± 40

nächsten Kapitel nach einer Ursache gesucht wird, werden die Ergebnisse kurz zusammengefasst. Leider lassen sich solche Erkenntnisse erst gewinnen, wenn die Fläche vollständig gefittet wurde und somit der größte Teil der Arbeit bereits erledigt ist.

In Tabelle 6.7 sind die gemessenen Übergänge und deren Intensitäten aufgeführt. Das Spektrum (Abbildung 6.1) weist gegenüber den reinen B_3 Spektren ein deutlich schlechteres Signal/Rausch-Verhältnis auf und wird durch intensive Peaks des $2^2E' \leftarrow X^2A'_1$ -Übergangs des B_3 überlagert.

Tabelle 6.7: Gemessene Bandenmaxima (J.P. Maier, unveröffentlichte Daten), Energiedifferenzen ΔE und Intensitäten für den Übergang $1^1E' \leftarrow 1^1A_1$ des B_3^-

Nr.	Energie / cm^{-1}	ΔE / cm^{-1}	Intensität
0	21416	0	1.00
1	22299	883	1.28
2	22439	1023	0.65
3	22709	1293	0.63
4	22923	1507	0.79
5	23151	1735	1.10
6	23340	1924	0.55
7	23441	2025	0.55
8	23921	2505	1.08

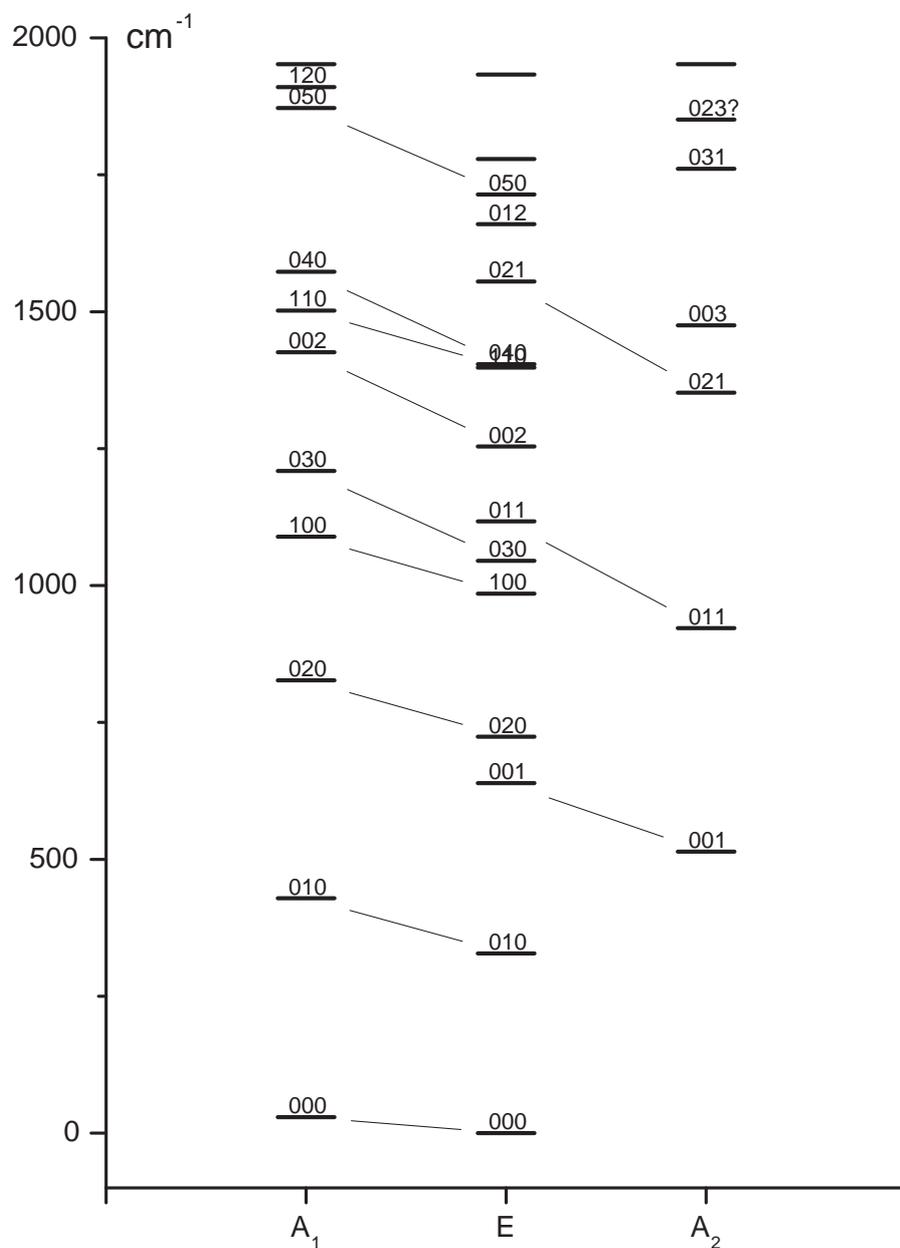


Abbildung 6.12: Termschema der Jahn-Teller gekoppelten vibronischen Niveaus des $1^2E'$ Zustandes des B_3^- .

Tabelle 6.8: Berechnete Schwingungsniveaus, Schwingungssymmetrien Γ und berechnete Intensitäten für den Übergang $1^1E' \leftarrow 1^1A_1$ des B_3^- , relativ zu ZPE = 1538 cm^{-1}

$\Delta E / \text{cm}^{-1}$	Γ	Intensität	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$	Γ	Intensität
0	E'	1.0000	1782	E'	0.3917
30	A'_1	-	1848	A'_2	-
333	E'	3.4419	1870	A'_1	-
433	A'_1	-	1913	A'_1	-
522	A'_2	-	1935	E'	2.0594
640	E'	1.7568	1953	A'_1	-
727	E'	2.5620	1973	A'_2	-
831	A'_1	-	2008	E'	1.3756
924	A'_2	-	2031	E'	9.0093
987	E'	0.4462	2093	E'	0.0229
1046	E'	6.3123	2138	E'	0.0398
1089	A'_1	-	2152	A'_1	-
1126	E'	0.7662	2171	E'	0.0001
1210	A'_1	-	2175	A'_1	-
1252	E'	0.5043	2179	A'_2	-
1355	A'_2	-	2198	E'	0.3992
1399	E'	0.0694	2295	E'	0.1223
1403	E'	6.9614	2304	A'_1	-
1424	A'_1	-	2312	E'	0.7518
1477	A'_2	-	2348	A'_2	-
1505	A'_1	-	2376	A'_1	-
1555	E'	0.5330	2383	E'	10.9254
1572	A'_1	-	2424	A'_2	-
1661	E'	1.4149	2442	A'_1	-
1713	E'	1.8317	2445	E'	2.2526
1754	E'	5.5125	2485	E'	0.0332
1760	A'_2	-	2492	E'	1.6822

6.6 Vergleich mit B_3

Die Anregungsenergie für $B_3^- 1^1E' \leftarrow X^1A'_1$ und die Elektronenablöseenergie von B_3^- liegen recht nah bei einander. Das experimentelle Spektrum beginnt bei 21416 cm^{-1} . Elektronenablöseenergien von B_3^- nach B_3 sind in Tabelle 6.9 zusammengestellt. Mittels Photoelektronenspektroskopie [14] ergibt sich ein Wert von 22745 cm^{-1} . Mit Hilfe von CCSD(T)-Rechnungen lässt sich dieser Wert bestätigen, während sich aus den gefitteten CAS-MRCI-Flächen eine um 1800 cm^{-1} geringere Energie von 20994 cm^{-1} ergibt. Da die B_3^- -Fläche allerdings aus 2 Teilflächen besteht, deren absolute Energien verändert wurden, ist dieses Ergebnis mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Mit diesem Wissen wurde bisher davon ausgegangen, dass es sich bei dem gemessenen Spektrum um einen gebundenen Zustand handelt, der zu der untersuchten Anregung gehört.

Tabelle 6.9: Elektronenablöseenergie für B_3^- , Experiment und Theorie

Methode	Energie / cm^{-1}	Quelle
CAS-MRCI/vqz	20994	hier
RCCSD(T)/vqz	22920	hier
RCCSD(T)/6-311+G*	22232	[14]
RCCSD(T)/6-3111+G(2df)	23127	[14]
Photoelektronen Sp.	22745 ± 160	[14]

Vergleicht man die gemessenen Übergänge mit den Anregungsfrequenzen des B_3 Grundzustandes, so zeigt sich eine überraschend gute Übereinstimmung: Die vier stärksten Signale im Spektrum decken sich sehr gut mit den Übergangsfrequenzen der Winkeldeformation. Dies lässt die Vermutung aufkommen, dass das angeregte Elektron nur noch sehr schwach gebunden und diffus ist und dadurch B_3 -Niveaus sichtbar werden. Gegen die vollständige Ablösung spricht, dass das Spektrum scharfe Übergänge zeigt. Bei einer Ablösung ist die Energie des austretenden Elektrons nicht mehr gequantelt, was zu deutlich breiteren Übergängen führen würde. Die starken Signale des $B_3 2^2E' \leftarrow X^2A'_1$ -Übergangs, die das Spektrum überlagern, stützen diese Vermutung. Bei der Messung entsteht wohl ein nicht geringer Anteil von B_3 . Da dieser Vorgang irreversibel ist, reicht es sich während der Messung an.

Da diese Vorgänge in einer Neon-Matrix stattfinden und die gemessenen Ablöseenergien in der Gasphase gemessen wurden, sind die Ergebnisse nicht ohne weiteres zu vergleichen. In den bisherigen Rechnungen wurde das Ablösen durch eine kompakte Standardbasis unterdrückt, so dass auch eine Reihe von höheren angeregten Zuständen berechnet werden konnte, die in Wirklichkeit nicht mehr existieren. Ob die Matrix das diffuse Elektron soweit stabilisieren kann, dass sich ein diskretes Spektrum ergibt, soll im folgenden untersucht werden.

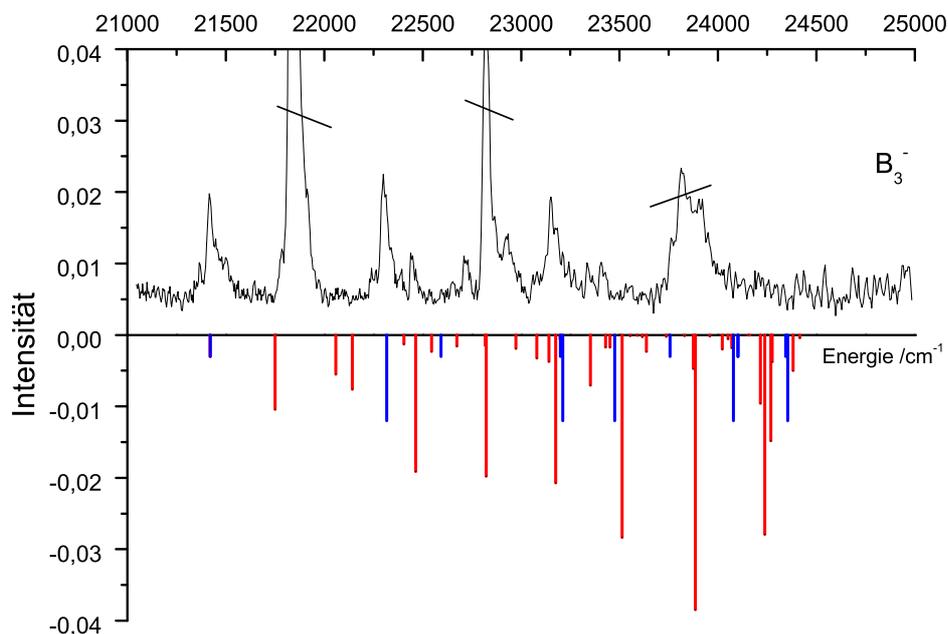


Abbildung 6.13: Gemessenes Absorptionsspektrum von B_3^- und berechnete Schwingungsfrequenzen für $B_3^- 1^1E'$ (rot) und $B_3^- 2^1A_1'$ (blau)

Die Matrix wird hierbei durch ein so genanntes Soft-Box Potential simuliert. Hierbei wird im Programmpaket Molpro ein "ECP" konstruiert, das in einem größeren Abstand um das Molekül eine Potentialbarriere aufbaut. Als Basis wurde aus Zeitgründen die kleinere cc-pVTZ Basis verwendet, die um je 4 s und p und um 3 d Funktionen bis zu einem Exponenten von 0.001 erweitert wurde. Das Potential wurde so einjustiert, dass entlang der MEP-Koordinate ein diffuser und ein kompakter Zustand berechnet werden konnten.

Das Ergebnis dieser Rechnung für die Bindungslänge 3.0 Bohr ist in Abbildung 6.14 dargestellt. Der kompakte Zustand entspricht der Konfiguration des $B_3^- 1^1E'$ -Zustandes. Der diffuse Zustand entspricht dem B_3 -Grundzustand plus einem Elektron in einem diffusen p-artigen Orbital. Am Potentialverlauf erkennt man den Potentialverlauf des Grundzustandes, der für Winkel bis etwa 66° energetisch günstiger ist. Für größere Winkel ist der $B_3^- 1^1E'$ -Zustand stabiler. In der folgenden Abbildung 6.15 sind die analytischen Potentialflächen des B_3 -Grundzustandes und $B_3^- 1^1E'$ in absoluten Energien übereinander gelegt. Die verwendeten Werte wurden als Minimum bei einem gegebenen Öffnungswinkel bestimmt (MEP). Zur Orientierung wurden die Nullpunktsenergie und die Niveaus der

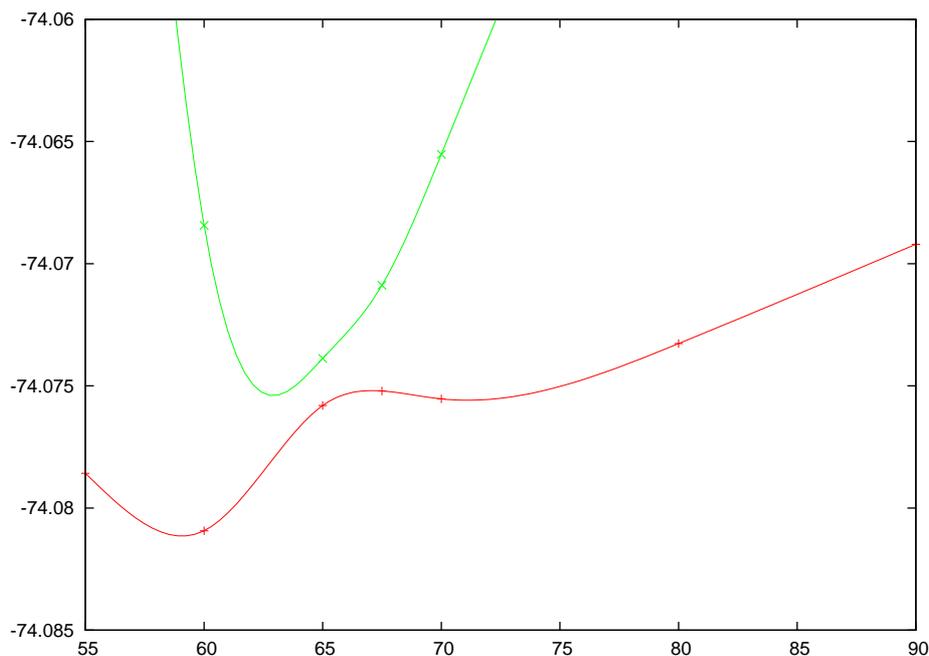


Abbildung 6.14: Potentialkurven von B_3^- aus MR-CI/vtz Rechnung mit diffusen Funktionen und Softbox-Potential, beide Zustände in C_{2v} - B_2 Symmetrie, $r_{1/2} = 3.0$ a.u.

niedrigsten Schwingungsniveaus eingezeichnet. Die energetische Lage beider Zustände sind der der Soft-Box-Rechnung sehr ähnlich.

Demnach scheint es also eine Frage der Wahrscheinlichkeit zu sein, ob das Elektron bei der Anregung in einen gebundenen B_3^- -Zustand oder einen diffusen B_3 -ähnlichen Zustand geht. Sollte das diffuse Elektron nicht mehr in den B_3^- -Grundzustand zurückkehren, findet eine Anreicherung von B_3 statt. Diese These wird auch durch die starke B_3 $2^2E' \leftarrow X^2A'_1$ -Überlagerung im Spektrum gestützt.

Die nächste Frage, die sich stellt, lautet: Wie würde ein theoretisches Photo-Detachment-Spektrum mit einem Übergang zwischen B_3^- und B_3 aussehen? Dazu wurden die Franck-Condon-Faktoren (FCF) zwischen den beiden elektronischen Grundzuständen berechnet. Da sich die Gleichgewichtsgeometrie der beiden Moleküle nur durch eine geringe Aufweitung entlang der symmetrischen Streckung unterscheidet, decken sich die FCF mit denen, die sich durch qualitative Überlegungen ermitteln lassen. Das theoretische Spektrum würde dominiert durch den 0-0-Übergang, gefolgt von einer zusätzlichen Anregung der symmetrischen Streckbewegung, die nur noch wenige Prozent der Intensität tragen würde. Alles andere hätte praktisch keine Intensität. Dieses Ergebnis deckt sich auch mit dem des Photoelektronenspektrums aus [14], wo auch nur eine sehr kurze Progression entlang der symmetrischen Streckung zu sehen ist.

6 Das Molekül B_3^-

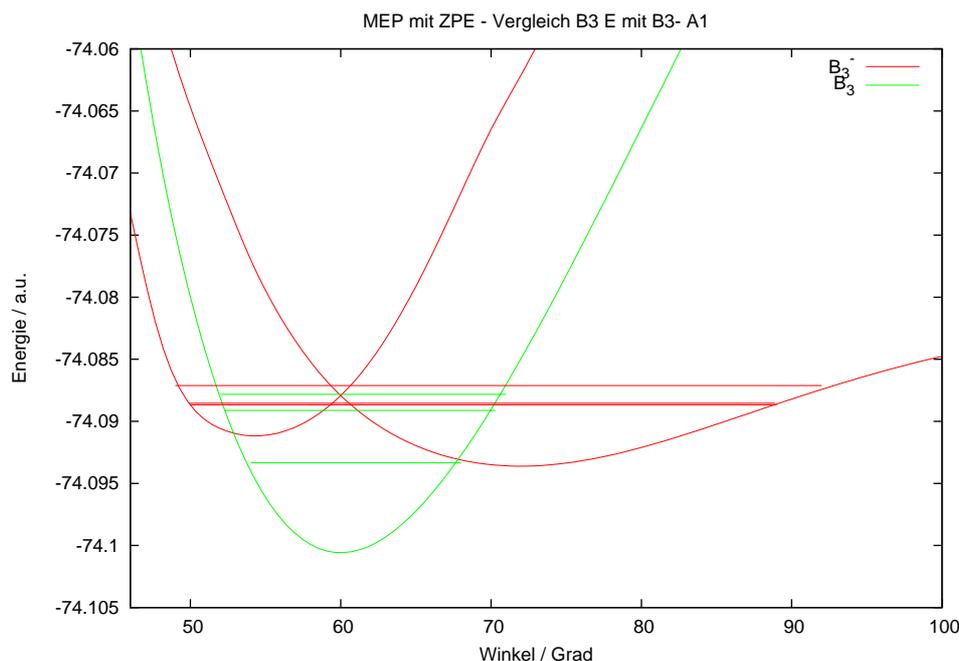


Abbildung 6.15: Vergleich zwischen $B_3^{-1}E'$ und $B_3^{-2}A_1'$ entlang des MEP als Funktion des Winkels. Die horizontale Linien geben die Nullpunktenergie und die beiden niedrigsten Schwingungsanregungen an.

Modellpotential

Da die Berechnung einer kompletten Fläche mit dem Soft-Box-Potential sehr aufwendig ist und nicht gewährleistet ist, dass das Ergebnis zielführend ist, soll im folgenden aus den vorhandenen Potentialflächen ein Modellpotential konstruiert werden. Das Potential soll sich in der Nähe der D_{3h} -Referenzgeometrie (3.0 Bohr) annähernd wie das des B_3 verhalten. Für größere Auslenkungen soll es in dasjenige von B_3^- über gehen. Für die Anpassung dienen 2 Parameter: Eine Verschiebung De des B_3^- -E' Potential relativ zum B_3 -Potential und eine Kopplung V_c , die festlegt, wie schnell zwischen beiden Potentialen gewechselt wird. Das neue Potential $V_{u,o}$ berechnet sich wie folgt:

$$V'_{u,o} = V_{u,o}(B_3^-) + De \quad (6.1)$$

$$V_{u,o} = \left(V'_{u,o} + v(B_3) + \sqrt{(V'_{u,o} - V(B_3))^2 + 4V_c^2} \right) / 2 \quad (6.2)$$

Hierbei steht u,o für das untere oder das obere Blatt der E'-Fläche.

Abbildung 6.16 zeigt das Ergebnis aus der Mischung beider Potentiale. Die ehemalige B_3^- -E' Potentialfläche liegt nun höher und geht in der Nähe der D_{3h} -Symmetrie in die B_3 -Grundzustandsfläche über. Führt man für ein solche Potential eine Schwingungsanalyse durch, ergeben sich für die untersten Niveaus genau die gewünschten B_3 -Übergänge.

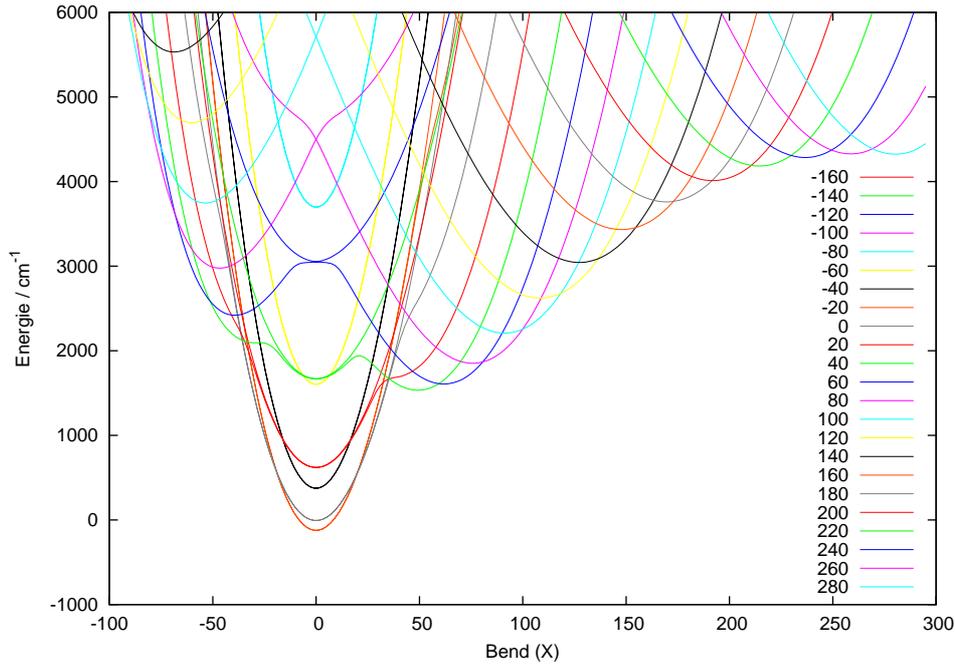


Abbildung 6.16: Modellpotential mit den Parametern $D_e = 3000 \text{ cm}^{-1}$ und $V_c = 200 \text{ cm}^{-1}$

Wieviel B_3 in der Rechnung enthalten sein soll, lässt sich mit den Parametern beeinflussen.

Um Intensitäten berechnen zu können werden die Übergangsmomente benötigt. Diese existieren jedoch für den B_3 -Anteil in der Fläche nicht. Demnach mussten die Übergangsmomente „erfunden“ werden bzw. aus den existierenden $1^1E' \leftarrow X^1A'_1$ Übergängen abgeleitet werden. Um dies zu erreichen, wurde ein Faktor t_a definiert, der die Stärke des Übergangsmoments parametrisiert.

Aus den Energiewerten und der Kopplungsvariablen wurde bestimmt, in wie weit das B_3^- -Übergangsmoment bzw. der Parametrisierungsfaktor t_a eingeht. Hierzu bietet sich eine Winkelfunktion an.

$$\alpha = \tan^{-1} \left(\frac{2V_c}{V_u - V(B_3)} \right) \quad (6.3)$$

$$t_{u,o} = t_{u,o}(B_3^-) (\sin(\alpha) + t_a \cos(\alpha)) / 2 \quad (6.4)$$

Leider lässt sich die Intensitätsverteilung des gemessenen Spektrums auch mit diesem Ansatz nicht reproduzieren. Wie schon die FCF zwischen den Grundzuständen von B_3 und B_3^- gezeigt haben, lässt sich die ersten Bend-Schwingungsmode nicht anregen, ganz zu schweigen von der Progression. Ähnlich aktiv wie der reine 0-0-Übergang ist dafür die zusätzliche Anregung der symmetrische Streckschwingung, die jedoch mit knapp 1200 cm^{-1} wesentlich zu hoch liegt und nicht mit dem gemessenen Übergang bei 1023 cm^{-1} in Verbindung gebracht werden kann.

Da die erhoffte Übereinstimmung nicht eintrat wird auf eine detaillierte Präsentation der Ergebnisse verzichtet. Die Versuche mit dem Modellpotential haben gezeigt, dass die gemessene Progression nicht der B_3 -Bend-Bewegung zuzuordnen ist und die Übereinstimmung der Frequenzen im Spektrum vermutlich dem Zufall geschuldet ist.

6.7 Fazit

In Analogie zum B_3 wurden für B_3^- vollständige Potentialhyperflächen für die tiefstliegenden elektronischen Zustände berechnet. Aufgrund vermiedener Kreuzungen und den damit verbundenen Konfigurationswechseln im aktiven Raum mussten erhebliche Anstrengungen unternommen werden, um Flächen zu erhalten, die sich gut in eine analytische Darstellung überführen ließen. Erst die Berechnung von Teilflächen mit leicht unterschiedlichen Ansätzen und Anpassung der Teilflächen aneinander lieferte eine brauchbare Lösung. Die Ergebnisse für den Grundzustand stehen in guter Übereinstimmung mit den wenigen experimentellen Daten, die ausschließlich aus einem Photoelektronenspektrum stammen.

Die eigentliche Aufgabe, das gemessene Absorptionsspektrum zu erklären, konnte nicht erfüllt werden. Die für den ersten elektronisch angeregten E-Zustand berechneten Schwingungsfrequenzen und Intensitäten weisen keine Ähnlichkeit mit den gemessenen Übergängen auf. Leider konnten diese Erkenntnisse erst am Ende der Arbeit gewonnen werden. Da die Anregungsenergie kleiner als die Elektronenablöseenergie ist und das Spektrum scharfe Linien zeigt, musste von einem gebundenen Zustand ausgegangen werden. Die Übereinstimmung der Progression im Spektrum mit der Bend-Progression im B_3 -Grundzustand muss als zufällig betrachtet werden. Die dazu notwendige Verteilung der Intensitäten ließ sich nicht reproduzieren. Da die Schwingungsbewegungen im $B_3^-(^2E')$ recht groß sind, bleibt der Einfluss der Matrix die große Unbekannte. Somit bleibt ungeklärt, was neben den $B_3-2^2E' \leftarrow X^2A'_1$ Übergängen in diesem Spektrum zu sehen ist.

7 Das Molekül C_3^+

7.1 Allgemeines

7.1.1 Literaturübersicht

Das C_3^+ -Kation war Gegenstand intensiver Untersuchungen seit vermutet wurde, dass es eine entscheidende Rolle in der Formierung größerer homonuklearer Kohlenstoffcluster über Hydrierungszwischenstufen im interstellaren Raum spielt [16]. Sowohl die H-Atom Transferreaktion $C_3^+H_2 \rightarrow C_3H^+ + H$ als auch die Additionsreaktionen $C_3^+ + H_2 \rightarrow C_3H_2^+$ und $C_6^+ + H_2 \rightarrow C_3H_2^+ + C_3$ wurden beobachtet und deren Reaktionsrate bestimmt [17, 18]. Die Reaktivität von C_3^+ wurde im Vergleich zu anderen C_n^+ -Clustern als ungewöhnlich gering beobachtet und einer zyklischen C_3^+ -Struktur geschuldet. Diese Struktur wurde auch durch Analyse eines Coulomb-Explosions-Experiments vorgeschlagen [20].

Während aus früheren Messungen des Ionisierungspotentials (IP) von C_3 Werte im Bereich von $11.1-12.6 \pm 0.5$ eV angegeben wurden, ergaben aktuelle Messungen der Photoionisierungskurve von C_3 eine wesentlich genauere vertikale Ionisierung von 11.70 ± 0.05 eV [34] und einen ziemlich flachen Abfall zu geringeren Energien, der als nicht aufgelöste Schwingungsstruktur eines zyklischen C_3^+ gedeutet wurde. Darüber hinaus fehlt nach wie vor eine detaillierte spektroskopische Charakterisierung von C_3^+ sowie eine fundierte Vorhersage seiner Struktur.

Sunil et al [35] berichteten 1984 in der ersten sorgfältigen theoretischen Untersuchung des Ionisierungspotentials von C_3 von einem starken Einfluss der Elektronenkorrelation auf die Eigenschaften des (linearen) C_3^+ . Dies beruht auf ziemlich tief liegenden $1\pi_g$ Orbitalen, die zu starker links-rechts Korrelation führen durch starke Beimischung der Zweifachanregungen $4\sigma_1 1\pi_u \rightarrow 3\sigma_u 1\pi_g$ und $1\pi_u^2 \rightarrow 1\pi_g^2$ zu der Hartree-Fock (HF)-Konfiguration $4\sigma_g^2 3\sigma_u 1\pi_u^4$ des $^2\Sigma_u^+$ -Zustandes, sowie der zweifach Substitution $3\sigma_u 1\pi_u \rightarrow 4\sigma_g 1\pi_g$ und $1\pi_u^2 \rightarrow 1\pi_g^2$ zu der HF-Konfiguration $4\sigma_g 3\sigma_u^2 1\pi_u^4$ des $^2\Sigma_g^+$. Als Ergebnis waren die beiden $^2\Sigma$ -Zustände energetisch niedriger als der im HF tiefste $^2\Pi_u$ -Zustand. Im Einklang damit waren, dass SD-CI auch die falsche Reihenfolge und Moller-Plesset-Störungstheorie verschiedener Ordnungen stark alternierende Ergebnisse liefert. Letztere

7 Das Molekül C_3^+

überschätzen womöglich die Dreifach-Anregungen. Nur Multi-Referenz-Konfigurations-Ansätze, wie MC-SCF und MR-CI, reproduzierten die korrekte Ordnung und das erste IP mit 11.5eV in überraschend guter Übereinstimmung mit dem aktuellen Experiment von 11.70 eV.

Die Beobachtung einer komplexen elektronischen Struktur von C_3^+ und der Vorschlag einer zyklischen Geometrie löste um 1990 eine Flut von high-level ab initio Rechnungen aus, in denen alle möglichen Methoden und eine große Zahl von Basissätzen eingesetzt wurden.

Raghavachari [36] benutzte die "Quadratic Configuration Interaction"-Methode (QCISD(T)) mit einem polarisierten "double- ζ " Basissatz und fand das globale Minimum für den 2B_2 -Zustand des gewinkelten C_3^+ (Öffnungswinkel 67°) um 3 kcal/mol niedriger als das ${}^2\Sigma_u$ -Minimum des linearen C_3^+ . Die Barriere bei etwa 100° lag etwas 4 kcal/mol über dem linearen Minimum. Die drei äquivalenten Minima der Jahn-Teller-Verzerrung des entarteten E' -Zustandes in D_{3h} -Geometrie sind getrennt durch eine Pseudorotationsbarriere von nur 2 kcal/mol (2A_1 -Symmetrie).

Martin et al.[37] führten ebenfalls QCISD(T) Rechnungen mit ähnlicher Basis mit einer UHF-Referenzfunktion aus. Nach Kombination verschiedener additiver Verbesserungen wurden 1.9 kcal/mol für die ${}^2\Sigma_u - {}^2B_2$ Energiedifferenz geschätzt. Die aus der UHF-Referenzfunktion berechneten harmonischen Schwingungsfrequenzen reduzierten diese Energie auf 0.8 kcal/mol, so dass ein effektiv lineares Molekül postuliert wurde.

Grev et al. [38, 21] benutzen die Eindeterminanten CI-Methode mit Substitutionen bis zu den Quadrupeln und verschiedene aktive Räume und ermittelten daraus die Energiedifferenz ${}^2\Sigma_u - {}^2B_2$ zu 4 kcal/mol, allerdings auch mit einer Unsicherheit von ± 4 kcal/mol. Im Unterschied zu [36] fanden sie eine kleine imaginäre Biegefrequenz im ${}^2\Sigma_u$, die direkt zum 2B_2 -Minimum führt. Zudem berichteten sie über Symmetriebrechung der HF-Wellenfunktion in ${}^2\Sigma_u$ und 2B_2 , die sich auch im SD-CI durchsetzt. Dies wird auch in [36] berichtet, wenn eine gestörte HF-Lösung verwendet wurde.

Scuseria [39] verwendete die CCSD(T)-Methode und "high-quality atomic natural orbital basis sets". Es wurden separate Minima in symmetriegebrochenen und symmetrie-beschränkten Rechnungen gefunden. Die letztere lieferte um 6 bzw. 1 mHartree niedrigere Energien für die gewinkelte bzw. lineare Konformation. Die Bindungslängen wurden in einem 4s3p2d1f ANO Basissatz zu 1.307 bzw. 1.324 Å optimiert. Im Gegensatz zu Raghavachari fanden sie, dass die Energie für die Winkelöffnung ohne Barriere monoton ansteigt wobei die Differenz für den größten Basissatz 6.8 kcal/mol beträgt.

Watts et al. [40] untersuchten verschiedene Ansätze zur Berücksichtigung von 3-fach Substitutionen in Coupled Cluster Rechnungen mit einem "Double- ζ " Basissatz. Der Tripels-Effekt für ${}^2\Sigma_u - {}^2B_2$ Energiedifferenz belief sich auf 8 kcal/mol. Das Ergebnis hängt allerdings stark von der verwendeten Variante ab: Von -1.7 kcal/mol für CCSDT-1

bis zu 4.9 kcal/mol für CCSDT. Insbesondere das Standardverfahren CCSD(T) favorisiert die lineare Struktur um 2.0 kcal/mol. Die ${}^2\Sigma_u$ asymmetrische Streckfrequenz veränderte sich von 1431i für CCSD(T) zu 451i CCSDT, ist aber real für andere Varianten. Die imaginären Frequenzen Resteffekte des Symmetriebruchs angesehen, obwohl die Referenzorbitale aus den HF-Rechnungen von C_3 gewonnen wurden und keinen Symmetriebruch zeigen.

Taylor et al. [22] legten den Schwerpunkt ihrer Untersuchungen auf den starken Multi-Referenzcharacter der unteren Zustände des C_3^+ , der für die große Bandbreite der Ergebnisse verantwortlich gemacht wurde. Sie verwendeten eine Reihe von CASSCF/MRCI-Rechnungen mit allen Valenzorbitalen im aktiven Raum, Zustandsgemittelte Optimierungen für einen 2A_1 und zwei 2B_2 Zustände in C_{2v} , Selektion der Referenzkonfiguration mit unterschiedlichen Schwellwerten, und einem optionalen Analogon zur Davidson-Korrektur zur Abschätzung des Energiedefizits aus der Beschränkung des Referenzraums. Die beste Rechnung mit TZP-Basis und einem Schwellwert von 0.025 Hartree führte zu Energiedifferenzen von 3.92 bzw. 5.18 kcal/mol vor und nach der Davidson-Korrektur. Beide Werte ändern sich zu 4.2 kcal/mol, wenn man den Effekt der Änderung des Schwellwertes auf 0.01 Hartree für die DZP überträgt. Weiterhin wurde der Basissatz-Sättigungseffekt aus Scuserias Daten auf mindestens 2.5 kcal/mol geschätzt und daraus als wahrscheinlichste Energiedifferenz auf 5.2 kcal/mol abgeleitet, mit einem Vertrauensintervall von 4.2 bis 6.7 kcal/mol. Dies deckt sich gut mit den Schätzungen von Grev am unteren und von Scuseria am oberen Ende des Intervalls. Der Frage nach der Barriere für die Winkelöffnung wurde lediglich durch Wiederholung der QCISD(T) Rechnungen von Raghavachari mit größeren Basis nachgegangen. Die Barriere wurde bestätigt, reduzierte sich aber auf nur 1.87 kcal/mol über der linearen Form. Leider wurden keine CASSCF/MRCI Ergebnisse dazu berichtet. Weiterhin sollte erwähnt werden, dass auch sie eine imaginäre Frequenz für die asymmetrische Streckerschwingung des linearen Moleküls gefunden haben, obwohl sie mit beiden Basissätzen "full valence" CASSCF durchgeführt haben.

Die in allen eingesetzten Methoden aufgetretenen Probleme haben offensichtlich eine Analyse größerer Teile der Potentialfläche des Grundzustands verhindert. Auch die in einigen Arbeiten berechneten harmonischen Frequenzen sind nur von beschränktem Nutzen, da ein stark anharmonisches Potential für die Biege- und asymmetrische Streckerschwingung im linearen C_3^+ zu erwarten ist. Ihre Werte sind teils imaginär und teils real. Die Werte der symmetrischen Streckerschwingung liegen zwischen 1154 cm^{-1} für CASSCF [22] und 1261 cm^{-1} für SDCI [38] und passen gut zu den 1225 cm^{-1} , die für C_3 gemessen wurden. Für die gewinkelte Form liegen die Frequenzen für gut korrelierte Methoden bei $1590\text{-}1724\text{ cm}^{-1}$ für die symmetrische Streckung, $592\text{-}747\text{ cm}^{-1}$ für die Biegung und $1080\text{-}1194\text{ cm}^{-1}$ für die asymmetrische Streckung. Die vertrauenswürdigsten Werte konnten dabei mit der CCSD(T) Methode erzielt werden.

Der einzige Versuch, eine globale Potentialfläche zu konstruieren, wurde von Wang [41] unternommen. Es ist eine simple Anwendung der Vielteilchen-Entwicklung für das

7 Das Molekül C_3^+

Wechselwirkungspotential eines mehratomigen Moleküls, deren Parameter aus harmonischen Frequenzen und Dissoziationsenergien bestimmt werden. Es wurde allerdings keinerlei Rücksicht genommen auf die spezifischen Eigenheiten von C_3^+ , wie S_3 Permutationssymmetrie und konische Durchschneidung. Weiterhin liegt die eingesetzte Energie der linearen Geometrie viel zu tief, sodass das Ergebnis nicht sehr nützlich erscheint.

Die jüngsten Rechnungen wurden von Nicolas et al [34] zur Begleitung eines Photoionisationsexperiments von C_3 durchgeführt. Mit dem CASSCF/cc-pVQZ-Verfahren wurden die vertikalen Anregungsenergien aus dem $C_3^+ \ ^2\Sigma_u$ -Zustand in die Zustände $^2\Sigma_g$, $^2\Pi_g$ und $^2\Pi_u$ zu 0.81, 1.49 bzw. 1.98eV bestimmt. Neben diesen Werten werden auch einige Potentialkurven (Winkelöffnung bei konstanter Bindungslänge) von C_3^+ gezeigt, die allerdings wenig verwertbares über die Potentialfläche aussagen, zumal sie unstetige Stellen zeigen, die jedoch nicht weiter kommentiert wurden.

Einen Überblick über alle diese Ergebnisse gibt Tabelle 7.1 in chronologischer Reihenfolge. Wenn man die Resultate von Referenz [40] zu den Triple-Beiträgen in CC-Rechnungen mit Scuserias Ergebnissen für seine größte Basis kombiniert, ergibt sich eine Energiedifferenz von 9 kcal/mol als beste CC Abschätzung. Unter Berücksichtigung des vermutlichen Fehlers von 2 kcal/mol halten wir deshalb (7 ± 2) kcal/mol für den besten derzeitigen Wert.

Tabelle 7.1: Übersicht der publizierten ab-initio Daten zu C_3^+ in chronologischer Folge

	Methode	MR-CI	QCISD(T)	CISD(TQ)	QCISD(T)	CCSD(T)	CCSD(T)	MR-CI	QCISD	CCSD(T)	CCSD(T)	MR-CI
	Basis	6-31GX+	6-31G*	TZ2P	6-311G*	5s4p3d2f1g	TZ2P	5s3p2d1f	6-311G*	aVTZ	6-31G*	MR-CI
	Quelle	[35]	[36]	[21]	[37]	[39]	[40]	[22]	[41]	[42]	[43]	[34]
2B_2	E + 113 / E_h		-0.40392	-0.29780	-0.35088	-0.43724	-0.37221	-0.38985	-0.3259	-0.39838		
	r/Å		1.333	1.296	1.2875 ^b	1.324	1.323	1.331 ^a	1.324	1.316		1.281
	α		67.2	71.0	71.9 ^b	67.8	69.0	66.4 ^a	68.0	66.6		65
	$\omega_1(a_1)/\text{cm}^{-1}$		1684	1724	1845 ^b		1590	1612 ^a	1680			
	$\omega_2(a_1)/\text{cm}^{-1}$		744	671	752 ^b		592	760 ^a	749			
	$\omega_3(b_2)/\text{cm}^{-1}$		1194	1124 ^a	1695 ^b		1094	980 ^a	929			
	ZPE / cm^{-1}					4.51	4.68	4.79				
$^2\Sigma_u^+$	E + 113 / E_h		-0.39913	-0.27236	-0.35266	-0.42638		-0.38360		-0.38907	-0.33488	
	r/Å		1.318	1.283	1.2822 ^b	1.307		1.314		1.290	1.313	
	$\omega_1(\sigma_g)/\text{cm}^{-1}$			1261	1288 ^b			1154			1184	
	$\omega_2(\pi_u)/\text{cm}^{-1}$			176i	228i ^b			107i			1662i	
	$\omega_3(\sigma_u)/\text{cm}^{-1}$				2463 ^b			5114i			119	
	ZPE / cm^{-1}				5.36			1.65				
ΔE / kcal/mol			3.0	4±4	1.92 ^c	6.8	2.9/4.9 ^d	5.2±1.5 ^d		24		2.19
PSR Bar. / kcal/mol		1.6	4.6	5.61								
Win Bar. / kcal/mol		4.2							2.8		0.28	
C_3 VIP/eV		11.46	11.7		11.92 ^c							11.70 ^e

^a CAS-SCF ^b UHF/6-311G(2d) ^c beste Schätzung ^d CCSDT ^e Experiment

7.1.2 Minimum Energy Path

Da bei C_3^+ der hier interessierende Zustand der elektronische Grundzustand ist, bieten sich anders als bei den Bor Molekülen Coupled Cluster Rechnungen an. Allerdings beschränkt sich diese Methode auf Untersuchungen in C_{2v} -Symmetrie, bei der die bei D_{3h} entarteten elektronischen Zustände der E' -Symmetrie in unterschiedlichen Rassen fallen, A_1 und B_2 . Für die Berechnung der kompletten Potentialfläche werden auch Punkte mit C_s -Symmetrie benötigt. In dieser Symmetrie fallen beide Zustände in die Symmetrierasse A' und über Coupled Cluster ist dann nur noch ein Zustand zugänglich. Zudem zeigt sich bei den Methoden, die auf eine HF-Determinante aufbauen, auch eine Symmetriebrechung.

Um einen ersten Eindruck von der Potentialfläche zu bekommen wurden die Minima für 4 charakteristische Strukturen gesucht: 2 C_{2v} -Minima, D_{3h} -Minimum, $D_{\infty h}$ -Minimum. Dazu wurde durch Berechnung von jeweils 3 leicht variierten Geometrien und einem anschließenden Parabelfit die minimalen Energien bestimmt (Tabelle 7.2). Der Winkel 90° ist willkürlich gewählt. Alle Rechnungen wurden mit dem CCSD(T)/avtz Verfahren berechnet.

Tabelle 7.2: Optimierte Abstände/Winkel für charakteristische Punkte mit CCSD(T)/avtz

ϑ	r	Energie	rel. / cm^{-1}
56.0	2.623	-113.4061135	-219
60.0	2.574	-113.4051515	0
67.5	2.507	-113.4124505	-1602
90.0	2.475	-113.4042157	205
180.0	2.471	-113.4031411	441

Betrachtet man die Bindungslänge in Abhängigkeit vom Öffnungswinkel des Dreiecks, erkennt man, dass sich bei Winkeln um die D_{3h} -Geometrie die Bindungslänge stark ändert, bei Winkeln über 90° nur noch marginal. Dieser Verlauf lässt sich gut durch eine Exponentialfunktion beschreiben. Hierfür wurde folgender funktionelle Zusammenhang bestimmt:

$$r(\alpha) = 2.471 + 0.063 \exp(-0.09(\alpha - 64)) \quad (7.1)$$

Dadurch wird der im folgenden verwendete (aproximierte) MEP definiert.

7.1.3 Termschema

Bei C_3^+ müssen aufgrund der geringen Ringöffnungsbarriere sowohl die D_{3h} - als auch die lineare $D_{\infty h}$ -Geometrie berücksichtigt werden. In Abbildung 7.1 sind die HF-Orbitalenergien

von C_3^{2+} für verschiedene Geometrien dargestellt. Bei -1.0 erkennt man eine größere Lücke, die die Grenze zwischen besetzten und virtuellen Molekülorbitalen markiert (HF-Gap).

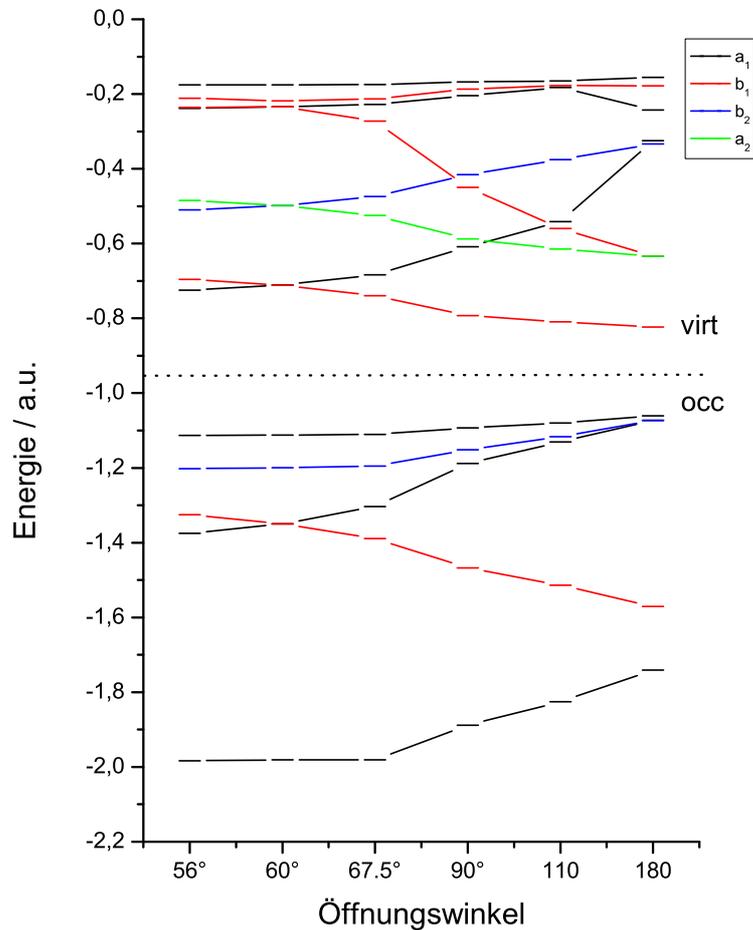


Abbildung 7.1: HF-Orbitalenergien der Valenzorbitale von C_3^{2+} für verschiedene Öffnungswinkel, Bindungslängen entsprechend MEP

Aus diesem Schema lässt sich die elektronische Konfiguration bestimmen (Tabelle 7.3). Für die lineare Geometrie gibt es jedoch 2 Möglichkeiten. Streicht man den HF-Gap, kommen sich σ_u und σ_g sehr nahe. Dies ist auch die Ursache für den Symmetriebruch. In der C_{2v} -Rechnung sind beide noch in unterschiedlichen Rassen. Bei einer leichten asymmetrischen Auslenkung fallen bei in einer Rasse zusammen und ihre Wechselwirkung führt zu einer Erniedrigung der Gesamtenergie. Je nach Geometrie könne die beiden σ Orbitale aber auch vertauschen.

7 Das Molekül C_3^+

Tabelle 7.3: Elektronische Konfiguration der Valenzschale der beiden untersten Zustände von C_3^+ in verschiedenen Punktgruppen (ohne Rumpforbitale)

D_{3h}	$1a_1'^2$	$1e'^4$	$1a_2''^1$	$3a_1'^2$	$2e'_x, 2e'_y$	
C_{2v}	$1a_1^2$	$1b_2^2$	$2a_1^2$	$1b_1^2$	$3a_1^2$	$2b_2, 4a_1$
$D_{\infty h}$	$1\sigma_g^2$	$1\sigma_u^2$	$1\pi_u^4$	$2\sigma_g^2$	$2\sigma_u, 2\pi_u$	
$D_{\infty h}$	$1\sigma_g^2$	$1\sigma_u^2$	$1\pi_u^4$	$2\sigma_u^2$	$2\sigma_g, 2\pi_u$	
$C_{\infty v}$	$1\sigma^2$	$2\sigma^2$	$1\pi^4$	$3\sigma^2$	$4\sigma, 2\pi$	

7.1.4 Zustandsdiagramm

Abbildung 7.2 zeigt die untersten 6 Zustände bei Winkelöffnung von C_3^+ entlang des MEP. Als Methode wurde das CAS-SCF Verfahren eingesetzt mit einem aktiven Raum von 5,2,4,1 entsprechend den Symmetrierassen A_1 , B_1 , B_2 und A_2 der C_{2v} -Punktgruppe. Die 6 Rumpfelektronen wurden nicht korreliert. Wie erwartet werden die untersten Zustände in der linearen Geometrie zu zwei Σ Zuständen. Dies hat den Vorteil, dass in dieser Geometrie 2 Zustände ausreichen. Wäre der oberste Zustand ein Π -Zustand, müsste für eine korrekte Energie und Entartung der Partner mit berücksichtigt werden.

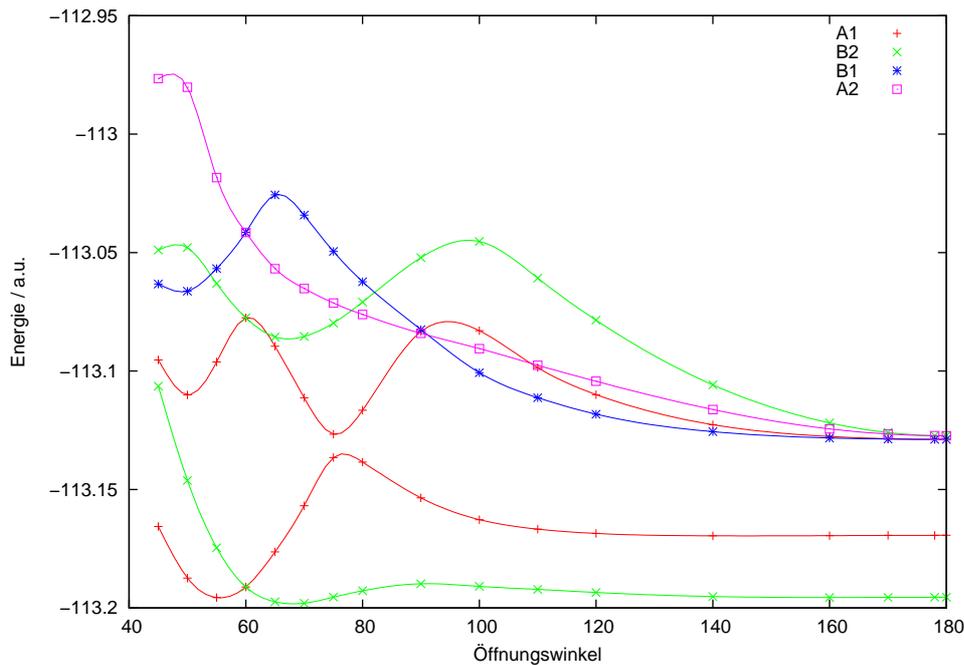


Abbildung 7.2: Potentialkurven von C_3^+ für die Winkelöffnung entlang des MEP (CAS-SCF mit Basis AVTZ)

Die Kurven decken sich qualitativ mit den von Nicolas et al. [34] publizierten Kurven. Allerdings wurden dort die Bindungslängen konstant gelassen, was zu einem anderen Verhältnis der Energieminima führt. Weiterhin erkennt man zwei vermiedene Kreuzun-

gen in der Symmetrierasse A_1 , die später beim Fitten der Potentialfläche noch Probleme bereiten sollten.

7.2 CCSD(T)-Rechnungen

Wie bereits erwähnt, ist es bei C_3^+ mit Einschränkungen möglich, Coupled Cluster Rechnungen einzusetzen. Beschränkt man sich auf C_{2v} -Geometrien, lassen sich beide Teile des E' Zustandes berechnen, da sie sich in unterschiedlichen Rassen befinden. Allerdings fehlen dann Informationen zur asymmetrischen Streckbewegung. Rechnet man in C_s -Symmetrie, fehlt der obere Teil der adiabatischen Fläche, die jedoch nur in der Nähe der D_{3h} -Symmetrie relevant ist. Des Weiteren sollte die Auswirkung des Symmetriebrechens untersucht werden.

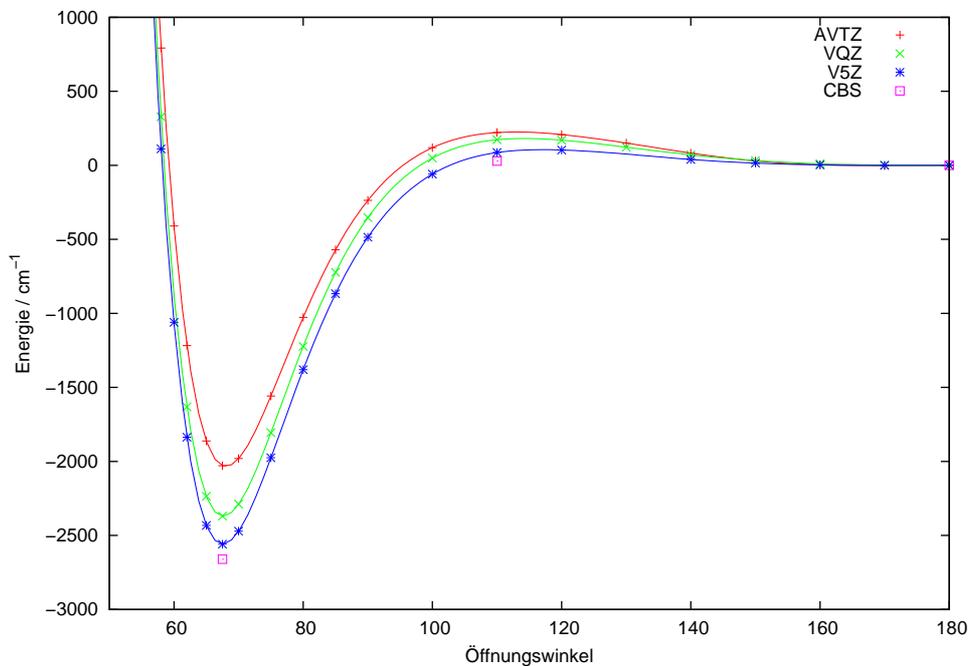


Abbildung 7.3: Potentialkurven des Grundzustands von C_3^+ längs MEP aus CCSD(T)-Rechnungen mit verschiedenen Basissätzen und für Extrapolation auf komplette Basis; Energie relativ zur linearen Geometrie.

Abbildung 7.3 zeigt die Energie entlang des MEP. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Energien der linearen Geometrie auf Null gesetzt. Die Energiedifferenz zwischen linearer und gewinkelter Geometrie nimmt mit größer werdendem Basissatz zu. Gleichzeitig nimmt die Barriere dazwischen ab und beträgt bei V5Z nur noch ca. 90 cm^{-1} . In Tabelle 7.4 sind für die relevanten Punkte absolute Energien und ihre Differenzen angegeben.

Tabelle 7.4: Ergebnisse der CCSD(T)-Rechnungen für 3 Winkel

Basissatz	E(67.5°)	E(180°) /a.u.	E(110°)	$\Delta(180^\circ-67.5^\circ)$ /cm ⁻¹	$\Delta(180^\circ-110^\circ)$ /cm ⁻¹
VTZ	-113.4076900	-113.3992434	-113.3976863	-1854	342
AVTZ	-113.4123847	-113.4031408	-113.4021313	-2029	222
VQZ	-113.4346139	-113.4238172	-113.4230287	-2370	173
V5Z	-113.4427152	-113.4310567	-113.4306616	-2559	87
CBS	-113.44620	-113.43408	-113.43395	-2660	29

Zusätzlich wurde eine “Complete Basis Set”-Extrapolation [44] mit den Ergebnissen für die Basissätze VTZ, VQZ und V5Z durchgeführt, um zu sehen, wie weit die beobachteten Effekte sich noch verstärken. Für die Extrapolation wurde folgender Ansatz verwendet:

$$A(x) = A(\infty) + Be^{-cx} \quad (7.2)$$

Die drei Parameter wurden mit einem nicht-linearen Fit an die jeweils 3 Energien ermittelt. Die Barriere verschwindet dabei fast völlig. Allerdings ist die tatsächliche Barriere geringfügig höher, da sich das Maximum der Potentialkurve zu einem größeren Winkel verschiebt. Ebenfalls nicht berücksichtigt sind in dieser Betrachtung etwaige Änderungen des MEP, der mit der cc-pAVTZ-Basis bestimmt wurde. Insbesondere die Topftiefe für das absolute Minimum bei 67,5° relativ zur linearen Geometrie zeigt starke Abhängigkeit von der Größe der Basis. Sie nimmt mit größer werdender Basis noch um relative Beträge von mehr als 10% zu. Selbst bei der Extrapolation von V5Z auf das CBS-Limit ergibt sich noch eine Änderung von 100 cm⁻¹. Die Norm der CCSD(T)-Rechnungen war in allen Fällen kleiner als 1.3 und somit unkritisch.

Um das Verhalten zu verstehen, ist ein Blick auf die einzelnen Energiebeiträge sinnvoll. In Abbildung 7.4 sind jeweils die HF und die Korrelationsenergie abgebildet. Man sieht, dass die HF-Energie überhaupt keine Barriere zeigt, sondern direkt abfällt. Die Korrelationsenergie verhält sich genau umgekehrt: Sie hat in der linearen Geometrie ihr Minimum und ist etwas rechts vom Minimum der HF-Energie, bei etwa 80°, betragsmäßig am kleinsten und ist somit verantwortlich für die Barriere. Die V5Z-Korrelationsenergie nimmt im Vergleich zu VQZ noch deutlich zu, wohingegen sich die HF Energie nur noch geringfügig ändert. Die Krümmungen bei 180° sind verantwortlich für die Barriere. Es ergeben sich zwei entgegengesetzte Effekte, die bei der CBS-Extrapolation dafür sorgen, dass die Barriere nahezu verschwindet. Es ist offensichtlich, dass dadurch die relativen Fehler aus der Berechnung der Korrelation, die für das Potential erheblich verstärkt werden. Deshalb ist für die kleine Barriere keine hohe relative Genauigkeit möglich.

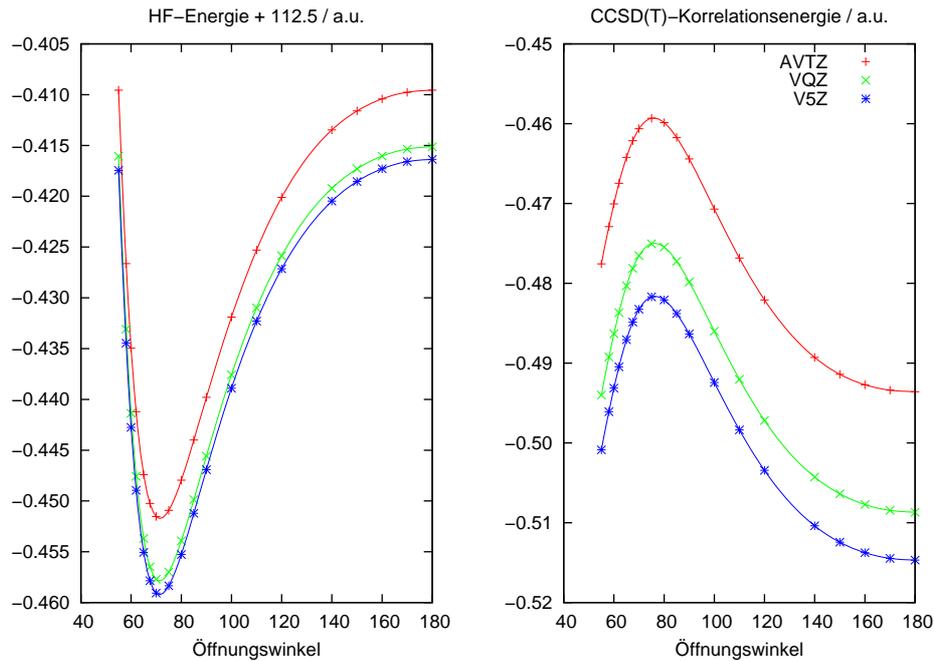


Abbildung 7.4: HF-Energie und CCSD(T)-Korrelationsenergie entlang MEP für $X C_3^+$

7.3 CAS-SCF Rechnungen

Für die Berechnung der Potentialflächen ist die Anwendung der CCSD(T)-Methode insofern fragwürdig, da sie die artifizielle Symmetriebrechung in der HF-Wellenfunktion nicht wirklich zu heilen vermag. Hinzu kommt, dass sie auch für C_s -Geometrien nicht geeignet ist. Die Alternative, die sich in ähnlichen Situation etabliert hat, ist das CAS-SCF Verfahren mit einer anschließenden MR-CI Rechnung. Der limitierende Parameter dieser Methode liegt in der Anzahl der zu korrelierenden Orbitale (aktiver Raum).

7.3.1 Auswahl der aktiven Orbitale

Das für die Auswahl der aktiven Orbitale notwendige Termschema wurde bereits in Abschnitt 7.1.3 vorgestellt.

Wie schon bei B_3^- beobachtet, finden auch hier beim Bruch der C-C Bindung viele echte und vermiedene Kreuzungen der virtuellen Orbitale statt, weil sie teilweise zwischen "Rydberg"- und "Valenz"-Character wechseln. Das HOMO des C_3^+ bei Winkeln $\leq 60^\circ$ kombiniert auf dem Weg zur linearen Geometrie mit einem b_2 -Orbital zu einem energetisch hoch gelegenen π_g -Orbital. Andererseits stammt das zweite Orbital im darunter liegenden π_u Orbital von einem noch höher gelegenen b_2/e' -Orbital. Eine erste Grenzli-

7 Das Molekül C_3^+

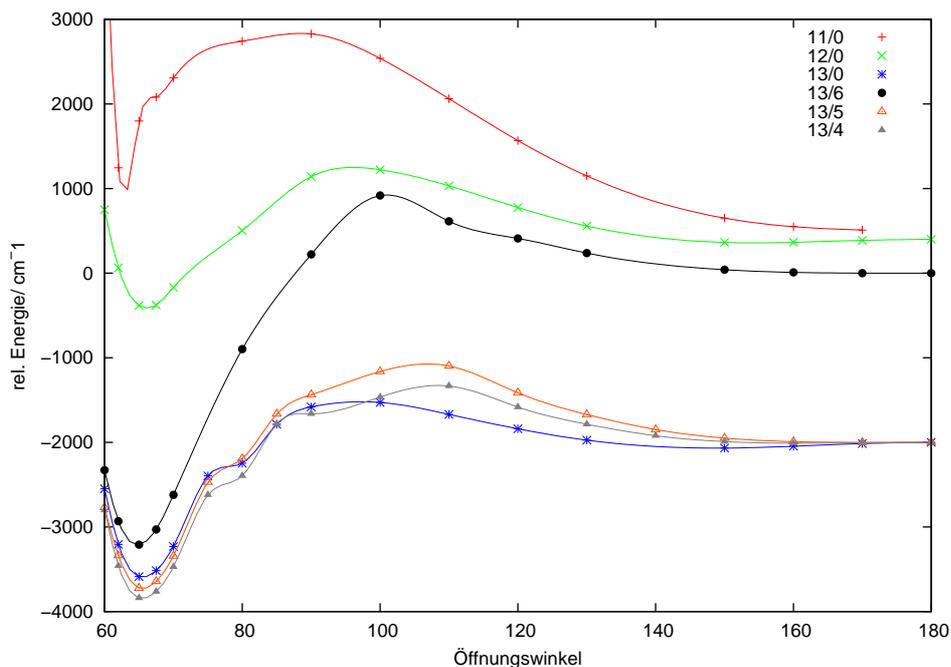


Abbildung 7.5: Vergleich der Potentialenergien verschiedener CAS-Varianten entlang des MEP von C_3^+ in cc-pVQZ. Bezeichnung na/nr : Zahl der aktiven Orbitale / Zahl der Orbitale mit Besetzungsbeschränkung (Potentialkurven energetisch gegeneinander versetzt)

nie lässt sich daher unter den letzten beiden dargestellten Orbitalen ziehen. Allerdings liegen die nächsten beide Orbitale so dicht, dass je nach Geometrie eines dieser Orbitale in den aktiven Raum tauscht, und es somit zu Unstetigkeiten in der Fläche kommt. Berücksichtigt man zusätzlich das nächste Orbital erhält man eine physikalisch sinnvolle Grenze in Form der abgeschlossenen Valenzschale (*full valence, fv*). Abzüglich der 3 1s-Rumpforbitale werden C_3^+ damit 12 Orbitale mit 11 Elektronen korreliert. Dies führt im Fall einer C_s -Symmetrie zu einer ungefähren Rechenzeit von 2 Stunden pro Geometrie.

Um Rechenzeit zu sparen besteht die Möglichkeit, die Anzahl der Elektronen in bestimmten Orbitalen zu beschränken. Hierzu wurde folgendes Vorgehen gewählt: Die n höchsten Orbitale wurden dabei nur mit maximal 2 Elektronen besetzt und das Ergebnis für verschiedene n verglichen. Als zweiter Parameter wurde auch die obere Grenze des aktiven Raums verändert.

In Abbildung 7.5 sind die CAS-Ergebnisse dieser Varianten für den MEP dargestellt. Die Potentialkurve sind energetisch gegeneinander versetzt. Die Anzahl der Orbitale mit Besetzungsbeschränkung ist durch nr angegeben. Diese Orbitale werden mit maximal 2 Elektronen besetzt. Für C_{2v} -Minimum und $D_{\infty h}$ -Minimum sind die absoluten Energien und die benötigten Rechenzeiten in Tabelle 7.5 an gegeben.

Tabelle 7.5: Absolute Energien und Rechenzeiten für CAS-SCF mit verschiedenen aktiven Räumen (Zahl der MOs pro Rasse) und Restriktionen (max. 2 Elektronen in N höchsten Orbitalen), NZ: Anzahl der elektronischen Zustände, Sym: die Punktgruppe, die bei der Rechnung genutzt wurde. Aktive Räume A', A'' bei C_s und A_1, B_2, B_1, A_2 bei C_{2v}

NZ	Sym.	Aktiver Raum	Restriktion	Zeit/s	E(min) - 113	E(lin) - 113	Δ / cm^{-1}
2	C_s	8,3	keine	920	0.1686695	0.1745850	-1298
2	C_s	9,3	keine	1030	0.2060998	0.2025395	781
2	C_s	10,3	keine	7550	0.2224069	0.2151760	1586
2	C_s	10,3	4,2	320	0.2065700	0.1919499	3208
2	C_s	10,3	4,1	900	0.2138731	0.2063799	1644
2	C_s	10,3	4,0	4700	0.2196294	0.2112506	1838
1	C_s	10,3	keine	5000	0.2253500	0.2099467	3380
2	C_{2v}	5,5,2,1	keine	1700	0.2156061	0.2129859	575
2	C_{2v}	6,4,2,1	keine	1500	0.2220857	0.2151760	1516

Als erstes fällt auf, dass sich je nach Größe des aktiven Raumes die Differenz zwischen dem linearen und dem C_{2v} -Minimum stark ändert. Bei der kleinsten Variante fv-1 liegt das innere Minimum sogar über der Energie des linearen Moleküls, was den realen Verhältnissen widerspricht. Allerdings liefert eine anschließende MRCI-Rechnung vernünftige Ergebnisse. Aber es ist dennoch wünschenswert, dass auch die CAS-Rechnung den richtigen Kurvenverlauf wiedergibt. Korreliert man alle Valenzorbitale, sehen die Verhältnisse zumindest im Vorzeichen schon besser aus. Dafür ist die Barriere zwischen der linearen Geometrie und dem absoluten Minimum noch viel zu hoch. Nimmt man noch das nächst höhere Orbital mit in den aktiven Raum, so ergibt sich eine zufriedenstellende Kurve. Das Minimum liegt nun bei etwa 1600 cm^{-1} , was nicht allzuweit vom erwarteten Ergebnis abweicht.

Bei etwa 75° sieht man in Abbildung 7.5 eine unphysikalische Stufe. Ihre Ursache liegt in der bereits erwähnten vermiedenen Kreuzung des A_1 -Zustandes. Die Stärke dieser Unstetigkeit wird zwar durch die MRCI-Rechnung etwas gelindert, verschwindet aber nicht vollständig, solange man mehr als einen Zustand behandelt.

7.3.2 Asymmetrische Streckung

Rechnet man entlang des MEP mit einer leichten asymmetrischen Auslenkung (C_s -Symmetrie), bekommt man in der Nähe der linearen Geometrie niedrigere Energien als in der entsprechenden C_{2v} -Geometrie. An machen Stellen kommt es auch zu Konvergenzpro-

7 Das Molekül C_3^+

blemen. Hier hilft es in der Regel, die Rechnung mit den Orbitalen eines Nachbarpunktes zu starten.

Um dieses Verhalten näher zu analysieren, wurde die Grundzustandsenergie der asymmetrische Streckung des linearen Moleküls für eine systematische Reihe von aktiven Räumen berechnet. Da Molpro die lineare Symmetrie $C_{\infty v}$ nicht voll nutzen kann, werden die Rechnungen in einer C_{2v} -Untergruppe durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.6 dargestellt. Das Molekül wurde dabei so gedreht, dass die Molekülachse der X-Achse entspricht. Als Symmetrieelemente ergeben sich dabei S_{xy} und S_{xz} , was einer c_{2v} -Symmetrie entspricht. Bei dieser Lage entsprechen alle σ -Orbitale A_1 , die π -Orbitale den Rassen B_1 und B_2 und die δ -Orbitale A_2 . Auf diese Weise hat man ausreichende Möglichkeiten die aktiven Orbitale gezielt zu steuern. Die Zahlenwerte in der Grafik geben die Anzahl der aktiven Orbitale an, in der Reihenfolge A_1, B_2, B_1, A_2 . Davon sind die 3 1s-Orbitale in der Symmetrierasse A_1 , die immer doppelt besetzt sind, abzuziehen. Die δ -MOs liegen energetisch allerdings so hoch (> 0), dass sie unberücksichtigt bleiben. Die Startkombination '7,1,1,0' enthält die minimale Anzahl von Orbitalen und auch die beiden führenden Konfigurationen.

Aus der Abbildung lassen sich folgende Erkenntnisse gewinnen:

1. **Energie** Der Energiegewinn bei Einbeziehung weiterer Orbitale ist sehr unterschiedlich. Jeweils größere Sprünge sind bei der Erweiterung um das 2. und 3. π -Orbitalpaar zu beobachten. Das 4. π -Orbital liefert einen weitaus geringeren Beitrag. Die σ -Orbitale zeigen unterschiedliche Beiträge, z.B. ist der Gewinn beim Übergang von 7,1,1,0 auf 8,1,1,0 sehr gering, wird aber mit den nächsten Orbitalen auf 9,1,1,0 sehr groß. Nach diesen Ergebnissen wäre die Kombination 9,3,3,0, die der kompletten Valenzschale entspricht, eine sinnvolle Größe. Danach ist der Energiegewinn im Vergleich zur aufzubringenden Rechenzeit nur noch gering.
2. **Minima** Allen Kurven ist gemein, dass sie ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Minimum besitzen, dass nicht zur $D_{\infty h}$ -Symmetrie gehört. Mit größer werdendem aktiven Raum verschiebt sich das Minimum jedoch in Richtung $D_{\infty h}$ und wird wesentlich flacher, verschwindet aber nicht. Erst wenn man den nächsten elektronischen Zustand (Sigma_g) mitrechnet, erhält man ein Minimum in der $D_{\infty h}$ -Geometrie (vgl. Abbildung 7.7).
3. **Stetigkeit** In der Nähe der linearen Geometrie lässt sich vor allem bei den kleineren Rechnungen ein kleines Maximum erkennen, das in fast allen Fällen verschwindet, wenn man das zweite π -Orbital verwendet. Bei den 2 größten Rechnungen ist ein umgekehrte Effekt zu erkennen: Die Kurven zeigen einen leicht un stetigen Verlauf mit einem kleinen Nebenminimum.

Ein weiterer interessanter Punkt zeigt sich, wenn man die Dipolmomente betrachtet. Die Dipolmoment-Komponenten entlang der Molekülachse ist in Abbildung 7.6 (rechts) wiedergegeben. Für das Molekül in $D_{\infty h}$ -Geometrie erwartet man ein Dipolmoment von 0.

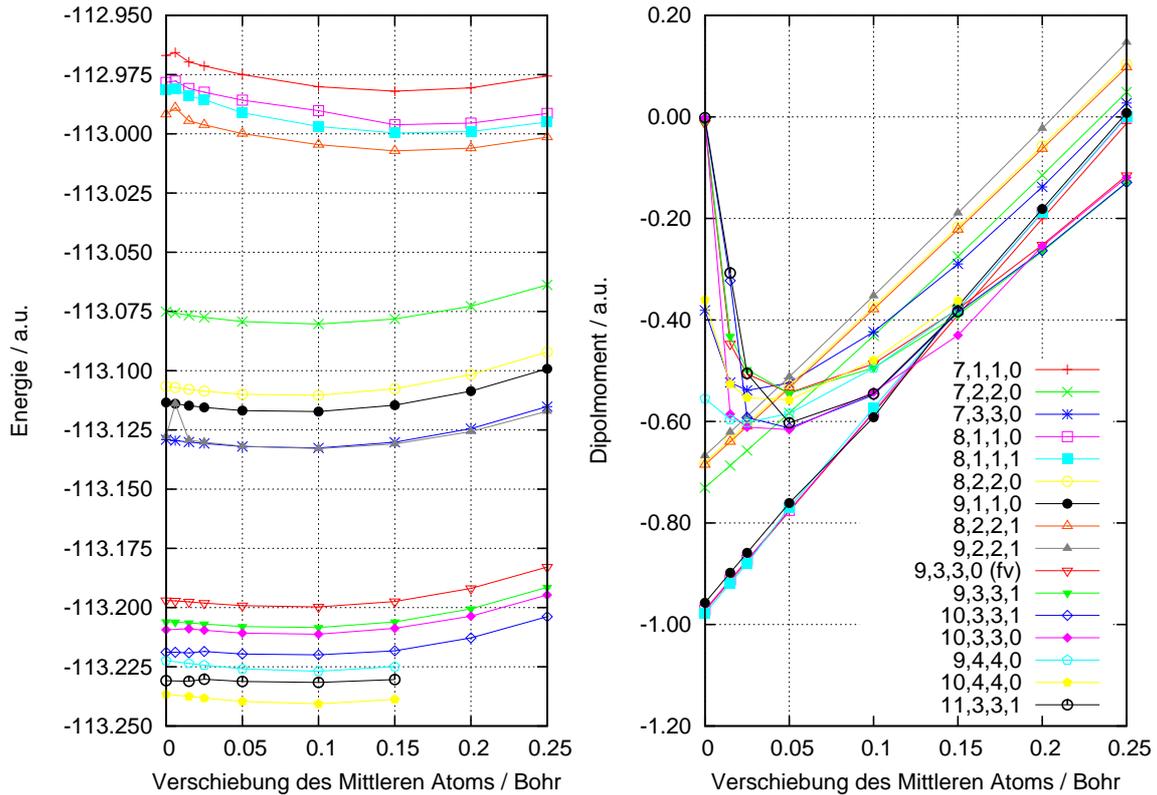


Abbildung 7.6: Potentialkurven und Dipolkurven für die asymmetrische Streckung von C_3^+ aus CAS-SCF Rechnungen mit verschiedenen aktiven Räumen, spezifiziert durch Zahl der Orbitale $\sigma\pi_x\pi_y\delta_{xy}$

Wie man sieht, erhält man das nicht für alle Rechnungen. Erst für die größere Rechnungen geht das Dipolmoment auf 0 Null zurück. Allerdings fallen die Rechnungen mit vier π -Orbitalen aus dem Muster raus.

7.4 Potentialflächen

7.4.1 MR-CI-Rechnungen

Vor der genaueren Untersuchung des Moleküls wurde für die niedrigsten beiden Zustände eine komplette Fläche berechnet, dessen Definition sich im Wesentlichen auf die Erfahrungen mit B_3 und B_3^- stützt. Als Basis wurde cc-pAVTZ verwendet, mit einem aktiven Raum von 13 a' und 3 a'' Orbitalen in C_v -Symmetrie (inkl. Rumpforbitale). (Dies entspricht auch dem in der abschließenden Rechnung verwendeten aktiven Raum). Es

7 Das Molekül C_3^+

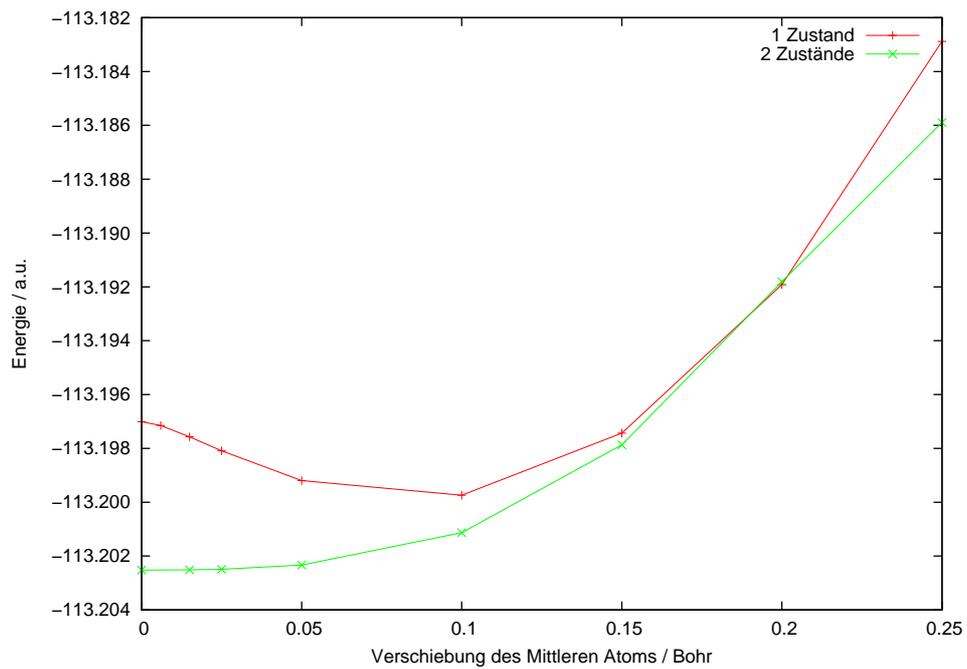


Abbildung 7.7: Potentialkurven für die asymmetrische Streckung von C_3^+ in $C_{\infty v}$, CAS-SCF/full-valence, Basis VQZ, Vergleich zwischen 1- und 2-Zustandsrechnungen

wurde eine Besetzungsrestriktion zur Selektion von Konfigurationen verwendet. Und zwar maximal 2 Elektronen in den obersten 6 Orbitalen. Und dies hat sich später als ungünstig herausgestellt (vgl. Abbildung 7.5).

Diese Grundzustandsfläche hat zwei Schwachstellen: Erstens, eine unstetige Stufe, die durch die vermiedene Kreuzung des oberen Zustandes mit dem unteren entsteht und sich nicht mit einer einfachen Fitfunktion beschreiben lässt; zweitens, eine inkorrekte Energiedifferenz zwischen C_{2v} - und $D_{\infty h}$ -Minimum.

Anhand der gewonnenen Erkenntnisse aus der ersten Fläche und den detaillierten Untersuchungen, können folgende Anforderungen an die abschließende Rechnung gestellt werden:

1. Als Basissatz sollte cc-pVQZ verwendet werden. Er braucht nicht viel mehr Rechenzeit, liefert aber deutlich tiefere Energien. Lediglich der Speicherverbrauch im MRCI wächst deutlich, sodass hierfür Rechner mit 4 GB RAM erforderlich sind.
2. Als aktiver Raum empfiehlt sich 11,3 in C_s bzw. 6,5,2,1 in C_{2v} , um eine einigermaßen richtige Energiedifferenz zwischen C_{2v} und $D_{\infty h}$ -Minimum schon im CAS-SCF zu bekommen. Um den daraus entstehenden hohen Rechenaufwand mit der vorhandenen Hardware zu bewältigen, wird im MRCI eine Besetzungsrestriktion (3,1). (Notation wie oben beschrieben) vorgenommen. Das Ergebnis verschlechtert sich dabei nicht wesentlich.
3. Für größere Öffnungswinkel des Dreiecks sind, insbesondere bei leicht asymmetrischer Auslenkung, zwei Zustände für eine stabile CAS-SCF Konvergenz von Nöten. Damit wird allerdings eine kleine Stufe in Kauf genommen, die aus der vermiedenen Kreuzung des oberen Zustands stammt. Das MR-CI kann anschließend auf den Grundzustand beschränkt werden, da daraus keine weiteren Probleme mehr entstehen.
4. Für die Geometrien in der Nähe von D_{3h} wäre die Beschränkung auf einen Zustand wünschenswert, um die Auswirkung, die durch den Konfigurationswechsel des oberen Zustands im unteren entsteht, zu unterdrücken. Für echte D_{3h} -Punkte ist das keine sinnvolle Lösung, da die konische Durchschneidung nicht korrekt beschrieben würde. Auch werden für den oberen Teil der Fläche eine gewisse, wenn auch nur geringere Anzahl von Punkten benötigt. Als sinnvoller Kompromiss hat sich eine Gewichtung der beiden Zustände von 1 : 0.3 herausgestellt.
5. Erfreulicherweise besteht zwischen Rechnungen für C_s - und C_{2v} -Symmetrie kein oder nur ein minimaler Unterschied, so dass nur echte C_s -Geometrien auch unter Verwendung dieser Symmetrie gerechnet werden müssen. Zudem kann der obere Zustand für C_{2v} -Geometrien separat gerechnet werden, weil er keine Auswirkungen auf den unteren hat, da er in einer anderen Rasse liegt. Die Rechenzeit für das MR-CI reduziert sich auf etwa 25% für ein Zustand bzw. 50% für zwei.

7 Das Molekül C_3^+

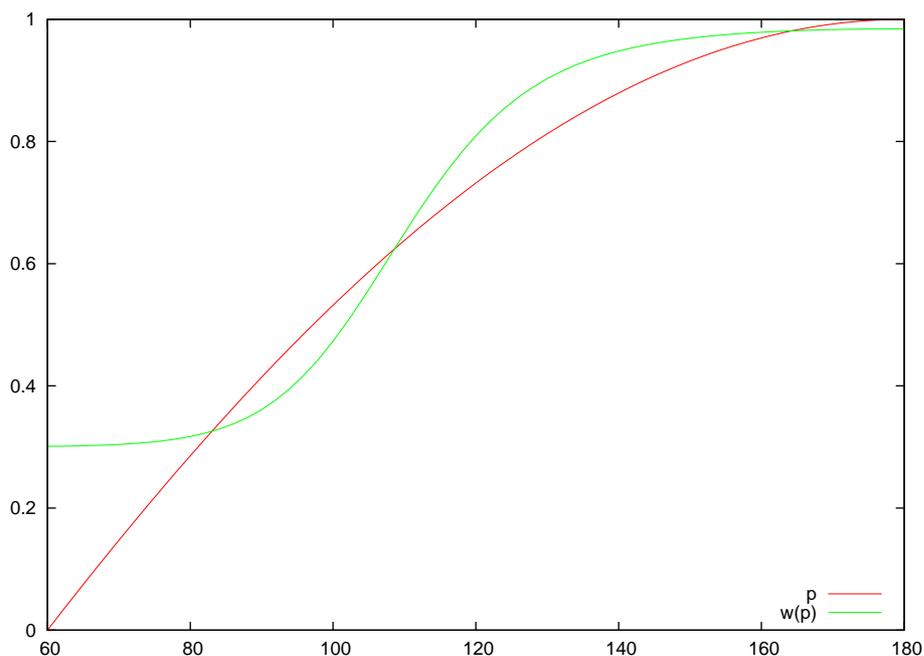


Abbildung 7.8: Wichtungsfunktion und Variable gemäß Gl. 7.3 für den oberen Zustand in der C_3^+ -Fläche als Funktion des Winkels

7.4.2 Darstellung der Potentialflächen

Um den geforderten Umstieg der Zustandsgewichte zwischen der linearen und der D_{3h} -Geometrie zu erreichen wurde eine „Switching“-Funktion definiert, die im Bereich um 110° die Gewichtung des oberen Zustands von 0.3 auf 1 ändert. Als Argument wurde nicht der Winkel verwendet, sondern eine Funktion p , die von allen 3 Bindungslängen abhängt. Ziel war es eine Funktion zu definieren, die sich bei großen Winkeln nur noch schwach ändert und deren Ableitung bei 180° verschwindet.

$$p = 2r_c / (r_a + r_b) - 1 \quad (7.3)$$

$$w(p) = \frac{1}{2}(c_{max} - c_{min})(1 + \tanh(5.23 \cdot (p - p_0))) \quad (7.4)$$

Als Referenzpunkt p_0 wurde der Winkel 110° auf dem MEP ausgewählt. Hierfür ergibt sich ein Wert von 0.6383. c_{min} und c_{max} ergeben sich aus den genannten Forderungen zu 0.3 und 1.0. Der Verlauf der Funktionen p und $w(p)$ in Abhängigkeit vom Winkel ist in Abbildung 7.8 dargestellt. Die Bindungslängen in p wurden dem MEP entnommen.

Der Fit erfolgt nach Gl. 4.5. Insgesamt wurden Rechnungen für 233 Geometrien durchgeführt, die zu verwertbaren 281 Energien führten. Für die obere Fläche wurde nur eine

geringe Zahl von Punkten benötigt, da sie recht schnell über den relevanten Energiebereich hinauswächst. Etwas schwierig ist in diesem Fall die Wahl des Morse-Parameters β . Wählt man ihn zu groß, werden die größeren Öffnungswinkel zu stark zusammengeschoben. Wählt man ihn zu klein, ist die Definition des Dämpfungselipsoiden nicht mehr möglich. Als guter Kompromiss hat sich $\beta = 0.9$ herausgestellt. Energieabhängige Gewichte wurden unter 4.2 definiert. Die erste Schwellwert wurde auf 2500 cm^{-1} festgelegt, der zweite auf 10000 cm^{-1} . Insgesamt konnten die Daten mit einem RMS von 6.3 cm^{-1} gefittet werden. Den größten Beitrag zur Abweichung liefert immer noch der Bereich um die vermiedene Kreuzung. Die größten Einzelabweichungen beschränken sich auf etwa 20 cm^{-1} .

Tabelle 7.6: Charakteristische Punkte der Potentialfläche, oben: cc-pVQZ Basissatz und Restriktion nur im MRCI (2 Elektronen in den höchsten 4 Orbitalen), unten: cc-pAVTZ Basis und Restriktion (2 Elektronen in den höchsten 6 Orbitalen)

	E/a.u.	E_{rel}/cm^{-1}	ρ	θ	$r_1 = r_2$	r_3	α
D_{3h} -Minimum	-113.419526	0.0	3.3785	0.0000	2.5671	2.5671	60.0000
	-113.397468	0.0	3.3894	0.0000	2.5754	2.5754	60.0000
C_{2v} -Minimum	-113.425350	-1278.1	3.4040	0.1338	2.4987	2.7536	66.8726
	-113.403295	-1279.0	3.4160	0.1351	2.5067	2.7648	66.9379
C_{2v} -Minimum	-113.423724	-921.2	3.3885	0.0842	2.6283	2.4641	55.9090
	-113.401742	-938.1	3.4008	0.0852	2.6384	2.4718	55.8623
Lineares Minimum	-113.415690	842.0	4.5814	1.5708	2.4615	4.9230	180.0000
	-113.394518	647.4	4.5877	1.5708	2.4649	4.9298	180.0000
Barriere C_{2v} /linear	-113.414019	1208.8	3.9878	0.7322	2.4724	3.9140	104.6581
	-113.392435	1104.6	4.0358	0.7719	2.4747	3.9954	107.6545

Die charakteristischen Geometrien der Fläche sind in Tabelle 7.6 wiedergegeben. Jeweils in der zweiten Zeile der Tabelle finden sie die Vergleichswerte aus der älteren Rechnung mit cc-pAVTZ. Dort erkennt man, dass sich im Bereich der Minima kaum Änderungen ergeben haben, während sich Barriere und lineares Minimum spürbar ändern und deutlich höher liegen als in der älteren Rechnung. Wie in den Untersuchungen zu den Restriktionen gezeigt, hat die ungünstige Besetzungseinschränkung von 2 Elektronen in den energetisch höchsten 6 Orbitalen, einen erheblichen Beitrag zu diesen Abweichungen in der alten Rechnung geliefert. Alle Bindungslängen wurden für die größere Basis geringfügig kleiner. Für die Vibrationsrechnungen hat dies nur für die höheren Zustände Auswirkungen.

Der MEP für die Winkelöffnung findet sich in Abbildung 7.9. Zum Vergleich ist die CCSD(T)/vqz Kurve mit abgebildet. Das Verhältnis zwischen D_{3h} - und linearer Geometrie ist nahezu identisch. Das Minimum und die sehr schwache Barriere liegen allerdings deutlich tiefer. Diese beiden Eigenschaften hängen, wie bereits diskutiert, in CCSD(T) stark von der verwendeten Basis ab.

7 Das Molekül C_3^+

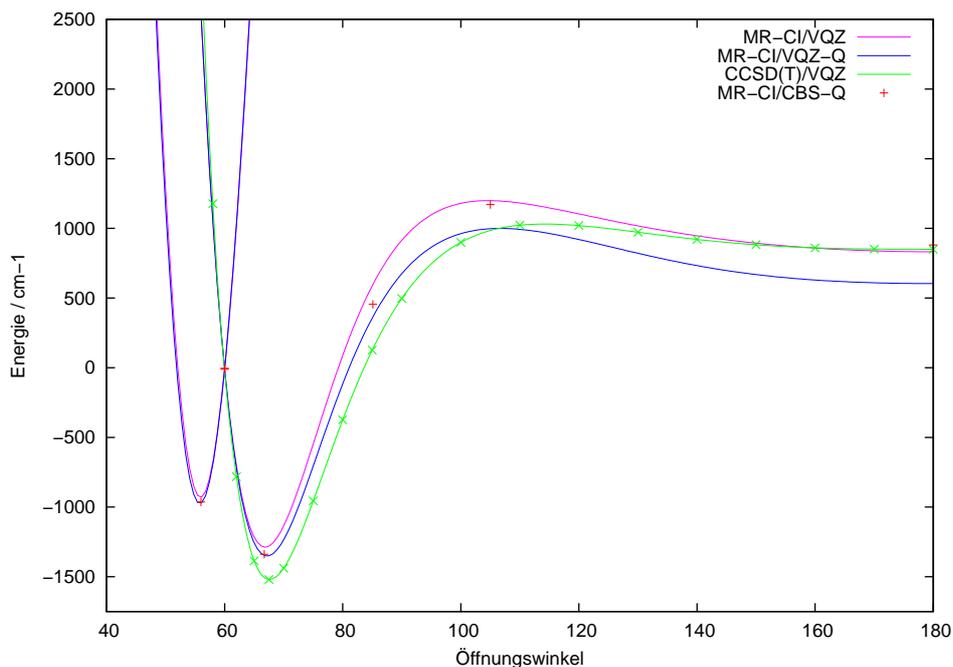


Abbildung 7.9: MRCI-Potentialkurven von $X C_3^+$ entlang MEP; bestimmt aus der Fit-Funktion, oberer Zustand entlang des selben Pfades, CBS-Q Energien aus Basissatz-Extrapolation (s. Tabelle 7.4.2), zum Vergleich CCSD(T) Energie für genäherten MEP

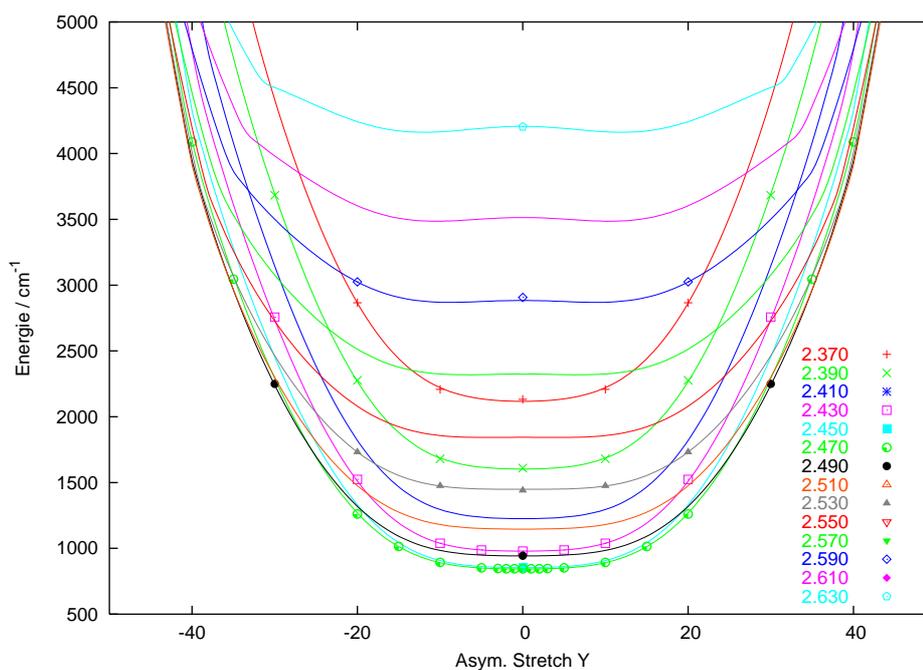
Um die Potentialfläche weiter ab zu sichern, wurden die charakteristischen Punkte zusätzlich in der V5Z Basis berechnet und zusammen mit den VTZ Energie eine CBS-Extrapolation durchgeführt. Die Absolute Energie am D_{3h} -Minimum beträgt für V5Z -113.3946174 Hartree. Um die bestmögliche Energie zu bekommen, wurden die Differenz CBS-VQZ zu den Davidson-Korrigierten Energie addiert. Sowohl die Davidson-Korrigierte VQZ-Kurve (VQZ-Q) und die extrapolierten Punkte (CBS-Q) wurden in Abbildung 7.9 eingezeichnet. Es zeigt sich das sich die Extrapolation und die Davidson-Korrektur gerade aufheben; die verwendete VQZ-Fläche somit eine sehr gute Annäherung darstellt.

Abbildung zeigt Schnitte entlang der asymmetrischen Streckkoordinate Y im linearen Molekül. Konstant gehalten wurde hierbei die Summe der beiden Bindungslängen. Angegeben ist die Bindungslänge einer Bindung in der $D_{\infty h}$ -Geometrie. Man erkennt eine stark anharmonische Kurve, die um die $D_{\infty h}$ -Geometrie über einen größeren Bereich waagrecht verläuft. Für große Bindungslängen deutet sich sogar ein Doppelminimum an. (Da in diesem Bereich nur wenig Informationen vorliegen und die Wichtung im Fit schon reduziert ist, könnte es sich hierbei aber auch um einen numerischen Artefakt handeln.)

Zwei Höhenliniendiagramme für $\rho - \theta$ zeigt die Abbildung 7.11. Die Koordinaten beschreiben alle C_{2v} -Geometrien. In der linken Darstellung zeigen sich die Änderungen

Tabelle 7.7: Potentialenergien von C_3^+ entlang MEP nach MRCI mit verschiedenen Basissätzen und CBS-Extrapolation, relativ zur D_{3h} -Geometrie in cm^{-1}

α	VTZ	VQZ	V5Z	CBS	CBS-VQZ
60.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
56.0	-968.8	-941.9	-936.7	-933.2	8.7
66.7	-1346.6	-1305.3	-1298.0	-1292.6	12.7
85.1	291.5	581.2	643.3	680.1	98.9
102.9	1688.0	2336.6	2501.3	2582.2	245.6
105.0	744.3	1190.6	1309.1	1364.4	173.8
140.0	370.6	917.6	1096.8	1163.7	246.1
180.0	208.4	820.7	1023.2	1098.1	277.5

Abbildung 7.10: Potentialkurven aus MRCI von $X C_3^+$ entlang der asymmetrischen Streckung Y im linearen Molekül für verschiedene $D_{\infty h}$ -Bindungslängen (gemäß Legende). Gerechnete Energien (Punkte) und gefittete Funktion (Linien)

7 Das Molekül C_3^+

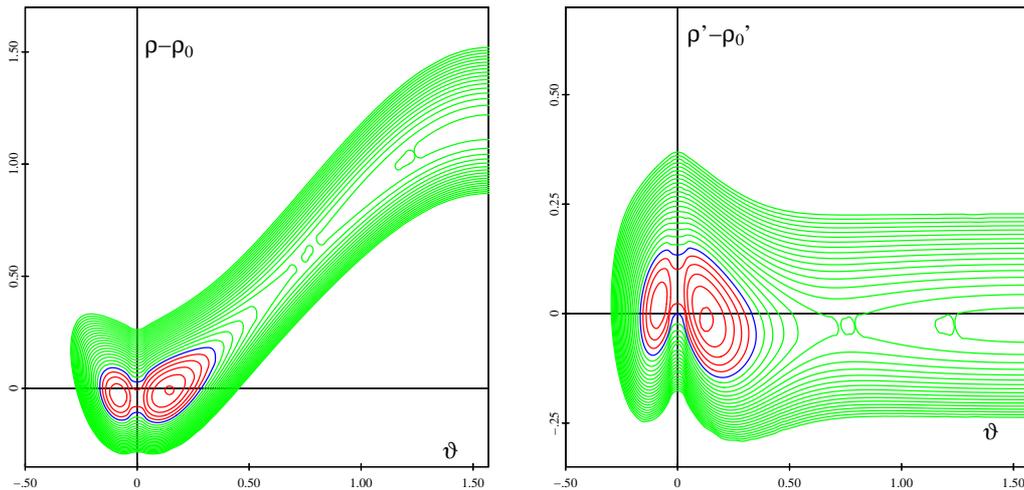


Abbildung 7.11: Höhenliniendiagramme für die untere adiabatische Potentialfläche von C_3^+ in der ρ/ϑ -Ebene bzw. $\rho'/\vartheta, \rho'$ transformiert gemäß Gl. 3.24, Höhenlinieninkrement 250 cm^{-1} .

der Bindungslängen bei der Winkelöffnung entlang des MEP. Um letzteren für das $\theta - \varphi$ Bild und die Darstellung der Schwingungswellenfunktionen komplett zu erfassen wurde ρ , wie in 3.1.2 beschrieben, transformiert. Das Ergebnis dieser Transformation zeigt das rechte Bild. Die wesentlichen Bereiche wurden dabei gut getroffen, nur die Nähe von D_{3h} ließ sich nicht exakt erfassen. Für die Darstellungen der Schwingungswellenfunktionen hat das nur Nachteile, wenn entlang des MEP eine Knotenebene liegt. Ein $\theta - \varphi$ -Höhenliniendiagramm ist für ρ' in Abbildung 7.12 dargestellt. Im Zentrum zeigt sich das typische Bild des Jahn-Teller-Potentials mit den drei Minima und dem spitzen Kegel bei der D_{3h} -Geometrie. Zur den linearen Geometrien auf dem Kreis ($\vartheta = \pi/2$) führt nur ein enges Tal.

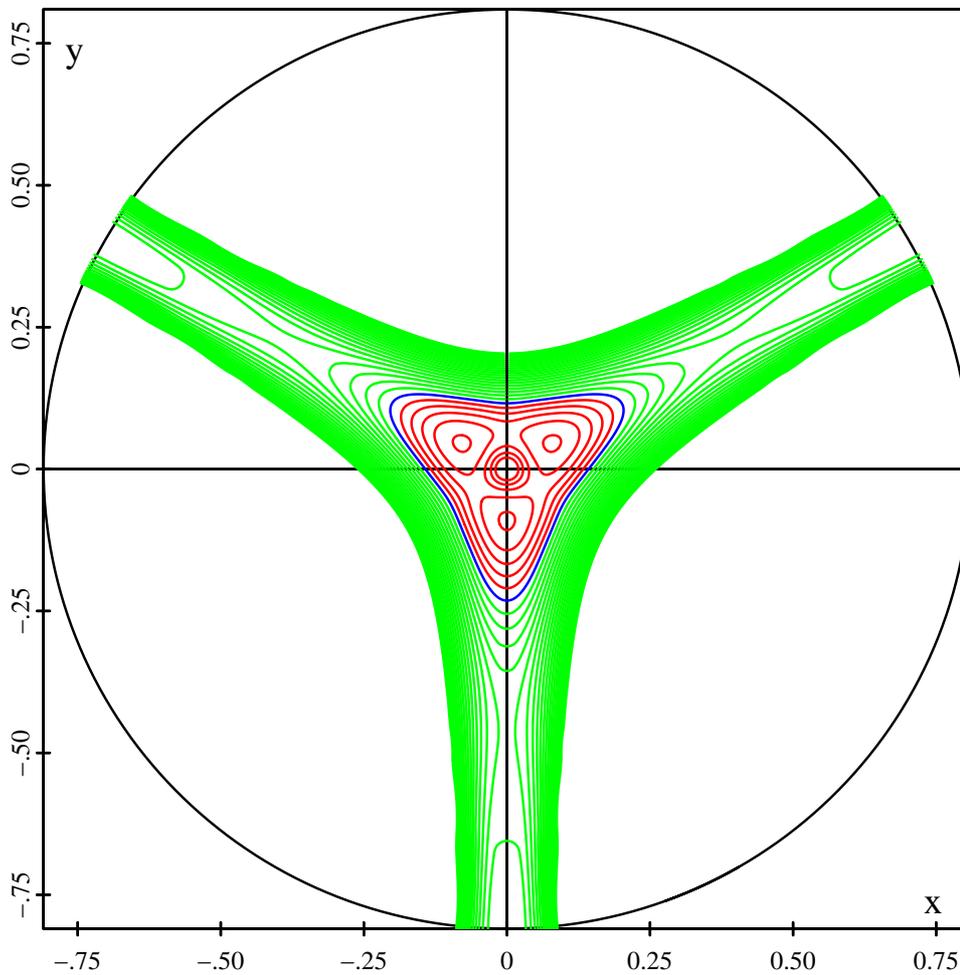


Abbildung 7.12: Höhenliniendiagramm für die untere adiabatische Potentialfläche von C_3^+ mit konst. ρ' (gemäß. Gl. 3.24), x/y : kartesische Auslenkung eines der 3 Atome aus der Referenzlage in Bohr, Höhenlinieninkrement 250 cm^{-1} .

7.5 Vibrationsrechnungen

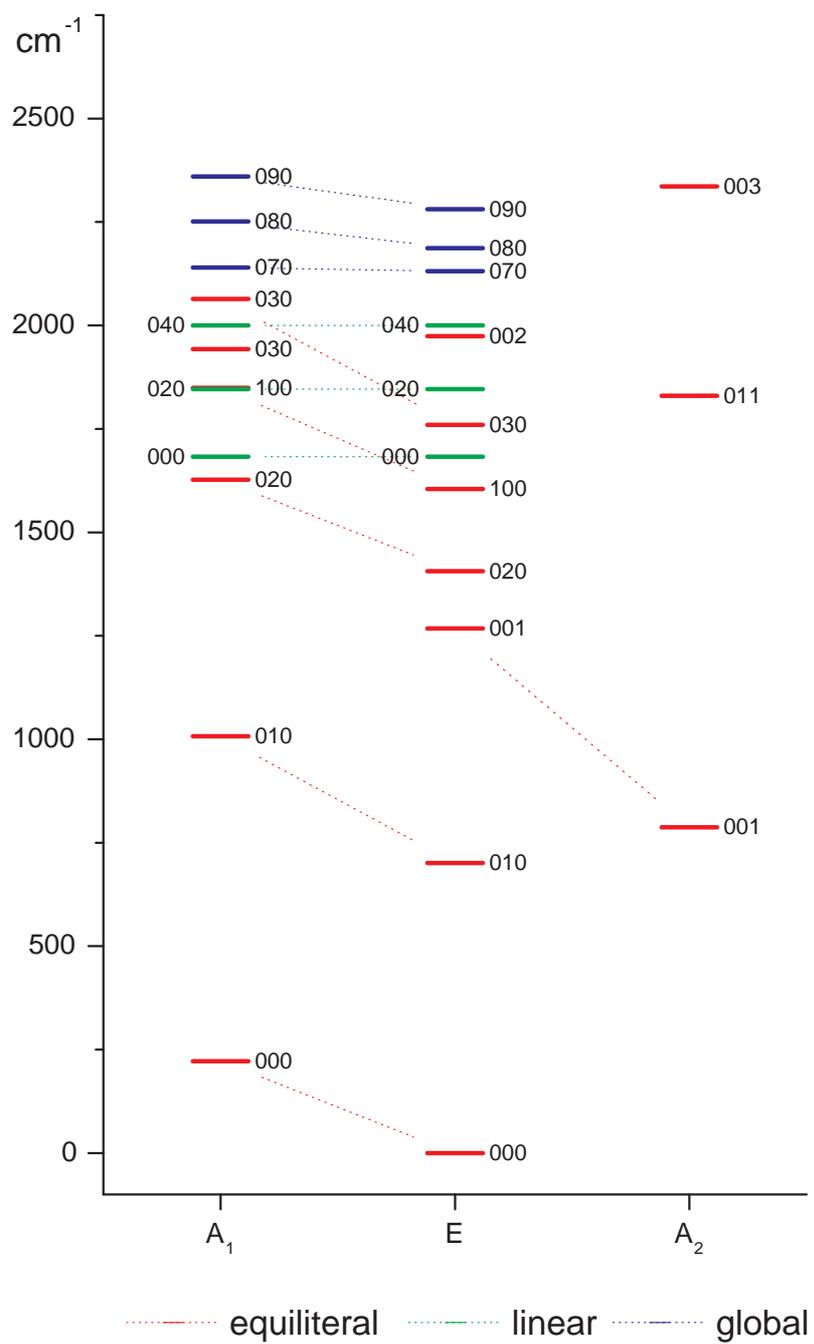
Die Vibrationsrechnungen wurden mit der diabatischen Variante des Programms analog der Rechnungen zu B_3 durchgeführt.

Die Nullpunktsenergie beträgt für unsere (anharmonische) Rechnung 1629 cm^{-1} ($= 4.26 \text{ kcal/mol}$). In der Literatur finden sich ausschließlich harmonische Schwingungsfrequenzen, die zu dem eine hohe Streuung aufweisen. Sie liegen mit $4.51\text{-}5.17 \text{ kcal/mol}$, wie zu erwarten, etwas über unserem Ergebnis.

Abbildungen aller relevanten Schwingungswellenfunktionen finden sich wieder im Anhang. Die Schwingungswellenfunktionen lassen sich in drei Gruppen unterteilen. Die unteren Zustände im Jahn-Teller-Potential sind um den D_{3h} -Punkt lokalisiert und werden mit einem b (für gewinkelte Struktur) markiert. "Gute Quantenzahlen" der Schwingungszustände sind nur die irreduziblen Darstellungen zu C_{3v} (ebenes Molekül) E' , A'_1 , A'_2 . Für höhere Energien findet man Schwingungen, die in der linearen Geometrie lokalisiert sind. Diese gehören im relevanten Energiebereich ausschließlich der symmetrischen Biegeschwingung an und werden mit l (für lineare Struktur) gekennzeichnet. Diese Schwingungen sind aufgrund vollständiger Separation entartet und treten in A'_1 und E' auf. Für noch höhere Energien schwingen die Atome von der D_{3h} -Geometrie über die lineare zur gegenüber liegenden D_{3h} -Geometrie, diese erhalten ein g (global). Ein farblich hervorgehobenes Termschema findet sich in Abbildung 7.13 und eine Auflistung der Frequenzen in Tabelle 7.8. Die Auflistung endet bei etwa 2400 cm^{-1} . Darüber hinaus werden die Niveaus aufgrund der breiten Potentialform entlang der Bend-Koordinate sehr dicht und eine eindeutige Benennung wird zunehmend schwieriger.

Soweit sie nicht wesentlich oberhalb der Pseudorotationsbarriere liegen, lassen sich diese Zustände näherungsweise durch den Charakter der Schwingung in einer der drei Töpfe um die C_{2v} -Minima charakterisieren, also mittels der Schwingungsquantenzahlen eines C_{2v} -Moleküls: ν_1 für symmetric stretch, ν_2 für bend und ν_3 asymmetric stretch. Delokalisierung über die 3 Minima führt je $(\nu_1\nu_2\nu_3)$ zu Paaren von $E' + A'_1$ (ν_3 gerade) oder $A'_2 + E'$ (ν_3 ungerade). Deutlich oberhalb der Pseudorotationsbarriere ist die Charakterisierung durch Quantenzahlen eines Rotors angemessen: ν_1 für die Symmetric Stretch, ν_2 für die Deformation und $-\nu_2, -\nu_2 + 2, \dots, \nu_2$ für die Pseudorotation. Bei nahezu freier Pseudorotation gibt es neben den E-Zuständen ($j = \pm 1/2, \pm 5/2, \pm 7/2$) Paare von A'_1, A'_2 ($j = \pm 3/2, 0, \pm 6/2$). Zustände der zweiten Gruppe, die um ein lineares Minimum lokalisierten Schwingungen sind näherungsweise durch symmetric stretch (ν_1), degenerated bend (ν_2) und asymmetric stretch (ν_3) zu beschreiben sind.

Eine weitergehende Interpretation ist aufgrund fehlender Experimente und entsprechender theoretischer Daten nicht möglich. Es bleibt die Hoffnung, so gewissenhaft gearbeitet zu haben, dass diese Ergebnisse durch spätere Experimente bestätigt werden können.

Abbildung 7.13: Termschema der Schwingungsniveaus von C_3^+ .

7 Das Molekül C_3^+

Tabelle 7.8: Berechnete Schwingungsenergien, Schwingungsrassen Γ und Zuordnung von C_3^+

E/cm^{-1}	Γ	$\nu_1\nu_2\nu_3$	E/cm^{-1}	Γ	$\nu_1\nu_2\nu_3$
0	E'	000b	1867	E'	030b
222	A'_1	000b	1977	E'	002b
703	E'	010b	2000	A'_1, E'	040l
789	A'_2	001b	2062	A'_1	030b
1007	A'_1	010b	2131	E'	070g
1269	E'	001b	2140	A'_1	070g
1406	E'	020b	2186	E'	080g
1607	E'	100b	2251	A'_1	080g
1625	A'_1	020b	2282	E'	090g
1685	A'_1, E'	000l	2309	E'	
1832	A'_2	011b	2337	A'_2	030b
1847	A'_1, E'	020l	2360	A'_1	090g
1851	A'_1	100b	2370	E'	

7.6 Fazit

Es wurden die bislang aufwendigsten und umfangreichsten quantenchemischen Berechnungen zu C_3^+ vorgelegt: Mit einem sehr großen Basissatz und großem aktiven Orbitalraum wurde für den gesamten energetisch zugänglichen Konfigurationsraum die Grundzustands-Potentialfläche berechnet und in eine analytische Form gebracht. Die Charakteristika der Fläche sind: 1) Drei äquivalente absolute Minima bei einem Öffnungswinkel von 67° und 800 cm^{-1} unterhalb des niedrigsten Punktes der konischen Durchschneidungslinie, getrennt durch drei Barrieren von nur 300 cm^{-1} Höhe; 2) Drei äquivalente lineare lokale Minima bei 1200 cm^{-1} über den absoluten Minima mit extrem niedrigen Kraftkonstanten für asymmetrischer Streckung und symmetrische Biegung, von den absoluten Minima getrennt durch Barrieren von nur 300 cm^{-1} . Diese Ergebnisse fügen sich qualitativ in das Bild der früher veröffentlichten Rechnungen, die insbesondere den starken Multikonfigurations-Charakter der Grundzustands-Wellenfunktion herausgearbeitet hatten. Mit Hilfe von recht verlässlichen Extrapolationen auf eine komplette Basis (CBS) und einen kompletten Konfigurationsraum (Davidson-Korrektur), die entlang des Pfades geringster Energie zwischen D_{3h} und $D_{\infty h}$ durchgeführt wurden, wird die elektronische Isomerisierungsenergie nunmehr auf $(6.8 \pm 0.5)\text{ kcal/mol}$ geschätzt, ein Bestätigung der von uns in der Einleitung geschätzten $(7 \pm 2)\text{ kcal/mol}$.

Einige bis zuletzt kontrovers diskutierte Punkte wurden geklärt: Die Frage nach der Existenz einer Potentialbarriere zwischen linearer und gewinkelter Struktur wurde positiv entschieden; die Frage nach der tatsächlichen oder artifiziellen Symmetriebrechung in der linearen Geometrie wurde als akademisch erkannt, da die Kraftkonstante der asymmetrischen Streckung noch innerhalb der Nullpunkts-Schwingungsamplitude ihr Vorzeichen wechselt, die relativ große quadratische Konstante aber eine effektive (gemittelte) $D_{\infty h}$ Struktur sicherstellt.

Die Berechnung der Schwingungszustände ergab ein komplexes Bild von zunächst um den Konus herum lokalisierten Schwingungen mit kleiner aber nicht vernachlässigbarer Population des oberen Blattes der Potentialfläche, dann das Auftauchen gut separierter lokaler Schwingungen in der linearen Struktur und schließlich globale Schwingungen mit wechselnden Anteilen stark und schwach gewinkelter Strukturen. Das Spektrum der Schwingungsenergien ist dementsprechend irregulär, eine Zuordnung der Zustände zu bestimmten Moden war aber immer noch möglich, weil die Verbindungstäler relative schmal sind und im betrachteten Energiebereich die asymmetrische Streckung nicht angeregt ist. Die Energiedifferenz zwischen den lokalen Schwingungsgrundzuständen der gewinkelten und linearen Isomeren, also die effektive Isomerisierungsenergie, beträgt 1685 cm^{-1} oder 4.8 kcal/mol . Mangels experimenteller Daten ist eine definitive quantitative Bewertung dieser Ergebnisse noch nicht möglich. Wegen der Beschränkung auf den Grundzustand können derzeit auch noch keine Spektren simuliert werden.

Eine der Motivationen für diese Untersuchungen war das Verhalten der Reaktion $C_3^+ +$

7 Das Molekül C_3^+

$H_2 \rightarrow C_3H^+ + H$ bei niedrigen Drücken und Temperaturen. Wie bereits erwähnt, wurde beobachtet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unterhalb von etwa 50 K konstant hoch ist und darüber hinaus stark abnimmt. Die Hoffnung war, eine Antwort in der temperaturabhängigen Populierung verschiedener Schwingungszustände zu finden. Die erste hier berechnete Schwingungsanregung benötigt aber schon eine Energie von 222 cm^{-1} . Dieser Wert entspricht einer thermischen Energie von 319 K. Damit ist auszuschließen, dass bei den gegebenen Bedingungen eine Schwingungsmode jenseits der Nullpunktschwingung angeregt ist. Energetisch noch wesentlich weiter entfernt ist die vermutlich reaktivere lineare Konformation. Aufgrund einiger exploratorischer Rechnungen aus unserer Gruppe besteht die Vermutung, dass die stark exotherme Reaktion über eine behinderte Umwandlung eines primär gebildeten van-der-Waals-Komplexes verläuft und damit vom vorgelagerten Gleichgewicht zwischen diesem Komplex und den freien Edukten abhängt. Die erforderlichen weiteren Untersuchungen bezüglich des konkreten Reaktionsweges konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr in Angriff genommen werden.

8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden für die Moleküle B₃, B₃⁻ und C₃⁺ mit dem MR-CI-Verfahren hochgenaue Potentialflächen für ein oder mehrere elektronische Zustände berechnet. Alle drei Moleküle besitzen elektronisch entartete Jahn-Teller-Zustände. Im Gegensatz zu den früher untersuchten Alkalitrimern liegt hier die konische Durchschneidung so tief, dass sie bei der Schwingungsanalyse berücksichtigt werden muss und daher eine diabatische Behandlung erforderlich ist. Da bereits die Ergebnisse in den jeweiligen Kapiteln zusammengefasst wurden, werden hier nur noch die Kernaussagen wiederholt.

Für den B₃ X₂⁻1E'-Übergang im B₃ konnte die Übereinstimmung des berechneten Spektrums mit dem gemessenen durch den Einsatz eines größeren Basissatzes, im Vergleich zu den bereits veröffentlichten Ergebnissen, nochmals deutlich verbessert werden. Weiterhin ungeklärt bleibt das Fehlen des berechneten 00-Übergangs im experimentellen Absorptionsspektrum. Der B₃ X₂⁻2E'-Übergang konnte ebenfalls mit guter Übereinstimmung zum Experiment reproduziert werden.

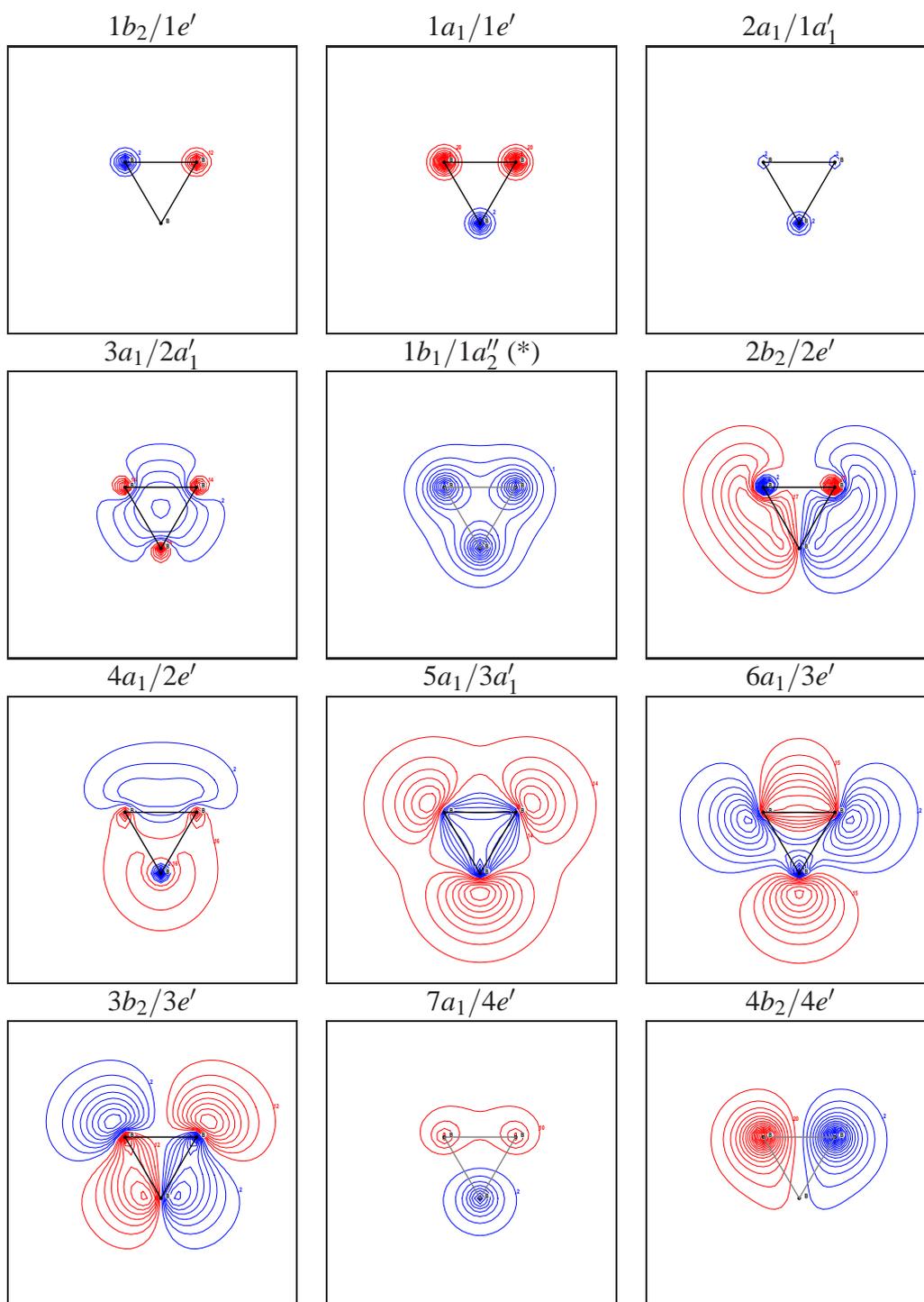
Für den B₃⁻ X₂⁻1E'-Übergang des B₃⁻ wurde ebenfalls ein Spektrum simuliert, allerdings findet sich keine Übereinstimmung zu den gemessenen Übergängen. Da die beobachtete Elektronenablöseenergie nur unwesentlich oberhalb der Elektronenanregungsenergie liegt und im Hinblick auf die starken B₃ X₂⁻2E'-Absorptionen des B₃ in der gleichen Messung bleibt offen, welche Strukturen im Experiment zu sehen sind.

Zum C₃⁺ wurde eine Schwingungsanalyse für den E'-Grundzustand durchgeführt. Experimentelle Vergleichswerte fehlen in diesem Fall. Allerdings konnte die bereits seit mehr als einem Jahrzehnt diskutierte Höhe der Isomerisierungsenergie zwischen gewinkelter und linearer Geometrie sehr genau, auf nun 6.8 ± 0.5 kcal/mol festgelegt werden. Bei vibronischer Betrachtung unter Einbeziehung der Nullpunktsenergien reduziert sich diese auf bzw. 4.8 kcal/mol. Ausserdem wurde die Existenz eines linearen Minimums bestätigt. C₃⁺ liefert auch ein sehr schönes Beispiel für die Verschränkung verschiedener lokaler und globaler Schwingungszustände, was zu einer irregulären Abfolge von Zuständen führt. Für die mit steigender Temperatur sinkende Reaktivität liefert die Schwingungsanalyse keine Antwort, da bis selbst zur Raumtemperatur keine thermische Schwingungsanregung stattfinden kann.

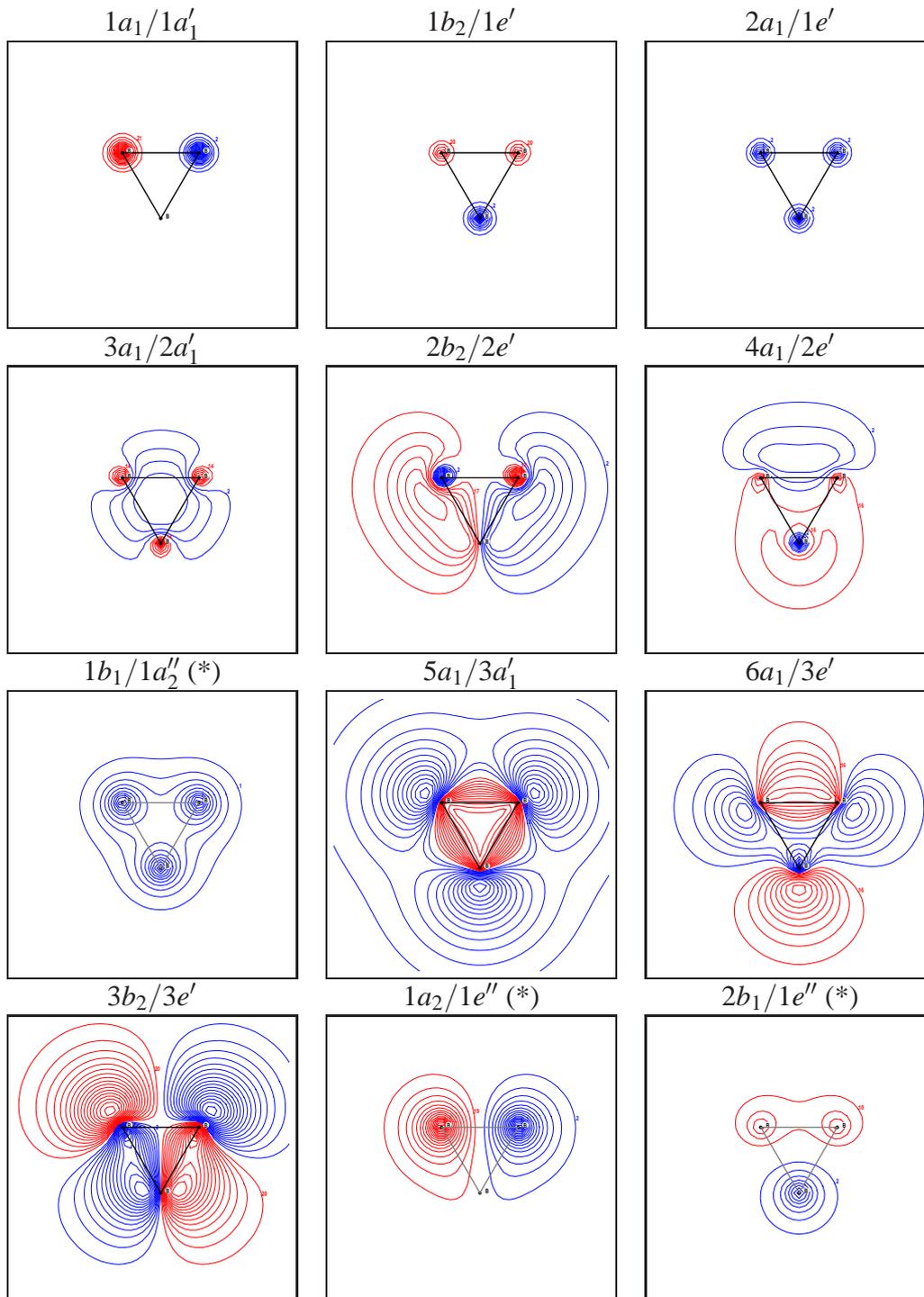
A Molekülorbitale

Die Molekülorbitale stamme aus CAS-SCF Rechnung mit dem Basissatz cc-pAVTZ und sind als Schnitte durch die Molekülebene dargestellt. Orbitale die mit einem (*) markiert sind, besitzen in der Molekülebene eine Knotenebene. Deshalb sind die Schnittflächen um 0.1 Å aus der Knotenebene angehoben. Die Symmetrierassen werden nach C_{2v} und D_{3h} angegeben.

A.1 Molekülorbitale von B₃

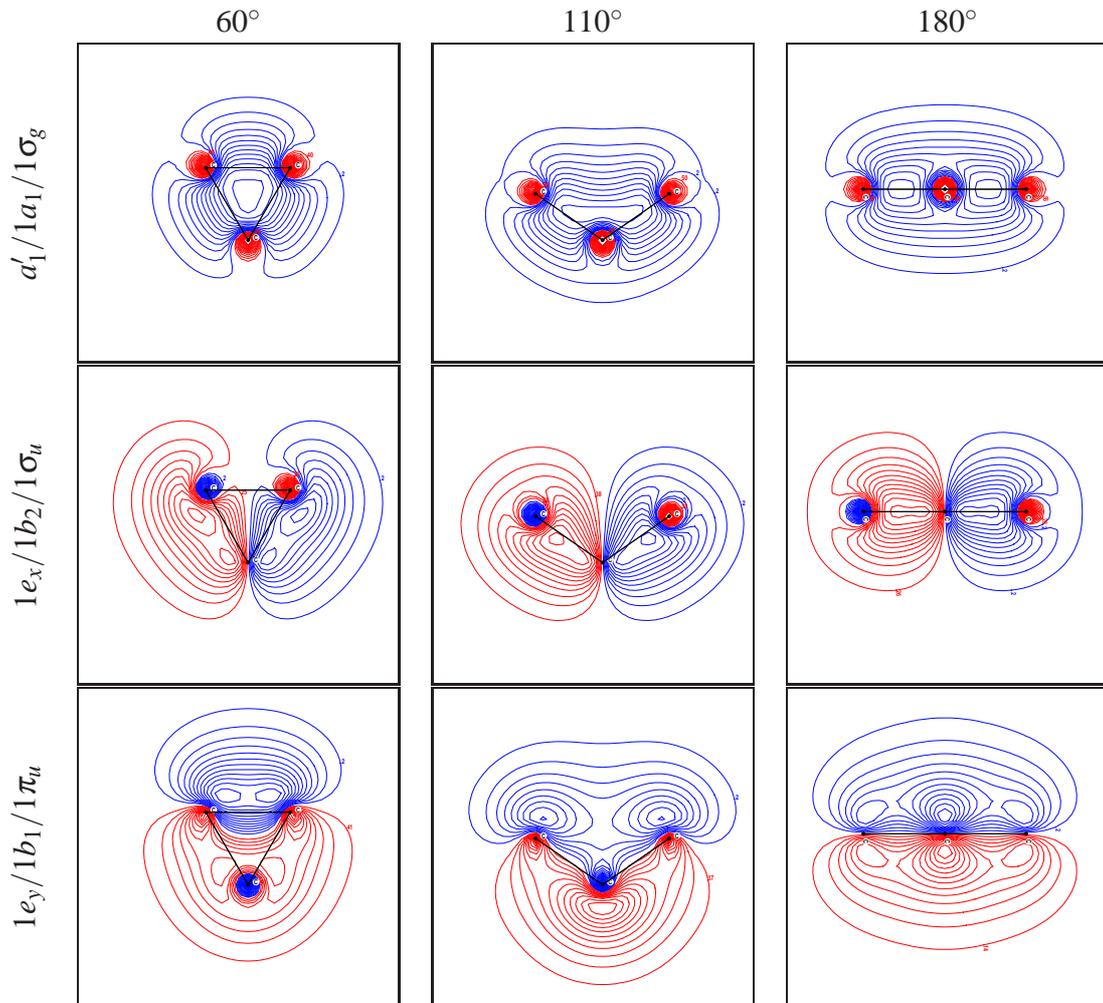


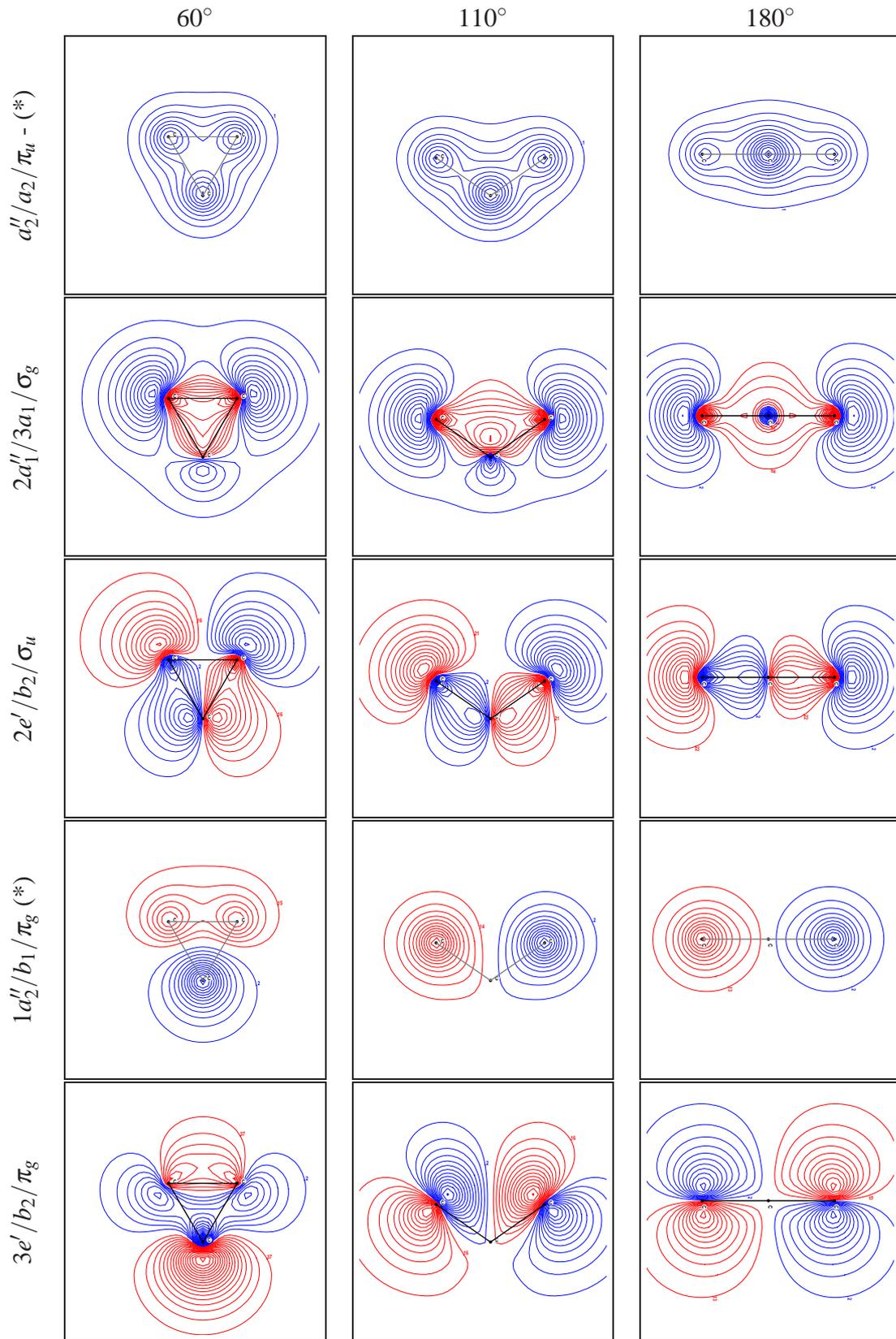
A.2 Molekülorbitale von B_3^-



A.3 Molekülorbitale von C_3^+

Ergänzend zu den D_{3h} -Geometrien werden hier zwei weitere Winkel, das Maximum des MEP bei der Winkelöffnung und die lineare Geometrie, dargestellt, um die Veränderungen beim Übergang in das lineare Molekül zu verdeutlichen. Da sich die Potentialkurven bei der Winkelöffnung kreuzen ist die Reihenfolge nur für die D_{3h} aufsteigend sortiert.





B Potentialfunktionen

Für die Definition der Potentialfunktion siehe Kapitel 4.2. Die Koeffizienten V_{ijk} sind als reduzierte Koeffizienten angegeben. Dies sorgt dafür, dass die Größenordnung der Koeffizienten mit steigender Potenz konstant bleibt.

$$V_{ijk}^{red} = V_{ijk}/(j+k)^2 \quad (\text{B.1})$$

B.1 B_3

n	i	j	k	A'_1	E'	$2E'$	$T(E' - A'_1)$	$T(2E' - A'_1)$
0	0	0	0	-0.09	0.85	1.28	147.61	480.76
1	1	0	0	1688.07	-386.34	689.62	-107.17	-42.07
2	0	1	0	0.00	-2244.21	-1075.14	-361.43	163.20
3	0	1	1	0.00	-11.55	21.25	4.21	-0.91
4	2	0	0	4964.47	4563.08	5521.19	28.02	-19.34
5	1	1	0	0.00	-1964.75	-2439.46	66.63	-110.99
6	1	1	1	0.00	1.61	-52.71	4.97	1.77
7	0	2	0	5769.00	4200.34	7672.92	40.42	-346.44
8	0	2	1	14.00	-723.83	1330.67	-32.82	-116.18
9	0	2	2	10.98	-8.75	3.65	0.20	41.17
10	3	0	0	-288.44	-145.89	-479.71	1.93	-0.99
11	2	1	0	0.00	469.89	-254.44	34.89	-6.32
12	2	1	1	0.00	18.63	-69.25	0.30	5.34
13	1	2	0	-1256.20	47.17	-3484.74	92.47	-16.24
14	1	2	1	-8.97	-379.80	1326.98	-2.16	-55.53
15	1	2	2	30.17	6.30	260.42	0.23	-15.79
16	0	3	0	1.28	1599.32	1239.06	127.39	-35.31
17	0	3	1	-248.03	-1158.16	-28.56	-13.31	-74.56
18	0	3	2	-38.53	65.02	-118.82	2.06	-1.13
19	0	3	3	0.00	-1.05	-90.62	0.00	0.00
20	4	0	0	-7.31	2.58	36.29	-1.69	-1.14
21	3	1	0	0.00	102.15	2411.71	-15.71	12.08
22	3	1	1	0.00	7.03	81.34	5.35	10.53
23	2	2	0	-111.78	343.96	-569.84	-52.58	73.43
24	2	2	1	-32.06	-116.23	-3992.97	5.46	13.40

B Potentialfunktionen

n	i	j	k	A'_1	E'	$2E'$	$T(E' - A'_1)$	$T(2E' - A'_1)$
25	2	2	2	-34.16	-50.62	346.08	5.81	-37.51
26	1	3	0	-111.29	647.59	4691.83	-49.76	109.49
27	1	3	1	-68.43	-38.44	-242.99	5.73	-71.77
28	1	3	2	-168.99	21.05	430.63	-0.74	-36.12
29	1	3	3	0.00	-32.83	-4.71	0.00	0.00
30	0	4	0	-52.27	-198.65	-632.63	-47.53	70.79
31	0	4	1	142.27	374.21	-1291.92	10.86	10.33
32	0	4	2	17.98	65.66	-421.73	-0.41	-2.67
33	0	4	3	0.00	-18.33	0.28	0.00	0.00
34	5	0	0	0.00	-30.61	91.99	0.00	0.00
35	4	1	0	0.00	-44.30	-1409.88	-0.06	0.00
36	4	1	1	0.00	-74.06	-78.20	-6.53	0.00
37	3	2	0	-12.81	-498.60	1213.25	3.74	0.00
38	3	2	1	4.06	47.31	2282.67	8.82	0.00
39	3	2	2	-1.80	-15.20	-212.87	-15.99	0.00
40	2	3	0	51.92	-709.86	-2819.07	-8.19	0.00
41	2	3	1	61.26	115.33	1437.40	12.02	0.00
42	2	3	2	73.77	92.63	1360.99	-4.47	0.00
43	2	3	3	0.00	129.69	-485.35	0.00	0.00
44	1	4	0	81.15	-1143.31	1129.16	-25.64	0.00
45	1	4	1	55.54	438.64	1941.57	17.05	0.00
46	1	4	2	200.16	-24.92	-1629.98	5.35	0.00
47	1	4	3	0.00	48.13	-286.66	0.00	0.00
48	0	5	0	41.53	-423.56	-1948.87	-12.44	0.00
49	0	5	1	-86.02	188.54	-636.93	17.11	0.00
50	0	5	2	21.52	-11.04	139.79	-6.74	0.00
51	0	5	3	0.00	1.82	315.59	0.00	0.00
52	6	0	0	0.00	-8.68	-55.87	0.00	0.00
53	5	1	0	0.00	22.17	-405.08	0.00	0.00
54	5	1	1	0.00	-16.70	-151.01	0.00	0.00
55	4	2	0	0.00	-10.27	-29.12	0.00	0.00
56	4	2	1	0.00	14.48	2197.16	0.00	0.00
57	4	2	2	0.00	13.44	-165.45	0.00	0.00
58	3	3	0	0.00	-31.86	-3433.21	0.00	0.00
59	3	3	1	0.00	-90.54	537.02	0.00	0.00
60	3	3	2	0.00	-59.12	-1468.94	0.00	0.00
61	3	3	3	0.00	56.00	453.01	0.00	0.00
62	2	4	0	0.00	-64.32	-136.99	0.00	0.00
63	2	4	1	0.00	93.30	4198.42	0.00	0.00
64	2	4	2	0.00	122.58	-866.98	0.00	0.00
65	2	4	3	0.00	3.91	297.02	0.00	0.00
66	1	5	0	0.00	69.08	-1505.34	0.00	0.00
67	1	5	1	0.00	-129.75	-855.48	0.00	0.00
68	1	5	2	0.00	-4.28	-30.23	0.00	0.00
69	1	5	3	0.00	46.67	-622.47	0.00	0.00

n	i	j	k	A'_1	E'	$2E'$	$T(E' - A'_1)$	$T(2E' - A'_1)$
70	0	6	0	0.00	165.26	461.23	0.00	0.00
71	0	6	1	0.00	-103.84	-942.32	0.00	0.00
72	0	6	2	0.00	-36.75	728.33	0.00	0.00
73	0	6	3	0.00	13.06	-113.76	0.00	0.00
74	7	0	0	0.00	17.70	0.00	0.00	0.00
75	6	1	0	0.00	-29.14	586.79	0.00	0.00
76	6	1	1	0.00	76.11	191.95	0.00	0.00
77	5	2	0	0.00	101.36	-924.20	0.00	0.00
78	5	2	1	0.00	-17.14	-2008.44	0.00	0.00
79	5	2	2	0.00	10.30	-67.09	0.00	0.00
80	4	3	0	0.00	-27.13	2051.84	0.00	0.00
81	4	3	1	0.00	25.72	-995.18	0.00	0.00
82	4	3	2	0.00	35.87	-34.92	0.00	0.00
83	4	3	3	0.00	-122.16	102.63	0.00	0.00
84	3	4	0	0.00	360.14	-128.10	0.00	0.00
85	3	4	1	0.00	-42.17	-2850.94	0.00	0.00
86	3	4	2	0.00	28.32	1801.08	0.00	0.00
87	3	4	3	0.00	-81.90	-672.66	0.00	0.00
88	2	5	0	0.00	206.03	2909.27	0.00	0.00
89	2	5	1	0.00	-67.89	-2088.77	0.00	0.00
90	2	5	2	0.00	-149.50	-992.33	0.00	0.00
91	2	5	3	0.00	-113.22	309.50	0.00	0.00
92	1	6	0	0.00	223.74	-859.05	0.00	0.00
93	1	6	1	0.00	-156.64	-683.86	0.00	0.00
94	1	6	2	0.00	75.89	836.56	0.00	0.00
95	1	6	3	0.00	-54.35	992.72	0.00	0.00
96	0	7	0	0.00	0.00	190.17	0.00	0.00
97	0	7	1	0.00	0.00	1101.51	0.00	0.00
98	0	7	2	0.00	0.00	-512.23	0.00	0.00
99	0	7	3	0.00	0.00	-58.04	0.00	0.00

B.2 B_3^-

n	i	j	k	A'_1	E'	$T(E' - A'_1)$
0	0	0	0	-0.64	-5.28	4152.50
1	1	0	0	2340.87	-1939.62	-174.26
2	0	1	0	0.00	-3288.57	4464.22
3	0	1	1	0.00	95.76	221.01
4	2	0	0	5042.24	4876.16	-34.00
5	1	1	0	0.00	-1046.21	-212.11
6	1	1	1	0.00	-41.10	-5.96
7	0	2	0	5876.10	4584.77	-1582.43
8	0	2	1	-68.71	-1459.46	-663.38

B Potentialfunktionen

n	i	j	k	A_1'	E'	$T(E' - A_1')$
9	0	2	2	182.03	91.60	52.55
10	3	0	0	-280.04	-422.66	-178.91
11	2	1	0	0.00	-555.38	-736.68
12	2	1	1	0.00	11.84	196.72
13	1	2	0	-1022.60	-2422.71	-2009.44
14	1	2	1	-7.41	-53.13	-84.28
15	1	2	2	-159.04	-74.74	-38.29
16	0	3	0	-489.27	-1379.02	-2112.35
17	0	3	1	446.89	420.30	-554.40
18	0	3	2	-1081.37	-153.00	192.33
19	0	3	3	0.00	92.43	0.00
20	4	0	0	-11.28	22.13	17.35
21	3	1	0	0.00	165.30	413.25
22	3	1	1	0.00	85.88	-199.70
23	2	2	0	-144.67	128.68	991.89
24	2	2	1	21.31	372.76	-396.37
25	2	2	2	4.29	-156.75	115.89
26	1	3	0	-829.73	486.38	888.70
27	1	3	1	-528.89	673.66	572.00
28	1	3	2	618.74	173.68	-110.23
29	1	3	3	0.00	-45.66	0.00
30	0	4	0	735.24	387.36	1359.64
31	0	4	1	-2149.24	1348.51	1011.27
32	0	4	2	1794.69	-52.41	-277.32
33	0	4	3	0.00	-123.30	0.00
34	5	0	0	0.00	-0.79	47.50
35	4	1	0	0.00	43.19	-230.00
36	4	1	1	0.00	-76.00	32.16
37	3	2	0	-114.84	129.73	20.60
38	3	2	1	73.59	-359.04	183.28
39	3	2	2	-1.45	134.96	-41.37
40	2	3	0	105.25	595.75	-383.48
41	2	3	1	-196.32	-934.04	65.71
42	2	3	2	84.71	409.73	-38.77
43	2	3	3	0.00	-90.03	0.00
44	1	4	0	353.37	284.42	111.75
45	1	4	1	505.92	-742.65	-421.59
46	1	4	2	-493.07	-236.51	105.83
47	1	4	3	0.00	140.65	0.00
48	0	5	0	-482.36	643.48	-196.26
49	0	5	1	1294.72	-1579.98	-363.62
50	0	5	2	-858.03	320.21	95.19
51	0	5	3	0.00	13.43	0.00
52	6	0	0	0.00	3.34	0.00
53	5	1	0	0.00	-30.85	0.00

n	i	j	k	A_1'	E'	$T(E' - A_1')$
54	5	1	1	0.00	16.63	0.00
55	4	2	0	0.00	-52.07	0.00
56	4	2	1	0.00	136.23	0.00
57	4	2	2	0.00	-40.76	0.00
58	3	3	0	0.00	-63.48	0.00
59	3	3	1	0.00	88.62	0.00
60	3	3	2	0.00	-54.03	0.00
61	3	3	3	0.00	-2.20	0.00
62	2	4	0	0.00	-365.03	0.00
63	2	4	1	0.00	488.23	0.00
64	2	4	2	0.00	-236.38	0.00
65	2	4	3	0.00	77.92	0.00
66	1	5	0	0.00	-81.24	0.00
67	1	5	1	0.00	105.56	0.00
68	1	5	2	0.00	132.99	0.00
69	1	5	3	0.00	-84.69	0.00
70	0	6	0	0.00	-270.97	0.00
71	0	6	1	0.00	465.81	0.00
72	0	6	2	0.00	-143.26	0.00
73	0	6	3	0.00	18.94	0.00

B.3 C_3^+

n	i	j	k	E'	n	i	j	k	E'	n	i	j	k	E'
0	0	0	0	0.25	44	1	5	1	-4018.29	88	3	3	2	155.46
1	0	1	0	-6892.03	45	1	5	2	1733.34	89	3	3	3	188.60
2	0	2	0	11417.72	46	1	5	3	204.72	90	3	3	4	-213.62
3	0	2	1	-1460.67	47	1	5	4	2473.79	91	3	4	0	-2859.05
4	0	3	0	-790.09	48	1	6	0	-6235.09	92	3	4	1	-2519.02
5	0	3	1	-645.92	49	1	6	1	5886.16	93	3	4	2	-3004.62
6	0	3	2	391.20	50	1	6	2	-5771.69	94	3	4	3	-655.06
7	0	3	3	-242.30	51	1	6	3	2245.43	95	3	4	4	3233.14
8	0	3	4	68.14	52	1	6	4	-1171.53	96	3	5	0	3705.07
9	0	4	0	-291.77	53	1	7	0	1647.37	97	3	5	1	-2323.33
10	0	4	1	543.37	54	1	7	1	-2815.71	98	3	5	2	4382.80
11	0	4	2	-529.77	55	1	7	2	3671.61	99	3	5	3	3350.19
12	0	4	3	49.55	56	1	7	3	-1413.07	100	3	5	4	-4362.83
13	0	4	4	192.54	57	1	7	4	52.91	101	4	0	0	-132.81
14	0	5	0	-106.21	58	2	0	0	10896.73	102	4	1	0	-1100.63
15	0	5	1	-1037.21	59	2	1	0	178.03	103	4	2	0	1875.37
16	0	5	2	-1027.09	60	2	2	0	-1759.42	104	4	2	1	560.89
17	0	5	3	1585.44	61	2	2	1	13.89	105	4	3	0	7421.75
18	0	5	4	-837.36	62	2	3	0	-2965.22	106	4	3	1	-2826.07
19	0	6	0	-174.09	63	2	3	1	504.80	107	4	3	2	2101.73
20	0	6	1	328.36	64	2	3	2	-632.29	108	4	3	3	-451.32
21	0	6	2	2682.31	65	2	3	3	-443.30	109	4	3	4	-1415.57
22	0	6	3	-2361.61	66	2	3	4	-443.62	110	4	4	0	-6939.03
23	0	6	4	827.21	67	2	4	0	6303.63	111	4	4	1	3500.94
24	0	7	0	204.18	68	2	4	1	-4759.16	112	4	4	2	-4366.12
25	0	7	1	99.03	69	2	4	2	719.10	113	4	4	3	-2034.82
26	0	7	2	-1370.05	70	2	4	3	2636.93	114	4	4	4	3149.26
27	0	7	3	983.10	71	2	4	4	1472.70	115	5	0	0	-627.71
28	0	7	4	-245.27	72	2	5	0	-5884.36	116	5	1	0	1981.17
29	1	0	0	-540.79	73	2	5	1	8644.12	117	5	2	0	-3596.38
30	1	1	0	-1.01	74	2	5	2	2177.85	118	5	2	1	-1794.62
31	1	2	0	-3530.57	75	2	5	3	-3019.52	119	5	3	0	3847.92
32	1	2	1	-322.82	76	2	5	4	-2997.45	120	5	3	1	1797.84
33	1	3	0	-993.07	77	2	6	0	2710.05	121	5	3	2	843.09
34	1	3	1	-247.51	78	2	6	1	-3570.15	122	5	3	3	279.77
35	1	3	2	-142.33	79	2	6	2	-2391.52	123	5	3	4	-647.11
36	1	3	3	247.69	80	2	6	3	-216.38	124	6	0	0	197.91
37	1	3	4	561.53	81	2	6	4	2433.24	125	6	1	0	-836.66
38	1	4	0	-4426.12	82	3	0	0	-593.78	126	6	2	0	-2899.70
39	1	4	1	968.51	83	3	1	0	-919.39	127	6	2	1	1561.75
40	1	4	2	630.07	84	3	2	0	1470.49	128	7	0	0	745.30
41	1	4	3	-1272.85	85	3	2	1	-308.89	129	7	1	0	-84.00
42	1	4	4	-1986.82	86	3	3	0	-2193.24					
43	1	5	0	8426.57	87	3	3	1	2514.39					

C Schwingungswellenfunktionen

In den Abbildungen der Schwingungswellenfunktionen werden folgende Bezeichnungen verwendet:

Symmetrie Symmetrierrasse der Schwingungswellenfunktion A_1, E_x, E_y, A_2

Quantenzahlen Tripel von Zahlen, die die Anzahl der Knotenebenen in den 3 Schwingungsrichtungen entspricht.

1. Symmetrische Streckschwingung (entspricht ρ)
2. Symmetrische Biegeschwingung (entspricht θ bzw. den 3 d_{3h} -Symmetrieachsen in der xy-Darstellung)
3. Asymmetrischen Streckschwingung (entspricht ϕ bzw. orthogonal zu den 3 d_{3h} -Symmetrieachsen in der xy-Darstellung)

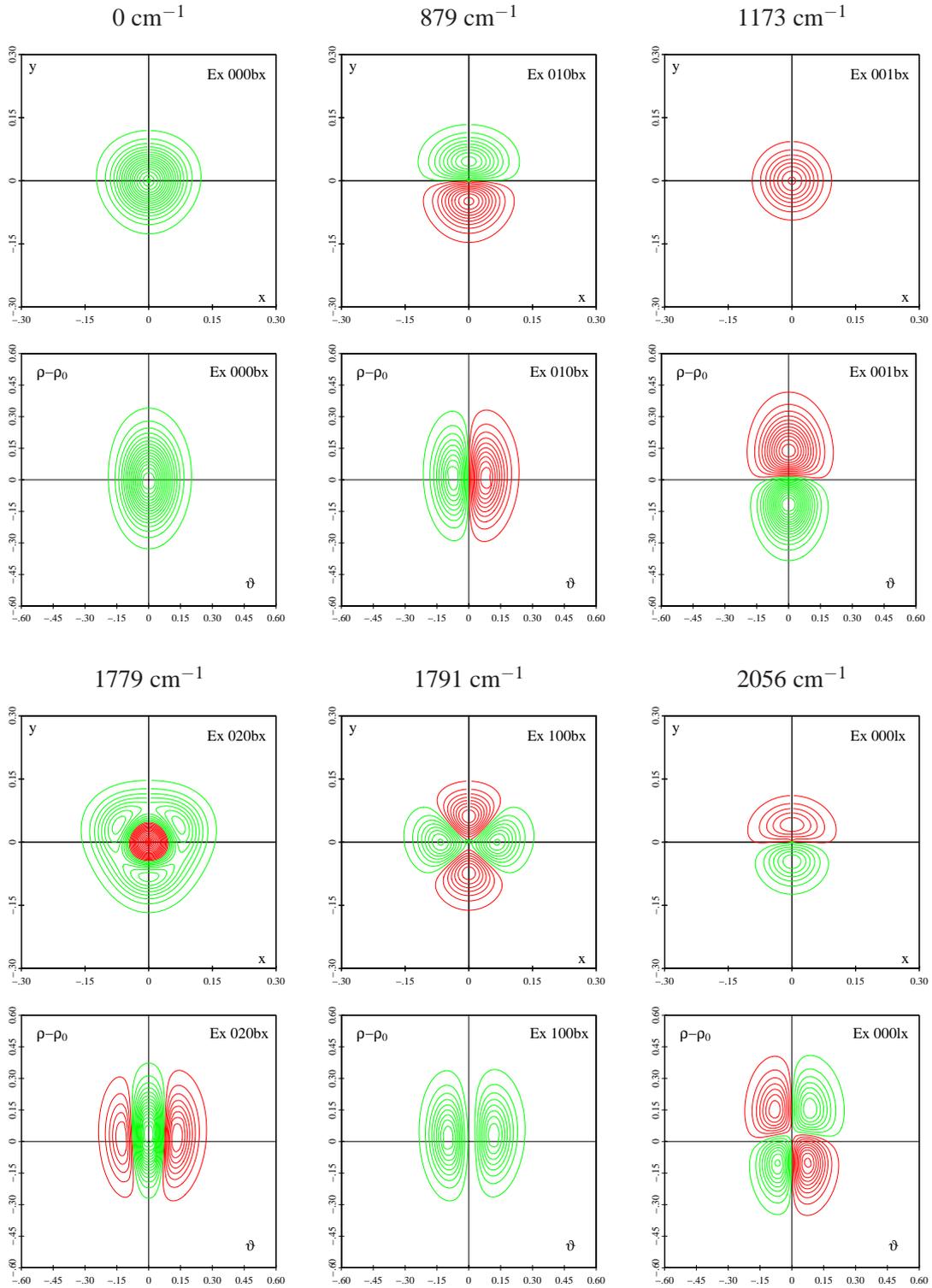
Diese Zurechnung ist nicht immer eindeutig, und kann eine Mischung zweier Schwingungszustände sein.

Lokalisierung Die Symm. Biegeschwingung kann entweder in der Nähe der d_{3h} -Geometrie (**b**), in der linearen Geometrie (**l**) lokalisiert sein oder komplett durchschwingen (**g**).

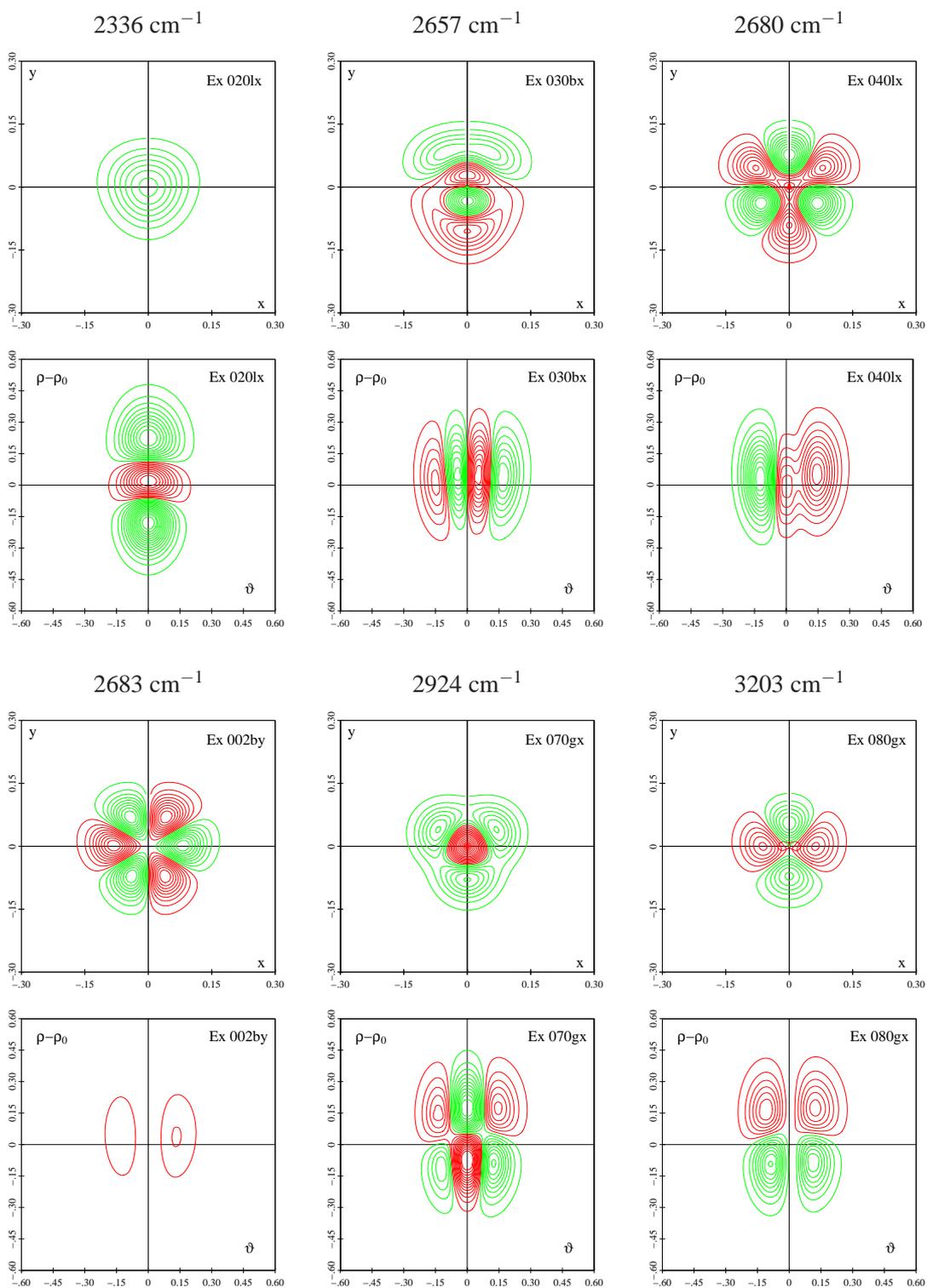
Art Die adiabatische Wellenfunktion wird mit - (unteres Blatt) und + (oberes Blatt) bezeichnet. Die diabatische Darstellung mit **x** und **y**.

C.1 Schwingungswellenfunktionen von B_3

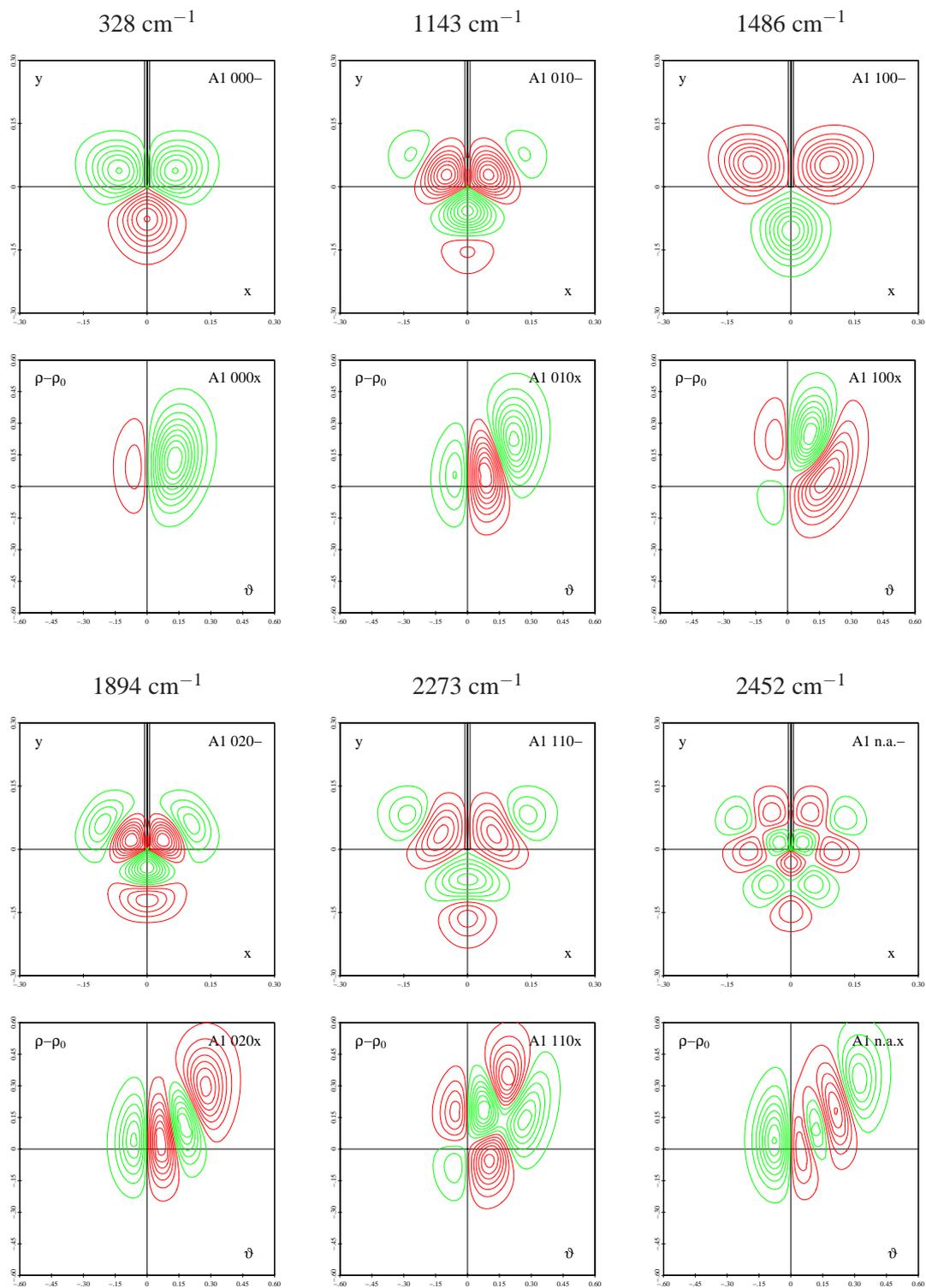
C.1.1 Grundzustand $X^2A'_1$



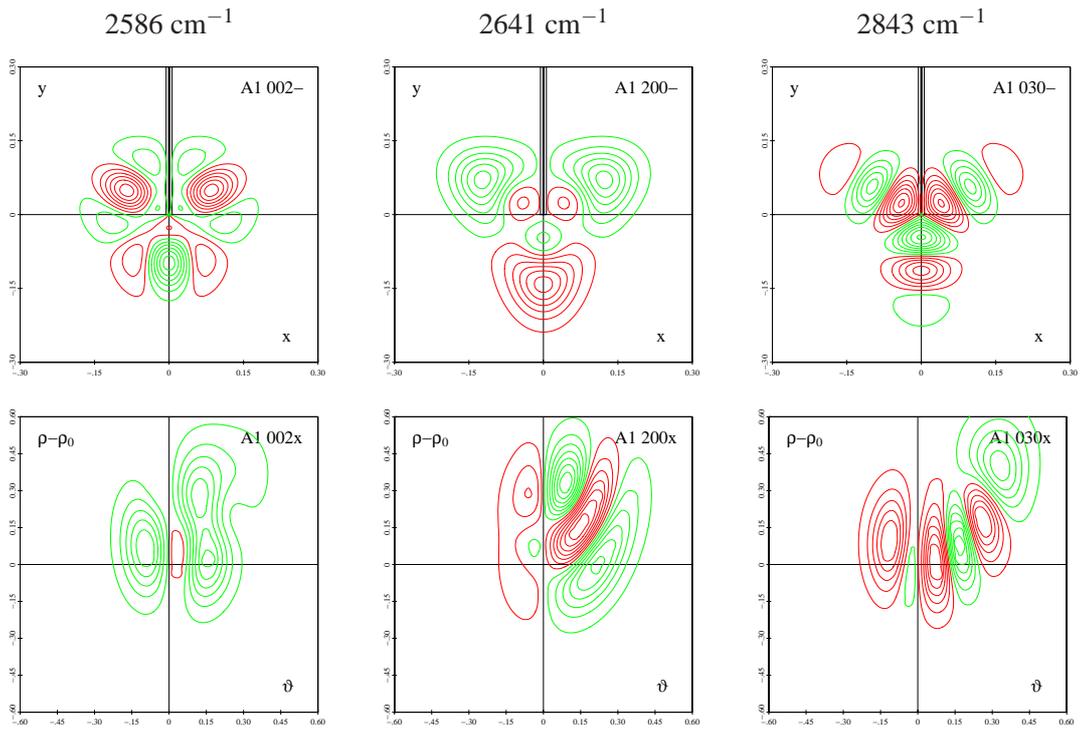
C Schwingungswellenfunktionen



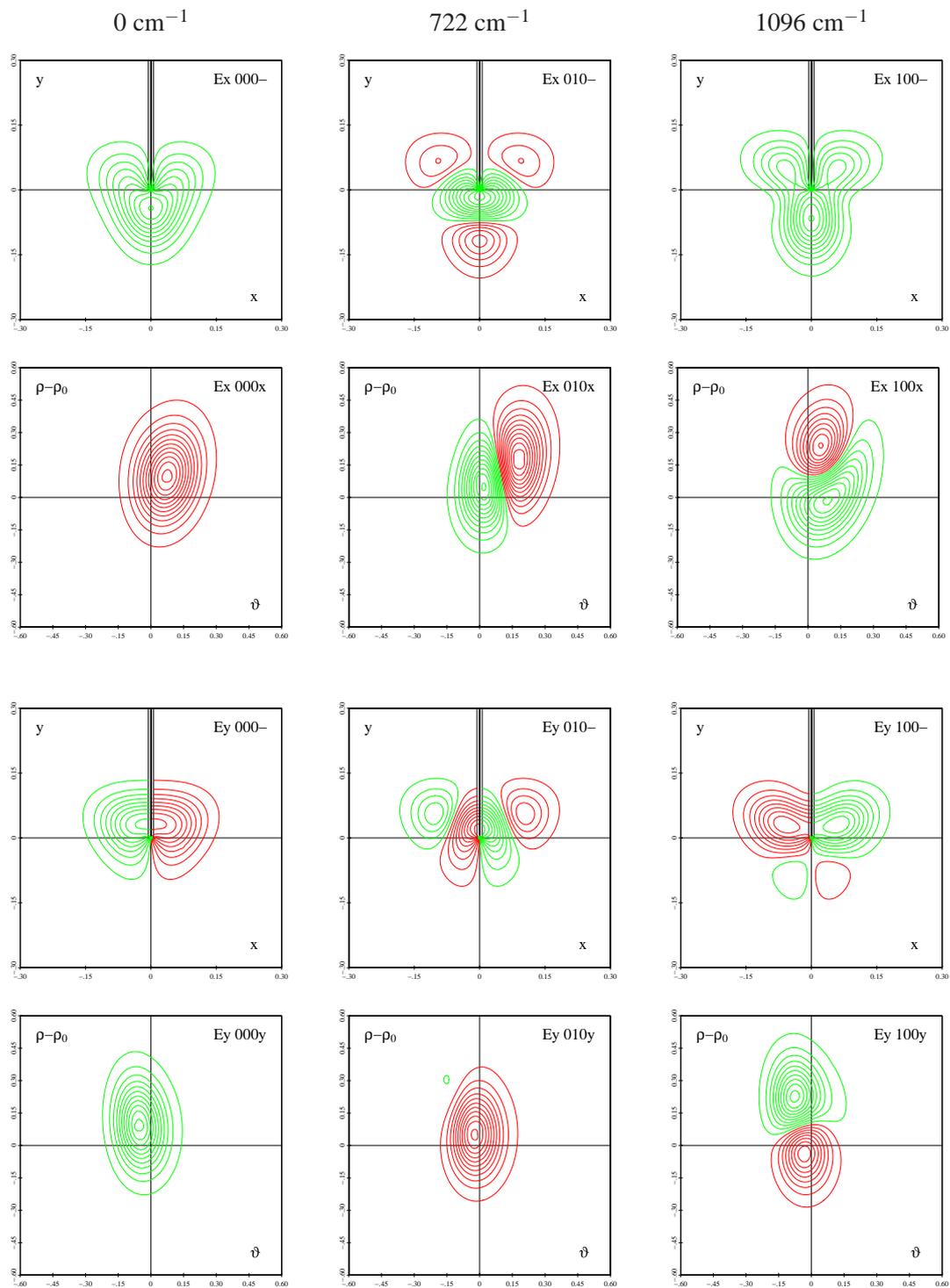
C.1.2 Zustand $1^2E' - A'_1$



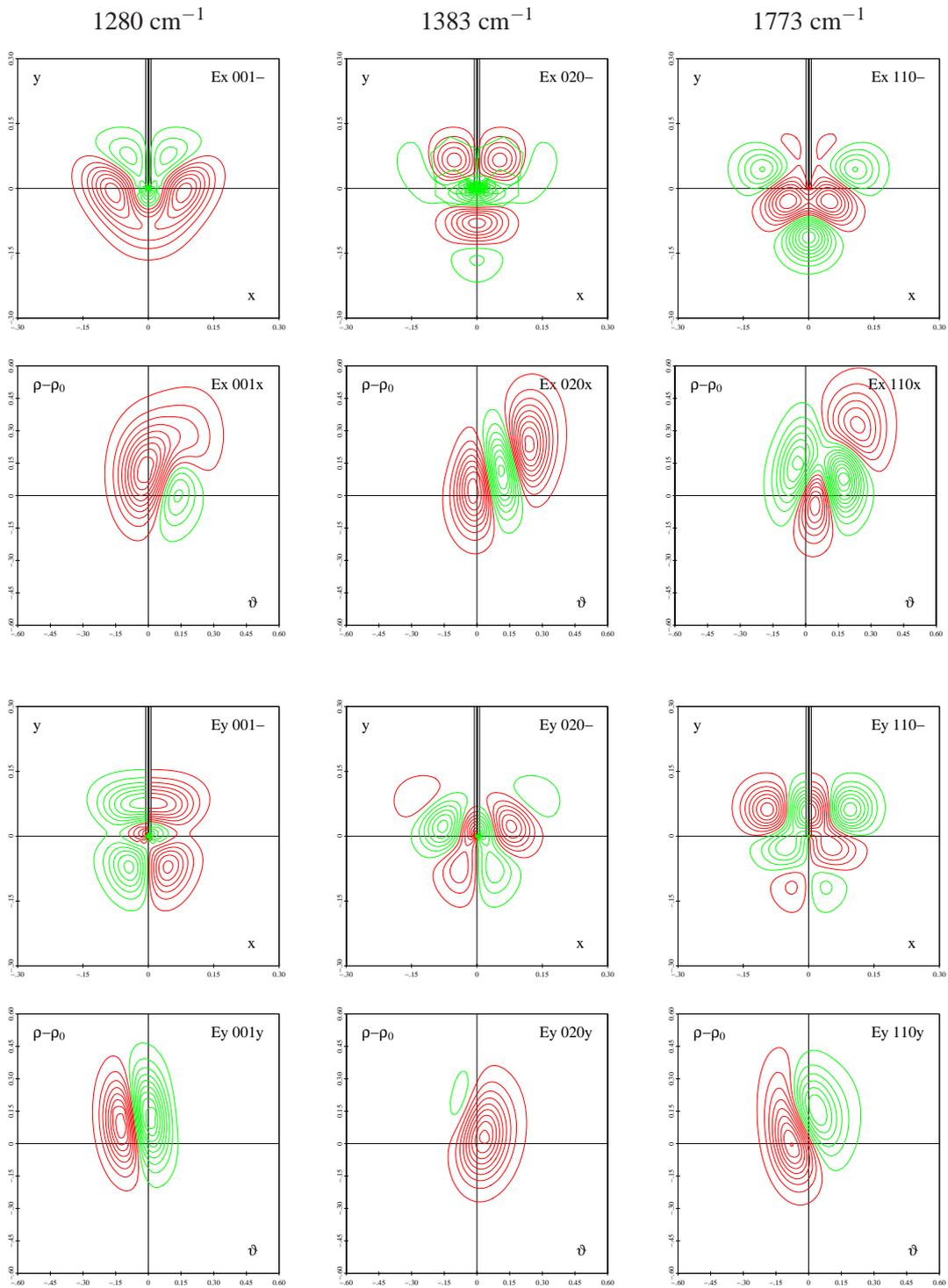
C Schwingungswellenfunktionen



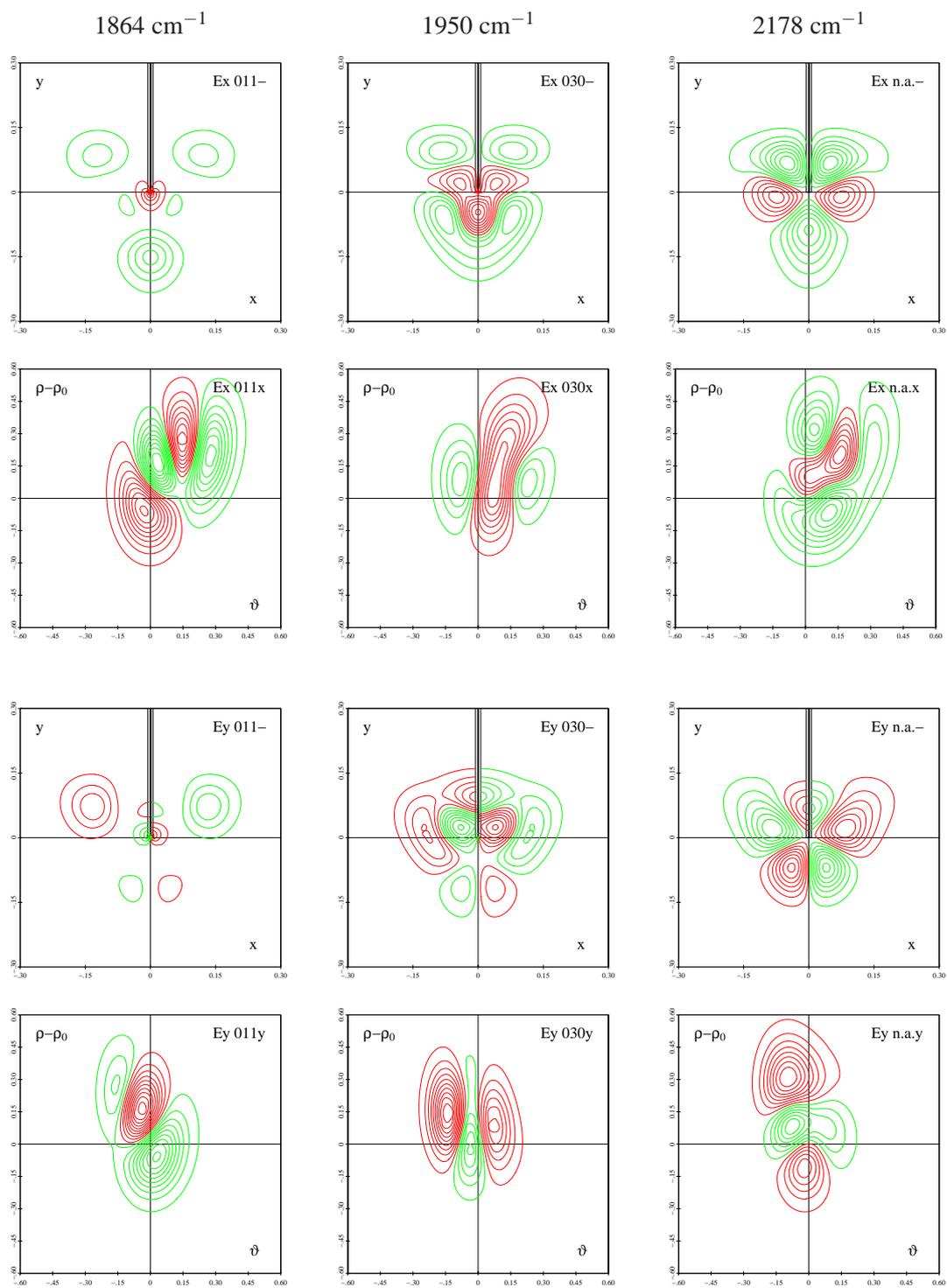
C.1.3 Zustand $1^2E' - E'$



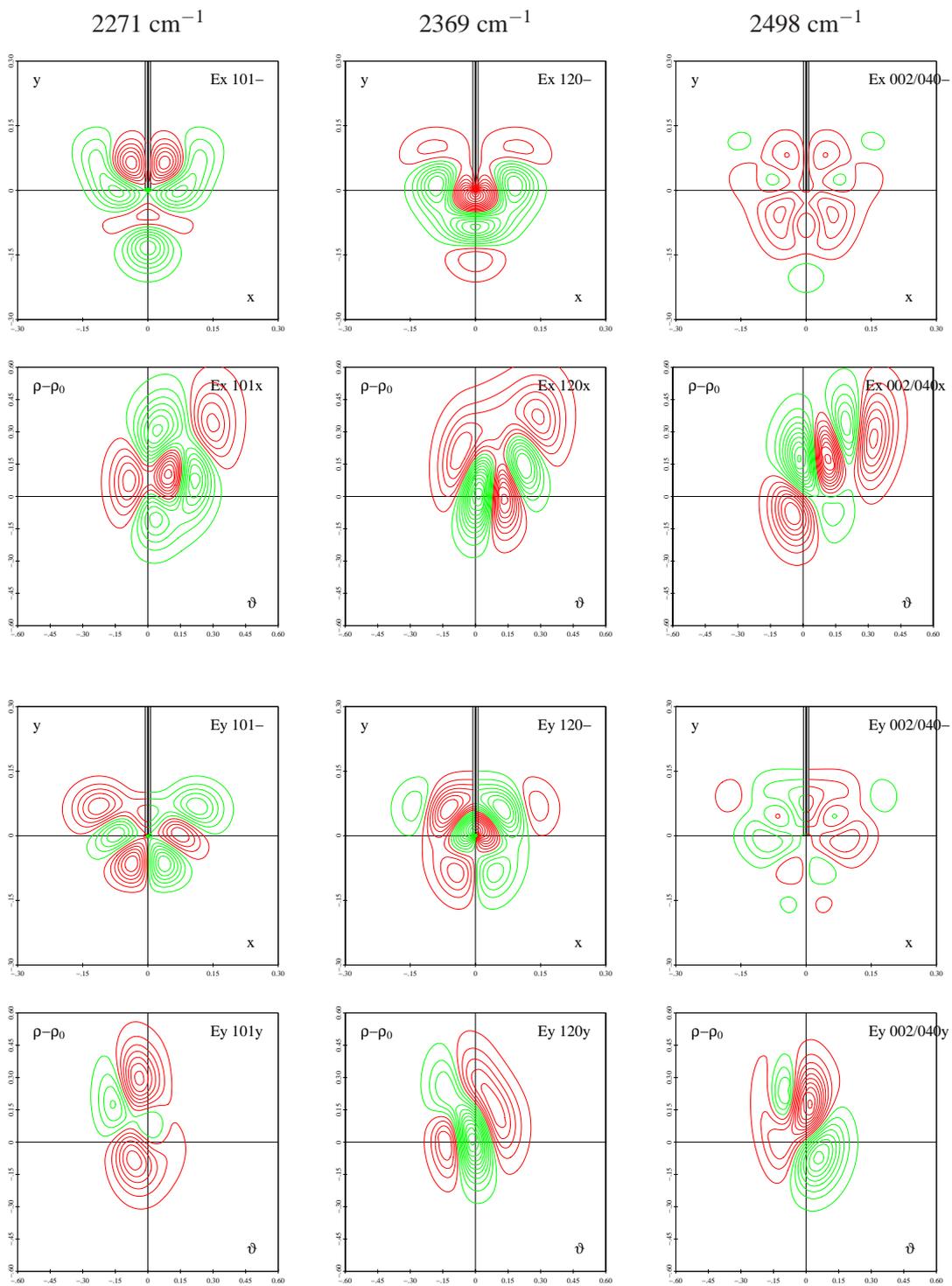
C Schwingungswellenfunktionen



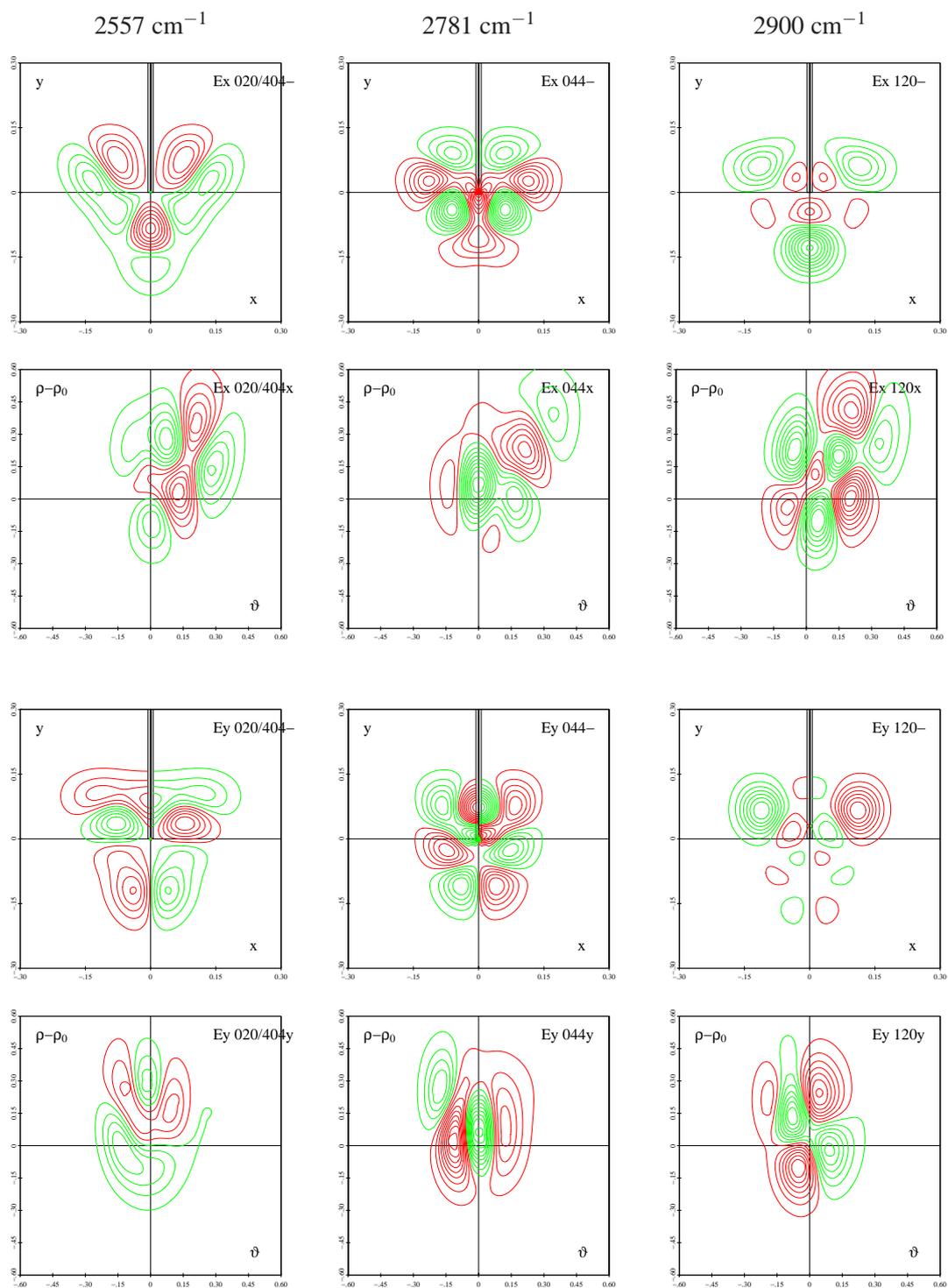
C.1 Schwingungswellenfunktionen von B_3



C Schwingungswellenfunktionen

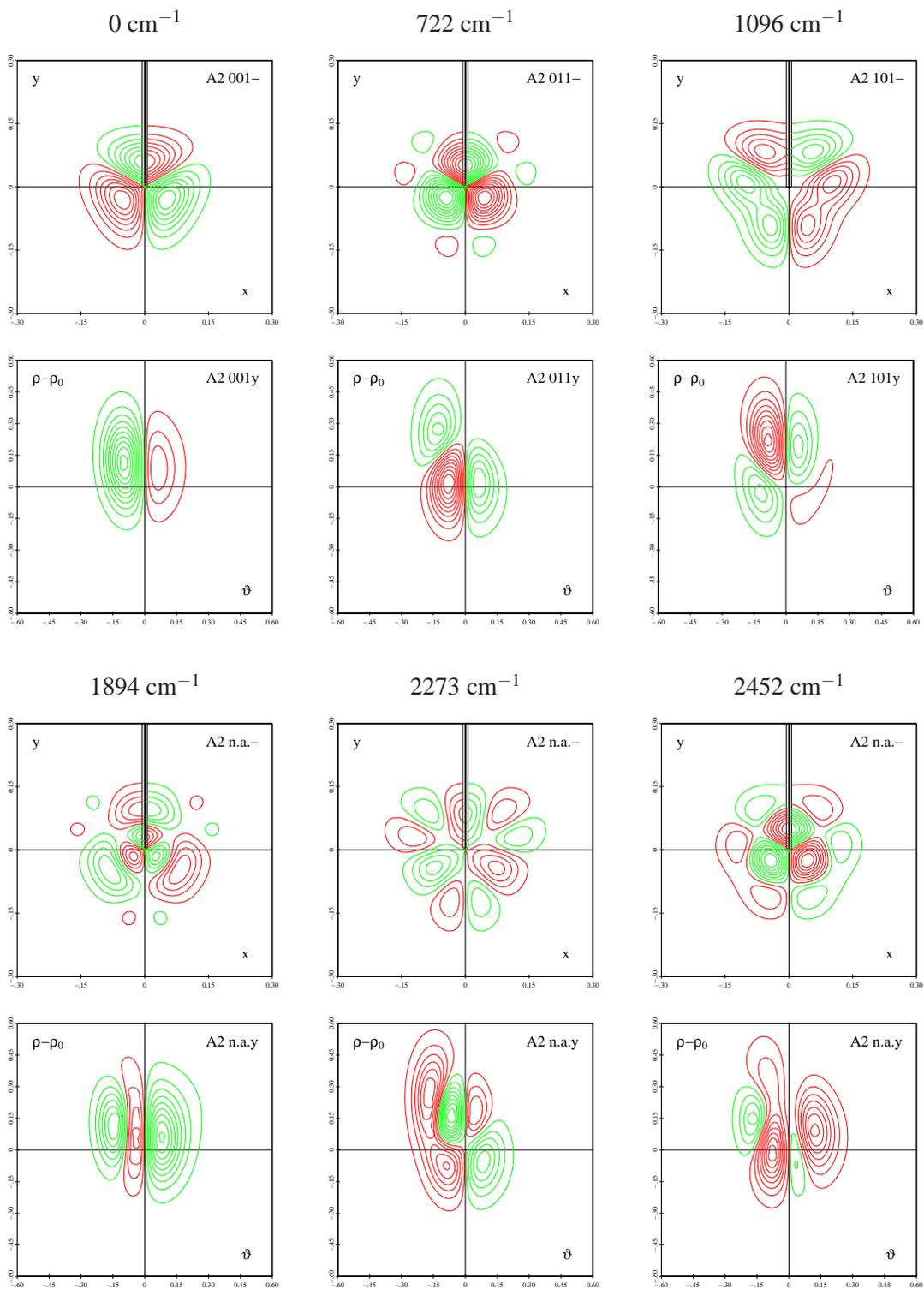


C.1 Schwingungswellenfunktionen von B_3

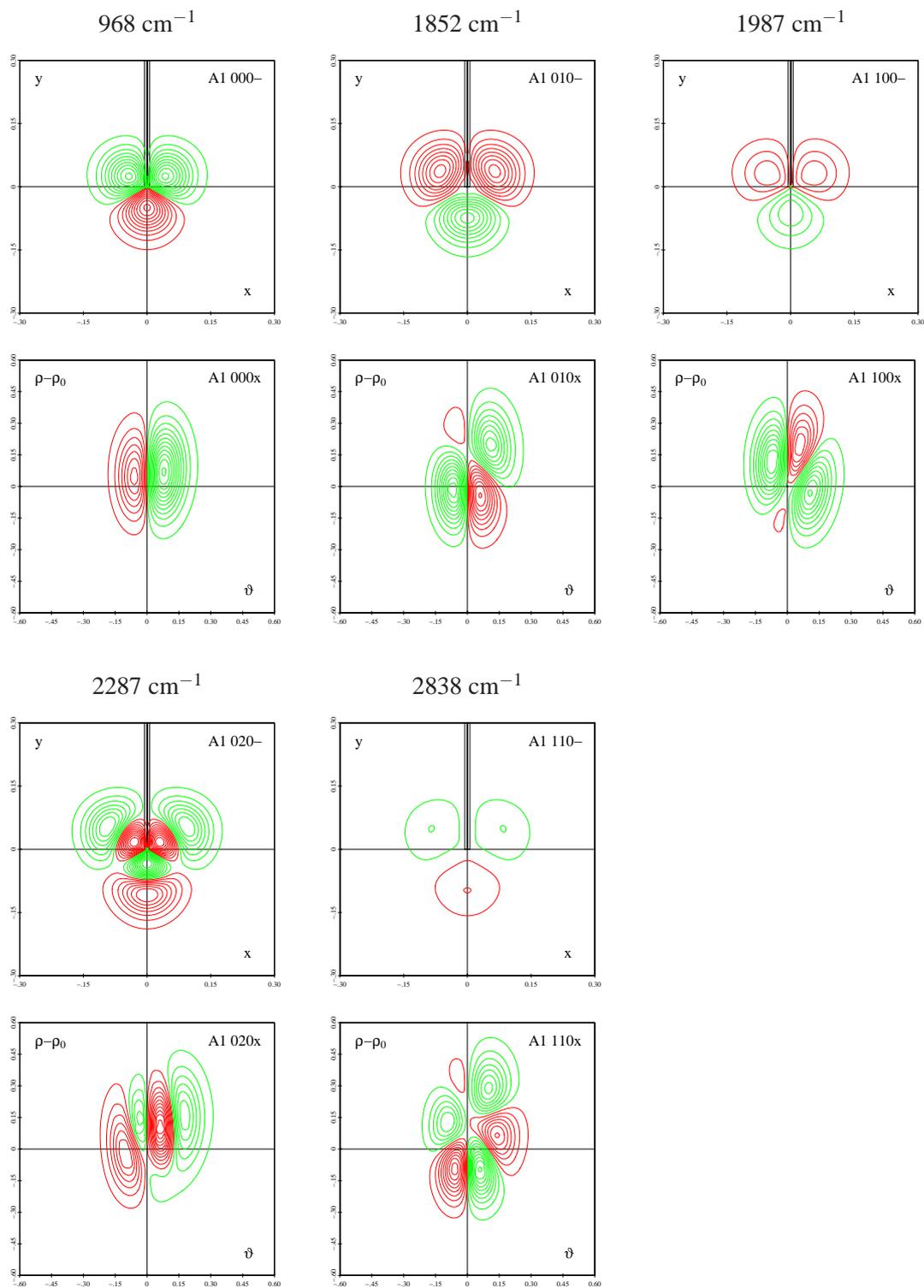


C Schwingungswellenfunktionen

C.1.4 Zustand $1^2E' - A'_2$

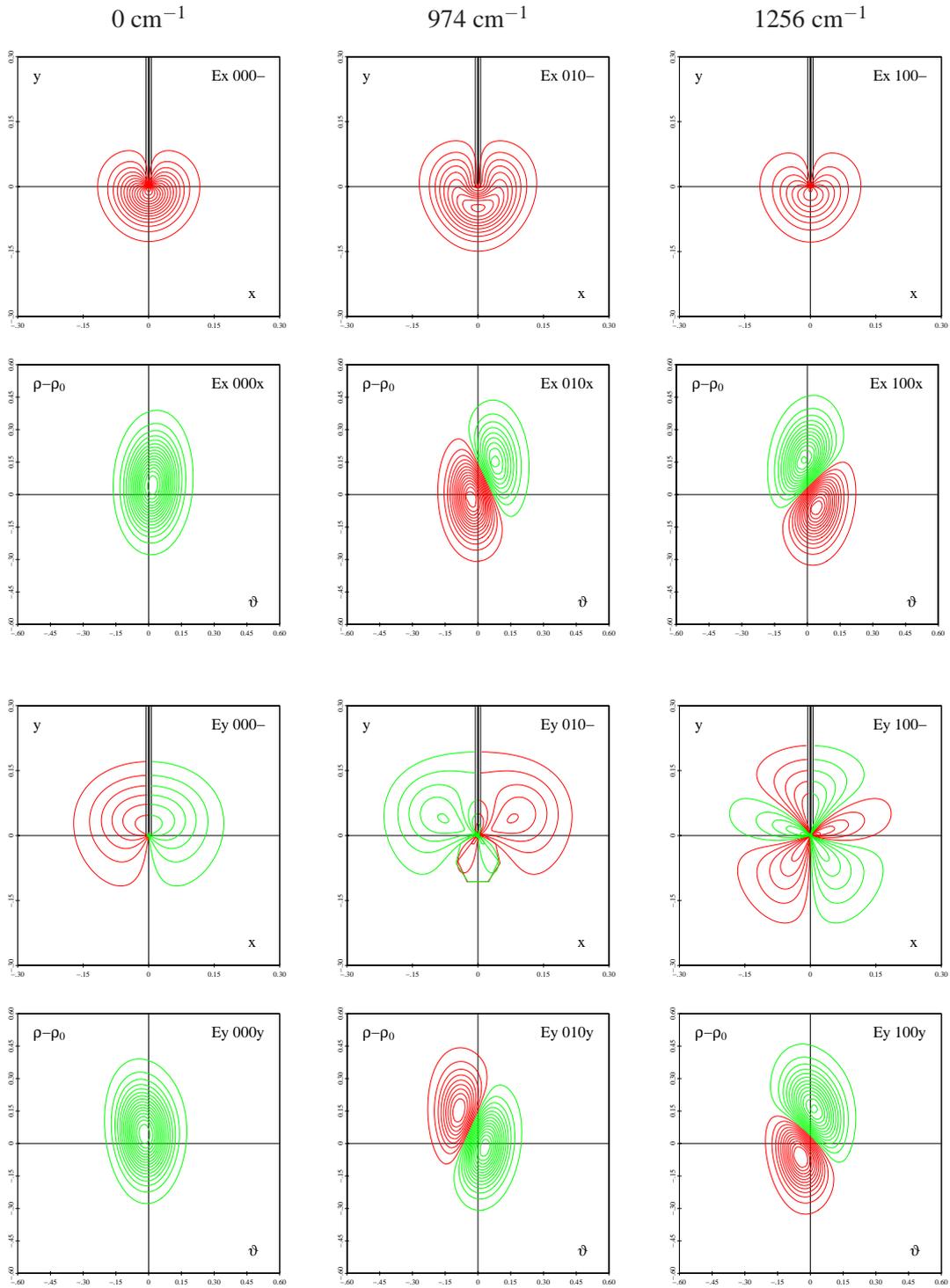


C.1.5 Zustand $2^2E' - A'_1$

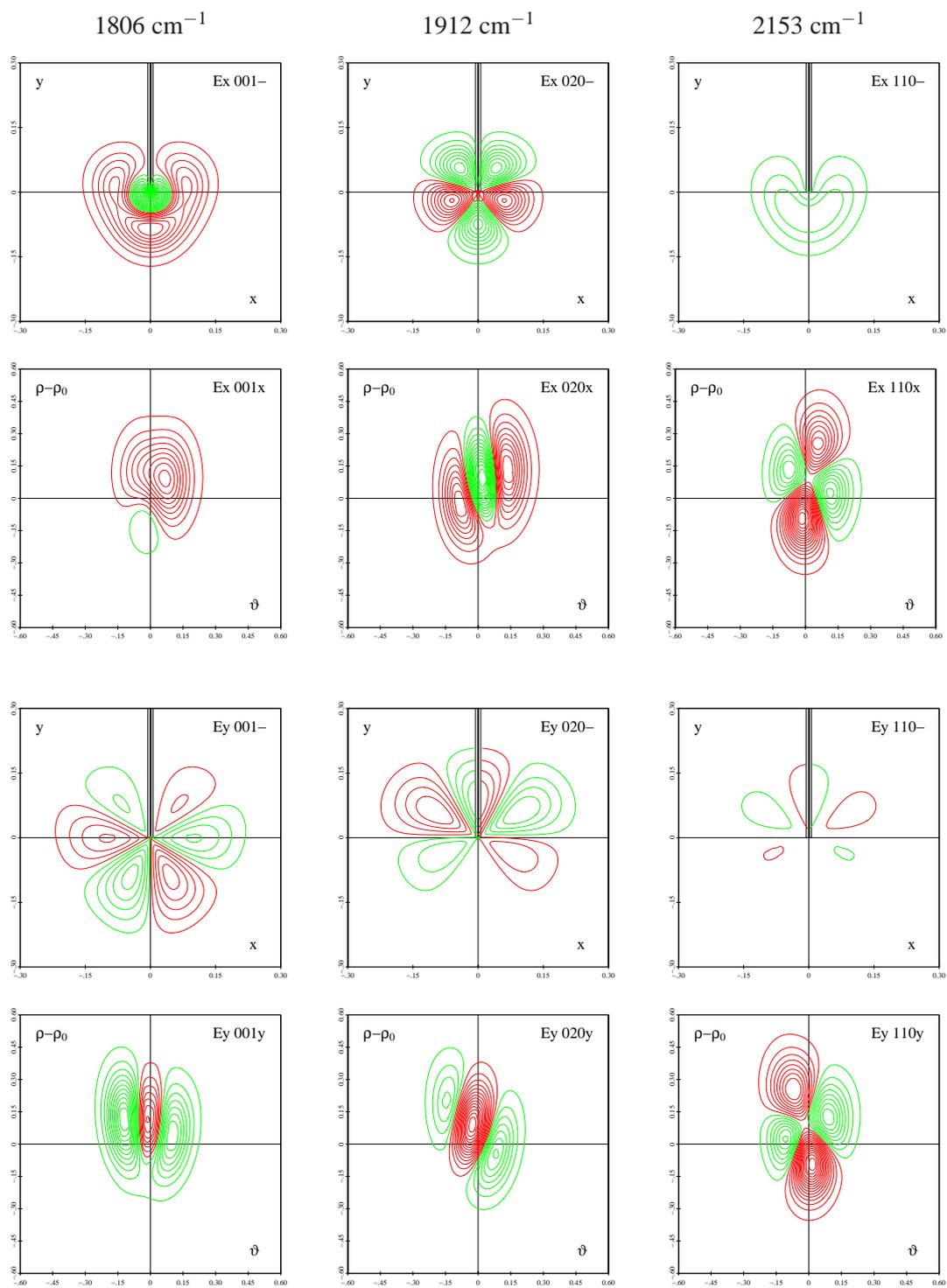


C Schwingungswellenfunktionen

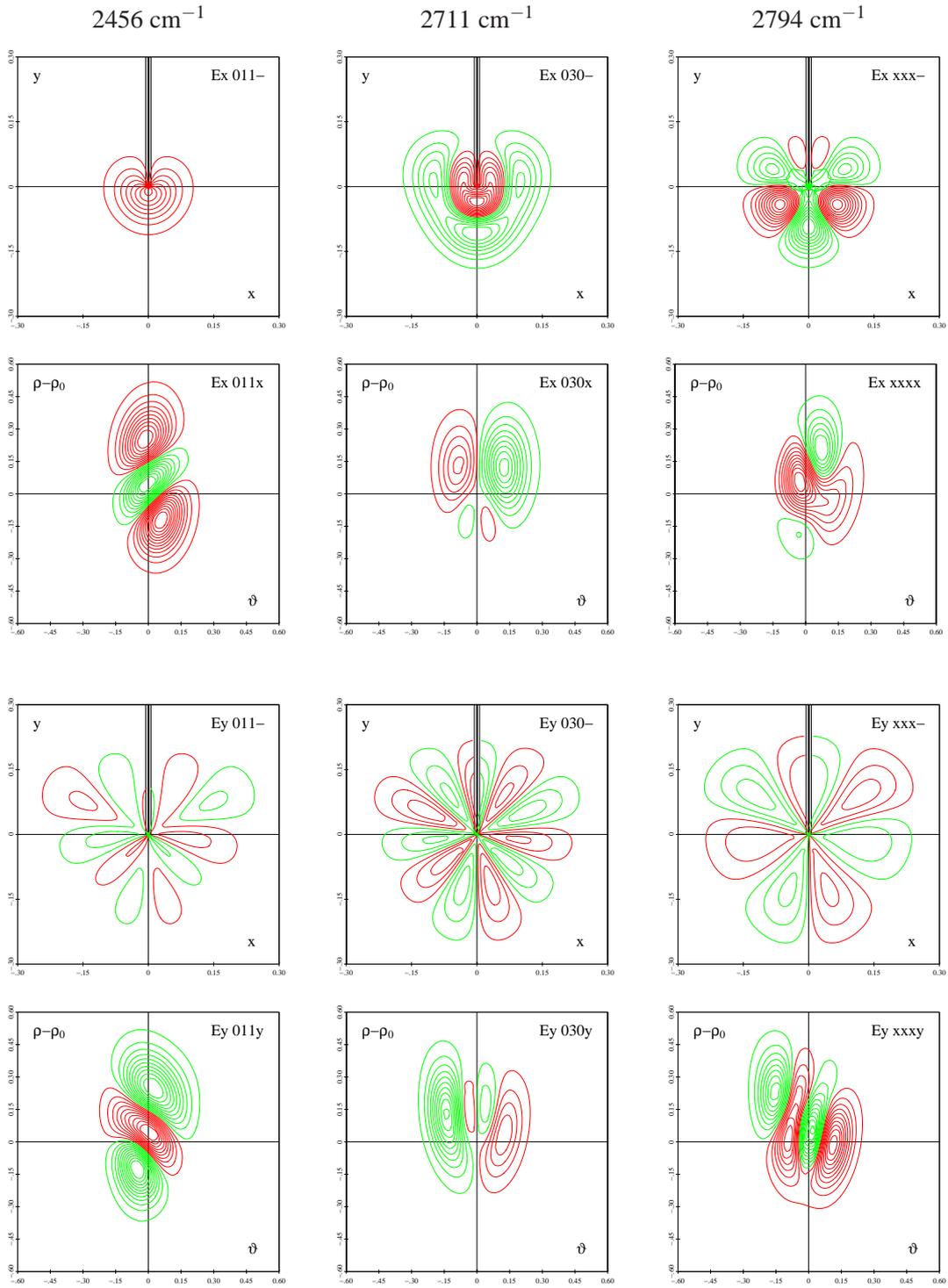
C.1.6 Zustand $2^2E' - E'$



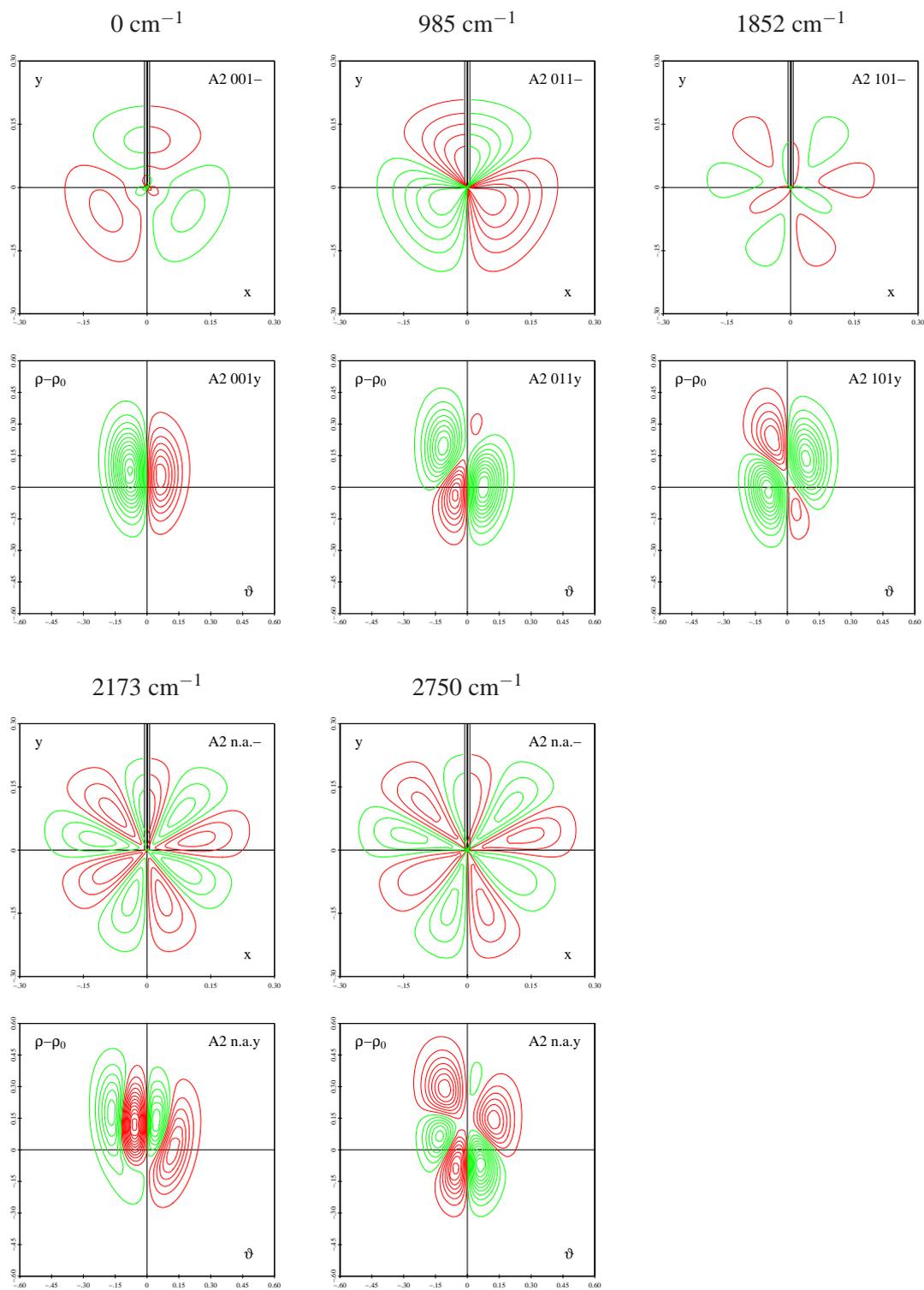
C.1 Schwingungswellenfunktionen von B_3



C Schwingungswellenfunktionen

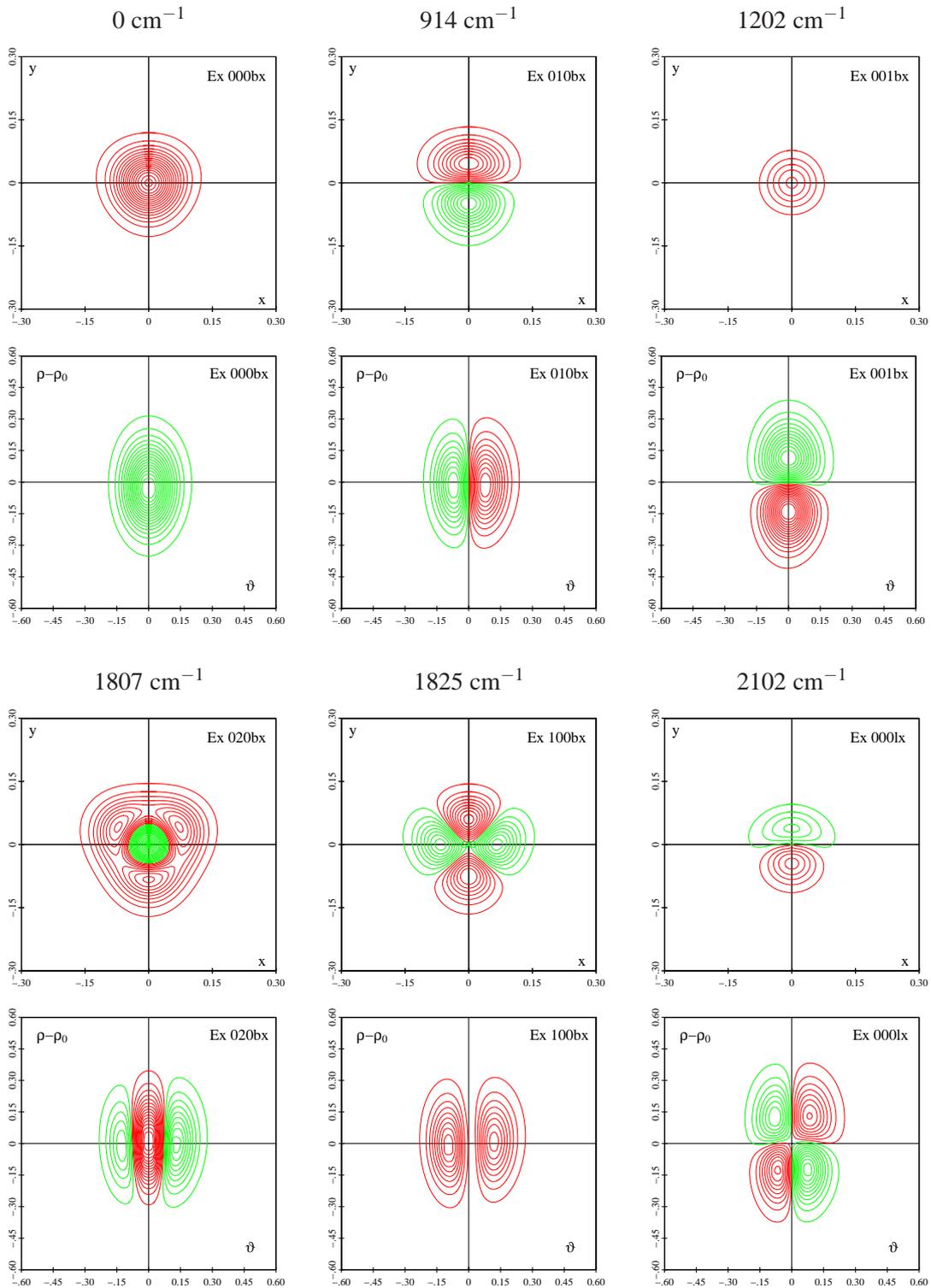


C.1.7 Zustand $2^2E' - A'_2$

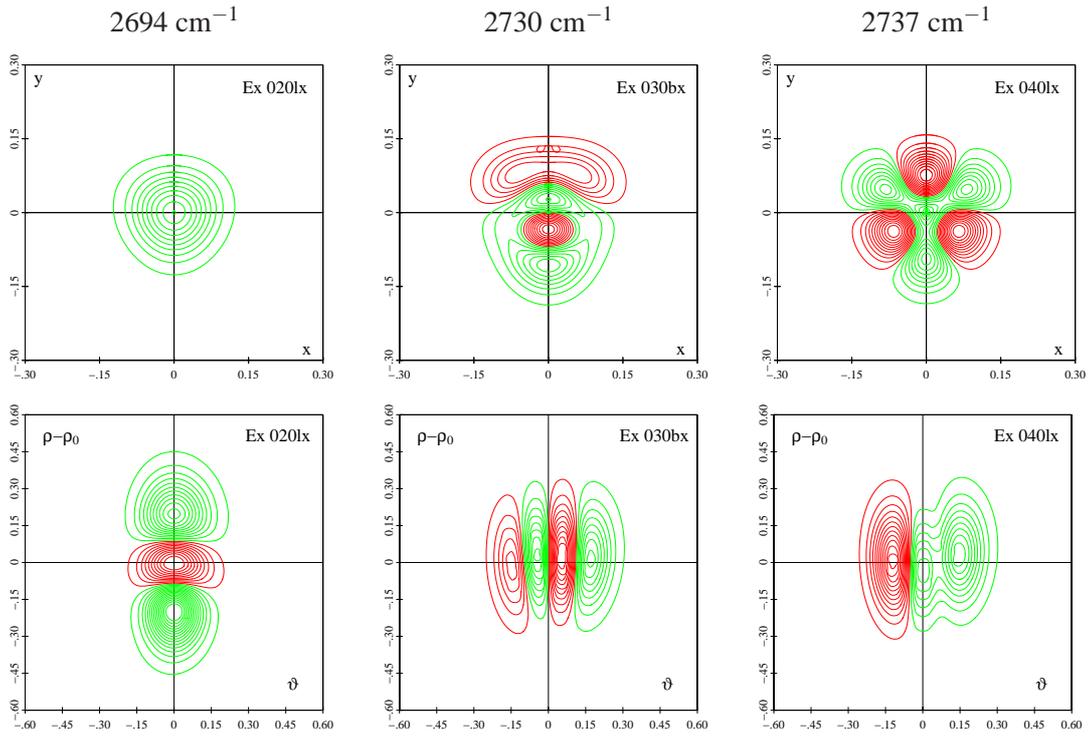


C.2 Schwingungswellenfunktionen von B_3^-

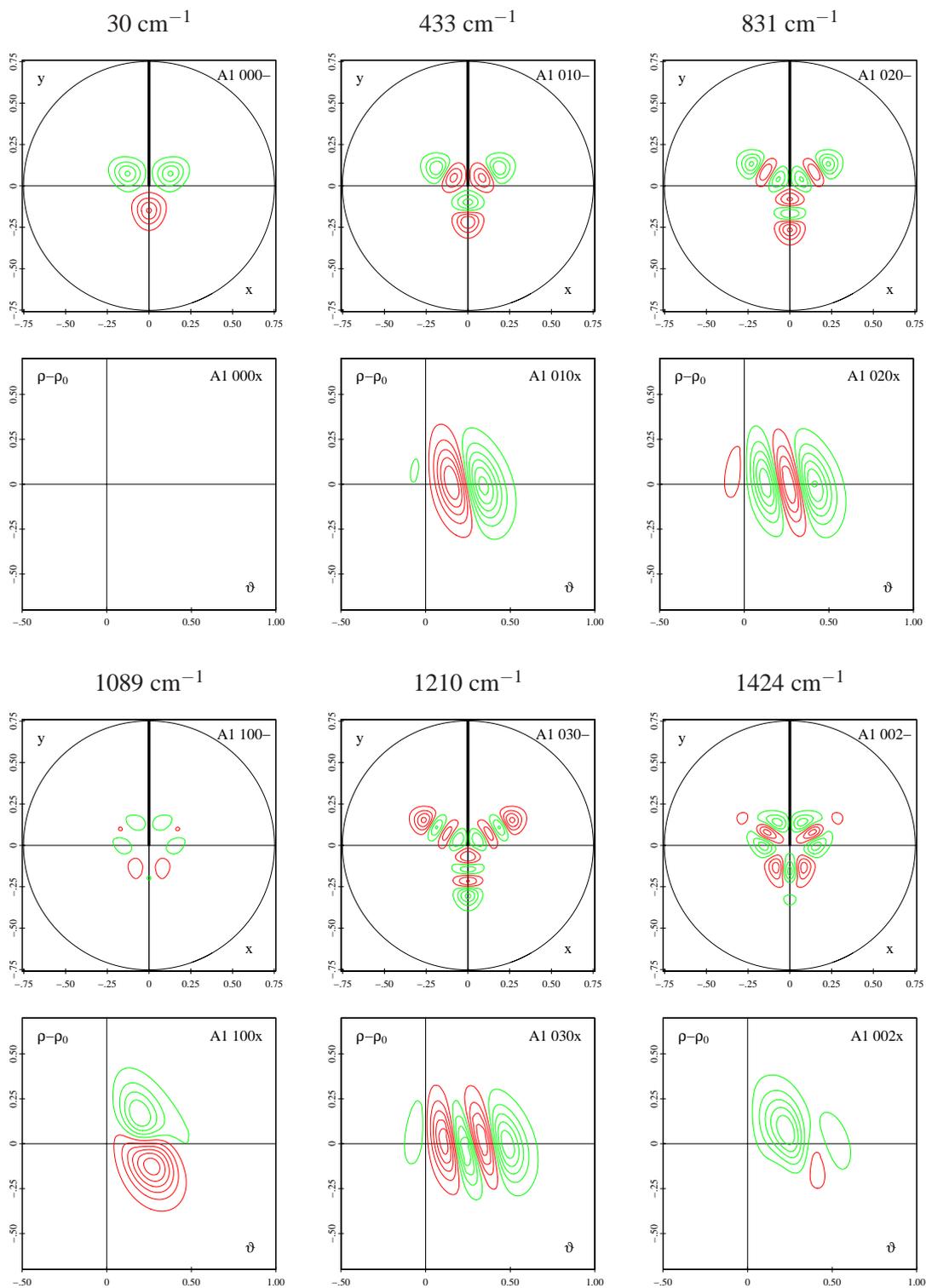
C.2.1 Grundzustand $X^2A'_1$



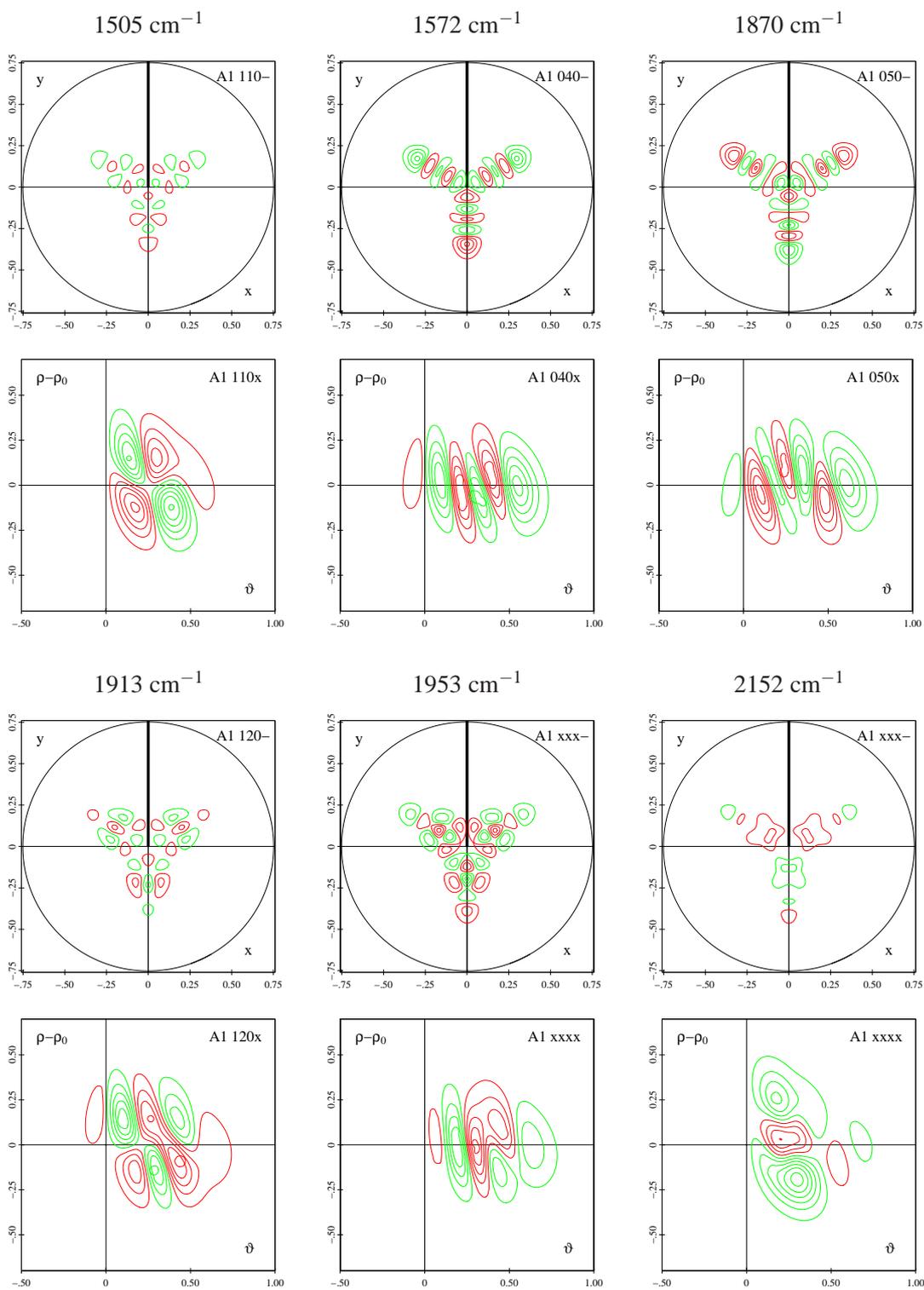
C Schwingungswellenfunktionen



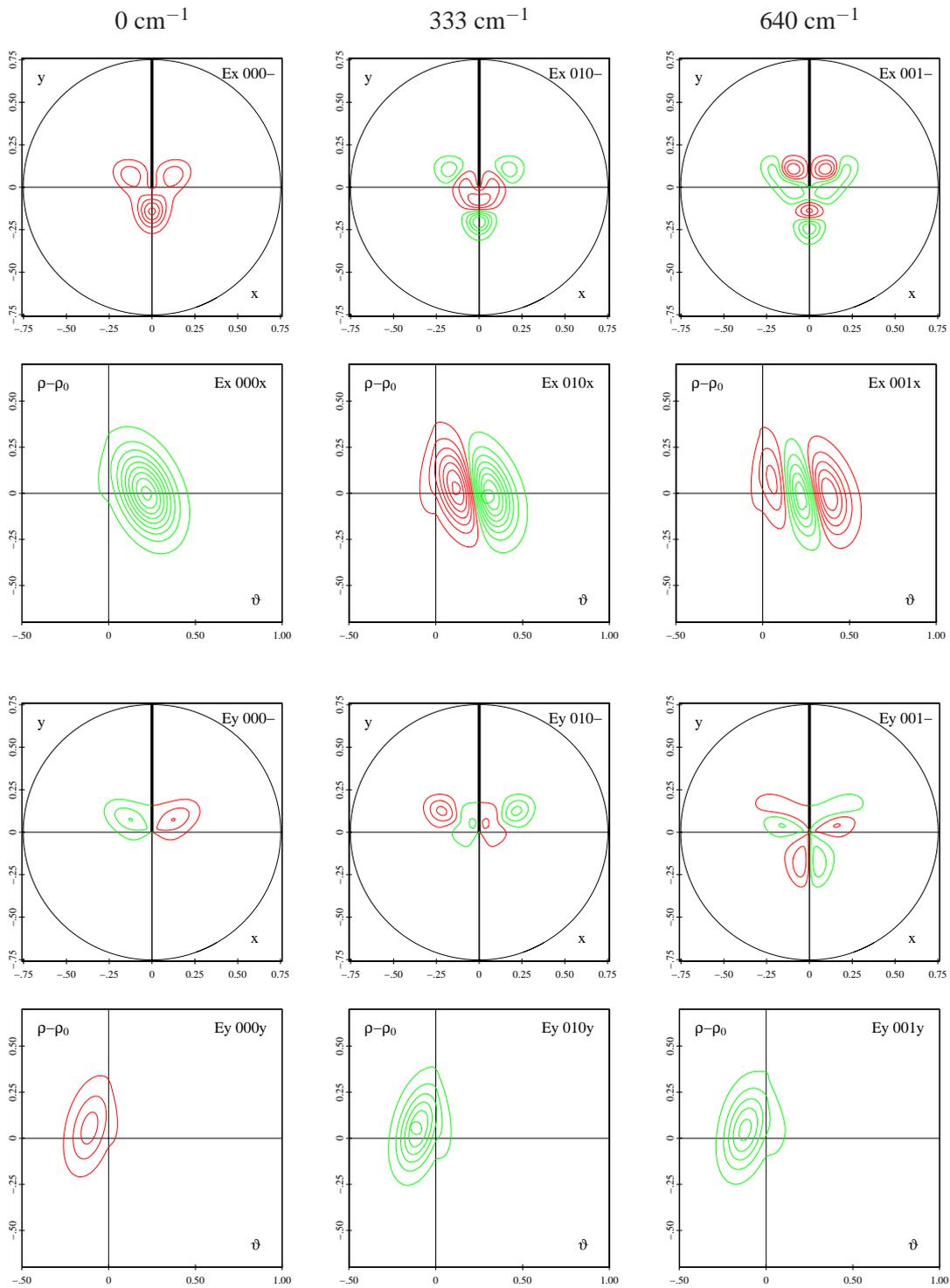
C.2.2 Zustand $1^1E' - A_1'$



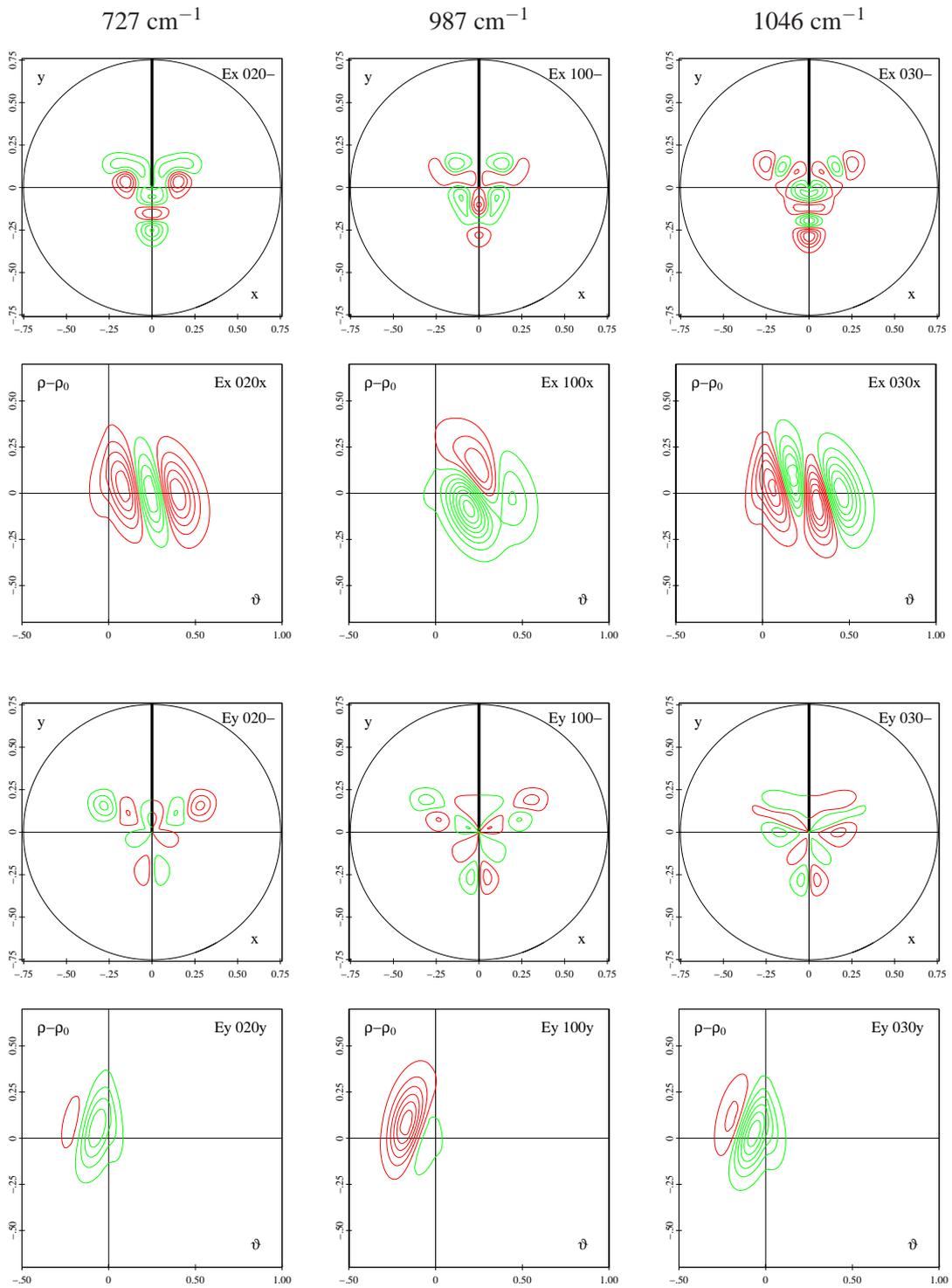
C Schwingungswellenfunktionen



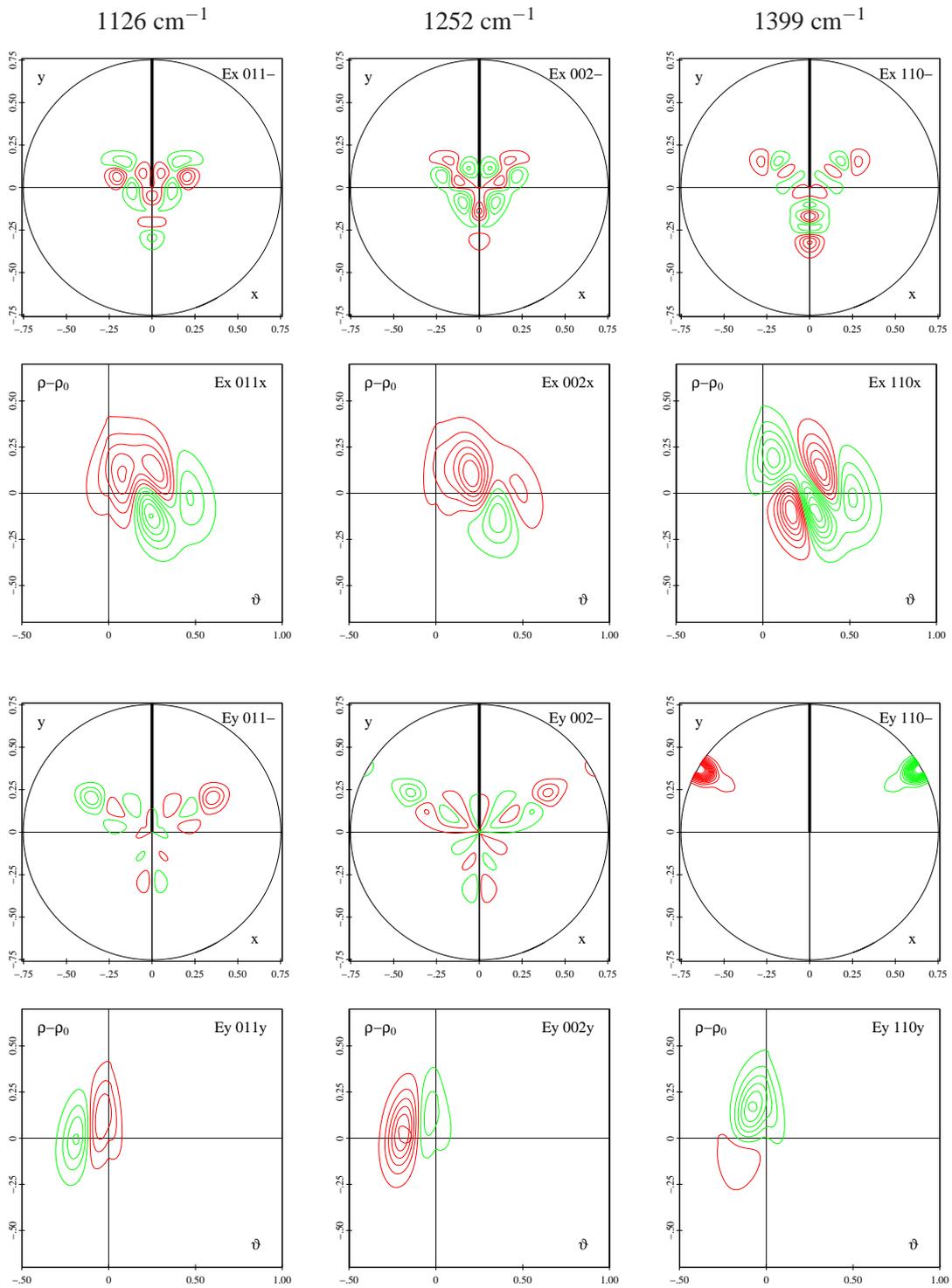
C.2.3 Zustand $1^1E' - E'$



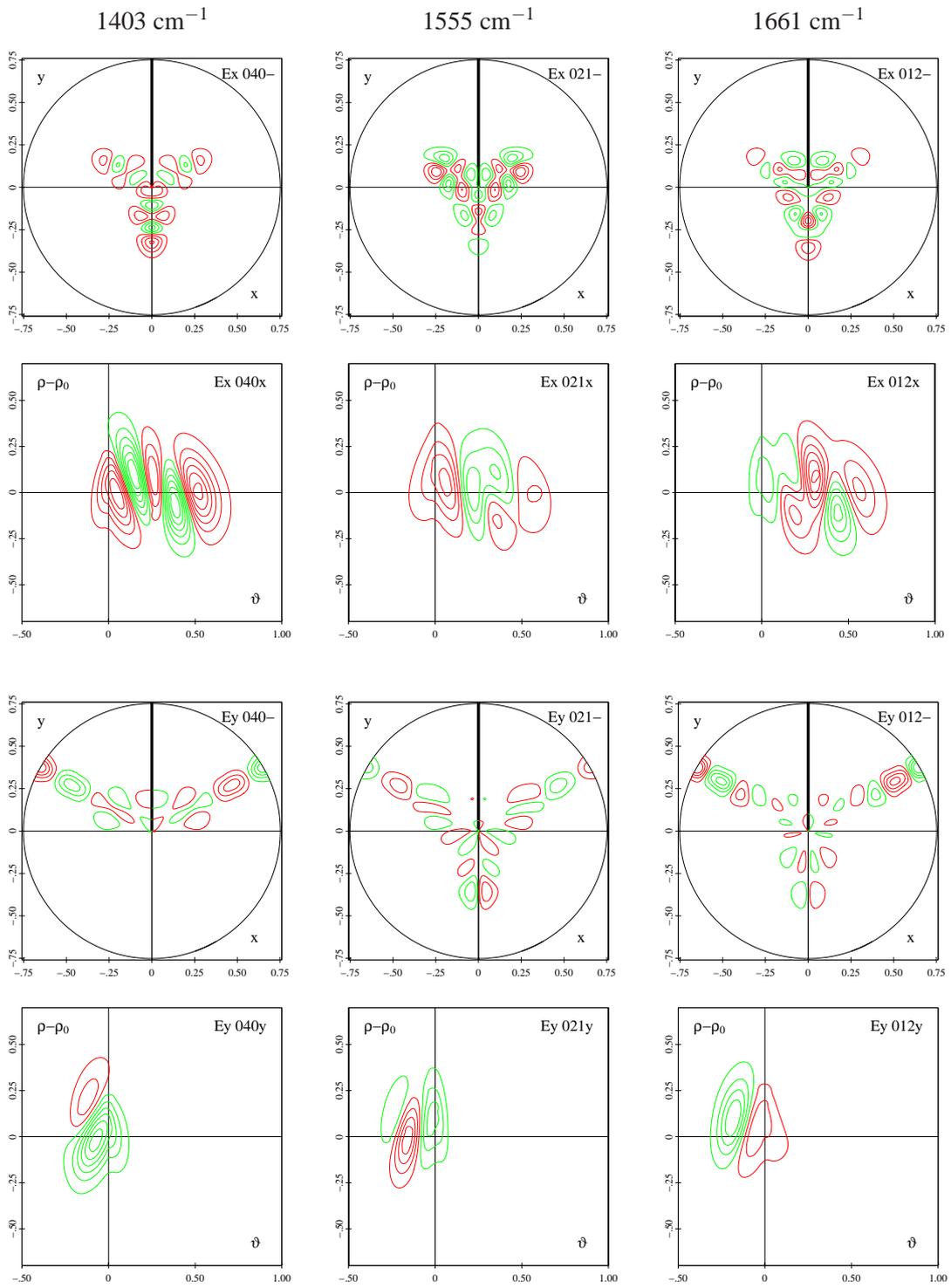
C Schwingungswellenfunktionen



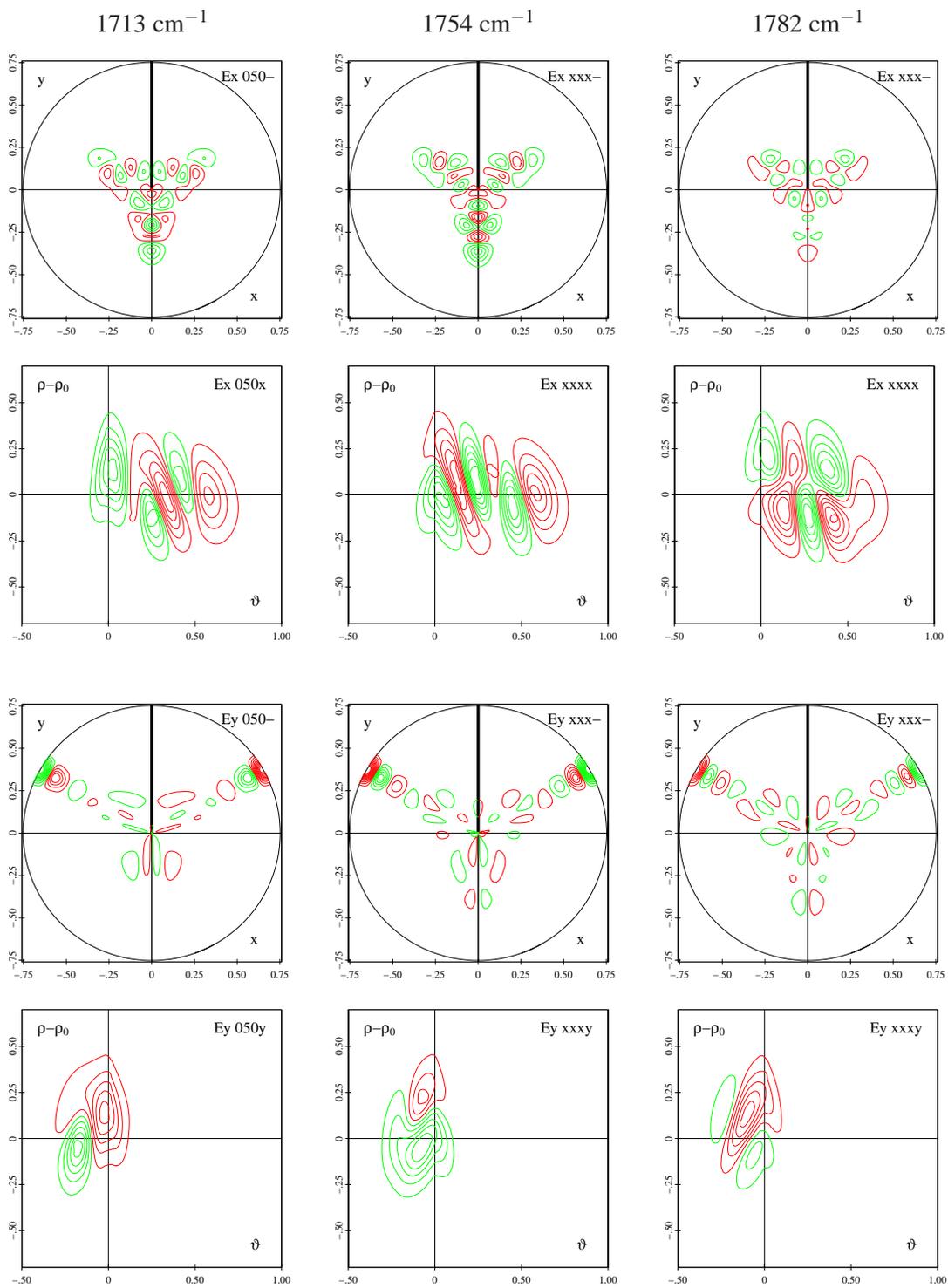
C.2 Schwingungswellenfunktionen von B_3^-



C Schwingungswellenfunktionen

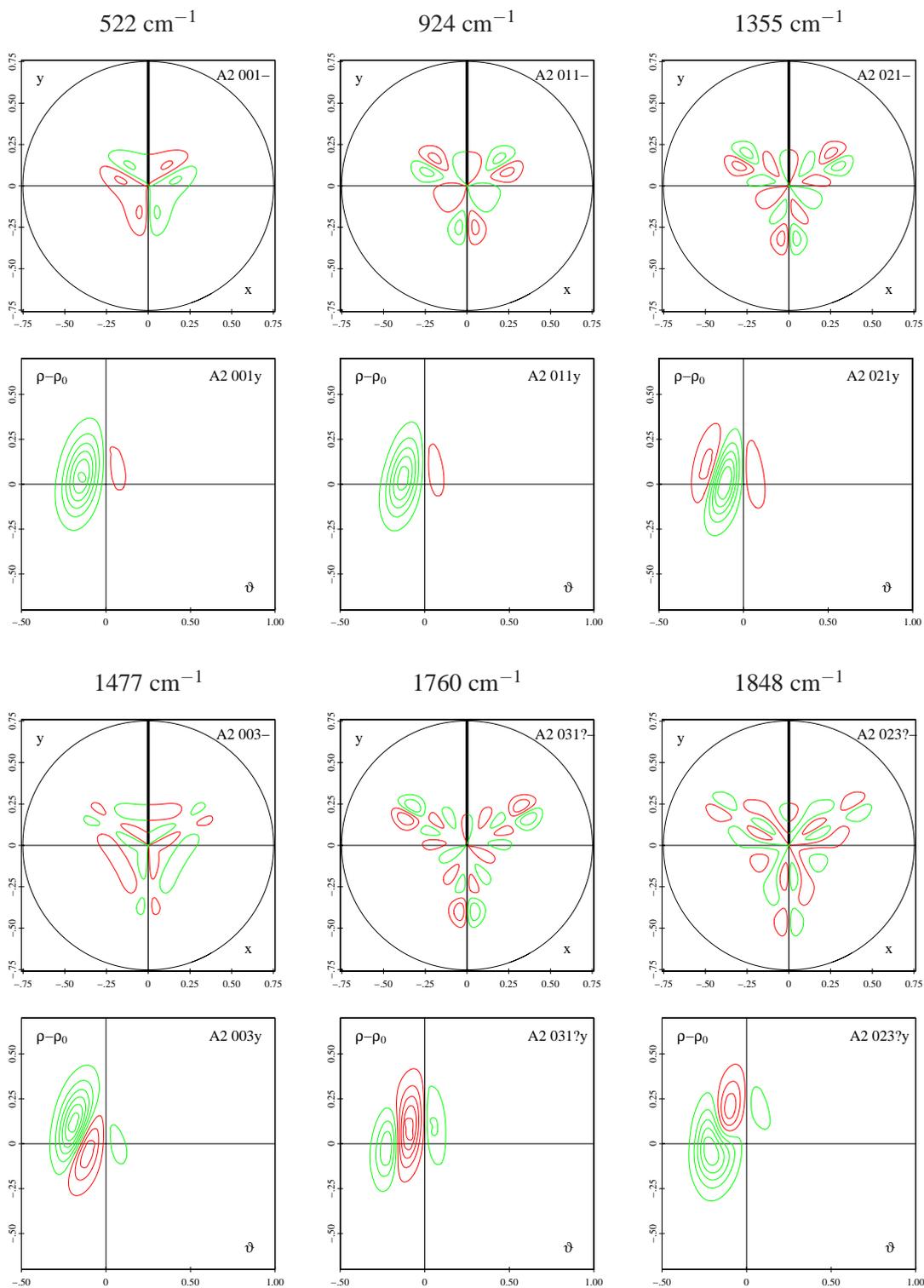


C.2 Schwingungswellenfunktionen von B_3^-



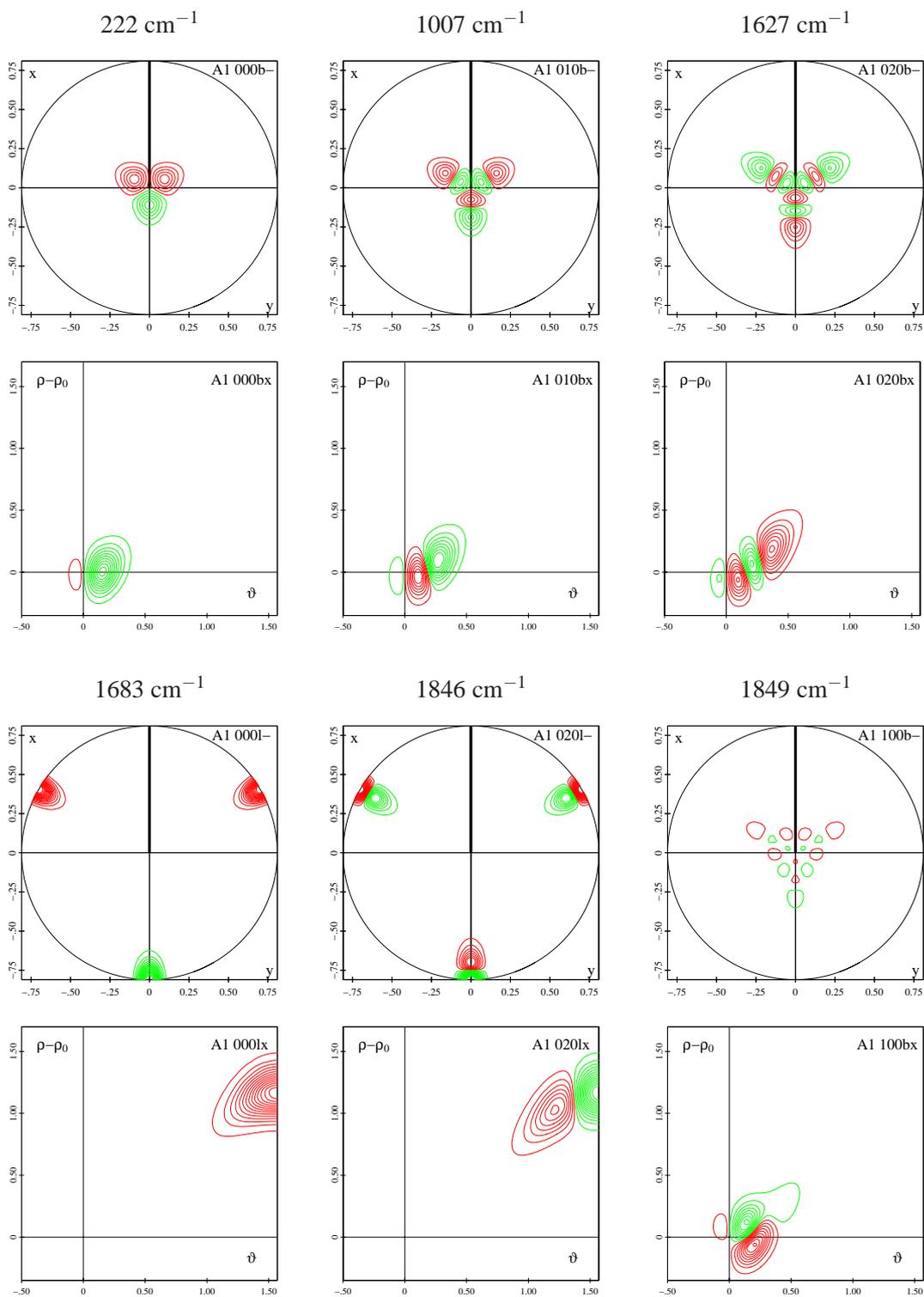
C Schwingungswellenfunktionen

C.2.4 Zustand $1^1E' - A_2'$

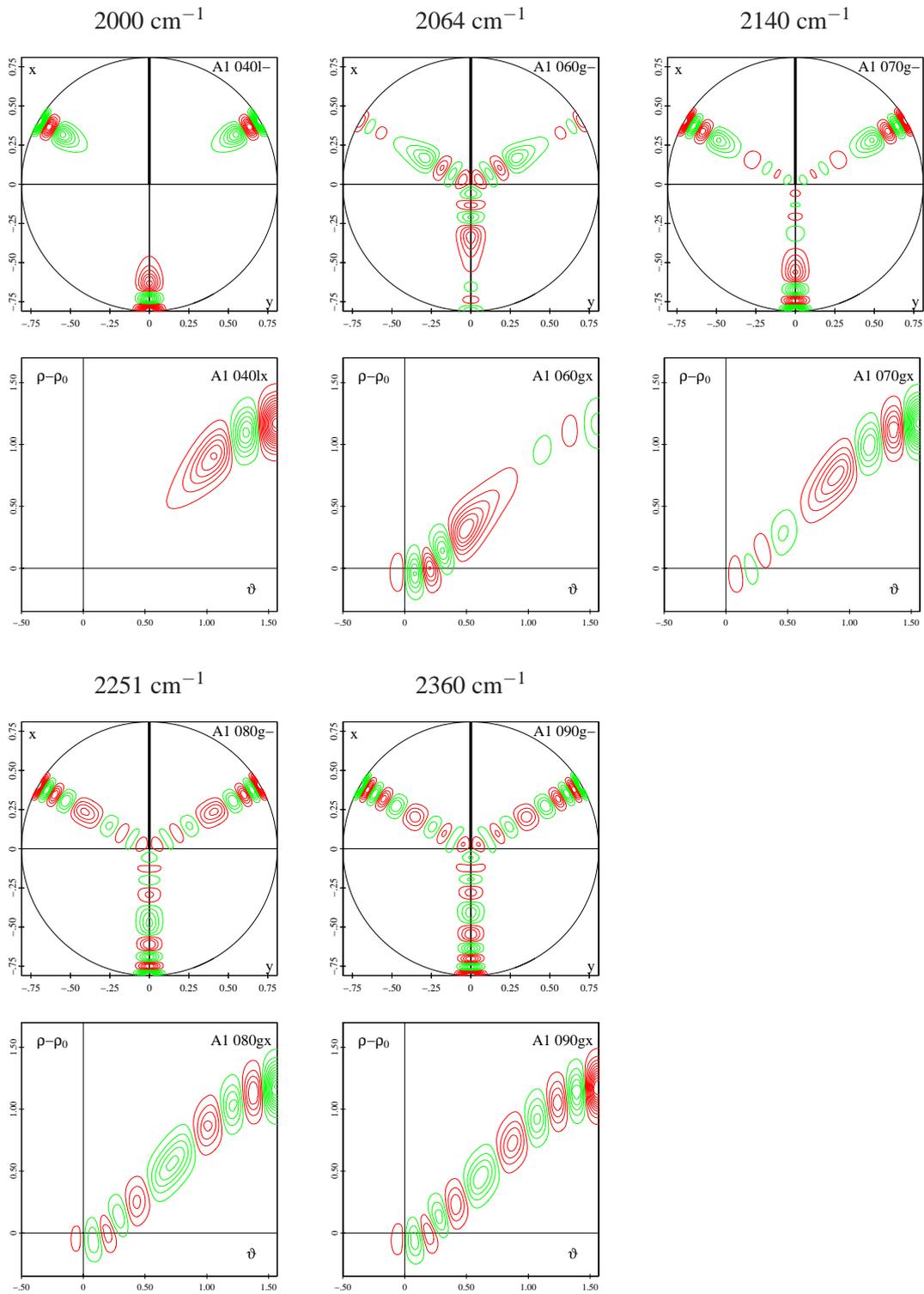


C.3 Schwingungswellenfunktionen von C_3^+

C.3.1 Zustand $X^2E' - A_1'$

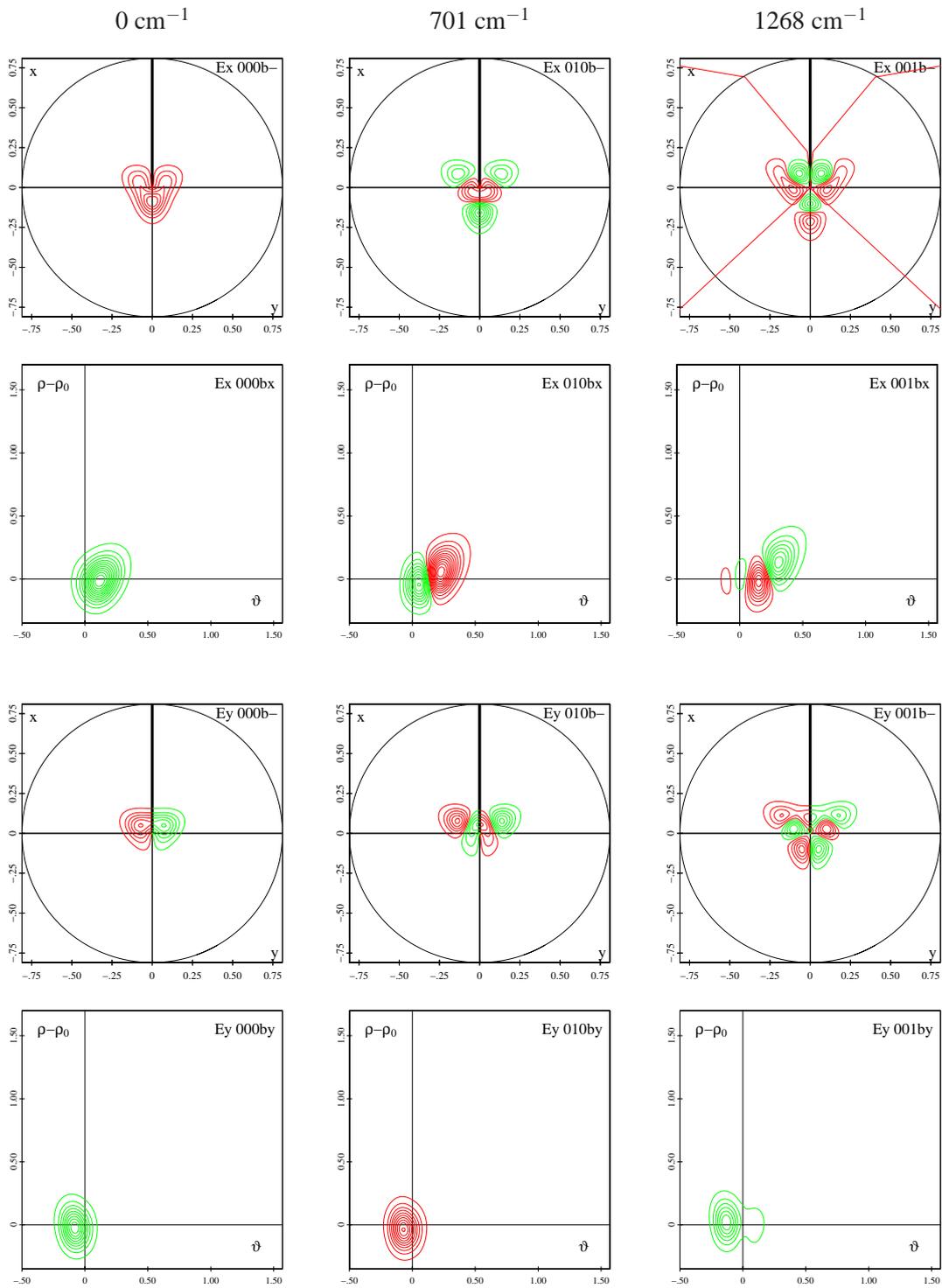


C.3 Schwingungswellenfunktionen von C_3^+

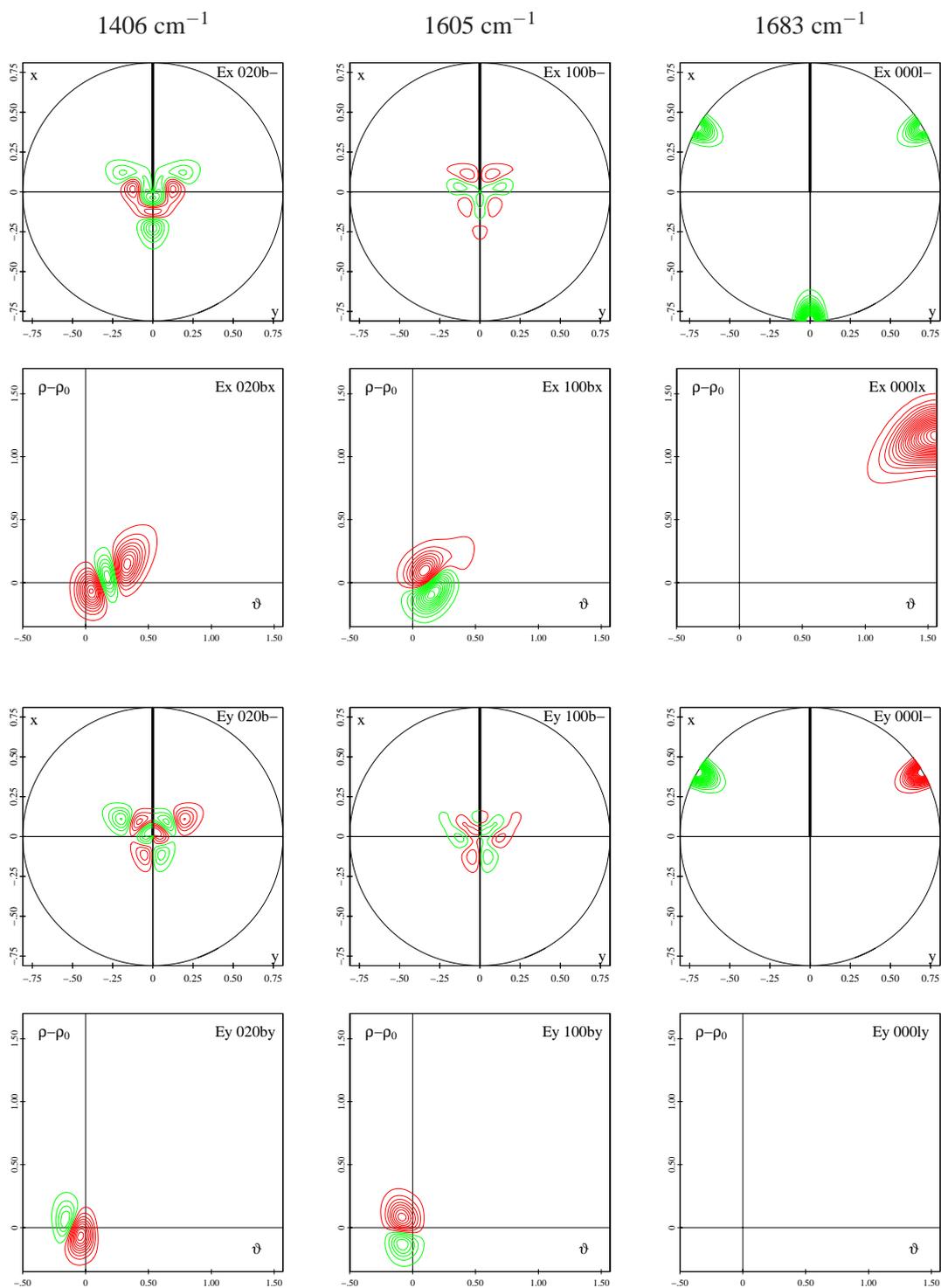


C Schwingungswellenfunktionen

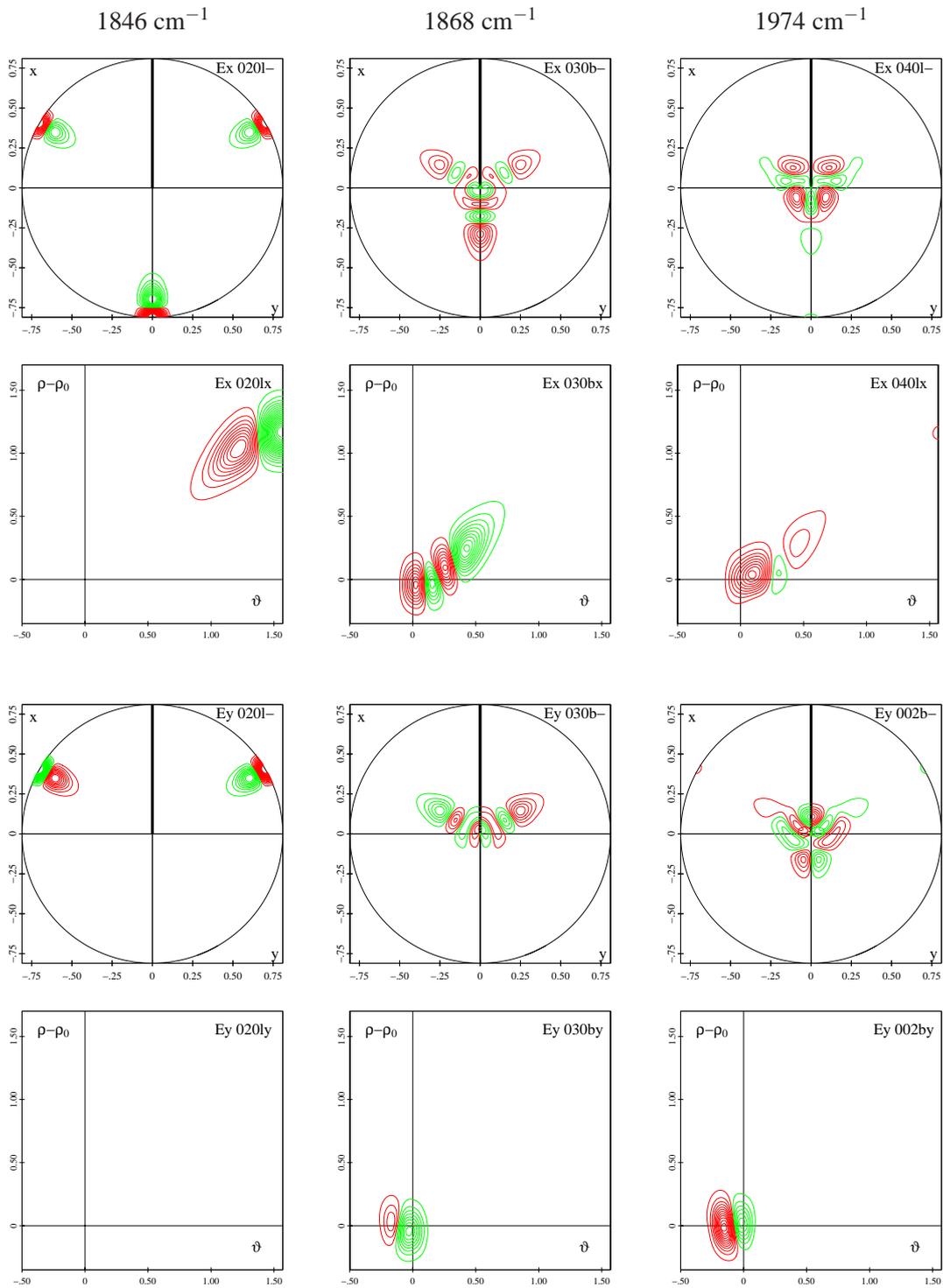
C.3.2 Zustand $X^2E' - E'$



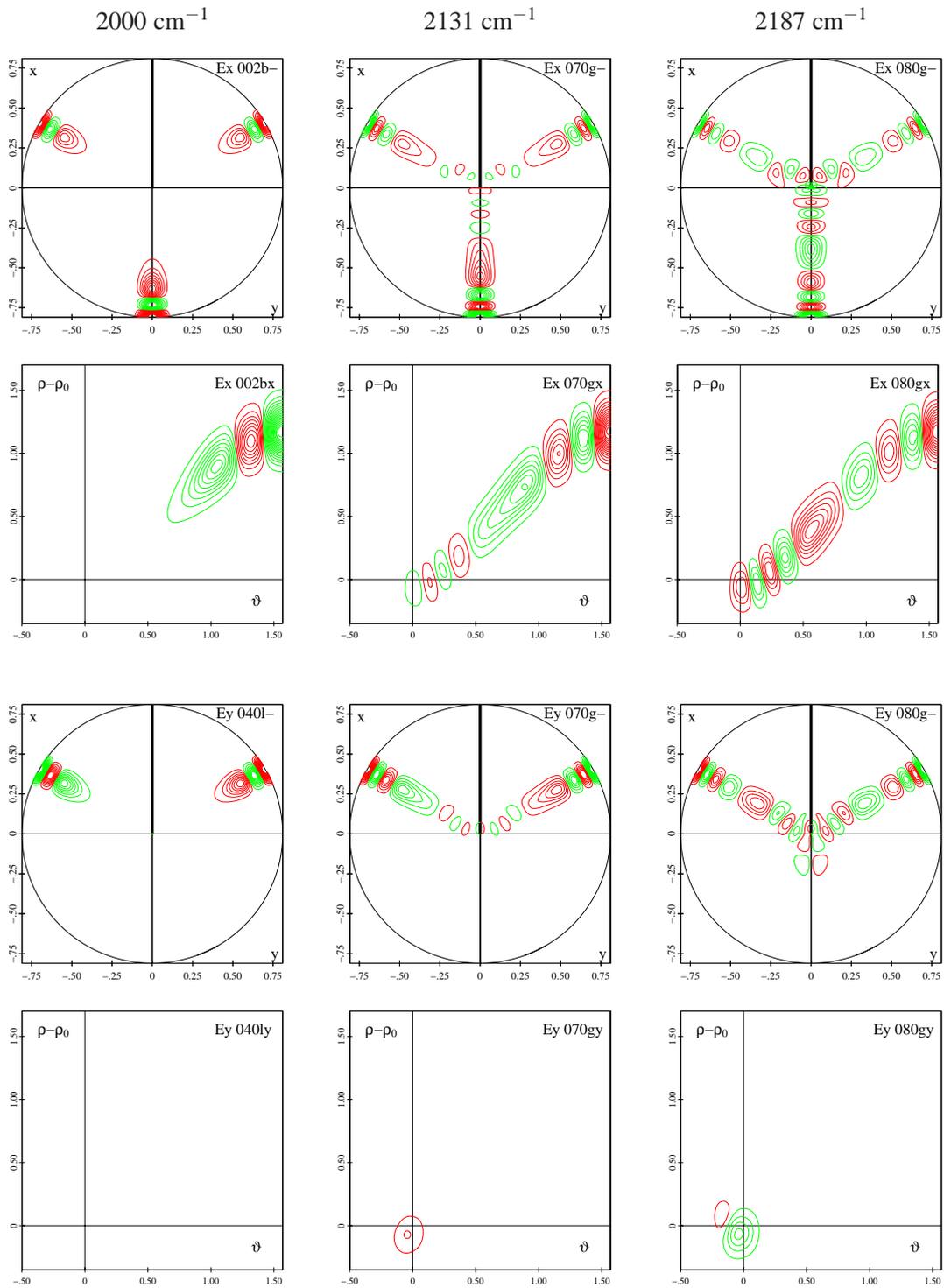
C.3 Schwingungswellenfunktionen von C_3^+



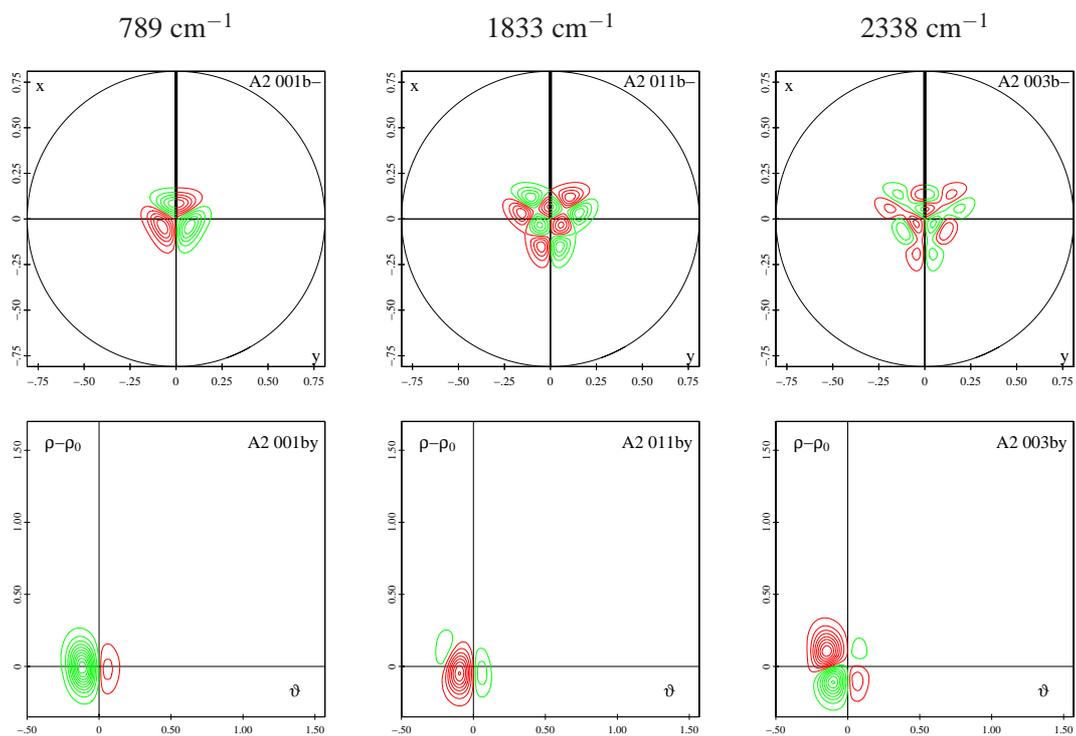
C Schwingungswellenfunktionen



C.3 Schwingungswellenfunktionen von C_3^+



C.3.3 Zustand $X^2E' - A'_2$



Literaturverzeichnis

- [1] WERNER, H.-J., P. J. KNOWLES, R. LINDH, F. R. MANBY, M. SCHÜTZ, P. CELANI, T. KORONA, A. MITRUSHENKOV, G. RAUHUT, T. B. ADLER, R. D. AMOS, A. BERNHARDSSON, A. BERNING, D. L. COOPER, M. J. O. DEEGAN, A. J. DOBBYN, F. ECKERT, E. GOLL, C. HAMPEL, G. HETZER, T. HRENAR, G. KNIZIA, C. KÖPPL, Y. LIU, A. W. LLOYD, R. A. MATA, A. J. MAY, S. J. MCNICHOLAS, W. MEYER, M. E. MURA, A. NICKLASS, P. PALMIERI, K. PFLÜGER, R. PITZER, M. REIHER, U. SCHUMANN, H. STOLL, A. J. STONE, R. TARRONI, T. THORSTEINSSON, M. WANG und A. WOLF: *MOLPRO, version 2008.1, a package of ab initio programs*, 2008. see <http://www.molpro.net>.
- [2] MEYER, W.: *Configuration Expansion by Means of Pseudonatural Orbitals*. Plenum Publishing, 1977.
- [3] WERNER, HANS JOACHIM und ERNST ALBRECHT. REINSCH: *The self-consistent electron pairs method for multiconfiguration reference state functions*. J. Chem. Phys., 76:3144–56, 1982.
- [4] CARTER, STUART, PAVEL ROSMUS, NICHOLAS C. HANDY, STEVEN MILLER, JONATHAN TENNYSON und BRIAN T. SUTCLIFFE: *Benchmark calculations of first principles rotational and ro-vibrational line strengths*. Comput. Phys. Commun., 55:71–5, 1989.
- [5] CARTER, STUART und WILFRIED. MEYER: *A variational method for the calculation of vibrational energy levels of triatomic molecules using a Hamiltonian in hyperspherical coordinates*. Journal of Chemical Physics, 93:8902–14, 1990.
- [6] BUSCH, VAS DEV, H.-A. ECKEL S. KASHARA J. WANG W. DEMENTROEDER P. SEBALD W. MEYER H. VON: *Unambiguous Proof for Berry's Phase in the Sodium Trimer: Analysis of the Transition $A_2E'' \leftarrow X_2E'$* . Physical Review Letters, 81:4584, 1998.
- [7] H.-G. KRAEMER, M. KEIL, C.B. SUAREZ W. DEMENTROEDER W. MEYER: *Vibrational structures in the $A_2E'' \leftarrow X_2E'$ system of the lithium trimer: high-resolution spectroscopy and ab initio calculations*. Chemical Physics Letters, 299:212, 1999.
- [8] M. KEIL, H.-G. KRAEMER, A. KUDELL M.A. BAIG J. ZHU W. DEMENTROEDER W. MEYER: *Rovibrational structures of the pseudorotating lithium 21Li_3 : Rotational resolved spectroscopy and ab initio calculations of the $A_2E'' \leftarrow X_2E'$ system*. Journal of Chemical Physics, 113:7414, 2000.
- [9] GRIMES, RUSSELL N.: *Boron clusters come of age*. Journal of Chemical Education, 81:657–672, 2004.
- [10] HAMRICK, Y. M., R. J. VAN ZEE und JR. WELTNER, W.: *Electron spin resonance of the boron trimer*. Journal of Chemical Physics, 95:3009–11, 1991.

- [11] LI, S., R. J. VAN ZEE und JR. WELTNER, W.: *Infrared observations of the B₃ and A₁ molecules in inert-gas matrixes at 4 K*. Chemical Physics Letters, 262:298–302, 1996.
- [12] WYSS, MURIEL, EVGUENI RIAPLOV, ANTON BATALOV, JOHN P. MAIER, THOMAS WEBER, WILFRIED MEYER und PAVEL. ROSMUS: *Electronic absorption spectra of B₃ and B-3 in neon matrices and ab initio analysis of the vibronic structure*. Journal of Chemical Physics, 119:9703–9709, 2003.
- [13] WEBER, THOMAS: *Berechnung von UV-Spektren des B₃*. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern, 2001.
- [14] ZHAI, HUA-JIN, LAI-SHENG WANG, ANASTASSIA N. ALEXANDROVA, ALEXANDER I. BOLDYREV und VYACHESLAV G. ZAKRZEWSKI: *Photoelectron Spectroscopy and ab Initio Study of B-3 and B-4 Anions and Their Neutrals*. Journal of Physical Chemistry A, 107:9319–9328, 2003.
- [15] CIAS, P., M. ARAKI, A. DENISOV und J. P. MAIER: *Gas phase detection of cyclic B₃: 2 2E' -> X₂ A₁' electronic origin band*. Journal of Chemical Physics, 121:6776–6778, 2004.
- [16] SUZUKI, HIROKO.: *Synthesis of chain molecules in regions with partially ionized carbon*. Astrophys. J., 272:579–90, 1983.
- [17] MCELVANY, STEPHEN W., BRETT I. DUNLAP und ANTHONY. O'KEEFE: *Ion molecule reactions of carbon cluster ions with deuterium and oxygen*. J. Chem. Phys., 86:715–25, 1987.
- [18] BOHME, DIETHARD K. und STANISLAW. WLODEK: *Hydrogenation of carbon-cluster cations with molecular hydrogen: implications for the growth of carbon-cluster molecules*. Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 102:133–49, 1990.
- [19] SAVIC, I. und D.. GERLICH: *Temperature variable ion trap studies of C₃H_n⁺ with H₂ and HD*. Physical Chemistry Chemical Physics, 7:1026–1035, 2005.
- [20] FAIBIS, A., E. P. KANTER, L. M. TACK, E. BAKKE und B. J. ZABRANSKY: *Geometrical structure of carbon ion (C₃⁺)*. Journal of Physical Chemistry, 91:6445–7, 1987.
- [21] GREV, ROGER S., IAN L. ALBERTS und III. SCHAEFER, HENRY F.: *C₃⁺ is bent*. Journal of Physical Chemistry, 94:3379–81, 1990.
- [22] TAYLOR, PETER R., J. M. L. MARTIN, J. P. FRANCOIS und R. GIJBELS: *Ab initio study of the carbon (C₃⁺) cation using multireference methods*. Journal of Physical Chemistry, 95:6530–4, 1991.
- [23] SZABO, ATILA; OSTLUND, NEIL S.: *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, 1996.
- [24] JAHN, H. A. und E. TELLER: *Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic State*. Proc. R Soc. A, 161:220–235, 1937.
- [25] THOM H. DUNNING, JR: *Gaussian Basis set for use in correlatet molecular calculations*. Journal of chemical Physics, 90:1007, 1988.
- [26] JOHNSON, B.R.: *On hyperspherical coordinates and mapping the internal configuration of a three body system*. Journal of Chemical Physics, 73:5051, 1980.
- [27] BATALOV, ANTON, JAN FULARA, IVAN SHNITKO und JOHN P. MAIER: *The near infrared 12A''₂ -> X₂A'₁ electronic transition of B₃ in a neon matrix*. Chemical Physics Letters, 404:315–317, 2005.

- [28] HERNANDEZ, RAMON und JACK. SIMONS: *Electronic energies, geometries, and vibrational frequencies of the ground and low-lying excited states of the boron trimer*. Journal of Chemical Physics, 94:2961–7, 1991.
- [29] HOWARD, I. A. und A. K. RAY: *A correlation study of boron dimers and trimers*. Zeitschrift fuer Physik D: Atoms, Molecules and Clusters, 42:299–301, 1997.
- [30] MARTIN, J. M. L., J. P. FRANCOIS und R. GIJBELS: *Ab initio study of boron, nitrogen, and boron-nitrogen clusters. I. Isomers and thermochemistry of B₃, B₂N, BN₂, and N₃*. Journal of Chemical Physics, 90:6469–85, 1989.
- [31] MARTIN, J. M. L., J. P. FRANCOIS und R. GIJBELS: *Potential energy surface of the boron tetramer and total atomization energies of the boron dimer, trimer, and tetramer*. Chemical Physics Letters, 189:529–36, 1992.
- [32] MARINELLI, F. und A. PELLEGATTI: *An ab initio CI determination of the low-lying electronic states of the boron trimer*. Chemical Physics Letters, 158:545–9, 1989.
- [33] KUZNETSOV, ALEKSEY E. und ALEXANDER I. BOLDYREV: *Theoretical Evidence of Aromaticity in X₃⁻ (X = B, Al, Ga) Species*. Structural Chemistry, 13:141–148, 2002.
- [34] NICOLAS, CHRISTOPHE, JINIAN SHU, DARCY S. PETERKA, MAJDI HOCHLAF, LIONEL POISSON, STEPHEN R. LEONE und MUSAHID. AHMED: *Vacuum Ultraviolet Photoionization of C₃*. Journal of the American Chemical Society, 128:220–226, 2006.
- [35] SUNIL, K. K., ANITA ORENDT, KENNETH D. JORDAN und DOUG. DEFREES: *Theoretical study of the vertical electron affinity and ionization potentials of carbon (C₃)*. Chem. Phys., 89:245–56, 1984.
- [36] RAGHAVACHARI, KRISHNAN.: *Theoretical study of the carbon trimer, and the carbon triatomic mononegative and monopositive ions (C₃, C₃⁻ and C₃⁺)*. Chemical Physics Letters, 171:249–53, 1990.
- [37] MARTIN, J. M. L., J. P. FRANCOIS und R. GIJBELS: *Some cost-effective approximations to CCSD and QCISD*. Chemical Physics Letters, 172:354–60, 1990.
- [38] GREV, ROGER S., IAN L. ALBERTS und III. SCHAEFER, HENRY F.: *C₃⁺ is bent [Erratum to document cited in CA112(21):197251t]*. Journal of Physical Chemistry, 94:8744, 1990.
- [39] SCUSERIA, GUSTAVO E.: *The open-shell restricted Hartree-Fock singles and doubles coupled-cluster method including triple excitations CCSD(T): application to the carbon triatomic monopositive ion*. Chemical Physics Letters, 176:27–35, 1991.
- [40] WATTS, JOHN D., JOHN F. STANTON, JURGEN GAUSS und RODNEY J. BARTLETT: *A coupled-cluster study of the ground state of the carbon triatomic monopositive ion*. Journal of Chemical Physics, 94:4320–7, 1991.
- [41] WANG, R., Y. SHENG, C. L. YANG und Z. H. ZHU: *The molecular structure and the analytical potential energy function of C₃⁺(X2B2) and C₃⁻(X2Pg)*. THEOCHEM, 587:25–31, 2002.
- [42] ANDREW M. MCANOY, SURESH DUA, DETLEF SCHROEDER JOHN H. BOWIE und HELMUT SCHWARZ: *The formation of neutral CCC and its radical cation from the CCC radical anion in the gas phase. A joint experiment and theoretical study*. J. Chem. Soc., Perkin Transaktion 2, Seiten 1647–1652, 2002.

- [43] RUSS, NICHOLAS J., T. DANIEL CRAWFORD und GREGORY S.. TSCHUMPER: *Real versus artificial symmetry-breaking effects in Hartree-Fock, density-functional, and coupled-cluster methods*. Journal of Chemical Physics, 120:7298–7306, 2004.
- [44] PETERSON, KIRK A., RICK A. KENDALL und JR. DUNNING, THOM H.: *Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. III. Configuration interaction calculations on first row homonuclear diatomics*. Journal of Chemical Physics, 99:9790–805, 1993.

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Prof. Meyer, der mich auch nach seiner Emeritierung und an Wochenenden immer voll unterstützt hat. Ebenso danke ich Prof. Niedner-Schatteburg für die Übernahme des zweiten Gutachtens, sowie Prof. Goßen für den Vorsitz in der Promotionskommission.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Kollegen und ehemaligen Kollegen der Theoretischen und der Physikalischen Chemie für das angenehme Arbeitsklima und das positive soziale Umfeld bedanken.

Dem RHRK und dem ITWM danke ich für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit.

Zu letzt möchte ich noch unseren beiden Sekretärinnen Frau Heieck und Frau Krull bedanken, die bei allen nicht wissenschaftlichen Problemen mit Rat und Tat zur Seite standen.

Lebenslauf

Thomas Weber

geboren am 21.03.1974 in Neuwied

Schulbildung

1980-1984 Grundschule St. Georg Neuwied/Irlich
1984-1989 Hauptschule Irlich-Feldkirchen (Neuwied)
1989-1993 Peter Altmeier Gymnasium Montabaur

Zivildienst

9/1993-11/1994 Zivildienst St. Elisabeth Krankenhaus Neuwied

Studium

1994-2001 Studium Diplom Chemie an der Universität Kaiserslautern
9/1997 Diplomvorprüfung
8/2000-5/2001 Diplomarbeit in Theoretischer Chemie,
Betreuer: Prof. Dr. Wilfried Meyer

Promotion

6/2001-6/2009 Promotion in Theoretischer Chemie an der TU Kaiserslautern,
Betreuer: Prof. Dr. Wilfried Meyer
6/2001-9/2007 wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Chemie