

RHEINLAND-PFÄLZISCHE TECHNISCHE UNIVERSITÄT
KAISERSLAUTERN-LANDAU
FACHBEREICH CHEMIE

MPI/OpenMP Hybrid Parallelisierung eines CAS-Spin-Bahn-CI Programms und Anwendung auf einen fünfkernigen Osmium-Nickel Komplex

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern zur
Erlangung des akademischen Grades „Doktor der Naturwissenschaften“ genehmigte

Dissertation
D 386

vorgelegt von
Andreas Heimermann

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 07.12.2023

Dezember 2023

Betreuer: Prof. Dr. Christoph van Wüllen

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2014 bis September 2023 im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern unter der Betreuung von Prof. Dr. Christoph van Wüllen angefertigt

Promotionskommission:

- | | |
|---------------------|--------------------------------|
| Vorsitzende | Prof. Dr. Elke Richling |
| 1. Berichterstatter | Prof. Dr. Christoph van Wüllen |
| 2. Berichterstatter | Prof. Dr. Hans-Jörg Krüger |

„So long and thanks for all the fish.“
(Douglas Adams)

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	III
Abkürzungs- & Symbolverzeichnis	IV
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Elektronenkorrelation	5
2.1.1. Die Lösung des Problems der Elektronenkorrelation	5
2.1.2. Multiconfigurational self-consistent field	6
2.2. Berücksichtigung relativistischer Effekte	7
2.2.1. Die Dirac-Gleichung	7
2.2.2. Das Douglas-Kroll-Hess (DKH) Verfahren	8
2.2.3. Elektronenwechselwirkung bei dem DKH Verfahren	10
2.2.4. Quantenchemische Beschreibung der Spin-Bahn Wechselwirkung	12
2.3. Magnetische Eigenschaften und deren Berechnung	14
2.3.1. Einführung in molekularen Magnetismus	14
2.3.2. Spinrotation	16
2.4. Parallelisierung	19
2.4.1. <i>Shared Memory</i> Parallelisierung (SMP)	20
2.4.2. <i>Distributed Memory</i> Parallelisierung	21
2.4.3. MPI/OpenMP Hybrid Parallelisierung	22
3. Weiterentwicklung und Parallelisierung des CASOCI Programms	25
3.1. Vorstellung des CASOCI Programms	25
3.2. Die Subroutine <code>sigma_construction</code>	29
3.2.1. Erzeugen von Spin-Strings	29
3.2.2. Berechnung der σ -Vektoren	32
3.2.3. OpenMP Parallelisierung von <code>sigma_construction</code>	39
3.3. MPI Parallelisierung des CASOCI Programms	40
3.3.1. Speichermanagement	40
3.3.2. Erläuterung der relevanten MPI Begriffe	41
3.3.3. Darstellung der implementierten MPI Parallelisierung	42
3.4. MPI/OpenMP Hybrid Parallelisierung des CASOCI Programms	44
4. Anwendung: Analyse eines fünfkernigen Osmium-Nickel Komplexes	45
4.1. Übersicht über die verwendeten Programme	45

4.2.	Der Os_2Ni_3 -Komplex	45
4.3.	Exkurs: CASSCF und ROHF Gewichte	47
4.3.1.	Verwendete Besetzungszahlen in INTDRV	49
4.4.	Rechnungen an Modellsystemen	49
4.4.1.	Ein OsNi-Modellsystem	49
4.4.2.	Ein OsNiZn-Modellsystem	51
4.5.	Rechnungen an diamagnetisch substituierten Varianten des Os_2Ni_3 -Komplexes	57
4.5.1.	Dreifach diamagnetisch substituierte Os_2Ni_3 -Komplexe des Typs $\text{Os}(x)\text{-Ni}(y)$	57
4.5.2.	Bestimmung von Tensoren mit Hilfe von Ein- und Zweizentren-Rechnungen zur Berechnung von Mehrzentren-Eigenschaften	65
4.5.3.	Zweifach diamagnetisch substituierte Os_2Ni_3 -Komplexen des Typs $\text{Os}(x)\text{-Ni}(y)\text{-Ni}(z)$	69
4.5.4.	Zweifach diamagnetisch substituierte Os_2Ni_3 -Komplexen des Typs $\text{Os}(1)\text{-Os}(2)\text{-Ni}(x)$	72
4.5.5.	Exkurs: Energiebetrachtungen als Möglichkeit der schnellen Kontrolle von ROHF Rechnungen	73
4.5.6.	Vergleich der g-Tensoren zur Verifikation der Methode	74
4.5.7.	Einführung eines neuen Koordinatensystems	75
4.6.	Rechnungen am C_3 -symmetrischen Os_2Ni_3 -Komplex	78
4.6.1.	Ergebnisse der Rechnungen und Bestimmung der Tensoren	78
4.6.2.	Erhalten der passenden Tensoren durch Spinrotationen am Beispiel $\text{Os}(1)\text{-Ni}(1)$	80
4.6.3.	Ausweitung der Vorgehensweise auf alle zwei- und dreifach diamagnetisch substituierten Os_2Ni_3 -Komplexe	84
4.6.4.	Eliminierung des antisymmetrischen Austauschs	89
4.6.5.	Rotation der Spinrotationsmatrix um die x -Achse	90
4.6.6.	Generalisierung der Methode	93
4.7.	Berechnung der χT -Kurve des Os_2Ni_3 -Gesamtkomplexes	98
4.7.1.	Vergleich der berechneten χT -Kurve mit den experimentellen Daten	98
4.7.2.	Skalierung der Austauschkopplung	98
4.7.3.	Bedeutung des Einzelionentensors am Nickel für die magnetischen Eigenschaften des Os_2Ni_3 -Komplexes	102
4.7.4.	Vergleich der Werte	104
4.7.5.	Fazit	104
5.	Zusammenfassung und Ausblick	107
A.	Anhang - Mathematische Grundlagen	VII
A.1.	Zwei-Elektronen Anteil von \hat{H}	VII
A.2.	aaaa	VIII

A.3. Bestimmung eines neuen Koordinatensystems aus drei Punkten in einem dreidimensionalen Raum	VIII
B. Anhang - Daten	XI
B.1. Komplexkoordinaten	XI
B.1.1. Os-Ni Modellkomplex	XI
B.1.2. Os-Ni-Zn Modellkomplex	XII
B.1.3. Os ₂ Ni ₃ -Komplex	XIII
B.1.4. Os ₂ Ni ₃ -Komplex in C ₃ Symmetrie	XIX
B.2. Basissätze	XXV
B.2.1. Nickel - HiraoNakajimaContDKH	XXV
B.2.2. Iridium - HiraoNakajimaContDKH	XXVIII
B.2.3. Osmium - HiraoNakajimaContDKH	XXXII
B.2.4. Zink - HiraoNakajimaContDKH	XXXVI
B.3. Besetzungszahlen	XXXIX
B.4. Verwendete Roothaan Parameter	XLI
B.5. Aufspaltungen	XLVIII
B.5.1. CASOCI Aufspaltungen des Os ₂ Ni ₃ -Komplexes in C ₃ Symmetrie	LIV
B.6. Tensoren	LVI
B.6.1. Os ₂ Ni ₃ -Komplex	LVI
B.6.2. Os ₂ Ni ₃ -Komplex in C ₃ Symmetrie	LXII
B.7. Energien	LXXIV
Literaturverzeichnis	LXXV
Danksagung	LXXX
Danksagung	LXXXI
Selbstständigkeitserklärung	LXXXIII
Abstract	LXXXV
Lebenslauf	LXXXVII

Abkürzungs- & Symbolverzeichnis

CAS	<i>complete active space</i>
CASSCF	<i>complete active space self-consistent field</i>
CI	Konfigurationswechselwirkung, <i>configuration interaction</i>
CISD	<i>configuration interaction singles & doubles</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DKH	Douglas-Kroll-Hess
DKH n	Douglas-Kroll-Hess n -ter Ordnung
DM	Dzyaloshinskii–Moriya
DMRG	Dichtematrix Renormalisierungsgruppe, <i>denisty matrix renormalization group</i>
ESR	Elektronenspinresonanz
GZ	Grundzustand bzw. Grundzustände
ITO	irreduzible Tensor Operatoren
MCSCF	<i>multiconfigurational self-consistent field</i>
MPI	<i>Message-Passing Interface</i>
OMP	Open Multi-Processing
OpenMP	Open Multi-Processing
SMP	<i>Shared Memory</i> Parallelisierung
SOMF	<i>spin-orbit mean-field</i>
ZFS	Nullfeldaufspaltung, <i>zero field splitting</i>

1. Einleitung

Einzelmolekülmagnete (*single-molecule magnets*, SMM) sind paramagnetische Moleküle, die sich durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes magnetisieren lassen, und die diese Magnetisierung nach Entfernen des Feldes über eine gewisse Zeit aufrechterhalten. Die erste Publikation über Einzelmolekülmagnete erschien 1991 und berichtete über die besonderen Eigenschaften von Mn₁₂-Acetat ([Mn₁₂O₁₂(MeCO₂)₁₆(H₂O)₄)]^[1]. Seit dem herrscht großes Interesse an Einzelmolekülmagneten aufgrund ihrer potentiellen Einsatzmöglichkeiten im Bereich der Spintronik. Eine ist zum Beispiel die Anwendung als magnetischer Speicher^[2]. Dafür ist es wichtig, dass ein entsprechendes Molekül die Magnetisierung nach entfernen des externen Feldes möglichst lange aufrecht erhält. Dazu muss der Grundzustand gut von den höher liegenden Zuständen separiert sein und über eine große Anisotropie verfügen.

Strukturell setzen sich Einzelmolekülmagnete gewöhnlich aus einem oder mehreren Metallionen mit ungepaarten Elektronen zusammen, die von diamagnetischen, organischen Liganden umgeben sind. Diese offenschaligen Metallzentren können Übergangsmetalle oder auch f-Block Elemente sein und sind in der Regel verantwortlich für die elektronischen und magnetischen Eigenschaften des Moleküls. Während die magnetischen Eigenschaften von Molekülen mit nur einem offenschaligen Metallzentrum, also von einkernigen Komplexen, relativ uninteressant sind, steigt deren Komplexität, wenn mehrere solcher Metallzentren vorhanden sind und miteinander wechselwirken. Für die magnetischen Eigenschaften eines Systems sind die Eigenzustände in einem recht engen Energiebereich oberhalb der Grundzustands relevant. Dieser Bereich kann oft recht gut durch einen effektiven Hamilton Operator, dem (Mehrzentren-) Spin-Hamilton Operator^[3] wiedergegeben werden. Teile der Parameter sind lokaler Natur und sind für ein bestimmtes Ion in einer bestimmten Ligandenumgebung nahezu die gleichen wie im einkernigen Fall. Dazu gehören g-Matrizen und D-Tensoren. Dabei beschreiben g-Matrizen die lokalen magnetischen Momente eines Spinzentrens und D-Tensoren die Wechselwirkung des lokalen Spins mit seiner Umgebung (Nullfeldaufspaltung). Die Wechselwirkung zwischen den Spinzentren durch den isotropen Austauschkopplungsparameter J und den anisotropen Austausch-tensor D_{ij} beschrieben.

Bei der Untersuchung mehrkerniger Übergangsmetallkomplexe in quantenchemischen Rechnungen wird häufig ebenfalls versucht, Parameter für einen Spin-Hamilton Operator zu extrahieren, um mit den Experimentellen Werten vergleichen zu können. Da die Spin-Bahn Wechselwirkung bei Übergangsmetallkomplexen den Hauptbeitrag zur Anisotropie des g-Tensors, zur Einzelionen-Nullfeldaufspaltung und zum anisotropen Austausch leistet, muss diese in der quantenchemischen Methode zwingend enthalten sein. Eine mögliche Realisierung gelingt durch den *broken symmetry* Ansatz im Rahmen von zweikomponentigen Dichtefunktional-Rechnungen^[4-6]. Liegt im betrachteten System al-

lerdings ein quasi-entarteter Grundzustand vor, versagt diese Vorgehensweise.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die dazu führen können, dass der Grundzustand eines Systems, bestehend aus mehreren Austausch gekoppelten Übergangsmetallzentren, Quasi-Entartung aufweist. Die erste Möglichkeit entsteht, wenn mehrere Spinmultipletts mit ähnlicher Energie miteinander koppeln. Eine andere, wenn ein einzelnes Spinzentrum bereits quasi-Entartung aufweist.

Um quasi-entartete Systeme zu beschreiben, werden Methoden benötigt, die statische Korrelation beinhalten, also wellenfunktionsbasierte Methoden, die dem Multikonfigurations-Ansatz folgen. Deshalb basieren viele Ansätze zur Beschreibung mehrkerniger Übergangsmetallkomplexe auf CASSCF Wellenfunktionen. Wie bereits erwähnt, muss eine Methode zur Beschreibung magnetischer Eigenschaften ebenfalls Spin-Bahn Wechselwirkung berücksichtigen. Spin-Bahn CI ist eine gängige Methode, um Beides zu vereinen. In der Regel wird dabei zunächst eine skalare CI, also ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn Wechselwirkung, durchgeführt. In einem zweiten Schritt werden die skalaren Zustände mit einem Spin-Bahn Operator gekoppelt. Der Nachteil ist, dass in der skalaren CI Rechnung sämtliche quasi-entarteten Zustände enthalten sein müssen. Deren Zahl kann bei mehrkernigen Übergangsmetallkomplexen sehr groß werden. Einen anderen Weg geht das CAS Spin-Orbit CI (CASOCI) Programm^[7], dessen Entwicklung zunächst Gegenstand der Dissertation von Tilmann Bodenstern war^[8]. Hier werden im Gegensatz zum zweistufigen Verfahren der skalare und der Spin-Bahn Operator gemeinsam diagonalisiert. Dies hat den großen Vorteil, dass nur eine vergleichsweise geringe Zahl von CI Vektoren konstruiert werden muss, da die Spin-Bahn Wechselwirkung die Quasi-Entartung aufhebt und bei Einzelmolekülmagneten zur Beschreibung magnetischer Eigenschaften nur die niedrig liegenden Zustände von Interesse sind.

Da die Spin-Bahn Wechselwirkung der wichtigste Beitrag zur magnetischen Anisotropie von Übergangsmetallkomplexen ist, sind mehrkernige Komplexe bestehend auf 3d- und 5d-Übergangsmetallen besonders interessant. Dabei können erstere durch mehrere ungepaarte Elektronen dafür sorgen, dass der Komplex ein großes magnetisches Moment aufweist. Letztere verfügen in der Regel nur über wenige ungepaarte Elektronen, besitzen stattdessen aber eine große Spin-Bahn Kopplungskonstante. Eine Kombination beider birgt also das Potential zum Design guter Einzelmolekülmagnete zur Verwendung im Bereich magnetischer Speicher.

Ein solcher Übergangsmetallkomplex ist $[\text{Ni}(\text{tmphen})_2]_3[\text{Os}(\text{CN})_6]_2$ (tmphen = 3,4,7,8-Tetramethyl-1,10-Phenanthrolin), ein fünfkerniger Osmium-Nickel-Komplex, der in der Gruppe von Kim R. Dunbar experimentell untersucht wurde^[9]. Im Experiment wurden die temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität des Komplexes gemessen und durch Fit mit einem Spin-Hamilton Operator magnetische Parameter bestimmt. Die Autoren schreiben, dass der ermittelte D-Wert „unrealistisch hoch“ (Zitat) sei und geben als Begründung die Vernachlässigung von anisotropem Austausch zwischen den Osmium- und Nickelionen an. In einer weiteren Arbeit der Gruppe^[10] wurde ein weiterer Fit gezeigt, bei dem anisotroper Austausch berücksichtigt wurde, die Nullfeldaufspaltung an den Nickelionen jedoch nicht. Außerdem musste ein bestimmter Beitrag von Temperatur unabhängigen Paramagnetismus angenommen werden, um eine Übereinstimmung

der gefitteten mit der experimentellen χT -Kurve im Temperaturbereich 150 – 300 K zu erzielen.

Die Frage, welchen Einfluss der anisotrope Austausch hat, soll mit Hilfe des CASOCI Programms beantwortet werden. Dazu soll da CASOCI Programm zunächst um eine Parallelisierung erweitert werden, die das Programm befähigt, dreikernige, diamagnetisch substituierte Varianten des fünfkernigen Osmium-Nickel Komplexes zu rechnen.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Elektronenkorrelation

Elektronen gehen sich aus dem Weg, sie bewegen sich also nicht unabhängig voneinander. Dies wird Elektronenkorrelation genannt^[11]. Bereits das sich aus dem Weg Gehen von Elektronen gleichen Spins, hervorgerufen durch die Bedingung, dass die Wellenfunktion antisymmetrisch sein soll (Pauli Prinzip), ist eine Form der Korrelation. Diese wird als Fermi Korrelation bezeichnet und bereits auf Hartree-Fock Niveau berücksichtigt.

Des Weiteren wird zwischen dynamischer und statischer Korrelation unterschieden. Dabei bezeichnet die dynamische Korrelation das sich aus dem Weg Gehen von Elektronen gleichen Spins aufgrund von Coulomb Abstoßung. Statische Korrelation tritt bei (quasi-) Entartung des Grundzustandes mit niedrig liegenden angeregten Zuständen auf. Diese Arten der Korrelation sind in Hartree-Fock nicht enthalten und die Korrelationsenergie E_{corr} ist allgemein definiert als die Differenz der exakten nicht-relativistischen Energie E_{nrl} und der Hartree-Fock Energie E_{HF}

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{nrl}} - E_{\text{HF}} . \quad (2.1)$$

2.1.1. Die Lösung des Problems der Elektronenkorrelation

Elektronenkorrelation lässt sich berücksichtigen, indem die Wellenfunktion nicht durch eine einzelne Slater-Determinante beschreiben wird, sondern durch eine Linearkombination aus Slater-Determinanten. Diese Methode wird Konfigurationswechselwirkung genannt (*configuration interaction*, CI). Die allgemeine Form für den CI Ansatz ist durch

$$\Psi_{\text{CI}} = \sum_i C_i \Phi_i , \quad (2.2)$$

gegeben. Ψ_{CI} ist die CI Wellenfunktion, C_i sind die CI-Koeffizienten und Φ_i die Slater-Determinanten. In einem N -Elektronensystem werden aus einem Satz von Spinorbitalen N ausgewählt, um die Slater-Determinanten zu bilden. Die Bestimmung der CI-Koeffizienten gelingt über eine variationelle Optimierung des Erwartungswerts der elektronischen Energie^[11]

$$\frac{\partial}{\partial C_i} \frac{\langle \Psi_{\text{CI}} | \hat{H} | \Psi_{\text{CI}} \rangle}{\langle \Psi_{\text{CI}} | \Psi_{\text{CI}} \rangle} = 0 . \quad (2.3)$$

Dies entspricht einem Eigenwertproblem

$$\mathbf{HC} = EC \quad (2.4)$$

mit der CI-Matrix \mathbf{H}

$$H_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle, \quad (2.5)$$

dem Energieeigenwert E und dem Eigenvektor \mathbf{C} , der die CI-Koeffizienten enthält. Das Eigenwertproblem lässt sich durch Diagonalisierung der CI-Matrix lösen.

Werden alle Slater-Determinanten konstruiert, die in einer gegebenen Basis aus M Spinorbitalen möglich sind, spricht man von *Full CI*. In einer gegebenen Basis entspricht dies der exakten Lösung der Schrödinger-Gleichung. Die Zahl der Determinanten wächst mit der Zahl der Spinorbitale M und Elektronen N faktoriell:

$$N_{\text{det}} = \binom{M}{N} = \frac{M!}{N!(M-N)!} \quad (2.6)$$

Dies begrenzt die Möglichkeit der Anwendung auf sehr kleine Systeme.

Die *Full CI* Wellenfunktion enthält relativ zur Hartree-Fock Slater-Determinante auch alle, die zu „angeregten“ Konfigurationen gehören. Die Slater-Determinanten lassen sich nach Grad der Anregung gruppieren. Da nicht alle gleichermaßen zur Korrelationsenergie beitragen, kann der Konfigurationsraum dadurch beschränkt werden, dass nur bestimmte Anregungsgrade zugelassen werden. In der CISD (CI *singles & doubles*) Wellenfunktion sind beispielsweise neben der Grundzustandskonfiguration nur einfach- und zweifach-Anregungen enthalten.

2.1.2. Multiconfigurational self-consistent field

Die MCSCF (*multiconfigurational self-consistent field*) Methode eignet sich besonders zur Beschreibung von Systemen, in denen die statische Korrelation dominiert, in denen der Grundzustand also (quasi-) entartet ist. Auch die MCSCF Wellenfunktion ist eine Linearkombination aus Slater-Determinanten, aber neben den CI-Koeffizienten werden hier auch die Orbitale optimiert^[12]. Die gleichzeitige Optimierung der Molekülorbital- und CI-Koeffizienten ermöglicht im Vergleich zum CI-Ansatz mit Hartree-Fock Orbitalen kompaktere Wellenfunktionen. Zur Optimierung werden meist das Newton-Raphson Verfahren zweiter Ordnung oder der *Super-CI* Ansatz verwendet^[13,14].

Als Ergebnis einer MCSCF Rechnung werden ein Zustand, der eine Linearkombination aus Konfigurationen ist, und für diesen optimierte Orbitale erhalten. Welche Konfigurationen dabei eingehen, ist abhängig von dem jeweiligen Problem. In der Regel werden die Molekülorbitale in aktive und inaktive Orbitale unterteilt. Die unterschiedlichen Slater-Determinanten werden durch Verteilen der Elektronen in die Orbitale des aktiven Raums gebildet. Gehen alle Konfigurationen ein, die möglich sind, entspricht das einer *Full CI* im Raum der aktiven Orbitale und wird *complete active space self-consistent field* (CASSCF) genannt^[15]. Enthielte der aktive Raum alle Molekülorbitale, entspräche dies einer *Full CI* Rechnung.

Bei manchen Rechnungen ist es vorteilhaft, die Orbitale nicht für einen einzigen Zustand zu optimieren, sondern so, dass sie für ein gewichtetes Mittel von Zuständen (*state-averaged*) die Energie minimieren^[16]. Dies ermöglicht eine balancierte Beschreibung meh-

erer Zustände. Die Wellenfunktion eines Zustands m ist definiert als eine Linearkombination aus Konfigurationen Φ_i

$$\Psi_{\text{MCSCF}}^m = \sum_i C_i^m \Phi_i . \quad (2.7)$$

Diese Zustände sollen orthonormal sein und nicht miteinander wechselwirken:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{\text{MCSCF}}^m | \Psi_{\text{MCSCF}}^n \rangle &= \delta_{mn} , \\ \langle \Psi_{\text{MCSCF}}^m | \hat{H} | \Psi_{\text{MCSCF}}^n \rangle &= E_n \delta_{mn} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Das gewichtete Energiemittel der Zustände E_{av} , das durch Optimieren der Orbitale minimiert wird, ist gegeben durch

$$E_{av} = \sum_m w_m E_m = \sum_m w_m \langle \Psi_{\text{MCSCF}}^m | \hat{H} | \Psi_{\text{MCSCF}}^m \rangle , \quad (2.9)$$

mit den Gewichten w_m . Die Vorteile eines *state average* können ein besseres Konvergenzverhalten sowie eine höhere Flexibilität der Orbitale sein, wenn diese in einer auf eine MCSCF Rechnung aufbauenden Rechnung verwendet werden.

2.2. Berücksichtigung relativistischer Effekte

2.2.1. Die Dirac-Gleichung

Relativistische Effekte lassen sich mit der Dirac-Gleichung berücksichtigen^[17,18]

$$\hat{h}_D \Psi = \begin{pmatrix} V + mc^2 & c\vec{\sigma}\hat{\mathbf{p}} \\ c\vec{\sigma}\hat{\mathbf{p}} & V - mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} . \quad (2.10)$$

Diese beschreibt die Bewegung eines Elektrons in einem externen Feld V , welches in einem Molekül dem elektrostatischen Feld der Atomkerne entspricht. \hat{h}_D ist der Dirac Operator, Ψ ist eine vierkomponentige Wellenfunktion, bestehend aus den zweikomponentigen Spinoren ϕ und χ

$$\Psi = \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} , \quad \phi = \begin{pmatrix} \phi^\alpha \\ \phi^\beta \end{pmatrix} , \quad \chi = \begin{pmatrix} \chi^\alpha \\ \chi^\beta \end{pmatrix} , \quad (2.11)$$

m ist die Masse eines Elektrons, c ist die Lichtgeschwindigkeit, $\hat{\mathbf{p}}$ ist der Impulsoperator und $\vec{\sigma}$ ein Vektor, der aus den Pauli-Spinmatrizen

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} , \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} , \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

besteht. Der Dirac Operator ist nur ein Ein-Elektronen Operator. Eine Möglichkeit die Elektron-Elektron Wechselwirkung zu berücksichtigen ist der Dirac-Coulomb-Breit Operator^[19,20]

$$\hat{H}_{\text{DCB}} = \sum_i \hat{h}_D(i) + \sum_{i>j} \frac{1}{\mathbf{r}_{ij}} + \sum_{i>j} \hat{B}_{ij} . \quad (2.13)$$

Dieser enthält den nicht-relativistischen Coulomb Operator $1/r_{ij}$ sowie den Breit Operator \hat{B}_{ij} , der Retardierungseffekte und die magnetische Wechselwirkung der Elektronen berücksichtigt.

2.2.2. Das Douglas-Kroll-Hess (DKH) Verfahren

Die Dirac-Gleichung beschreibt Zustände positiver und negativer Energie, wovon für die Quantenchemie nur Erstere relevant sind. Dies führt dazu, dass das Variationsprinzip nicht mehr ohne Weiteres angewandt werden kann (*variational collapse*). In zweikomponentigen Verfahren werden daher die elektronischen von den positronischen Zuständen entkoppelt, was sie variationell stabil macht. Ein zweikomponentiger oder auch quasirelativistischer Operator soll für den Bereich der positiven Energie das gleiche Spektrum liefern wie der Dirac Operator.

Ähnlich der Foldy-Wouthuysen Transformation^[21] wird beim Douglas-Kroll-Hess Verfahren^[22,23] (DKH) versucht, mittels unitärer Transformation eine Block-Diagonalisierung des Dirac Operators durchzuführen, sodass die zweikomponentigen Operatoren \hat{h}_+ für den Bereich positiver Energie und \hat{h}_- für den Bereich negativer Energie erhalten werden

$$U\hat{h}_D U^\dagger = \begin{pmatrix} \hat{h}_+ & 0 \\ 0 & \hat{h}_- \end{pmatrix}. \quad (2.14)$$

U ist ein unitärer vierkomponentiger Operator ($U^\dagger U = U U^\dagger = 1$). Löst man die zweikomponentige Schrödinger-Gleichung

$$\hat{h}_+ \Psi_+ = E \Psi_+, \quad (2.15)$$

erhält man als Lösung die Eigenwerte der elektronischen Zustände der Dirac-Gleichung. U lässt sich im allgemeinen Fall nicht bestimmen. Die Lösung ist eine Zerlegung in eine Sequenz einfacherer unitärer Transformationen, die die Außerdiagonalelemente von \hat{h}_D schrittweise kleiner machen^[24]

$$U = \dots U_3 U_2 U_1 U_0 = \prod_{k=0}^{\infty} U_k. \quad (2.16)$$

Der erste Schritt in der Douglas-Kroll Entwicklung entspricht der Foldy-Wouthuysen Transformation für ein freies Teilchen. Da für ein freies Teilchen die Dirac-Gleichung exakt lösbar ist, lassen sich dafür h_+ bzw. \hat{h}_0

$$\hat{h}_0 = +\sqrt{m^2 c^4 + c^2 \hat{\mathbf{p}}^2} = \hat{E}_0 \quad (2.17)$$

und somit U_0

$$U_0 = \begin{pmatrix} \hat{A} & \hat{A}\hat{R} \\ -\hat{A}\hat{R} & \hat{A} \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

mit

$$\hat{A} = \sqrt{\frac{\hat{E}_0 + mc^2}{2\hat{E}_0}} \quad \text{und} \quad \hat{R} = \frac{c\vec{\sigma}\hat{\mathbf{p}}}{\hat{E}_0 + mc^2} \quad (2.19)$$

bestimmen. Im weiteren Verlauf wird zwischen Diagonal (E_i) - und Außerdiagonal (O_i) -Blöcken unterschieden. Der Index i gibt dabei die Potenz im externen Potential V bzw. im Kernpotential Z an. U_0 angewandt auf den Dirac Operator ergibt

$$U_0 \hat{h}_D U_0^\dagger = U_0 \begin{pmatrix} mc^2 + V & c\vec{\sigma}\hat{\mathbf{p}} \\ c\vec{\sigma}\hat{\mathbf{p}} & -mc^2 + V \end{pmatrix} U_0^\dagger = \begin{pmatrix} \hat{E}_0 & 0 \\ 0 & -\hat{E}_0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \hat{E}_1 & \hat{O}_1 \\ \hat{O}_1^\dagger & \hat{E}_1 \end{pmatrix}. \quad (2.20)$$

Dies ist, aufgeteilt in Diagonal- und Außerdiagonal-Blöcke,

$$\hat{h}_D^{(1)} = U_0 \hat{h}_D U_0^\dagger = \hat{E}_0^{(0)} + \hat{E}_1^{(0)} + \hat{O}_1^{(0)}. \quad (2.21)$$

Dabei entspricht der obere Index k in $\hat{h}_D^{(k+1)}$ dem k in U_k . Die weiteren U_k können als Exponentialoperatoren definiert werden^[25]

$$U_k = \exp(W_k) \quad \text{mit} \quad W_k = \begin{pmatrix} 0 & w_k \\ -w_k^\dagger & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.22)$$

Damit die Außerdiagonal-Blöcke kleiner werden, muss W_k proportional zu Z^k sein. Eine Transformation beliebiger Ordnung $h_D^{(k+1)}$ ergibt sich dann aus der Transformation von $\hat{h}_D^{(k)}$ mit $W_k \sim Z^k$. Mit Hilfe der Baker-Campbell-Hausdorff Formel^[19]

$$\exp(A) B \exp(-A) = \sum_m \frac{1}{m!} [A, B]_m \quad \text{mit} \quad [A, B]_m = [A, [A, [A, B]_{m-1}]] \quad \text{und} \quad [A, B]_0 = B \quad (2.23)$$

ergibt sich für $h_D^{(k+1)}$:

$$\begin{aligned} \hat{h}_D^{(k+1)} &= U_k \hat{h}_D^{(k)} U_k^\dagger = \exp(W_k) \hat{h}_D^{(k)} \exp(-W_k) \\ &= \hat{h}_D^{(k)} + [W_k, \hat{h}_D^{(k)}] + \frac{1}{2} [W_k, [W_k, \hat{h}_D^{(k)}]] + \frac{1}{6} [W_k, [W_k, [W_k, \hat{h}_D^{(k)}]]] \dots \end{aligned} \quad (2.24)$$

Die Schreibweise $[A, B]$ wird als Kommutator bezeichnet und ist definiert als:

$$[A, B] = AB - BA. \quad (2.25)$$

Mit jedem Transformationsschritt $k + 1$ wird der führende Außerdiagonalterm der Ordnung k eliminiert. Der neue führende Außerdiagonalterm ist dann von der Ordnung $k + 1$. In $\hat{h}_D^{(k)}$ sind alle Diagonalterme bis Z^{2k+1} identisch mit $\hat{h}_D^{(\infty)}$ („2n+1-Gesetz“^[25]).

Der Douglas-Kroll-Hess Operator beliebiger Ordnung $\hat{h}_{\text{DKH}n}$ setzt sich zusammen aus den Diagonalblöcken E_k , die mit $\hat{h}_D^{(\infty)}$ identisch sind:

$$\hat{h}_{\text{DKH}n} = \sum_{k=0}^n E_k \quad (2.26)$$

Dies bedeutet, dass bereits nach einer Transformation mit U_1 Douglas-Kroll-Hess 3. Ordnung (DKH₃) erreicht wird. Da sich eine Douglas-Kroll Entwicklung unendlicher Ordnung nicht realisieren lässt, muss die Reihe abgebrochen werden. Bereits mit DKH₂ werden gute Ergebnisse erzielt^[24], die häufigste Anwendung findet DKH₄.

Damit sich die Douglas-Kroll Methode in Rechnungen verwenden lässt, müssen die Basisfunktionen Eigenfunktionen von $\hat{\mathbf{p}}^2$ sein, was im Allgemeinen nicht der Fall ist. Dieses Problem konnte Hess^[23] lösen: Die Matrixdarstellung von $\hat{\mathbf{p}}^2$ wird in einer unkontrahierten Basis aus Gaußfunktionen diagonalisiert. Die daraus entstehende Basis ist dann näherungsweise Eigenfunktion zu $\hat{\mathbf{p}}^2$.

2.2.3. Elektronenwechselwirkung bei dem DKH Verfahren

Wie der Dirac Operator ist auch der Douglas-Kroll Operator in der dargestellten Form nur ein Ein-Elektronen Operator. Bei Berücksichtigung der Elektron-Elektron Wechselwirkung muss statt des reinen Kernpotentials V_{nuc} ein effektives Potential V_{eff} verwendet werden, das sich im Kohn-Sham Formalismus aus dem Kernpotential, dem Hartree-Potential V_{H} und dem Austausch-Korrelations-Potential V_{xc} zusammensetzt^[26]

$$V_{\text{eff}} = V_{\text{nuc}} + V_{\text{H}} + V_{\text{xc}} . \quad (2.27)$$

Ein zweikomponentiger Operator \hat{h}_+ ist dann von diesem effektiven Potential abhängig: $\hat{h}_+^{(V_{\text{eff}})}$. Wird damit die zweikomponentige Gleichung

$$\hat{h}_+^{(V_{\text{eff}})} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.28)$$

gelöst, werden die zweikomponentigen Orbitale ψ_i sowie die Orbitalenergien ϵ_i erhalten. Die Orbitalenergien entsprechen denen einer vierkomponentigen Rechnung. Die vierkomponentige Elektronendichte ρ^{4c} unterscheidet sich von der Elektronendichte ρ^{2c} , die mit zweikomponentigen Spinoren erhalten wird:

$$\begin{aligned} \rho^{4c} &= \sum_i^{\text{occ}} \{ \phi_i^* \phi_i + \chi_i^* \chi_i \} , \\ \rho^{2c} &= \sum_i^{\text{occ}} \psi_i^* \psi_i , \\ \rho^{4c} &\neq \rho^{2c} \end{aligned} \quad (2.29)$$

Da das effektive Potential von der Elektronendichte abhängt, wird bei der Verwendung zweikomponentiger Spinoren ein falsches V_{eff} erhalten. Dieser Fehler wird auch *picture change effect* genannt.

Eine Möglichkeit dieses Problem zu lösen ist die Modellpotential-Näherung^[26]. Der Ansatz ist, dass sich ρ^{2c} und ρ^{4c} hauptsächlich nah am Atomkern unterscheiden und dass man deshalb den Unterschied zwischen diesen aus Atomrechnungen erhalten kann. Im Folgenden sind Potentiale, die mit einer vierkomponentigen Dichte gebildet werden, mit dem Index „4c“ versehen und Potentiale, die mit einer zweikomponentigen Dichte gebildet werden, mit dem Index „2c“ versehen. Durch Einführen einer Teleskopsumme lässt sich das effektive Potential neuschreiben

$$\begin{aligned} V_{\text{eff}} &= V_{\text{nuc}} + V_{\text{H}}^{4c} + V_{\text{xc}}^{4c} \\ &= V_{\text{nuc}} + \tilde{V}_{\text{H}}^{4c} + \tilde{V}_{\text{xc}}^{4c} + (V_{\text{H}}^{4c} - \tilde{V}_{\text{H}}^{4c}) + (V_{\text{xc}}^{4c} - \tilde{V}_{\text{xc}}^{4c}) \\ &= \tilde{V}_{\text{eff}} + (V_{\text{H}}^{4c} - \tilde{V}_{\text{H}}^{4c}) + (V_{\text{xc}}^{4c} - \tilde{V}_{\text{xc}}^{4c}). \end{aligned} \quad (2.30)$$

Dabei sollen die Modellpotentiale \tilde{V} so gewählt werden, dass $(V_{\text{H}}^{4c} - \tilde{V}_{\text{H}}^{4c})$ und $(V_{\text{xc}}^{4c} - \tilde{V}_{\text{xc}}^{4c})$ klein sind, vor Allem in Kernnähe. Durch eine Linearkombination sphärischer Atomdichten wird eine Modelldichte $\tilde{\rho}^{4c}$ konstruiert

$$\tilde{\rho}^{4c}(\mathbf{r}) = \sum_A \tilde{\rho}_A^{4c}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|). \quad (2.31)$$

\mathbf{R}_A ist die Position des jeweiligen Atomkerns und die atomaren Modelldichten $\tilde{\rho}_A^{4c}$ werden einmalig aus vierkomponentigen Rechnungen an Atomen erhalten. Mit diesen Modelldichten lassen sich vierkomponentige Hartree- und Austausch-Korrelations-Modellpotentiale bestimmen. Bei Atomen gilt bei Selbstkonsistenz dann, dass

$$(V_{\text{H}}^{4c} - \tilde{V}_{\text{H}}^{4c}) = 0 \quad \text{und} \quad (V_{\text{xc}}^{4c} - \tilde{V}_{\text{xc}}^{4c}) = 0, \quad (2.32)$$

bei Molekülen wird erwartet, dass die Differenzen in Kernnähe klein sind. Eine Näherung für den Douglas-Kroll-Hess Operator ist dann

$$\hat{h}_{\text{DKH}}^{V_{\text{eff}}} \approx \hat{h}_{\text{DKH}}^{\tilde{V}_{\text{eff}}} + (V_{\text{H}}^{4c} - \tilde{V}_{\text{H}}^{4c}) + (V_{\text{xc}}^{4c} - \tilde{V}_{\text{xc}}^{4c}). \quad (2.33)$$

Da V_{H}^{4c} und V_{xc}^{4c} nicht ohne die vierkomponentige Elektronendichte des Moleküls erhalten werden können, wird erneut die Näherung, dass sich ρ^{2c} und ρ^{4c} nur in Kernnähe unterscheiden, ausgenutzt:

$$\rho^{4c}(\mathbf{r}) \approx \rho^{2c}(\mathbf{r}) + (\tilde{\rho}^{4c}(\mathbf{r}) - \tilde{\rho}^{2c}(\mathbf{r})) \quad (2.34)$$

Die zweikomponentige Modelldichte $\tilde{\rho}^{2c}$ wird analog zu $\tilde{\rho}^{4c}$ (siehe Gl. 2.31) durch eine Linearkombination von Atomdichten $\tilde{\rho}_A^{2c}$ erhalten, die nach Gl. 2.29 wiederum aus zweikomponentigen Douglas-Kroll Orbitalen erzeugt werden. Dazu wird eine vierkomponentige, selbstkonsistente Rechnungen an einem Atom durchgeführt. Daraus wird dann ein effektives Potential $V_{\text{eff},A}^{4c}$ und die vierkomponentige Atomdichte $\tilde{\rho}_A^{4c}$ erzeugt. Mit diesem $V_{\text{eff},A}^{4c}$ wird der Douglas-Kroll-Hess Operator konstruiert und diagonalisiert. Mit den Orbitalen, die dabei erhalten werden, wird die Atomdichte $\tilde{\rho}_A^{2c}$ erzeugt, mit der dann die

Modellpotentiale \tilde{V}_H^{2c} und \tilde{V}_{xc}^{2c} konstruiert werden. Ähnlich Gl. 2.34 können V_H^{4c} und V_{xc}^{4c} ersetzt werden durch

$$V_H^{4c} \approx V_H^{2c} + (\tilde{V}_H^{4c} - \tilde{V}_H^{2c}) \quad (2.35)$$

und

$$V_{xc}^{4c} \approx V_{xc}^{2c} + (\tilde{V}_{xc}^{4c} - \tilde{V}_{xc}^{2c}) . \quad (2.36)$$

Einsetzen in Gl. 2.33 ergibt den Douglas-Kroll-Hess Operator in der Modellpotential-Näherung

$$\begin{aligned} \hat{h}_{DKH}^{V_{\text{eff}}} &\approx \hat{h}_{DKH}^{\tilde{V}_{\text{eff}}} + (V_H^{2c} - \tilde{V}_H^{2c}) + (V_{xc}^{2c} - \tilde{V}_{xc}^{2c}) \\ &= \hat{h}_{DKH}^{\text{mod}} + V_H^{2c} + V_{xc}^{2c} \end{aligned} \quad (2.37)$$

mit dem Modellpotential

$$\hat{h}_{DKH}^{\text{mod}} = \hat{h}_{DKH}^{\tilde{V}_{\text{eff}}} - \tilde{V}_H^{2c} - \tilde{V}_{xc}^{2c} . \quad (2.38)$$

Der große Vorteil dieser Methode ist, neben der Vermeidung des *picture change effect*, dass sich die Modellpotentiale während der Iterationen nicht ändern und diese daher nur einmal am Anfang konstruiert werden müssen. Des Weiteren lässt sich $\hat{h}_{DKH}^{\text{mod}}$ einfach ohne weitere Anpassungen im *nuclear-only* Formalismus, in dem nur das Kernpotential verwendet wird, nutzen. Im späteren Verlauf einer Rechnung werden dann V_H^{2c} und V_{xc}^{2c} zu dem „effektiven Ein-Elektronen Operator“ $\hat{h}_{DKH}^{\text{mod}}$ addiert.

Da der Hartree-Fock Austausch nicht lokal ist, kann, anders als im Kohn-Sham Formalismus, für diesen kein lokales Modellpotential konstruiert werden. Eine Möglichkeit ist, in der *Hartree-only* Variante nur das Hartree-Potential zu verwenden. Eine andere Möglichkeit ist, das lokale Austausch-Korrelations-Potential auch im Hartree-Fock Fall zu verwenden. Ein Vergleich dieser Varianten findet sich in der Diplomarbeit von Marcel Jung^[27].

2.2.4. Quantenchemische Beschreibung der Spin-Bahn Wechselwirkung

Unter Spin-Bahn Wechselwirkung versteht man die Wechselwirkung des Spin magnetischen Moments mit dem Bahn magnetischen Moment eines Elektrons. Diese wird häufig auch als Spin-Bahn Kopplung bezeichnet.

Ein Operator zur Beschreibung der Spin-Bahn Wechselwirkung ist der Spin-Bahn Term des, vom Dirac-Coulomb-Breit Operator Gl. 2.13 abgeleiteten, Breit-Pauli Operators^[28–30]

$$\begin{aligned} \hat{H}_{SO}^{\text{BP}} &= \frac{\alpha^2}{2} \left[\sum_i \sum_a Z_A \hat{\mathbf{s}}_i \left(\frac{\mathbf{r}_{iA}}{r_{iA}^3} \times \hat{\mathbf{p}}_i \right) - \sum_{i \neq j} \left(\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \times \hat{\mathbf{p}}_i \right) (\hat{\mathbf{s}}_i + 2\hat{\mathbf{s}}_j) \right] \\ &= \sum_i \hat{h}_{SO}(i) + \sum_{i,j} \hat{H}_{SO}(i,j) \end{aligned} \quad (2.39)$$

mit $\alpha = c^{-1}$. Dieser ist der erste führende Term in einer Entwicklung in α^2 und nicht für sehr schwere Kerne geeignet. Dieser beinhaltet neben einem Ein-Elektronen Anteil $\hat{h}_{\text{SO}}(i)$ auch einen Zwei-Elektronen Anteil $\hat{H}_{\text{SO}}(i, j)$. Z_A ist die Kernladung von Kern A , der Vektor $\mathbf{r}_{iA} = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A$ ist die Position von Elektron i in Bezug auf Kern A und hat die Länge r_{iA} . Der Vektor $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ mit der Länge r_{ij} ist die Position von Elektron i in Bezug auf Elektron j . $\hat{\mathbf{s}}_i$ sind die Spinoperatoren, $(\mathbf{r}_{iA} \times \hat{\mathbf{p}}_i)$ ist der Bahndrehimpuls $\hat{\mathbf{l}}_{iA}$ des Elektrons i relativ zum Kern A und $(\mathbf{r}_{ij} \times \hat{\mathbf{p}}_i)$ ist der Bahndrehimpuls $\hat{\mathbf{l}}_{ij}$ des Elektrons i relativ zum Elektron j .

Verwendung des Ein-Elektronen Anteils von Gl. 2.39 wird auch als Pauli-Näherung bezeichnet. Näherungsfreie Berücksichtigung des Zwei-Elektronen Anteils ist für große Moleküle mit großem Rechenaufwand verbunden. In der *spin-orbit mean-field* (SOMF) Näherung^[30] wird deshalb der Breit-Pauli Spin-Bahn Operator als effektiver Ein-Elektronen Operator \hat{H}_{SOMF} dargestellt^[31]:

$$\hat{H}_{\text{SOMF}} = \sum_i \hat{\mathbf{z}}_i \hat{\mathbf{s}}_i \quad (2.40)$$

$\hat{\mathbf{z}}_i$ soll ein effektiver räumlicher Operator sein, der die Zwei-Elektronen Effekte berücksichtigt. Gegeben seien zwei Slater-Determinanten, $\Psi_1 = \det|\psi_1 \dots \psi_i \dots \psi_n|$ und $\Psi_2 = \det|\psi_1 \dots \psi_a \dots \psi_n|$, die aus Spinorbitalen $\psi_k = \phi_k(\mathbf{r})\chi_k(s)$ konstruiert werden, wobei $\phi_k(\mathbf{r})$ der räumliche und $\chi_k(s)$ der Spin-Anteil ist. Das Matrixelement des Operators $\hat{\mathbf{z}}_i$ zwischen diesen beiden Slater-Determinanten ähnelt einem Fock-artigen Matrixelement F_{ia} :

$$\begin{aligned} \langle \phi_i | \hat{\mathbf{z}} | \phi_a \rangle &= \langle \phi_i | \hat{h}_{\text{SO}} | \phi_a \rangle + \sum_j n_j \{ (\phi_i \phi_a | \hat{\mathbf{g}}^{\text{SOC}} | \phi_j \phi_j) \\ &\quad - \frac{3}{2} (\phi_i \phi_j | \hat{\mathbf{g}}^{\text{SOC}} | \phi_j \phi_a) - \frac{3}{2} (\phi_j \phi_a | \hat{\mathbf{g}}^{\text{SOC}} | \phi_i \phi_j) \} \end{aligned} \quad (2.41)$$

mit der Besetzungszahl n_j und

$$\hat{\mathbf{g}}^{\text{SOC}} = -\frac{\alpha^2}{2} \hat{\mathbf{l}}_{ij} \mathbf{r}_{ij}^3. \quad (2.42)$$

Der Erste Term in der Summe über j ist der Coulomb-Anteil, der zweite und der dritte Term sind der Austausch-Anteil. Die eigentliche Näherung in Gl. 2.41 ist eine Mittelung über den Spin von ψ_j .

Im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie wird häufig ein Spin-Bahn Operator mit einem effektiven Potential verwendet^[32]:

$$\hat{h}_{\text{SO}} = \frac{\alpha^2}{2} \hat{\mathbf{s}} \left(\frac{\partial V_{\text{eff}}}{\partial \mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} \right) \quad (2.43)$$

Als effektives Potential V_{eff} lässt sich das aus der Modelpotential-Näherung verwenden (siehe Kap. 2.2.3). Dieser Spin-Bahn Operator überschätzt die Spin-Bahn Aufspaltung allerdings häufig^[33]. Frank Neese schlägt deshalb vor, den Austausch Term in V_{eff} mit

einem Faktor von -2 zu multiplizieren^[31]. Dies führe zu verbesserten berechneten Aufspaltungen, die mit denen aus der spin-orbit mean-field Näherung vergleichbar wären. Wird dieser Operator im Rahmen von Hartree-Fock genutzt, führt eine Multiplikation des Austausch Terms mit -1 zu besseren Aufspaltungen. Dies konnte Marcel Jung in seiner Diplomarbeit zeigen^[27]. Der Operator enthält die Elektron-Elektron Wechselwirkung nur implizit durch Verwendung eines effektiven Potentials, das nach Gl. 2.27 eine Summe des Kernpotentials, des Hartree-Potentials und des Austausch-Korrelations-Potentials ist. Explizite Berücksichtigung der Elektron-Elektron Wechselwirkung erfordert die Anwendung des spin-orbit mean-field Verfahrens auf den Spin-Bahn Anteil des Douglas-Kroll Operators. Diese Vorgehensweise wird in der vorliegenden Arbeit angewendet. Das Problem des Breit-Pauli Operators, dass er nicht für sehr schwere Kerne geeignet ist, liegt hier nicht mehr vor.

2.3. Magnetische Eigenschaften und deren Berechnung

2.3.1. Einführung in molekularen Magnetismus

Die magnetischen Eigenschaften paramagnetischer Moleküle lassen sich mittels Elektronenspinresonanz- (EPR) Spektroskopie untersuchen. ESR-Spektren können mithilfe eines phänomenologischen Spin-Hamilton Operators analysiert und quantifiziert werden. Spin-Hamilton Operatoren enthalten nur Spin Operatoren und Parameter^[34], die an Ergebnisse von EPR Experimenten gefittet werden. Sie lassen sich anwenden, wenn zwischen elektronischem Grundzustand und angeregten Zuständen ein hinreichend großer energetischer Abstand ist^[35]. Das bedeutet, dass sie nicht auf eine Gesamtwellenfunktion wirken, sondern nur auf einen Unterraum von Zuständen $|S, M_s\rangle$, die durch ihren Spin S und ihren m_s Wert charakterisiert werden^[29].

Wirkt ein äußeres magnetisches Feld auf ein Molekül mit Spin $S \geq 1/2$, kommt es zu einer Aufspaltung der $2S + 1$ Zustände des Grundzustandsmultipletts in seine m_s Komponenten. Dies wird Zeeman Effekt oder Zeeman Aufspaltung genannt und lässt sich durch den phänomenologischen Spin-Hamilton Operator

$$\hat{H}_{ZEE} = \mu_B g B_\kappa \hat{S}_\kappa \quad (2.44)$$

beschreiben^[36]. Dabei ist μ_B das bohrsche Magneton, g der gyromagnetische Faktor bzw. der g-Wert, B_κ (mit $\kappa = x, y, z$) die magnetische Flussdichte des externen, homogenen Magnetfeldes und \hat{S}_κ (mit $\kappa = x, y, z$) der Spinoperator. Ist der g-Wert von der Richtung des Magnetfeldes abhängig, bezeichnet man ihn als anisotrop und er wird durch eine 3×3 Matrix mit den Elementen $g_{\kappa\lambda}$ beschrieben, welche auch g-Matrix genannt wird. Aus Gl. 2.44 wird dann:

$$\hat{H}_{ZEE} = \mu_B B_\kappa \hat{S}_\lambda g_{\kappa\lambda} \quad (2.45)$$

In Molekülen, bei denen der Grundzustand einen Spin $S \geq 1$ hat, kann es ohne äußeres Magnetfeld zu einer Aufspaltung des Multipletts kommen. Ursache dafür ist eine

Kopplung des Grundzustands mit angeregten Zuständen, hervorgerufen durch die Spin-Bahn Wechselwirkung^[36]. Dieses Nullfeldaufspaltung (*zero field splitting*, ZFS) genannte Phänomen sorgt für eine Anisotropie der magnetischen Eigenschaften des Moleküls. Bei halbzahligem Spin erfolgt stets eine Aufspaltung in Kramers-Dubletts. Bei ganzzahligem Spin ist das nicht der Fall. Hier können alle Komponenten in separate Energieniveaus aufspalten. Der Kern des Spin-Hamilton Operators für die Nullfeldaufspaltung

$$\hat{H}_{\text{ZFS}} = D_{\kappa\lambda} \hat{S}_{\kappa} \hat{S}_{\lambda} \quad (2.46)$$

ist der D-Tensor \mathbf{D} mit den Elementen $D_{\kappa\lambda}$. Dabei handelt es sich um eine symmetrische 3×3 Matrix, die spurfrei ist:

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_{xx} & & 0 \\ & D_{yy} & \\ 0 & & D_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.47)$$

Nach der Konvention ist das Betragsmäßig größte Element D_{zz} . Daraus lassen sich der axiale ZFS Parameter D und der rhombische ZFS Parameter E berechnen^[37]:

$$D = \frac{3}{2} D_{zz}, \quad E = \frac{1}{2} |D_{xx} - D_{yy}| \quad (2.48)$$

D kann sowohl einen positiven als auch einen negativen Wert annehmen, $E/|D|$ ist ein Maß für die Rhombizität und kann maximal einen Wert von $1/3$ annehmen.

Der Spin-Hamilton Operator für einen einzelnen Spin lautet zusammengesetzt

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{ZEE}} + \hat{H}_{\text{ZFS}} = \mu_B g_{\kappa\lambda} B_{\kappa} \hat{S}_{\lambda} + D_{\kappa\lambda} \hat{S}_{\kappa} \hat{S}_{\lambda}. \quad (2.49)$$

Bei Systemen mit mehr als einem Spinzentrum können diese miteinander zu einem Gesamts핀 koppeln, dies wird Austauschkopplung genannt. Bei ferromagnetischer Kopplung zwischen zwei Spin-Zentren ist der Spinzustand mit $S = S_1 + S_2$ der Grundzustand, bei antiferromagnetischer Kopplung der Spinzustand mit $S = |S_1 - S_2|$. Bei zwei Zentren mit jeweils $S = 1/2$ können die Spins also entweder zu $S = 1$ oder $S = 0$ koppeln. Diese Wechselwirkung ist isotrop und kann durch den Heisenberg-Dirac-Van Vleck Operator^[36]

$$\hat{H}_{\text{HDVV}} = \sum_{i < j} J^{(ij)} \hat{s}_{\kappa}(i) \hat{s}_{\kappa}(j) \quad (2.50)$$

beschrieben werden. Die Indizes i und j beziehen sich auf das jeweilige Spinzentrum, J^{ij} ist die isotrope Kopplungskonstante. Für \hat{H}_{HDVV} existieren verschiedene Konventionen. Zwei weitere häufig verwendete sind:

$$\hat{H}_{\text{HDVV}} = - \sum_{i < j} J^{(ij)} \hat{s}_{\kappa}(i) \hat{s}_{\kappa}(j) \quad \text{und} \quad \hat{H}_{\text{HDVV}} = -2 \sum_{i < j} J^{(ij)} \hat{s}_{\kappa}(i) \hat{s}_{\kappa}(j) \quad (2.51)$$

Beim Vergleich von Kopplungskonstanten muss deshalb berücksichtigt werden, welche der Konventionen verwendet wird, da sich „identische“ Kopplungskonstanten je nach

Konvention um einen Faktor 2, -2 oder -1 unterscheiden können. Die Ursache für die isotrope Austauschkopplung kann entweder eine direkte Überlappung der elektronischen Wellenfunktionen sein^[38,39] oder, wie es bei mehrzentrigen Übergangsmetallkomplexen üblich ist, Superaustausch, der die Spinzentren über diamagnetische Liganden koppelt^[40].

Die Austauschwechselwirkung kann auch anisotrop sein und setzt sich zusammen aus einer symmetrischen anisotropen Austauschkopplung und einer antisymmetrischen Austauschkopplung (Dzyaloshinskii–Moriya Wechselwirkung, DM-Austausch)^[41,42]. Erstere wird durch den symmetrischen Tensor $\mathbf{D}^{(+,ij)}$ mit den Elementen $D_{\kappa\lambda}^{(+,ij)}$ beschrieben und wird i. d. R. so gewählt, dass er Spur frei ist. Letztere wird durch den antisymmetrischen Tensor $\mathbf{D}^{(-,ij)}$ mit den Elementen $D_{\kappa\lambda}^{(-,ij)}$ beschrieben und per Definition Spur frei, da die Diagonale null ist. Der daraus gebildete Spin-Hamilton Operator lautet dann^[5]

$$\hat{H}_{\text{ANISO}} = D_{\kappa\lambda}^{(+,ij)} \hat{s}_{\kappa}(i) \hat{s}_{\lambda}(j) + D_{\kappa\lambda}^{(-,ij)} \hat{s}_{\kappa}(i) \hat{s}_{\lambda}(j). \quad (2.52)$$

Anisotroper Austausch kann in Systemen mit Orbitalentartung und ausgeprägter Spin-Bahn Wechselwirkung auftreten und ist unabhängig von der Anisotropie, die von der Nullfeldaufspaltung herrührt. Ursache ist eine Kopplung des Grundzustands mit Charge-Transfer Zuständen^[43].

Für ein System, bestehend aus mehreren Spinzentren, setzt sich der Spin-Hamilton Operator (*many-spin Hamiltonian*) \hat{H}_{MS} aus den einzelnen Termen und Summen über die Spinzentren zusammen:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{MS}} &= \hat{H}_{\text{ZEE}} + \hat{H}_{\text{ZFS}} + \hat{H}_{\text{HDVV}} + \hat{H}_{\text{ANISO}} \\ &= \mu_B B_{\kappa} \sum_i g_{\kappa\lambda}^{(i)} \hat{s}_{\lambda} + \sum_i D_{\kappa\lambda}^{(i)} \hat{s}_{\kappa} \hat{s}_{\lambda} \\ &\quad + \sum_{i < j} J^{(ij)} \hat{s}_{\kappa}(i) \hat{s}_{\kappa}(j) \\ &\quad + \sum_{i < j} D_{\kappa\lambda}^{(+,ij)} \hat{s}_{\kappa}(i) \hat{s}_{\lambda}(j) + \sum_{i < j} D_{\kappa\lambda}^{(-,ij)} \hat{s}_{\kappa}(i) \hat{s}_{\lambda}(j) \end{aligned} \quad (2.53)$$

2.3.2. Spinrotation

Einführung

Im mikroskopischen Hamilton Operator ist bekannt, was „Spin rauf“ oder „Spin runter“ ist. Anders ist dies aber bei effektiven Spins, also bei Spin-Hamilton Operator. Bei schwacher Spin-Bahn Wechselwirkung unterscheiden sich effektive und „mikroskopische“ Spins nicht stark und bei einer ab initio-Wellenfunktion ist beispielsweise ersichtlich, ob sie „Spin rauf“ oder „Spin runter“ sind. Bei starker Mischung von Spin- und Bahnanteilen ist dies aber nicht mehr so eindeutig, insbesondere im Os^3 -Fall, wo das niedrige Kramers-Dublett einen 1:1:1-Mischung aus verschiedenen Spinzuständen ist.

Einen einfachen Fall stellt ein effektiver Spin $S = 1/2$ dar. Mit diesem lassen sich beispielsweise die Eigenschaften eines 5d Übergangsmetallzentrum in d^5 *low-spin* Konfiguration (die starke Spin-Bahn Wechselwirkung ist hier Voraussetzung) phänomenologisch

beschreiben. Dieses weist bei niedriger Energie eine Kramers-Dublett auf, das mehrere tausend cm^{-1} von vier weiteren separiert ist. Es ist jedoch nicht klar, welcher der beiden Mikrozustände des Kramers-Dubletts „Spin rauf“ ist. Eine unitäre Transformation der Komponenten des Multipletts entspricht hier einer Rotation des Spinoperators.

Da Rotationen im Spinraum nur durch die drei eulerschen Winkel bestimmt sind, ist dies bei höheren Spins nicht mehr erfüllt, da unitäre Rotationen mehr Freiheitsgrade aufweisen. Durch eine Rotationsmatrix \mathbf{R} lässt sich eine Rotation des Spinoperators \hat{S}_κ ($\kappa = x, y, z$) nach \hat{S}'_κ realisieren:

$$\hat{S}'_\kappa = R_{\lambda\kappa} \hat{S}_\lambda \quad (2.54)$$

Die Matrix \mathbf{R} muss reell sein, damit die neuen Spinoperatoren hermitisch sind, und orthogonal, damit $\hat{S}'^2 = (\hat{S}')^2$ erfüllt ist. Darüber hinaus muss die Determinante von \mathbf{R} positiv (+1) sein, damit die Kommutatorrelationen von Spinoperatoren auch bei \hat{S}'_κ gelten.

Spinrotation des Spin-Hamilton Operators für einen einzelnen Spin

Der Spin-Hamilton Operator aus Gl. 2.49 lässt sich in Bezug auf den neuen Spinoperator \hat{S}'_κ darstellen. Multiplikation mit $R_{\tau\kappa}$ ergibt:

$$R_{\tau\kappa} \hat{S}'_\kappa = R_{\tau\kappa} R_{\lambda\kappa} \hat{S}_\lambda \quad (2.55)$$

Da \mathbf{R} orthogonal ist, gilt $R_{\tau\kappa} R_{\lambda\kappa} = \delta_{\tau\lambda}$, τ und λ müssen also gleich sein. Daraus folgt, dass

$$\hat{S}'_\tau = R_{\tau\kappa} \hat{S}'_\kappa \quad (2.56)$$

ist, beziehungsweise

$$\hat{S}_\kappa = R_{\lambda\kappa} \hat{S}'_\lambda \quad (2.57)$$

\hat{S} lässt sich nun in Gl. 2.49 einsetzen. Für den Zeeman-Term wird mit $\mathbf{g}' = \mathbf{g}\mathbf{R}$

$$\begin{aligned} \mu_B g_{\kappa\lambda} B_\kappa \hat{S}_\lambda &= \mu_B g_{\kappa\lambda} B_\kappa R_{\lambda\tau} \hat{S}'_\tau \\ &= \mu_B g'_{\kappa\tau} B_\kappa S'_\tau \end{aligned} \quad (2.58)$$

erhalten. Für den ZFS-Term wird mit $\mathbf{D}' = \mathbf{R}^T \mathbf{D} \mathbf{R}$

$$\begin{aligned} D_{\kappa\lambda} \hat{S}_\kappa \hat{S}_\lambda &= D_{\kappa\lambda} R_{\kappa\tau} \hat{S}'_\tau R_{\lambda\rho} \hat{S}'_\rho \\ &= D'_{\tau\sigma} S'_\tau S'_\sigma \end{aligned} \quad (2.59)$$

erhalten.

Dabei ändern sich die g-Matrix und der D-Tensor, was die Frage aufwirft, welche ihrer Eigenschaften bei einer Rotation im Spinraum invariant sind und genutzt werden können, um sie zu charakterisieren. Dazu gehört der Abragam-Bleaney Tensor

$$\mathbf{G} = \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^T = \mathbf{g}' \cdot \mathbf{g}'^T, \quad (2.60)$$

aber auch die Determinante der g -Matrix ändert sich durch eine Rotation mit \mathbf{R} nicht:

$$\det(\mathbf{g}) = \det(\mathbf{g}') \quad (2.61)$$

Auch sind die Eigenwerte von \mathbf{D} und \mathbf{D}' gleich und somit die D - und E -Werte unabhängig von einer Rotation im Spinraum. Die Achsen in denen \mathbf{G} diagonal ist, werden auch als magnetische Achsen bezeichnet.

Spinrotation beim *many-spin Hamiltonian*

Der Tensor $\mathbf{D}^{(+,ij)}$ im *many-spin Hamiltonian* Gl. 2.53 kann immer Spur frei gewählt werden, da die Spur nur einen konstanten Faktor darstellt, der sich vom Tensor subtrahieren und zum isotropen Austausch addieren lässt. Im Umkehrschluss lassen sich auch der isotrope und der anisotrope Austausch (mitsamt dem antisymmetrischen Austausch) zu einem einzelnen Tensor $\mathbf{D}^{(ij)}$ zusammenfügen, der dann folglich nicht mehr symmetrisch und Spur frei ist:

$$\hat{H}_{HDVV} + \hat{H}_{ANISO} = \sum_{i < j} D_{\kappa\lambda}^{(ij)} \hat{s}_{\kappa}(i) \hat{s}_{\lambda}(j) \quad (2.62)$$

Die Terme für die einzelnen Wechselwirkungen ergeben sich aus diesem Tensor nach

$$\begin{aligned} J^{(ij)} &= \frac{1}{3} \sum_{\kappa} D_{\kappa\kappa}^{(ij)} \\ D_{\kappa\lambda}^{(+,ij)} &= \frac{1}{2} (D_{\kappa\lambda}^{(ij)} + D_{\lambda\kappa}^{(ij)}) \\ D_{\kappa\lambda}^{(-,ij)} &= \frac{1}{2} (D_{\kappa\lambda}^{(ij)} - D_{\lambda\kappa}^{(ij)}) . \end{aligned} \quad (2.63)$$

$$(2.64)$$

Damit wird die Einteilung in isotropen, anisotropen und antisymmetrischen Austausch beliebig, da sie sich durch die Spinrotation ändern kann, außer alle Spins werden mit der gleichen Rotationsmatrix gedreht.

Angenommen, einzelne Spins sollen unabhängig von einander gedreht werden:

$$\hat{s}'_{\kappa}(i) = R_{\lambda\kappa}^{(i)} \hat{s}_{\lambda}(i) \quad (2.65)$$

Da angenommen wird, dass die Matrizen $\mathbf{R}^{(i)}$ orthogonal sind und ihre Determinanten positiv sind, gilt auch

$$\hat{s}_{\kappa}(i) = R_{\kappa\lambda}^{(i)} \hat{s}'_{\lambda}(i) . \quad (2.66)$$

Der Ausdruck für den isotropen Anteil unter Spinrotation lautet dann

$$\sum_{i < j} R_{\kappa\rho}^{(i)} R_{\kappa\sigma}^{(j)} J^{(ij)} \hat{s}'_{\rho}(i) \hat{s}'_{\sigma}(j) = \sum_{i < j} J^{(ij)} (\mathbf{R}^{(i)T} \cdot \mathbf{R}^{(j)})_{\rho\sigma} \hat{s}'_{\rho}(i) \hat{s}'_{\sigma}(j) \quad (2.67)$$

Wenn alle Spins gleich gedreht werden ($\mathbf{R}^{(i)} = \mathbf{R}^{(j)}$), bleibt $J^{(ij)}$ unverändert und der Austausch isotrop, da das Matrixprodukt von $\mathbf{R}^{(i)T} \cdot \mathbf{R}^{(j)}$ eine Einheitsmatrix ist. Ist dies nicht der Fall ($\mathbf{R}^{(i)} \neq \mathbf{R}^{(j)}$), muss erst die Matrix $\mathbf{D}^{(ij)}$ gebildet werden

$$D_{\kappa\lambda}^{(ij)} = J^{(ij)} \delta_{\kappa\lambda} + D_{\kappa\lambda}^{(+,ij)} + D_{\kappa\lambda}^{(-,ji)} . \quad (2.68)$$

Nach der Transformation

$$\tilde{\mathbf{D}}^{(ij)} = \mathbf{R}^{(i)T} \cdot \mathbf{D}^{(ij)} \cdot \mathbf{R}^{(j)} \quad (2.69)$$

können dann die neuen Parameter $\tilde{J}^{(ij)}$, $\tilde{\mathbf{D}}^{(+,ij)}$ und $\tilde{\mathbf{D}}^{(-,ij)}$ für die rotierten Spins nach Gl. 2.63 berechnet werden.

Dies lässt die Aufteilung der Wechselwirkung zwischen zwei Zentren auf die Beiträge isotropen, anisotropen und antisymmetrischen Austauschs beliebig wirken. Es ist aber tatsächlich nicht eindeutig, mit welcher Spin-Ausrichtung eine gegebene Wellenfunktion verknüpft ist. In praktischen Rechnungen verhindert aber eine allzu große Beliebigkeit die Übertragbarkeit von lokalen Parametern (g , D) zwischen ähnlichen Metallzentren. Daher wird beispielsweise die (zunächst beliebige) Rotationsmatrix so gewählt, dass die g -Matrizen „möglichst diagonal“ sind. Dies entspricht der Vorstellung, dass ein Magnetfeld einen Spin ausrichtet.

Die verbleibenden Terme für die Zeeman Wechselwirkung und die Nullfeldaufspaltung können analog des Falls eines einzelnen Spins unabhängig von einander transformiert werden:

$$\begin{aligned} B_{\kappa} \sum_i \tilde{g}_{\kappa\lambda}^{(i)} \hat{s}'_{\lambda}(i) + \sum_i \tilde{D}_{\kappa\lambda}^{(i)} \hat{s}'_{\kappa}(i) \hat{s}'_{\lambda}(i) \\ \tilde{g}^{(i)} = g^{(i)} \cdot \mathbf{R}^{(i)} \\ \tilde{\mathbf{D}}^{(i)} = \mathbf{R}^{(i)T} \cdot \mathbf{D}^{(i)} \cdot \mathbf{R}^{(i)} \end{aligned} \quad (2.70)$$

2.4. Parallelisierung

In der Theoretischen Chemie ist es heute Stand der Technik, Rechnungen nicht nur auf einem Prozessor durchzuführen, sondern parallel auf mehreren Prozessoren, um die Rechenzeit zu verkürzen. Dabei wird die Verarbeitung von Rechenoperationen auf mehrere Prozessoren verteilt.

Bei einer idealen Parallelisierung, 100 % des Programms laufen parallel, wäre der Gewinn an Rechengeschwindigkeit linear zur Zahl der verwendeten Prozessoren. In der Praxis laufen Programme aber nie zu 100 % parallel. Je größer die Zahl der parallel verwendeten Prozessoren ist, desto stärker hängt der Speedup von den Programmteilen ab, die seriell laufen. Dieser Zusammenhang wird durch Amdahls Gesetz^[44,45] beschrieben. Danach ergibt sich der theoretische Speedup S für ein Programm, das zu einem Anteil f parallelisiert ist, für eine Zahl an Prozessoren n nach

$$S(f, n) = \frac{1}{(1 - f) + \frac{f}{n}} . \quad (2.71)$$

In Abb. 2.1 ist der für verschieden hohe Anteile an Parallelisierung theoretisch mögliche

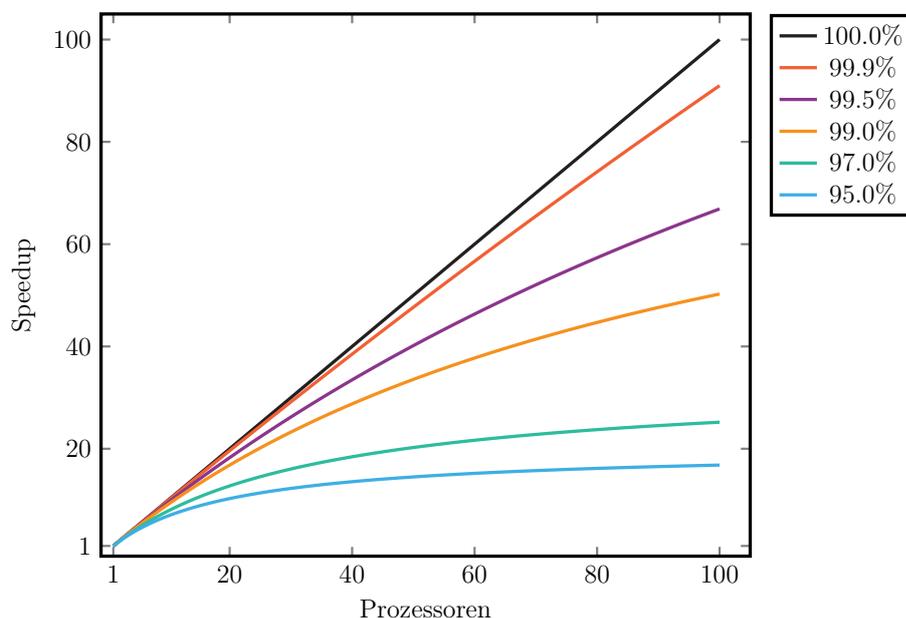


Abb. 2.1.: Illustration von Amdahls Gesetz für 100.0%, 99.9%, 99.5%, 99.0%, 97.0% und 95.0% Parallelisierung

Speedup gegen die Zahl an Prozessoren aufgetragen. Daraus wird ersichtlich, dass der Speedup einem oberen Grenzwert unterliegt, sobald der Anteil der Parallelisierung unter 100 % liegt. Dieser ist umso niedriger, je niedriger der Grad an Parallelisierung ist und die Annäherung an einen Grenzwert erfolgt ebenfalls umso schneller. Soll ein Programm also effizient auf vielen Prozessoren ($n > 100$) ausgeführt werden, muss sein paralleler Anteil möglichst hoch sein. Quantenchemische Programme bestehen zu einem großen Anteil aus mathematischen Operationen der linearen Algebra, wodurch sehr hohe parallele Anteile möglich sind.

Im Allgemeinen wird zwischen zwei Parallelisierungskonzepten unterschieden, der *Shared Memory Parallelisierung (SMP)* und der *Distributed Memory Parallelisierung*. Bei modernen Programmen aus dem Bereich des Hochleistungsrechnens findet zunehmend eine Kombination beider Parallelisierungsparadigmen, eine sogenannte Hybridparallelisierung, ihre Anwendung. Die verschiedenen Konzepte werden in den folgenden Kapiteln erläutern.

2.4.1. Shared Memory Parallelisierung (SMP)

Bei der *Shared Memory Parallelisierung* teilen sich, wie in Abb. 2.2 gezeigt, mehrere Prozessoren bzw. Prozesse einen gemeinsamen Speicher. Da die Kommunikation zwischen den Prozessen über den Speicher läuft, ist diese Art der Parallelisierung sehr effizient. Außerdem ist sie relativ einfach zu implementieren, da jeder Prozess auf die selben Daten

zugreift. Der Nachteil dieser Art von Parallelisierung ist, dass sie auf einen Rechenknoten beschränkt ist. Um zu verhindern, dass mehrere Prozesse gleichzeitig auf den selben Ort im Speicher schreiben und sich somit überschreiben, müssen die Prozesse synchronisiert werden. Dies kann sich, vor Allem wenn viele Prozessoren SMP parallel verwendet werden, negativ auf der Performanz auswirken.

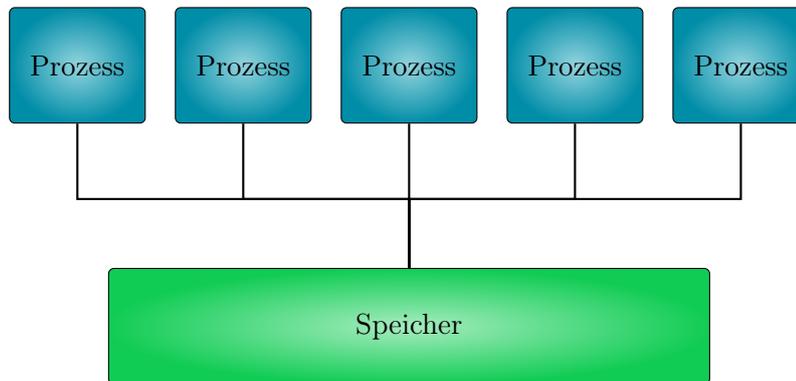


Abb. 2.2.: Schaubild SMP

Mit Hilfe der Programmierschnittstelle OpenMP^[46,47] (*Open Multi-Processing*, OMP), lassen sich Programme in **Fortran** (oder auch **C** und **C++**) ohne explizite Anweisungen zum Speichermanagement parallelisieren. Bei der Programmierung muss angegeben werden, welche Schleifen parallel verarbeitet werden sollen. Darüber hinaus muss angegeben werden, welche Variablen „*shared*“ sind, also von allen Prozessen genutzt werden, und welche „*privat*“ sind, also nur von dem jeweiligen Prozess genutzt werden.

2.4.2. *Distributed Memory* Parallelisierung

Bei der *Distributed Memory* Parallelisierung hat, wie in Abb. 2.3 gezeigt, jeder Prozess seinen eigenen Speicher. Die Kommunikation zwischen den Prozessen erfolgt über ein Netzwerk, was die parallele Anwendung derart parallelisierter Programme auf mehreren Rechenknoten ermöglicht. Werden mehrere Prozesse auf einem Rechenknoten ausgeführt, wird in der Regel bei der selben Anzahl an Prozessen insgesamt mehr Speicher als bei SMP parallelen Programmen benötigt. Soll beispielsweise jeder Prozess Elemente der selben Matrix berechnen, muss jeder eine Kopie dieser Matrix in seinem Speicher haben. Bei n Prozessen wird also n mal so viel Speicher benötigt. Darüber hinaus kann die Kommunikation zwischen den Prozessen zum „Flaschenhals“ werden, da deren Geschwindigkeit von der des Netzwerks abhängt.

Message-Passing Interface (MPI)^[48] ist eine Protokoll, das die Kommunikation zwischen Prozessen in einer *Distributed Memory* Umgebung regelt. Diese muss über Subroutinen aus einer MPI Bibliothek fest in den Quellcode eingebaut werden.

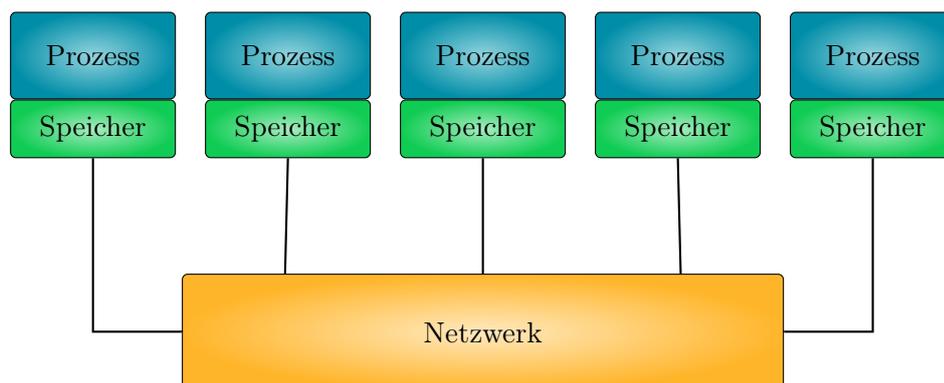


Abb. 2.3.: Schaubild *Distributed Memory*

2.4.3. MPI/OpenMP Hybrid Parallelisierung

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Vor- und Nachteile der verschiedenen Parallelisierungskonzepte vorgestellt. SMP ist zwar speichereffizient, begrenzt aber die parallele Ausführung von Programmen auf einen Rechenknoten. *Distributed Memory* erlaubt die Parallelisierung über mehrere Rechenknoten hinweg, benötigt aber konzeptionell bedingt mehr Speicher.

Durch eine Kombination lassen sich die Vorteile beider Konzepte nutzen. Dies ist besonders vorteilhaft, da aktuelle Großrechner aus vielen sogenannten Rechenknoten bestehen, die jeweils eine Vielzahl von CPU-Kernen besitzen und durch ein Netzwerk verbunden sind. Bei der MPI/OpenMP Hybrid Parallelisierung wird auf jedem Rechenknoten ein MPI Prozess ausgeführt, der für die Kommunikation zwischen den Rechenknoten sorgt. Innerhalb eines Rechenknotens erfolgt die parallele Verarbeitung mittels OpenMP. Bei dem Schaubild Abb. 2.4 sind vier Rechenknoten dargestellt, die über ein Netzwerk verbunden sind und mittels MPI kommunizieren. Auf jedem Rechenknoten werden drei OpenMp Prozesse bzw. *Threads* ausgeführt, die einen gemeinsamen Speicher nutzen.

Diese Art der Parallelisierung nutzt den Speicher optimal aus, da nicht mehr jeder Prozess seine eigene Kopie benötigt. Auch lassen sich große Datenmengen, die den vorhandenen Speicher eines Knotens übersteigen würden, auf mehrere Verteilen und dennoch unter Ausnutzung aller Prozessoren parallel verarbeiten. So kann beispielsweise eine Matrix auf mehrere Rechenknoten verteilt werden. Die OpenMP *Threads* der jeweiligen Knoten bearbeiten dann nur „ihren“ Teil der Matrix.

Diese Art der Parallelisierung ist ideal für speicherintensive Anwendungen, deren Parallelisierung auch bei Verwendung vieler Prozessoren noch gut skaliert.

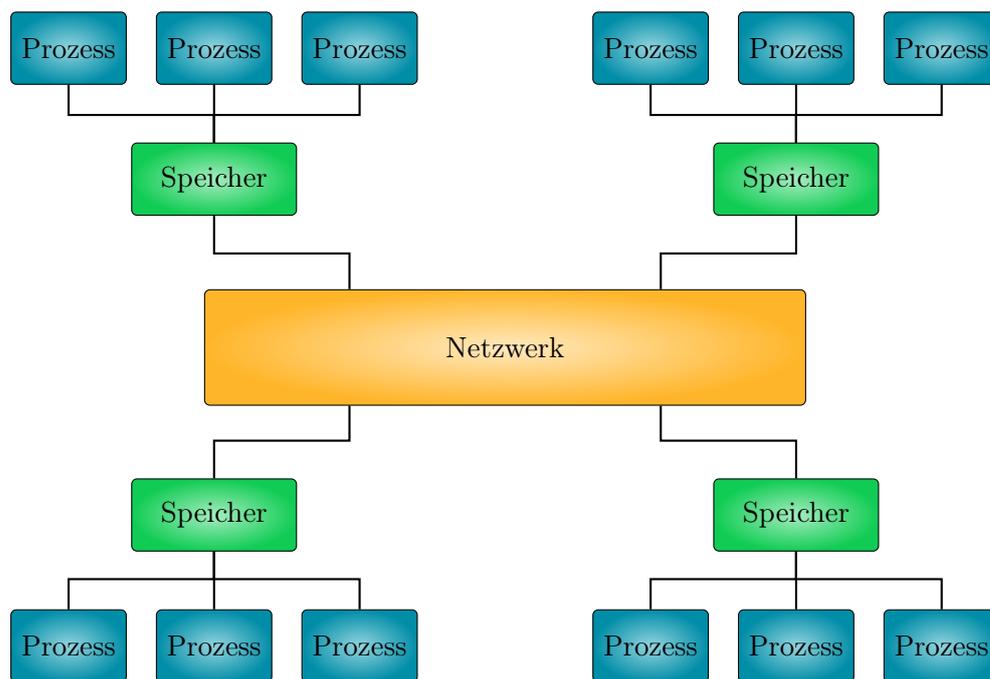


Abb. 2.4.: Schaubild: MPI/OpenMP Hybrid. Eine Einheit aus Speicher und drei Prozessen symbolisieren einen Rechenknoten.

3. Weiterentwicklung und Parallelisierung des CASOCI Programms

3.1. Vorstellung des CASOCI Programms

Die Implementierung eines CAS Spin-Orbit CI (CASOCI^[7]) Programms war bereits Thema der Dissertation von Dr. Tilmann Bodenstern^[8] und Gegenstand kontinuierlicher Weiterentwicklung in den Arbeitsgruppen Fink (Karlsruher Institut für Technologie) und van Wüllen. In diesem Kapitel soll daher das Programm vorgestellt werden.

Das CASOCI Programm ist ein Determinanten basiertes *Full*-CI Programm und nutzt den Spin-String Algorithmus von Handy^[49,50]. Statt die Determinanten explizit zu konstruieren, werden sie als Produkte von α - und β -*Strings* dargestellt. Die Berücksichtigung der Spin-Bahn Effekte folgt einer Arbeit von Sjøvoll et al.^[51]. Spin-Bahn und skalärer Hamilton Operator werden dabei im selben Hilbertraum diagonalisiert. Da sich die Hamiltonmatrix bei größeren aktiven Räumen nicht mehr vollständig diagonalisieren lässt, wird ein Block Davidson Algorithmus eingesetzt, der iterativ einen Unterraum der Hamiltonmatrix diagonalisiert. Als Ergebnis werden die CI-Vektoren der niedrig liegenden Zustände erhalten, die von Interesse sind.

Der implementierte Davidson Algorithmus^[52-54] ist in Abb. 3.1 dargestellt. Am Anfang steht das Erzeugen der Startvektoren \vec{c}_i mittels einer Unterraum-CI. Zunächst müssen dafür Unterräume definiert werden. In der Praxis werden dazu die aktiven Orbitale lokalisiert und die, die am selben Atom lokalisiert sind, bilden einen Unterraum. Für jeden dieser Unterräume wird dann die CI-Matrix diagonalisiert und aus den erhaltenen Eigenvektoren werden durch Tensormultiplikation die Startvektoren für das Gesamtsystem erhalten. Die Zahl der zu konstruierenden Startvektoren entspricht der Zahl der Zustände von Interesse. Diese wird fortan als N_{root} bezeichnet und die Zahl der Vektoren, die insgesamt vorhanden sind, wird als N_{vec} bezeichnet. Nach Konstruktion der Startvektoren ist $N_{\text{vec}} = N_{\text{root}}$. Bei Verwendung von Tensorprodukten ist N_{vec} das Produkt der Zahl der an jedem Zentrum berücksichtigten Eigenvektoren.

Im nächsten Schritt werden zu den vorhandenen CI-Vektoren die $\vec{\sigma}$ -Vektoren konstruiert:

$$\vec{\sigma}_i = \mathbf{H}\vec{c}_i \quad \text{mit } i = 1 \dots N_{\text{vec}} \quad (3.1)$$

Die Zahl der erzeugten $\vec{\sigma}$ -Vektoren entspricht der Zahl der schon vorhandenen Startvektoren. Die CI-Matrix \mathbf{H} wird von den Slater-Determinanten Ψ_i und einem Hamilton Operator aufgestellt. Die Elemente der Matrix \mathbf{H} sind

$$H_{IJ} = \langle \phi_I | \hat{H} | \phi_J \rangle . \quad (3.2)$$

Diese Elemente werden aber nie explizit berechnet. In dem hier skizzierten „direkten CF“-Algorithmus wird Gl. 3.1 berechnet, ohne die einzelnen Elemente H_{IJ} explizit zu konstruieren. Explizit diagonalisiert wird nur die kleine Matrix \mathbf{h} , deren Dimension maximal $4 \cdot N_{\text{root}}$ ist:

$$h_{ij} = \langle \vec{c}_i | H \vec{c}_j \rangle = \langle \vec{c}_i | \vec{\sigma}_j \rangle \quad (3.3)$$

Der Hamilton Operator setzt sich aus einem Ein-Elektronen-, einem Zwei-Elektronen-, einem Spin-Bahn-Anteil und dem nicht relativistischen Zeeman-Operator zusammen:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}^{1el} + \hat{H}^{2el} + H^{\text{SO}} + H^{\text{Zee}} + E^{\text{nuc}} + E^{\text{core}} \\ &= \sum_{pq} \left\{ \tilde{h}_{pq}^0 (a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} + a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta}) \right. \\ &\quad + h_{pq}^x (a_{p\alpha}^\dagger a_{q\beta} + a_{p\beta}^\dagger a_{q\alpha}) \\ &\quad - i h_{pq}^y (a_{p\alpha}^\dagger a_{q\beta} - a_{p\beta}^\dagger a_{q\alpha}) \\ &\quad + h_{pq}^z (a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} - a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta}) \\ &\quad \left. + \sum_{\kappa} B^{\kappa} (h_{pq}^{\text{Zee},\kappa,0} (a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} + a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta}) \right. \\ &\quad \quad + h_{pq}^{\text{Zee},\kappa,x} (a_{p\alpha}^\dagger a_{q\beta} + a_{p\beta}^\dagger a_{q\alpha}) \\ &\quad \quad + i h_{pq}^{\text{Zee},\kappa,y} (a_{p\alpha}^\dagger a_{q\beta} - a_{p\beta}^\dagger a_{q\alpha}) \\ &\quad \quad \left. + h_{pq}^{\text{Zee},\kappa,z} (a_{p\alpha}^\dagger a_{q\beta} + a_{p\beta}^\dagger a_{q\alpha}) \right\} \\ &+ \sum_{pq,rs} \tilde{g}_{pq,rs} \{ (a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} + a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta}) (a_{r\alpha}^\dagger a_{s\alpha} + a_{r\beta}^\dagger a_{s\beta}) \} \\ &+ E^{\text{nuc}} + E^{\text{core}} \end{aligned} \quad (3.4)$$

\tilde{h}_{pq}^0 sind die skalaren Ein-Elektronen Integrale, die um die Berücksichtigung der Selbstwechselwirkung in den Zwei-Elektronen Termen und den „core-Fock“ Beitrag, der sich aus aktiven und inaktiven Orbitalen zusammensetzt, erweitert wurden

$$\tilde{h}_{pq}^0 = h_{pq}^0 - \frac{1}{2} \sum_r g_{pr,rq} + \sum_i (2g_{ii,pq} - g_{pi,iq}), \quad (3.5)$$

h_{pq}^x , h_{pq}^y und h_{pq}^z sind die Spin-Bahn Integrale. B^{κ} mit $\kappa = x, y, z$ sind die Komponenten des externen Magnetfeldes. $h_{pq}^{\text{Zee},\kappa,0}$ und $h_{pq}^{\text{Zee},\kappa,\lambda}$ ($\lambda = x, y, z$) sind die skalaren und vektoriiellen Matrixelemente des Zeeman-Operators:

$$\begin{aligned} h_{pq}^{\text{Zee},\kappa,0} &= \frac{\mu_B}{2} l_{pq}^{\kappa} \\ h_{pq}^{\text{Zee},\kappa,\lambda} &= \frac{g_e}{2} \delta_{\kappa\lambda} \delta_{pq} \end{aligned} \quad (3.6)$$

$\tilde{g}_{pq,rs}$ sind die modifizierten Zwei-Elektronen Integrale

$$\tilde{g}_{pq,rs} = \frac{1}{2} g_{pq,rs}. \quad (3.7)$$

Die „neue“ Form von \hat{H}^{2el} ist ein Produkt von Ein-Elektronen Operatoren anstelle eines Zwei-Elektronen Operators. Dies vereinfacht später den CI-Schritt, da es das Einfügen einer Einheit in Gl. 3.26 ermöglicht. Die Details sind im Anhang in Kap. A.1 ausgeführt. E^{nuc} und E^{core} sind die Wechselwirkung der Elektronen mit den Kernen und der Beitrag der inaktiven Orbitale und jeweils Konstanten.

Im nächsten Schritt wird die Matrix \mathbf{h} aufgestellt, die eine Unterraumprojektion der großen CI-Matrix \mathbf{H} ist:

$$h_{ij} = \langle c_i | \sigma_j \rangle \quad \text{mit } i, j = 1 \dots N_{\text{vec}} \quad (3.8)$$

Der Davidson Algorithmus beginnt mit der Diagonalisierung dieser Matrix:

$$\mathbf{h}\vec{v}_i = \epsilon_i \vec{v}_i \quad (3.9)$$

Mit Hilfe der Eigenvektoren \vec{v}_i und Eigenwerte ϵ_i lassen sich die Residuumsvektoren \vec{r}_i berechnen:

$$\vec{r}_i = \sum_{j=1}^{N_{\text{vec}}} v_{ji} \vec{\sigma}_j + \epsilon_i \sum_{j=1}^{N_{\text{vec}}} v_{ji} \vec{c}_j \quad \text{mit } i = 1 \dots N_{\text{roots}} \quad (3.10)$$

Ist deren Norm $q_i = \|\vec{r}_i\|$ kleiner, als ein festgelegter Wert, gilt der dazugehörige CI-Vektor \vec{x}_i

$$\vec{x}_i = \sum_{j=1}^{N_{\text{vec}}} v_{ji} \vec{c}_j \quad (3.11)$$

als konvergiert. Sind alle konvergiert, werden sie rausgeschrieben und das Programm ist fertig.

Solange nicht alle N_{root} CI-Vektoren konvergiert sind, wird im nächsten Schritt der Unterraum erweitert. Für jeden CI-Vektor, der nicht konvergiert ist, wird ein neuer Expansionsvektor erzeugt:

$$r_{\mu i} = \frac{r_{\mu i}}{\epsilon_i - H_{\mu\mu}} \quad \text{mit } i = 1 \dots N_{\text{neu}}, \mu = 1 \dots N_{\text{det}} \quad (3.12)$$

Die Zahl neuer Vektoren wird als N_{neu} bezeichnet und damit ist $N_{\text{vec}} = N_{\text{vec}} + N_{\text{neu}}$. Alternativ dazu ist auch die Erweiterung nach Olsen^[55] implementiert:

$$r_{\mu i} = \frac{r_{\mu i} - y_i x_{\mu i}}{\epsilon_i - H_{\mu\mu}} \quad \text{mit } i = 1 \dots N_{\text{neu}} \quad (3.13)$$

mit

$$y_i = \sum_{\mu=1}^{N_{\text{det}}} \frac{x_{\mu i}^* (H_{\mu\mu} - \epsilon_i) r_{\mu i}}{x_{\mu i}^* (H_{\mu\mu} - \epsilon_i) x_{\mu i}}. \quad (3.14)$$

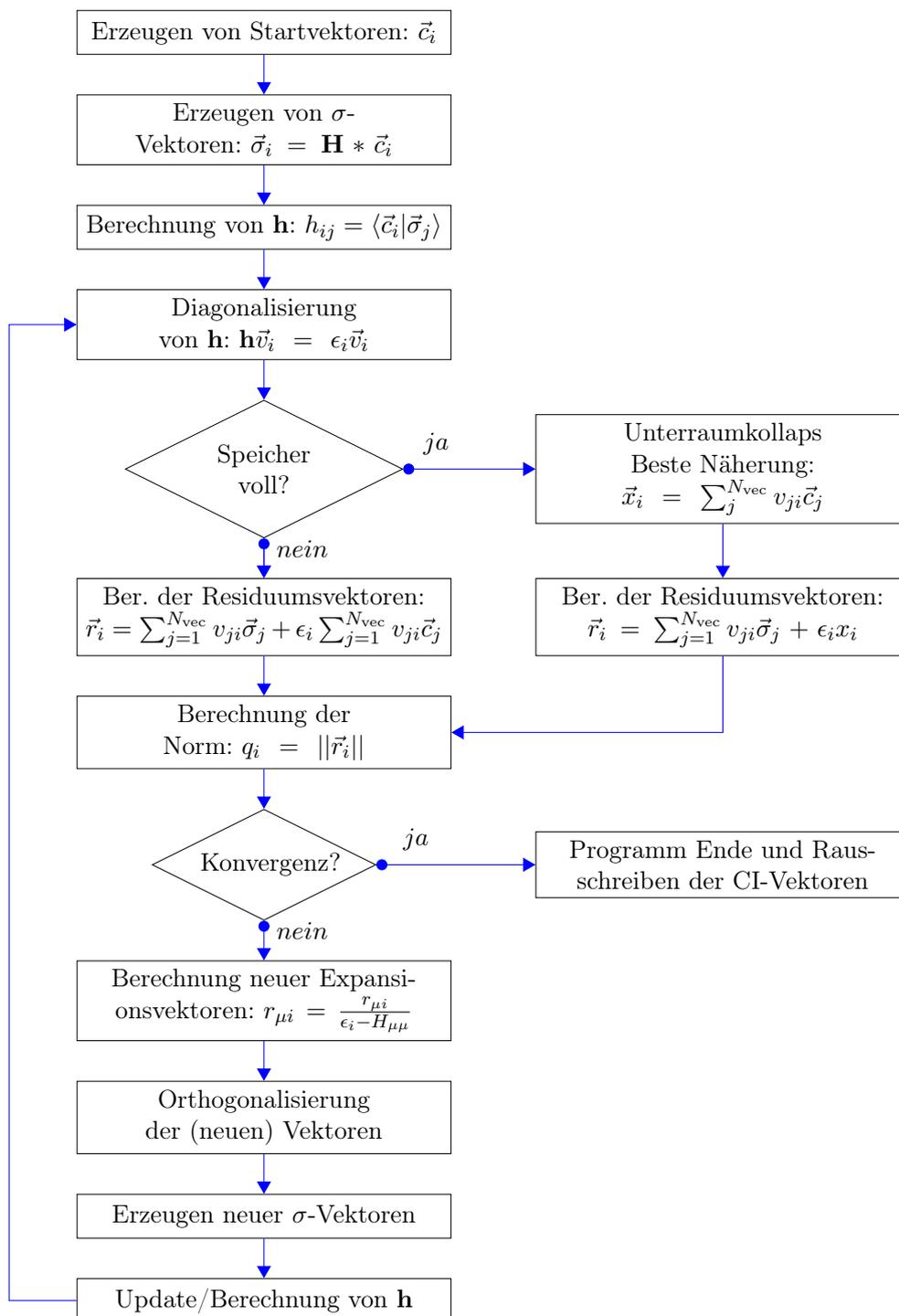


Abb. 3.1.: Flussdiagramm für das CASOCI Programm

Im nächsten Schritt werden die neuen Expansionsvektoren gegenüber den alten mittels eines Cholesky Verfahrens orthogonalisiert. Mit neu berechneten σ -Vektoren wird daraufhin die kleine Matrix \mathbf{h} um die Beiträge der neuen Expansionsvektoren erweitert. Der Zyklus beginnt erneut mit der Diagonalisierung von \mathbf{h} und wiederholt sich so lange, bis alle CI-Vektoren konvergiert sind oder bis eine Maximalzahl an Iterationen erreicht wird.

Da mit jeder Iteration neue Expansionsvektoren dazukommen, reicht der verfügbare Speicher irgendwann nicht mehr aus, um weitere aufzunehmen. In diesem Fall kommt es zu einem Unterraumkollaps, in dem nach Gl. 3.11 die beste Näherung für N_{root} Vektoren berechnet wird. Danach geht der Zyklus mit der Berechnung der Residuumsvektoren weiter, mit dem Unterschied, dass alle Vektoren orthogonalisiert werden müssen und dass \mathbf{h} neu berechnet werden muss.

3.2. Die Subroutine `sigma_construction`

In der Subroutine `sigma_construction` werden die σ -Vektoren Gl. 3.1 konstruiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Subroutine `sigma_construction` mit der Hilfe des Betreuers neu geschrieben und OpenMP parallelisiert.

3.2.1. Erzeugen von Spin-Strings

Anstelle einer expliziten Konstruktion der Slater-Determinanten werden diese beim implementierten Spin-String Algorithmus^[49] als Produkt von α -Strings I_α und β -Strings I_β dargestellt. Die Länge eines Spin-Strings entspricht der Zahl an Spinorbitalen N , α - und β -String beinhalten demnach zusammen also $2N$ Spinorbitale. Strings sind Besetzungszahlvektoren, die an der Stelle i eine „1“ enthalten, wenn ein Spinorbital ϕ_i besetzt ist und eine „0“, wenn dieses unbesetzt ist. In einer CI-Rechnung werden aus Ausgangsstrings durch Anwendung von Einzelanregungsoperatoren $a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha}$ und $a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta}$ alle Strings erzeugt, die durch Vertauschen von Spinorbitalen möglich sind. Da die α -Spin Anregung nur das Besetzungsmuster der α -Strings beeinflusst, nicht aber das der β -Strings - und vice versa - ist die Gesamtzahl möglicher Strings maximal 2^N , von denen jedoch nicht alle relevant sind. Ist $n > N$ ($n = \text{Zahl der Elektronen}$), gibt es mindestens $n - N$ α -respektive β -Spinorbitale. Wenn $n < N$, gibt es höchstens jeweils n Spinorbitale. Dies bedeutet, dass

$$k_{\min} = \max(0, N - n) \quad \text{und} \quad k_{\max} = \min(n, N) \quad (3.15)$$

mit k als Anzahl besetzter Spinorbitale im String. Es werden also nur Strings berücksichtigt, bei denen $k_{\min} \leq k \leq k_{\max}$ erfüllt ist. Ein α -String mit k besetzten Spinorbitalen kann nur mit einem β -String mit $n - k$ besetzten Orbitalen kombiniert werden. Die Zahl an Slater-Determinanten für ein gegebenes k von besetzten α -Spinorbitalen ergibt sich aus

$$\binom{N}{k} \binom{N}{n-k}. \quad (3.16)$$

Damit die aus den Spin-Strings zusammengesetzten Slater-Determinanten dem richtigen Koeffizienten im CI-Vektor zugeordnet werden können, muss die Position der Strings genau bekannt sein. Außerdem sollen die Strings für ein bestimmtes k lexikalisch geordnet sein. Für ein gegebenes k lässt sich dann ein Adressfeld Z^k aufstellen

$$Z^k(i, \phi) = \sum_{j=N-\phi+1}^{N-i} \left\{ \binom{j}{k-i} - \binom{j-1}{k-i-1} \right\}. \quad (3.17)$$

Die Position eines Strings ergibt sich dann aus:

$$P^k(\phi_1, \dots, \phi_k) = 1 + \sum_{i=1}^k Z^k(i, \phi_i) \quad (3.18)$$

Diese beiden Gleichungen entsprechen Gl. 11 und Gl. 12 in Referenz^[49]. So wird jedem der $\binom{N}{k}$ Strings eindeutig eine „Adresse“ zwischen 1 und $\binom{N}{k}$ zugeordnet.

Um aus einem gegebenen String $\phi_1 \dots \phi_k$ den darauffolgenden zu erzeugen, wird

1. das höchste ϕ_i , für das $\phi_i < N + i - n$ gilt, identifiziert
2. ϕ_i wird um eins erhöht
3. für jedes j , für das $i < j < k$ gilt, $\phi_j = \phi_i + (j - i)$ gesetzt.

So werden aus einem Startstring alle anderen iterativ erzeugt. Gibt es im ersten Schritt kein ϕ_i mehr, für das $\phi_i < N + i - n$ gilt, wurden alle möglichen Strings erzeugt.

Gibt es zwei α -Strings I_α und J_α , werden die Matrixelemente

$$\langle I_\alpha | a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} J_\alpha \rangle \quad (3.19)$$

benötigt. Von diesen wären ohne Einschränkungen

$$\binom{N}{k} \binom{N}{k} N^2 \quad (3.20)$$

möglich. Aufgrund der Orthogonalität der Slater-Determinanten gibt es aber zu einem gegebenen J_α höchstens ein I_α , sodass das Matrixelement ungleich Null ist und der Zahlenwert kann entweder 1 oder -1 sein. Daher lässt sich eine Tabelle mit den Matrixelementen sehr kompakt in einem dreidimensionalen Integer-Adressfeld der Dimension $F(1 : \binom{N}{k}, 1 : N, 1 : N)$ speichern, mit

$$F(J_\alpha, p, q) = \begin{cases} I_\alpha & \text{falls } \langle I_\alpha | a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} J_\alpha \rangle = 1 \\ -I_\alpha & \text{falls } \langle I_\alpha | a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} J_\alpha \rangle = -1 \\ 0 & \text{falls alle } \langle I_\alpha | a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} J_\alpha \rangle = 0 \end{cases}$$

Die Erzeugung des Adressfeldes ist in Subroutine `new_replace_string_pq` implementiert und erfolgt nach Algorithmus 3.1. Das Adressfeld enthält für jeden String I und jedes

Algorithmus 3.1.: Algorithmus zur Erzeugung eines Adressfeldes

Schleife**Schleife über i** $p = \text{String}(i)$ **Schleife über q** **Wenn $p = q$** Schreiben auf Adressfeld R und Springen zum nächsten q **Wenn q im String schon besetzt ist**Springen zum nächsten q $EString = \text{String}$ $EString(i) = q$ Sortieren von $EString$ und Bestimmung des Paritätsfaktors f Berechnen von Position P des Strings und Schreiben von $P * f$ auf R **Ende****Ende**Erzeugen des nächsten *Strings***Ende**

Orbitalpaar p, q die Position eines Strings J , der ein Matricelement $\langle I|a_p^\dagger a_q|J \rangle$ hat, das ungleich null ist. Das Matricelement kann den Wert 1, -1 oder 0 annehmen. Ist der Wert 1, wird die Positionsnummer gespeichert, ist der Wert -1 , wird das Negative der Positionsnummer gespeichert und ist er 0, wird die 0 gespeichert. In einer Schleife über i von 1 bis zur Zahl der Elektronen werden aus einem gegebenen String I alle Strings erzeugt, die sich durch Vertauschung eines besetzten Orbitals q mit einem unbesetzten Orbital p ergeben und auf einem Feld $EString$ zwischengespeichert. Die Orbitale auf $EString$ werden in eine lexikalische Ordnung gebracht. Dabei wird der Wert des Matricelements $\langle I|a_p^\dagger a_q|J \rangle$ bestimmt, der entweder 1, -1 oder 0 sein kann, und auf f gespeichert. Nach Gl. 3.18 wird dann die Position P des Strings J bestimmt, mit f multipliziert und auf das Adressfeld R geschrieben. Ist $p = q$, wird ebenfalls die Positionsnummer auf R geschrieben. Wurden zu String I alle Anregungsstrings erzeugt und deren Positionsnummern gespeichert, wird der nächste String I erzeugt. Für diesen werden dann wieder Anregungsstrings und Positionsnummern bestimmt. Dies wird fortgeführt, bis alle Strings erzeugt wurden.

Da Spin-Bahn Wechselwirkungen berücksichtigt werden sollen, werden auch die Matricelemente $\langle I|a_p^\dagger|J \rangle$ und $\langle I|a_q|J \rangle$ benötigt. Für erstere lässt sich ein Adressfeld Z_+^k für eine gegebene Zahl an Elektronen k nach

$$Z_+^k(i, \phi) = \sum_{j=N-\phi+1}^{N-1} \left\{ \binom{j}{k-i+1} - \binom{j-1}{k-i} \right\} \quad (3.21)$$

aufstellen und für letztere nach

$$Z_-^k(i, \phi) = \sum_{j=N-\phi+1}^{N-1} \left\{ \binom{j}{k-i-1} - \binom{j-1}{k-i-2} \right\}. \quad (3.22)$$

Um die Positionsnummer zu erhalten, wird in Gl. 3.18 Z_+^k respektive Z_-^k eingesetzt. In den Routinen `new_replace_string_p` und `new_replace_string_q` wurde dies nahezu identisch zu `new_replace_string_pq` implementiert. In `new_replace_string_p` wird `EString` um eins erweitert und mit einem Orbital besetzt, das vorher unbesetzt war, sowie Z_+^k verwendet. In `new_replace_string_q` wird der Wert von Orbital q auf eine sehr große Zahl gesetzt und bei der Sortierung an das Ende von `EString` gebracht, um vernachlässigt zu werden. Bei der Berechnung der Positionsnummer aus Z_-^k wird dieses dann ausgelassen.

3.2.2. Berechnung der σ -Vektoren

Der Algorithmus in `sigma_construction` beginnt mit einer äußeren Schleife über alle möglichen Zahlen von α -Elektronen, also eine Schleifen von $k_{min} \dots k_{max}$. Damit ist auch die Zahl der β -Elektronen für jeden Schleifendurchlauf festgelegt. Durch Aufruf von `new_replace_string_pq` werden jeweils die Adressfelder für die α - und β -Strings, für die durch die äußere Schleife festgelegte α - und β -Elektronenzahl, erzeugt. Die Berechnung der σ -Vektoren erfolgt aufgeteilt nach den verschiedenen Beiträgen zu \mathbf{H} (siehe Gl. 3.4)

Zunächst erfolgt die Berechnung der Zwei-Elektronen Terme. Ein Element des σ -Vektors für eine Slater-Determinanten, zusammengesetzt aus einem String I_α und einem String I_β , ergibt sich aus

$$\sigma_{I_\alpha I_\beta} = \sum_{J_\alpha} \sum_{J_\beta} \sum_{pq} \sum_{rs} \tilde{g}_{pq,rs} c_{J_\alpha} c_{J_\beta} \langle I_\alpha I_\beta | \{ (a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} + a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta}) (a_{r\alpha}^\dagger a_{s\alpha} + a_{r\beta}^\dagger a_{s\beta}) \} | J_\alpha J_\beta \rangle. \quad (3.23)$$

Aus dem Produkt der Anregungsoperatoren ergeben sich vier Terme, die getrennt voneinander behandelt werden. Diese beinhalten dann die Operatoren $a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} a_{r\alpha}^\dagger a_{s\alpha}$ (kurz: $\alpha\alpha, \alpha\alpha$), $a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta} a_{r\beta}^\dagger a_{s\beta}$ (kurz: $\beta\beta, \beta\beta$), $a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} a_{r\beta}^\dagger a_{s\beta}$ (kurz: $\alpha\alpha, \beta\beta$), sowie $a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta} a_{r\alpha}^\dagger a_{s\alpha}$ (kurz: $\beta\beta, \alpha\alpha$).

Der $\alpha\alpha, \alpha\alpha$ -Beitrag

Im $\alpha\alpha, \alpha\alpha$ Fall berechnet sich ein Element des Vektors aus

$$\sigma_{I_\alpha I_\beta} = \sum_{J_\alpha} \sum_{J_\beta} \sum_{pq,rs} \tilde{g}_{pq,rs} c_{J_\alpha} c_{J_\beta} \langle I_\alpha I_\beta | a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} a_{r\alpha}^\dagger a_{s\alpha} | J_\alpha J_\beta \rangle. \quad (3.24)$$

Hier wird eine weitere Aufteilung vorgenommen, die es erlaubt, die pq -Anregung und die rs -Anregung getrennt voneinander zu behandeln. Da die Zahl der α -Elektronen durch die

Anwendung eines Anregungsoperators auf eine Slaterdeterminante $J_\alpha J_\beta$ nicht verändert wird, lässt sich eine Einheit

$$1 = \sum_K |K\rangle\langle K| = \sum_{K_\alpha} \sum_{K_\beta} |K_\alpha K_\beta\rangle\langle K_\alpha K_\beta| \quad (3.25)$$

einschieben. Eingesetzt in Gl. 3.24 ergibt dies

$$\sum_{J_\alpha, J_\beta} \sum_{K_\alpha, K_\beta} \sum_{pq, rs} \tilde{g}_{pq, rs} c_{J_\alpha} c_{J_\beta} \langle I_\alpha I_\beta | a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} | K_\alpha K_\beta \rangle \langle K_\alpha K_\beta | a_{r\alpha}^\dagger a_{s\alpha} | J_\alpha J_\beta \rangle. \quad (3.26)$$

Da die Anregungsoperatoren nur auf die α -Strings wirken, werden nur Beiträge, die ungleich Null sind, erhalten, wenn $J_\beta = K_\beta = I_\beta$ ist. Damit entfallen die Summen über J_β und K_β :

$$\sigma_{I_\alpha I_\beta} = \sum_{J_\alpha} \sum_{K_\alpha} \sum_{pq, rs} \tilde{g}_{pq, rs} c_{J_\alpha} c_{J_\beta} \langle I_\alpha | a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} | K_\alpha \rangle \langle K_\alpha | a_{r\alpha}^\dagger a_{s\alpha} | J_\alpha \rangle \quad (3.27)$$

Algorithmus 3.2 zeigt die Implementierung der Berechnung der $\alpha\alpha, \alpha\alpha$ -Beiträge zu einem σ -Vektor für eine feste Zahl an α - und β -Elektronen. Um alle $\sigma_{I_\alpha I_\beta}$ zu berechnen, werden Schleifen über $I_\alpha, I_\beta, J_\alpha, K_\alpha, p, q, r$ und s benötigt. Die Reihenfolge der Schleifen wird so festgelegt, dass die Inneren Multiplikationen dicht besetzter Matrizen enthalten, außerdem trägt in manchen Schleifen nur ein einziger Index bei. Zu einem gegebenen String K_α gibt es beispielsweise nur einen einzigen String J_α , mit dem das Matrixelement $\langle K_\alpha | a_{r\alpha}^\dagger a_{s\alpha} | J_\alpha \rangle$ ungleich null ist. Dadurch kann auf die Schleife über J_α verzichtet werden. Anstelle dessen werden für jeden String K_α und jedes Orbitalpaar r, s die Positionsnummer des Strings $J_\alpha = R(K_\alpha, r, s)$ sowie der Wert des Matrixelements $M(K_\alpha, r, s) = \langle K_\alpha | a_{r\alpha}^\dagger a_{s\alpha} | J_\alpha \rangle$ mit Hilfe des in der Subroutine `new_replace_string_pq` aufgestellten Adressfeldes bestimmt. Damit wird der zur Determinante $J_\alpha I_\beta$ gehörende CI-Koeffizient ermittelt, mit dem Paritätsfaktor f versehen und auf einem Feld E zwischengespeichert. So werden für alle Orbitalpaare r, s die Beiträge bestimmt. Die Schleifen über p, q sind zweigeteilt. Zunächst erfolgt in der Routine `MXM_cvw` die Verrechnung mit \tilde{g} (Matrixmultiplikation). Das Ergebnis wird auf dem Feld D zwischengespeichert. In dem zweiten Satz Schleifen über p, q werden analog zu den Schleifen über r, s die Positionsnummer des Strings $I_\alpha = R(K_\alpha, q, p)$ sowie der Wert des Matrixelements $M(K_\alpha, q, p) = \langle I_\alpha | a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} | K_\alpha \rangle$ bestimmt und damit der Beitrag zum σ -Vektor berechnet. Analog den Schleifen über r, s entfällt hier die Schleife über I_α , da es zu einem gegebenen K_α nur ein Einziges Matrixelement $\langle I_\alpha | a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} | K_\alpha \rangle$ gibt, das ungleich null ist.

Der $\beta\beta, \beta\beta$ -Beitrag

Im $\beta\beta, \beta\beta$ Fall werden ausgehend von Gl. 3.23 die Beiträge des Terms mit $a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta} a_{r\beta}^\dagger a_{s\beta}$ zum σ -Vektor berechnet. Die weitere Vorgehensweise ist analog der des $\alpha\alpha, \alpha\alpha$ Falls. Durch das Einschieben einer Einheit (siehe Gl. 3.25) und unter Berücksichtigung, dass

Algorithmus 3.2.: $\alpha\alpha, \alpha\alpha$ -Beitrag

```

Schleife über  $I_\beta$ 
  Schleife über  $K_\alpha$ 
    Schleife über  $r, s$ 
       $J_\alpha = R(K_\alpha, r, s)$ 
       $f = M(K_\alpha, r, s)$ 
       $E(r, s) = f * c_{J_\alpha I_\beta}$ 
    Ende
  Funktion  $\text{MXM\_cvw}(\tilde{g}, E, D, 1)$ 
    Schleife über  $p, q$ 
       $D(p, q) = 1 * \sum_{r,s} \tilde{g}_{pq,rs} * E(r, s)$ 
    Ende
  Ende Funktion
Schleife über  $p, q$ 
   $I_\alpha = R(K_\alpha, q, p)$ 
   $f = M(K_\alpha, q, p)$ 
   $\sigma_{I_\alpha I_\beta} = \sigma_{I_\alpha I_\beta} + f * D(p, q)$ 
Ende
Ende
Ende

```

$J_\alpha = K_\alpha = I_\alpha$, ergibt sich ein Element des σ -Vektors aus:

$$\sigma_{I_\alpha I_\beta} = \sum_{J_\beta} \sum_{K_\beta} \sum_{pq,rs} \tilde{g}_{pq,rs} c_{J_\alpha} c_{J_\beta} \langle I_\beta | a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta} | K_\beta \rangle \langle K_\beta | a_{r\beta}^\dagger a_{s\beta} | J_\beta \rangle \quad (3.28)$$

Algorithmus 3.3 zeigt die Berechnung der $\beta\beta, \beta\beta$ -Beiträge zu einem σ -Vektor für eine feste Zahl an α - und β -Elektronen. Hier werden nur Schleifen über $I_\alpha, K_\beta, p, q, r, s$ benötigt. Die Schleifen über J_β und I_β entfallen aus den gleichen Gründen wie im $\alpha\alpha, \alpha\alpha$ Fall.

Die $\alpha\alpha, \beta\beta$ - und $\beta\beta, \alpha\alpha$ -Beiträge

Im $\alpha\alpha, \beta\beta$ Fall werden ausgehend von Gl. 3.23 die Beiträge des Terms mit $a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} a_{r\beta}^\dagger a_{s\beta}$ zum σ -Vektor berechnet. Ein Element des Vektors berechnet sich dann aus

$$\sigma_{I_\alpha I_\beta} = \sum_{J_\alpha} \sum_{J_\beta} \sum_{pq,rs} \tilde{g}_{pq,rs} c_{J_\alpha} c_{J_\beta} \langle I_\alpha I_\beta | a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} a_{r\beta}^\dagger a_{s\beta} | J_\alpha J_\beta \rangle . \quad (3.29)$$

Durch das Einschleifen einer Einheit (siehe Gl. 3.25) wird daraus

$$\sum_{J_\alpha, J_\beta} \sum_{K_\alpha, K_\beta} \sum_{pq,rs} \tilde{g}_{pq,rs} c_{J_\alpha} c_{J_\beta} \langle I_\alpha I_\beta | a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} | K_\alpha K_\beta \rangle \langle K_\alpha K_\beta | a_{r\beta}^\dagger a_{s\beta} | J_\alpha J_\beta \rangle \quad (3.30)$$

Algorithmus 3.3.: $\beta\beta, \beta\beta$ -Beitrag

```

Schleife über  $I_\alpha$ 
  Schleife über  $K_\beta$ 
    Schleife über  $r, s$ 
       $J_\beta = R(K_\beta, r, s)$ 
       $f = M(K_\beta, r, s)$ 
       $E(r, s) = f * c_{I_\alpha J_\beta}$ 
    Ende
  Funktion MXM_cvw( $\tilde{g}, E, D, 1$ )
    Schleife über  $p, q$ 
       $D(p, q) = 1 * \sum_{r,s} \tilde{g}_{pq,rs} * E(r, s)$ 
    Ende
  Ende Funktion
Schleife über  $p, q$ 
   $I_\beta = R(K_\beta, q, p)$ 
   $f = M(K_\beta, q, p)$ 
   $\sigma_{I_\alpha I_\beta} = \sigma_{I_\alpha I_\beta} + f * D(p, q)$ 
Ende
Ende
Ende

```

erhalten. Es werden nur Beiträge ungleich Null erhalten, wenn $K_\alpha = J_\alpha$ und $K_\beta = I_\beta$. Damit entfallen die Summen über K_α und K_β :

$$\sigma_{I_\alpha I_\beta} = \sum_{J_\alpha} \sum_{J_\beta} \sum_{pq,rs} \tilde{g}_{pq,rs} c_{J_\alpha} c_{J_\beta} \langle I_\alpha | a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} | J_\alpha \rangle \langle I_\beta | a_{r\beta}^\dagger a_{s\beta} | J_\beta \rangle \quad (3.31)$$

Bei analogem Vorgehen im $\beta\beta, \alpha\alpha$ -Beitrag wird aus

$$\sigma_{I_\alpha I_\beta} = \sum_{J_\alpha} \sum_{J_\beta} \sum_{pq,rs} \tilde{g}_{pq,rs} c_{J_\alpha} c_{J_\beta} \langle I_\alpha I_\beta | a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta} a_{r\alpha}^\dagger a_{s\alpha} | J_\alpha J_\beta \rangle \quad (3.32)$$

durch einschieben einer Einheit

$$\sum_{J_\alpha, J_\beta} \sum_{K_\alpha, K_\beta} \sum_{pq,rs} \tilde{g}_{pq,rs} c_{J_\alpha} c_{J_\beta} \langle I_\alpha I_\beta | a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta} | K_\alpha K_\beta \rangle \langle K_\alpha K_\beta | a_{r\alpha}^\dagger a_{s\alpha} | J_\alpha J_\beta \rangle. \quad (3.33)$$

Hier gilt, dass $K_\alpha = I_\alpha$ und $K_\beta = J_\beta$ sein müssen, damit Beiträge ungleich Null erhalten werden. Damit entfallen auch hier die Summen über K_α und K_β :

$$\sigma_{I_\alpha I_\beta} = \sum_{J_\alpha} \sum_{J_\beta} \sum_{pq,rs} \tilde{g}_{pq,rs} c_{J_\alpha} c_{J_\beta} \langle I_\beta | a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta} | J_\beta \rangle \langle I_\alpha | a_{r\alpha}^\dagger a_{s\alpha} | J_\alpha \rangle \quad (3.34)$$

Da die Summen in Gl. 3.31 und Gl. 3.34 die selben Laufindizes haben, p, q, r, s den gleichen oberen Summationsindex haben und die Reihenfolge, in der die Matrixelemente

berechnet werden, keinen Einfluss auf das Ergebnis hat, wird für beide Gleichungen das selbe $\sigma_{I_\alpha I_\beta}$ erhalten. Daher muss der $\beta\beta, \alpha\alpha$ -Beitrag nicht explizit berechnet werden. In Algorithmus 3.4 werden die Schleifen über $I_\beta, J_\alpha, r, s, p, q$ benötigt. Die Schleifen über I_α und J_β entfallen, da es für einen gegebenen String I_α oder J_β nur einen einzigen String J_α respektive I_β gibt, mit dem die Matrixelemente $\langle I_\alpha | a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} | J_\alpha \rangle$ und $\langle I_\beta | a_{r\beta}^\dagger a_{s\beta} | J_\beta \rangle$ ungleich null sind. Zur Berücksichtigung des $\beta\beta, \alpha\alpha$ -Beitrags erfolgt im `MXM_cvw` Schritt die Multiplikation mit einem Faktor von zwei.

Algorithmus 3.4.: $\alpha\alpha, \beta\beta$ - und $\beta\beta, \alpha\alpha$ -Beitrag

```

Schleife über  $I_\beta$ 
  Schleife über  $J_\alpha$ 
    Schleife über  $r, s$ 
       $J_\beta = R(I_\beta, r, s)$ 
       $f = M(I_\beta, r, s)$ 
       $E(r, s) = f * c_{J_\alpha J_\beta}$ 
    Ende
  Funktion MXM_cvw( $\tilde{g}, E, D, 2$ )
    Schleife über  $p, q$ 
       $D(p, q) = 2 * \sum_{r,s} \tilde{g}_{pq,rs} * E(r, s)$ 
    Ende
  Ende Funktion
Schleife über  $p, q$ 
   $I_\alpha = R(J_\alpha, q, p)$ 
   $f = M(J_\alpha, q, p)$ 
   $\sigma_{I_\alpha I_\beta} = \sigma_{I_\alpha I_\beta} + f * D(p, q)$ 
Ende
Ende
Ende

```

Die Ein-Elektronen-Beiträge zum σ -Vektor

Die Ein-Elektronen Terme in Gl. 3.4 können danach sortiert werden, auf welchen Spin die Anregungsoperatoren wirken. Es werden vier Terme - $\alpha\alpha, \beta\beta, \alpha\beta, \beta\alpha$ - erhalten:

$$\begin{aligned}
 \hat{h} = & \sum_{pq} (\tilde{h}_{pq}^0 + h_{pq}^z) a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} \\
 & + (\tilde{h}_{pq}^0 - h_{pq}^z) a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta} \\
 & + (h_{pq}^x - ih_{pq}^y) a_{p\alpha}^\dagger a_{q\beta} \\
 & + (h_{pq}^x + ih_{pq}^y) a_{p\beta}^\dagger a_{q\alpha}
 \end{aligned} \tag{3.35}$$

Diese vier Terme werden getrennt voneinander behandelt. In `sigma_construction` werden zunächst

$$\begin{aligned} h^{\alpha\alpha} &= \tilde{h}^0 + h^z, \\ h^{\beta\beta} &= \tilde{h}^0 - h^z, \\ h^{\alpha\beta} &= h^x - ih^y, \\ h^{\beta\alpha} &= h^x + ih^y \end{aligned} \quad (3.36)$$

berechnet.

Der $\alpha\alpha$ -Beitrag

Im $\alpha\alpha$ Fall berechnet sich ein Element des Vektors aus

$$\sigma_{I_\alpha I_\beta} = \sum_{J_\alpha} \sum_{J_\beta} \sum_{pq} h_{pq}^{\alpha\alpha} c_{J_\alpha J_\beta} \langle I_\alpha I_\beta | a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} | J_\alpha J_\beta \rangle. \quad (3.37)$$

Da der Anregungsoperator nur auf α -Strings wirkt, entfällt die Summe über J_β und es wird

$$\sigma_{I_\alpha I_\beta} = \sum_{J_\alpha} \sum_{pq} h_{pq}^{\alpha\alpha} c_{J_\alpha I_\beta} \langle I_\alpha | a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} | J_\alpha \rangle \quad (3.38)$$

erhalten.

Algorithmus 3.5 zeigt die Implementierung der Berechnung der $\alpha\alpha$ -Beiträge zu einem σ -Vektor. Es werden Schleifen über I_α , I_β , p , q benötigt. Die Schleife über J_α entfällt, da es zu einem gegebenen String I_α nur einen einzigen String J_α gibt, mit dem das Matrixelement $\langle I_\alpha | a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} | J_\alpha \rangle$ ungleich null ist. Für jeden String I_α und jedes Orbitalpaar p, q werden stattdessen die Positionsnummer des Strings $J_\alpha = R(I_\alpha, p, q)$ sowie der Wert des Matrixelements $M(I_\alpha, p, q) = \langle I_\alpha | a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} | J_\alpha \rangle$ mit Hilfe des in der Subroutine `new_replace_string_pq` aufgestellten Adressfeldes bestimmt. Damit wird der zur Determinante $J_\alpha I_\beta$ gehörende CI-Koeffizient ermittelt, mit dem Paritätsfaktor f und $h^{\alpha\alpha}$ multipliziert und auf $\sigma_{I_\alpha I_\beta}$ addiert.

Der $\beta\beta$ -Beitrag

Im $\beta\beta$ Fall berechnet sich $\sigma_{I_\alpha I_\beta}$ aus

$$\sigma_{I_\alpha I_\beta} = \sum_{J_\alpha} \sum_{J_\beta} \sum_{pq} h_{pq}^{\beta\beta} c_{J_\alpha J_\beta} \langle I_\alpha I_\beta | a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta} | J_\alpha J_\beta \rangle. \quad (3.39)$$

Da der Anregungsoperator nur auf β -Strings wirkt, entfällt hier analog zum $\alpha\alpha$ -Beitrag die Summe über J_α :

$$\sigma_{I_\alpha I_\beta} = \sum_{J_\beta} \sum_{pq} h_{pq}^{\beta\beta} c_{I_\alpha J_\beta} \langle I_\beta | a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta} | J_\beta \rangle \quad (3.40)$$

Algorithmus 3.5.: $\alpha\alpha$ -Beitrag

```

Schleife über  $I_\alpha$ 
  Schleife über  $I_\beta$ 
    Schleife über  $p, q$ 
       $J_\alpha = R(I_\alpha, p, q)$ 
       $f = M(I_\alpha, p, q)$ 
       $\sigma_{I_\alpha I_\beta} = \sigma_{I_\alpha I_\beta} + f * c_{J_\alpha I_\beta} * h^{\alpha\alpha}(p, q)$ 
    Ende
  Ende
Ende

```

Algorithmus 3.6 zeigt die Berechnung der $\beta\beta$ -Beiträge. Hier werden Schleifen über I_α , I_β , p , q benötigt. Die Schleife über J_β entfällt, da es zu einem gegebenen String I_β nur einen einzigen String J_β gibt, mit dem das Matrixelement $\langle I_\beta | a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta} | J_\beta \rangle$ ungleich null ist. Der Algorithmus ist analog zu dem im $\alpha\alpha$ Fall.

Algorithmus 3.6.: $\beta\beta$ -Beitrag

```

Schleife über  $I_\alpha$ 
  Schleife über  $I_\beta$ 
    Schleife über  $p, q$ 
       $J_\beta = R(I_\beta, p, q)$ 
       $f = M(I_\beta, p, q)$ 
       $\sigma_{I_\alpha I_\beta} = \sigma_{I_\alpha I_\beta} + f * c_{I_\alpha J_\beta} * h^{\beta\beta}(p, q)$ 
    Ende
  Ende
Ende

```

Der $\alpha\beta$ -Beitrag

$\sigma_{I_\alpha I_\beta}$ berechnet sich hier aus

$$\sigma_{I_\alpha I_\beta} = \sum_{J_\alpha} \sum_{J_\beta} \sum_{pq} h_{pq}^{\alpha\beta} c_{J_\alpha J_\beta} \langle I_\alpha I_\beta | a_{p\alpha}^\dagger a_{q\beta} | J_\alpha J_\beta \rangle. \quad (3.41)$$

Hier wirken die Komponenten des Anregungsoperators auf Strings verschiedener Spins. Der Erzeugungsoperator $a_{p\alpha}^\dagger$ wirkt nur auf α -Strings und der Vernichtungsoperator $a_{q\beta}$ wirkt nur auf β -Strings. Daher bleiben sowohl die Summe über J_α als auch die über J_β erhalten. Aufgeteilt nach α - und β -Beitrag ergibt sich:

$$\sigma_{I_\alpha I_\beta} = \sum_{J_\alpha} \sum_{J_\beta} \sum_{pq} h_{pq}^{\alpha\beta} c_{J_\alpha J_\beta} \langle I_\alpha | a_{p\alpha}^\dagger | J_\alpha \rangle \langle I_\beta | a_{q\beta} | J_\beta \rangle \quad (3.42)$$

In Algorithmus 3.7 werden Schleifen über I_α , I_β , p , q benötigt. Die Schleife über J_α entfällt, da es zu einem gegebenen String I_α nur einen einzigen String J_α gibt, mit dem das Matrixelement $\langle I_\alpha | a_{p\alpha}^\dagger | J_\alpha \rangle$ ungleich null ist. Das Gleiche trifft auf J_β zu. Positionsnummern der Strings $J_\alpha = R(I_\alpha, p)$ und $J_\beta = R(I_\beta, q)$ sowie die Werte der Matrixelemente $M(I_\alpha, p) = \langle I_\alpha | a_{p\alpha}^\dagger | J_\alpha \rangle$ und $M(I_\beta, q) = \langle I_\beta | a_{q\beta} | J_\beta \rangle$ werden mit Hilfe der in den Subroutinen `new_replace_string_p` und `new_replace_string_q` aufgestellten Adressfelder bestimmt. Damit werden der zur Determinante $J_\alpha J_\beta$ gehörende CI-Koeffizient ermittelt. Dieser wird dann mit den Paritätsfaktoren f und g sowie $h^{\alpha\beta}$ multipliziert und auf $\sigma_{I_\alpha I_\beta}$ addiert.

Algorithmus 3.7.: $\alpha\beta$ -Beitrag

```

Schleife über  $I_\alpha$ 
  Schleife über  $I_\beta$ 
    Schleife über  $p, q$ 
       $J_\alpha = R(I_\alpha, p)$ 
       $f = M(I_\alpha, p)$ 
       $J_\beta = R(I_\beta, q)$ 
       $g = M(I_\beta, q)$ 
       $\sigma_{I_\alpha I_\beta} = \sigma_{I_\alpha I_\beta} + f * g * c_{J_\alpha J_\beta} * h^{\alpha\beta}(p, q)$ 
    Ende
  Ende
Ende

```

Der $\beta\alpha$ -Beitrag

Im $\beta\alpha$ Fall berechnet sich $\sigma_{I_\alpha I_\beta}$ aus

$$\sigma_{I_\alpha I_\beta} = \sum_{J_\alpha} \sum_{J_\beta} \sum_{pq} h_{pq}^{\beta\alpha} c_{J_\alpha J_\beta} \langle I_\alpha I_\beta | a_{p\beta}^\dagger a_{q\alpha} | J_\alpha J_\beta \rangle. \quad (3.43)$$

Aufgeteilt nach α - und β -Spin ergibt sich:

$$\sigma_{I_\alpha I_\beta} = \sum_{J_\alpha} \sum_{J_\beta} \sum_{pq} h_{pq}^{\alpha\beta} c_{J_\alpha J_\beta} \langle I_\alpha | a_{q\alpha} | J_\alpha \rangle \langle I_\beta | a_{p\beta}^\dagger | J_\beta \rangle \quad (3.44)$$

Algorithmus 3.8 zeigt die zum $\alpha\beta$ Fall analoge Implementierung.

3.2.3. OpenMP Parallelisierung von `sigma_construction`

Zunächst wurde `sigma_construction` OpenMP parallelisiert. Die Subroutine wird vollständig auf parallelen Threads ausgeführt, wobei jeder Thread den gleichen Code ausführt. Die D- und E-Matrizen sowie die R-Felder sind in jedem Thread vorhanden. In den Teilen Algorithmus 3.2 bis Algorithmus 3.8 wird jeder Durchlauf der jeweils äußersten Schleife von genau einem Thread ausgeführt. Daher darf die Schleife über K_α in

Algorithmus 3.8.: $\beta\alpha$ -Beitrag

```

Schleife über  $I_\alpha$ 
  Schleife über  $I_\beta$ 
    Schleife über  $p, q$ 
       $J_\alpha = R(I_\alpha, q)$ 
       $f = M(I_\alpha, q)$ 
       $J_\beta = R(I_\beta, p)$ 
       $g = M(I_\beta, p)$ 
       $\sigma_{I_\alpha I_\beta} = \sigma_{I_\alpha I_\beta} + f * g * c_{J_\alpha J_\beta} * h^{\beta\alpha}(p, q)$ 
    Ende
  Ende
Ende

```

beispielsweise Algorithmus 3.2 nicht die äußerste Schleife sein. Die Äußerste muss über I_α oder I_β laufen. Dadurch wird ausgeschlossen, dass verschiedene Threads das gleiche Element von σ aktualisieren wollen. Um die Synchronisation zwischen den Threads zu gewährleisten, befindet sich zwischen jedem Teil eine Barriere, die dafür sorgt, dass alle Threads den jeweiligen Teil abarbeiten, bevor der nächste berechnet wird.

3.3. MPI Parallelisierung des CASOCI Programms

Eine MPI Parallelisierung ist nötig, da bei größeren aktiven Räumen der Hauptspeicher eines Rechenknotens nicht mehr ausreicht.

Bei einer CI Rechnung mit 15 Elektronen in 15 Orbitalen umfasst ein CI-Vektor etwa 155 Mio. Slater-Determinanten. Da ein komplexer Datentyp mit doppelter Genauigkeit verwendet wird, hat ein CI-Vektor in diesem Beispiel einen Speicherbedarf von etwa 2.5 GB. Der größte Anteil am Speicherbedarf des CASOCI Programms entfällt auf die Felder, auf denen die CI- und σ -Vektoren gespeichert sind. Diese sollten etwa drei bis vier mal so viele Vektoren aufnehmen können, wie die Zahl der zu konvergierenden Zustände ist. Sollen 100 Zustände konvergiert werden, ergibt sich für diese Felder ein gemeinsamer Speicherbedarf von 1.5 - 2 TB.

Um solche Systeme trotzdem rechnen zu können, wurde das CASOCI Programm so MPI parallelisiert, dass diese großen Felder auf mehrere Rechenknoten verteilt werden.

3.3.1. Speichermanagement

Die Grundidee ist, dass bis auf die Konstruktion der σ -Vektoren praktisch alle Schritte im CASOCI Programm (siehe Abb. 3.1) nur mathematische Operationen der linearen Algebra sind, für deren Ausführung nicht der ganze Vektor bekannt sein muss. Die zweidimensionalen Felder, auf denen die CI- und σ -Vektoren gespeichert werden, werden dazu, wie in Abb. 3.2 gezeigt, streifenweise aufgeteilt. Gleiche Farbe bedeutet, dass die Elemente auf dem selben Knoten gespeichert sind und auf jedem Rechenknoten werden nur die Strei-

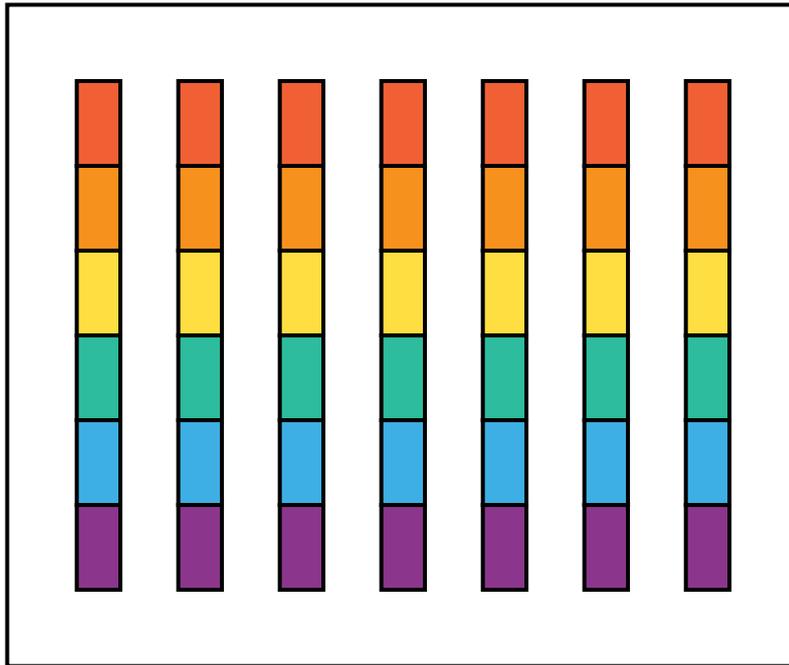


Abb. 3.2.: Vektoren auf einer Matrix. Die Farben kennzeichnen die Aufteilung in Streifen.

fen einer Farbe verarbeitet. In der MPI Variante des Programms werden diese Streifen, wie in Abb. 3.3 dargestellt, auf eindimensionalen Feldern gespeichert. Zum Einen ist der Speicher ohnehin eindimensional. Zum Anderen kann es beim Aufruf von Subroutinen



Abb. 3.3.: Eindimensionales Feld, auf dem die Streifen der Reihe nach gespeichert sind.

vorkommen, dass der Compiler zur Übergabe zweidimensionaler Felder ein Scratchfeld erzeugen muss. Werden wie bei dem CASOCI Programm große Felder übergeben, führt dies zu einem Problem.

3.3.2. Erläuterung der relevanten MPI Begriffe

Bevor die MPI Parallelisierung des CASOCI Programms schrittweise dargestellt wird, sollen zunächst die zum Verständnis benötigten Begriffe erklärt werden.

- **Master:** Der *Master*-Prozess kann als Vermittler zwischen allen Prozessen dienen und wird häufig dazu verwendet, den anderen Prozessen, den *Slaves*, Aufgaben zuzuweisen.
- **Broadcast:** Versenden einer Information an alle anderen Prozesse. Im CASOCI-Programm geschieht das immer nur vom Master zu allen Slaves.

- **Reduce**: Zusammenführen von Informationen von allen Prozessen auf einem Prozess, in diesem Fall auf dem Master.
- **Senden**: Senden von Informationen von einem Prozess an einen Anderen.
- **Empfangen**: Empfangen von Informationen, die ein Prozess von einem Anderen gesendet bekommt.

3.3.3. Darstellung der implementierten MPI Parallelisierung

Die Schritte entsprechen im wesentlichen denen des Davidson Algorithmus in Abb. 3.1. Es wird dargelegt welche Aufgaben von den jeweiligen Prozessen übernommen werden und wie die Kommunikation zwischen diesen verläuft.

- **Master**: Einlesen von Input und Integralen.
 - **Broadcast** der Daten an **Alle**.
- **Master**: Berechnen von $H_{\mu\mu}$ (benötigt in Gl. 3.12 und Gl. 3.13).
 - Aufteilen in Streifen. (CI-Startvektoren)
 - Senden der jeweiligen Streifen an die Prozesse.
- Bei Restart: **Master** liest die Vektoren ein und sendet sie streifenweise an die jeweiligen Prozesse.
- Ohne Restart: **Alle** Prozesse rufen die Subroutine `par_subci` auf, die die Startvektoren erzeugt
- Jeder Prozess verfügt nun über seinen Anteil an den aufgeteilten Vektoren (siehe Abb. 3.3).
- Merke: Das Feld mit den Start- und CI Vektoren heißt `blocal`, das Feld für die σ -Vektoren `slocal`.
- **Alle**: Erzeugen σ -Vektoren durch Aufrufen von `sigma_construction`. `sigma_construction` benötigt vollständige Vektoren und kann nicht streifenweise ausgeführt werden. Deshalb müssen die in Streifen aufgeteilten Startvektoren so umsortiert und zusammengesetzt werden, dass jedes lokale Feld eine gewisse Anzahl vollständiger Vektoren enthält. Dies wurde in der Subroutine `redist_b` wie in Abb. 3.4 implementiert: Jeder Prozess sendet gleichzeitig an seinen rechten Nachbarn und empfängt von seinem linken Nachbarn. Dadurch erhöht sich die Datentransferrate um einen Faktor, der der Zahl der Rechenknoten entspricht, gegenüber einer Standardimplementierung. Die zusammengesetzten Vektoren werden zunächst auf den lokalen Feldern `slocal` gespeichert, sodass jeder Prozess eine gewisse Anzahl hat, da die in Streifen aufgeteilten auf `blocal` nicht überschrieben werden sollen. Die daraus in `sigma_construction` erzeugten σ - Vektoren werden wiederum auf dem freien Platz auf `blocal` gespeichert. Diese werden analog zu

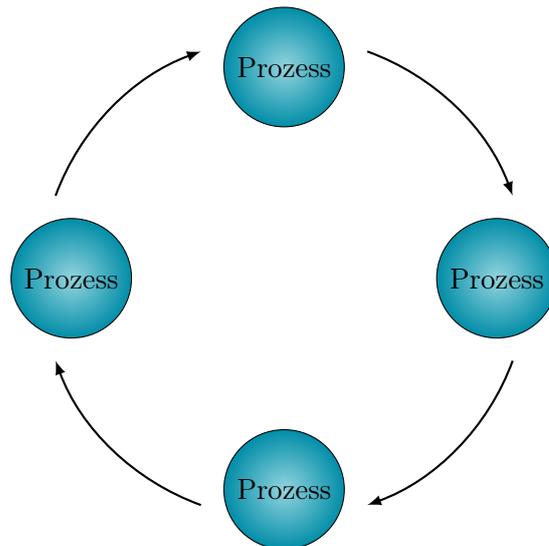


Abb. 3.4.: Schema der Umsortierung. Jeder Prozess sendet und empfängt gleichzeitig.

`restist_b` in der Subroutine `redist_s` in Streifen aufgeteilt und dabei auf `slocal` gespeichert.

- **Alle:** Berechnen streifenweise ihren Anteil an der kleinen Matrix \mathbf{h} (Gl. 3.8).
→ Zusammensetzen von \mathbf{h} durch **Reduce** auf dem **Master**.
- **Master:** Diagonalisiert \mathbf{h} .
→ **Broadcast** der Eigenwerte und Eigenvektoren.
- **Alle:** Berechnen streifenweise ihre Anteile zu den Residuumsvektoren (Gl. 3.10).
→ **Alle:** Berechnen ihren Anteil zu den Skalarprodukten der Residuumsvektoren.
→ Zusammensetzen der Skalarprodukte durch **Reduce** auf dem **Master**.
→ **Master:** Berechnet aus den Skalarprodukten die Normen der Residuumsvektoren.
- **Master:** Überprüft auf Konvergenz und berechnet die Zahl neuer Vektoren sowie die Gesamtzahl an Vektoren.
- Bei Konvergenz: Die CI-Vektoren befinden sich streifenweise auf `blocal`. Sie werden auf dem **Master** auf dem Feld `slocal` zusammengesetzt und rausgeschrieben.
- Ohne Konvergenz: **Alle:** Berechnen streifenweise neue Expansionsvektoren (Gl. 3.12 bzw. Gl. 3.13).
- **Alle:** Streifenweise Orthogonalisierung der neuen Vektoren gegenüber den Alten.

- **Alle**: Erzeugen neuer σ -Vektoren.
 - Aufruf von `redist_b`.
 - Aufruf von `sigma_construction`.
 - Aufruf von `redist_s`.
- **Alle**: Streifenweise Updaten der kleinen Matrix **h**.
 - Zusammensetzen von **h** durch **Reduce** auf dem **Master**.
- Die nächste Iteration im Davidson Algorithmus beginnt mit der Diagonalisierung von **h**.
- Ist ein Unterraumkollaps nötig: **Alle**: Streifenweise Berechnung von Gl. 3.11

3.4. MPI/OpenMP Hybrid Parallelisierung des CASOCI Programms

Für eine MPI/OpenMP Hybrid Parallelisierung mussten keine zusätzlichen Anstrengungen unternommen werden, da die rechenintensiven Programmteile, vor allem die Subroutine `sigma_construction`, bereits OpenMP parallelisiert waren. Diese mussten nicht weiter modifiziert werden.

4. Anwendung: Analyse eines fünfkernigen Osmium-Nickel Komplexes

4.1. Übersicht über die verwendeten Programme

Geometrieoptimierungen wurden mit einer Kombination aus einer lokal modifizierten Version von `Turbomole`^[56,57] und `Gaussian 09`^[58] (unter Verwendung des External Interface von `Gaussian 09`) durchgeführt. *Restricted open-shell* Hartree-Fock (ROHF) Rechnungen mit angepassten Roothaan Parametern wurden mit derselben Version von `Turbomole` durchgeführt. Die Integrale, die als Input für `CASOCI` benötigt werden, wurden mit dem Programm `INTDRV` erzeugt, das als Interface Integralroutinen des lokalen `Turbomole`-Repositories aufruft. `CASSCF` Rechnungen sowie die vorangehenden Hartree-Fock Rechnungen, die zum Erzeugen der Startorbitale benötigt werden, wurden mit `Molpro2015`^[59] durchgeführt. Spin-Hamilton Parameter sowie die Berechnung der χT -Kurven erfolgte mit dem `Aniso`-Programm. Dies ist im `CASOCI`-Paper^[7] und in dem Paper, das im Rahmen dieser Arbeit veröffentlicht wurde^[60], beschrieben.

4.2. Der Os_2Ni_3 -Komplex

In der Gruppe von Kim R. Dunbar werden die magnetischen Eigenschaften von Cyanometallat-Custern, die 4d- und 5d-Übergangsmetalle enthalten, untersucht. Da 5d-Übergangsmetallionen aufgrund starker Spin-Bahn Wechselwirkung eine hohe magnetische Anisotropie aufweisen, sind sie aussichtsreiche Kandidaten zum Designen von Einzelmolekülmagneten.

Abb. 4.1 zeigt den fünfkernigen Komplex $[\text{Ni}(\text{tmphen})_2]_3[\text{Os}(\text{CN})_6]_2$ (`tmphen` = 3,4,7,8-Tetramethyl-1,10-Phenanthrolin), der in einer ihrer Arbeiten^[9] experimentell untersucht wurde. Der Cluster im Inneren besteht aus zwei axial zueinander angeordneten Hexacyanoosomaten ($[\text{Os}(\text{CN})_6]^{3-}$) Einheiten, deren verbrückende Cyanidoliganden mit drei äquatorialen $[\text{Ni}(\text{tmphen})_2]^{2+}$ Gruppen verbunden sind. Da die Osmiumionen in einer d^5 - und die Nickelionen in einer d^8 -Konfiguration vorliegen und die lokalen Koordinationsumgebungen jeweils oktaedrisch sind, weisen die Osmiumzentren einen effektive Spin $S = 1/2$ und die Nickelzentren einen effektiven Spin $S = 1$ auf. An letzteren kann somit eine Nullfeldaufspaltung auftreten.

Im Experiment wurden die temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität des Komplexes gemessen und durch einen Fit mit dem Spin-Hamilton Operator

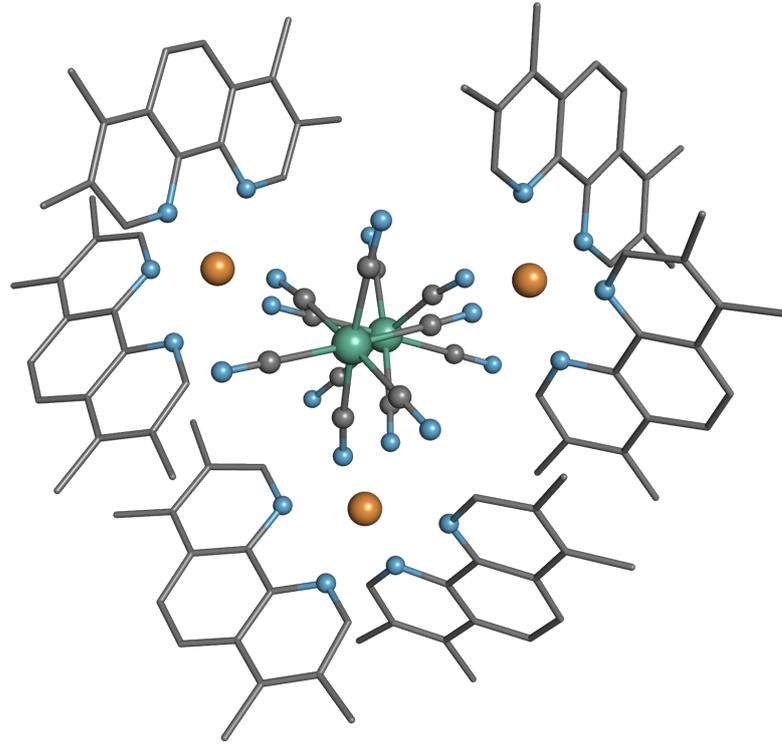


Abb. 4.1.: Os₂Ni₃-Komplex, die Wasserstoff Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht angezeigt.

$$\begin{aligned}
 \hat{H} = & -2J_{\text{Ni-Os}}(\hat{\mathbf{S}}_{\text{Os1}} + \hat{\mathbf{S}}_{\text{Os2}})(\hat{\mathbf{S}}_{\text{Ni1}} + \hat{\mathbf{S}}_{\text{Ni2}} + \hat{\mathbf{S}}_{\text{Ni3}}) \\
 & + 3D[\hat{S}_{z,\text{Ni}}^2 - \hat{\mathbf{S}}_{\text{Ni}}(\hat{\mathbf{S}}_{\text{Ni}} + 1)/3] \\
 & + \beta H[g_{\text{avg}}(\hat{\mathbf{S}}_{\text{Os1}} + \hat{\mathbf{S}}_{\text{Os2}} + \hat{\mathbf{S}}_{\text{Ni1}} + \hat{\mathbf{S}}_{\text{Ni2}} + \hat{\mathbf{S}}_{\text{Ni3}})
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

ein gemeinsamer g-Wert für alle Osmium(III)- und Nickel(II)-Ionen, einen D-Wert für die Nickelionen und einen J-Parameter für die magnetische Austauschkopplung zwischen den Osmium- und Nickelionen bestimmt. Dabei sei angemerkt, dass diese Gleichung in der Veröffentlichung einen Vorzeichenfehler enthält. So besitzt der zweite Term der Nullfeldaufspaltung fälschlicherweise ein negatives Vorzeichen. Dies wurde in Gl. 4.1 korrigiert. Die Autoren schreiben, dass dieser mit $D_{\text{Ni}} = 19.5\text{cm}^{-1}$ „unrealistisch“ hoch sei und geben als Begründung für die Überschätzung des D-Werts die Vernachlässigung der Spin-Bahn Kopplungseffekte an den Osmium(III)-Zentren bzw. die des anisotropen Austauschs zwischen den Osmium- und Nickelionen an. In einer darauf aufbauenden Arbeit derselben Gruppe^[10] wurden die experimentellen Daten deshalb erneut gefittet. Dieses mal wurde der anisotrope Austausch berücksichtigt, nicht jedoch die Einzelionennullfeldaufspaltung an den Nickel-Zentren. Außerdem musste ein gewisser Anteil an Temperatur unabhängigem Paramagnetismus angenommen werden, um eine Übereinstimmung zwi-

schen den experimentellen Daten und dem Fit zu erzielen.

In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb mit Hilfe des CASOCI Programms untersucht, ob der Komplex anisotropen Austausch aufweist und wie groß sein Einfluss ist. Dabei tauchten zwei Grundsätzliche Probleme auf: Zum einen wäre der benötigte aktive Raum für alle fünf Metallzentren mit CAS(34,25) (34 Elektronen in 25 Orbitalen) zu groß. Bei der vorbereitenden CASSCF Rechnung kommt noch dazu, dass es bei der Orbitaloptimierung nicht auf die Größe des aktiven Raums ankommt, sondern auf die Gesamtgröße des Moleküls. Die großen Liganden des Os₂Ni₃-Komplexes lassen diese daher sehr rechenintensiv werden. Um erste Erfahrungen mit derartigen Os-Ni-Komplexen zu gewinnen, wurden deshalb zunächst Untersuchungen an hypothetischen zweikernigen OsNi-Modellkomplexen durchgeführt.

4.3. Exkurs: CASSCF und ROHF Gewichte

Sollen Orbitale für eine CASOCI Rechnung optimiert werden, so wird in der Regel eine *state averaged* CASSCF Rechnung für eine große Zahl angeregter Zustände durchgeführt. Bei oktaedrischen Osmium(III)-Komplexen sind beispielsweise die e_g-Orbitale nicht besetzt. Um diese zu optimieren, müssen daher recht hoch liegende Ligandenfeldzustände mitgenommen werden, in denen die e_g-Orbitale besetzt sind. Dies ist in mehrkernigen Komplexen problematisch, da beispielsweise lokale Ligandenfeldzustände an den Nickel-Zentren deutlich niedrigere Anregungsenergien haben, als Ligandenfeldzustände am Osmium. Die richtige Auswahl der Zustände in einer *state averaged* CASSCF Rechnung ist also insbesondere bei mehrkernigen Komplexen nicht trivial.

Ein zusätzliches Problem ergibt sich, wenn beispielsweise Rechnungen für ein- und zweikernige Komplexe miteinander verglichen werden sollen. Hier müssen die Orbitale an allen Metallzentren der gleichen Sorte auf die gleiche Weise optimiert worden sein. Wurden für Rechnungen an den einzelnen Zentren eine bestimmte Zahl angeregter Zustände mit entsprechenden Gewichten mitgenommen, müssen im zweikernigen Komplex alle daraus resultierenden Produktzustände mitgenommen werden, auch diejenigen mit einer simultanen Ligandenfeldanregung an beiden Zentren. Diese liegen aber möglicherweise höher, als *charge transfer* Anregungen zwischen den Metallzentren oder andere Anregungen, die ungewollt sind, da sie keine Produkt von Anregungen an den beiden einzelnen Zentren sind.

Als sehr ökonomische Alternative, die alle diese Probleme vermeidet, bietet es sich an, dass ein gewichtetes Mittel von Energieerwartungswerten von Slater-Determinanten (Anstelle von Zuständen) minimiert wird. Im Gegensatz zu Zuständen, die ein Resultat einer CASSCF Rechnung sind, sind die Slater-Determinanten von vornherein bekannt und die Gewichte lassen sich so einstellen, dass die oben beschriebenen Probleme nicht auftreten.

Beispiel:

a) Einkerniger Osmium(III)-Komplex, drei Slater-Determinanten zur Konfiguration t_{2g}⁵ mit M_s = 1/2 sowie eine Slater-Determinanten mit Konfiguration t_{2g}³ e_g² mit M_s = 5/2. Die drei t_{2g}⁵ Slater-Determinanten werden mit (insgesamt) 0.9 gewichtet und

die $t_{2g}^3 e_g^2$ Determinante mit 0.1. Jede t_{2g} -Determinante hat ein Gewicht von $3/10 = 0.3$.

b) Einkerniger Nickel(II)-Komplex, eine Slater-Determinantender Konfiguration $t_{2g}^6 e_g^2$ mit $M_s = 1$ und Gewicht 0.8. Sechs Slater-Determinanten mit Konfiguration $t_{2g}^5 e_g^3$ mit einem Gewicht von insgesamt 0.2 (also $0.2 * 1 / 6 = 1/30$ pro Slater-Determinanten)

Durch Kombination der Gewichte erhält man im 2-Zentren Fall dann die Folgenden:

$$\begin{array}{lll}
 \text{Os } t_{2g}^5 & - \text{Ni } t_{2g}^6 e_g^2 & 0.9 * 0.8 = 0.72 \\
 \text{Os } t_{2g}^5 & - \text{Ni } t_{2g}^5 e_g^3 & 0.9 * 0.2 = 0.18 \\
 \text{Os } t_{2g}^3 e_g^2 & - \text{Ni } t_{2g}^6 e_g^2 & 0.1 * 0.8 = 0.08 \\
 \text{Os } t_{2g}^3 e_g^2 & - \text{Ni } t_{2g}^5 e_g^3 & 0.1 * 0.2 = 0.02
 \end{array}$$

Kommt noch ein weiteres Nickel-Zentrum dazu, werden die folgenden Kombinationen und Gewichte erhalten:

$$\begin{array}{llll}
 \text{Os } t_{2g}^5 & - \text{Ni1 } t_{2g}^6 e_g^2 & - \text{Ni2 } t_{2g}^6 e_g^2 & 0.9 * 0.8 * 0.8 = 0.576 \\
 \text{Os } t_{2g}^5 & - \text{Ni1 } t_{2g}^5 e_g^3 & - \text{Ni2 } t_{2g}^6 e_g^2 & 0.9 * 0.2 * 0.8 = 0.144 \\
 \text{Os } t_{2g}^5 & - \text{Ni1 } t_{2g}^6 e_g^2 & - \text{Ni2 } t_{2g}^5 e_g^3 & 0.9 * 0.8 * 0.2 = 0.144 \\
 \text{Os } t_{2g}^5 & - \text{Ni1 } t_{2g}^5 e_g^3 & - \text{Ni2 } t_{2g}^5 e_g^3 & 0.9 * 0.2 * 0.2 = 0.036 \\
 \text{Os } t_{2g}^3 e_g^2 & - \text{Ni1 } t_{2g}^5 e_g^3 & - \text{Ni2 } t_{2g}^6 e_g^2 & 0.1 * 0.2 * 0.8 = 0.016 \\
 \text{Os } t_{2g}^3 e_g^2 & - \text{Ni1 } t_{2g}^6 e_g^2 & - \text{Ni2 } t_{2g}^5 e_g^3 & 0.1 * 0.8 * 0.2 = 0.016 \\
 \text{Os } t_{2g}^3 e_g^2 & - \text{Ni1 } t_{2g}^5 e_g^3 & - \text{Ni2 } t_{2g}^5 e_g^3 & 0.1 * 0.2 * 0.2 = 0.004
 \end{array}$$

Im 3-Zentren Fall mit zwei Osmium- und einem Nickel-Zentrum ergeben sich die folgenden Gewichte:

$$\begin{array}{llll}
 \text{Os1 } t_{2g}^5 & - \text{Os2 } t_{2g}^5 & - \text{Ni } t_{2g}^6 e_g^2 & 0.9 * 0.9 * 0.8 = 0.648 \\
 \text{Os1 } t_{2g}^5 & - \text{Os2 } t_{2g}^5 & - \text{Ni } t_{2g}^5 e_g^3 & 0.9 * 0.9 * 0.2 = 0.162 \\
 \text{Os1 } t_{2g}^3 e_g^2 & - \text{Os2 } t_{2g}^5 e_g^3 & - \text{Ni } t_{2g}^6 e_g^2 & 0.1 * 0.9 * 0.8 = 0.072 \\
 \text{Os1 } t_{2g}^3 e_g^2 & - \text{Os2 } t_{2g}^3 e_g^2 & - \text{Ni } t_{2g}^6 e_g^2 & 0.9 * 0.1 * 0.8 = 0.072 \\
 \text{Os1 } t_{2g}^3 e_g^2 & - \text{Os2 } t_{2g}^5 e_g^3 & - \text{Ni } t_{2g}^5 e_g^3 & 0.1 * 0.9 * 0.2 = 0.018 \\
 \text{Os1 } t_{2g}^5 & - \text{Os2 } t_{2g}^3 e_g^2 & - \text{Ni } t_{2g}^5 e_g^3 & 0.9 * 0.1 * 0.2 = 0.018 \\
 \text{Os1 } t_{2g}^3 e_g^2 & - \text{Os2 } t_{2g}^3 e_g^2 & - \text{Ni } t_{2g}^6 e_g^2 & 0.1 * 0.1 * 0.8 = 0.008 \\
 \text{Os1 } t_{2g}^3 e_g^2 & - \text{Os2 } t_{2g}^5 e_g^3 & - \text{Ni } t_{2g}^5 e_g^3 & 0.1 * 0.1 * 0.2 = 0.002
 \end{array}$$

Neben der Möglichkeit, ein- und mehrkernige Komplexe zu beschreiben ist es auch rechentechisch einfach, Orbitale für ein gewichtetes Mittel aus Energieerwartungswerten von Slater-Determinanten zu berechnen. Dieses Szenario ist als offenschaliger Roothaan-Hartree-Fock Fall (ROHF) bekannt^[61,62].

In einer *state average* CASSCF Rechnung sind diese idealisierten Gewichte aber nicht anwendbar, da es unmöglich ist, gezielt die Zustände zu berücksichtigen, die simultanen Anregungen an mehreren Zentren entsprechen. Bei einer ROHF Rechnung ist dies über die richtigen a- und b-Parameter (Roothaan-Parameter) jedoch sehr wohl möglich. Die Erfahrung mit diesem Komplex hat allerdings gezeigt, dass die Gewichte nur einen mar-

ginalen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften haben. Darauf wird in Kap. 4.4.2 nochmal näher eingegangen.

4.3.1. Verwendete Besetzungszahlen in INTDRV

Da bei der Erzeugung der *spin-orbit mean-field* Integrale die Dichtematrix aufgestellt wird, hängen diese von der Besetzung der aktiven Orbitale ab. Sofern nicht anders angegeben, werden bei allen Rechnungen, die den Os_2Ni_3 -Komplex betreffen, die in Tab. 4.0 aufgeführten Besetzungszahlen verwendet. Diese entsprechen den Besetzungszahlen für die Grundkonfiguration Os t_{2g}^5 und Ni $t_{2g}^6 e_g^2$.

Tab. 4.0.: Besetzungszahlen aktiver Orbitale

Orbital	Besetzungszahl
Ni t_{2g}	2
Os t_{2g}	5/3
Ni e_g	1
Os e_g	0

4.4. Rechnungen an Modellsystemen

4.4.1. Ein OsNi-Modellsystem

Der zweikernige OsNi-Modellkomplex $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5][\text{Os}(\text{CN})_6]^-$ in Abb. 4.2 ist ein Ausschnitt aus dem Os_2Ni_3 -Komplex mit Gesamtspin $S = 1.5$ (bei ferromagnetischer Kopplung), bei dem die *tmphen*-Liganden durch NH_3 ersetzt wurden. Bei der Optimierung der Geometrie wurden die Koordinaten von Os–C–N–Ni eingefroren, damit die Bindungsabstände und -Winkel zwischen diesen denen im Ausgangskomplex entsprechen.

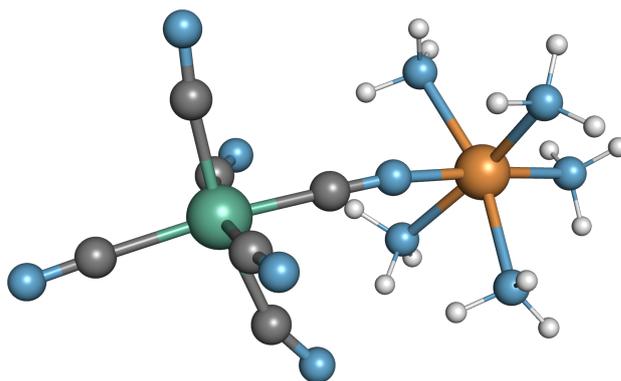


Abb. 4.2.: OsNi-Modellkomplex

Die geplante Vorgehensweise war:

1. Skalarrelativistische (DKH4) Hartree-Fock + CAS(13,10)-SCF Rechnung mit Molpro
2. Export der CASSCF Orbitale
3. Berechnung der Ein- und Zweielektronenintegrale sowie der Spin-Bahn Integrale mit INTDRV aus den CASSCF Orbitalen
4. Spin-Bahn CI Rechnung mit CASOCI
5. Analyse der Wellenfunktion und Berechnung magnetischer Parameter

Zunächst wurde eine skalarrelativistische (DKH4) ROHF Rechnung mit dem ANO-RCC Baissatz^[63] in TZVP-Qualität an dem Modell-Komplex durchgeführt. Bei der anschließenden CASSCF(7,5) Rechnung mit *state average* über drei Zustände mit Spin $S = 1.5$ sollten die t_{2g} -Orbitale am Osmium und die e_g -Orbitale am Nickel im aktiven Raum sein. Durch einen Blick auf die Elektronendichte der 5 energetisch höchsten besetzten Orbitale konnte dies bestätigt werden.

Bei dem Versuch den aktiven Raums um die t_{2g} -Orbitale am Nickel auf CAS(13,8) zu erweitern, wurden stattdessen Ligand-Orbitale hinzugefügt. Dies liegt daran, dass Valenzorbitale der Cyanido-Liganden energetisch höher liegen als die t_{2g} -Orbitale und Molpro die Orbitale nach Energie sortiert und die energetisch höchsten besetzten Orbitale für den aktiven Raum auswählt. Bei CASSCF Orbitaloptimierungen ist zu beachten, dass es ganz viele „lokale Minima“ für die Orbitalkoeffizienten gibt und eine CASSCF Rechnung oft zu einem Minimum konvergiert, in dem sich die aktiven Orbitale nicht stark von den Startorbitalen unterscheiden. Daher wurde versucht, gezielt die Ni (t_{2g}) Orbitale als Startorbitale für den aktiven Raum zu „isolieren“. Dazu wurden die doppelt besetzten Valenzorbitale nach der Hartree-Fock Rechnung lokalisiert und die, die sich an Osmium oder Nickel befanden, in der Orbitalliste nach oben sortiert, sodass Molpro diese für den aktiven Raum auswählt. Außerdem wurde der aktive Raum Schrittweise von 5 auf 10 Orbitale erweitert. Die folgenden Schritte wurden unternommen:

1. ROHF (DKH4)
2. Lokalisierung der doppelt besetzten Valenzorbitale, Sortieren der t_{2g} -Orbitale an Os nach oben
3. CAS(7,5)-SCF mit Os t_{2g} und Ni e_g , *state average* über drei Zustände mit Spin $S = 1.5$
4. CAS(7,7)-SCF mit Os t_{2g} & e_g und Ni e_g , *state average* über drei Zustände mit Spin $S = 1.5$, es werden nur die Orbitale im aktiven Raum optimiert
5. CAS(7,7)-SCF mit Os t_{2g} & e_g und Ni e_g , *state average* über drei Zustände mit Spin $S = 1.5$, es werden auch die inaktiven Orbitale im mitoptimiert
6. Lokalisierung der doppelt besetzten Valenzorbitale, Sortieren der t_{2g} -Orbitale an Ni nach oben

7. CAS(13,10)-SCF mit Os t_{2g} & e_g und Ni t_{2g} & e_g , *state average* über 21 Zustände mit Spin $S = 1.5$ (3 Grundzustände, 18 Zustände mit Einfachanregung an Ni) und 6 Zustände mit Spin $S = 2.5$ (einfach angeregte Zustände an Os), **ohne** Orbitaloptimierung
8. wie Schritt [7.] nur **mit** Orbitaloptimierung

Die Besetzungszahlen in Tab. B.18, die aus Rechnung [7.] und [8.] erhalten wurden, sind für die Orbitale bis zum e_g am Nickel erwartungsgemäß. Die der e_g am Osmium unterscheiden sich aber stark voneinander, was darauf hindeutet, dass nicht alle 6 Zustände mit Spin $S = 2.5$ zu Einfachanregungen von t_{2g} nach e_g an Osmium gehören, sondern zu Einfachanregungen in Ligand-Orbitale. Um dies zu umgehen, wurde stattdessen ein zweifach angeregter Zustand für den *State Average* ausgewählt.

9. CAS(13,10)-SCF mit Os t_{2g} & e_g und Ni t_{2g} & e_g , *State Average* über 21 Zustände mit Spin $S = 1.5$ (3 Grundzustände, 18 Zustände mit Einfachanregung an Ni) und 1 Zustand mit Spin $S = 3.5$ (zweifach angeregter Zustand an Os), **mit** Orbitaloptimierung

Die Spindichte des ersten „Os e_g “-Orbitals war allerdings überwiegend über die Ammin-Liganden auf der Nickelseite und die des zweiten über die C-Atome der Cyanido-Liganden verteilt.

Die Ursache für die Probleme bei der Berechnung dieses Modellkomplexes liegt in dem ausgeprägten Dipolmoment (-44.37 0.02 0.69 /Debye), das dazu führt, dass ein Elektron leicht vom Osmiumzentrum zum Nickelzentrum springen kann. In einem neuen Ansatz wurde deshalb das Dipolmoment durch hinzufügen eines diamagnetischen $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ ausgeglichen. Ein Grundsätzliches Problem sind auch stark beziehungsweise schwach besetzte aktive Orbitale, das heißt Orbitale mit einer Besetzungszahl nahe bei zwei oder null. Diese können bei der CASSCF-Optimierung leicht in den inaktiven oder virtuellen Raum verschoben werden.

4.4.2. Ein OsNiZn-Modellsystem

Für den neuen OsNiZn-Modellkomplex $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5][\text{Os}(\text{CN})_6][\text{Zn}(\text{NH}_3)_5]^+$ in Abb. 4.3 wurden zunächst die Bindungswinkel so angepasst, dass die Koordinationsumgebung des Osmiumions ein echter Oktaeder ist und die Cyanobrücke zwischen Osmium und Nickel linear ist. Anschließend wurde eine Punktspiegelung der Nickelseite am Osmiumion durchgeführt und Nickel durch Zink ersetzt.

CASSCF Rechnungen

Die folgenden Schritte wurden unternommen:

1. ROHF (DKH4) mit minimaler ANO-RCC Basis
2. ROHF (DKH4) mit ANO-RCC Basis in TZVP-Qualität und den Orbitalen aus der vorherigen Rechnung als Startorbitale

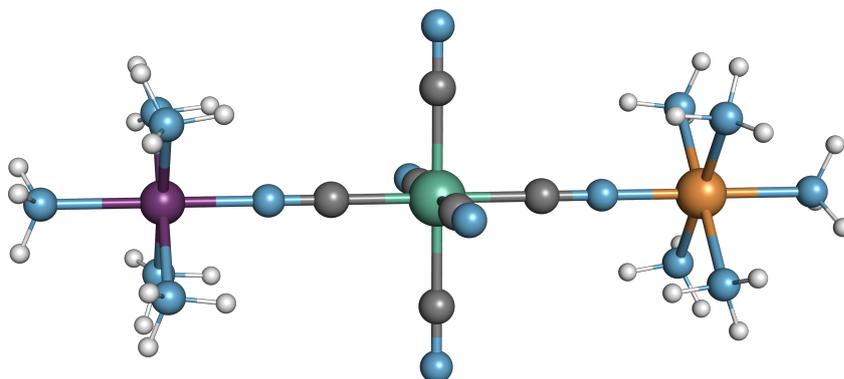


Abb. 4.3.: OsNiZn-Modellkomplex

3. Lokalisierung der doppelt besetzten Valenzorbitale, Sortieren der t_{2g} -Orbitale an Os und Ni nach oben
4. CAS(13,8)-SCF mit Os t_{2g} und Ni t_{2g} & e_g , *state average* über 3 Zustände mit Spin $S = 1.5$ und einem Gewicht von 1 (Grundzustände) und über 18 Zustände mit Spin $S = 1.5$ und einem Gewicht von 0.1 (Zustände mit Einfachanregung am Ni). Optimierung aller Valenzorbitale
5. CAS(13,10)-SCF mit Os t_{2g} & „ e_g “ und Ni t_{2g} & e_g , *state average* über 3 Zustände mit Spin $S = 1.5$, Orbitaloptimierung nur im aktiven Raum, um e_g artige Orbitale am Os in den aktiven Raum zu kriegen
6. CAS(13,10)-SCF mit Os t_{2g} & e_g und Ni t_{2g} & e_g , *state average* über 3 Zustände mit Spin $S = 1.5$ und einem Gewicht von 0.24 (Grundzustände), 18 Zustände mit Spin $S = 1.5$ und einem Gewicht von 0.01 (Zustände mit Einfachanregung am Ni) und 1 Zustand mit Spin $S = 3.5$ (Zustand mit Zweifachanregung am Os) mit einem Gewicht von 0.08. Optimierung aller Valenzorbitale

Dieser neue Modellkomplex wies in der HF Rechnung kein signifikantes Dipolmoment auf und die Besetzungszahlen in Tab. B.19 entsprechen den Erwartungen. Aufgrund der einfach angeregten Zustände im *state average* ist die Besetzung der Ni t_{2g} Orbitale etwas kleiner als 2 und die der e_g etwas größer als 1. Bei den Os t_{2g} sind durch die zweifach angeregten Zustände die Besetzungszahlen etwas kleiner als 1.666 und dafür die e_g Orbitale schwach besetzt. Entscheidend ist hier, dass beide e_g Orbitale am Osmium etwa gleich besetzt sind und die Elektronendichte zeigt, dass die richtigen Orbitale im aktiven Raum sind. Die „idealen“ Besetzungszahlen können leicht angegeben werden, allerdings werden diese nicht automatisch und genau getroffen. Befinden sich die „richtigen“ Orbitale im aktiven Raum und die angeregten Zustände in der „richtigen“ Reihenfolge, lässt sich diesen Nahe kommen.

Aus den Orbitalen wurden anschließend mit INTDRV die skalarrelativistischen (DKH4) Ein- und Zwei-Elektronen sowie die DKH4+SOMF Spin-Bahn Integrale berechnet. Die

Ergebnisse der darauf aufbauenden CASOCI Rechnung mit einem CAS(13,10) sind in Tab. 4.1 dargestellt. Die Aufspaltung ohne Spin-Bahn Kopplung zeigt, dass das Triplett am Ni mit dem Dublett am Os ferromagnetisch zu einem Quartett und antiferromagnetisch zu einem Dublett koppelt. Da das Quartett energetisch niedriger liegt als das Dublett, besteht insgesamt eine ferromagnetische Kopplung zwischen den Spinzentren, die aber mit 0.567 cm^{-1} Energiedifferenz zum Dublett sehr schwach ist. Mit Spin-Bahn Wechselwirkung lässt sich aufgrund dieser geringen Austauschkopplung nicht sagen, was Quartett und was Dublett ist.

Tab. 4.1.: Erster „Versuch“, mit CASOCI berechnete Aufspaltung in cm^{-1} des niedrigsten Multipletts mit ($X_i = 1$) und ohne ($X_i = 0$) Spin-Bahn Kopplung. Außerdem die Unterraum-CI (SubCI) Aufspaltungen der niedrigsten Multipletts mit $X_i = 1$.

$X_i = 1$	$X_i = 0$	SubCI Ni	SubCI Os
0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.160	0.000
2.389	0.000	1.230	
2.389	0.000		
3.306	0.565		
3.306	0.565		

Bei einer Wiederholung der CASSCF Rechnung (zweiter „Versuch“ Tab. B.19), angefangen mit einer neuen RHF Rechnung, waren die Spin-Bahn Aufspaltungen in Tab. 4.2 allerdings etwa doppelt so groß. Die Ursache dafür muss auf der Nickel Seite liegen, da auch die Unterraum-CI am Nickel eine deutlich größere Aufspaltung zeigt. Ein Ver-

Tab. 4.2.: Zweiter „Versuch“, mit CASOCI berechnete Aufspaltung in cm^{-1} des niedrigsten Multipletts mit ($X_i = 1$) und ohne ($X_i = 0$) Spin-Bahn Kopplung. Außerdem die Unterraum-CI (SubCI) Aufspaltungen der niedrigsten Multipletts mit $X_i = 1$.

$X_i = 1$	$X_i = 0$	SubCI Ni	SubCI Os
0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	1.627	0.000
3.610	0.000	6.779	
3.610	0.000		
7.434	0.565		
7.434	0.565		

gleich der Orbitalenergien in Tab. B.19 zeigt, dass die Abweichungen mit Ausnahme der e_g Orbitale am Nickel weniger als ein Millihartree betragen. Bei den Orbitalen $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} liegen die Abweichungen bei 2.51 und 4.79 Millihartree. Entscheidender sind allerdings die Energiedifferenzen der e_g Orbitale innerhalb der jeweiligen Rechnungen. Im ersten „Versuch“ beträgt die Energiedifferenz zwischen $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} 8.62 Millihartree und im zweiten „Versuch“ 15.92 Millihartree, was in Wellenzahlen 1891 cm^{-1} und 3494 cm^{-1} entspricht. Da für die Nullfeldaufspaltung die Kopplung des Grundzustands

mit angeregten Zuständen ursächlich ist, können unterschiedliche Energiedifferenzen zwischen den e_g Orbitalen zu unterschiedlichen Aufspaltungen führen. Da der Energiebereich der Nullfeldaufspaltung am Nickel nur wenige Wellenzahlen beträgt, können relativ kleine Änderungen in den Orbitalenergiedifferenzen zu signifikanten Unterschieden bei der Nullfeldaufspaltung führen.

Eine weitere Erkenntnis aus der Arbeit an diesem Komplex ist, dass die Gewichte im *state average* bzw. die Besetzungszahlen der Orbitale im aktiven Raum nur einen sehr kleinen Einfluss auf die CASOCI Aufspaltung haben. Tab. 4.3 zeigt die Aufspaltungen von Rechnungen des ersten „Versuchs“ mit unterschiedlichen Gewichten im *state average*.

Tab. 4.3.: Besetzungszahlen und CASOCI Aufspaltungen für drei CAS(13,10)-SCF Rechnungen am OsNi-Modellkomplex mit unterschiedlicher Gewichtung der Zustände. *state average* über 3 Zustände mit Spin $S = 1.5 \hat{=}$ Grundzustände, 18 Zustände mit Spin $S = 1.5 \hat{=}$ Zustände mit Einfachanregung am Ni und 1 Zustand mit Spin $S = 3.5 \hat{=}$ Zustand mit Zweifachanregung am Os. Die Gewichte sind als Summe für die jeweilige Gruppe an Zuständen angegeben. 2. relative Gewichte, in Rechnung auf 1 normiert. 3. $\hat{=}$ ohne Gewichtung.

	1.	2.	3.
Zustände	Gewichte		
3 GZ	0.600	0.720	0.136
18 1-fach Anreg. Ni	0.200	0.180	0.818
1 2-fach Anreg. Os	0.200	0.080	0.046
Orbital	Besetzung		
„Ni t_{2g} “	1.917	1.924	1.660
	1.912	1.919	1.644
	1.912	1.919	1.644
„Os t_{2g} “	1.532	1.610	1.634
	1.532	1.610	1.628
	1.531	1.610	1.628
„Ni e_g “	1.132	1.121	1.543
	1.127	1.117	1.522
„Os e_g “	0.203	0.085	0.049
	0.203	0.085	0.049
CASOCI Aufspaltungen in cm^{-1}			
	0.000	0.000	0.000
	0.000	0.000	0.000
	2.389	2.374	2.391
	2.389	2.374	2.391
	3.306	3.252	3.336
	3.306	3.252	3.336

Vor allem bei der 3. Rechnung, bei der alle Zustände die gleiche Gewichtung haben, weichen die Besetzungszahlen deutlich von den anderen beiden ab. Dennoch betragen bei den Aufspaltungen alle Abweichung weniger als 0.1 cm^{-1} .

Um eine größtmögliche Konsistenz und Vergleichbarkeit aller Rechnungen an diesem System zu erreichen, sollten nach Möglichkeit die idealisierten Gewichte aus Kap. 4.3 verwendet werden. Da, wie soeben gezeigt, die Gewichte keinen signifikanten Einfluss auf die CASOCI Aufspaltungen haben, ist zum Einen die Wahl der Gewichte der Einzentrensysteme, auf deren Basis man die Gewichte der Mehrzentrensysteme berechnet, freigestellt. Zum Anderen sind Zustände mit simultanen Anregung an beiden Zentren, die sich mit CASSCF nicht realisieren lassen, vernachlässigbar, da ihr Einfluss nur eine geringfügige Änderung der Besetzungszahlen darstellt. Außerdem gibt es bei CASSCF viele lokale Minima im Wellenfunktionsraum, was dazu führt, dass bei verschiedenen Rechnungen leicht unterschiedliche Ergebnisse erhalten werden.

Neben dem Problem, dass mit zwei „Versuchen“ unterschiedliche CASOCI Aufspaltungen erhalten wurden, hat CASSCF auch noch den Nachteil, dass der Rechenaufwand nicht nur bei Erweiterung des aktiven Raums, sondern auch bei Erhöhung der Gesamtzahl an Molekülorbitalen steigt, da die inaktiven Orbitale ebenfalls optimiert werden müssen. Dies macht den Übergang vom Modellkomplex zum Os_2Ni_3 -Komplex mit CASSCF nahezu unmöglich, selbst wenn drei von fünf Zentren diamagnetisch substituiert sind und der aktive Raum nur aus 10 Orbitalen besteht.

Deshalb wurden mit Hilfe eines Mathematica^[64] Skriptes Roothaan Parameter bestimmt, welche es erlauben sollten, mittels einer ROHF Rechnung CASSCF ähnliche Orbitale zu erhalten.

ROHF Rechnungen

Verschiedene skalarrelativistische (DKH4) *restricted open-shell* Hartree-Fock Rechnungen wurden am OsNiZn -Modellkomplex durchgeführt, um die Ergebnisse mit denen der CASSCF Rechnungen zu vergleichen und die Methode zu validieren.

In einer ersten Rechnung wurden zur Erzeugung der Roothaan a- & b-Parameter die gleichen Zustände respektive Slater-Determinanten und Gewichte verwendet wie bei den CASSCF Rechnungen im vorigen Abschnitt, also drei Slater-Determinanten mit Grundzustandskonfiguration und einem Gewicht von 0.72, 18 Slater-Determinanten mit einer Einfachanregung am Nickel und einem Gewicht von 0.18 sowie eine mit einer Zweifachanregung am Osmium und einem Gewicht von 0.08 (Gewichte auf 1 normiert). Die berechneten a- & b-Parameter sind in Tab. B.22 aufgeführt. Außerdem wurde der gleiche Basissatz (ANO-RCC in *triple zeta* Qualität) verwendet.

In einer zweiten Rechnung wurden die in Kap. 4.3 vorgestellten idealisierten Gewichte verwendet. Hier gingen bei der Berechnung der in Tab. B.21 aufgeführten a- & b-Parameter auch sechs Slater-Determinanten mit simultanen Anregungen an beiden Zentren mit einer Gewichtung von 0.02 ein. Auch hier kam die ANO-RCC Basis zum Einsatz.

In einer dritten Rechnung wurden wie bei der zweiten Rechnung die a- & b-Parameter aus Tab. B.21 verwendet, jedoch wurde eine andere Basis verwendet. Da es sich bei den ANO-RCC Basissätzen um sogenannte *general contracted* Basissätze handelt, mit denen `Turbomole` nur sehr ineffizient rechnen kann, was beim Übergang vom Modellkomplex zum Os_2Ni_3 -Komplex zu einem Problem werden würde, wurden sequentiell kontrahierte Basissätze erstellt. Weil insbesondere für Iridium und Osmium kein hinreichend großer,

kontrahierter alle Elektronen Basissatz im `Turbomole` Basenkatalog vorhanden war, wurden die unkontrahierten Hirao-Nakajima Basissätze^[65] von Iridium, Nickel und Osmium kontrahiert (siehe: Kap. B.2.2, Kap. B.2.1, Kap. B.2.3). Für Zink und die Ligandatome wurden Ahlrichs TZVP Basissätze^[66] verwendet.

In Tab. 4.4 sind die CASOCI Aufspaltungen, die aufbauend auf den verschiedenen ROHF Rechnungen erhalten wurden, mit denen aus dem vorigen Abschnitt verglichen, die aufbauend auf CASSCF Rechnungen erhalten wurden. Wie zu erwarten ist die Aufspaltung bei den ROHF Rechnungen mit ANO-RCC Basissatz gleich, da das Berücksichtigen der simultanen Anregungen nur eine minimale Änderung der Besetzungszahlen nach sich zieht (vgl. Tab. B.20). Wie schon bei den CASSCF Rechnungen zeigt sich auch bei den ROHF Rechnungen, dass eine Änderung der Besetzungszahlen der aktiven Orbitale nur einen sehr kleinen Einfluss auf die CASOCI Aufspaltung hat.

Tab. 4.4.: Vergleich der CASOCI Aufspaltungen, die mit CASSCF und ROHF erhalten wurden. Werte in cm^{-1} .

	CASSCF ANO-RCC 1. Versuch	CASSCF ANO-RCC 2. Versuch	ROHF ANO-RCC a/b aus Tab. B.22	ROHF ANO-RCC a/b aus Tab. B.21	ROHF kont. Hirao-Nak. a/b aus Tab. B.21
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2.389	3.610	3.729	3.729	3.626
	2.389	3.610	3.729	3.729	3.626
	3.306	7.434	5.274	5.274	5.299
	3.306	7.434	5.274	5.274	5.299
Aus- tausch	0.565	0.565	0.561	0.561	0.565

Eine Änderung des Basissatzes hat nur einen sehr kleinen Einfluss auf die Aufspaltung. Mit der kontrahierten Hirao-Nakajima Basis liegt das zweite Kramersdublett um etwa 0.1 cm^{-1} niedriger als mit der ANO-RCC Basis, das dritte Kramersdublett liegt etwa 0.02 cm^{-1} höher. Dies rechtfertigt die Verwendung der kontrahierten Hirao-Nakajima Basis an den aktiven Metallzentren zusammen mit der TZVP Basis an den Ligandatomen und Zink.

Die Aufspaltungen mit ROHF liegen von der Größenordnung zwischen denen der beiden CASSCF „Ansätze“, das Aufspaltungsmuster passt jedoch eher zum ersten „Ansatz“. Beim zweiten „Ansatz“ ist der Unterschied zwischen zweitem und drittem Kramersdublett etwa ein Faktor von 2, beim ersten „Ansatz“ und den ROHF Rechnungen ist es nur ein Faktor von etwa 1.4. Qualitativ passt die Aufspaltung mit ROHF also eher zum ersten CASSCF „Ansatz“, mit dem Unterschied, dass sie etwas größer ist. Die Austauschkopplung ist mit ROHF die Gleiche wie mit CASSCF.

Insgesamt lässt sich schließen, dass ROHF eine gute Alternative ist, um auch den Os_2Ni_3 -Komplex untersuchen zu können. Nicht nur wird die Aufspaltung gut reprodu-

ziert, mit ROHF werden auch konsistentere Ergebnisse erhalten, der verschiedene „Ansätze“ bei Verwendung der gleichen a- & b-Parameter auch zum gleichen Ergebnis führen. Außerdem lassen sich auch Zustände berücksichtigen, die mit CASSCF nicht möglich sind, wie beispielsweise jene mit simultanen Anregungen an mehreren Metallzentren. Da diese energetisch sehr hoch liegen, würden im *state average* eher Zustände mit Anregungen zwischen Ligandorbitalen berücksichtigt. Sollen Mehrzentreneigenschaften modular aus Ein- und Zweizentren-Rechnungen abgeleitet werden, müssen diese simultanen Anregungen jedoch berücksichtigt werden.

4.5. Rechnungen an diamagnetisch substituierten Varianten des Os_2Ni_3 -Komplexes

4.5.1. Dreifach diamagnetisch substituierte Os_2Ni_3 -Komplexe des Typs $\text{Os}(x)\text{-Ni}(y)$

Bei den dreifach diamagnetisch substituierten Os_2Ni_3 -Komplexen wird Osmium durch Iridium und Nickel durch Zink ersetzt und zwar so, dass nur noch zwei Spinzentren vorhanden sind. Anhand der Nummerierungen in Abb. 4.4 lässt sich ablesen, welche Spinzentren bei den so entstehenden $\text{Os}(x)\text{-Ni}(y)$ Kombinationen aktiv sind. So bedeutet die Bezeichnung $\text{Os}(1)\text{-Ni}(1)$ beispielsweise, dass $\text{Os}(2)$ durch Iridium und $\text{Ni}(2)$ und $\text{Ni}(3)$ durch Zink ersetzt wurden.

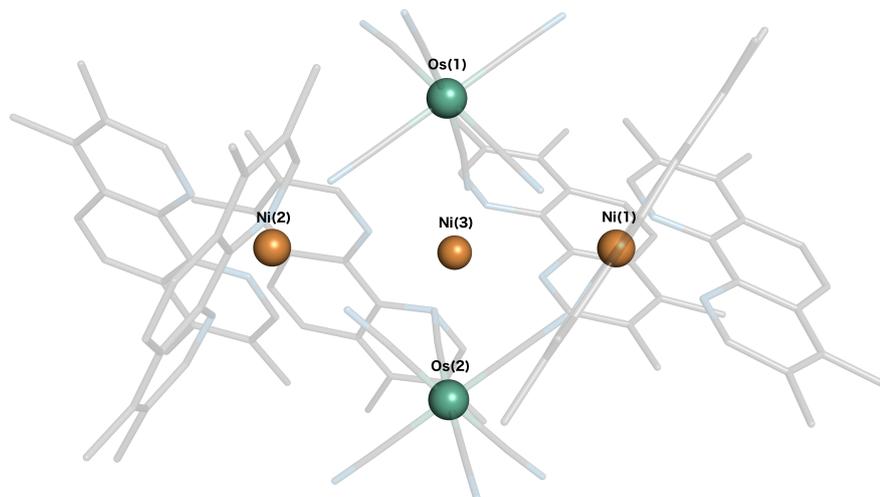


Abb. 4.4.: Os_2Ni_3 -Komplex mit Nummerierung der Spinzentren

Auswertung der CASOCI Rechnungen

Mit skalarrelativistischem (DKH4) ROHF wurden so alle Os-Ni Kombinationen berechnet. Dabei wurden wie schon bei den Rechnungen am Modellkomplex die a- & b-

Parameter aus Tab. B.21 verwendet, als Basis wurden für Ir, Ni und Os die kontrahierten Hirao-Nakajima Basissätze verwendet und für Zn sowie die Ligandatome TZVP. Als Startorbitale für die ROHF Rechnung dienten natürliche Orbitale, die aus *unrestricted* Dichtefunktional Rechnungen mit dem PBE0^[67–69] Funktional erhalten wurden, durchgeführt für jede Os(*x*)-Ni(*y*) Kombination.

Aus den Orbitalen der ROHF Rechnungen wurden mit INTDRV die skalarrelativistischen (DKH4) Ein- und Zwei-Elektronen sowie die DKH4+SOMF Spin-Bahn Integrale berechnet. Die damit erhaltenen CASOCI Aufspaltungen in Tab. 4.5 zeigen für alle Os(*x*)-Ni(*y*) Kombinationen das gleiche Aufspaltungsmuster. Die Größe der Aufspaltung des niedriger gelegenen Quartetts variiert mit den Kombinationen, die Lage des höher gelegenen Dubletts variiert weit weniger stark. Dass das Quartett niedriger liegt, sieht man an den Austauschkopplungen, die mit CASOCI Rechnungen ohne Spin-Bahn Wechselwirkung erhalten wurden und den Abstand vom Quartett zum Dublett darstellen. Dies bedeutet, dass die Kopplung ferromagnetisch ist und dementsprechend sind die mit dem SpinH Programm erhaltenen Kopplungskonstanten *J* negativ. Auffällig ist, dass mit Spin-Bahn Wechselwirkung das Dublett immer bei etwa 6 cm⁻¹ liegt, die Austauschkopplungen sich von Kombination zu Kombination aber stark unterscheiden, mit einem maximalen Wert von 14.160 cm⁻¹ bei Os(1)-Ni(1) und einem minimalen Wert von 2.084 cm⁻¹ bei Os(2)-Ni(2). Dieser Unterschied müsste sich auch mit Spin-Bahn Wechselwirkung bei der Lage des Dubletts widerspiegeln.

Tab. 4.5.: CASOCI Aufspaltungen, Austauschkopplungen und *J*-Werte aller Os(*x*)-Ni(*y*) Kombinationen. Werte in cm⁻¹.

Os(1)-Ni(1)	Os(1)-Ni(2)	Os(1)-Ni(3)	Os(2)-Ni(1)	Os(2)-Ni(2)	Os(2)-Ni(3)
CASOCI Aufspaltung					
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1.776	3.683	2.763	1.616	2.519	2.159
1.776	3.683	2.763	1.616	2.519	2.159
6.758	6.273	6.465	6.387	6.469	5.295
6.758	6.273	6.465	6.387	6.469	5.295
Austauschkopplung					
14.160	7.829	2.386	8.289	2.084	9.027
Kopplungskonstante <i>J</i>					
-9.440	-5.220	-1.590	-5.520	-1.390	-6.020
Mittlere Austauschkopplung					
8.508	6.528	7.904	6.628	5.978	5.415
Mittlere Kopplungskonstante \bar{J}					
-5.670	-4.350	-5.270	-4.420	-3.990	-3.610

Ohne Spin-Bahn Wechselwirkung gibt es drei niedrig liegende Multipletts (jeweils durch etwa 10 cm⁻¹ getrennt), von denen das niedrigste zur Berechnung der in Tab. 4.5 gezeigten Austauschkopplung verwendet wurde. Alle haben das gleiche Aufspaltungs-

muster und ergeben sich daraus, dass es drei Möglichkeiten gibt, in welchem t_{2g} Orbital am Osmium das ungepaarte Elektron ist. Für die übrigen zwei Multipletts lassen sich ebenfalls Austauschkopplungen berechnen, die sich aus der Differenz zwischen Quartett und Dublett innerhalb der Multipletts ergeben. Alle Aufspaltungen und berechneten Austauschkopplungen sind in Tab. B.29 aufgeführt.

Mit Spin-Bahn Wechselwirkung lässt sich nicht sagen, welches dieser Multipletts das niedrigste ist, da die Spin-Bahn Aufspaltung viel größer ist, als der Energieunterschied zwischen den Multipletts ohne Spin-Bahn Wechselwirkung. Deshalb ist es sinnvoll aus den drei Austauschkopplungen eine mittlere Austauschkopplung und damit ein mittlere Kopplungskonstante \bar{J} zu berechnen, um das Aufspaltungsmuster zu beschreiben und weiter analysieren zu können. Diese sind ebenfalls in Tab. 4.5 angegeben.

Im nächsten Schritt wurde die Einzelionen-Nullfeldaufspaltung untersucht, die nur vom Nickel kommen kann, da das Osmiumzentrum einen Spin von $S = 1/2$ hat. Da Osmium mit anisotropem Austausch zur CASOCI Aufspaltung beitragen könnte, wurde die Spin-Bahn Wechselwirkung am Osmium deaktiviert, indem der Osmiumblock, der Matrixelemente zwischen zwei Osmiumorbitalen enthält, in den Spin-Bahn Integraldateien auf null gesetzt wurde. Bei dieser Vorgehensweise ist wichtig, dass zunächst auch die Blöcke auf null gesetzt werden, die Matrixelemente zwischen Osmium- und Nickelorbitalen enthalten. Dies hatte hier nahezu keinen Einfluss auf die CASOCI Aufspaltung.

Die CASOCI Aufspaltung ohne Spin-Bahn Wechselwirkung am Osmium ist in Tab. 4.6 aufgelistet und ist durchweg kleiner als mit. Dies gibt einen ersten Hinweis darauf, dass

Tab. 4.6.: CASOCI Aufspaltungen mit Spin-Bahn Wechselwirkung nur am Nickel und daraus mit `SpinH` ermittelte D-Tensoren für alle $Os(x)$ - $Ni(y)$ Kombinationen. Werte in cm^{-1} .

	Os(1)-Ni(1)	Os(1)-Ni(2)	Os(1)-Ni(3)	Os(2)-Ni(1)	Os(2)-Ni(2)	Os(2)-Ni(3)
CASOCI Aufspaltung						
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	1.267	2.331	1.771	1.338	2.147	1.710
	1.267	2.331	1.771	1.338	2.147	1.710
	14.788	9.492	4.010	9.067	4.704	10.063
	14.788	9.492	4.010	9.067	4.704	10.063
axiale D-Tensoren						
d_{xx}	-0.610	-1.048	-0.732	-0.626	-0.858	-0.792
d_{yy}	-0.610	-1.048	-0.732	-0.626	-0.858	-0.792
d_{zz}	1.220	2.096	1.464	1.252	1.716	1.584

Osmium mittels anisotropen Austauschs einen Beitrag zur Aufspaltung leisten muss. Der Abstand zwischen Quartett und Dublett entspricht Größtenteils den nicht gemittelten Austauschkopplungen und daher wurden bei den weiteren Betrachtungen auch die nicht gemittelten Kopplungskonstanten verwendet.

Mit dem `SpinH` Programm ließen sich die D-Tensoren in Tab. 4.6 ermitteln, indem d_{xx} , d_{yy} und d_{zz} variiert wurden, bis die richtigen Aufspaltungen erhalten wurden. Da sich nur

aufgrund der Aufspaltung keine Rhombizität ermitteln lässt, wurden axiale D-Tensoren angenommen. In Tab. B.30 sind die D-Tensoren nochmal zusammen mit den verwendeten Kopplungskonstanten und daraus erhaltenen SpinH Aufspaltungen angegeben. Variation der Komponenten des D-Tensors beeinflusste dabei vor Allem die Aufspaltung der Kramersdubletts innerhalb des Quartetts. Der Abstand zwischen Quartett und Dublett wurde überwiegend durch die Austauschkopplung determiniert.

Um den Einfluss des Osmiums auf die Anisotropie zu untersuchen, wurden CASOCI Rechnungen durchgeführt, bei denen die Spin-Bahn Wechselwirkung am Nickel deaktiviert wurde. Somit sollte der anisotrope Austausch sichtbar werden. In Tab. 4.7 sind die CASOCI Aufspaltungen angegeben. Um daraus mit Hilfe von SpinH axiale D_{ij} -Tensoren

Tab. 4.7.: CASOCI Aufspaltungen mit Spin-Bahn Wechselwirkung nur am Osmium für alle Os(x)-Ni(y) Kombinationen. Werte in cm^{-1} .

Os(1)-Ni(1)	Os(1)-Ni(2)	Os(1)-Ni(3)	Os(2)-Ni(1)	Os(2)-Ni(2)	Os(2)-Ni(3)
CASOCI Aufspaltung					
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1.976	1.574	1.252	0.598	0.629	1.082
1.976	1.574	1.252	0.598	0.629	1.082
6.326	4.709	5.449	5.668	4.631	4.154
6.326	4.709	5.449	5.668	4.631	4.154

zu erhalten, wurden zunächst die gemittelten Kopplungskonstanten \bar{J} verwendet. Diese waren aber, wie anhand der erhaltenen SpinH Aufspaltungen in Tab. B.30 zu sehen ist, durchweg zu groß. So liegt beispielsweise das dritte Kramersdublett bei Os(1)-Ni(1) um $\approx 3 \text{ cm}^{-1}$ zu hoch.

Deshalb wurden zusammen mit den axialen D_{ij} -Tensoren auch neue Kopplungskonstanten mit SpinH bestimmt. Es zeigt sich, dass der anisotrope Austausch je nach Os(x)-Ni(y) Kombination einen erheblichen Beitrag zur Anisotropie des Komplexes leistet. Im Fall von Os(1)-Ni(1) scheint dieser mit 1.904 cm^{-1} maßgeblich für die gesamte CASOCI

Tab. 4.8.: D_{ij} -Tensoren und neue Austauschparameter für alle Os(x)-Ni(y) Kombinationen, bestimmt mit SpinH aus den CASOCI Aufspaltungen in Tab. 4.7. Werte in cm^{-1} .

	Os(1)-Ni(1)	Os(1)-Ni(2)	Os(1)-Ni(3)	Os(2)-Ni(1)	Os(2)-Ni(2)	Os(2)-Ni(3)
axiale D_{ij} -Tensoren						
$d_{ij,xx}$	-0.952	-0.756	-0.610	-0.295	-0.310	-0.525
$d_{ij,yy}$	-0.952	-0.756	-0.610	-0.295	-0.310	-0.525
$d_{ij,zz}$	1.904	1.512	1.220	0.590	0.620	1.050
neue Kopplungskonstanten						
J^{neu}	-3.486	-2.553	-3.180	-3.572	-2.867	-2.375

Aufspaltung von 1.776 cm^{-1} zu sein, da die Nullfeldaufspaltung nur 1.267 cm^{-1} beträgt. Auffällig ist, dass die gesamte Aufspaltung kleiner ist, als die Aufspaltung mit Spin-Bahn

Wechselwirkung nur am Osmium. Der anisotrope Austausch und die Nullfeldaufspaltung sind hier also nicht additiv, im Gegenteil, die Nullfeldaufspaltung führt sogar zu einer kleineren gesamt Aufspaltung. Dies trifft aber nicht auf alle Kombinationen zu. So ist bei Os(1)-Ni(2) die gersamt CASOCI Aufspaltung mit 3.683 cm^{-1} beispielsweise weitaus größer, als die Nullfeldaufspaltung mit 2.331 cm^{-1} oder der anisotrope Austausch mit 1.574 cm^{-1} .

Werden $D(\text{Os-Ni})$ und $J(\text{Os-Ni})$ aus Tab. 4.7 extrahiert (was den Werten in Tab. 4.8 entspricht) und zusammen mit $D(\text{Ni})$ aus Tab. 4.6 die resultierende Aufspaltung mit SpinH berechnet, z.B. für Os(1)-Ni(1) in Tab. 4.5.1, dann werden die Energielevel 0.00 cm^{-1} ,

Tab. 4.9.: Werte für Os(1)-Ni(1) in cm^{-1}

$D(\text{Ni})$	-0.610	-0.610	1.220
$D(\text{Os-Ni})$	-0.952	-0.952	1.904
$J(\text{Os-Ni})$	-3.486		

3.13 cm^{-1} und 6.80 cm^{-1} erhalten, was nicht mit den Werten in Tab. 4.5 übereinstimmt. Dies bedeutet, dass das bisher gezeichnete Bild noch unvollständig ist.

Erklärung der CASOCI Aufspaltungen mit Hilfe magnetischer Achsen

Die Ursache dafür könnte sein, dass die magnetischen Achsen, die zu den betragsmäßig größten Elementen der Tensoren, nämlich d_{zz} und $d_{ij,zz}$, gehören, nicht in die gleiche Richtung zeigen. Um diese Vermutung zu untersuchen, wurden im SpinH Input $d_{ij,zz}$ und $d_{ij,yy}$ vertauscht, damit die magnetischen Achsen der betragsmäßig größten Elemente nicht mehr parallel, sondern orthogonal zueinander stehen. In Tab. 4.10 wird die CASOCI Aufspaltung mit den SpinH Aufspaltungen verglichen, die mit paralleler und orthogonaler Anordnung erhalten wurden. Stehen die magnetischen Achsen mit den betragsmäßig größten Elementen parallel, ist die Aufspaltung des Quartetts mit 3.129 cm^{-1} gegenüber der CASOCI Aufspaltung mit 1.776 cm^{-1} viel zu groß. Mit orthogonaler Anordnung werden 1.916 cm^{-1} erhalten, was der CASOCI Aufspaltung sehr nahe kommt.

Die Anisotropie des Komplexes hängt also davon ab, wie die magnetischen Achsen der einzelnen Beiträge zueinander ausgerichtet sind. Im Fall von Os(1)-Ni(1) ist der anisotrope Austausch maßgeblich an der CASOCI Aufspaltung beteiligt, durch das Zusammenwirken mit der Nullfeldaufspaltung wird sie durch die nicht parallele Ausrichtung der magnetischen Achsen aber vermindert. Es ist wichtig zu erwähnen, dass sich durch diese Analyse nicht die tatsächlichen Ausrichtungen aller magnetischen Achsen bestimmen lassen. Sie gibt aber einen guten Hinweis darauf, wie die Achsen, die zu den betragsmäßig größten Elementen gehören, zueinander stehen.

Dass dies aber nicht auf alle Os(x)-Ni(y) Kombinationen zutrifft, zeigt sich bei der Betrachtung von Os(1)-Ni(2). In Tab. 4.11 sind die CASOCI Aufspaltungen den SpinH Aufspaltungen mit paralleler und orthogonaler Anordnung der magnetischen Achsen, die zum betragsmäßig größten Element gehören, gegenübergestellt. Anders als bei Os(1)-Ni(1) ist hier die parallele Anordnung mit 3.763 cm^{-1} sehr nahe an der CASOCI Auf-

Tab. 4.10.: Vergleich der CASOCI Aufspaltung von Os(1)-Ni(1) mit den kombinierten SpinH Aufspaltungen. Bei SpinH + stehen die magnetischen Achsen mit dem betragsmäßig größten Element parallel, bei SpinH - orthogonal zueinander. $J = -3.486 \text{ cm}^{-1}$. Werte in cm^{-1} .

	CASOCI	SpinH +	SpinH -
d_{xx}		-0.610	-0.610
d_{yy}		-0.610	-0.610
d_{zz}		1.220	1.220
$d_{ij,xx}$		-0.952	-0.952
$d_{ij,yy}$		-0.952	1.904
$d_{ij,zz}$		1.904	-0.952
	0.000	0.000	0.000
	0.000	0.000	0.000
	1.776	3.129	1.916
	1.776	3.129	1.916
	6.758	6.802	6.616
	6.758	6.802	6.616

Tab. 4.11.: Vergleich der CASOCI Aufspaltung von Os(1)-Ni(2) mit den kombinierten SpinH Aufspaltungen. Bei SpinH + stehen die magnetischen Achsen mit dem betragsmäßig größten Element parallel, bei SpinH - orthogonal zueinander. $J = -2.553$. Werte in cm^{-1} .

	CASOCI	SpinH +	SpinH -
d_{xx}		-1.048	-1.048
d_{yy}		-1.048	-1.048
d_{zz}		2.096	2.096
$d_{ij,xx}$		-0.756	-0.756
$d_{ij,yy}$		-0.756	1.512
$d_{ij,zz}$		1.512	-0.756
	0.000	0.000	0.000
	0.000	0.000	0.000
	3.683	3.763	2.464
	3.683	3.763	2.464
	6.273	5.944	5.983
	6.273	5.944	5.983

spaltung mit 3.683 cm^{-1} . Stehen die Achsen orthogonal zueinander, ist die Aufspaltung mit 2.464 cm^{-1} um mehr als 1 cm^{-1} zu klein. Bei Os(1)-Ni(2) ist die gesamt CASOCI Aufspaltung mit 3.683 cm^{-1} größer als die Aufspaltungen, die mit Vorhandensein nur eines Effektes erreicht würden. Im Fall der Nullfeldaufspaltung sind das 2.331 cm^{-1} und im Fall des anisotropen Austausch 1.574 cm^{-1} (vgl. Tab. 4.5, Tab. 4.6, Tab. 4.7). Die parallele Ausrichtung der magnetischen Achsen ist also dafür verantwortlich, dass die Effekte additiv wirken.

Es gibt auch den Fall, dass die Achsen weder parallel noch orthogonal zueinander ste-

hen, sondern „dazwischen“. Bei Os(2)-Ni(1), dessen Aufspaltungen in Tab. 4.12 aufgeführt

Tab. 4.12.: Vergleich der CASOCI Aufspaltung von Os(2)-Ni(1) mit den kombinierten **SpinH** Aufspaltungen. Bei **SpinH +** stehen die magnetischen Achsen mit dem betragsmäßig größten Element parallel, bei **SpinH -** orthogonal zueinander. $J = -3.572$. Werte in cm^{-1} .

	CASOCI	SpinH +	SpinH -
d_{xx}		-0.626	-0.626
d_{yy}		-0.626	-0.626
d_{zz}		1.252	1.252
$d_{ij,xx}$		-0.295	-0.295
$d_{ij,yy}$		-0.295	0.590
$d_{ij,zz}$		0.590	-0.295
	0.000	0.000	0.000
	0.000	0.000	0.000
	1.616	1.914	1.250
	1.616	1.914	1.250
	6.387	6.423	6.234
	6.387	6.423	6.234

sind, liegt die CASOCI Aufspaltung mit 1.616 cm^{-1} zwischen den **SpinH** Aufspaltung mit paralleler Anordnung (1.914 cm^{-1}) und der mit orthogonaler Anordnung (1.250 cm^{-1}). Die gesamte CASOCI Aufspaltung ist mit 1.616 cm^{-1} größer als die Aufspaltungen nur eines Effektes. Im Fall der Nullfeldaufspaltung sind das 1.338 cm^{-1} und im Fall des anisotropen Austauschs 0.598 cm^{-1} (vgl. Tab. 4.5, Tab. 4.6, Tab. 4.7). Beide Effekte wirken also additiv, aber nicht so stark, wie mit einer parallelen Ausrichtung der magnetischen Achsen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Os(1)-Ni(1) die einzige Kombination ist, bei denen die magnetischen Achsen, die zu den betragsmäßig größten Elementen in den Tensoren gehören, orthogonal zu einander ausgerichtet sind. Os(1)-Ni(2), Os(1)-Ni(3) und Os(2)-Ni(2) besitzen eine fast parallele Ausrichtung, bei Os(2)-Ni(1) und Os(2)-Ni(3) liegt sie dazwischen. Die Unterschiede verwundern insgesamt nicht, da die Os-Ni Bindungen in verschiedene Richtungen zeigen. Die **SpinH** Aufspaltungen aller Kombinationen mit paralleler und orthogonaler Ausrichtung der Achsen sind nochmal in Tab. B.31 aufgeführt.

Betrachtung der Rhombizität des D-Tensors

Eine Aussage über die Rhombizität der D-Tensoren lässt sich über Einzentren-Rechnungen treffen, bei denen außer einem Nickel alle Spinzentren diamagnetisch substituiert sind. Bei den skalarrelativistischen (DKH4) ROHF Rechnung wurden die Roothaan Parameter aus Tab. B.24 verwendet. Wie gehabt wurden aus den erhaltenen Orbitalen die SOMF sowie die Ein- und Zwei-Elektronen Integrale erzeugt und damit CASOCI Rechnungen mit einem aktiven Raum von CAS(8,5) durchgeführt.

Schon an der CASOCI Aufspaltung in Tab. 4.13 ist zu erkennen, dass die Rhombizität groß sein muss, da ohne Rhombizität zwei der drei Zustände die gleiche Energie haben

Tab. 4.13.: CASOCI Aufspaltung und D-Tensoren Ni(x). Werte in cm^{-1} .

	Ni(1)	Ni(2)	Ni(3)
CASOCI Aufspaltungen			
	0.000	0.000	0.000
	0.797	2.086	1.691
	2.282	4.000	2.932
D-Tensoren mit SpinH			
d_{xx}	1.025	-0.055	-0.150
d_{yy}	0.230	-1.972	-1.390
d_{zz}	-1.255	2.027	1.540
D-Tensoren mit Aniso			
d_{xx}	1.026	-0.057	-0.150
d_{yy}	0.230	-1.971	-1.391
d_{zz}	-1.256	2.029	1.541
D	-1.883	3.043	2.312
E	0.398	0.957	0.621
$E/ D $	0.212	0.315	0.269

müssten. Die D-Tensoren wurden auf zwei verschiedene Arten bestimmt. Zum Einen wurden diese mit SpinH wie zuvor durch anfiten an die Aufspaltungen ermittelt und zum Anderen direkt aus den in der CASOCI Rechnung erhaltenen CI-Vektoren mit dem Programm Aniso (analysiert die CASOCI-Wellenfunktion und deren Energien, bestimmt magnetische Achsen) berechnet. Die mit beiden Methoden erhaltenen D-Tensoren sind sich sehr ähnlich, es ist anzumerken, dass das Vorzeichen von D aufgrund der großen $E/|D|$ -Werte nicht gut bestimmt ist.

Aus den D-Tensoren wurden nach Gl. 2.48 außerdem die D- und E-Werte berechnet sowie $E/|D|$, was ein Maß für die Rhombizität ist und einen Maximalwert von $1/3$ annehmen kann. Ni(1), Ni(2) und Ni(3) weisen mit $E/|D|$ Werten von 0.212, 0.315 und 0.269 eine hohe Rhombizität auf, wodurch die Bestimmung der Vorzeichen der D-Werte nicht möglich ist.

In Tab. 4.14 werden die CASOCI Aufspaltungen mit Spin-Bahn Wechselwirkung ausschließlich am Nickel von Os(1)-Ni(1) und Os(2)-Ni(1) mit den SpinH Aufspaltungen verglichen, die durch Verwendung der D-Tensoren aus den Einzentren-Rechnungen erhalten werden. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Aufspaltungen, was die Verwendung der D-Tensoren aus Einzentren-Rechnungen bei der Berechnung der Aufspaltung des fünfzentrigen Gesamtkomplexes mit SpinH nahelegt.

Sollen aus den D-Tensoren aus Einzentren-Rechnungen Aufspaltungen für Systeme mit zwei oder drei Ni-Atomen berechnet werden, dürfen allerdings nicht die diagonalen D-Tensoren verwendet werden, da jeder über eigene magnetische Achsen verfügt, die nur für den jeweiligen Fall geeignete Achsen sind. Stattdessen müssen die nicht diagonalisierten

Tab. 4.14.: Vergleich der **SpinH** Aufspaltungen, die mit dem D-Tensor aus der **Aniso** Rechnung an Ni(1) in Tab. 4.13 erhalten wurden, mit den CASOCI Aufspaltungen ohne Spin-Bahn Wechselwirkung an Osmium von Os(1)-Ni(1) und Os(2)-Ni(1) aus Tab. 4.6. Kopplungskonstanten aus Tab. 4.5. Werte in cm^{-1} .

Os(1)-Ni(1)			Os(2)-Ni(1)		
SpinH	Aniso	CASOCI	SpinH	Aniso	CASOCI
	J = -9.440			J = -5.520	
	0.000	0.000		0.000	0.000
	0.000	0.000		0.000	0.000
	1.332	1.267		1.305	1.338
	1.332	1.267		1.305	1.338
	14.927	14.788		9.107	9.067
	14.927	14.788		9.107	9.067

D-Tensoren verwendet werden. Das gleiche gilt für die D_{ij} -Tensoren des anisotropen Austauschs.

4.5.2. Bestimmung von Tensoren mit Hilfe von Ein- und Zweizentren-Rechnungen zur Berechnung von Mehrzentren-Eigenschaften

Mit CASOCI lassen sich nur Varianten des Os_2Ni_3 -Komplexes berechnen, die nicht mehr als drei magnetische Zentren haben. Um dennoch die Aufspaltung des Gesamtkomplexes zu ermitteln, können die Daten aus Ein- und Zweizentren-Rechnungen, nämlich die D-Tensoren, die D_{ij} -Tensoren und die J-Werte, in **SpinH** verarbeitet werden.

Die D-Tensoren werden dabei mit **Aniso** aus den Ni(x) Einzentren-Rechnungen in Tab. 4.13 erhalten. Die D_{ij} -Tensoren werden mit **Aniso** aus den Os(x)-Ni(y) Zweizentren-Rechnungen mit Spin-Bahn Wechselwirkung nur am Osmium in Tab. 4.7 erhalten, indem der D-Tensor für das untere Quartett bestimmt wurde. Damit die D_{ij} -Tensoren in **SpinH** die richtigen Aufspaltungen liefern, müssen sie noch mit einem Faktor von drei multipliziert werden. Dies wird zum einen daraus ersichtlich, dass das Programm in der *strong exchange limit* Prozedur einen Spinprojektionskoeffizienten von $1/3$ verwendet und der an dieser Stelle ausgegebene D-Tensor $1/3$ mal so groß ist, wie der eingegebene D_{ij} -Tensor. Darüber hinaus ist der D-Tensor, der für Aufspaltung des Quartetts erhalten wird, ebenfalls etwa $1/3$ des D_{ij} -Tensors. Außerdem werden die isotropen Kopplungskonstanten verwendet, die bei der Analyse ebendieser Rechnung mit **SpinH** erhalten wurden.

Wichtig ist dabei, dass nicht die diagonalisierten Tensoren verwendet werden, da jeder unterschiedliche magnetische Achsen besitzt. Deshalb lassen sich diese Tensoren nicht einfach zusammen in einem *many spin Hamiltonian* verwenden. In Tab. B.41 sind die nicht diagonalisierten D-Tensoren und in Tab. B.44 die nicht diagonalisierten D_{ij} -Tensoren aufgeführt. Diese wurden zusammen mit den Kopplungskonstanten J in Tab. 4.8 verwendet, um mit **SpinH** die Gesamtaufspaltungen der Os(x)-Ni(y) Kombinationen zu berechnen. Ist dies ein valider Weg, sollten die so erhaltenen Aufspaltungen keine großen Abwei-

Tab. 4.15.: Vergleich der CASOCI Aufspaltungen mit den SpinH Aufspaltungen, die mit den Tensoren aus Ein- und Zweizentren-Rechnungen erhalten wurden für alle Os(x)-Ni(y) Kombinationen. Werte in cm^{-1} .

Os(1)-Ni(1)	Os(1)-Ni(2)	Os(1)-Ni(3)	Os(2)-Ni(1)	Os(2)-Ni(2)	Os(2)-Ni(3)
CASOCI Aufspaltung					
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1.776	3.683	2.763	1.616	2.519	2.159
1.776	3.683	2.763	1.616	2.519	2.159
6.758	6.273	6.465	6.387	6.469	5.295
6.758	6.273	6.465	6.387	6.469	5.295
SpinH Aufspaltung					
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1.787	3.208	2.510	1.468	2.365	1.865
1.787	3.208	2.510	1.468	2.365	1.865
6.441	6.267	6.383	6.348	6.355	5.163
6.441	6.267	6.383	6.348	6.355	5.163

chungen zu den CASOCI Aufspaltungen aufweisen. In Tab. 4.15 zeigt der Vergleich, dass die Übereinstimmung tatsächlich gut ist.

Die bisher gezeigten Rechnungen und Analysen dienten dem Zweck, den Os₂Ni₃-Komplex kennen zu lernen und Methodiken zu erarbeiten, dessen magnetische Eigenschaften besser zu verstehen. Die so erlangten Erkenntnisse sollen im Weiteren dazu genutzt werden, um den Komplex systematisch zu analysieren.

Wiederholung der Ein- und Zweizentren-Rechnungen mit anderer Basis

Um gute Startorbitale für die Dreizentren-ROHF-Rechnung zu erhalten, ist es sinnvoll zunächst eine *closed-shell* Hartree-Fock Rechnung an [Zn(tmphen)₂]₃[Ir(CN)₆]₂ (alle Os und Ni sind diamagnetisch substituiert) durchzuführen. In der Dreizentren-Rechnung werden dann in der Datei, in der die Atomkoordinaten stehen, ein Iridium durch Osmium und zwei Zink durch Nickel ersetzt und ohne weitere Modifikation die Orbitale aus der *Closed-Shell* Rechnung verwendet.

Damit dies möglich ist müssen die Basissätze von Iridium und Osmium sowie Zink und Nickel die gleiche Anzahl an Funktionen haben. Bei Iridium und Osmium war dies in den vorangegangenen Rechnungen auch schon der Fall, da die jeweiligen Hirao-NakajimaContDKH Basissätze (Kap. B.2.2 und Kap. B.2.3) die gleiche Größe haben. Für Zink wurde bisher die TZVP Basis^[66] und für Nickel die HiraoNakajimaContDKH Basis (Kap. B.2.1) verwendet. Bei der *closed-shell* Rechnung Ir₂Zn₃-Komplex wurde deshalb auch für Zink die HiraoNakajimaContDKH Basis (Kap. B.2.4) verwendet.

Die Tensoren, die verwendet werden sollen, um die CASOCI Aufspaltung der Dreizentren-Komplexe zu replizieren und später die Eigenschaften des fünfkernigen Gesamt-

Tab. 4.16.: CASOCI Aufspaltungen der drei niedrigsten Dubletts mit HiraonakajimaContDKH Basis auch am Zn für alle $\text{Os}(x)$ Kombinationen. Werte in cm^{-1} .

Os(1)	Os(2)
0.000	0.000
0.000	0.000
4722.174	4842.777
4722.174	4842.777
5056.660	5079.338
5056.660	5079.338

komplexes zu bestimmen, wurden mit Ein- und Zweizentren-Rechnungen bestimmt, bei denen für Zink die TZVP Basis verwendet wurde. Da bei den Dreizentren-Rechnungen für Zink aber die HiraonakajimaContDKH Basis verwendet wird, ist es konsistenter, wenn die Tensoren durch Rechnungen ermittelt werden, bei denen dies auch der Fall ist.

Daher wurden alle Ein- und Zweizentren-Rechnungen nochmal mit dem HiraonakajimaContDKH Basissatz am Zink wiederholt. Dazu wurden die Valenzorbitale einer *Closed-Shell* Hartree-Fock Rechnung an $[\text{Zn}(\text{tmphen})_2]_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]_2$ mit HiraonakajimaContDKH Basis an allen Metallatomen und TZVP an den übrigen Atomen lokalisiert und die Metall d-Orbitale so sortiert, dass sie energetisch höher als die Valenzorbitale der Liganden liegen. Mit diesen lokalisierten und sortierten Startorbitalen wurden für alle $\text{Os}(x)$, $\text{Ni}(x)$ und $\text{Os}(x)$ - $\text{Ni}(y)$ Kombinationen ROHF Rechnungen durchgeführt. Wie zuvor wurden bei den ROHF Rechnungen an $\text{Os}(x)$ die Roothaan Parameter aus Tab. B.25, bei den Rechnungen an $\text{Ni}(x)$ die aus Tab. B.24 und bei den Rechnungen an $\text{Os}(x)$ - $\text{Ni}(y)$ die aus Tab. B.21 verwendet. Durch optische Kontrolle der Orbitalplots wurde bei jeder Rechnung sichergestellt, dass die offenen Schalen die gewünschten d-Orbitale sind und mit INTDRV die richtigen Integrale erhalten werden.

Da $\text{Os}(x)$ nur einen effektiven Spin von $S = 1/2$ aufweist, zeigen die resultierenden CASOCI Aufspaltungen in Tab. 4.16 als Grundzustand ein Dublett, das mehrere 1000 cm^{-1} unter den nächsten angeregten Zuständen liegt. Aus den CI-Vektoren der jeweiligen Grundzustandsdubletts wurden mit **Aniso** die in Tab. B.49 aufgeführten g-Tensoren für $\text{Os}(1)$ und $\text{Os}(2)$ berechnet. Auffällig ist dabei, dass hier für $\text{Os}(\text{III})$ ein negativer g-Wert erhalten wird.

Die CASOCI Aufspaltungen für alle $\text{Ni}(x)$ sind in Tab. 4.17 aufgeführt und denen mit TZVP Basis am Zink sehr ähnlich (vgl. Tab. 4.13). Daraus wurden mit **Aniso** neue D-Tensoren (Tab. B.42) sowie g-Tensoren (Tab. B.47) bestimmt, von denen bei letzteren zu erwähnen ist, dass sie nahezu isotrop sind.

Auch bei den neuen Rechnungen an $\text{Os}(x)$ - $\text{Ni}(y)$ sind die CASOCI Aufspaltungen in Tab. 4.18 den vorigen in Tab. 4.5 sehr ähnlich. Aus CASOCI Rechnungen an $\text{Os}(x)$ - $\text{Ni}(y)$ mit Spin-Bahn Wechselwirkung nur am Osmium (Tab. B.33) wurden wie im vorigen Abschnitt neue Austauschkopplungen sowie neue D_{ij} -Tensoren (Tab. B.45) bestimmt.

Es wurden mit den a- & b-Parametern aus Tab. B.27 auch skalarrelativistische ROHF (DKH4) Rechnungen an $\text{Os}(1)$ - $\text{Os}(2)$ durchgeführt. Dabei wurden an allen Metallatomen

Tab. 4.17.: CASOCI Aufspaltungen mit HiraoNakajimaContDKH Basis auch am Zn für alle Ni(x). Werte in cm^{-1} .

Ni(1)	Ni(2)	Ni(3)
0.000	0.000	0.000
0.768	2.108	1.694
2.252	4.005	2.936

Tab. 4.18.: CASOCI Aufspaltungen mit HiraoNakajimaContDKH Basis auch am Zn für alle Os(x)-Ni(y) Kombinationen. Werte in cm^{-1} .

Os(1)-Ni(1)	Os(1)-Ni(2)	Os(1)-Ni(3)	Os(2)-Ni(1)	Os(2)-Ni(2)	Os(2)-Ni(3)
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1.783	3.695	2.775	1.623	2.518	2.154
1.783	3.695	2.775	1.623	2.518	2.154
6.761	6.287	6.475	6.399	6.479	5.294
6.761	6.287	6.475	6.399	6.479	5.294

Tab. 4.19.: SpinH Aufspaltungen mit HiraoNakajimaContDKH Basis auch am Zn für alle Os(x)-Ni(y) Kombinationen. Es wurden die D-Tensoren aus Tab. B.42, D_{ij} -Tensoren aus Tab. B.45 und J-Werte aus Tab. B.33 verwendet. Werte in cm^{-1} .

Os(1)-Ni(1)	Os(1)-Ni(2)	Os(1)-Ni(3)	Os(2)-Ni(1)	Os(2)-Ni(2)	Os(2)-Ni(3)
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1.534	3.342	2.355	1.326	2.331	1.865
1.534	3.342	2.355	1.326	2.331	1.865
6.584	6.254	6.368	6.301	6.356	5.170
6.584	6.254	6.368	6.301	6.356	5.170

die jeweiligen HiraoNakajimaContDKH Basissätze verwendet und an den Lingandatomen TZVP. Als Startorbitale dienen die konvergierten Molekülorbitale aus der Rechnung an Os(1)-Os(2)-Ni(3) in Kap. 4.5.4, die so sortiert wurden, dass die d-Orbitale am Osmium über den d-Orbitalen am Nickel, das in der Folge durch Zink substituiert wurde, liegen.

In Tab. 4.20 sind die CASOCI Aufspaltungen, die mit und ohne Spin-Bahn Wechselwirkung erhalten wurden, aufgeführt. Diese zeigen, dass die Wechselwirkung zwischen den beiden Zentren insgesamt sehr klein ist, vor allem aber, dass die Austauschkopplung, die sich in der Aufspaltung ohne Spin-Bahn Wechselwirkung offenbart, schwach ist. Dies war zu erwarten, da die beiden Osmiumionen nicht durch einen Liganden verbrückt sind, was essentiell für den Superaustausch ist. Dadurch wirken die Spins an den beiden Zentren weitestgehend wie die von zwei isolierten Zentren. Zwar lassen sich formell immer noch ein Triplett und ein Singulett bilden, allerdings unterscheiden sich diese kaum in der Energie. Damit befindet sich diese Wechselwirkung im *weak exchange* Limit und es

Tab. 4.20.: CASOCI Aufspaltungen mit HiraoNakajimaContDKH Basis auch am Zn für Os(1)-Os(2). Werte in cm^{-1} .

mit Spin-Bahn Ww.	ohne Spin-Bahn Ww.
0.000	0.000
0.193	0.000
0.223	0.000
0.263	0.368

lässt sich kein D_{ij} -Tensor extrahieren. Aufgrund der sehr geringen Wechselwirkung hat eine Vernachlässigung derselben keine signifikanten Auswirkungen auf die Eigenschaften des Gesamtkomplexes. Das gleiche gilt für die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Nickelzentren.

Es ist anzumerken, dass sich ohne Spin-Bahn Wechselwirkung aufgrund der Quasi-entartung der t_{2g} -Orbitale neun Multipletts ergeben, die jeweils nur um wenige hundert cm^{-1} voneinander getrennt sind. In Tab. 4.20 ist das erste Multiplett aufgeführt, die übrigen in Tab. B.34.

Zur Kontrolle sind in Tab. 4.19 nochmal die SpinH Aufspaltungen aufgeführt, die mit den neuen Tensoren aus diesem Kapitel erhalten wurden. Werden deren Abweichungen zu den CASOCI Aufspaltungen (Tab. 4.18) mit denen verglichen, die mit dem alten Satz an Basisfunktionen erhalten wurden (Tab. 4.15), sieht es auf den ersten Blick so aus, als würden die neuen Tensoren die CASOCI Aufspaltung schlechter wiedergeben. Vor allem Os(1)-Ni(1) sticht heraus. Mit dem alten Tensoren lag die Abweichung der Aufspaltung des Quartetts nur bei 0.011 cm^{-1} . Mit den neuen Tensoren wird allerdings eine Abweichung von 0.249 cm^{-1} erhalten. Werden jedoch alle Os(x)-Ni(y) Kombinationen betrachtet, so werden die Aufspaltungen durch die neuen Tensoren überwiegend zwischen 0.2 cm^{-1} und 0.3 cm^{-1} unterschätzt. Die Differenz zwischen geringster und größter Unterschätzung beträgt 0.233 cm^{-1} . Mit den alten Tensoren ist die Differenz mit 0.486 cm^{-1} bedeutend größer. Damit liefern die neuen Tensoren viel konsistentere Ergebnisse.

4.5.3. Zweifach diamagnetisch substituierte Os_2Ni_3 -Komplexen des Typs $\text{Os}(x)\text{-Ni}(y)\text{-Ni}(z)$

Da die Tensoren aus Ein- und Zweizentren-Rechnungen verwendet werden sollen, um die Eigenschaften des fünfkernigen Os_2Ni_3 -Komplexes zu bestimmen, wird die Vorgehensweise zunächst an den größtmöglichen Systemen, die mit CASOCI noch berechnet werden können, nämlich an den zweifach diamagnetisch substituierten Os_2Ni_3 -Komplexen, getestet.

Die zweifach diamagnetisch substituierten Os_2Ni_3 -Komplexe des Typs $\text{Os}(x)\text{-Ni}(y)\text{-Ni}(z)$ besitzen drei Spinzentren und einen halbzahligen Gesamtspin. Die einzelnen Zentren besitzen, angefangen bei Os, aktive Räume von CAS(5,5), CAS(8,5) und CAS(8,5), welche sich zu einem aktiven Raum von CAS(21,15) addieren.

Zur Durchführung von ROHF Rechnungen wurden wie schon bei den Ein- und Zweizen-

tren-Rechnungen mit Hilfe eines `Mathematica` Skripts Roothaan Parameter berechnet. Dazu wurden, wie in Kap. 4.3 beschrieben, neben Grunzustands-Determinanten auch

Tab. 4.21.: CASOCI Aufspaltungen aller $\text{Os}(x)\text{-Ni}(y)\text{-Ni}(z)$ Kombinationen. Werte in cm^{-1} .

Os(1)- Ni(1)-Ni(2)	Os(1)- Ni(1)-Ni(3)	Os(1)- Ni(2)-Ni(3)	Os(2)- Ni(1)-Ni(2)	Os(2)- Ni(1)-Ni(3)	Os(2)- Ni(2)-Ni(3)
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1.477	1.336	1.815	1.504	1.157	1.976
1.477	1.336	1.815	1.504	1.157	1.976
3.043	2.383	3.121	2.628	2.420	2.654
3.043	2.383	3.121	2.628	2.420	2.654
5.380	3.613	4.533	4.028	3.132	4.120
5.380	3.613	4.533	4.028	3.132	4.120
6.110	4.318	6.130	4.648	4.120	4.621
6.110	4.318	6.130	4.648	4.120	4.621
8.064	6.679	7.329	6.323	5.571	6.453
8.064	6.679	7.329	6.323	5.571	6.453
8.790	8.905	8.607	8.249	7.838	7.875
8.790	8.905	8.607	8.249	7.838	7.875
11.290	10.301	10.238	10.466	9.174	9.425
11.290	10.301	10.238	10.466	9.174	9.425
13.488	11.887	11.848	11.947	10.841	11.210
13.488	11.887	11.848	11.947	10.841	11.210

jene mit Einfachanregungen an den jeweiligen Nickelzentren und Zweifachanregungen am

Osmiumzentrum sowie alle sich daraus ergebenden Determinanten, die sich durch simultane Anregungen an mehreren Zentren ergeben, berücksichtigt. Da die Gewichtung dem in diesem Kapitel beschriebenen Schema folgt, sind die erhaltenen a- & b-Parameter in Tab. B.23 konsistent mit denen, die bei den Ein- und Zweizentren-Rechnungen verwendet wurden.

Wie in Kap. 4.5.2 beschrieben, wurden die Valenzorbitale einer *closed shell* Hartree-Fock Rechnung an Ir_2Zn_3 mit HiraonakajimaContDKH Basis an allen Metallatomen und TZVP an den übrigen lokalisiert. Die d-Orbitale der Metallatome, an deren Stelle Osmium und Nickel eingesetzt werden sollen, wurden so sortiert, dass sie „über“ den Valenzorbitalen der Liganden und der inaktiven Metallzentren liegen. Mit den so erzeugten Startorbitalen wurden mit den jeweiligen HiraonakajimaContDKH Basissätzen für Os und Ni skalarrelativistische (DKH4) ROHF Rechnungen für alle $\text{Os}(x)\text{-Ni}(y)\text{-Ni}(z)$ Kombinationen durchgeführt.

Aus den Orbitalen wurden anschließend mit INTDRV die skalarrelativistischen (DKH4) Ein- und Zwei-Elektronen sowie die DKH4+SOMF Spin-Bahn Integrale berechnet. In Tab. 4.21 ist die Aufspaltung des niedrigsten Multipletts aufgeführt, die daraus mit

CASOCI (CAS(21,15)) berechnet wurde. Dieses Multiplett besteht wie zu erwarten aus

Tab. 4.22.: SpinH Aufspaltungen aller $Os(x)$ - $Ni(y)$ - $Ni(z)$ Kombinationen. Es wurden die D-Tensoren aus Tab. B.42, D_{ij} -Tensoren aus Tab. B.45 und J-Werte aus Tab. B.33 verwendet. Werte in cm^{-1} .

Os(1)- Ni(1)-Ni(2)	Os(1)- Ni(1)-Ni(3)	Os(1)- Ni(2)-Ni(3)	Os(2)- Ni(1)-Ni(2)	Os(2)- Ni(1)-Ni(3)	Os(2)- Ni(2)-Ni(3)
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1.214	1.161	1.648	1.374	0.988	1.694
1.214	1.161	1.648	1.374	0.988	1.694
2.255	2.118	2.823	2.696	1.825	2.155
2.255	2.118	2.823	2.696	1.825	2.155
4.302	3.464	4.436	3.389	3.009	3.891
4.302	3.464	4.436	3.389	3.009	3.891
4.664	4.003	5.735	4.435	4.020	4.529
4.664	4.003	5.735	4.435	4.020	4.529
6.691	6.180	6.934	6.125	5.029	6.123
6.691	6.180	6.934	6.125	5.029	6.123
8.438	8.306	7.874	8.492	7.306	7.110
8.438	8.306	7.874	8.492	7.306	7.110
9.665	10.251	10.218	9.623	9.090	9.261
9.665	10.251	10.218	9.623	9.090	9.261
11.927	11.524	11.660	11.936	10.509	10.819
11.927	11.524	11.660	11.936	10.509	10.819

18 Zuständen (9 Kramers-Dubletts), die sich aus einem Kramers-Dublett am Osmium- und jeweils einem Triplet an den Nickel-Zentren ergeben.

Den CASOCI Aufspaltungen sind in Tab. 4.22 die SpinH Aufspaltungen gegenübergestellt, die mit den Parametern aus den Ein- und Zweizentren-Rechnungen in Kap. 4.5.2 erhalten wurden, nämlich den D-Tensoren aus Tab. B.42, den D_{ij} -Tensoren aus Tab. B.45 und den J-Werte aus Tab. B.33.

Insgesamt sind die Aufspaltungen mit CASOCI etwas größer als die, die mit SpinH erhalten werden, was unter anderem daran liegt, dass im verwendeten *many-spin Hamiltonian* (vgl. Gl. 2.53) nur Terme bis \hat{S}^2 enthalten sind, in der CASOCI Wellenfunktion aber auch Effekte höherer Ordnung. Nichtsdestotrotz wird eine gute Übereinstimmung erreicht, was dafür spricht, dass sich mit den Parametern aus Ein- und Zweizentren-Rechnungen auch die Aufspaltung des Os_2Ni_3 Gesamtkomplexes in guter Näherung bestimmen lassen.

4.5.4. Zweifach diamagnetisch substituierte Os_2Ni_3 -Komplexen des Typs $\text{Os}(1)\text{-Os}(2)\text{-Ni}(x)$

Weitere Vertreter der zweifach diamagnetisch substituierten Os_2Ni_3 -Komplexen sind die Komplexe vom Typ $\text{Os}(1)\text{-Os}(2)\text{-Ni}(x)$. Diese besitzen drei Spinzentren und einen ganzzahligen Gesamtspin. Die einzelnen Zentren besitzen, angefangen bei Os, aktive Räume von CAS(5,5), CAS(5,5) und CAS(8,5), welche sich zu einem aktiven Raum von CAS(18,15) addieren.

Auch hier wurden Valenzorbitale einer *closed shell* Hartree-Fock Rechnung an Ir_2Zn_3 mit HiraoNakajimaContDKH-Basis an allen Metallatomen und TZVP an den übrigen Atomen lokalisiert. Die d-Orbitale der Metallatome, an deren Stelle Osmium und Nickel eingesetzt werden sollen, wurden so sortiert, dass sie „über“ den Valenzorbitalen der Liganden und der inaktiven Metallzentren liegen. Mit den so erzeugten Startorbitalen wurden mit den jeweiligen HiraoNakajimaContDKH Basissätzen für Os und Ni skalarrelativistische (DKH4) ROHF-Rechnungen für alle $\text{Os}(1)\text{-Os}(2)\text{-Ni}(x)$ -Kombinationen durchgeführt.

Aus den Orbitalen wurden anschließend mit INTDRV die skalarrelativistischen (DKH4) Ein- und Zwei-Elektronen sowie die DKH4+SOMF Spin-Bahn Integrale berechnet. In Tab. 4.23 ist die Aufspaltung des niedrigsten Multipletts aufgeführt, die daraus mit CAS-OCI (CAS(18,15)) berechnet wurde. Dieses Multiplett besteht wie zu erwarten aus 12 Zuständen, die sich aus jeweils einem Kramers-Dublett an den Osmium- und einem Triplet an einem Nickel-Zentrum ergeben. Da $\text{Os}(1)\text{-Os}(2)\text{-Ni}(x)$ einen ganzzahligen Spin aufweist, sind hier keine Kramers-Dubletts zu erwarten.

Tab. 4.23.: CASOCI und SpinH Aufspaltungen aller $\text{Os}(1)\text{-Os}(2)\text{-Ni}(x)$ Kombinationen. Es wurden die D-Tensoren aus Tab. B.42, D_{ij} -Tensoren aus Tab. B.45 und J-Werte aus Tab. B.33 verwendet. Werte in cm^{-1} .

CASOCI				SpinH	
$\text{Os}(1)\text{-Os}(2)\text{-Ni}(1)$	$\text{Os}(1)\text{-Os}(2)\text{-Ni}(2)$	$\text{Os}(1)\text{-Os}(2)\text{-Ni}(3)$	$\text{Os}(1)\text{-Os}(2)\text{-Ni}(1)$	$\text{Os}(1)\text{-Os}(2)\text{-Ni}(2)$	$\text{Os}(1)\text{-Os}(2)\text{-Ni}(3)$
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.180	0.131	0.391	0.207	0.073	0.272
0.882	1.252	0.597	0.620	1.248	0.437
1.653	2.004	1.603	1.488	1.850	1.314
2.360	3.897	2.970	1.831	3.400	2.257
3.956	4.311	3.797	3.652	3.709	3.106
5.133	5.225	4.849	4.514	4.762	4.360
6.130	6.245	5.732	5.977	6.113	5.324
7.268	7.501	6.932	7.159	7.044	6.440
8.188	7.742	7.021	7.951	7.846	6.920
10.127	8.904	8.494	9.707	8.547	8.115
12.054	10.397	10.019	11.842	10.248	9.786

Zusätzlich zu den CASOCI Aufspaltungen sind in Tab. 4.23 zum Vergleich auch die

SpinH Aufspaltungen aufgeführt, die mit den Parametern aus den Ein- und Zweizentren-Rechnungen erhalten wurden. Auch hier zeigt sich, dass die Aufspaltungen mit CASOCI durchweg etwas größer sind. Die Trends, beispielsweise dass die Aufspaltung des höchsten Zustandes relativ zum ersten Zustand von $\text{Os}(1)\text{-Os}(2)\text{-Ni}(1)$ zu $\text{Os}(1)\text{-Os}(2)\text{-Ni}(3)$ abnimmt, werden aber richtig wiedergegeben und somit wird insgesamt eine gute Übereinstimmung erhalten.

Die Untersuchung des zweifach diamagnetisch substituierten $\text{Ni}(1)\text{-Ni}(2)\text{-Ni}(3)$ Komplexes ist hier uninteressant, da zwischen den Nickelzentren praktisch keine Austauschkopplung vorliegt und die Gesamtaufspaltung somit nur aus den Einzentren-Beiträgen der Nullfeldaufspaltung resultiert.

4.5.5. Exkurs: Energiebetrachtungen als Möglichkeit der schnellen Kontrolle von ROHF Rechnungen

Eine der Herausforderungen bei ROHF Rechnungen an Komplexen mit offenen Schalen an mehreren Metallzentren und unterschiedlichen Besetzungszahlen ist, die Rechnungen zum gewünschten Ergebnis konvergieren zu lassen, bei dem die d-Orbitale der Metallzentren als offene Schalen erhalten werden. Gelingt dies nicht, werden in den darauf folgenden Schritten ebenfalls die falschen Ergebnisse erhalten. Deshalb ist es wichtig nach jeder ROHF Rechnung zu kontrollieren, ob die richtigen Orbitale erhalten wurden. Dafür ist eine optische Kontrolle von Plots der Orbitale oder der Elektronendichten unabdingbar.

Im Fall des Os_2Ni_3 -Komplexes, bei dem angefangen von einem *closed shell* Ir_2Zn_3 -Komplex beginnend mit Einzentren-Rechnungen immer mehr aktive Metallzentren und somit offene Schalen hinzukommen, geben die ROHF Energien schon einen guten Hinweis darauf, ob eine Rechnung zum richtigen Ergebnis konvergiert ist. Konvergenz zum falschen Zustand führt zu Abweichungen von mehreren eV (≥ 0.1 Hartree).

Dazu werden zunächst die in Tab. 4.24 aufgeführten Energien des diamagnetischen Ir_2Zn_3 -Komplexes sowie aller einzentrigen $\text{Os}(x)$ und $\text{Ni}(y)$ Varianten benötigt. Damit diese überhaupt vergleichbar sind, müssen bei allen Rechnungen die gleichen Basissätze verwendet werden. Bei der Ir_2Zn_3 Rechnung wurden für Iridium und Zink die jeweiligen HiraoNakajimaContDKH Basen verwendet und für alle übrigen Atome eine TZVP Basis. Bei Substitution von Iridium durch Osmium bzw Zink durch Nickel müssen für diese ebenfalls die entsprechenden HiraoNakajimaContDKH Basen verwendet werden. Außerdem wurden bei den $\text{Os}(x)$ Rechnungen die Roothaan Parameter aus Tab. B.25 und bei den $\text{Ni}(x)$ Rechnungen die aus Tab. B.24 verwendet, die jeweils auf den idealisierten Gewichten in Kap. 4.3 beruhen.

Dies wird im nächsten Schritt wichtig, in dem ausgehend von der Ir_2Zn_3 -Energie und den Differenzen zwischen dieser und den Einzentren-Energien die voraussichtlichen Energien der zwei- und dreizentrigen Komplexe berechnet werden. Haben die tatsächlichen Energien mit den berechneten eine gute Übereinstimmung, wurden vermutlich die richtigen Orbitale erhalten. In der Praxis ist es leichter statt der Gesamtenergien die berechneten Energiedifferenzen mit den tatsächlichen zu vergleichen.

Damit diese Vergleichbarkeit möglich ist, müssen die Besetzungszahlen der d-Orbitale in den Einzentren-Komplexen die gleichen sein wie in den Zwei- und Dreizentren-Kom-

Tab. 4.24.: Aufgeführt sind ROHF Energien der Ir₂Zn₃- und der Einzentren-Rechnungen sowie Energiedifferenzen ΔE zwischen der Ir₂Zn₃- und den Einzentren-Energien. Werte in E_h.

Komplex	Energie	ΔE
Ir ₂ Zn ₃	-46511.45285459825	
Os(1)	-45936.76548186678	-574.687
Os(2)	-45936.76905679826	-574.684
Ni(1)	-46236.23986007557	-275.213
Ni(2)	-46236.23992870051	-275.213
Ni(3)	-46236.24005284887	-275.213

plexen. Aber da die verwendeten Gewichte bei der Erstellung der Roothaan Parameter für diese Rechnungen alle auf dem Schema in Kap. 4.3 beruhen, ist dies gewährleistet. Bei den ROHF Rechnungen an Os(*x*)-Ni(*y*), Os(*x*)-Ni(*y*)-Ni(*z*) und Os(*x*)-Os(*y*)-Ni(*z*) wurden deshalb die Parameter aus Tab. B.26, Tab. B.23 und Tab. B.26 verwendet.

In Tab. 4.25 sind ausgewählte Beispiele aufgeführt. ΔE die Energiedifferenz zwischen und den substituierten Komplexen. Um ΔE berechnet für Os(1)-Ni(1) zu erhalten, wird ΔE von Os(1) mit ΔE von Ni(1) addiert. Analog wurden auch berechnete Ir₂Zn₃ ΔE

Tab. 4.25.: ROHF Energien, ΔE und ΔE berechnet für ausgewählte Mehrzentren-Rechnungen. Werte in E_h.

Komplex	Energie	ΔE	ΔE berechnet
Os(1)-Ni(1)	-45661.55127007449	-849.902	-849.900
Os(1)-Os(2)	-45362.08122154188	-1149.372	1149.371
Os(1)-Ni(1)-Ni(2)	-45386.34456576334	-1125.108	-1125.113
Os(1)-Os(2)-Ni(1)	-45086.86786744224	-1424.585	-1424.584

für Os(1)-Os(2), Os(1)-Ni(1)-Ni(2) und Os(1)-Os(2)-Ni(1) erhalten. Abweichungen im Millihartree Bereich zwischen ΔE und ΔE sind ein sicheres Indiz dafür, dass die ROHF Rechnung zu den richtigen Orbitalen konvergiert ist. „Ausreißer“ würden sich durch eine mehr als 10 mal höhere Differenz bemerkbar machen. Eine vollständige Auflistung für alle Os(*x*)-Ni(*y*)-, Os(*x*)-Ni(*y*)-Ni(*z*)- und Os(*x*)-Os(*y*)-Ni(*z*)-Komplexe findet sich in Tab. B.67.

4.5.6. Vergleich der g-Tensoren zur Verifikation der Methode

Um zu verifizieren, dass mit den Tensoren aus Ein- und Zweizentren Rechnungen die richtigen magnetischen Eigenschaften des Gesamtkomplexes erhalten werden, reicht es nicht aus, nur die CASOCI Aufspaltungen mit den SpinH Aufspaltungen zu vergleichen. Ferner müssen auch die g-Tensoren, die mit Aniso bei den Mehrzentren-Rechnungen aus den CASOCI Daten für die einzelnen Kramers-Dubletts erhalten werden, mit denen verglichen werden, die sich mit SpinH aus den Parametern der Ein- und Zweizentren Rechnungen ergeben.

Dies ist vor allem wichtig, wenn mit den experimentellen Daten von Dunbar et. al^[9] verglichen werden soll. Da sie als Experimentelle Daten eine χT -Kurve angeben, können die Rechnungen nur zur Erklärung des Experiments verwendet werden, wenn diese das Experiment auch widerspiegeln. Um χT -Kurven zu simulieren, sind korrekte g-Tensoren essentiell. χT steht für $\chi * T(T)$, also $\chi * T$ als Funktion von (T) .

Für ausgewählte $\text{Os}(x)$ - $\text{Ni}(y)$ Beispiele wurden deshalb mit **Aniso** aus den CASO-CI Rechnungen die g-Tensoren der einzelnen Kramers-Dubletts berechnet. In Tab. 4.26

Tab. 4.26.: g-Tensoren und Determinanten des ersten Kramers-Dubletts von $\text{Os}(1)$ - $\text{Ni}(1)$. Vergleich zwischen CASOCI und **SpinH**. Bei **SpinH** wurden die g-Tensoren aus Tab. B.47 und Tab. B.49, der D-Tensor aus Tab. B.42, die D_{ij} -Tensoren aus Tab. B.45 und J aus aus Tab. B.33 verwendet.

CASOCI			SpinH		
Komplett					
0.01673	0.00000	0.00000	0.40041	0.00000	0.00000
0.00000	1.56570	0.00000	0.00000	1.07371	0.00000
0.00000	0.00000	5.96698	0.00000	0.00000	2.09760
Det. = 0.15632			Det. = 0.90182		
Spin-Bahn Ww. nur an Os					
0.30473	0.00000	0.00000	0.38748	0.00000	0.00000
0.00000	0.47693	0.00000	0.00000	0.40745	0.00000
0.00000	0.00000	5.99074	0.00000	0.00000	1.99851
Det. = 0.87067			Det. = 0.31552		

werden deshalb die g-Tensoren des ersten Kramers-Dubletts von $\text{Os}(1)$ - $\text{Ni}(1)$ mit voller Spin-Bahn Wechselwirkung sowie mit Spin-Bahn Wechselwirkung nur am Osmium verglichen. Die aufgeführten g-Tensoren unterscheiden sich in beiden Fällen drastisch. Dies spiegelt sich besonders in den Determinanten der Matrizen wider. Damit ist diese Vorgehensweise in der Form nicht geeignet, um die χT -Kurven des Os_2Ni_3 -Komplexes zu simulieren.

4.5.7. Einführung eines neuen Koordinatensystems

Einer der Gründe, aus denen sich die Tensoren aus den Ein- und Zweizentren Rechnungen nicht in einem Gemeinsamen Spin-Hamilton Operator verwenden lassen (**SpinH**), um die Eigenschaften von $\text{Os}(x)$ - $\text{Ni}(y)$ und folglich auch die des Gesamtkomplexes zu bestimmen, ist der, dass sie nicht für das selbe Koordinatensystem berechnet wurden. Durch eine Transformation der Tensoren in ein gemeinsames Koordinatensystem lässt sich dieses Problem lösen.

Die Achsen des neuen Koordinatensystems sollen so gewählt werden, dass die z -Achse durch die Verbindungslinie zwischen $\text{Os}(1)$ und $\text{Os}(2)$ läuft und die x -Achse senkrecht dazu durch $\text{Ni}(1)$. Die y -Achse ergibt sich dann aus dem Kreuzprodukt der z - und x -Achse. Die genaue Vorgehensweise, wie aus drei Punkten in einem dreidimensionalen Raum die Achsen eines neuen Koordinatensystems bestimmt werden, ist in Kap. A.3

beschrieben. So werden aus den Koordinaten von Os(1), Os(2) und Ni(1) in Tab. B.3 die Koordinaten des neuen Koordinatensystems in Tab. 4.27 berechnet.

Tab. 4.27.: Ortsvektor der neuen Achsen, Koordinaten in a.u.

	x	y	z
x-Achse	-0.786889943908898	-0.396303650279864	-0.473019696154297
y-Achse	-0.137082717503465	-0.635116759994301	0.760154609100153
z-Achse	-0.601674783198460	0.663000843098405	0.445440610310610

Werden diese neuen Achsen im **Ansio** Programm als Input angegeben, werden die Tensoren zuerst im System der magnetischen Achsen berechnet und im Anschluss in das neue Koordinatensystem transformiert. Aus den Rechnungen in Kap. 4.5.2 wurden so alle g-, D-, und D_{ij} -Tensoren im Koordinatensystem der Achsen in Tab. 4.27 bestimmt. Die neuen g-Tensoren für Os(x) und Ni(x) sind in Tab. B.50 und Tab. B.48 aufgeführt, die neuen D-Tensoren für Ni(x) in Tab. B.43 und die neuen D_{ij} -Tensoren für Os(x)-Ni(y) in Tab. B.46).

Die damit erhaltenen **SpinH** Aufspaltungen für Os(x)-Ni(y) in Tab. 4.28 unterscheiden sich erwartungsgemäß nicht von denen, die mit den alten Tensoren erhalten wurden (vgl. Tab. 4.28).

Tab. 4.28.: SpinH Aufspaltungen mit den Tensoren im neuen Koordinatensystem Tab. 4.27 für alle Os(x)-Ni(y) Kombinationen. Es wurden die D-Tensoren aus Tab. B.43, D_{ij} -Tensoren aus Tab. B.46 und J-Werte aus Tab. B.33 verwendet. Werte in cm^{-1} .

Os(1)-Ni(1)	Os(1)-Ni(2)	Os(1)-Ni(3)	Os(2)-Ni(1)	Os(2)-Ni(2)	Os(2)-Ni(3)
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1.534	3.342	2.355	1.326	2.331	1.865
1.534	3.342	2.355	1.326	2.331	1.865
6.584	6.254	6.368	6.301	6.356	5.170
6.584	6.254	6.368	6.301	6.356	5.170

Der Vergleich der g-Tensoren des ersten Kramers-Dubletts von Os(1)-Ni(1) in Tab. 4.29 zeigt allerdings, dass die Einführung eines neuen Koordinatensystems das Problem nicht gelöst hat. Die Determinanten sind im Vergleich zu Tab. 4.26 unverändert.

Damit lassen sich die bisher gewonnenen Tensoren in dieser Form nicht nutzen, um die magnetischen Eigenschaften der diamagnetisch substituierten Komplexe sowie des Gesamtkomplexes zu berechnen. Das Problem der relativen Orientierung der lokalen Koordinatensysteme (magnetische Achsen) hat zu viele Freiheitsgrade. Daher wurde der Komplex C_3 symmetrisiert, da dann die lokalen Achsen durch Rotation auseinander hervorgehen, was die Komplexität des Problem erheblich verringert.

Tab. 4.29.: g-Tensoren und Determinanten des ersten Kramers-Dubletts von Os(1)-Ni(1) mit den Tensoren im neuen Koordinatensystem Tab. 4.27. Vergleich zwischen CASOCI und SpinH. Bei SpinH wurden die g-Tensoren aus Tab. B.48 und Tab. B.50, der D-Tensor aus Tab. B.43, die D_{ij} -Tensoren aus Tab. B.46 und J aus Tab. B.33 verwendet.

CASOCI				SpinH	
0.01673	0.00000	0.00000	0.39989	0.00000	0.00000
0.00000	1.56570	0.00000	0.00000	1.07990	0.00000
0.00000	0.00000	5.96698	0.00000	0.00000	2.08773
Det. = 0.15632				Det. = 0.90154	

4.6. Rechnungen am C_3 -symmetrischen Os_2Ni_3 -Komplex

4.6.1. Ergebnisse der Rechnungen und Bestimmung der Tensoren

Abb. 4.5 zeigt die C_3 -symmetrische Variante des Os_2Ni_3 -Komplexes. Dabei führt die Drehachse durch die beiden Osmiumzentren und die Nickelzentren spannen ein gleichseitiges Dreieck auf. Durch Drehung um 120° geht der Komplex also in sich selbst über. Wie später gezeigt werden wird, betrifft dies nicht nur die Molekülstruktur, sondern auch die Tensoren.

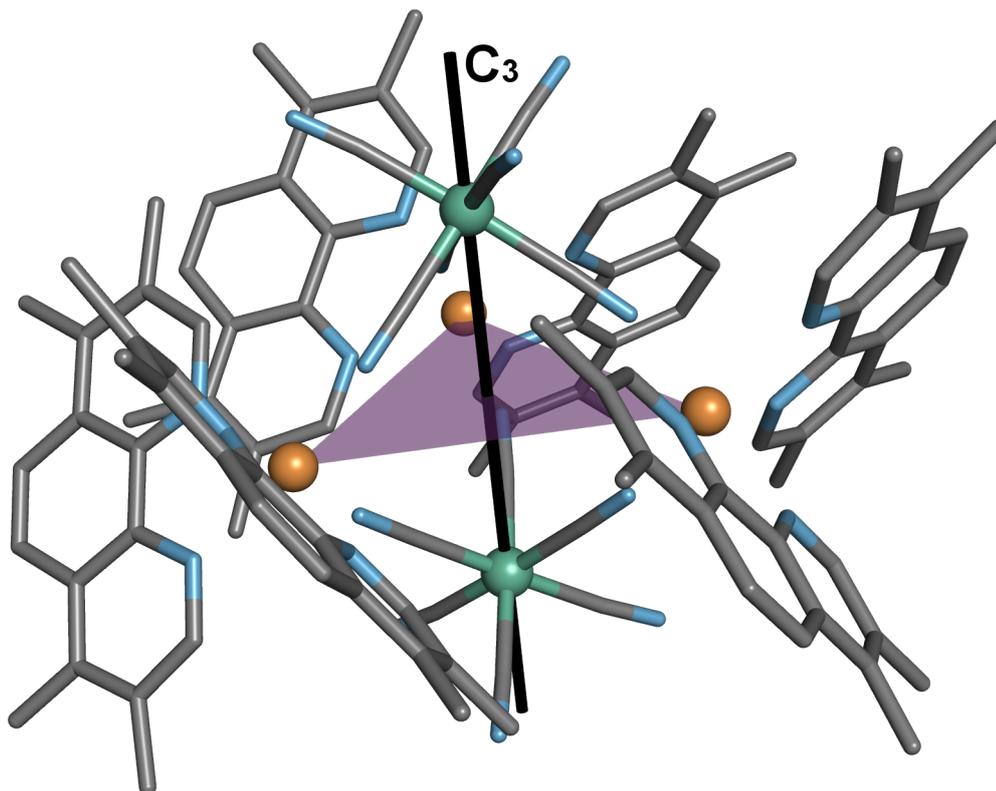


Abb. 4.5.: Os_2Ni_3 -Komplex in C_3 Symmetrie mit eingezeichneter Rotationsachse, die Wasserstoff Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht angezeigt.

Bei den ROHF und CASOCI Rechnungen, durchgeführt vom Betreuer, wurde die gleiche Vorgehensweise gewählt wie bei den Rechnungen des Vorangegangenen Kapitels. Bei den skalarrelativistischen (DKH4) ROHF Rechnungen wurden für Iridium, Nickel, Osmium und Zink die jeweiligen HiraoNakajimaContDKH Basissätze verwendet und für die Ligandatome TZVP. Ebenfalls wurden für die diamagnetisch substituierten Komplexe die Roothaan Parameter auf Basis der idealisierten Gewichte in Kap. 4.3 verwendet. Für die Rechnungen an $Os(x)$ kamen die Parameter aus Tab. B.25 zur Anwendung, für $Ni(x)$ die aus Tab. B.24, für $Os(x)-Ni(y)$ die aus Tab. B.21, für $Os(x)-Os(y)-Ni(z)$ die aus Tab. B.26 und für $Os(x)-Ni(y)-Ni(z)$ die aus Tab. B.28.

Aus den Orbitalen der ROHF Rechnungen wurden mit INTDRV die skalarrelativistischen (DKH4) Ein- und Zwei-Elektronen sowie die DKH4+SOMF Spin-Bahn Integrale berechnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die bei den CASOCI Rechnungen verwendeten aktiven Räume sowie die Verweise auf die erhaltenen Aufspaltungen in Tab. 4.30 gesammelt aufgeführt.

Tab. 4.30.: Aktive Räume der jeweiligen CASOCI Rechnungen und erhaltene Aufspaltungen.

$Os(x)$	CAS(5,5)	Tab. B.35
$Ni(x)$	CAS(8,5)	Tab. B.36
$Os(x)$ - $Ni(y)$	CAS(13,10)	Tab. B.37
$Os(x)$ - $Ni(y)$ (ohne Spin-Bahn Ww. am Ni)	CAS(13,10)	Tab. B.38
$Os(x)$ - $Os(y)$ - $Ni(z)$	CAS(18,15)	Tab. B.39
$Os(x)$ - $Ni(y)$ - $Ni(z)$	CAS(21,15)	Tab. B.40

Auf erneute Vergleiche zwischen CASOCI und $SpinH$ Aufspaltungen wird verzichtet, da schon die Arbeiten an dem nicht symmetrischen Komplex gezeigt hatten, dass gute Übereinstimmungen erzielt werden. Erwähnenswert ist an dieser Stelle aber, dass die Aufspaltungen als Konsequenz der C_3 Symmetrie innerhalb der einzelnen Kombinationen fast gleich sind, unabhängig davon, welches $Ni(x)$ involviert ist. Die Symmetrie verringert die Zahl der unabhängigen Parameter, aber die Äquivalenz resultiert auch daraus, dass $Os(1)$ - $Os(2)$ - $Ni(1)$ dasselbe ist wie $Os(1)$ - $Os(2)$ - $Ni(2)$, usw. Es zeigen sich jedoch leichte Abhängigkeiten davon, ob $Os(1)$ oder $Os(2)$ involviert ist, da nur eine C_3 Symmetrie vorliegt und keine D_{3h} Symmetrie.

Wieder wurden die Tensoren mit **Aniso** aus den Ein- und Zweizentren-Rechnungen bestimmt. Die zunächst im Koordinatensystem der jeweiligen magnetischen Achsen bestimmten Tensoren wurden auch hier analog des vorigen Abschnitts in das Koordinatensystem in Tab. 4.31 transformiert, in dem die z -Achse durch die Osmiumzentren und die x -Achse durch $Ni(3)$ geht. Die g -Tensoren von $Os(x)$ sind in Tab. B.51 aufgeführt, die g -

Tab. 4.31.: Koordinaten der neuen Achsen des C_3 -symmetrischen Komplexes, Koordinaten in a.u.

	x	y	z
x-Achse	0.167977090560698	-0.985790899251339	0.000000000000000
y-Achse	0.985790899251339	0.167977090560698	0.000000000000000
z-Achse	0.000000000000000	0.000000000000000	1.000000000000000

und D-Tensoren von $Ni(x)$ in Tab. B.52 und Tab. B.53 und die D_{ij} -Tensoren zusammen mit den J-Parametern in Tab. B.54.

Es zeigt sich, dass Parameter für den isotropen Austausch aufgrund der C_3 Symmetrie für jede $Os(1)$ - $Ni(x)$ -Kombination, mit einer maximalen Abweichung von 0.003 cm^{-1} nahezu identisch sind. Statt für jede der drei Kombination ein individuelles J zu verwenden, wird der Mittelwert $J_{\text{avg}} = -3.907 \text{ cm}^{-1}$ angenommen. Der analoge Mittelwert für alle $Os(2)$ - $Ni(x)$ -Kombination ist $J_{\text{avg}} = -3.937 \text{ cm}^{-1}$.

4.6.2. Erhalten der passenden Tensoren durch Spinrotationen am Beispiel Os(1)-Ni(1)

Wie bereits erwähnt, konnten mit SpinH für das erste Kramers-Dublett von Os(1)-Ni(1) gute g-Tensoren erhalten werden, wenn die Vorzeichen von g_{xx} und g_{zz} gedreht wurden. Dies entspricht einer Spinrotation mit der Roationsmatrix

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (4.2)$$

wie sie in Kap. 2.3.2 beschrieben wird.

Aus der g-Matrix von Os(1) (aus Tab. B.51) wird so durch Multiplikation mit \mathbf{R} die spinrotierte g-Matrix erhalten:

$$\begin{pmatrix} -2.07782 & -0.00034 & -0.00003 \\ -0.00034 & -2.07765 & -0.00001 \\ -0.00003 & -0.00001 & -1.62678 \end{pmatrix} \xrightarrow{\cdot \mathbf{R}} \begin{pmatrix} 2.07782 & -0.00034 & 0.00003 \\ 0.00034 & -2.07765 & 0.00001 \\ 0.00003 & -0.00001 & 1.62678 \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

Mit dem rotierten g-Tensor wurden die g-Tensoren der ersten drei Kramers-Dubletts und des „Quartetts“, also der ersten vier Zustände, von Os(1)-Ni(1) berechnet und in Tab. 4.32 denen aus CASOCI gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist nun relativ gut, wenn auch nicht perfekt. Der Nachteil an der Spinrotation des g-Tensors von Osmium ist, dass er nicht die Symmetrieeigenschaften des Moleküls hat. Diese hat im Gegensatz dazu aber der D_{ij} -Tensor. Deshalb wird nun eine Spinrotation der g-Matrix mit dem Inversen von \mathbf{R} durchgeführt, was sie wieder in ihre ursprüngliche Gestalt bringt. Dabei muss die gleiche Spinrotation auch am D_{ij} -Tensor durchgeführt werden.

Soll eine Spinrotation beim D_{ij} -Tensor für den anisotropen Austausch (aus Tab. B.54) durchgeführt werden, müssen nach Gl. 2.68 zunächst die Diagonalelemente des Tensors mit dem isotropen J-Parameter, hier $J_{\text{avg}} = -3.907 \text{ cm}^{-1}$, addiert werden:

$$\begin{pmatrix} -0.65547 & -0.29031 & 0.52962 \\ -0.29031 & 0.46452 & 0.23073 \\ 0.52962 & 0.23073 & 0.19095 \end{pmatrix} \xrightarrow{+J} \begin{pmatrix} -4.56247 & -0.29031 & 0.52962 \\ -0.29031 & -3.44248 & 0.23073 \\ 0.52962 & 0.23073 & -3.71605 \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

Die Addition von antisymmetrischem Austausch taucht hier nicht auf, da \mathbf{Aniso} diesen nicht extrahiert. Das transponierte von \mathbf{R} , also \mathbf{R}^T , wird nun mit der in Gl. 4.4 erhaltenen Matrix multipliziert. Die so erhaltene Matrix lässt sich nach Gl. 2.63 wieder in einen isotropen und anisotropen Anteil aufteilen. Indem die Spur gebildet (hier 4.83604 cm^{-1}) und durch drei dividiert wird, wird der neue isotrope Parameter $J_{\text{neu}} = 1.61201 \text{ cm}^{-1}$ erhalten. Durch Subtraktion der Diagonalelemente mit J_{neu} wird dann der neue Tensor

Tab. 4.32.: g-Tensoren von drei Kramers-Dubletts sowie der ersten vier Zustände von Os(1)-Ni(1). Vergleich zwischen CASOCI und SpinH. Bei SpinH wurden der Os g-Tensor aus Gl. 4.2, der Ni g-Tensor aus Tab. B.52, der Ni D-Tensos aus Tab. B.53 und der D_{ij} -Tensor und der J-Parameter aus Tab. B.54 verwendet.

CASOCI				SpinH	
1. Kramers-Dublett					
5.66537	0.31804	-1.21612	5.50796	-0.20624	-1.14012
0.31804	0.46481	0.55070	-0.20624	0.77483	-0.26698
-1.21612	0.55070	-1.22091	-1.14012	-0.26698	-1.62155
Det. = -5.92310				Det. = -8.37674	
2. Kramers-Dublett					
1.69217	-0.43456	0.28345	1.51287	-0.23976	0.23250
-0.43456	2.78872	-0.90152	-0.23976	2.05762	-0.57942
0.28345	-0.90152	2.34339	0.23250	-0.57942	1.71759
Det. = 9.23866				Det. = 4.69344	
3. Kramers-Dublett					
2.15783	-0.04233	0.05579	2.14580	-0.01604	0.05026
-0.04233	4.11163	0.59153	-0.01604	4.90121	-0.29809
0.05579	0.59153	1.81821	0.05026	-0.29809	1.54003
Det. = 15.35768				Det. = 15.99359	
Zust. 1-4					
1.36500	-0.02316	0.05830	1.34396	0.00197	0.05654
-0.02136	0.46978	0.62790	0.00166	0.77568	0.01260
0.05646	0.62927	-0.49986	0.01665	0.01315	-0.38263
Det. = -0.86277				Det. = -0.39983	

für den anisotropen Austausch erhalten:

$$\underline{\mathbf{R}^T \cdot \mathbf{D}^{(ij)}} \rightarrow \begin{pmatrix} 4.56247 & -0.29031 & -0.52962 \\ 0.29031 & -3.44248 & -0.23073 \\ -0.52962 & 0.23073 & 3.71605 \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

$$\underline{-J_{neu}} \rightarrow \begin{pmatrix} 2.95046 & -0.29031 & -0.52962 \\ 0.29031 & -5.05449 & -0.23073 \\ -0.52962 & 0.23073 & 2.10404 \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

Dabei fällt auf, dass der erhaltene Tensor nicht mehr symmetrisch ist. Bei den $d_{ij,xy}$ und $d_{ij,yx}$ sowie den $d_{ij,xz}$ und $d_{ij,zx}$ Komponenten wird ein künstlicher antisymmetrischer Austausch erzeugt. Außerdem ist der J-Parameter nun kleiner und positiv, was bedeutet, dass statt dem hohen ferromagnetischen Austausch nun formal ein niedriger antiferromagnetischer Austausch vorliegt. Im Gegenzug ist der anisotrope Austausch bedeutend größer geworden. Die g- und D-Tensoren am Nickel sind unabhängig von der Spinrotation am Osmium und müssen daher nicht rotiert werden.

Mit dem rotierten D_{ij} -Tensor aus Gl. 4.5 wurden mit SpinH die g-Tensoren der drei

Tab. 4.33.: g-Tensoren von drei Kramers-Dubletts sowie der ersten vier Zustände von Os(1)-Ni(1). Vergleich zwischen CASOCI und SpinH. Bei SpinH wurden der D_{ij} -Tensor aus Gl. 4.5, der Os g-Tensor aus Tab. B.51, der Ni g-Tensor aus Tab. B.52, der Ni D-Tensor aus Tab. B.53 und $J_{\text{neu}} = 1.61201 \text{ cm}^{-1}$ verwendet.

CASOCI			SpinH		
1. Kramers-Dublett					
5.66537	0.31804	-1.21612	5.36524	-0.03372	-1.35124
0.31804	0.46481	0.55070	-0.03372	0.73653	-0.03372
-1.21612	0.55070	-1.22091	-1.35124	-0.03372	-1.68859
Det. = -5.9231			Det. = -8.02484		
2. Kramers-Dublett					
1.69217	-0.43456	0.28345	1.45640	-0.02203	0.05904
-0.43456	2.78872	-0.90152	-0.02203	1.97069	-0.66062
0.28345	-0.90152	2.34339	0.05904	-0.66062	1.80649
Det. = 9.23866			Det. = 4.54318		
3. Kramers-Dublett					
2.15783	-0.04233	0.05579	2.17811	0.00373	0.04535
-0.04233	4.11163	0.59153	0.00373	4.90786	-0.15895
0.05579	0.59153	1.81821	0.04535	-0.15895	1.54623
Det. = 15.35768			Det. = 16.46375		
Zust. 1-4					
1.36500	-0.02316	0.05830	1.34945	-0.00330	-0.02131
-0.02136	0.46978	0.62790	-0.00026	0.75878	-0.00387
0.05646	0.62927	-0.49986	0.03349	-0.00331	-0.20969
Det. = -0.86277			Det. = -0.21418		

Kramers-Dubletts des niedrig liegenden Multipletts sowie der g-Tensor der ersten vier Zustände von Os(1)-Ni(1) berechnet und in Tab. 4.33 denen aus der CASOCI Rechnung gegenübergestellt. Wie zu erwarten war, sind die erhaltenen g-Tensoren denen sehr ähnlich, die nach Spinrotation des Os(1) g-Tensors erhalten wurden (vgl. Tab. 4.32). Im Vergleich zu CASOCI wird eine gute, wenn auch keine exakte, Übereinstimmung erreicht. So weisen die Determinanten der g-Matrizen alle das richtige Vorzeichen auf und liegen in der richtigen Größenordnung. Auch die Diagonal- und Außerdiagonalelemente weisen überwiegend das Muster der g-Matrizen aus der CASOCI Rechnung auf. Die größten Unstimmigkeiten sind bei den yz - respektive zy -Elementen der g-Tensoren für die ersten vier Zustände zu sehen.

Ein Interface zu Aniso erlaubt es, mit SpinH neben den g-Tensoren einzelner Kramers-Dubletts auch χT -Kurven für ein Multiplett zu berechnen. So wurden für verschiedene Fälle die χT -Kurven für Temperaturen T von 0 – 100 K aus den Tensoren berechnet. Der erste Fall beinhaltet alle sechs Mikrozustände (Zust.) des niedrig liegenden Multipletts und der zweite nur die ersten vier. Der dritte Fall beinhaltet alle sechs Mikrozustände, jedoch wurde die Spin-Bahn Wechselwirkung (SB.) von Ni(1) deaktiviert. Analog wurden

mit **Aniso** aus den CI-Vektoren, die in den entsprechenden CASOCI Rechnungen erhalten wurden, die entsprechenden χT -Kurven berechnet.

In Abb. 4.6 werden die χT -Kurven aus **SpinH** denen aus CASOCI gegenübergestellt. Dabei zeigt sich, dass der Verlauf sehr gut übereinstimmt, wenn die Kurve für alle sechs Mikrozustände des niedrig liegenden Multipletts berechnet wird. Das Maximum liegt mit **SpinH** mit $1.7877 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 6.9 K etwas niedriger und bei einer etwas niedrigeren Temperatur als mit CASOCI ($1.8008 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 7.3 K). Bei höheren Temperaturen ist die Übereinstimmung ebenfalls sehr gut, so beträgt die Differenz bei $T = 100 \text{ K}$ nur $0.0049 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$.

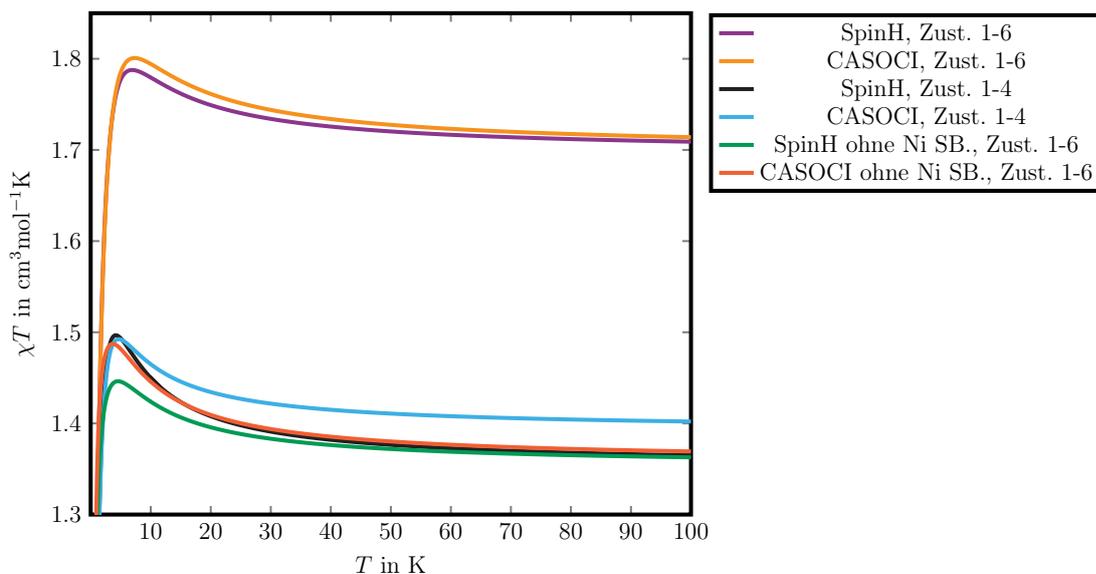


Abb. 4.6.: Berechnete χT -Kurven von Os(1)-Ni(1). Vergleich zwischen CASOCI und **SpinH**. Bei **SpinH** wurden der D_{ij} -Tensor aus Gl. 4.5, der Os g-Tensor aus Tab. B.51 und $J_{\text{neu}} = 1.61201 \text{ cm}^{-1}$ verwendet.

Werden nur die ersten vier Mikrozustände berücksichtigt, zeigt sich eine schlechtere Übereinstimmung. Die Lagen der Maxima zeigen bei **SpinH** ($1.4967 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 4.2 K) und CASOCI ($1.4924 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 4.7 K) zwar immer noch eine gute Übereinstimmung, allerdings fällt bei **SpinH** die Kurve mit steigender Temperatur steiler ab, was zu deutlich verschiedenen χT -Werten bei hohen Temperaturen führt. Bei $T = 100 \text{ K}$ beträgt die Differenz $0.0370 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Dass mit sechs Mikrozuständen im Gegenzug eine sehr gute Übereinstimmung erreicht wird, deutet darauf hin, dass die Mischung zwischen den ersten beiden Kramers-Dubletts (dem „Quartett“) und dem dritten Kramers-Dublett (dem „Dublett“) nicht die selbe ist, wenn die Tensoren oder CASOCI verwendet werden.

Bei den χT -Kurven ohne Spin-Bahn Wechselwirkung am Nickel liegen die Maxima mit $1.4462 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 4.5 K für **SpinH** und $1.4872 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 3.7 K für CASOCI etwas weiter auseinander. Mit steigender Temperatur nähern sich die Kurven aber immer weiter an. Bei $T = 100 \text{ K}$ beträgt die Differenz hier $0.0065 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$.

Insgesamt zeigt der Vergleich von g-Tensoren und χT -Kurven, dass das Replizieren der

CASOCI Ergebnisse mit Tensoren aus Ein- und Zweizentren-Rechnungen für Os(1)-Ni(1) funktioniert.

4.6.3. Ausweitung der Vorgehensweise auf alle zwei- und dreifach diamagnetisch substituierten Os₂Ni₃-Komplexe

Das Beispiel Os(1)-Ni(2)

Die gleiche Spinrotation angewandt auf den D_{ij} -Tensor von Os(1)-Ni(2) ergibt

$$\begin{pmatrix} 2.58836 & -0.33924 & 0.06225 \\ 0.33924 & -5.41939 & 0.56826 \\ 0.06225 & -0.56826 & 2.83103 \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

und einen neuen J-Parameter $J_{\text{neu}} = 0.88822 \text{ cm}^{-1}$. Der Vergleich zwischen CASOCI und SpinH in Tab. 4.34 zeigt zwei grundverschiedene g-Tensoren für das erste Kramers-Dublett. Mit CASOCI wird ein negativer g-Wert erhalten, wohingegen SpinH einen positiven liefert.

Tab. 4.34.: g-Tensor des ersten Kramers-Dubletts von Os(1)-Ni(2). Bei SpinH wurden der D_{ij} -Tensor aus Gl. 4.7, der Os g-Tensor aus Tab. B.51, der Ni g-Tensor aus Tab. B.52, der Ni D-Tensor aus Tab. B.53 und $J_{\text{neu}} = 0.88822 \text{ cm}^{-1}$ verwendet.

CASOCI			SpinH		
1. Kramers-Dublett					
1.49760	2.09436	1.08392	2.48244	0.66629	-0.10112
2.09436	4.62714	0.76491	0.66629	0.79565	-0.49348
1.08392	0.76491	-1.23609	-0.10112	-0.49348	2.29369
Det. = -5.98341			Det. = 2.96595		

Zusätzlich wurden die χT -Kurven für sechs Mikrozustände berechnet und in Abb. 4.7 aufgetragen. Diese sind wie schon die g-Tensoren sind grundverschieden. Während die Kurve aus CASOCI, ähnlich der Kurve für Os(1)-Ni(1), bei 7.4 K ein Maximum aufweist und wieder abfällt, ähnelt die Kurve aus SpinH eher einem Verlauf, der sich durch die Funktion $f(x) = -m/x + b$ beschreiben ließe.

Es ist offensichtlich, dass sich durch die alleinige Anwendung der vorgestellten Spinrotation das Problem noch nicht lösen lässt. Aufgrund der C_3 Symmetrie geht der Komplex bei einer 120° Drehung um die z -Achse in sich selber über. Die Drehung einer Matrix M entlang der z -Achse um einen Drehwinkel θ gelingt nach

$$\mathbf{R}_z \mathbf{M} \mathbf{R}_z^T \quad (4.8)$$

mit der Drehmatrix

$$\mathbf{R}_z = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (4.9)$$

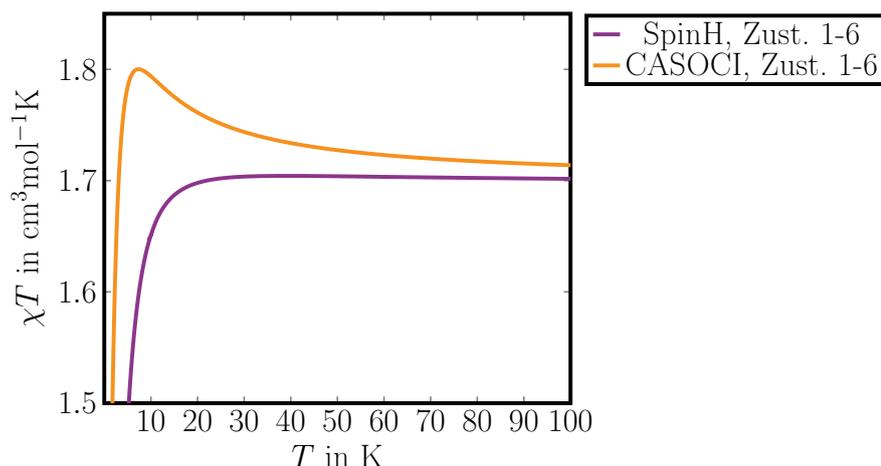


Abb. 4.7.: Berechnete χT -Kurven von Os(1)-Ni(2). Vergleich zwischen CASOCI und SpinH. Bei SpinH wurden der D_{ij} -Tensor aus Gl. 4.7, der Os g-Tensor aus Tab. B.51, der Ni g-Tensor aus Tab. B.52, der Ni D-Tensor aus Tab. B.53 und $J_{\text{neu}} = 0.88822 \text{ cm}^{-1}$ verwendet.

Der nach Gl. 4.8 um 120° rotierte g-Tensor von Ni(2) entspricht annähernd dem g-Tensor von Ni(1). Eine Drehung um -120° , gleichbedeutend mit einer Drehung um 240° , überführt ihn in eine Matrix, die annähernd dem g-Tensor von Ni(3) entspricht. Tab. 4.35 stellt den Ni(2) g-Tensor für verschiedene Drehwinkel den g-Tensoren von Ni(1) und Ni(3) gegenüber.

Tab. 4.35.: Vergleich des g-Tensors von Ni(2) nach Drehung um verschiedene Drehwinkel θ mit den g-Tensoren von Ni(1) und Ni(3).

g-Tensor Ni(2) bei verschiedenen θ					
$\theta = -120^\circ$			g-Tensor Ni(1)		
2.34385	-0.00001	-0.00071	2.34393	0.00004	-0.00079
-0.00001	2.29577	0.00775	0.00004	2.29575	0.00777
-0.00071	0.00775	2.31564	-0.00079	0.00777	2.31557
$\theta = 0^\circ$					
2.30780	0.02082	0.00707			
0.02082	2.33182	-0.00326			
0.00707	-0.00326	2.31564			
$\theta = 120^\circ$			g-Tensor Ni(3)		
2.30778	-0.02081	-0.00636	2.30776	-0.02083	-0.00634
-0.02081	2.33184	-0.00449	-0.02083	2.33182	-0.00457
-0.00636	-0.00449	2.31564	-0.00634	-0.00457	2.31560

Analog zum g-Tensoren lassen sich auch der D- und D_{ij} -Tensor rotieren. Um eine neue χT -Kurve für Os(1)-Ni(2) mit SpinH zu berechnen, wurden der g- und der D-Tensor von Ni(2) sowie der D_{ij} Tensor von Os(1)-Ni(2) zunächst um -120° gedreht. Im Anschluss

wurde beim D_{ij} -Tensor eine Spinrotation durchgeführt. Die so erhaltenen Tensoren und der neue J-Parameter sind in Tab. B.56 aufgeführt. Für sechs Mikrozustände wurde so mit SpinH eine neue χT -Kurve berechnet und in Abb. 4.8 der Kurve aus CASOCI gegenübergestellt.

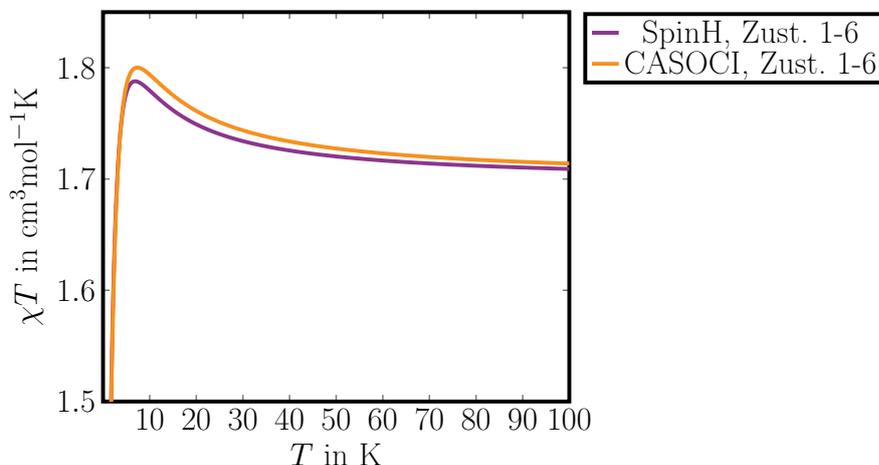


Abb. 4.8.: Mit SpinH berechnete χT -Kurve von Os(1)-Ni(2) nach Rotation des g- und D-Tensors von Ni(2) und des D_{ij} -Tensors von Os(1)-Ni(2) um -120° und anschließender Spinrotation. Vergleich mit CASOCI. Bei SpinH wurden die rotierten Tensoren aus Tab. B.56.

Die Kurvenverläufe und auch deren Übereinstimmung sind denen von Os(1)-Ni(1) sehr ähnlich. Damit ist es gelungen, auch die χT -Kurve von Os(1)-Ni(2) in guter Übereinstimmung mit den CASOCI Rechnungen aus den Tensoren und Parametern aus Ein- und Zweizentren-Rechnungen zu bestimmen.

Ausweitung auf alle Os(x)-Ni(y)-Komplexe

Um sicher zu stellen, dass die Vorgehensweise auf alle Os(x)-Ni(y)-Kombinationen übertragbar ist, wurde für jede die χT -Kurve für sechs Mikrozustände berechnet und zusammen mit denen aus CASOCI in Abb. 4.9 aufgetragen. Die Tensoren mit Beteiligung von Ni(2) wurden um -120° gedreht und die Tensoren mit Beteiligung von Ni(3) um 120° . Bei den D_{ij} -Tensoren wurden im Anschluss Spinrotationen durchgeführt. Alle erhaltenen Tensoren, gedreht auf die Position von Ni(1) und spinrotiert, sind in Tab. B.57 gesammelt aufgeführt.

Die CASOCI Kurven für Os(1)-Ni(x) liegen aufgrund der C_3 Symmetrie aufeinander und am Maximum etwas höher als die für Os(2)-Ni(x), die wiederum aufeinander liegen. Ursache dafür ist der Austausch, der bei Os(1)-Ni(x) etwas größer ist, als bei Os(2)-Ni(x). Dieses Verhalten spiegeln die SpinH Kurven gut wieder. Wie zuvor auch schon bei Os(1)-Ni(1) festgestellt wurde, liegen die Maxima aber generell etwas niedriger und bei einer etwas niedrigeren Temperatur als mit CASOCI. Somit konnte gezeigt werden, dass die Vorgehensweise auf alle Os(x)-Ni(y)-Kombinationen übertragbar ist.

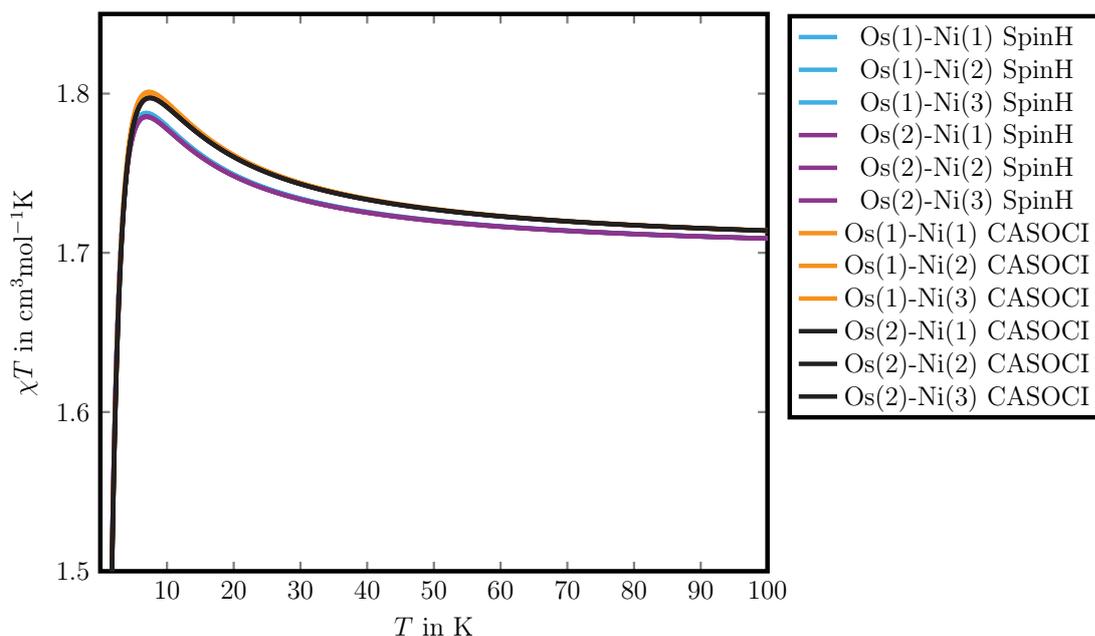


Abb. 4.9.: CASOCI und SpinH χT -Kurven aller $Os(x)$ - $Ni(y)$ -Kombinationen. Bei SpinH wurden die Tensoren aus Tab. B.57 verwendet.

Ausweitung auf alle $Os(x)$ - $Ni(y)$ - $Ni(z)$ - und $Os(1)$ - $Os(2)$ - $Ni(z)$ -Komplexe

Da bei den dreifach diamagnetisch substituierten Os_2Ni_3 -Komplexen des Typs $Os(x)$ - $Ni(y)$ gezeigt werden konnte, dass die χT -Kurven, die mit Parametern aus Ein- und Zweizentren-Rechnungen erhalten wurden, eine gute Übereinstimmung mit denen aus CASOCI aufweisen, soll die ausgearbeitete Vorgehensweise nun auf die zweifach diamagnetisch substituierten Komplexe der Typen $Os(x)$ - $Ni(y)$ - $Ni(z)$ und $Os(1)$ - $Os(2)$ - $Ni(z)$ ausgeweitet werden.

In Abb. 4.10 werden die χT -Kurven zwischen SpinH und CASOCI für alle $Os(x)$ - $Ni(y)$ - $Ni(z)$ -Kombinationen verglichen. Wie schon bei den $Os(x)$ - $Ni(y)$ -Komplexen wurde unter allen $Os(1)$ - $Ni(y)$ - $Ni(z)$ -Komplexen nur für $Os(1)$ - $Ni(1)$ - $Ni(2)$ eine passende χT -Kurve erhalten. Um auch für die anderen Kombinationen die richtigen Kurven zu erhalten, mussten die Tensoren mit „Beteiligung“ von Nickel so gedreht werden, dass sie die gleiche Ausrichtung wie die Tensoren für $Os(1)$ - $Ni(1)$ - $Ni(2)$ haben. Für $Os(1)$ - $Ni(1)$ - $Ni(3)$ bedeutet das, dass die g- und D-Tensoren von $Ni(1)$ und $Ni(3)$ sowie die D_{ij} Tensoren von $Os(1)$ - $Ni(1)$ und $Os(1)$ - $Ni(3)$ um 120° gedreht werden müssen und für $Os(1)$ - $Ni(2)$ - $Ni(3)$, dass die entsprechenden Tensoren um -120° . Bei den $Os(2)$ - $Ni(y)$ - $Ni(z)$ -Komplexen wird die passende Kurven für $Os(2)$ - $Ni(1)$ - $Ni(3)$ erhalten. Entsprechend müssen die Tensoren für $Os(2)$ - $Ni(1)$ - $Ni(2)$ um -120° gedreht werden und für $Os(2)$ - $Ni(2)$ - $Ni(3)$ um 120° . Nach den räumlichen Rotationen wurden wie gehabt Spinrotationen bei den D_{ij} -Tensoren durchgeführt. In Tab. B.58 sind alle Tensoren für die Winkel $\theta = 0^\circ$, $\theta = -120^\circ$ und $\theta = 120^\circ$ zusammengefasst.

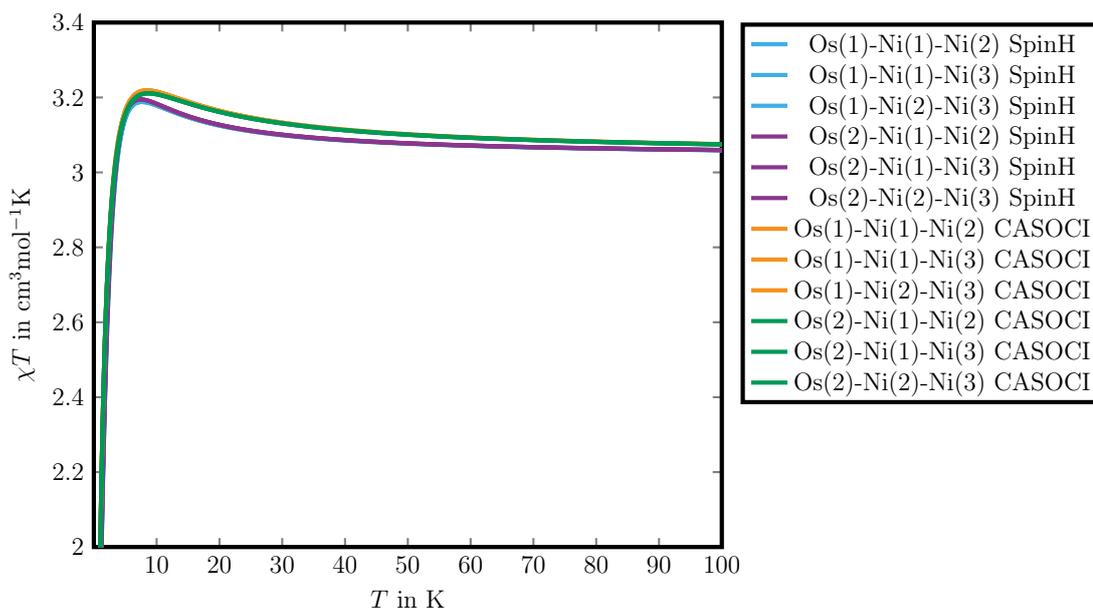


Abb. 4.10.: CASOCI und SpinH χT -Kurven aller Os(x)-Ni(y)-Ni(z)-Kombinationen. Verwendung fanden die Os g-Tensoren aus Tab. B.51, sowie die Ni g- und D-Tensoren, die D_{ij} -Tensoren und J-Parameter aus Tab. B.58. Os(1)-Ni(1)-Ni(2) $\theta = 0^\circ$, Os(1)-Ni(1)-Ni(3) $\theta = 120^\circ$, Os(1)-Ni(2)-Ni(3) $\theta = -120^\circ$, Os(2)-Ni(1)-Ni(2) $\theta = -120^\circ$, Os(2)-Ni(1)-Ni(3) $\theta = 0^\circ$, Os(2)-Ni(2)-Ni(3) $\theta = 120^\circ$

Erwartungsgemäß liegen die CASOCI Kurven für Os(1)-Ni(y)-Ni(z) aufgrund der C_3 Symmetrie aufeinander und am Maximum etwas höher als die für Os(2)-Ni(x)-Ni(z), die wiederum aufeinander liegen. Dieses Verhalten spiegeln die SpinH Kurven gut wider, mit dem Unterschied, dass hier die Os(2)-Ni(x)-Ni(z) Kurven leicht höher liegen. Mit SpinH sind die jeweiligen Maxima aber kleiner und liegen bei einer etwas niedrigeren Temperatur als mit CASOCI. Bei den Os(1)-Ni(y)-Ni(z)-Komplexen liegt das gemittelte Maximum der SpinH Kurven mit $3.1882 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 7.6 K etwas niedriger und bei einer etwas niedrigeren Temperatur als das gemittelte Maximum der CASOCI Kurven mit $3.2190 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 8.5 K. Bei den Os(2)-Ni(y)-Ni(z)-Komplexen liegt das gemittelte Maximum der SpinH Kurven mit $3.1947 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 7.5 K etwas niedriger und bei einer etwas niedrigeren Temperatur als das gemittelte Maximum der CASOCI Kurven mit $3.2109 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 8.7 K.

In Abb. 4.11 werden die χT -Kurven zwischen SpinH und CASOCI für alle Os(1)-Os(2)-Ni(x)-Kombinationen verglichen. Hier mussten die Tensoren mit „Beteiligung“ von Ni(2) und Ni(3) wie schon bei Os(x)-Ni(y) um -120° und 120° gedreht werden. Dementsprechend wurden die Tensoren aus Tab. B.57 verwendet.

Auch hier geben die mit SpinH berechneten χT -Kurven den Verlauf der CASOCI Kurven gut wieder. Das gemittelte Maximum der SpinH Kurven liegt mit $2.5150 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 2.9 K etwas niedriger aber bei fast der gleichen Temperatur wie das gemittelte Maximum der CASOCI Kurven mit $2.5441 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 3.0 K.

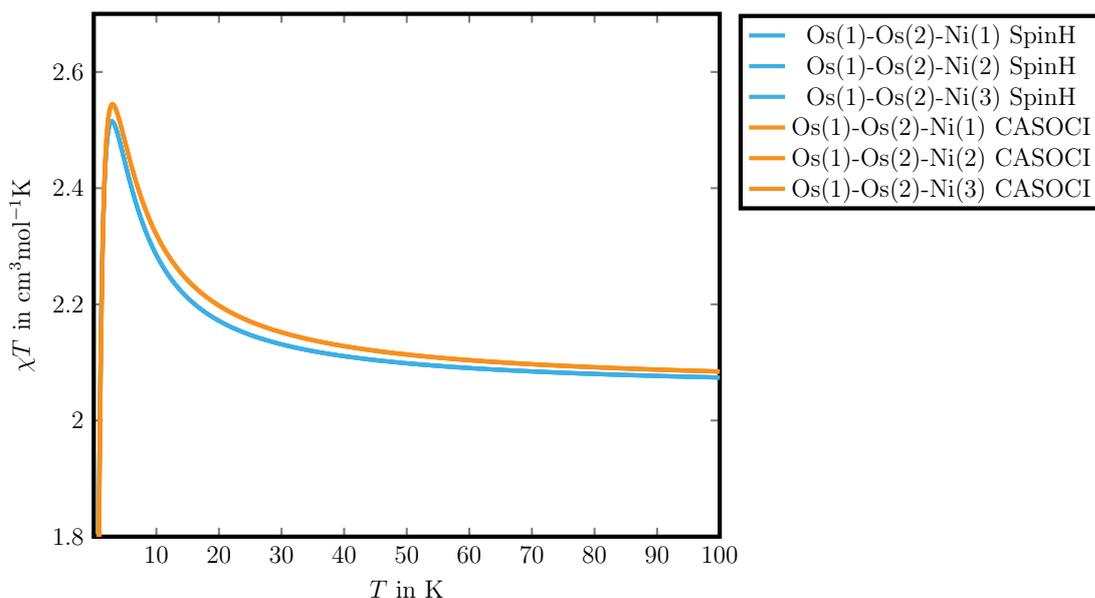


Abb. 4.11.: CASOCI und SpinH χT -Kurven aller Os(1)-Os(2)-Ni(x)-Kombinationen. Es wurden die Tensoren und J-Parameter aus Tab. B.57 verwendet.

Es konnte also gezeigt werden, dass die CASOCI χT -Kurven der zweifach diamagnetisch substituierten Komplexe gut mit denen übereinstimmen, die mittels SpinH aus den Parametern aus Ein- und Zweizentren-Rechnungen erhalten wurden.

4.6.4. Eliminierung des antisymmetrischen Austauschs

Wie bei der Analyse des Os(1)-Ni(1)-Komplexes in Kap. 4.6.2 bereits erwähnt wurde, wird der D_{ij} -Tensor durch die Spinrotation mit Gl. 4.2 unsymmetrisch, da die Matrixelemente $xy = -yx$ und $yz = -zy$ sind und somit ein künstlicher antisymmetrischer Austausch (DM-Austausch) erzeugt wird.

Der D_{ij} -Tensor für Os(1)-Ni(1) aus Tab. B.57 lässt sich nach Gl. 2.63 in die symmetrische Matrix

$$\begin{pmatrix} 2.95046 & 0 & -0.52962 \\ 0 & -5.05449 & 0 \\ -0.52962 & 0 & 2.10404 \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

und die den künstlich erzeugten DM-Austausch enthaltende antisymmetrische Matrix

$$\begin{pmatrix} 0 & -0.29031 & 0 \\ 0.29031 & 0 & -0.23073 \\ 0 & 0.23073 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

aufteilen.

In Abb. 4.12 sind für verschiedenen Beispiele die χT -Kurven von Os(1)-Ni(1) aus **SpinH** mit und ohne DM-Austausch aufgetragen. Berechnet wurden die Kurven jeweils für die ersten sechs Zustände, die ersten vier Zustände und die ersten sechs Zustände, aber ohne Spin-Bahn Wechselwirkung am Nickel.

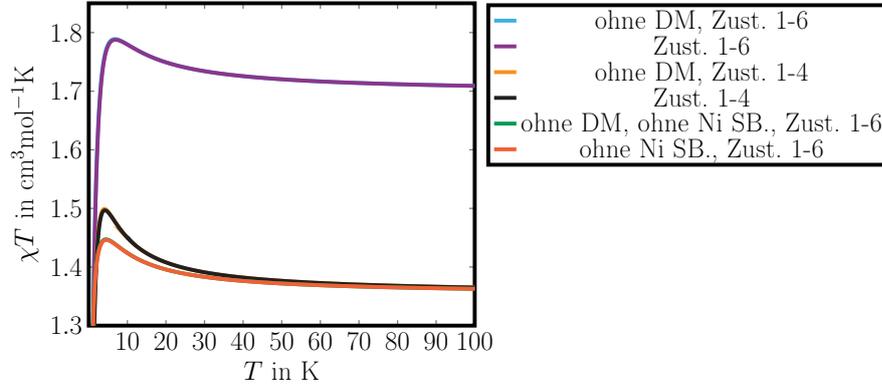


Abb. 4.12.: χT -Kurven von Os(1)-Ni(1) aus **SpinH** mit und ohne DM-Austausch. Es wurden die Tensoren aus Tab. B.57 verwendet. Bei **SpinH** ohne DM-Austausch wurde der symmetrische D_{ij} -Tensor aus Gl. 4.10 verwendet.

Die jeweiligen χT -Kurven liegen nahezu aufeinander. So beträgt die Abweichung zwischen den Maxima der Kurven für die ersten sechs Zustände nur $0.0013 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Bei den Maxima der Kurven für die ersten vier Zustände sind das $0.0024 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ und bei denen ohne Spin-Bahn Wechselwirkung am Nickel $0.0010 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Daraus folgt, dass sich der antisymmetrische Austausch, der durch die Spinrotation erzeugt wird, vernachlässigen lässt, ohne einen nennenswerten Fehler zu machen.

4.6.5. Rotation der Spinrotationsmatrix um die x -Achse

Die g -Tensoren der ersten vier Zustände aus CASOCI und **SpinH**, gegenübergestellt in Tab. 4.33, unterscheiden sich hauptsächlich in den zy - und yz -Matrixelementen. Durch eine Drehung der Spinrotationsmatrix \mathbf{R} in Gl. 4.2 um die x -Achse

$$\mathbf{R}\mathbf{R}_x \quad (4.12)$$

mit der Rotationsmatrix

$$\mathbf{R}_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \phi & \sin \phi \\ 0 & -\sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \quad (4.13)$$

sollte sich dieses Problem lösen lassen.

Der Drehwinkel wurde so variiert, dass der durch die Spinrotation erhaltene D_{ij} -Tensor in der **SpinH**-Rechnung einen g -Tensor für die ersten vier Zustände von Os(1)-Ni(1) liefert, der dem aus CASOCI möglichst ähnlich ist. In Tab. B.59 sind die Spinrotationsmatrizen

für einen Bereich von $\phi = 0^\circ$ bis $\phi = 60^\circ$ in Abständen von $\phi = 10^\circ$ aufgeführt. Die damit spinrotierten D_{ij} -Tensors von Os(1)-Ni(1) aus Tab. B.54 sind in Tab. B60 aufgeführt.

Dabei hat sich gezeigt, dass beim Übergang von 40.5° auf 41.0° zu einem Vorzeichenwechsel bei der Determinante des besagten g-Tensors stattfindet, der als Artefakt der Phasenkonvention angesehen werden kann. Deshalb werden nicht die g-Tensoren, sondern die jeweiligen $\mathbf{G} = \mathbf{g}^T \mathbf{g}$ -Tensoren verglichen, die von der Phasenkonvention unabhängig sind. Es hat sich gezeigt, dass bei einem Drehwinkel von $\phi = 48.7^\circ$ die beste Übereinstimmungen erreicht werden. Die Spinrotationsmatrix lautet dann

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0.34202 & 0.93969 \\ 0 & 0.93969 & -0.34202 \end{pmatrix}. \quad (4.14)$$

Der g-Tensor sowie der der G-Tensor der ersten vier Zustände von Os(1)-Ni(1) sind in in Tab. 4.36 aufgeführt.

Tab. 4.36.: g-Tensoren der ersten vier Zustände von Os(1)-Ni(1) jeweils im System der magnetischen Achsen sowie die entsprechenden $\mathbf{G} = \mathbf{g}^T \mathbf{g}$ im Koordinatensystem in Tab. 4.27. Vergleich zwischen CASOCI und SpinH. Bei SpinH wurden der D_{ij} -Tensor und der J-Parameter bei $\phi = 48.7^\circ$ aus Tab. B.6.2, der Os g-Tensor aus Tab. B.51, der Ni g-Tensor aus Tab. B.52 und der Ni D-Tensor aus Tab. B.53 verwendet.

CASOCI			SpinH		
g-Tensor					
1.36579	-0.04745	0.00080	1.34557	0.06156	-0.00021
-0.04501	-0.80962	0.00140	-0.04031	0.84527	-0.00293
0.00000	-0.00000	0.77874	0.00000	-0.00000	0.78690
Det. = -0.86277			Det. = 0.89694		
$\mathbf{G} = \mathbf{g}^T \mathbf{g}$					
5.10845	0.03339	0.03118	5.07578	-0.00348	-0.00678
0.03339	1.10987	-1.02300	-0.00348	1.16461	-1.06457
0.03118	-1.02300	2.69358	-0.00678	-1.06457	2.70053

Für den Bereich von $\phi = 0^\circ$ bis $\phi = 60^\circ$ wurden darüber hinaus in Abständen von $\phi = 10^\circ$ die χT -Kurven für die ersten vier Zustände berechnet und in Abb. 4.13 aufgetragen. Dabei ist ein klarer Trend erkennbar. Hin zu größeren ϕ wird das Maximum kleiner und verschiebt sich leicht hin zu höheren Temperaturen. Außerdem fallen die χT -Kurven hin zu höheren Temperaturen mit wachsendem Drehwinkel flacher ab. Der Drehwinkel von $\phi = 48.7^\circ$, mit dem bei dem g-Tensor der ersten vier Zustände die beste Übereinstimmung mit CASOCI erreicht wurde, weist ein Maximum von $1.4752 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 5.1 K auf und zeigt eine gute Übereinstimmung mit der CASOCI Kurve mit einem Maximum von $1.4924 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 4.7 K. Im Gegensatz zu den kleinen Drehwinkeln weist der Verlauf der χT -Kurve bei $\phi = 48.7^\circ$ hin zu höheren Temperaturen eine gute Übereinstimmung mit der Kurve aus CASOCI auf. Bei 100 K beträgt χT hier $1.4053 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ und bei CASOCI $1.4021 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$.

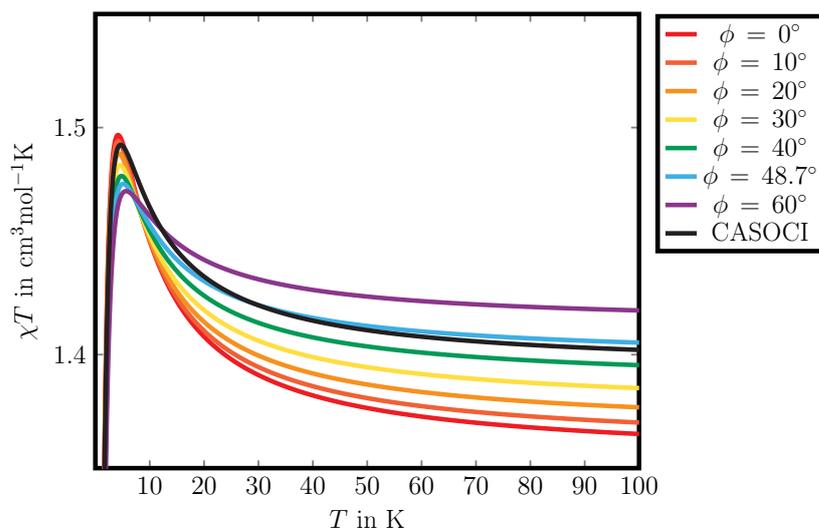


Abb. 4.13.: Vergleich der SpinH χT -Kurven für die ersten vier Zustände von Os(1)-Ni(1) für verschiedene Drehwinkel ϕ mit CASOCI. Bei SpinH wurden die D_{ij} -Tensoren und der J-Parameter aus Tab. B.6.2, der Os g-Tensor aus Tab. B.51, der Ni g-Tensor aus Tab. B.52 und der Ni D-Tensor aus Tab. B.53 verwendet. Werte in cm^{-1} .

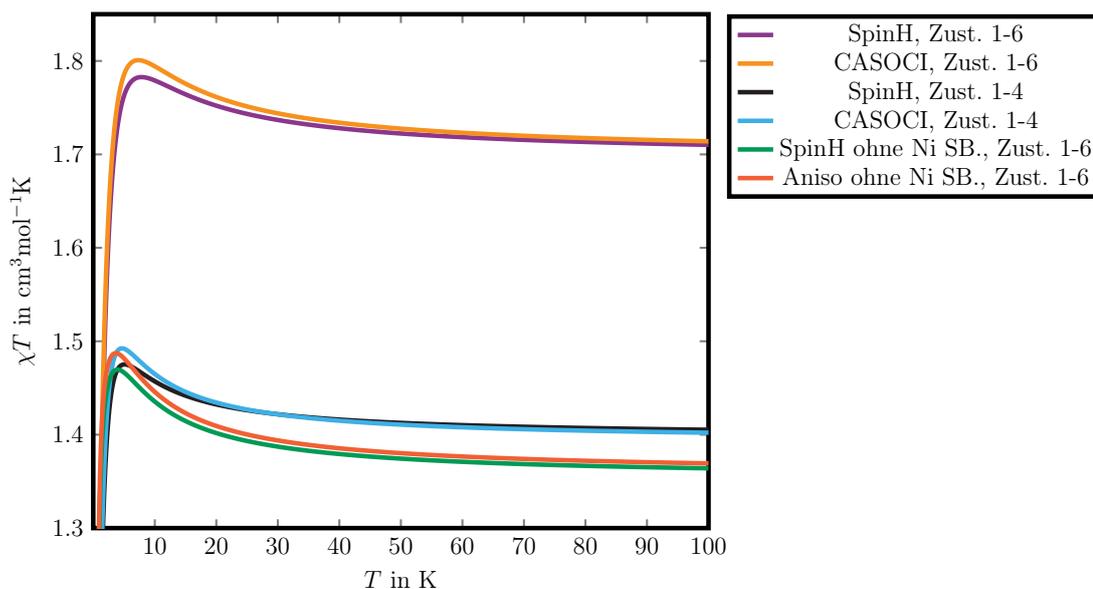


Abb. 4.14.: Berechnete χT -Kurven von Os(1)-Ni(1). Vergleich zwischen CASOCI und SpinH mit einem Drehwinkel von $\phi = 48.7^\circ$. Bei SpinH wurden der D_{ij} -Tensor und der J-Parameter aus Tab. B.6.2, der Os g-Tensor aus Tab. B.51, der Ni g-Tensor aus Tab. B.52 und der Ni D-Tensor aus Tab. B.53 verwendet. Werte in cm^{-1} .

Analog zu Abb. 4.6 wurden für $\phi = 48.7^\circ$ die χT -Kurven für die sechs Mikrozustände des niedrig liegenden Multipletts, die ersten vier Zustände und die sechs Zustände oh-

ne Spin-Bahn Wechselwirkung am Nickel mit **SpinH** berechnet. In Abb. 4.14 werden die Kurven mit denen aus CASOCI verglichen. Aus Abb. 4.6 war ersichtlich, dass etwas nicht stimme. Nun stimmen die Temperaturen, bei denen die Maxima liegen, als auch deren Höhe besser überein und der Verlauf bei hohen Temperaturen zeigt nun auch eine sehr gute Übereinstimmung. Mit **SpinH** liegt das Maximum der Kurve für die sechs Mikrozustände bei $1.7827 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 7.8 K und mit CASOCI bei $1.8008 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 7.3 K. Die Kurve für die ersten vier Zustände weist mit **SpinH** ein Maximum von $1.4752 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 5.1 K wohingegen sie mit CASOCI ein Maximum von $1.4924 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 4.7 K aufweist. Die Kurve für die sechs Zustände ohne Spin-Bahn Wechselwirkung am Nickel besitzt mit **SpinH** ein Maximum von $1.4696 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 3.9 K und mit CASOCI eines von $1.4872 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 3.7 K.

Im Folgenden wird, wenn nichts Anderes angegeben ist, jene Spinrotationsmatrix mit einem Drehwinkel von $\phi = 48.7^\circ$ aus Gl. 4.14 verwendet.

4.6.6. Generalisierung der Methode

Aufgrund der C_3 -Symmetrie und der daraus folgenden Eigenschaft der Tensoren, dass sie durch Drehung um 120° um die z -Achse bis auf kleine Abweichungen auseinander hervorgehen, ist es möglich, die zwei- bis fünfkernigen Varianten des Komplexes mit einer nur kleinen Anzahl an Parametern zu beschreiben. Nämlich jeweils einem g -Tensor für $Os(1)$ und $Os(2)$, einem g -Tensor für alle $Ni(x)$, einem D -Tensor für alle $Ni(x)$, jeweils einem D_{ij} -Tensor für alle $Os(1)$ - $Ni(x)$ und $Os(2)$ - $Ni(x)$ und jeweils einem J -Parameter für alle $Os(1)$ - $Ni(x)$ und $Os(2)$ - $Ni(x)$. Hätte der Komplex D_{3h} -Symmetrie, könnte die Unterscheidung zwischen $Os(1)$ und $Os(2)$ auch noch entfallen.

Dazu müssen die Tensoren zunächst nach

$$\begin{aligned} & \frac{1}{3} \left[\mathbf{g}(Os(1)) + \mathbf{R}^T \mathbf{g}(Os(1)) \mathbf{R} + \mathbf{R} \mathbf{g}(Os(1)) \mathbf{R}^T \right] \\ & \frac{1}{3} \left[\mathbf{g}(Ni(1)) + \mathbf{R}^T \mathbf{g}(Ni(2)) \mathbf{R} + \mathbf{R} \mathbf{g}(Ni(3)) \mathbf{R}^T \right] \\ & \frac{1}{3} \left[\mathbf{D}(Ni(1)) + \mathbf{R}^T \mathbf{D}(Ni(2)) \mathbf{R} + \mathbf{R} \mathbf{D}(Ni(3)) \mathbf{R}^T \right] \\ & \frac{1}{3} \left[\mathbf{D}_{ij}(Os(1) - Ni(1)) + \mathbf{R}^T \mathbf{D}_{ij}(Os(1) - Ni(2)) \mathbf{R} + \mathbf{R} \mathbf{D}_{ij}(Os(1) - Ni(3)) \mathbf{R}^T \right] \end{aligned} \quad (4.15)$$

symmetrisiert werden. Die Symmetrisierungen des $Os(2)$ g -Tensors und des $Os(2)$ - $Ni(x)$ D_{ij} -Tensors sind nicht explizit aufgeführt, da sie analog derer mit Beteiligung von $Os(1)$ sind. Dabei ist \mathbf{R} die Rotationsmatrix in Gl. 4.9 für eine Rotation um die z -Achse mit einem Drehwinkel von $\theta = 120^\circ$. So wie die Gleichungen aufgeführt sind, werden die jeweiligen Tensoren mit Beteiligung von $Ni(1)$ erhalten. Werden die Tensoren mit Beteiligung von $Ni(2)$ oder $Ni(3)$ benötigt, werden sie durch Drehung der symmetrisierten Tensoren um 120° oder -120° erzeugt.

Auf die vorgestellte Weise wurden die g -Tensoren von $Os(1)$ und $Os(2)$ aus Tab. B.51 symmetrisiert und in Tab. B.62 aufgeführt. Die Symmetrisierung der Nickel g - und D -Tensoren wurde mit den Tensoren aus Tab. B.52 und Tab. B.53 durchgeführt. Wie be-

beschrieben wurden die Tensoren für Ni(2) und Ni(3) durch Rotation der für Ni(1) symmetrisierten Tensoren erhalten. Die Ergebnisse sind in Tab. B.63 aufgeführt. Außerdem wurden die D_{ij} -Tensoren für Os(1)-Ni(1) und Os(2)-Ni(1) aus den Tensoren in Tab. B.54 symmetrisiert und in Tab. B.64 aufgeführt. Bei den D_{ij} -Tensoren erfolgt die Rotation zur Bildung der Tensoren für Os(x)-Ni(2) und Os(x)-Ni(3) erst nach der Spinrotation. Dazu wurden zunächst Spinrotationen mit der Spinrotationsmatrix Gl. 4.14 bei den symmetrisierten D_{ij} -Tensoren von Os(1)-Ni(1) und Os(2)-Ni(1) unter Verwendung der bereits gemittelten J-Parameter in Tab. B.54 durchgeführt. Die übrigen D_{ij} -Tensoren ergeben sich dann durch Rotation dieser beiden Tensoren um 120° bzw. -120° nach Gl. 4.8. Alle erhaltenen Tensoren sind in Tab. B.66 aufgeführt.

Zur Verifikation wurden mit **SpinH** aus den erhaltenen Parametern die χT -Kurven von Os(1)-Ni(1)-Ni(2), Os(2)-Ni(1)-Ni(2) und Os(1)-Os(1)-Ni(1) berechnet. Dabei wurde nur symmetrische Anteil der D_{ij} -Tensoren verwendet, da in Kap. 4.6.4 gezeigt werden konnte, dass der DM-Austausch nahezu keinen Einfluss auf die χT -Kurven hat. Außerdem wurde die Berechnung der Kurven für die übrigen Os(x)-Ni(y)-Ni(z) und Os(1)-Os(2)-Ni(x)-Kombinationen verzichtet, da alle Os(1)-Ni(x)-Ni(y)-, Os(2)-Ni(x)-Ni(y)- und Os(1)-Os(2)-Ni(x)-Kurven aufgrund der Symmetrie untereinander äquivalent sein müssen.

In Abb. 4.15 sind die berechneten Kurven für Os(1)-Ni(1)-Ni(2) und Os(2)-Ni(1)-Ni(2) denen aus CASOCI gegenübergestellt. Die Kurven von Os(1)-Ni(1)-Ni(2) und Os(2)-

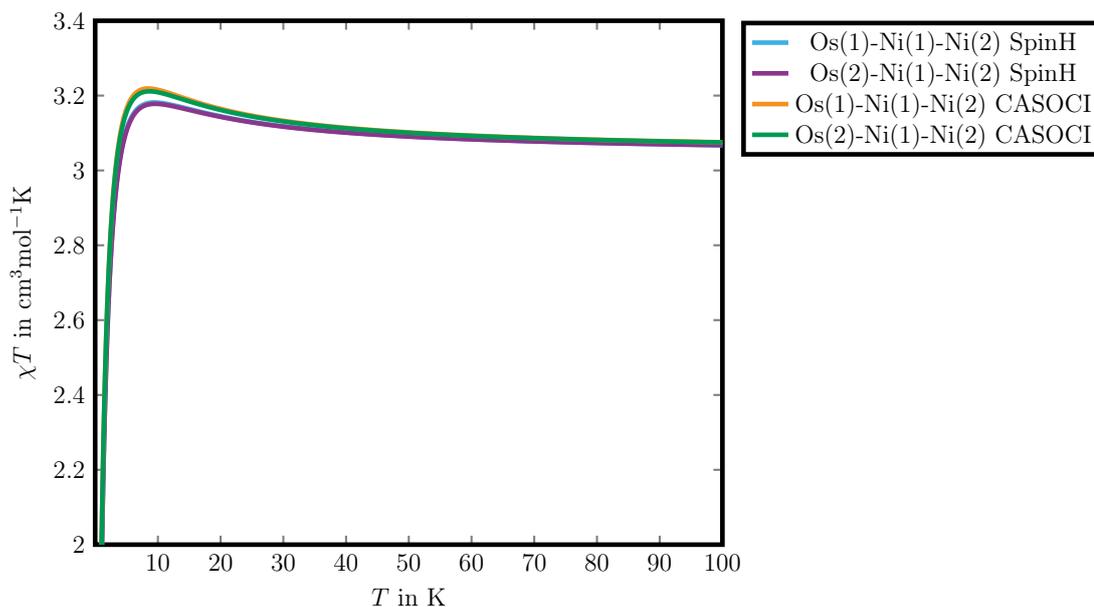


Abb. 4.15.: CASOCI und **SpinH** χT -Kurven von Os(1)-Ni(1)-Ni(2) und Os(2)-Ni(1)-Ni(2). Verwendung fanden die Os g-Tensoren aus Tab. B.62, sowie die Ni g- und D-Tensoren aus Tab. B.63, die D_{ij} -Tensoren und J-Parameter aus Tab. B.66.

Ni(1)-Ni(2) sind sich erwartungsgemäß sehr ähnlich, da sich die Parameter je nachdem

ob Os(1) oder Os(2) beteiligt ist, nur geringfügig unterscheiden. Im Vergleich zu Abb. 4.10 hat sich das Maximum zu einer etwas höheren Temperatur verschoben. Die Übereinstimmungen sind vergleichbar gut.

Mit einem Wert von $3.1817 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 9.4 K hat die χT -Kurve von Os(1)-Ni(1)-Ni(2) mit **SpinH** ihr Maximum. Mit CASOCI liegt dieses bei $3.2190 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 8.5 K. Die Os(2)-Ni(1)-Ni(2)-Kurve weist mit **SpinH** ein Maximum von $3.1780 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 9.6 K und mit CASOCI eines von $3.2114 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 8.7 K auf. Der Verlauf der **SpinH**-Kurven wird hin zu hohen Temperaturen dem der CASOCI-Kurven immer ähnlicher.

Abb. 4.16 stellt die mit **SpinH** berechnete χT -Kurve von Os(1)-Os(2)-Ni(1) der aus CASOCI gegenüber. Im Vergleich zu Abb. 4.11 liegt das Maximum hier etwas niedriger. Die **SpinH**-Kurve weist ein Maximum von $2.4798 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 2.9 K und die CASOCI Kurve eines von $2.5435 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 3.0 K. Hin zu hohen Temperaturen wird der Verlauf der **SpinH**-Kurve dem der CASOCI-Kurve immer ähnlicher.

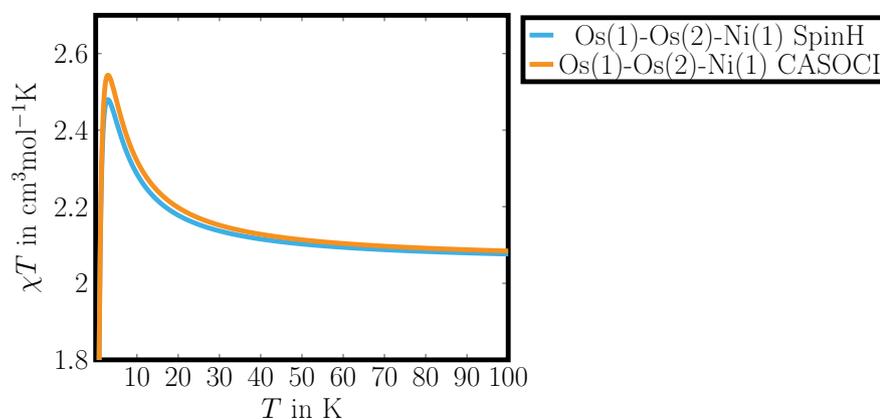


Abb. 4.16.: CASOCI und **SpinH** χT -Kurven von Os(1)-Os(2)-Ni(1). Verwendung fanden die Os g-Tensoren aus Tab. B.62, sowie die Ni g- und D-Tensoren aus Tab. B.63, die D_{ij} -Tensoren und J-Parameter aus Tab. B.66.

Obwohl die Übereinstimmungen gut sind, ist aber unklar, warum sich die in diesem Kapitel erhaltenen χT -Kurven von denen in Abb. 4.10 und Abb. 4.11 unterscheiden. Auch ist anzumerken, dass eine konsistente Rotation der Tensoren keine experimentell beobachtbaren Größen wie Energielevel, $\det(\mathbf{g})$, \mathbf{G} oder χT -Kurven ändern. Nun nochmal genauer analysiert werden, inwieweit die Symmetrisierung oder die Rotation der Spinrotationsmatrix um die x -Achse die Kurven beeinflussen. Dazu wurden für drei Fälle die χT -Kurven von Os(1)-Ni(1)-Ni(2) und Os(1)-Os(2)-Ni(1) mit **SpinH** berechnet:

1. Symmetrisierte Tensoren, Rotation der Spinrotationsmatrix um die x -Achse um 48.7°
2. Symmetrisierte Tensoren, ursprüngliche Spinrotationsmatrix aus Gl. 4.2
3. Nicht symmetrisierte Tensoren, Rotation der Spinrotationsmatrix um die x -Achse um 48.7°

Die in diesem Kapitel in Abb. 4.15 und Abb. 4.16 gezeigten Kurven sind schon die des ersten Falls. Für den zweiten Fall wurden bei den symmetrisierten D_{ij} -Tensoren für Os(1)-Ni(1) und Os(2)-Ni(1) in Tab. B.64 Spinrotationen mit der ursprünglichen Spinrotationsmatrix aus Gl. 4.2 durchgeführt und neue J-Parameter bestimmt. Der benötigte D_{ij} -Tensor für Os(1)-Ni(2) wurde durch Rotation des erhaltenen Os(1)-Ni(1) um 120° um die z -Achse erzeugt. Die erhaltenen Tensoren sind in Tab. B.65 zusammengefasst. Für den dritten Fall wurden bei den ursprünglichen D_{ij} -Tensoren von Os(1)-Ni(1), Os(1)-Ni(2) und Os(2)-Ni(1) aus Tab. B.54 Spinrotationen mit der um 48.7° um die x -Achse rotierten Spinrotationsmatrix in Gl. 4.14 durchgeführt. Die daraus resultierenden D_{ij} -Tensoren und J-Parameter sind in Tab. B.61 aufgeführt.

Bei Os(1)-Ni(1)-Ni(2) zeigt Fall 2, also der mit symmetrisierten Tensoren aber ohne Rotation der Spinrotationsmatrix um die x -Achse, die beste Übereinstimmung mit der CASOCI-Kurve. Fall 3 zeigt große Ähnlichkeit mit der χT -Kurve in Abb. 4.10, bei der nicht symmetrisierte Tensoren und die nicht um die x -Achse rotierte Spinrotationsmatrix verwendet wurde. Das Maximum von Fall 1, also der in diesem Kapitel herausgearbeiteten Methode, zeigt das niedrigste Maximum.

Abb. 4.17 zeigt die für die verschiedenen Fälle erhaltenen χT -Kurven und in Tab. 4.37 sind die Maxima der Kurven aufgeführt. Bei Os(1)-Os(2)-Ni(1) zeigt ebenfalls Fall 2 die beste Übereinstimmung. Diese Kurve liegt mit der CASOCI-Kurve am Maximum beinahe aufeinander, fällt allerdings schneller ab und hin zu höheren Temperaturen mit den Kurven von Fall 1 und Fall 3 zusammen. Die Kurven von Fall 1 und Fall 3, also jene, bei denen die Spinrotationsmatrix um 48.7° um die x -Achse gedreht ist, liegen nahezu aufeinander und ihre Maxima niedriger als das der CASOCI-Kurve. Das Maximum der χT -Kurve in Abb. 4.11 liegt zwischen der CASOCI-Kurve und der Kurven für Fall 1 und 3.

Die Vergleiche zeigen, dass die Rotation der Spinrotationsmatrix um die x -Achse zu niedrigeren Maxima der χT -Kurven führt. Der Trend, dass mit größer werdendem Drehwinkel ϕ das Maximum absinkt, konnte schon am Beispiel des zweikernigen Os(1)-Ni(1)-Komplexes in Abb. 4.13 beobachtet werden und ist deshalb keine Überraschung. Die Symmetrisierung der Tensoren scheint hingegen die χT -Kurven zu verbessern, führt aber in Kombination mit $\phi = 48.7^\circ$ bei Os(1)-Ni(1)-Ni(2) zu einem noch tieferen Maximum.

Es ist allerdings dennoch gerechtfertigt, die Tensoren aus der in diesem Kapitel vorgestellten generalisierten Methode zu verwenden. Und zwar sind das die symmetrisierten g -, D - und D_{ij} -Tensoren und Spinrotation mit der um 48.7° gedrehten Spinrotationsmatrix Gl. 4.14 bei letzteren. Zum Einen sind die Unterschiede zwischen den Maxima der χT -Kurven sehr klein und die Übereinstimmung mit CASOCI ist auch bei der vorgestellten Vorgehensweise sehr gut. Zum Anderen sollten die verwendeten Tensoren nicht nur die χT -Kurven möglichst gut beschreiben, sondern auch die Physik, das sind beispielsweise die g -Tensoren der ersten vier Zustände von Os(1)-Ni(1). Hier konnte eine gute Übereinstimmung nur durch die Rotation der Spinrotationsmatrix um die x -Achse erreicht werden.

Es ist in diesem Abschnitt gelungen, durch Symmetrisierung der Tensoren die Zahl benötigter individueller Parameter auf ein Minimum zu reduzieren und gleichzeitig gute

Übereinstimmungen mit CASOCI zu erhalten. Mit diesen Parametern können nun die χT -Kurven der fünfkernigen Os_2Ni_3 -Komplexes berechnet und mit dem Experiment von Dunbar^[9] et al. verglichen werden.

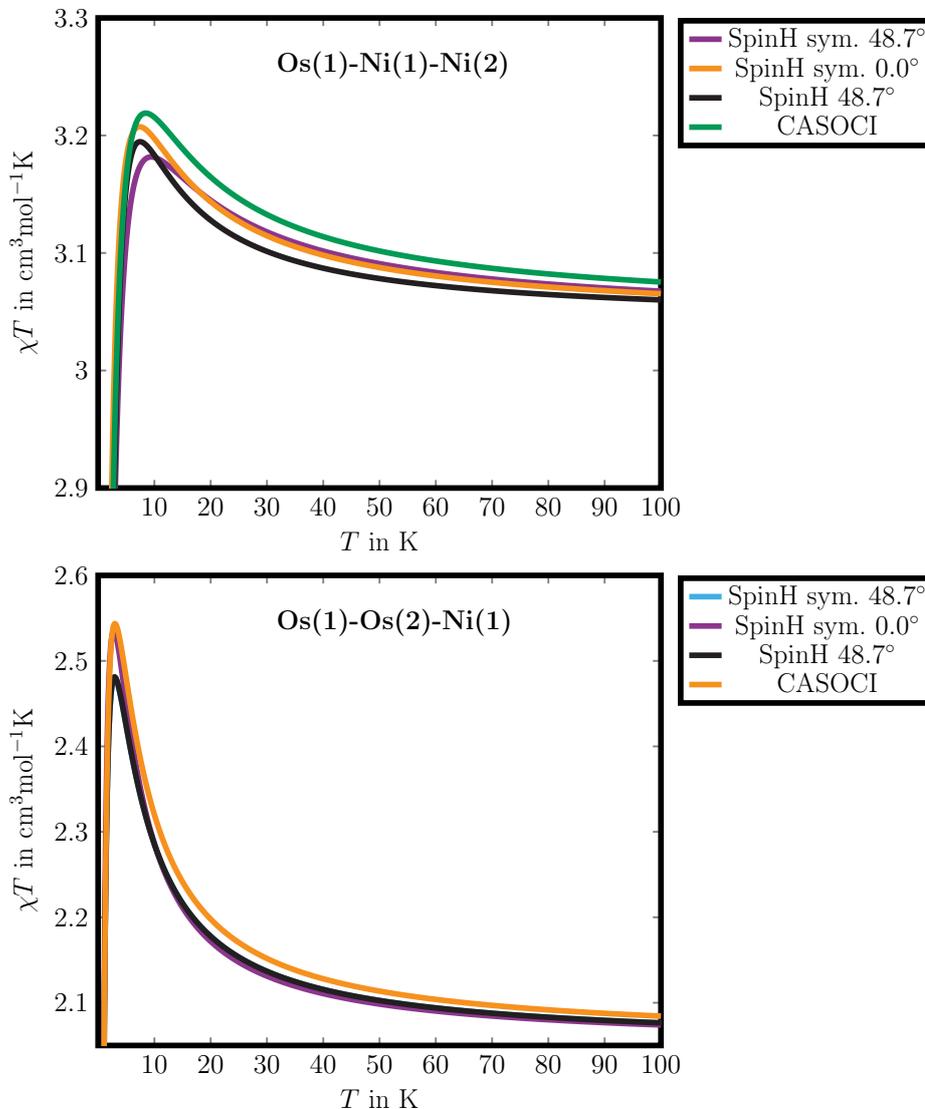


Abb. 4.17.: CASOCI und SpinH χT -Kurven von Os(1)-Ni(1)-Ni(2) und Os(1)-Os(2)-Ni(1). **sym. 48.7°** ist der 1. Fall, Verwendung fanden die Os g-Tensoren aus Tab. B.62, sowie die Ni g- und D-Tensoren aus Tab. B.63, die D_{ij} -Tensoren und J-Parameter aus Tab. B.66. **sym. 0.0°** ist der 2. Fall, Verwendung fanden die Os g-Tensoren aus Tab. B.62, sowie die Ni g- und D-Tensoren aus Tab. B.63, die D_{ij} -Tensoren und J-Parameter aus Tab. B.65. **48.7°** ist der 3. Fall, Verwendung fanden die Os g-Tensoren aus Tab. B.51, die Ni g-Tensoren aus Tab. B.52, die Ni D-Tensoren aus Tab. B.53, die D_{ij} -Tensoren und J-Parameter aus Tab. B.61.

Tab. 4.37.: Vergleich der χT -Maxima der CASOCI-Kurve und der SpinH-Kurven in Abb. 4.10, Abb. 4.11 und Abb. 4.17.

Fall	Maximum χT in $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$	Temperatur in K
Os(1)-Ni(1)-Ni(2)		
CASOCI	3.2190	8.50
SpinH in Abb. 4.10	3.1882	7.60
SpinH sym. 48.7°	3.1817	9.40
SpinH sym. 0.0°	3.2074	7.40
SpinH 48.7°	3.1946	7.40
Os(1)-Os(2)-Ni(1)		
CASOCI	2.5435	3.00
SpinH in Abb. 4.11	2.5150	2.90
SpinH sym. 48.7°	2.4798	2.90
SpinH sym. 0.0°	2.5347	2.80
SpinH 48.7°	2.4812	2.90

4.7. Berechnung der χT -Kurve des Os_2Ni_3 -Gesamtkomplexes

Im vorangegangene Kapitel konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, mit Parametern gewonnen aus Ein und Zweizentren-CASOCI-Rechnungen, die Ergebnisse von Dreizentren-CASOCI-Rechnungen gut zu replizieren. In diesem Kapitel soll mit diesen Parametern die χT -Kurve des fünfkernigen Os_2Ni_3 -Komplexes berechnet und mit dem Experiment von Dunbar et al. verglichen werden.

4.7.1. Vergleich der berechneten χT -Kurve mit den experimentellen Daten

Abb. 4.18 zeigt die von Dunbar et al. veröffentlichten, experimentellen χT -Werte (Punkte) sowie die gefittete Kurve. Im Text der Veröffentlichung^[10] ist ein maximaler χT -Wert von $5.29 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ bei 21.6 K angegeben, bei 300.0 K beträgt der χT -Wert laut Text $4.73 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$.

In Abb. 4.19 werden die experimentellen Werte mit der Kurve verglichen, die mit SpinH aus den in Kap. 4.6.6 symmetrisierten und im Falle der D_{ij} -Tensoren spinrotierten Parametern berechnet wurde.

Die χT -Kurve, die mit den Parametern aus dieser Arbeit berechnet wurde, hat mit $5.40 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ bei 6.3 K ihr Maximum bei einer niedrigeren Temperatur und bei einem höheren χT -Wert, als die experimentellen Punkte von Dunbar. Darüber hinaus fällt die Kurve steiler ab. Hin zu hohen Temperaturen sind die Verläufe aber sehr ähnlich. Ein detaillierterer Vergleich der einzelnen Zahlenwerte erfolgt im nächsten Abschnitt.

4.7.2. Skalierung der Austauschkopplung

Es ist hinlänglich bekannt, dass CASSCF respektive CASCI nicht geeignet sind, um akkurate Austauschkopplungen zu erhalten, da diese Methoden dynamische Korrelation nicht

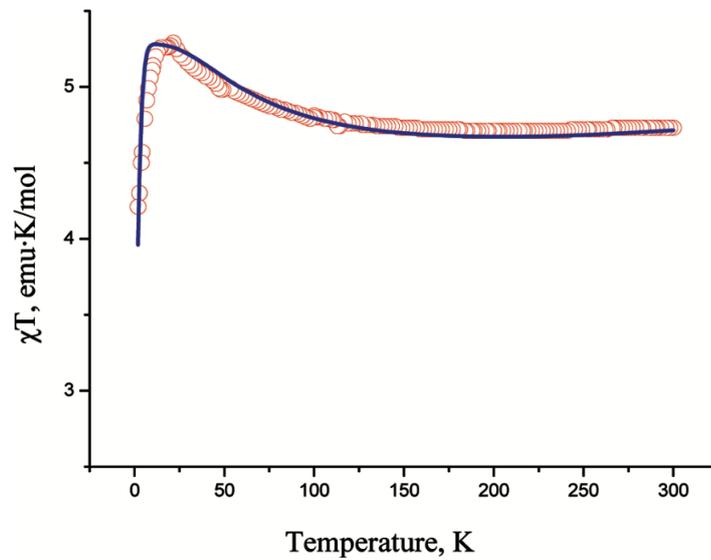


Abb. 4.18.: Abbildung entnommen aus dem Paper von Dunbar^[10]. Gezeigt sind die gemessenen χT -Werte (Punkte) sowie die gefittete Kurve (durchgezogene Linie).

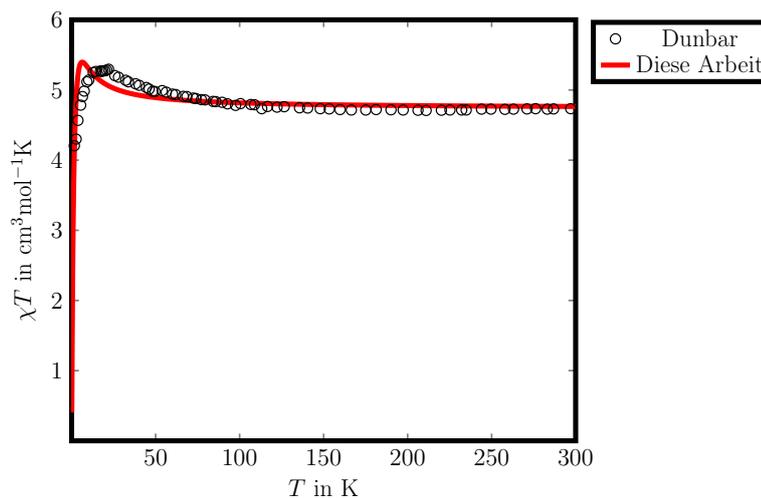


Abb. 4.19.: Vergleich der χT -Kurve, die mit SpinH aus den Parametern aus dieser Arbeit berechnet wurde mit den experimentellen Werten. Diese Arbeit: Verwendung fanden die Os g-Tensoren aus Tab. B.62, sowie die Ni g- und D-Tensoren aus Tab. B.63, die D_{ij} -Tensoren und J-Parameter aus Tab. B.66.

berücksichtigen. Die Orbitale, die für den Grundzustand optimiert sind, sind nicht in der Lage *Charge-Transfer*-Wechselwirkungen zu beschreiben, die für den Super-Austausch eine wichtige Rolle spielen^[70]. So beobachtete Pantazis^[71] bei seiner theoretischen Arbeit an einem zweikernigen Chromkomplex, bei dem ein antiferromagnetischer Austausch vorliegt, dass der Wert der aus einer CASSCF-Rechnung extrahierten Kopplungskonstan-

te nur etwa einem viertel des experimentellen Wertes entspricht. Andere Arbeiten^[72,73] kommen zu dem Schluss, dass die Austauschkopplung um einen Faktor 2 bis 3 unterschätzt wird.

Aus diesem Grund wurde untersucht, wie sich die χT -Kurven verhalten, wenn die Austauschkopplung vergrößert wird. Da sich Austauschkopplung durch durch Spinrotationen ineinander überführen lassen, müssen bei einer Skalierung alle beteiligten Parameter berücksichtigt werden. Es müssen also sowohl J als auch D_{ij} skaliert werden. Bei der Berechnung der χT -Kurven in Abb. 4.20 wurden deshalb die J -Parameter und die D_{ij} -Tensoren mit Faktoren von 1.0 bis 3.0 skaliert. Dabei entspricht die Kurve mit einem Skalierungsfaktor von 1.0 der aus Abb. 4.19.

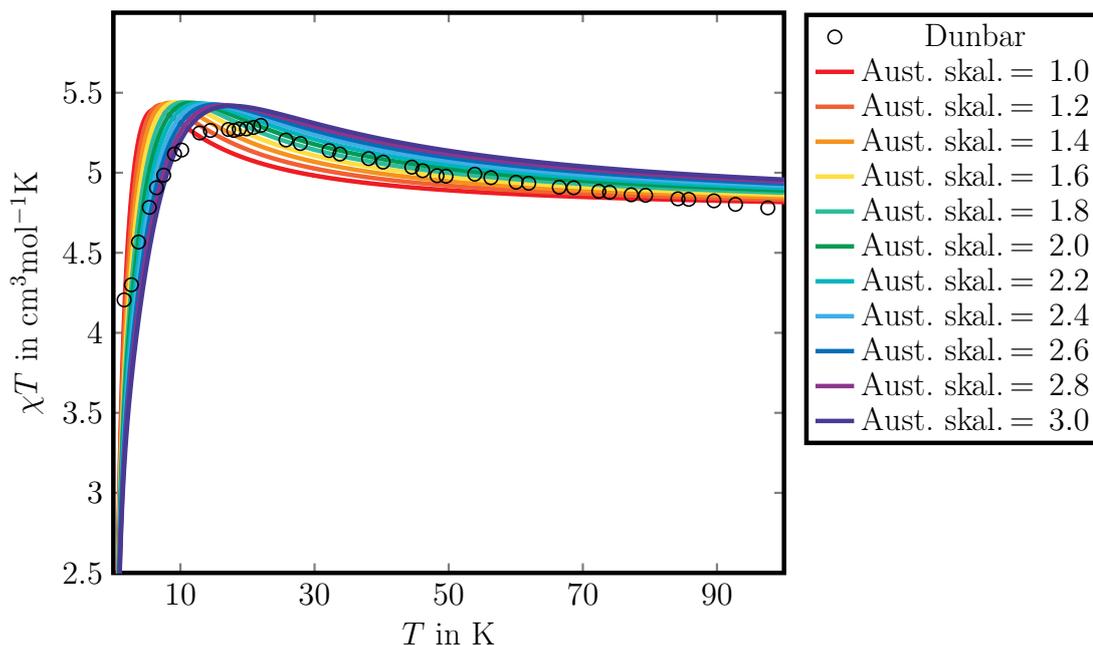


Abb. 4.20.: Berechnete χT -Kurven aus den Dunbar Parametern und den Parametern aus dieser Arbeit, bei denen der Austausch mit Faktoren von 1.0 bis 3.0 skaliert wurde.

Mit zunehmender Austauschkopplung verschiebt sich das Maximum der χT -Kurven hin zu höheren Temperaturen und der Abfall der Kurve wird flacher. Da sich der maximale χT -Wert nur marginal verändert, steigt der χT -Wert bei 300 K mit zunehmender Austauschkopplung an. Wird der Skalierungsfaktor um 0.2 größer, so verschiebt sich das Maximum um etwa 1 K. Die Ähnlichkeit zur Dunbar-Kurve nimmt insgesamt zu. Zum ersten Vergleich sind die Maximalen χT -Werte, die Temperatur, bei der das Maximum liegt und der χT -Wert bei 300 K in Tab. 4.38 aufgeführt. Aufgrund des abgeflachten Verlaufs der experimentellen Daten zwischen 15 K und 30 K, für den die Autoren keine Erklärungsversuche liefern, lassen sich die Maxima nicht vergleichen.

Viel mehr muss der Kurvenverlauf verglichen werden. Die größte Übereinstimmung wurde mit einem Skalierungsfaktor von 2.5 gefunden. Abb. 4.21 zeigt den Vergleich zwi-

Tab. 4.38.: Maximale χT -Werte, Temperaturen, bei denen die Maxima liegen und χT -Werte bei 300 K der Kurven in Abb. 4.20. Außerdem sind die im Text der Veröffentlichung von Dunbar beschriebenen Werte aufgeführt.

Skalierungsfaktor	Max. χT in $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$	Max. Temperatur in K	χT bei 300 K in $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$
1.0	5.3966	6.30	4.7651
1.2	5.4249	7.30	4.7703
1.4	5.4367	8.30	4.7754
1.6	5.4403	9.40	4.7806
1.8	5.4398	10.50	4.7857
2.0	5.4373	11.70	4.7908
2.2	5.4337	12.90	4.7958
2.4	5.4298	14.00	4.8009
2.5	5.4278	14.60	4.8034
2.6	5.4258	15.20	4.8059
2.8	5.4219	16.50	4.8109
3.0	5.4180	17.70	4.8158
Dunbar ^[10]	5.29	21.6	4.73

schen den experimentellen Werten und der mit einem Skalierungsfaktor von 2.5 berechneten Kurve im Temperaturbereich von 0 K bis 300 K. Da das Verhalten bei höheren Temperaturen sehr ähnlich und darüber hinaus nicht wirklich interessant ist, ist der selbe Vergleich in Abb. 4.21 im Temperaturbereich 0 K bis 300 K aufgetragen.

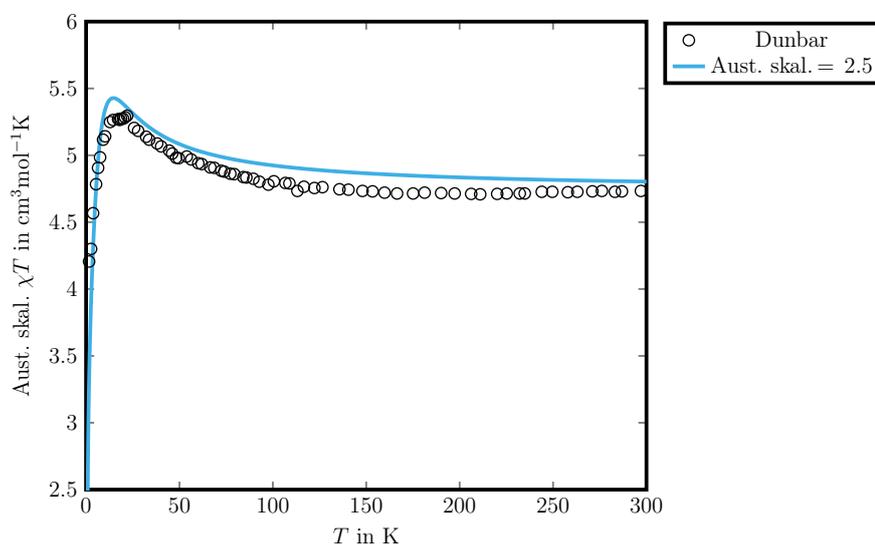


Abb. 4.21.: Berechnete χT -Kurven aus den Dunbar Parametern und den Parametern aus dieser Arbeit. Bei letzteren wurde der Austausch mit einem Faktor 2.5 skaliert.

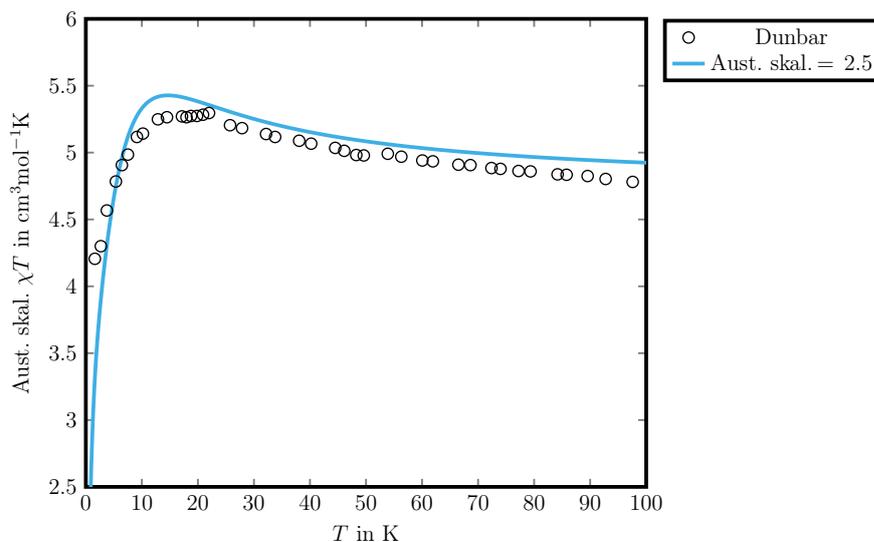


Abb. 4.22.: Berechnete χT -Kurven aus den Dunbar Parametern und den Parametern aus dieser Arbeit. Bei letzteren wurde der Austausch mit einem Faktor 2.5 skaliert.

Mit steigender Temperatur liegen die χT -Kurven bis zum Maximum und darüber hinaus nahezu aufeinander. Ab etwa 30 K fällt die Kurve mit den Parametern aus dieser Arbeit etwas flacher ab als die Dunbar-Kurve. Insgesamt wird durch die Skalierung des Austauschs mit einem Faktor von 2.5 eine sehr gute Übereinstimmung erreicht.

4.7.3. Bedeutung des Einzelionentensors am Nickel für die magnetischen Eigenschaften des Os_2Ni_3 -Komplexes

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, inwieweit der anisotrope Austausch maßgeblich für die magnetischen Eigenschaften des Komplexes ist und welchen Beitrag der Einzelionentensor am Nickel leistet. Schon die Rechnungen an den $\text{Os}(x)\text{-Ni}(y)$ -Komplexen in Kap. 4.5.1 gaben einen Hinweis darauf, dass der anisotrope Austausch einen bedeutenden Beitrag zur Anisotropie des Komplexes leistet.

Abb. 4.23 zeigt deshalb zunächst eine χT -Kurve, die erhalten wird, wenn der anisotrope Austausch deaktiviert wird, das heißt wenn die D_{ij} -Tensoren mit einem Faktor von 0.0 skaliert werden. Ohne anisotrophen Austausch steigt die Kurve, angefangen bei 0.00 K steil an und erreicht bei 4.20 K ihr Maximum von $8.8167 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$. Danach fällt die Kurve wieder steil ab und hat bei 300 K einen χT -Wert von $4.8080 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$.

Um zu sehen, welchen Einfluss der anisotrope Austausch hat, sind in Abb. 4.24 zwei χT -Kurven aufgetragen. Die erste Kurve ist die bereits aus Abb. 4.21 bekannte Kurve, bei der der gesamte Austausch mit einem Faktor von 2.5 skaliert ist. Die zweite Kurve unterscheidet sich von dieser darin, dass hier der D-Tensor von Nickel deaktiviert, also mit 0.0 skaliert wurde.

Aus dem Vergleich beider Abbildungen ist ersichtlich, dass der anisotrope Austausch

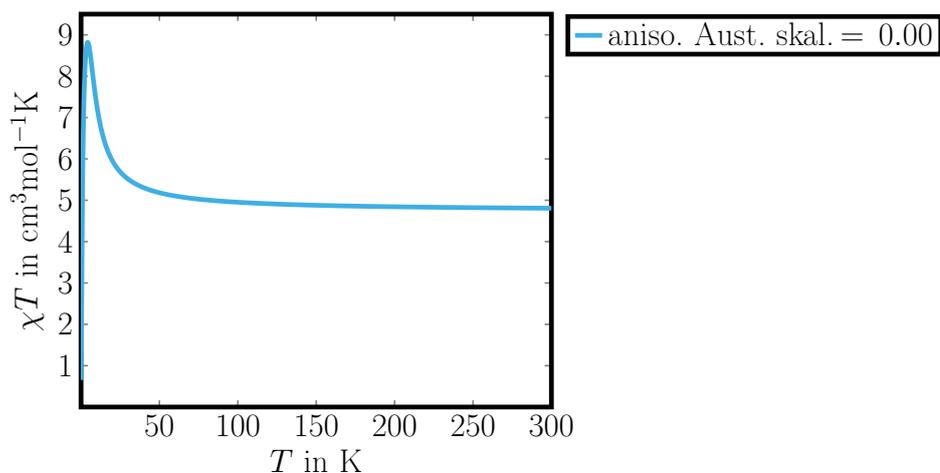


Abb. 4.23.: Berechnete χT -Kurve aus den Parametern aus dieser Arbeit, bei der der anisotrope Austausch durch Skalierung mit einem Faktor von 0.0 deaktiviert ist. Der isotrope Austausch ist mit einem Faktor von 2.50 skaliert.

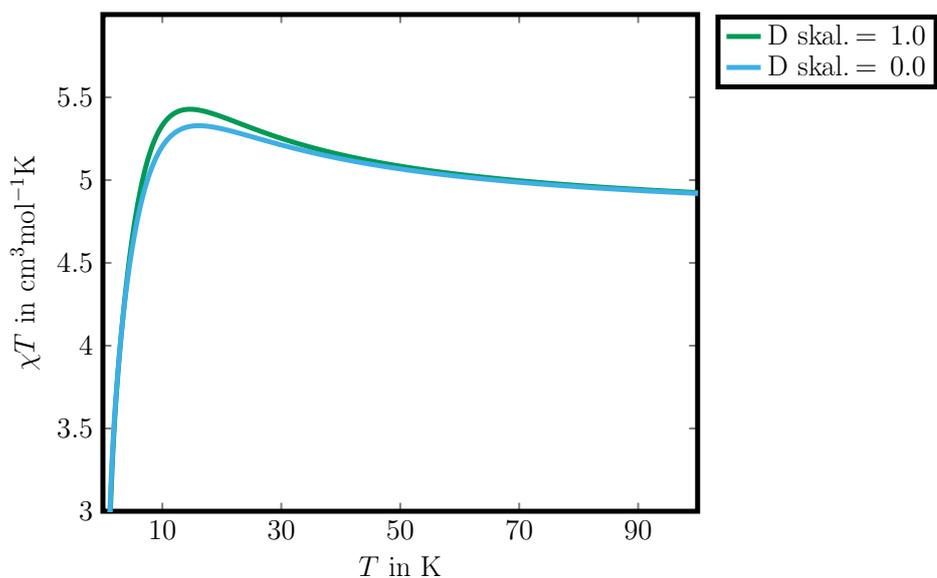


Abb. 4.24.: Berechnete χT -Kurven aus den Parametern aus dieser Arbeit. Bei beiden Kurven wurde der Austausch mit einem Faktor von 2.5 skaliert. Bei einer Kurve wurde der D-Tensor von Nickel durch Skalierung mit einem Faktor von 0.0 deaktiviert.

im Wesentlichen für die in den vorangegangenen Abschnitten diskutierte Form der χT -Kurve des Os_2Ni_3 -Komplexes verantwortlich ist. Der anisotrope Austausch sorgt dafür, dass der steile Anstieg in Abb. 4.23 abgeflacht wird. Die Skalierung des D-Tensors auf 0.0 zeigt, dass die Einzelionen-Nullfeldaufspaltung des Nickels nur einen kleinen Einfluss auf den Verlauf der Kurve hat und dem anisotropen Austausch sogar entgegenwirkt. Denn

ein Deaktivieren des D-Tensors am Nickel führt dazu, dass sich die Kurve noch weiter abflacht.

Die Annahme, dass der anisotrope Austausch zwischen den Osmium- und Nickelzentren maßgeblich ist, konnte hier bestätigt werden.

4.7.4. Vergleich der Werte

In diesem Abschnitt werden die Spin-Hamilton Parameter aus dem Dunbar Paper^[10] mit dieser Arbeit verglichen. Um dies zu ermöglichen wurden für Os(1)-Ni(1) J_{\parallel} und J_{\perp} bestimmt (Tab. 4.7.4). Der Fit in Dunbars Arbeit hat $J_{\parallel} = 47.6\text{cm}^{-1}$ und $J_{\perp} = 2.4\text{cm}^{-1}$ (Die Werte wurden aufgrund der unterschiedlichen Definition der Spin-Hamilton Gleichungen mit 2 multipliziert). Das Unterschiedliche Vorzeichen im Vergleich zu den skalierten Werten in Tab. 4.7.4 rührt daher, dass in Dunbars Arbeit ein positiver g-Wert angenommen wurde und in der vorliegenden Arbeit ein negativer g-Wert gefunden wurde. Es ist außerdem anzunehmen, dass J in Dunbars Arbeit überschätzt wird. Im Fit nimmt der Verlauf der χT -Kurve bei Temperaturen > 100 Kelvin deutlich ab, der experimentelle Kurvenverlauf ist hingegen flach. Um dies zu kompensieren, wurde in Dunbars Arbeit ein Temperatur unabhängiger Paramagnetismus angenommen, der die Kurve „anhebt“. Unsere Interpretation ist, dass aufgrund der Missachtung des negative g-Werts ein zu großes J angenommen werden musste, um den Verlauf bei niedrigen Temperaturen adäquat widerzuspiegeln. Bei hohen Temperaturen führt die zu starke Austauschkopplung Allerdings zum beschriebenen Abfall der Kurve. Die aus dieser Arbeit durch CASOCI-Rechnungen erhaltenen (und skalierten) Spin-Hamilton Parameter sind in der Lage auch ohne diesen Temperatur unabhängigen Paramagnetismus die experimentellen Werte gut wiederzugeben.

Tab. 4.39.: Isotroper und anisotroper Austausch von Os(1)-Ni(1) (Werte in cm^{-1}). Die unskalierten wurden aus CASOCI Wellenfunktionen extrahiert, the skalierten sind mit einem Faktor 2.5 multipliziert. Der vollständige Tensor findet sich in Tab. B.66. Ohne Berücksichtigung der Rhombizität lassen sich J und D zu $J_{\parallel} = J+2/3D$, $J_{\perp} = J-1/3D$ kombinieren.

Zentren	J_{ij}	D_{ij}	$E_{(ij)}$	J_{\parallel}	J_{\perp}
Os(1)-Ni(2) unskaliert	1.70	-7.52	0.70	-3.31	4.20
Os(1)-Ni(2) skaliert	4.24	-18.79	1.75	-8.28	10.50

4.7.5. Fazit

In diesem Kapitel ist es gelungen, die experimentellen Ergebnisse von Dunbar et al. mit Parametern, die aus Ein- und Zweizentren-Rechnungen gewonnen wurden, sehr gut zu replizieren. Es hat sich herausgestellt, dass dazu der Austausch mit einem Faktor von 2.5 skaliert werden muss, da er durch die verwendete Methode unterschätzt wird.

Darüber hinaus konnte bestätigt werden, dass, wie bereits vermutet, nicht die Einzelionen-Nullfeldaufspaltung am Nickel im wesentlichen für den Verlauf der χT -Kurve des

Os_2Ni_3 -Komplexes verantwortlich ist, sondern der anisotrope Austausch zwischen den Osmium- und den Nickelzentren.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Der erste Teil der Arbeit bestand in der Weiterentwicklung und Parallelisierung des CASOCI Programms, um Spin-Bahn CI-Rechnungen an Komplexen mit bis zu drei Spinzentren durchführen zu können. Durch Überarbeitung der Subroutine `sigma_construction` und OpenMP-Parallelisierung derselben konnte die Performanz des CASOCI Programms gesteigert werden. Da der Speicherbedarf mit wachsendem aktiven Raum exponentiell ansteigt, war es nötig, eine MPI-Parallelisierung zu implementieren, die die gespeicherten Vektoren auf mehrere Rechenknoten aufteilt. Da ein Großteil des Programms aus mathematischen Operationen der linearen Algebra besteht, werden die Vektoren streifenweise aufgeteilt und durchlaufen das Programm so weitestgehend datenparallel. In der Subroutine `sigma_construction` werden ganze Vektoren benötigt. Deshalb wurde eine zyklische Umsortierung implementiert, die die Bandbreite des Netzwerks effizient ausnutzt. Dadurch, dass der rechenintensivste Teil des Programms, nämlich die Subroutine `sigma_construction`, zunächst OpenMP parallelisiert wurde und im Anschluss eine MPI-Parallelisierung implementiert wurde, wurde insgesamt eine MPI/OpenMP Hybrid Parallelisierung erreicht. Diese ermöglicht es, mit dem CASOCI Programm Rechnungen an Komplexen mit bis zu drei Spinzentren beziehungsweise Übergangsmetallzentren durchzuführen.

Mit dem erfolgreich MPI/OpenMP Hybrid parallelisierten CASOCI Programm konnte nun ein fünfkerniger Os_2Ni_3 -Komplex, genauer $[\text{Ni}(\text{tmphen})_2]_3[\text{Os}(\text{CN})_6]_2$, untersucht werden, dessen magnetische Eigenschaften in der Gruppe von Dunbar experimentell ermittelt wurden. In deren Veröffentlichung^[9] wurde erst ein „unrealistisch großer“ D-Wert berichtet und als mögliche Begründung die Vernachlässigung der Spin-Bahn Kopplungseffekte des Osmiums beziehungsweise des anisotropen Austauschs zwischen den Osmium- und Nickelzentren. In einer darauf folgenden Arbeit^[10] wurde der anisotrope Austausch berücksichtigt und darauf geschlossen, dass dieser maßgeblich ist.

Um den Komplex besser kennenzulernen, wurden zunächst CASSCF Rechnungen an Modellsystemen durchgeführt. Da der Rechenaufwand aber aufgrund der großen Liganden beim Übergang von den Modellkomplexen zum eigentlichen Os_2Ni_3 -Komplex sehr stark ansteigt, wurden ROHF-Rechnungen durchgeführt, bei denen die Orbitale für einen Energieausdruck optimiert, der ein gewichtetes Mittel von Energieerwartungswerten einer beliebigen Zahl von Slater-Determinanten ist. Verwendung von ROHF hatte darüber hinaus den Vorteil, dass es möglich war, in der Mittelung auch Slater-Determinanten zu berücksichtigen, die Zustände mit simultanen Anregungen an mehreren Zentren beschreiben. Dadurch war es möglich, die Gewichte für zwei- und dreifach diamagnetisch substituierte Varianten des Os_2Ni_3 -Komplex aus den Gewichten zu bestimmen, die in den Einzentren-Rechnungen an den $\text{Os}(x)$ - respektive $\text{Ni}(x)$ -Komplexen verwendet wurden. Dadurch wurden unabhängig vom Grad der diamagnetischen Substitution immer

die gleichen Besetzungszahlen der Orbitale erhalten, was mit CASSCF nicht möglich gewesen wäre.

Aus den in den ROHF-Rechnungen optimierten Orbitalen konnten die für die CASOCI-Rechnung benötigten Integrale erzeugt werden. Durch Ein- und Zweizentren-Rechnungen konnten g-Tensoren, D-Tensoren, D_{ij} -Tensoren und J-Parameter bestimmt werden. Mit diesen Parametern wurden mittels eines Spin-Hamilton Operators die Aufspaltungen des ersten Multipletts von zweifach diamagnetisch substituierten Os_2Ni_3 -Komplexen der Typen $\text{Os}(x)\text{-Ni}(y)\text{-Ni}(z)$ und $\text{Os}(1)\text{-Os}(2)\text{-Ni}(x)$ berechnet. Diese stimmten mit den CASOCI Aufspaltungen gut überein. Bei den magnetischen Eigenschaften war es allerdings nicht möglich eine gute Übereinstimmung zu erhalten.

Aus diesem Grund wurden die Ergebnisse an einer C_3 symmetrischen Variante des Komplexes ausgewertet. Wie zuvor wurden die magnetischen Parameter extrahiert. Durch Spinrotation mit der diagonalen Spinrotationsmatrix $(-1, 1, -1)$, hier sind nur die Diagonalelemente gezeigt, die um 48.7° um die x -Achse gedreht wurde und symmetrisierung der Tensoren konnte ein minimaler Satz an Parametern erhalten werden, mit denen nicht nur die CASOCI Aufspaltungen sondern auch die magnetischen Eigenschaften gut repliziert werden konnten. Der Satz an Parametern beinhaltet jeweils einen g-Tensor für $\text{Os}(1)$ und $\text{Os}(2)$, einen g- und einen D-Tensor für alle $\text{Ni}(x)$, jeweils einen D_{ij} -Tensor für alle $\text{Os}(1)\text{-Ni}(x)$ und $\text{Os}(2)\text{-Ni}(x)$ sowie jeweils einen J-Parameter für alle $\text{Os}(1)\text{-Ni}(x)$ und $\text{Os}(2)\text{-Ni}(x)$. Da die Tensoren symmetrisiert sind, geht der D-Tensor von $\text{Ni}(2)$ beispielsweise durch Rotation des D-Tensors von $\text{Ni}(1)$ um 120° hervor. Die Spinrotation erfolgt zunächst am g-Tensor von Osmium. Bei der Rückrotation müssen die D_{ij} -Tensoren ebenfalls rotiert werden.

Mit den so gewonnenen Parametern wurde die χT -Kurve des Os_2Ni_3 -Gesamtkomplexes berechnet und mit der Kurve verglichen, die aus den von Dunbar veröffentlichten Parametern erhalten wurde. Um eine gute Übereinstimmung mit der Dunbar-Kurve zu erreichen, wurde der Austausch mit einem Faktor von 2.5 skaliert. Es konnte gezeigt werden, dass Einzelionen-Nullfeldaufspaltung des Nickels nur einen geringen Beitrag zu Anisotropie des Komplexes leistet und der anisotrope Austausch im Wesentlichen für den Verlauf der χT -Kurve verantwortlich ist. Die Einzelionen-Nullfeldaufspaltung des Nickels wirkt dem anisotropen Austausch sogar leicht entgegen.

Es ist in dieser Arbeit gelungen, das CASOCI Programm zu erweitern und eine MPI/OpenMP Hybrid Parallelisierung zu implementieren. Dies ermöglicht nun CASOCI-Rechnungen an Komplexen mit bis zu drei Übergangsmetallzentren durchzuführen. So konnte in dieser Arbeit ein fünfkerniger Os_2Ni_3 -Komplex untersucht werden und das Verständnis um seine magnetischen Eigenschaften erweitert werden.

A. Anhang - Mathematische Grundlagen

A.1. Zwei-Elektronen Anteil von \hat{H}

Der Zwei-Elektronen Anteil von \hat{H} ist

$$\begin{aligned} & \sum_{\sigma,\tau} \frac{1}{2} g_{pq,rs} (a_{p\sigma}^\dagger a_{r\tau}^\dagger a_{s\tau} a_{q\sigma}) \\ &= \frac{1}{2} g_{pq,rs} \{ a_{p\alpha}^\dagger a_{r\alpha}^\dagger a_{s\alpha} a_{q\alpha} + a_{p\alpha}^\dagger a_{r\beta}^\dagger a_{s\beta} a_{q\alpha} + a_{p\beta}^\dagger a_{r\alpha}^\dagger a_{s\alpha} a_{q\beta} + a_{p\beta}^\dagger a_{r\beta}^\dagger a_{s\beta} a_{q\beta} \} \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Dieser kann umgeschrieben werden, z.B.:

$$\begin{aligned} a_{p\alpha}^\dagger a_{r\alpha}^\dagger a_{s\alpha} a_{q\alpha} &= -a_{p\alpha}^\dagger a_{r\alpha}^\dagger a_{q\alpha} a_{s\alpha} = a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} a_{r\alpha}^\dagger a_{s\alpha} - \delta_{rq} a_{p\alpha}^\dagger a_{s\alpha} \\ &\text{und} \\ a_{p\beta}^\dagger a_{r\beta}^\dagger a_{s\beta} a_{q\beta} &= (a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta})(a_{r\beta}^\dagger a_{s\beta}) - \delta_{rq} a_{p\beta}^\dagger a_{s\beta} \\ &\text{und} \\ a_{p\alpha}^\dagger a_{r\beta}^\dagger a_{s\beta} a_{q\alpha} &= (a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha})(a_{r\beta}^\dagger a_{s\beta}) \\ &\text{und} \\ a_{p\beta}^\dagger a_{r\alpha}^\dagger a_{s\alpha} a_{q\beta} &= (a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta})(a_{r\alpha}^\dagger a_{s\alpha}) \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Damit ist der Zwei-Elektronen Anteil von \hat{H}

$$\frac{1}{2} g_{pq,rs} \{ (a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} + a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta})(a_{r\alpha}^\dagger a_{s\alpha} + a_{r\beta}^\dagger a_{s\beta}) \} - \frac{1}{2} \sum_r g_{pr,rq} \{ a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} + a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta} \} \quad (\text{A.3})$$

Der zweite Term wird dem Ein-Elektronen Operator h_0 zugeschrieben. Sind p, q, r, s nur die aktiven Orbitale, gibt es noch den Beitrag der inaktiven Orbitale, das ist:

$$\sum_i 2h_{ii} + \sum_{i,j} 2g_{ii,jj} - g_{ij,ji} = E^{\text{core}} = \text{additive Konstante} \quad (\text{A.4})$$

Dazu kommt noch der „core-Fock“ Beitrag zu h_0 , der sich aus aktiven und inaktiven Orbitalen zusammensetzt:

$$\sum_i (2g_{ii,pq} - g_{pi,iq}) \{ a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} + a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta} \} \quad (\text{A.5})$$

Insgesamt hat man dann:

$$\tilde{h}_{pq}^0 = h_{pq}^0 - \frac{1}{2} \sum_r g_{pr,rq} + \sum_i (2g_{ii,pq} - g_{pi,iq}) \quad (\text{A.6})$$

und

$$\hat{H}^{2el} = \frac{1}{2} g_{pq,rs} \{ (a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} + a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta}) (a_{r\alpha}^\dagger a_{s\alpha} + a_{r\beta}^\dagger a_{s\beta}) \} \quad (\text{A.7})$$

A.2. aaaa

$$\sigma_{I_\alpha I_\beta} = \sum_{K_\alpha} \sum_{p,q} D_{p,q}^{K_\alpha, I_\beta} \langle I_\alpha | a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} | K_\alpha \rangle \quad (\text{A.8})$$

mit

$$D_{p,q}^{K_\alpha, I_\beta} = \sum_{J_\alpha} \sum_{r,s} \tilde{g}_{pq,rs} c_{J_\alpha, I_\beta} \langle K_\alpha | a_{r\alpha}^\dagger a_{s\alpha} | J_\alpha \rangle \quad (\text{A.9})$$

$$= \sum_{r,s} \tilde{g}_{pq,rs} R_{rs}^{K_\alpha, I_\beta} \quad (\text{A.10})$$

$$R_{rs}^{K_\alpha, I_\beta} = \sum_{I_\alpha} c_{I_\alpha, I_\beta} \langle K_\alpha | a_{r\alpha}^\dagger a_{s\alpha} | I_\alpha \rangle \quad (\text{A.11})$$

äußere Schleife über $K_\alpha, I_\beta, E_{rs}$ berechnen $D_{pq} = \sum_{r,s} \tilde{g}_{pq,rs} E_{rs}$ MxM σ update

A.3. Bestimmung eines neuen Koordinatensystems aus drei Punkten in einem dreidimensionalen Raum

Aus drei Punkten $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3$ in einem dreidimensionalen Raum soll ein neues Koordinatensystem gebildet werden und zwar so, dass die z-Achse durch die Punkte \vec{r}_1 und \vec{r}_2 verläuft und die x-Achse senkrecht dazu durch Punkt \vec{r}_3 . \vec{f} ist der Schnittpunkt beider Achsen und der Fußpunkt des Lots von \vec{r}_3 auf die Gerade, die durch \vec{r}_1 und \vec{r}_2 verläuft.

Die neue z-Achse \vec{z} ergibt sich aus der normierten Differenz von \vec{r}_1 und \vec{r}_2 :

$$\vec{z} = \frac{\vec{r}_1 - \vec{r}_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (\text{A.12})$$

Ein beliebiger Punkt \vec{f} auf der Gerade, die durch \vec{r}_1 und \vec{r}_2 verläuft ist gegeben durch

$$\vec{f} = \vec{r}_2 + \alpha \vec{z}, \quad (\text{A.13})$$

mit dem Parameter α , der die Position des Punktes auf der Geraden bestimmt.

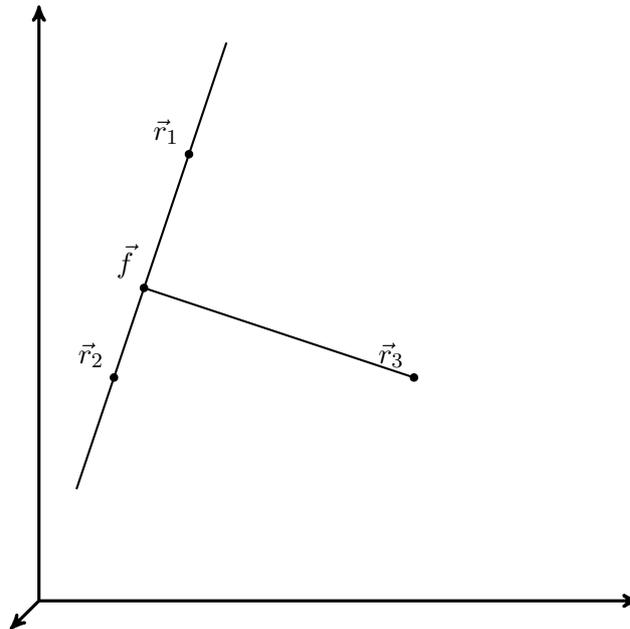


Abb. A.1.: Veranschaulichung

Ein neuer Vektor, der einen beliebigen Schnittpunkt mit \vec{z} hat, ergibt sich aus $\vec{r}_3 - \vec{f}$. Aufgrund der Orthogonalitätsbedingung für Achsen in einem Koordinatensystem muss das Skalarprodukt mit \vec{z} null sein, es gilt also:

$$\langle \vec{r}_3 - \vec{f} | \vec{z} \rangle = 0 \quad (\text{A.14})$$

Durch Einsetzen von Gl. A.13 in Gl. A.14 und unter Berücksichtigung, dass $\langle \vec{z} | \vec{z} \rangle = 1$, wird α durch Umstellen erhalten:

$$\begin{aligned} \langle \vec{r}_3 - (\vec{r}_2 * \alpha \vec{z}) | \vec{z} \rangle &= 0 \\ \langle \vec{r}_3 - \vec{r}_2 | \vec{z} \rangle - \alpha \langle \vec{z} | \vec{z} \rangle &= 0 \\ \langle \vec{r}_3 - \vec{r}_2 | \vec{z} \rangle &= \alpha \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Damit lässt sich nach Gl. A.13 der Punkt \vec{f} berechnen und mit diesem analog zu Gl. A.12 der Richtungsvektor für die neue x-Achse

$$\vec{x} = \frac{\vec{r}_3 - \vec{f}}{|\vec{r}_3 - \vec{f}|}. \quad (\text{A.16})$$

Da die y-Achse orthogonal zur z-Achse und zu x-Achse liegen muss, ergibt sie sich aus dem Kreuzprodukt

$$\vec{y} = \vec{z} \times \vec{x}. \quad (\text{A.17})$$

B. Anhang - Daten

B.1. Komplexkoordinaten

B.1.1. Os-Ni Modellkomplex



Optimierung mit B3-LYP^[74-77]/def2-TZVP^[78], Energie: -2438.99824118286 E_h

Koordinaten in Å

Os	1.789579	0.002367	-0.016223
C	-0.130497	0.003859	0.292739
Ni	-3.159862	-0.000079	0.138488
C	2.179657	1.466853	1.385699
C	3.764142	-0.002712	-0.747214
C	0.980101	-1.516030	-1.289506
C	0.971047	1.473464	-1.338879
C	2.200372	-1.430315	1.413761
N	2.264216	2.295776	2.197474
N	2.299236	-2.241820	2.241073
N	0.168169	2.112916	-1.895607
N	0.182143	-2.178631	-1.825560
N	4.827614	-0.004533	-1.215083
N	-1.283923	0.004340	0.430507
N	-2.418781	-0.060955	-2.026131
H	-1.776805	0.734803	-2.111844
H	-1.767329	-0.853130	-2.067965
H	-2.969787	-0.087812	-2.879134
N	-2.848507	-2.223427	0.110704
H	-2.584948	-2.534092	1.041572
H	-3.475476	-2.923440	-0.273857
H	-1.973376	-2.272402	-0.423627
N	-2.835133	2.218127	-0.010519
H	-3.460668	2.902142	-0.425234
H	-2.565329	2.572978	0.902684
H	-1.961419	2.239237	-0.550424
N	-5.234043	-0.004245	-0.412547
H	-5.434120	-0.841764	-0.950157

H	-5.893598	0.035041	0.357486
H	-5.413499	0.792309	-1.015774
N	-3.409680	0.063193	2.320630
H	-3.809853	-0.741087	2.791704
H	-2.406810	0.067481	2.513986
H	-3.806970	0.896146	2.741719

B.1.2. Os-Ni-Zn Modellkomplex

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5][\text{Os}(\text{CN})_6][\text{Zn}(\text{NH}_3)_5]^+$, Koordinaten in Å

Os	0.0000000000000000	0.0000000000000000	0.0000000000000000
Ni	0.0000000000000000	0.0000000000000000	5.09652975210297
Zn	0.0000000000000000	0.0000000000000000	-5.09652975210297
C	2.06383594200388	0.0000000000000000	0.0000000000000000
C	-2.06383594200388	0.0000000000000000	0.0000000000000000
C	0.0000000000000000	0.0000000000000000	1.99075929528622
C	0.0000000000000000	0.0000000000000000	-1.99075929528622
C	0.0000000000000000	2.06377513130366	0.0000000000000000
C	0.0000000000000000	-2.06377513130366	0.0000000000000000
N	3.22480706768773	0.0000000000000000	0.0000000000000000
N	-3.22480706768773	0.0000000000000000	0.0000000000000000
N	0.0000000000000000	0.0000000000000000	3.15572746985777
N	0.0000000000000000	0.0000000000000000	7.29217407105238
N	0.0000000000000000	0.0000000000000000	-3.15572746985777
N	1.57346118213981	1.51577406607205	5.09628237286197
N	-1.51636827002473	1.57405218744640	5.09629791454727
N	0.0000000000000000	3.22473796111168	0.0000000000000000
N	-1.57522382743246	-1.51770690811216	5.09623127897506
N	1.51642141919350	-1.57448299705888	5.09584463117268
N	0.0000000000000000	-3.22473796111168	0.0000000000000000
N	-1.51642141919350	1.57448299705888	-5.09584463117268
N	1.57522382743246	1.51770690811216	-5.09623127897506
N	1.51636827002473	-1.57405218744640	-5.09629791454727
N	-1.57346118213981	-1.51577406607205	-5.09628237286197
N	0.0000000000000000	0.0000000000000000	-7.29217407105238
H	-0.71148472848001	-0.61092432967368	7.67928880316047
H	-0.88480347760096	0.30954189342010	-7.67972943580035
H	0.17431513818262	-0.92216069551970	-7.67927014441222
H	0.88480347760096	-0.30954189342010	7.67972943580035
H	-0.17431513818262	0.92216069551970	7.67927014441222
H	0.71148472848001	0.61092432967368	-7.67928880316047

H	2.48084151956608	1.27425330547417	5.48065498299571
H	-2.45518072602441	1.33441191770033	-5.39706209741802
H	-2.41730947137144	1.38827535628191	5.52425722231618
H	1.69031027093766	1.63598667884955	-4.08992198015113
H	2.49014013854022	1.26784691428315	-5.45712450737980
H	-1.24247650263753	2.50191951684048	5.40227264066795
H	-1.29877101810426	2.46691500283810	-5.52677127288164
H	1.35347904845721	2.44046933405638	5.45111211559821
H	1.70684468083435	1.62078194542206	4.09083369205517
H	-1.57959512177604	1.74571914501439	-4.09260772866051
H	-1.68220830419499	1.64767431100012	4.09289013446454
H	1.36371285158078	2.43822329071503	-5.46712259222322
H	-1.69031027093766	-1.63598667884955	4.08992198015113
H	-2.48084151956608	-1.27425330547417	-5.48065498299571
H	1.68220830419499	-1.64767431100012	-4.09289013446454
H	1.57959512177604	-1.74571914501439	4.09260772866051
H	2.45518072602441	-1.33441191770033	5.39706209741802
H	2.41730947137144	-1.38827535628191	-5.52425722231618
H	-1.35347904845721	-2.44046933405638	-5.45111211559821
H	-2.49014013854022	-1.26784691428315	5.45712450737980
H	-1.36371285158078	-2.43822329071503	5.46712259222322
H	-1.70684468083435	-1.62078194542206	-4.09083369205517
H	1.24247650263753	-2.50191951684048	-5.40227264066795
H	1.29877101810426	-2.46691500283810	5.52677127288164

B.1.3. Os₂Ni₃-Komplex

[Ni(tmphen)₂]₃[Os(CN)₆]₂ (tmphen = 3,4,7,8-Tetramethyl-1,10-Phenanthrolin)^[9], Koordinaten in a.u.

Os	3.37175304375189	25.14993043474551	11.84924524221184
Os	10.96630289939015	16.78130157103561	6.22673783921500
Ni	1.30814013888190	17.89066521263086	5.41191444910361
Ni	12.09540094948413	26.50565765347180	7.46975046162652
Ni	8.54759725318425	17.77305055682770	15.78840930102042
N	2.25285951399623	19.08957163046895	1.65299245508569
N	-2.11163840114373	19.53002707416093	4.16983535133046
N	-0.13497367873425	14.31717825042021	4.14181827382379
N	-0.19584553227835	16.38876579896200	8.76459448845277
N	10.45174374078202	28.68759953056863	4.54339260530076
N	15.15650949687748	26.80962007873472	4.94963644969552
N	13.40083311102439	29.91699856695842	9.19418400771043

N	14.51195419778903	25.12524494415670	10.31952717226511
N	6.22885055287024	14.60274797263629	14.87692831631921
N	6.71237474156792	17.10510800890459	19.35961914341484
N	11.51897594146191	15.60465990479496	17.31439138268773
N	11.00274815480588	20.63842128632405	17.10426519111369
N	1.73914695263099	30.24128877468048	8.74591643678166
N	4.70896661696807	28.43107111734503	16.75872501465005
N	-2.31488599011935	24.04105056300332	13.77960411899719
N	8.90863885193220	26.34012521577624	9.68447908462520
N	2.28388125582474	21.22407949552646	7.19565137616111
N	5.86496113705750	20.28508976960950	14.65279358599183
N	10.64648567308305	10.72578424474179	7.17697332449000
N	11.37814033271109	15.47881549231154	0.20078716573849
N	17.08804189350174	16.89214155916971	6.59328987894565
N	11.26874220550627	22.91813380661798	5.93022660352505
N	10.21174476078052	17.72464900508223	12.23400857129442
N	4.85646539955462	16.62109249144987	5.92555709060727
C	4.44379081762073	18.82820362898859	0.35954871521697
H	5.78172059698659	18.04409773482155	1.18137542984203
C	4.86033555837923	19.66555066315786	-2.18998077145225
C	7.46720878017188	19.19121621194263	-3.36668668837651
H	7.31384617784277	17.97149635206634	-4.70215604450523
H	8.59792632543808	18.55715456126875	-2.09659240282267
H	8.11719137229953	20.74490545605448	-4.03909087935865
C	2.81727153390905	20.84654814780217	-3.41338181755429
C	3.18421663664531	21.87750138895333	-6.10299669175687
H	2.06777030204486	21.01111304579158	-7.24234650533889
H	4.90178480821272	21.61129379921622	-6.62597646937010
H	2.81356389151946	23.65383814903955	-6.12634425634576
C	0.53467340203055	21.11275762726526	-2.11993807768557
C	-1.63179350894581	22.30343428842308	-3.19858611306247
H	-1.53300241371488	22.86005307835901	-4.86091759398371
C	-3.73502451916636	22.65192621688088	-1.97985457987821
H	-5.03797169103164	23.53283521453886	-2.76432519116104
C	-4.12528317142372	21.66937452747520	0.66773467806436
C	-6.40421334515838	21.87750138895333	1.96117652820709
C	-8.64597071897171	23.26178614681902	0.79380963711839
H	-8.18915402767060	24.98488176690302	0.47161702524365
H	-10.04984059698304	23.20854311709081	1.94249847653598
H	-9.10889311494191	22.45832000989899	-0.76112304669394
C	-6.59040615708708	20.93851166303637	4.46401277542452
C	-8.83353547196811	21.02079411203107	6.17303749579756

H	-9.23738314380934	22.74388973211507	6.56060328852120
H	-8.45593798383422	20.13020593785959	7.70929401766477
H	-10.24846402646460	20.23668821786403	5.35121078117249
C	-4.31522897916573	19.73815204591307	5.44927055244584
H	-4.38233503874616	19.06537179945920	7.06957641710708
C	-2.02117343861848	20.51741835182336	1.79774546581083
C	0.32147640572507	20.22216756336779	0.39223530564142
C	-0.06987828760567	13.29106648725180	1.84444059498862
H	0.72872180489377	14.19617531591953	0.56967490679101
C	-1.13489194997497	10.91455086346692	1.19071445567759
C	-0.84826398120528	9.99491949057697	-1.52691560630567
H	-0.49926560618255	8.21374314223399	-1.53158511922345
H	0.52010550438460	10.88066807649170	-2.32539475634184
H	-2.38614944687465	10.30953052178553	-2.43746306636852
C	-2.40108584108838	9.59318831184294	3.01647699899510
C	-3.54847265929983	6.99886476034044	2.45147160512186
H	-5.34987852435054	7.08114720933515	2.63825023210701
H	-2.87469652724998	5.77430531220740	3.60949947037500
H	-3.13633098009472	6.51484924288572	0.75178402085839
C	-2.52994814597557	10.58057958950537	5.52865227204808
C	-3.84358360803225	9.43346300211028	7.58321716888475
H	-4.67910705662253	7.91365276552167	7.29838066035224
C	-3.93003479255776	10.46441624326143	9.92729186662369
H	-4.78730142837263	9.61254855459593	11.20205566509531
C	-2.70398813007171	12.87481276429554	10.50630579925026
C	-2.72815583573964	14.00740869719439	12.95310789145434
C	-4.18723972768527	12.83125080080682	15.25515508320729
H	-3.10460814992445	12.80221138154033	16.70736037255449
H	-4.70037403289800	11.14203796769804	14.84424172589476
H	-5.65773189542395	13.83800421094823	15.61470568815025
C	-1.32965466926187	16.27744204097482	13.27530050332908
C	-1.09819725072874	17.57460287186307	15.80615382805318
H	-2.74379331829513	18.05861838931779	16.38983727359753
H	-0.05479260503885	19.04600966698023	15.63805136301315
H	-0.34544002098624	16.43232776245073	17.00153779664855
C	-0.13830715537810	17.30355569386922	11.12734534813684
H	0.79123583032195	18.77980207724312	11.37015813013534
C	-1.40402861499437	14.08001196967559	8.47041706435871
C	-1.38350430103241	13.03453807402820	5.97225033005907
C	8.12112578180775	29.77179391172201	4.48269082709563
H	6.99785375693655	29.37006084326199	5.77146316432058
C	7.31368744085973	31.44164839180378	2.61957218043590

C	4.67854391827794	32.66620783993682	2.96978186981731
H	4.85749152076642	34.46674443103279	3.07718066692622
H	3.92082237836344	32.04182725550244	4.49669936584897
H	3.62356092145602	32.24511452872382	1.55493268381234
C	8.95895658583009	31.98858611550022	0.63037857472213
C	8.04961855039992	33.79880377283567	-1.44286626351164
H	6.27410004166676	33.55679601410831	-1.71836374620860
H	8.94868025590420	33.45031184437787	-2.98379040857065
H	8.36170679741373	35.50737873842343	-0.93389313492576
C	11.40096066374917	30.81242821911265	0.57901393262657
C	13.22757736321351	31.23352153032565	-1.44753577642942
H	12.78123164361513	32.24511452872382	-2.81102032033883
C	15.65085236685979	30.12996690641929	-1.36815405682719
H	16.78547030656641	30.40101408441314	-2.68494536128480
C	16.38213475046808	28.53271569881872	0.82182671462507
C	18.83399941859556	27.38075763344089	1.05996998370578
C	20.89892379330163	27.73408915015543	-0.91521508325465
H	22.13661494732930	28.90540745828625	-0.28950791117628
H	20.17165896714505	28.38751104358230	-2.44213257928630
H	21.69141062222802	26.13683794255486	-1.25141812360871
C	19.34761371420940	26.14651900879435	3.25928978099359
C	21.93199919673796	25.00424200965601	3.80094761027793
H	22.27690442526943	23.68771904628878	2.59622461584701
H	21.94853240941203	24.31209963072317	5.47728762995251
H	23.20538727468989	26.29172366403077	3.66553362538834
C	17.45672932359948	25.82222691134630	5.14575410251623
H	17.84971107100638	24.88323718542934	6.57461182727453
C	14.58621287023623	28.19390483660041	2.78767275574994
C	12.10062982129453	29.28777839426729	2.65692828377813
C	12.67607595125466	32.33223656597526	8.69922130760387
H	11.30326183013964	32.59360456745562	7.63458181098031
C	13.91857456819728	34.47158590901553	9.72650470088520
C	12.80223027880021	37.07558863703152	9.07277856157418
H	12.62950932344410	38.05814032643720	10.58568562912651
H	11.17094510614533	36.85778070931391	8.30231648904468
H	13.90677322939861	37.93713550221052	7.91475069632104
C	15.96184079334824	34.13277504679722	11.23007274260198
C	17.35965220984018	36.38344625809867	12.29938175214332
H	18.33293857272386	37.16755215226572	10.98259044768571
H	18.46834499870950	35.83166894614549	13.62084067979272
H	16.16834626992817	37.57896439723923	12.96244691728990
C	16.75787463795519	31.55297214979097	11.84177326565300

C	18.91577353129934	30.92375197709984	13.41538400113645
H	19.88478344427086	32.23059387422757	14.07377965336526
C	19.58250854431574	28.53271569881872	13.95704372014678
H	20.97967556424558	28.22778573384964	14.97965760051033
C	18.13366318777624	26.40304553229196	12.96244691728990
C	18.74074144105919	23.80388239253271	13.48542669490313
C	21.01896863672610	23.01977838809166	15.06370694330436
H	20.73797961030634	21.35960497424938	15.74545016012206
H	21.24965126760391	24.20077587273598	16.42252386402198
H	22.49978815699237	23.00041814533867	14.01774549835191
C	17.08723120105264	21.92106335244205	12.48616037912847
C	17.45265885382008	19.08957163046895	12.98112496896102
H	16.16041320022812	18.15058190455198	12.12194215099372
H	17.35114277371362	18.76528142274688	14.76486189601851
H	19.08393646757100	18.57651480402174	12.36942444591000
C	15.08266467442178	22.67612604789062	10.91721915656279
H	14.06566516997030	21.41768570250835	10.23547593974510
C	16.05779352014433	26.92578342497865	11.32813251387533
C	15.41407159021684	29.57818770474012	10.75378809416654
C	5.95292410237387	13.49435187074719	12.63091338985361
H	6.91122304844213	14.10905138894208	11.29077641053310
C	4.29751090829682	11.42760580018813	12.13128117682928
C	4.17211247114670	10.31437011004228	9.47435289305115
H	4.93766503555787	11.47116776367685	8.30231648904468
H	2.44168093477503	10.04332104232244	9.01207489364306
H	5.06478879253556	8.73647914519469	9.43699678970892
C	2.84417178335647	10.46441624326143	14.26522779326819
C	1.19371345082147	8.12177962699980	13.85898394887343
H	2.23803461361582	6.63585217738641	13.86365346179121
H	0.33647894034840	8.25246551746596	12.26669516171887
H	-0.02858210557726	8.00561628075586	15.19912281791994
C	3.12435956595708	11.63573266166626	16.66066524337671
C	1.86862341846446	10.86130783373871	18.92535822151341
H	0.74767386683323	9.51090586284823	18.84130887871939
C	2.24020401905071	12.01810548737329	21.19472071256790
H	1.45020217979931	11.34532335119343	22.61423941149065
C	3.79171440909774	14.22037514692927	21.49823527277152
C	4.18261934764319	15.48365697029428	23.78627581549713
C	2.71617497297205	14.71891131888023	26.13968764934564
H	0.98993295911707	15.26100945431991	25.98092609986715
H	3.46080827068966	15.49333614680778	27.59656245161061
H	2.76708797055635	12.91353324980152	26.32179676341301

C	5.79093490090690	17.58912352635932	23.79561484133268
C	6.29280454950171	19.13313359395767	26.15369618809897
H	4.77992393811322	20.01888217987240	26.62998272626040
H	7.61561652095893	20.33349132135497	25.82683406330645
H	6.79615763299756	18.03441855830805	27.50317408298103
C	6.96402199256303	18.28610549354891	21.49356575985375
H	8.00267019793967	19.70427114866384	21.51224381152486
C	5.13574611368071	15.06256365908127	19.30825450131928
C	4.81155795116203	13.74604069571404	16.91281705121076
C	11.74393081286834	13.04905872852444	17.40778164104330
H	10.47762353819561	12.07618810535825	16.67467378213004
C	13.82869164127651	11.76641666240644	18.57047901921422
C	13.78067748335870	8.88652527841385	18.59849609672089
H	15.28337436139474	8.24762403948323	17.80935597252028
H	12.32645585638169	8.29602559122870	17.69261814957582
H	13.70752808006680	8.30086706921144	20.31219033001171
C	15.71916974079889	13.22814428101009	19.63044900292001
C	18.06354301524403	12.00842442113380	20.90054328847384
H	19.57550710952806	12.77317007254785	20.25148855180658
H	18.08871227568591	10.23208766104758	20.54566408617465
H	17.98202023609673	12.26495283435740	22.69828875428468
C	15.50955188551577	15.88054856077155	19.53238923164665
C	17.32399685988768	17.59396311461607	20.66240001939313
H	18.72059318256897	16.91150180192271	21.48422673401819
C	17.07337573010437	20.21732797511104	20.56901165076354
H	18.30467583083868	21.22407949552646	21.31612615870415
C	14.93998280338012	21.39832545975536	19.33627157882594
C	14.60780298965574	24.05557121749957	19.01874847986898
C	16.56527187547324	26.00131435355793	20.09739462551989
H	15.76084386802502	27.61308621565475	20.31219033001171
H	17.95214555794329	26.16587925154734	18.93936676026675
H	17.17917014984898	25.41081466637278	21.69902243851001
C	12.45345111199216	24.95584045791054	17.70195717541137
C	11.91896101338249	27.72440808391594	17.33773894727663
H	11.84152571154850	28.54239487533222	18.95337529902008
H	10.33338453293936	27.92769535713732	16.47855612930933
H	13.24209234853179	28.46979349257700	16.34314214441974
C	10.68587890104096	23.17466221984158	16.83343533160852
H	9.23027021518833	23.76032231876998	16.03962569449013
C	13.05151159285762	19.79139507564128	18.26229305636683
C	13.35876592079264	16.98894466266066	18.42105649557130
C	2.29459789190597	28.33910949183683	9.88526625036369

C	4.09281389948796	27.34687673619166	14.99366613926367
C	-0.29358216040766	24.46214387421633	13.10719992801505
C	6.98294003943469	25.88514911758801	10.48295823466137
C	2.68077851547998	22.77292915138156	8.80194870206901
C	4.81409396343870	22.03238711042923	13.69555288647717
C	10.84064179032761	12.91837472778426	6.84544168677970
C	11.21577885522437	16.03059469399071	2.35808134676629
C	14.88379936001368	16.82921935292800	6.44386735530272
C	11.04079022868196	20.68682283806952	5.83216683225170
C	10.55939387144741	17.39551731937742	10.16543513570441
C	7.03972441566550	16.67433363145210	6.04229302382575

B.1.4. Os₂Ni₃-Komplex in C₃ Symmetrie

[Ni(tmphen)₂]₃[Os(CN)₆]₂ (tmphen = 3,4,7,8-Tetramethyl-1,10-Phenanthrolin), C₃ symmetrische Variante, Koordinaten in Å

Os	0.00000000000000	0.00000000000000	3.31309647615746
Os	0.00000000000000	0.00000000000000	-3.32427927176419
Ni	0.65372011341495	-3.83642398085918	-0.00743760890729
Ni	-3.64930068381935	1.35207376524739	-0.00743760890729
Ni	2.99558057040439	2.48435021561178	-0.00743760890729
N	2.76494136381550	-3.88884484774978	-0.71014969311671
N	1.75997666693469	-5.26494991312994	1.37492892710222
N	0.09918012113859	-5.55474277817003	-1.38546293381976
N	-1.30981621446152	-4.60843747556118	0.70398619078019
N	-1.64279838617690	-2.15054056628500	4.99103962169492
N	0.79512580324406	-2.43286483981431	1.46265943396669
N	2.24703991735289	-1.50290584405242	-5.00653587626885
N	0.04153780862115	-2.56108499393158	-1.47554781336360
C	3.24122472541748	-3.21846047415725	-1.73870508417458
H	2.52356358074917	-2.64766958248087	-2.32110877550320
C	4.59707840818806	-3.20870666896941	-2.11667682955663
C	5.00248539673147	-2.41187883965996	-3.31722274177275
H	5.58681858505809	-3.01536050420308	-4.01661425304624
H	4.13025666132708	-2.03296681116451	-3.85485424295458
H	5.62175824465638	-1.55661736712690	-3.02707473595085
C	5.49046657889876	-3.93731327568195	-1.34886735123955
C	6.95078108082198	-3.97407436887687	-1.67348162808786
H	7.25507847458351	-4.97302590644745	-2.00168894392332
H	7.20141737060184	-3.27119410188967	-2.46429753564270
H	7.55642923975992	-3.72795172996785	-0.79780206432190

C	4.99438320506689	-4.66004086561527	-0.23683247134446
C	5.82973656776055	-5.43346560949261	0.62373995147433
H	6.89050249212741	-5.49149837448753	0.41428447769866
C	5.33022971954292	-6.09106598592417	1.69874711698972
H	6.00059615892371	-6.65565567510991	2.33455028963621
C	3.93967572662351	-6.05386958764165	2.01332386443396
C	3.38793015358513	-6.69959120971376	3.14598596699921
C	4.27611093111371	-7.45636774923494	4.08210975975516
H	5.02068657913033	-6.79426967570900	4.53330434092996
H	3.71264871484990	-7.91955440952489	4.88874697477717
H	4.82166729396729	-8.24515539994611	3.55682937329476
C	2.02477343818262	-6.59105871901111	3.36308487599263
C	1.32777630233729	-7.19252023918141	4.54440760697214
H	1.71723566806864	-6.79253742429754	5.48395872807736
H	0.26139613886692	-6.96760892837300	4.51383512073542
H	1.44133405315775	-8.27959063992179	4.57540575798399
C	1.26685785661301	-5.86560833530976	2.43101775504800
H	0.19594250901711	-5.76880085062327	2.58070289890461
C	3.08283708452565	-5.32991215960056	1.16454791714693
C	3.61752368054311	-4.60901648709968	0.03904808475460
C	0.76392821390714	-5.94774350138890	-2.44514847835307
H	1.73107986389762	-5.48085927168029	-2.60419612815970
C	0.30224379677739	-6.89761191897193	-3.36939770969080
C	1.15705705965777	-7.22064229307715	-4.55600805361228
H	0.64269395177039	-6.99235195709811	-5.49282552318748
H	2.07395976462718	-6.63106047841796	-4.53790703660731
H	1.43711135058488	-8.27732775933707	-4.58152806890945
C	-0.93349916033254	-7.47845993398835	-3.13949496811517
C	-1.50505851315820	-8.50490011137441	-4.06560338372260
H	-1.73155155538749	-9.43306465160280	-3.53363262711837
H	-2.43977888047363	-8.15135792861520	-4.51015743318018
H	-0.82136688153780	-8.74290099521430	-4.87717261657117
C	-1.66864088507153	-7.06268039200467	-2.00321595246553
C	-2.95473833557103	-7.58509931725922	-1.67575904392911
H	-3.38827415897582	-8.35319467726934	-2.30385772607909
C	-3.64575692128196	-7.13921826734329	-0.59805642949637
H	-4.61659176569537	-7.56578261644301	-0.37903736827086
C	-3.12983450641102	-6.11612765931715	0.25273891440270
C	-3.83999391350009	-5.60669326121696	1.36691670321023
C	-5.19114348552512	-6.15311073567816	1.70632667024960
H	-5.67017776794177	-5.57309844757694	2.49142948738431
H	-5.84963576094214	-6.15100968072469	0.83430172483028

H	-5.11995258798438	-7.19009008267948	2.04980212869112
C	-3.25415762436723	-4.60529538802421	2.12386018937495
C	-3.90516154347464	-3.99331448973658	3.32487561034968
H	-4.23652724427811	-4.75881155100779	4.03139659272344
H	-3.21779297876129	-3.32906795218383	3.85396221435615
H	-4.78689790932946	-3.41136644593368	3.03662120658364
C	-1.98373289602798	-4.14105425016076	1.73422993559742
H	-1.50736986597781	-3.35147797477808	2.30847286300725
C	-1.86073137706660	-5.58621649893879	-0.03546891968788
C	-1.11486082863331	-6.07939938938623	-1.16362028984773
C	-1.03757847952998	-1.33109493217828	4.43982228713081
C	0.54956694310373	-1.54023410157035	2.15673336515199
C	1.41113853530338	-0.92317115786501	-4.45263983303185
C	-0.01866502160217	-1.63617117955822	-2.16833753099801
N	-4.75030911143528	-0.45008703716373	-0.71014969311671
N	1.98536774761979	4.33893188491350	-0.71014969311671
N	-5.43956870789055	1.10829045293167	1.37492892710222
N	3.67959204095586	4.15665946019828	1.37492892710222
N	-4.86013841795269	2.69147888462858	-1.38546293381976
N	4.76095829681410	2.86326389354145	-1.38546293381976
N	-3.33611581835745	3.43855285379303	0.70398619078019
N	4.64593203281897	1.16988462176815	0.70398619078019
N	-1.04102356918333	2.49797541886777	4.99103962169492
N	2.68382195536023	-0.34743485258277	4.99103962169492
N	-2.50448565687518	0.52783327509329	1.46265943396669
N	1.70935985363112	1.90503156472102	1.46265943396669
N	-2.42507459912194	-1.19454072971908	-5.00653587626885
N	0.17803468176904	2.69744657377150	-5.00653587626885
N	-2.23873357030643	1.24456969948234	-1.47554781336360
N	2.19719576168529	1.31651529444924	-1.47554781336360
C	-4.40788089440503	-1.19775271450715	-1.73870508417458
C	1.16665616898755	4.41621318866440	-1.73870508417458
H	-3.55473090963036	-0.86163537775357	-2.32110877550320
H	1.03116732888118	3.50930496023444	-2.32110877550320
C	-5.07736069271408	-2.37683335019508	-2.11667682955663
C	0.48028228452603	5.58554001916449	-2.11667682955663
C	-4.58999104436139	-3.12634001580015	-3.31722274177275
C	-0.41249435237007	5.53821885546011	-3.31722274177275
H	-5.40478809073717	-3.33064656889380	-4.01661425304624
H	-0.18203049432092	6.34600707309687	-4.01661425304624
H	-3.82572923418265	-2.56042378727689	-3.85485424295458
H	-0.30452742714443	4.59339059844141	-3.85485424295458

H	-4.15894930623214	-4.09027677024359	-3.02707473595085
H	-1.46280893842425	5.64689413737049	-3.02707473595085
C	-6.15504660884768	-2.78622689811479	-1.34886735123955
C	0.66458002994892	6.72354017379674	-1.34886735123955
C	-6.91703990038697	-4.03251580769766	-1.67348162808786
C	-0.03374118043501	8.00659017657453	-1.67348162808786
H	-7.93430600595339	-3.79656931221525	-2.00168894392332
H	0.67922753136987	8.76959521866270	-2.00168894392332
H	-6.43364587824720	-4.60101333525089	-2.46429753564270
H	-0.76777149235465	7.87220743714057	-2.46429753564270
H	-7.00671552211427	-4.68008381854770	-0.79780206432190
H	-0.54971371764565	8.40803554851555	-0.79780206432190
C	-6.53290537482990	-1.99524229901463	-0.23683247134446
C	1.53852216976301	6.65528316462991	-0.23683247134446
C	-7.62038753228997	-2.33196716030543	0.62373995147433
C	1.79065096452942	7.76543276979804	0.62373995147433
H	-8.20102834321086	-3.22160101577855	0.41428447769866
H	1.31052585108345	8.71309939026608	0.41428447769866
C	-7.94013273970910	-1.57058135216889	1.69874711698972
C	2.60990302016618	7.66164733809305	1.69874711698972
H	-8.76426497294911	-1.86884087392430	2.33455028963621
H	2.76366881402540	8.52449654903421	2.33455028963621
C	-7.21264271740745	-0.38492446810805	2.01332386443396
C	3.27296699078394	6.43879405574970	2.01332386443396
C	-7.49598125937560	0.41576202560485	3.14598596699921
C	4.10805110579047	6.28382918410892	3.14598596699921
C	-8.59545935635331	0.02496317887267	4.08210975975516
C	4.31934842523960	7.43140457036228	4.08210975975516
H	-8.39435342889142	-0.95090728411195	4.53330434092996
H	3.37366684976109	7.74517695982096	4.53330434092996
H	-8.71485966272657	0.74452910237479	4.88874697477717
H	5.00221094787668	7.17502530715011	4.88874697477717
H	-9.55134768148741	-0.05310866519919	3.55682937329476
H	4.72968038752013	8.29826406514530	3.55682937329476
C	-6.72041100758985	1.54202412513145	3.36308487599263
C	4.69563756940723	5.04903459387966	3.36308487599263
C	-6.89279339553347	2.44637211122365	4.54440760697214
C	5.56501709319618	4.74614812795776	4.54440760697214
H	-6.74112779963251	1.90909899931659	5.48395872807736
H	5.02389213156387	4.88343842498095	5.48395872807736
H	-6.16482440503974	3.25742876747659	4.51383512073542
H	5.90342826617283	3.71018016089641	4.51383512073542

H	-7.89100285368700	2.89156341458670	4.57540575798399
H	6.44966880052925	5.38802722533510	4.57540575798399
C	-5.71319475533451	1.83567308084411	2.43101775504800
C	4.44633689872149	4.02993525446565	2.43101775504800
H	-5.09389934052159	2.71470923482156	2.58070289890461
H	4.89795683150448	3.05409161580172	2.58070289890461
C	-6.15725787241649	-0.00485915112768	1.16454791714693
C	3.07442078789084	5.33477131072825	1.16454791714693
C	-5.80028720456119	-0.82835916259228	0.03904808475460
C	2.18276352401808	5.43737564969196	0.03904808475460
C	-5.53286107435016	2.31229051078320	-2.44514847835307
C	4.76893286044302	3.63545299060570	-2.44514847835307
H	-5.61210329579142	1.24127049772510	-2.60419612815970
H	3.88102343189380	4.23958877395520	-2.60419612815970
C	-6.12462904566472	3.18705515334049	-3.36939770969080
C	5.82238524888733	3.71055676563145	-3.36939770969080
C	-6.83178818727402	2.60828033924682	-4.55600805361228
C	5.67473112761625	4.61236195383033	-4.55600805361228
H	-6.37690140293400	2.93958668945729	-5.49282552318748
H	5.73420745116361	4.05276526764082	-5.49282552318748
H	-6.77964671065453	1.51942839661505	-4.53790703660731
H	4.70568694602736	5.11163208180290	-4.53790703660731
H	-7.88693179032846	2.89408894199507	-4.58152806890945
H	6.44982043974359	5.38323881734200	-4.58152806890945
C	-6.00978670385174	4.54766395425359	-3.13949496811517
C	6.94328586418427	2.93079597973475	-3.13949496811517
C	-6.61293029652024	5.55586896226424	-4.06560338372260
C	8.11798880967844	2.94903114911017	-4.06560338372260
H	-7.30349784613528	6.21609996072943	-3.53363262711837
H	9.03504940152278	3.21696469087338	-3.53363262711837
H	-5.83939360128365	6.18858945441452	-4.51015743318018
H	8.27917248175727	1.96276847420068	-4.51015743318018
H	-7.16089092385894	5.08277508284609	-4.87717261657117
H	7.98225780539673	3.66012591236822	-4.87717261657117
C	-5.28214019575051	4.97642559226763	-2.00321595246553
C	6.95078108082204	2.08625479973704	-2.00321595246553
C	-5.09151953118897	6.35142811876987	-1.67575904392911
C	8.04625786676000	1.23367119848935	-1.67575904392911
H	-5.53994171378429	7.11092883529408	-2.30385772607909
H	8.92821587276011	1.24226584197525	-2.30385772607909
C	-4.35986592204023	6.72692724352477	-0.59805642949637
C	8.00562284332219	0.41229102381852	-0.59805642949637

H	-4.24386406250266	7.78097705621575	-0.37903736827086
H	8.86045582819803	-0.21519443977275	-0.37903736827086
C	-3.73180467255180	5.76858002185165	0.25273891440270
C	6.86163917896282	0.34754763746550	0.25273891440270
C	-2.93554183869086	6.12887891007718	1.36691670321023
C	6.77553575219095	-0.52218564886022	1.36691670321023
C	-2.73317846663348	7.57221750099394	1.70632667024960
C	7.92432195215860	-1.41910676531577	1.70632667024960
H	-1.99135594942236	7.69706721479979	2.49142948738431
H	7.66153371736413	-2.12396876722285	2.49142948738431
H	-2.40211276196052	8.14143801222415	0.83430172483028
H	8.25174852290266	-1.99042833149946	0.83430172483028
H	-3.66682437310680	8.02905404870610	2.04980212869112
H	8.78677696109118	-0.83896396602662	2.04980212869112
C	-2.36122398577666	5.12083086463294	2.12386018937495
C	5.61538161014389	-0.51553547660874	2.12386018937495
C	-1.50573102167505	5.37862634739938	3.32487561034968
C	5.41089256514969	-1.38531185766279	3.32487561034968
H	-2.00298807285651	6.04834599287362	4.03139659272344
H	6.23951531713463	-1.28953444186583	4.03139659272344
H	-1.27416092813519	4.45122443981839	3.85396221435615
H	4.49195390689648	-1.12215648763456	3.85396221435615
H	-0.56088104913167	5.85125841776878	3.03662120658364
H	5.34777895846113	-2.43989197183509	3.03662120658364
C	-2.59439173107475	3.78849020736348	1.73422993559742
C	4.57812462710273	0.35256404279728	1.73422993559742
H	-2.14878013339293	2.98115958422497	2.30847286300725
H	3.65614999937075	0.37031839055311	2.30847286300725
C	-3.90743971058746	4.40454889162787	-0.03546891968788
C	5.76817108765406	1.18166760731092	-0.03546891968788
C	-4.70748389664343	4.00519749397373	-1.16362028984773
C	5.82234472527674	2.07420189541250	-1.16362028984773
C	-0.63397278635013	1.56411678778213	4.43982228713081
C	1.67155126588010	-0.23302185560385	4.43982228713081
C	-1.60866533128689	0.29417811697719	2.15673336515199
C	1.05909838818316	1.24605598459316	2.15673336515199
C	-1.50505894240388	-0.76049624089939	-4.45263983303185
C	0.09392040710050	1.68366739876440	-4.45263983303185
C	-1.40763329563629	0.83424997264877	-2.16833753099801
C	1.42629831723845	0.80192120690945	-2.16833753099801

B.2. Basissätze

B.2.1. Nickel - HiraoNakajimaContDKH

Kontraktion des Hirao-Nakajima Basissatzes für Nickel^[65]:

Verwendete Methode: *restricted open-shell* Hartree-Fock (Roothaan Parameter: $a = 125/128$, $b = 65/64$) mit skalarrelativistischem Douglas-Kroll-Hess 4-ter Ordnung.

Zusätzliche Polarisationsfunktionen (+1p1d4f^[78]): 1p(0.1), 1d(0.07), 1f(6.758), 1f(2.174), 1f(0.681), 1f(0.213)

Tab. B.5.: Vergleich der Energien:

unkontrahierte DKH Energie:	-1519.39174156876 E_h
7s5p4d kontrahiert:	-1519.39172914200 E_h
7s5p4d kontrahiert + 1p1d4f:	-1519.39174354947 E_h

Tab. B.6.: Vergleich der Ionisierungspotentiale sphärischer Ni-Atome (in eV)

Ionisierung	unkontrahiert	10s6p5d6f
s2d8 → s1d8:	7.10	7.10
s1d8 → s0d8:	31.00	31.00
s0d8 → s0d7:	33.71	33.71
s0d7 → s0d6:	47.50	47.50
s0d6 → s0d5:	62.53	62.53

Tab. B.7.: Vergleich der Spin-Bahn Aufspaltung sphärischer, unpolarisierter Ni-Atome (in eV).
Besetzung der offenen Schalen: s(1.33) d(8.67)

aufgespaltene Schale	unkontrahiert	7s5p4d
3p	2.433	2.431
3d	0.299	0.299

7 s	
68573180.0000	.26055643675704D-04
7371292.00000	.99819012378407D-04
1301782.00000	.30547548997974D-03
298708.500000	.83686893041186D-03
82337.3500000	.21605489449715D-02
25855.3700000	.55376817003918D-02
8964.77700000	.14323942459839D-01
1 s	
3364.19400000	1.000000000000
1 s	
1342.58400000	1.000000000000
1 s	
564.568700000	1.000000000000
1 s	
248.272400000	1.000000000000
1 s	
113.303100000	1.000000000000
1 s	
53.0561600000	1.000000000000
1 s	
22.8113400000	1.000000000000
1 s	
10.6779300000	1.000000000000
1 s	
4.88033300000	1.000000000000
1 s	
2.10786900000	1.000000000000
1 s	
0.869886900000	1.000000000000
1 s	
0.136735900000	1.000000000000
1 s	
0.478924000000E-01	1.000000000000
5 p	
51568.3300000	.56134216570771D-04
8804.86300000	.32578558020234D-03
2375.40100000	.16749138777984D-02
803.176400000	.76613485971063D-02
311.538300000	.29280896812372D-01
1 p	
133.462700000	1.000000000000

1 p	
61.7126800000	1.000000000000
1 p	
30.0271800000	1.000000000000
1 p	
15.1472300000	1.000000000000
1 p	
7.82462400000	1.000000000000
1 p	
4.14289900000	1.000000000000
1 p	
2.31968400000	1.000000000000
1 p	
1.38149300000	1.000000000000
1 p	
0.731439500000	1.000000000000
1 p	
0.313133300000	1.000000000000
1 p	
0.100000000000	1.000000000000
4 d	
283.451500000	.90938100434331D-03
80.7854700000	.82057246947639D-02
30.1810000000	.38200673317335D-01
12.6222300000	.11719098500239
1 d	
5.62074200000	1.000000000000
1 d	
2.52428700000	1.000000000000
1 d	
1.10484700000	1.000000000000
1 d	
0.462363400000	1.000000000000
1 d	
0.177013000000	1.000000000000
1 d	
0.070000000000	1.000000000000
1 f	
6.75800000000	1.000000000000
1 f	
2.17400000000	1.000000000000
1 f	

0.681000000000	1.000000000000
1 f	
0.213000000000	1.000000000000

B.2.2. Iridium - HiraoNakajimaContDKH

Kontraktion des Hirao-Nakajima Basissatzes für Iridium^[65]:

Verwendete Methode: *restricted open-shell* Hartree-Fock (Roothaan Parameter: $a = 95/98$, $b = 55/49$) mit skalarrelativistischem Douglas-Kroll-Hess 4-ter Ordnung.

Zusätzlich hinzugefügte flache Polarisationsfunktionen (+1p1d2f): 1p(0.07), 1d(0.05), 1f(0.30), 1f(0.10)

Tab. B.9.: Vergleich der Energien:

unkontrahierte DKH Energie:	-17835.80609618489 E _h
10s6p5d6f kontrahiert:	-17835.80579331666 E _h
10s6p5d6f kontrahiert + 1p1d2f:	-17835.80600293002 E _h

Tab. B.10.: Vergleich der Ionisierungspotentiale sphärischer Ir-Atome (in eV)

Ionisierung	unkontrahiert	10s6p5d6f
s2d7 → s1d7:	6.98	6.98
s1d7 → s0d7:	24.99	24.99
s0d7 → s0d6:	24.43	24.43
s0d6 → s0d5:	33.51	33.51
s0d5 → s0d4:	82.63	82.63
s0d4 → s0d3:	58.78	58.78
s0d3 → s0d2:	88.52	88.52

Tab. B.11.: Vergleich der Spin-Bahn Aufspaltung sphärischer, unpolarisierter Ir-Atome (in eV).
Besetzung der offenen Schalen: s(1.5) d(7.5)

aufgespaltene Schale	unkontrahiert	10s6p5d6f
5d	1.264	1.265
4f	3.437	3.434
5p	14.340	14.331

10 s	
154077280000.	.52985434889846D-05
16236210000.0	.18669372241760D-04
2564766000.00	.53964567454775D-04
536570140.000	.13354111122818D-03
130788620.000	.31540817737409D-03
35093707.0000	.70775323997332D-03
10210191.0000	.15121800375813D-02
3185316.70000	.31215996555672D-02
1047978.80000	.63290740529048D-02
361606.830000	.12499526786299D-01
1 s	
130906.260000	1.000000000000
1 s	
49287.4760000	1.000000000000
1 s	
19392.2950000	1.000000000000
1 s	
7935.98830000	1.000000000000
1 s	
3324.94590000	1.000000000000
1 s	
1423.71260000	1.000000000000
1 s	
626.973540000	1.000000000000
1 s	
252.284490000	1.000000000000
1 s	
114.591080000	1.000000000000
1 s	
46.2524100000	1.000000000000
1 s	
24.1289590000	1.000000000000
1 s	
9.73665030000	1.000000000000
1 s	
4.90805110000	1.000000000000
1 s	
1.48270940000	1.000000000000
1 s	
0.705139740000	1.000000000000
1 s	

0.136231700000	1.000000000000
1 s	
0.497745370000E-01	1.000000000000
6 p	
53288951.0000	.12298199663910D-04
7574870.60000	.40508205888343D-04
1564127.20000	.11693219543957D-03
399411.600000	.31690260302381D-03
118743.750000	.84112094755503D-03
39762.6140000	.22492739858891D-02
1 p	
14630.8670000	1.000000000000
1 p	
5839.36480000	1.000000000000
1 p	
2503.75400000	1.000000000000
1 p	
1142.88920000	1.000000000000
1 p	
550.213670000	1.000000000000
1 p	
276.307420000	1.000000000000
1 p	
143.625350000	1.000000000000
1 p	
76.3711450000	1.000000000000
1 p	
41.4449130000	1.000000000000
1 p	
22.9202410000	1.000000000000
1 p	
12.5968150000	1.000000000000
1 p	
6.81101120000	1.000000000000
1 p	
3.67098460000	1.000000000000
1 p	
1.92918850000	1.000000000000
1 p	
0.971374760000	1.000000000000
1 p	
0.463208960000	1.000000000000

1 p	
0.180762450000	1.000000000000
1 p	
0.070000000000	1.000000000000
5 d	
17150.2900000	.12316892565929D-03
4430.14010000	.87231387520276D-03
1570.06630000	.47548755207752D-02
652.558500000	.20947283018579D-01
297.988380000	.72467288184584D-01
1 d	
144.812270000	1.000000000000
1 d	
73.0490890000	1.000000000000
1 d	
37.6436000000	1.000000000000
1 d	
19.4061760000	1.000000000000
1 d	
9.75365430000	1.000000000000
1 d	
4.78300410000	1.000000000000
1 d	
2.22847090000	1.000000000000
1 d	
0.973650180000	1.000000000000
1 d	
0.393051120000	1.000000000000
1 d	
0.142649630000	1.000000000000
1 d	
0.050000000000	1.000000000000
6 f	
832.740200000	.36881801242663D-03
315.336140000	.26708168931413D-02
139.466400000	.14551477385976D-01
66.5635910000	.53103638786675D-01
33.4419240000	.13822590510999
17.2622820000	.25817331116659
1 f	
8.82478860000	1.000000000000
1 f	

4.40243210000	1.00000000000
1 f	
2.07386950000	1.00000000000
1 f	
0.858105900000	1.00000000000
1 f	
0.300000000000	1.00000000000
1 f	
0.100000000000	1.00000000000

B.2.3. Osmium - HiraoNakajimaContDKH

Kontraktion des Hirao-Nakajima Basissatzes für Osmium^[65]:

Verwendete Methode: *restricted open-shell* Hartree-Fock (Roothaan Parameter: $a = 35/36$, $b = 25/18$) mit skalarrelativistischem Douglas-Kroll-Hess 4-ter Ordnung.

Zusätzlich hinzugefügte flache Polarisationsfunktionen (+1p1d2f): 1p(0.07), 1d(0.05), 1f(0.30), 1f(0.10)

Tab. B.13.: Vergleich der Energien:

unkontrahierte DKH Energie:	-17261.20562583470 E_h
10s6p5d6f kontrahiert:	-17261.20550967552 E_h
10s6p5d6f kontrahiert + 1p1d2f:	-17261.20569099885 E_h

Tab. B.14.: Vergleich der Ionisierungspotentiale sphärischer Os-Atome (in eV)

Ionisierung	unkontrahiert	10s6p5d6f
s2d6 → s1d6:	6.41	6.41
s1d6 → s0d6:	21.59	21.59
s0d6 → s0d5:	19.31	19.32
s0d5 → s0d4:	48.02	48.02
s0d4 → s0d3:	58.74	58.74
s0d3 → s0d2:	69.92	69.91

Tab. B.15.: Vergleich der Spin-Bahn Aufspaltung sphärischer, unpolarisierter Os-Atome (in eV).
Besetzung der offenen Schalen: s(1.33) d(6.67)

aufgespaltene Schale	unkontrahiert	10s6p5d6f
5d	1.023	1.023
4f	3.113	3.111
5p	12.955	12.948

10 s	
165337300000.	.47601492134017D-05
16450041000.0	.17341785127585D-04
2573461700.00	.51067501498565D-04
516023820.000	.13157111658808D-03
123867700.000	.30587122733342D-03
33755743.0000	.67522277887954D-03
9914548.30000	.14556513275562D-02
3096957.40000	.30022591465593D-02
1028553.00000	.60373324380625D-02
357428.370000	.11977156619059D-01
1 s	
129857.630000	1.000000000000
1 s	
49115.8040000	1.000000000000
1 s	
19341.9820000	1.000000000000
1 s	
7901.61920000	1.000000000000
1 s	
3302.17770000	1.000000000000
1 s	
1410.61570000	1.000000000000
1 s	
618.649590000	1.000000000000
1 s	
245.673790000	1.000000000000
1 s	
111.222190000	1.000000000000
1 s	
44.7165320000	1.000000000000
1 s	
23.2977120000	1.000000000000
1 s	
9.32122460000	1.000000000000
1 s	
4.67223020000	1.000000000000
1 s	
1.35659830000	1.000000000000
1 s	
0.641380410000	1.000000000000
1 s	

0.130636250000	1.000000000000
1 s	
0.475413800000E-01	1.000000000000
6 p	
54369194.0000	.11346833741493D-04
7742180.70000	.37360421113163D-04
1594791.70000	.10857832575540D-03
403722.040000	.29775759270181D-03
118751.460000	.79948277423002D-03
39489.1760000	.21448694046463D-02
1 p	
14546.8550000	1.000000000000
1 p	
5828.75060000	1.000000000000
1 p	
2504.39160000	1.000000000000
1 p	
1143.22450000	1.000000000000
1 p	
550.290170000	1.000000000000
1 p	
276.830610000	1.000000000000
1 p	
144.269160000	1.000000000000
1 p	
76.7954050000	1.000000000000
1 p	
41.5872880000	1.000000000000
1 p	
23.0131500000	1.000000000000
1 p	
12.6656530000	1.000000000000
1 p	
6.84126480000	1.000000000000
1 p	
3.68641770000	1.000000000000
1 p	
1.90041960000	1.000000000000
1 p	
0.967687550000	1.000000000000
1 p	
0.473394060000	1.000000000000

1 p	
0.197173990000	1.000000000000
1 p	
0.070000000000	1.000000000000
5 d	
17143.7430000	.11480231342218D-03
4428.13310000	.81499186753638D-03
1569.10910000	.44591370511315D-02
652.267030000	.19727374196040D-01
297.996420000	.68750822731752D-01
1 d	
144.797610000	1.000000000000
1 d	
73.0181900000	1.000000000000
1 d	
37.6001350000	1.000000000000
1 d	
19.4136920000	1.000000000000
1 d	
9.75582590000	1.000000000000
1 d	
4.78212480000	1.000000000000
1 d	
2.24589910000	1.000000000000
1 d	
0.972261570000	1.000000000000
1 d	
0.391958330000	1.000000000000
1 d	
0.141080790000	1.000000000000
1 d	
0.050000000000	1.000000000000
6 f	
1032.78560000	.23489140574625D-03
328.202970000	.24977071378161D-02
136.868440000	.14034879126661D-01
65.5969990000	.49233215696589D-01
33.3710140000	.12772632552047
17.2974010000	.24729419508937
1 f	
8.78053240000	1.000000000000
1 f	

4.30093370000	1.00000000000
1 f	
1.98241560000	1.00000000000
1 f	
0.807655390000	1.00000000000
1 f	
0.300000000000	1.00000000000
1 f	
0.100000000000	1.00000000000

B.2.4. Zink - HiraoNakajimaContDKH

7 s	
70817880.0000	0.31214947855236D-04
7572294.00000	0.12019552810480D-03
1323068.00000	0.36860596242984D-03
302505.700000	0.10086258397525D-02
82854.2800000	0.26080247355833D-02
25950.9000000	0.66412776131427D-02
8984.71000000	0.17120522783515D-01
1 s	
3368.58800000	1.00000000000
1 s	
1348.75800000	1.00000000000
1 s	
567.243900000	1.00000000000
1 s	
248.306300000	1.00000000000
1 s	
111.905500000	1.00000000000
1 s	
50.4261700000	1.00000000000
1 s	
23.4282000000	1.00000000000
1 s	
11.0912600000	1.00000000000
1 s	
4.89705600000	1.00000000000
1 s	
2.25380200000	1.00000000000
1 s	

0.961268000000	1.000000000000
1 s	
0.155777000000	1.000000000000
1 s	
0.531356600000E-01	1.000000000000
5 p	
57518.0100000	0.66722099374679D-04
9362.77200000	0.40596158084390D-03
2418.08400000	0.21837344776408D-02
800.053500000	0.10002410956356D-01
310.058400000	0.37186266977416D-01
1 p	
133.372500000	1.000000000000
1 p	
61.7014800000	1.000000000000
1 p	
29.9587300000	1.000000000000
1 p	
15.1082500000	1.000000000000
1 p	
7.75174700000	1.000000000000
1 p	
4.08510600000	1.000000000000
1 p	
2.28201900000	1.000000000000
1 p	
1.37071600000	1.000000000000
1 p	
0.747676500000	1.000000000000
1 p	
0.318787700000	1.000000000000
1 p	
0.120000000000	1.000000000000
4 d	
299.803200000	0.11199688340410D-02
91.7951700000	0.87259593110803D-02
35.6373700000	0.38915599896750D-01
15.2162700000	0.11802478075951D+00
1 d	
6.85369200000	1.000000000000
1 d	
3.09721700000	1.000000000000

1 d	
1.35784900000	1.00000000000
1 d	
0.56523940000	1.00000000000
1 d	
0.21251050000	1.00000000000
1 d	
0.09000000000	1.00000000000
1 f	
8.02000000000	1.00000000000
1 f	
2.61400000000	1.00000000000
1 f	
0.83600000000	1.00000000000
1 f	
0.26730000000	1.00000000000

B.3. Besetzungszahlen

Tab. B.18.: CAS(13,10)-SCF am OsNi-Modellkomplex, *State Average* über 21 Zustände mit Spin $S = 1.5$ (3 Grundzustände, 18 Zustände mit Einfachanregung an Ni) und 6 Zustände mit Spin $S = 2.5$ (einfach angeregte Zustände an Os), **ohne** und **mit** Orbitaloptimierung. Die Anführungszeichen bedeuten, dass dies die entsprechenden Orbitale sein sollten.

Orbital	ohne Optimierung	mit Optimierung
„Ni t_{2g} “	1.712	1.703
	1.671	1.701
	1.653	1.618
„Os t_{2g} “	1.618	1.592
	1.591	1.591
	1.549	1.575
„Ni e_g “	1.532	1.561
	1.430	1.416
„Os e_g “	0.226	0.222
	0.012	0.016

Tab. B.19.: CAS(13,10)-SCF am OsNiZn-Modellkomplex, zwei verschiedene „Versuche“. *State Average* über 3 Zustände mit Spin $S = 1.5$ und einem Gewicht von 0.72 (Grundzustände), 18 Zustände mit Spin $S = 1.5$ und einem Gewicht von 0.18 (Zustände mit Einfachanregung am Ni) und 1 Zustand mit Spin $S = 3.5$ (Zustand mit Zweifachanregung am Os) mit einem Gewicht von 0.08, mit Orbitaloptimierung. Die Gewichte sind als Summe für die jeweilige Gruppe an Zuständen angegeben.

	erster „Versuch“		zweiter „Versuch“	
	Besetzungszahl	Orbitalenergie in E_h	Besetzungszahl	Orbitalenergie in E_h
Ni t_{2g}	1.924	-0.69653	1.925	-0.69603
	1.919	-0.69075	1.919	-0.68984
	1.919	-0.69071	1.918	-0.68920
Os t_{2g}	1.610	-0.33634	1.610	-0.33623
	1.610	-0.33394	1.610	-0.33437
	1.610	-0.31824	1.610	-0.31827
Ni e_g	1.121	-0.29970	1.123	-0.30221
	1.117	-0.29108	1.116	-0.28629
Os e_g	0.085	0.24253	0.085	0.24256
	0.085	0.24315	0.085	0.24316

Tab. B.20.: Vergleich der Besetzungszahlen von CASSCF und ROHF Rechnungen. Die CASSCF Rechnungen sowie die ROHF Rechnung in der dritten Spalte (a- & b-Parameter in Tab. B.22) haben die gleichen Gewichte: 3 GZ / Slater-Determinanten mit einem Gewicht von 0.72, 18 Zustände / Slater-Determinanten mit Einfachanregung am Ni und einem Gewicht von 0.18 und einen Zustand / Slater-Determinanten mit Zweifachanregung am Os und einem Gewicht von 0.08. Die ROHF Rechnungen in den Spalten vier und fünf (a- & b-Parameter in Tab. B.21) beinhalten darüber hinaus noch 6 Slater-Determinanten mit simultanen Anregungen an Os und Ni mit einem Gewicht von 0.02.

Orbital	Besetzung				
	CASSCF	CASSCF	ROHF	ROHF	ROHF
	ANO-RCC	ANO-RCC	ANO-RCC	ANO-RCC	kont. Hirao-Nak.
	1. Versuch	2. Versuch	Gew. CASSCF		
Ni t_{2g}	1.924	1.925	1.939	1.933	1.933
	1.919	1.919	1.939	1.933	1.933
	1.919	1.918	1.939	1.933	1.933
Os t_{2g}	1.610	1.610	1.612	1.600	1.600
	1.610	1.610	1.612	1.600	1.600
	1.610	1.610	1.612	1.600	1.600
Ni e_g	1.121	1.123	1.092	1.100	1.100
	1.117	1.116	1.092	1.100	1.100
Os e_g	0.085	0.085	0.082	0.100	0.100
	0.085	0.085	0.082	0.100	0.100

B.4. Verwendete Roothaan Parameter

Tab. B.21.: a- & b-Parameter für Os–Ni mit idealisierten Gewichten.

Gewichte			
Os Grundzustände	-	Ni Grundzustand	0.72
Os Grundzustände	-	Ni Einfachanregungen	0.18
Os Zweifachanregung	-	Ni Grundzustand	0.08
Os Zweifachanregung	-	Ni Einfachanregungen	0.02
Besetzungszahlen			
Ni t_{2g}		29/15	
Os t_{2g}		8/5	
Ni e_g		11/10	
Os e_g		1/10	
a- & b-Parameter			
Ni t_{2g}	-	Ni t_{2g}	a=840/841 b=840/841
Os t_{2g}	-	Ni t_{2g}	a=1 b=117/116
Os t_{2g}	-	Os t_{2g}	a=125/128 b=65/64
Ni e_g	-	Ni t_{2g}	a=315/319 b=320/319
Ni e_g	-	Os t_{2g}	a=1 b=53/44
Ni e_g	-	Ni e_g	a=120/121 b=200/121
Os e_g	-	Ni t_{2g}	a=1 b=30/29
Os e_g	-	Os t_{2g}	a=5/8 b=5/4
Os e_g	-	Ni e_g	a=1 b=20/11
Os e_g	-	Os e_g	a=10 b=20

Tab. B.22.: a- & b-Parameter für Os–Ni mit idealisierten Gewichten aber ohne simultane Anregungen an beiden Zentren. Die Gewichte wurden im Mathematica Skript auf 1 normiert.

Gewichte			
Os Grundzustände	-	Ni Grundzustand	0.72
Os Grundzustände	-	Ni Einfachanregungen	0.18
Os Zweifachanregung	-	Ni Grundzustand	0.08
Besetzungszahlen			
Ni t_{2g}		95/49	
Os t_{2g}		79/98	
Ni e_g		107/98	
Os e_g		4/49	
a- & b-Parameter			
Ni t_{2g}	-	Ni t_{2g}	a=9016/9025 b=9016/9025
Os t_{2g}	-	Ni t_{2g}	a=7497/7505 b=7546/7505
Os t_{2g}	-	Os t_{2g}	a=6076/62451 b=6272/6241
Ni e_g	-	Ni t_{2g}	a=2009/2033 b=10192/10165
Ni e_g	-	Os t_{2g}	a=8477/8453 b=10192/8453
Ni e_g	-	Ni e_g	a=11368/11449 b=19208/11449
Os e_g	-	Ni t_{2g}	a=98/95 b=98/95
Os e_g	-	Os t_{2g}	a=49/79 b=98/79
Os e_g	-	Ni e_g	a=98/107 b=196/107
Os e_g	-	Os e_g	a=49/4 b=49/2

Tab. B.23.: a- & b-Parameter für Os(1)–Ni(1)–Ni(2) mit idealisierten Gewichten

Gewichte					
Os(1) GZ	-	Ni(1) GZ	-	Ni(2) GZ	0.576
Os(1) GZ	-	Ni(1) 1fach	-	Ni(2) GZ	0.144
Os(1) GZ	-	Ni(1) GZ	-	Ni(2) 1fach	0.144
Os(1) GZ	-	Ni(1) 1fach	-	Ni(2) 1fach	0.036
Os(1) 2fach	-	Ni(1) GZ	-	Ni(2) GZ	0.064
Os(1) 2fach	-	Ni(1) 1fach	-	Ni(2) GZ	0.016
Os(1) 2fach	-	Ni(1) GZ	-	Ni(2) 1fach	0.016
Os(1) 2fach	-	Ni(1) 1fach	-	Ni(2) 1fach	0.004
Besetzungszahlen					
Ni(1) t _{2g}		481/250			
Ni(2) t _{2g}		481/250			
Os(1) t _{2g}		607/375			
Ni(1) e _g		557/500			
Ni(2) e _g		557/500			
Os(1) e _g		9/125			
a- & b-Parameter					
Ni(1) t _{2g}	-	Ni(1) t _{2g}	a=231000/231361	b=231000/231361	
Ni(2) t _{2g}	-	Ni(1) t _{2g}	a=160250/160173	b=2087500/2082249	
Ni(2) t _{2g}	-	Ni(2) t _{2g}	a=231000/231361	b=231000/231361	
Os(1) t _{2g}	-	Ni(1) t _{2g}	a=876125/875901	b=884500/875901	
Os(1) t _{2g}	-	Ni(2) t _{2g}	a=876125/875901	b=884500/875901	
Os(1) t _{2g}	-	Os(1) t _{2g}	a=358125/368449	b=368250/368449	
Ni(1) e _g	-	Ni(1) t _{2g}	a=264250/267917	b=269000/267917	
Ni(1) e _g	-	Ni(2) t _{2g}	a=61750/61827	b=827000/803751	
Ni(1) e _g	-	Os(1) t _{2g}	a=337875/338099	b=401000/338099	
Ni(1) e _g	-	Ni(1) e _g	a=307000/310249	b=500000/310249	
Ni(2) e _g	-	Ni(1) t _{2g}	a=61750/61827	b=827000/803751	
Ni(2) e _g	-	Ni(2) t _{2g}	a=264250/267917	b=269000/267917	
Ni(2) e _g	-	Os(1) t _{2g}	a=337875/338099	b=401000/338099	
Ni(2) e _g	-	Ni(1) e _g	a=311250/310249	b=508500/310249	
Ni(2) e _g	-	Ni(2) e _g	a=307000/310249	b=500000/310249	
Os(1) e _g	-	Ni(1) t _{2g}	a=12875/12987	b=500/481	
Os(1) e _g	-	Ni(2) t _{2g}	a=12875/12987	b=500/481	
Os(1) e _g	-	Os(1) t _{2g}	a=375/607	b=750/607	
Os(1) e _g	-	Ni(1) e _g	a=5125/5013	b=1000/557	
Os(1) e _g	-	Ni(2) e _g	a=5125/5013	b=1000/557	
Os(1) e _g	-	Os(1) e _g	a=125/9	b=250/9	

Tab. B.24.: a- & b-Parameter für Ni mit idealisierten Gewichten

Gewichte				
Ni GZ		0.800		
Ni 1fach		0.200		
Besetzungszahlen				
Ni(1) t_{2g}		29/15		
Ni(1) e_g		11/10		
a- & b-Parameter				
Ni t_{2g}	-	Ni t_{2g}	a=840/841	b=840/841
Ni e_g	-	Ni t_{2g}	a=315/319	b=320/319
Ni e_g	-	Ni e_g	a=120/121	b=200/121

Tab. B.25.: a- & b-Parameter für Os mit idealisierten Gewichten

Gewichte				
Os GZ		0.900		
Os 2fach		0.100		
Besetzungszahlen				
Ni(1) t_{2g}		8/5		
Ni(1) e_g		1/10		
a- & b-Parameter				
Os t_{2g}	-	Os t_{2g}	a=125/128	b=65/64
Os e_g	-	Os t_{2g}	a=5/8	b=5/4
Os e_g	-	Os e_g	a=10	b=20

Tab. B.26.: a- & b-Parameter für Os(1)–Os(2)–Ni(1) mit idealisierten Gewichten

Gewichte					
Os(1) GZ	-	Os(2) GZ	-	Ni(1) GZ	0.648
Os(1) GZ	-	Os(2) GZ	-	Ni(1) 1fach	0.162
Os(1) 2fach	-	Os(2) GZ	-	Ni(1) GZ	0.072
Os(1) GZ	-	Os(2) 2fach	-	Ni(1) GZ	0.072
Os(1) 2fach	-	Os(2) GZ	-	Ni(1) 1fach	0.018
Os(1) GZ	-	Os(2) 2fach	-	Ni(1) 1fach	0.018
Os(1) 2fach	-	Os(2) 2fach	-	Ni(1) GZ	0.008
Os(1) 2fach	-	Os(2) 2fach	-	Ni(1) 1fach	0.002
Besetzungszahlen					
Ni(1) t_{2g}		29/15			
Os(1) t_{2g}		8/5			
Os(2) t_{2g}		8/5			
Ni(1) e_g		11/10			
Os(1) e_g		1/10			
Os(2) e_g		1/10			
a- & b-Parameter					
Ni(1) t_{2g}	-	Ni(1) t_{2g}		a=840/841	b=840/841
Os(1) t_{2g}	-	Ni(1) t_{2g}		a=1	b=117/116
Os(1) t_{2g}	-	Os(1) t_{2g}		a=125/128	b=65/64
Os(2) t_{2g}	-	Ni(1) t_{2g}		a=1	b=117/116
Os(2) t_{2g}	-	Os(1) t_{2g}		a=1	b=17/16
Os(2) t_{2g}	-	Os(2) t_{2g}		a=125/128	b=65/64
Ni(1) e_g	-	Ni(1) t_{2g}		a=315/319	b=320/319
Ni(1) e_g	-	Os(1) t_{2g}		a=1	b=53/44
Ni(1) e_g	-	Os(2) t_{2g}		a=1	b=53/44
Ni(1) e_g	-	Ni(1) e_g		a=120/121	b=200/121
Os(1) e_g	-	Ni(1) t_{2g}		a=1	b=30/29
Os(1) e_g	-	Os(1) t_{2g}		a=5/8	b=5/4
Os(1) e_g	-	Os(2) t_{2g}		a=1	b=5/4
Os(1) e_g	-	Ni(1) e_g		a=1	b=20/11
Os(1) e_g	-	Os(1) e_g		a=10	b=20
Os(2) e_g	-	Ni(1) t_{2g}		a=1	b=30/29
Os(2) e_g	-	Os(1) t_{2g}		a=1	b=5/4
Os(2) e_g	-	Os(2) t_{2g}		a=5/8	b=5/4
Os(2) e_g	-	Ni(1) e_g		a=1	b=20/11
Os(2) e_g	-	Os(1) e_g		a=1	b=2
Os(2) e_g	-	Os(2) e_g		a=10	b=20

Tab. B.27.: a- & b-Parameter für Os–Os mit idealisierten Gewichten.

Gewichte				
Os(1) Grundzustände	-	Os(2) Grundzustand	0.81	
Os(1) Grundzustände	-	Os(2) Zweifachanregung	0.09	
Os(1) Zweifachanregung	-	Os(2) Grundzustände	0.09	
Os(1) Zweifachanregung	-	Os(2) Zweifachanregung	0.01	
Besetzungszahlen				
Os(1) t_{2g}		8/5		
Os(2) t_{2g}		8/5		
Os(1) e_g		1/10		
Os(2) e_g		1/10		
a- & b-Parameter				
Os(1) t_{2g}	-	Os(1) t_{2g}	a=125/128	b=65/64
Os(2) t_{2g}	-	Os(1) t_{2g}	a= 1	b= 17/16
Os(2) t_{2g}	-	Os(2) t_{2g}	a=125/128	b=65/64
Os(1) e_g	-	Os(1) t_{2g}	a= 5/8	b= 5/4
Os(1) e_g	-	Os(2) t_{2g}	a= 1	b= 5/4
Os(1) e_g	-	Os(1) e_g	a= 10	b= 20
Os(2) e_g	-	Os(1) t_{2g}	a= 1	b= 5/4
Os(2) e_g	-	Os(2) t_{2g}	a= 5/8	b= 5/4
Os(2) e_g	-	Os(1) e_g	a= 1	b= 2
Os(2) e_g	-	Os(2) e_g	a= 10	b= 20

Tab. B.28.: a- & b-Parameter für Os(1)–Ni(1)–Ni(2) mit idealisierten Gewichten

Gewichte					
Os(1) GZ	-	Ni(1) GZ	-	Ni(2) GZ	0.576
Os(1) GZ	-	Ni(1) 1fach	-	Ni(2) GZ	0.144
Os(1) GZ	-	Ni(1) GZ	-	Ni(2) 1fach	0.144
Os(1) GZ	-	Ni(1) 1fach	-	Ni(2) 1fach	0.036
Os(1) 2fach	-	Ni(1) GZ	-	Ni(2) GZ	0.064
Os(1) 2fach	-	Ni(1) 1fach	-	Ni(2) GZ	0.016
Os(1) 2fach	-	Ni(1) GZ	-	Ni(2) 1fach	0.016
Os(1) 2fach	-	Ni(1) 1fach	-	Ni(2) 1fach	0.004
Besetzungszahlen					
Ni(1) t _{2g}		29/15			
Ni(2) t _{2g}		29/15			
Os(1) t _{2g}		8/5			
Ni(1) e _g		11/10			
Ni(2) e _g		11/10			
Os(1) e _g		1/10			
a- & b-Parameter					
Ni(1) t _{2g}	-	Ni(1) t _{2g}	a=840/841	b=840/841	
Ni(2) t _{2g}	-	Ni(1) t _{2g}	a=1/1	b=842/841	
Ni(2) t _{2g}	-	Ni(2) t _{2g}	a=840/841	b=840/841	
Os(1) t _{2g}	-	Ni(1) t _{2g}	a=1/1	b=117/116	
Os(1) t _{2g}	-	Ni(2) t _{2g}	a=1/1	b=117/116	
Os(1) t _{2g}	-	Os(1) t _{2g}	a=125/128	b=65/64	
Ni(1) e _g	-	Ni(1) t _{2g}	a=315/319	b=320/319	
Ni(1) e _g	-	Ni(2) t _{2g}	a=1/1	b=328/319	
Ni(1) e _g	-	Os(1) t _{2g}	a=1/1	b=53/44	
Ni(1) e _g	-	Ni(1) e _g	a=120/121	b=200/121	
Ni(2) e _g	-	Ni(1) t _{2g}	a=1/1	b=328/319	
Ni(2) e _g	-	Ni(2) t _{2g}	a=315/319	b=320/319	
Ni(2) e _g	-	Os(1) t _{2g}	a=1/1	b=53/44	
Ni(2) e _g	-	Ni(1) e _g	a=1/1	b=202/121	
Ni(2) e _g	-	Ni(2) e _g	a=120/121	b=200/121	
Os(1) e _g	-	Ni(1) t _{2g}	a=1/1	b=30/29	
Os(1) e _g	-	Ni(2) t _{2g}	a=1/1	b=30/29	
Os(1) e _g	-	Os(1) t _{2g}	a=5/8	b=5/4	
Os(1) e _g	-	Ni(1) e _g	a=1/1	b=20/11	
Os(1) e _g	-	Ni(2) e _g	a=1/1	b=20/11	
Os(1) e _g	-	Os(1) e _g	a=10/1	b=20/1	

B.5. Aufspaltungen

Tab. B.29.: CASOCI Aufspaltungen ohne Spin-Bahn Wechselwirkung der drei niedrig liegenden Multipletts für alle Os(x)-Ni(y) Kombinationen. Δ ist die Austauschkopplungen für die jeweiligen Multipletts, $\bar{\Delta}$ ist die mittlere Austauschkopplung der drei Multipletts und \bar{J} ist die mit **SpinH** berechnete mittlere Kopplungskonstante. Werte in cm^{-1} .

	Os(1)-Ni(1)	Os(1)-Ni(2)	Os(1)-Ni(3)	Os(2)-Ni(1)	Os(2)-Ni(2)	Os(2)-Ni(3)
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	14.160	7.829	2.386	8.289	2.084	9.027
	14.160	7.829	2.386	8.289	2.084	9.027
Δ	14.160	7.829	2.386	8.289	2.084	9.027
	337.442	332.141	325.606	378.741	379.001	385.400
	337.442	332.141	325.606	378.741	379.001	385.400
	337.442	332.141	325.606	378.741	379.001	385.400
	337.442	332.141	325.606	378.741	379.001	385.400
	342.726	339.396	333.360	383.345	391.049	388.376
	342.726	339.396	333.360	383.345	391.049	388.376
Δ	5.284	7.255	7.754	4.604	12.048	2.976
	681.539	682.651	664.270	585.071	581.830	590.515
	681.539	682.651	664.270	585.071	581.830	590.515
	681.539	682.651	664.270	585.071	581.830	590.515
	681.539	682.651	664.270	585.071	581.830	590.515
	687.618	687.151	677.843	592.061	585.632	594.757
	687.618	687.151	677.843	592.061	585.632	594.757
Δ	6.079	4.500	13.573	6.990	3.802	4.242
$\bar{\Delta}$	8.508	6.528	7.904	6.628	5.978	5.415
\bar{J}	-5.670	-4.350	-5.270	4.420	-3.990	-3.610

Tab. B.30.: SpinH Input Parameter und erhaltene Aufspaltungen aller Os(x)-Ni(y) Kombinationen zur Kontrolle. Werte in cm^{-1} .

	Os(1)-Ni(1)	Os(1)-Ni(2)	Os(1)-Ni(3)	Os(2)-Ni(1)	Os(2)-Ni(2)	Os(2)-Ni(3)
Spin-Bahn W.w. nur am Ni						
SpinH Input						
J	-9.440	-5.220	-1.590	-5.520	-1.390	-6.020
d _{xx}	-0.610	-1.048	-0.732	-0.626	-0.858	-0.792
d _{yy}	-0.610	-1.048	-0.732	-0.626	-0.858	-0.792
d _{zz}	1.220	2.096	1.464	1.252	1.716	1.584
SpinH Aufspaltung						
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	1.270	2.337	1.776	1.339	2.152	1.710
	1.270	2.337	1.776	1.339	2.152	1.710
	14.210	9.360	3.742	9.080	3.815	10.074
	14.210	9.360	3.742	9.080	3.815	10.074
Spin-Bahn W.w. nur am Os						
SpinH Input						
J	-5.670	-4.350	-5.270	-4.420	-3.990	-3.610
d _{ij,xx}	-0.960	-0.770	-0.610	-0.300	-0.310	-0.530
d _{ij,yy}	-0.960	-0.770	-0.610	-0.300	-0.310	-0.530
d _{ij,zz}	1.920	1.540	1.220	0.600	0.620	1.060
SpinH Aufspaltung						
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	1.968	1.580	1.242	0.606	0.628	1.084
	1.968	1.580	1.242	0.606	0.628	1.084
	9.562	7.376	8.559	6.943	6.310	5.992
	9.562	7.376	8.559	6.943	6.310	5.992
Spin-Bahn W.w. nur am Os, neue J						
SpinH Input						
J	-3.486	-2.553	-3.180	-3.572	-2.867	-2.375
d _{ij,xx}	-0.952	-0.756	-0.610	-0.295	-0.310	-0.525
d _{ij,yy}	-0.952	-0.756	-0.610	-0.295	-0.310	-0.525
d _{ij,zz}	1.904	1.512	1.220	0.590	0.620	1.050
SpinH Aufspaltung						
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	1.976	1.573	1.254	0.598	0.630	1.083
	1.976	1.573	1.254	0.598	0.630	1.083
	6.326	4.708	5.449	5.668	4.631	4.154
	6.326	4.708	5.449	5.668	4.631	4.154

Tab. B.31.: SpinH Input und Aufspaltungen aller Os(x)-Ni(y). D- und D_{ij} -Tensoren wurden gemeinsam verwendet. Einmal stehen die magnetischen Achsen mit den betragsmäßig größten Elementen parallel und einmal orthogonal zueinander. Werte in cm^{-1} .

	Os(1)-Ni(1)	Os(1)-Ni(2)	Os(1)-Ni(3)	Os(2)-Ni(1)	Os(2)-Ni(2)	Os(2)-Ni(3)
SpinH Input						
J	-3.486	-2.553	-3.180	-3.572	-2.867	-2.375
d_{xx}	-0.610	-1.048	-0.732	-0.626	-0.858	-0.792
d_{yy}	-0.610	-1.048	-0.732	-0.626	-0.858	-0.792
d_{zz}	1.220	2.096	1.464	1.252	1.716	1.584
D_{ij} parallel						
$d_{ij,xx}$	-0.952	-0.756	-0.610	-0.295	-0.310	-0.525
$d_{ij,yy}$	-0.952	-0.756	-0.610	-0.295	-0.310	-0.525
$d_{ij,zz}$	1.904	1.512	1.220	0.590	0.620	1.050
SpinH Aufspaltung parallel						
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3.129	3.763	2.743	1.914	2.505	2.746
	3.129	3.763	2.743	1.914	2.505	2.746
	6.802	5.944	6.230	6.423	5.817	5.104
	6.802	5.944	6.230	6.423	5.817	5.104
D_{ij} orthogonal						
$d_{ij,xx}$	-0.952	-0.756	-0.610	-0.295	-0.310	-0.525
$d_{ij,yy}$	1.904	1.512	1.220	0.590	0.620	1.050
$d_{ij,zz}$	-0.952	-0.756	-0.610	-0.295	-0.310	-0.525
SpinH Aufspaltung orthogonal						
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	1.916	2.464	1.642	1.250	1.836	1.776
	1.916	2.464	1.642	1.250	1.836	1.776
	6.616	5.983	6.039	6.234	5.716	5.037
	6.616	5.983	6.039	6.234	5.716	5.037

Tab. B.32.: Vergleich der SpinH Aufspaltungen, die mit dem D-Tensor aus der Aniso Rechnung an Ni(1), Ni(2) und Ni(3) in Tab. 4.13 erhalten wurden, mit den CASOCI Aufspaltungen ohne Spin-Bahn Wechselwirkung an Osmium von Os(x)-Ni(y) aus Tab. 4.6. Kopplungskonstanten aus Tab. 4.5. Werte in cm^{-1} .

Ni(1)							
SpinH	Aniso	Ni(1)	Os(1)-Ni(1)	SpinH	Aniso	Ni(1)	Os(2)-Ni(2)
		J = -9.440				J = -5.520	
		0.000	0.000			0.000	0.000
		0.000	0.000			0.000	0.000
		1.332	1.267			1.305	1.338
		1.332	1.267			1.305	1.338
		14.927	14.788			9.107	9.067
		14.927	14.788			9.107	9.067
Ni(1)							
SpinH	Aniso	Ni(2)	Os(1)-Ni(2)	SpinH	Aniso	Ni(2)	Os(2)-Ni(2)
		J = -5.220				J = -1.390	
		0.000	0.000			0.000	0.000
		0.000	0.000			0.000	0.000
			2.331				2.147
			2.331				2.147
			9.492				4.704
			9.492				4.704
Ni(3)							
SpinH	Aniso	Ni(3)	Os(1)-Ni(3)	SpinH	Aniso	Ni(3)	Os(2)-Ni(3)
		J = -1.590				J = -6.020	
		0.000	0.000			0.000	0.000
		0.000	0.000			0.000	0.000
			1.771				1.710
			1.771				1.710
			4.010				10.063
			4.010				10.063

Tab. B.33.: CASOCI Aufspaltungen mit Spin-Bahn Wechselwirkung nur am Os und HiraoNakajimaContDKH Basis auch am Zn für alle Os(x)-Ni(y) Kombinationen, sowie die daraus mit SpinH ermittelten Kopplungskonstanten. Werte in cm^{-1} .

Os(1)-Ni(1)	Os(1)-Ni(2)	Os(1)-Ni(3)	Os(2)-Ni(1)	Os(2)-Ni(2)	Os(2)-Ni(3)
CASOCI Aufspaltung					
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1.976	1.576	1.256	0.600	0.630	1.077
1.976	1.576	1.256	0.600	0.630	1.077
6.326	4.717	5.455	5.676	4.636	4.156
6.326	4.717	5.455	5.676	4.636	4.156
J					
-3.482	-2.543	-3.184	-3.576	-2.870	-2.380

Tab. B.34.: CASOCI Aufspaltungen mit allen 36 Zuständen ohne Spin-Bahn Wechselwirkung für Os(1)-Os(2). Werte in cm^{-1} .

<u>Os(1)-Os(2)</u>
0.000
0.000
0.000
0.368
333.033
335.182
335.182
335.182
388.447
390.195
390.195
390.195
587.372
587.470
587.470
587.470
675.317
675.317
675.317
675.807
712.121
712.709
712.709
712.709
918.244
918.812
918.812
918.812
1058.077
1058.077
1058.077
1058.141
1264.210
1264.846
1264.846
<u>1264.846</u>

B.5.1. CASOCI Aufspaltungen des Os₂Ni₃-Komplexes in C₃ Symmetrie

Tab. B.35.: CASOCI Aufspaltungen der drei niedrigsten Dubletts für alle Os(*x*) Kombinationen. Werte in cm⁻¹.

Os(1)	Os(2)
0.000	0.000
0.000	0.000
4525.305	4524.883
4525.305	4524.883
4718.386	4719.284
4718.386	4719.284

Tab. B.36.: CASOCI Aufspaltungen mit HiraoNakajimaContDKH Basis auch am Zn für alle Ni(*x*). Werte in cm⁻¹.

Ni(1)	Ni(2)	Ni(3)
0.000	0.000	0.000
2.994	2.997	2.999
6.366	6.351	6.357

Tab. B.37.: CASOCI Aufspaltungen für alle Os(*x*)-Ni(*y*) Kombinationen. Werte in cm⁻¹.

Os(1)-Ni(1)	Os(1)-Ni(2)	Os(1)-Ni(3)	Os(2)-Ni(1)	Os(2)-Ni(2)	Os(2)-Ni(3)
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
4.262	4.261	4.260	4.128	4.146	4.129
4.262	4.261	4.260	4.128	4.146	4.129
9.542	9.552	9.541	9.548	9.555	9.545
9.542	9.552	9.541	9.548	9.555	9.545

Tab. B.38.: CASOCI Aufspaltungen mit Spin-Bahn Wechselwirkung nur am Os für alle Os(*x*)-Ni(*y*) Kombinationen. Werte in cm⁻¹.

Os(1)-Ni(1)	Os(1)-Ni(2)	Os(1)-Ni(3)	Os(2)-Ni(1)	Os(2)-Ni(2)	Os(2)-Ni(3)
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1.006	0.998	1.007	0.869	0.878	0.872
1.006	0.998	1.007	0.869	0.878	0.872
6.387	6.386	6.387	6.359	6.361	6.359
6.387	6.386	6.387	6.359	6.361	6.359

Tab. B.39.: CASOCI Aufspaltungen aller Os(1)-Os(2)-Ni(x) Kombinationen. Werte in cm^{-1} .

Os(1)-Os(2)- Ni(1)	Os(1)-Os(2)- Ni(2)	Os(1)-Os(2)- Ni(3)
0.000	0.000	0.000
0.103	0.102	0.103
2.282	2.287	2.281
3.651	3.655	3.651
4.481	4.480	4.476
5.383	5.384	5.372
6.763	6.759	6.763
10.036	10.035	10.033
10.475	10.478	10.449
11.678	11.680	11.651
12.821	12.820	12.797
15.335	15.333	15.318

Tab. B.40.: CASOCI Aufspaltungen aller Os(x)-Ni(y)-Ni(z) Kombinationen. Werte in cm^{-1} .

Os(1)- Ni(1)-Ni(2)	Os(1)- Ni(1)-Ni(3)	Os(1)- Ni(2)-Ni(3)	Os(2)- Ni(1)-Ni(2)	Os(2)- Ni(1)-Ni(3)	Os(2)- Ni(2)-Ni(3)
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2.931	2.939	2.941	2.900	2.909	2.916
2.931	2.939	2.941	2.900	2.909	2.916
5.117	5.120	5.123	5.009	5.010	5.008
5.117	5.120	5.123	5.009	5.010	5.008
6.881	6.886	6.887	6.748	6.747	6.756
6.881	6.886	6.887	6.748	6.747	6.756
8.482	8.479	8.483	8.448	8.443	8.446
8.482	8.479	8.483	8.448	8.443	8.446
10.664	10.668	10.664	10.522	10.518	10.516
10.664	10.668	10.664	10.522	10.518	10.516
12.724	12.731	12.731	12.738	12.745	12.747
12.724	12.731	12.731	12.738	12.745	12.747
14.690	14.690	14.692	14.620	14.616	14.622
14.690	14.690	14.692	14.620	14.616	14.622
18.334	18.331	18.325	18.380	18.374	18.373
18.334	18.331	18.325	18.380	18.374	18.373

B.6. Tensoren

B.6.1. Os₂Ni₃-Komplex

Nickel D-Tensoren aus Einzentren-Rechnungen

Tab. B.41.: Nickel D-Tensoren. Werte in cm⁻¹.

Ni(1)		
-0.92180		
-0.79605	0.64169	
-0.07046	0.18110	0.28011
Ni(2)		
-1.67863		
-0.72535	0.84563	
-0.74731	0.89673	0.83301
Ni(3)		
0.75232		
-0.42987	-1.23893	
0.76391	-0.47905	0.48660

Tab. B.42.: Nickel D-Tensoren, HiraoNakajimaContDKH Basis auch am Zn. Werte in cm⁻¹.

Ni(1)		
-0.90806	0.79351	0.06891
0.79351	0.62368	0.16898
0.06891	0.16898	0.28439
Ni(2)		
-1.67685	0.73086	0.73798
0.73086	0.84229	0.90865
0.73798	0.90865	0.83457
Ni(3)		
0.74619	0.42395	-0.76795
0.42395	-1.24231	-0.47845
-0.76795	-0.47845	0.49613

Tab. B.43.: Nickel D-Tensoren im Koordinatensystem Tab. 4.27. Werte in cm^{-1} .

Ni(1)		
0.20887	0.35956	-0.96585
0.35956	0.35949	-0.00848
-0.96585	-0.00848	-0.56836
Ni(2)		
0.62659	-0.25833	-1.89210
-0.25833	-0.11342	-0.17924
-1.89210	-0.17924	-0.51317
Ni(3)		
-0.10872	0.23427	0.74020
0.23427	0.49543	1.16848
0.74020	1.16848	-0.38671

Anisotrope Austausch Tensoren aus Zweizentren-Rechnungen

Tab. B.44.: Osmium-Nickel D_{ij} -Tensoren. Werte in cm^{-1} .

Os(1)-Ni(1)			Os(2)-Ni(1)		
0.30795			-0.40668		
0.44961	0.98970		0.23949	0.41943	
0.85371	-0.78621	-1.29765	0.17622	-0.09591	-0.01275
Os(1)-Ni(2)			Os(2)-Ni(2)		
-0.72006			0.07641		
0.76023	1.05006		0.34518	-0.19878	
-0.54972	0.33663	-0.11000	-0.01962	0.38349	0.12237
Os(1)-Ni(3)			Os(2)-Ni(3)		
0.60516			0.50793		
-0.63765	-0.49539		0.18849	0.51219	
0.25884	0.62484	-0.10977	0.13077	-0.21153	-1.02015

Tab. B.45.: Osmium-Nickel D_{ij} -Tensoren, HiraoNakajimaContDKH Basis auch am Zn. Werte in cm^{-1} .

Os(1)-Ni(1)			Os(2)-Ni(1)		
0.91908	-0.06342	-0.58251	-0.37407	-0.33936	-0.10959
-0.06342	0.02658	-1.31010	-0.33936	0.27654	-0.17337
-0.58251	-1.31010	-0.94563	-0.10959	-0.17337	0.09753
Os(1)-Ni(2)			Os(2)-Ni(2)		
-1.15482	-0.72792	0.51297	0.09369	-0.21558	-0.01368
-0.72792	0.82926	0.07179	-0.21558	-0.46890	0.25773
0.51297	0.07179	0.32556	-0.01368	0.25773	0.37521
Os(1)-Ni(3)			Os(2)-Ni(3)		
0.64392	0.12657	-0.10311	0.49263	0.01032	-0.01572
0.12657	-0.67986	0.84726	0.01032	0.52227	-0.31155
-0.10311	0.84726	0.03594	-0.01572	-0.31155	-1.01490

Tab. B.46.: Osmium-Nickel D_{ij} -Tensoren im Koordinatensystem Tab. 4.27. Werte in cm^{-1} .

Os(1)-Ni(1)			Os(2)-Ni(1)		
-0.60270	0.72246	1.32588	-0.52461	-0.13524	-0.08196
0.72246	0.85692	-0.26169	-0.13524	0.29202	-0.19464
1.32588	-0.26169	-0.25422	-0.08196	-0.19464	0.23259
Os(1)-Ni(2)			Os(2)-Ni(2)		
-0.55719	-0.70986	-0.69603	0.02031	-0.3552	0.02415
-0.70986	0.19794	-0.79626	-0.3552	-0.2541	0.33351
-0.69603	-0.79626	0.35925	0.02415	0.33351	0.23379
Os(1)-Ni(3)			Os(2)-Ni(3)		
0.61980	0.00984	0.03159	0.03789	0.56388	0.46065
0.00984	-1.01592	0.62919	0.56388	-0.0606	-0.58065
0.03159	0.62919	0.39612	0.46065	-0.58065	0.02271

Osmium und Nickel g-Tensoren aus Einzentren-Rechnungen

Tab. B.47.: Nickel g-Tensoren, HiraoNakajimaContDKH Basis auch am Zn.

Ni(1)		
2.25745	-0.00698	-0.00032
-0.00698	2.24665	-0.00187
-0.00032	-0.00187	2.25008
Ni(2)		
2.26985	-0.00536	-0.00804
-0.00536	2.24846	-0.00529
-0.00804	-0.00529	2.25247
Ni(3)		
2.24607	-0.00300	0.00432
-0.00300	2.25744	0.00314
0.00432	0.00314	2.24979

Tab. B.48.: Nickel g-Tensoren, im Koordinatensystem Tab. 4.27.

Ni(1)		
2.24881	-0.00377	0.00731
-0.00377	2.24949	-0.00023
0.00731	-0.00023	2.25588
Ni(2)		
2.2513	0.00219	0.01392
0.00219	2.25703	0.00456
0.01392	0.00456	2.26247
Ni(3)		
2.25121	-0.00244	-0.00474
-0.00244	2.24835	-0.00595
-0.00474	-0.00595	2.25373

Tab. B.49.: Osmium g-Tensoren, HiraoNakajimaContDKH Basis auch am Zn.

Os(1)		
-1.98558	-0.19309	0.09998
-0.19309	-2.09803	-0.12858
0.09998	-0.12858	-1.78428
Os(2)		
-1.90339	-0.26224	0.10884
-0.26224	-2.04719	-0.14233
0.10884	-0.14233	-1.94002

Tab. B.50.: Osmium g-Tensoren, im Koordinatensystem Tab. 4.27.

Os(1)		
-2.05241	-0.26089	0.09826
-0.26089	-1.84493	-0.02099
0.09826	-0.02099	-1.97056
Os(2)		
-2.07007	-0.22626	0.18237
-0.22626	-1.91347	-0.11612
0.18237	-0.11612	-1.90705

B.6.2. Os₂Ni₃-Komplex in C₃ Symmetrie

Tensoren aus Ein- und Zweizentren-Rechnungen

Tab. B.51.: Osmium g-Tensoren.

Os(1)		
-2.07782	-0.00034	-0.00003
-0.00034	-2.07765	-0.00001
-0.00003	-0.00001	-1.62678
Os(2)		
-2.07763	0.00009	0.00008
0.00009	-2.07739	0.00001
0.00008	0.00001	-1.62900

Tab. B.52.: Nickel g-Tensoren.

Ni(1)		
2.34393	0.00004	-0.00079
0.00004	2.29575	0.00777
-0.00079	0.00777	2.31557
Ni(2)		
2.30780	0.02082	0.00707
0.02082	2.33182	-0.00326
0.00707	-0.00326	2.31564
Ni(3)		
2.30776	-0.02083	-0.00634
-0.02083	2.33182	-0.00457
-0.00634	-0.00457	2.31560

Tab. B.53.: Nickel D-Tensoren. Werte in cm^{-1} .

Ni(1)		
-3.24320	-0.00436	0.10497
-0.00436	2.85990	-0.84321
0.10497	-0.84321	0.38330
Ni(2)		
1.33863	-2.63813	-0.77207
-2.63813	-1.71039	0.33514
-0.77207	0.33514	0.37176
Ni(3)		
1.34071	2.63854	0.67242
2.63854	-1.71374	0.51303
0.67242	0.51303	0.37303

Tab. B.54.: Osmium-Nickel D_{ij} -Tensoren und J-Parameter. Werte in cm^{-1} .

Os(1)-Ni(1)			Os(2)-Ni(1)		
-0.65547	-0.29031	0.52962	-0.58704	0.25071	-0.41778
-0.29031	0.46452	0.23073	0.25071	0.41676	0.23505
0.52962	0.23073	0.19095	-0.41778	0.23505	0.17028
J = -3.907			J = -3.937		
Os(1)-Ni(2)			Os(2)-Ni(2)		
0.43242	-0.33924	-0.06225	-0.05328	-0.56463	0.41637
-0.33924	-0.62217	-0.56826	-0.56463	-0.11883	0.25032
-0.06225	-0.56826	0.18975	0.41637	0.25032	0.17208
J = -3.909			J = -3.936		
Os(1)-Ni(3)			Os(2)-Ni(3)		
-0.06729	0.63030	-0.46554	0.38469	0.30897	0.00675
0.63030	-0.12330	0.34431	0.30897	-0.55488	-0.48252
-0.46554	0.34431	0.19062	0.00675	-0.48252	0.17019
J = -3.906			J = -3.937		
J _{avg} = -3.907			J _{avg} = -3.937		

Tensoren nach Spinrotation

Tab. B.55.: Os(2)-Ni(1) Tensoren nach Spinrotation. Werte in cm^{-1} .

D _{ij} -Tensor Os(2)-Ni(1)		
2.93387	0.25071	0.41778
-0.25071	-5.11041	-0.23505
0.41778	0.23505	2.17655
J _{neu} = 1.59017		

Tab. B.56.: Os(1)-Ni(2) Tensoren nach Rotation um -120° und anschließender Spinrotation. Werte in cm^{-1} .

Nach Rotation um -120°		
g-Tensor Ni(2)		
2.34385	-0.00001	-0.00071
-0.00001	2.29577	0.00775
-0.00071	0.00775	2.31564
D-Tensor Ni(2)		
-3.23282	-0.0012	0.0958
-0.0012	2.86106	-0.8362
0.0958	-0.8362	0.37176
D _{ij} -Tensor Os(1)-Ni(2)		
-0.65231	-0.28703	0.52325
-0.28703	0.46256	0.23022
0.52325	0.23022	0.18975
J _{avg} = -3.907		
Nach Spinrotation		
D _{ij} -Tensor Os(1)-Ni(2)		
2.94860	-0.28703	-0.52325
0.28703	-5.05515	-0.23022
-0.52325	0.23022	2.10654
J _{neu} = 1.61071		

Tab. B.57.: Tensoren zur Berechnung aller Os(x)-Ni(y) Kombinationen mit SpinH. Tensoren mit „Beteiligung“ von Ni(2) wurden nach Gl. 4.8 und Gl. 4.9 um -120° gedreht und Tensoren mit „Beteiligung“ von Ni(3) um 120° . Bei den D_{ij} -Tensoren wurde eine Spinrotation mit Gl. 4.2 durchgeführt. Werte in cm^{-1} .

g-Tensor Os(1)			g-Tensor Os(2)		
-2.07782	-0.00034	-0.00003	-2.07763	0.00009	0.00008
-0.00034	-2.07765	-0.00001	0.00009	-2.07739	0.00001
-0.00003	-0.00001	-1.62678	0.00008	0.00001	-1.62900
D-Tensor Ni(1)			g-Tensor Ni(1)		
-3.24320	-0.00436	0.10497	2.34393	0.00004	-0.00079
-0.00436	2.85990	-0.84321	0.00004	2.29575	0.00777
0.10497	-0.84321	0.38330	-0.00079	0.00777	2.31557
D-Tensor Ni(2)			g-Tensor Ni(2)		
-3.23282	-0.00120	0.09580	2.34385	-0.00001	-0.00071
-0.00120	2.86106	-0.83620	-0.00001	2.29577	0.00775
0.09580	-0.83620	0.37176	-0.00071	0.00775	2.31564
D-Tensor Ni(3)			g-Tensor Ni(3)		
-3.23517	0.00335	0.10809	2.34384	0.00000	-0.00079
0.00335	2.86214	-0.83885	0.00000	2.29574	0.00778
0.10809	-0.83885	0.37303	-0.00079	0.00778	2.31560
D_{ij} -Tensor Os(1)-Ni(1)			D_{ij} -Tensor Os(2)-Ni(1)		
2.95046	-0.29031	-0.52962	2.93387	0.25071	0.41778
0.29031	-5.05449	-0.23073	-0.25071	-5.11041	-0.23505
-0.52962	0.23073	2.10404	0.41778	0.23505	2.17655
$J_{neu} = 1.61201$			$J_{neu} = 1.59017$		
D_{ij} -Tensor Os(1)-Ni(2)			D_{ij} -Tensor Os(2)-Ni(2)		
2.94860	-0.28703	-0.52325	2.93654	0.25393	0.42497
0.28703	-5.05515	-0.23022	-0.25393	-5.10957	-0.23543
-0.52325	0.23022	2.10654	0.42497	0.23543	2.17303
$J_{neu} = 1.61071$			$J_{neu} = 1.59189$		
D_{ij} -Tensor Os(1)-Ni(3)			D_{ij} -Tensor Os(2)-Ni(3)		
2.95012	-0.29090	-0.53095	2.93398	0.25236	0.42125
0.29090	-5.05315	-0.23101	-0.25236	-5.11021	-0.23541
-0.53095	0.23101	2.10435	0.42125	0.23541	2.17623
$J_{neu} = 1.61203$			$J_{neu} = 1.59058$		

Tab. B.58.: g-, D- und D_{ij} -Tensoren aller Ni(x) und Os(x)-Ni(y) nach räumlicher Rotation um die z -Achse bei $\theta = 0^\circ$, $\theta = -120^\circ$ und $\theta = 120^\circ$. Rotationen nach Gl. 4.8 und Gl. 4.9. Bei den D_{ij} -Tensoren wurde auch eine Spinrotation mit Gl. 4.2 durchgeführt. Werte in cm^{-1} .

$\theta = 0^\circ$					
D-Tensor Ni(1)			g-Tensor Ni(1)		
-3.24320	-0.00436	0.10497	2.34393	0.00004	-0.00079
-0.00436	2.85990	-0.84321	0.00004	2.29575	0.00777
0.10497	-0.84321	0.38330	-0.00079	0.00777	2.31557
D-Tensor Ni(2)			g-Tensor Ni(2)		
1.33863	-2.63813	-0.77207	2.30780	0.02082	0.00707
-2.63813	-1.71039	0.33514	0.02082	2.33182	-0.00326
-0.77207	0.33514	0.37176	0.00707	-0.00326	2.31564
D-Tensor Ni(3)			g-Tensor Ni(3)		
1.34071	2.63854	0.67242	2.30776	-0.02083	-0.00634
2.63854	-1.71374	0.51303	-0.02083	2.33182	-0.00457
0.67242	0.51303	0.37303	-0.00634	-0.00457	2.31560
D _{ij} -Tensor Os(1)-Ni(1)			D _{ij} -Tensor Os(2)-Ni(1)		
2.95046	-0.29031	-0.52962	2.93387	0.25071	0.41778
0.29031	-5.05449	-0.23073	-0.25071	-5.11041	-0.23505
-0.52962	0.23073	2.10404	0.41778	0.23505	2.17655
$J_{neu} = 1.61201$			$J_{neu} = 1.59017$		
D _{ij} -Tensor Os(1)-Ni(2)			D _{ij} -Tensor Os(2)-Ni(2)		
2.58836	-0.33924	0.06225	2.75716	-0.56463	-0.41637
0.33924	-5.41939	0.56826	0.56463	-5.28895	-0.25032
0.06225	-0.56826	2.83103	-0.41637	0.25032	2.53180
$J_{neu} = 0.88822$			$J_{neu} = 1.23312$		
D _{ij} -Tensor Os(1)-Ni(3)			D _{ij} -Tensor Os(2)-Ni(3)		
2.75417	0.63030	0.46554	2.60990	0.30897	-0.00675
-0.63030	-5.25042	-0.34431	-0.30897	-5.43429	0.48252
0.46554	0.34431	2.49626	-0.00675	-0.48252	2.82440
$J_{neu} = 1.22012$			$J_{neu} = 0.94241$		
$\theta = -120^\circ$					
D-Tensor Ni(1)			g-Tensor Ni(1)		
1.33035	2.64490	0.67776	2.30783	-0.02088	-0.00633
2.64490	-1.71365	0.51251	-0.02088	2.33185	-0.00457
0.67776	0.51251	0.38330	-0.00633	-0.00457	2.31557
D-Tensor Ni(2)			g-Tensor Ni(2)		
-3.23282	-0.00120	0.09580	2.34385	-0.00001	-0.00071
-0.00120	2.86106	-0.83620	-0.00001	2.29577	0.00775
0.09580	-0.83620	0.37176	-0.00071	0.00775	2.31564
D-Tensor Ni(3)			g-Tensor Ni(3)		
1.33492	-2.64189	-0.78051	2.30777	0.02083	0.00713

-2.64189	-1.70795	0.32582	0.02083	2.33181	-0.00321
-0.78051	0.32582	0.37303	0.00713	-0.00321	2.31560
D _{ij} -Tensor Os(1)-Ni(1)			D _{ij} -Tensor Os(2)-Ni(1)		
2.75426	0.63012	0.46463	2.61054	0.30930	-0.00533
-0.63012	-5.25069	-0.34330	-0.30930	-5.43374	0.47933
0.46463	0.34330	2.49642	-0.00533	-0.47933	2.82319
J _{neu} = 1.21963			J _{neu} = 0.94353		
D _{ij} -Tensor Os(1)-Ni(2)			D _{ij} -Tensor Os(2)-Ni(2)		
2.94860	-0.28703	-0.52325	2.93654	0.25393	0.42497
0.28703	-5.05515	-0.23022	-0.25393	-5.10957	-0.23543
-0.52325	0.23022	2.10654	0.42497	0.23543	2.17303
J _{neu} = 1.61071			J _{neu} = 1.59189		
D _{ij} -Tensor Os(1)-Ni(3)			D _{ij} -Tensor Os(2)-Ni(3)		
2.58622	-0.33940	0.06541	2.75560	-0.56133	-0.41450
0.33940	-5.41837	0.57532	0.56133	-5.28859	-0.24711
0.06541	-0.57532	2.83216	-0.41450	0.24711	2.53300
J _{neu} = 0.88422			J _{neu} = 1.23381		
θ = 120°					
D-Tensor Ni(1)			g-Tensor Ni(1)		
1.33790	-2.64054	-0.78273	2.30776	0.02084	0.00712
-2.64054	-1.72120	0.33070	0.02084	2.33192	-0.00320
-0.78273	0.33070	0.38330	0.00712	-0.00320	2.31557
D-Tensor Ni(2)			g-Tensor Ni(2)		
1.33655	2.63933	0.67627	2.30778	-0.02081	-0.00636
2.63933	-1.70831	0.50106	-0.02081	2.33184	-0.00449
0.67627	0.50106	0.37176	-0.00636	-0.00449	2.31564
D-Tensor Ni(3)			g-Tensor Ni(3)		
-3.23517	0.00335	0.10809	2.34384	0.00000	-0.00079
0.00335	2.86214	-0.83885	0.00000	2.29574	0.00778
0.10809	-0.83885	0.37303	-0.00079	0.00778	2.31560
D _{ij} -Tensor Os(1)-Ni(1)			D _{ij} -Tensor Os(2)-Ni(1)		
2.58665	-0.33981	0.06499	2.75529	-0.56001	-0.41245
0.33981	-5.41830	0.57403	0.56001	-5.28899	-0.24428
0.06499	-0.57403	2.83164	-0.41245	0.24428	2.53370
J _{neu} = 0.88441			J _{neu} = 1.23302		
D _{ij} -Tensor Os(1)-Ni(2)			D _{ij} -Tensor Os(2)-Ni(2)		
2.75274	0.62627	0.46100	2.61055	0.31070	-0.00849
-0.62627	-5.25101	-0.33804	-0.31070	-5.43556	0.48569
0.46100	0.33804	2.49826	-0.00860	-0.48575	2.82501
J _{neu} = 1.21899			J _{neu} = 0.93991		
D _{ij} -Tensor Os(1)-Ni(3)			D _{ij} -Tensor Os(2)-Ni(3)		
2.95012	-0.29090	-0.53095	2.93398	0.25236	0.42125

0.29090	-5.05315	-0.23101	-0.25236	-5.11021	-0.23541
-0.53095	0.23101	2.10435	0.42125	0.23541	2.17623
$J_{neu} = 1.61203$			$J_{neu} = 1.59058$		

Tab. B.59.: Spinrotationsmatrizen nach Drehung von Gl. 4.2 um die x -Achse nach Gl. 4.12 und Gl. 4.13 für verschiedene Drehwinkel ϕ .

$\phi = 0^\circ$		
-1	0	0
0	1	0
0	0	-1
$\phi = 10^\circ$		
-1	0	0
0	0.98481	0.17365
0	0.17365	-0.98481
$\phi = 20^\circ$		
-1	0	0
0	0.93969	0.34202
0	0.34202	-0.93969
$\phi = 30^\circ$		
-1	0	0
0	0.86603	0.50000
0	0.50000	-0.86603
$\phi = 40^\circ$		
-1	0	0
0	0.76604	0.64279
0	0.64279	-0.76604
$\phi = 48.7^\circ$		
-1	0	0
0	0.34202	0.93969
0	0.93969	-0.34202
$\phi = 50^\circ$		
-1	0	0
0	0.64279	0.76604
0	0.76604	-0.64279
$\phi = 60^\circ$		
-1	0	0
0	0.50000	0.86603
0	0.86603	-0.50000

Tab. B.60.: D_{ij} -Tensoren von Os(1)-Ni(1) nach Spinrotation des entsprechenden Tensors aus Tab. B.54 mit den um die x -Achse rotierten Spinrotationsmatrizen in Tab. B.59. Angegeben sind die kompletten Tensoren sowie die in symmetrischen anisotropen Austausch und DM-Austausch aufgeteilten Tensoren. Außerdem sind die jeweiligen J-Parameter aufgeführt. Werte in cm^{-1} .

D_{ij} komplett	sym. anisotroper Austausch			DM-Austausch				
$\phi = 0^\circ$								
2.95046	-0.29031	-0.52962	2.95046	0	-0.52962	0	-0.29031	0
0.29031	-5.05449	-0.23073	0	-5.05449	0	0.29031	0	-0.23073
-0.52962	0.23073	2.10404	-0.52962	0	2.10404	0	0.23073	0
J = 1.61201								
$\phi = 10^\circ$								
2.92513	0.29031	-0.52962	2.92513	0.04819	-0.55080	0	-0.04537	-0.02020
-0.19393	-4.98745	-0.41806	0.04819	-4.98745	-0.62153	0.04537	0	-0.05273
-0.57199	-0.82501	2.06232	-0.55080	-0.62153	2.06232	0.02020	0.05273	0
J = 1.63734								
$\phi = 20^\circ$								
2.90335	0.29031	-0.52962	2.90335	0.09932	-0.56330	0	-0.24212	-0.02118
-0.09166	-4.81508	-1.05415	0.09932	-4.81508	-1.22418	0.24212	0	-0.20347
-0.59697	-1.39421	1.91174	-0.56330	-1.22418	1.91174	0.02118	0.20347	0
J = 1.65912								
$\phi = 30^\circ$								
2.88576	0.29031	-0.52962	2.88576	0.15185	-0.56672	0	-0.13846	-0.03710
0.01339	-4.54262	-1.65821	0.15185	-4.54262	-1.78963	0.13846	0	-0.13143
-0.60382	-1.92106	1.65685	-0.56672	-1.78963	1.65685	0.03710	0.13143	0
J = 1.67671								
$\phi = 40^\circ$								
2.87292	0.118043	-0.59232	2.87292	0.20418	-0.56097	0	-0.08613	-0.03135
0.29031	-4.17833	-2.38953	0.20418	-4.17833	-2.30071	0.08613	0	-0.08883
-0.52962	-2.21188	1.30542	-0.56097	-2.30071	1.30542	0.03135	0.08883	0
J = 1.68955								
$\phi = 48.7^\circ$								
2.86590	0.29031	-0.52962	2.8659	0.24829	-0.54863	0	0.04202	0.01901
0.20628	-3.79527	-2.63945	0.24829	-3.79527	-2.68897	-0.04202	0	0.04952
-0.56765	-2.73849	0.92937	-0.54863	-2.68897	0.92937	-0.01901	-0.04952	0
J = 1.69657								
$\phi = 50^\circ$								
2.86520	0.29031	-0.52962	2.86520	0.25471	-0.54622	0	-0.03560	-0.01660
0.21910	-3.73331	-2.69835	0.25471	-3.73331	-2.74188	0.03560	0	-0.04353
-0.56282	-2.78540	0.86811	-0.54622	-2.74188	0.86811	0.01660	0.04353	0
J = 1.69727								
$\phi = 60^\circ$								
2.86284	0.29031	-0.52962	2.86284	0.30191	-0.52292	0	0.01160	0.00670
0.31351	-3.22105	-3.10283	0.30191	-3.22105	-3.09973	-0.01160	0	0.00309
-0.51623	-3.09664	0.35821	-0.52292	-3.09973	0.35821	-0.00670	-0.00309	0
J = 1.69963								

Tab. B.61.: D_{ij} -Tensoren von Os(1)-Ni(1), Os(1)-Ni(2) und Os(2)-Ni(1) nach Spinrotation der entsprechenden Tensoren aus Tab. B.54 mit der Spinrotationsmatrix Gl. 4.14 (48.7°). Außerdem sind die jeweiligen J-Parameter aufgeführt. Werte in cm^{-1} .

D_{ij} komplett	sym. anisotroper Austausch			DM-Austausch				
Os(1)-Ni(1)								
2.8659	0.29031	-0.52962	2.8659	0.24829	-0.54863	0	0.04202	0.01901
0.20628	-3.79527	-2.63945	0.24829	-3.79527	-2.68897	-0.04202	0	0.04952
-0.56765	-2.73849	0.92937	-0.54863	-2.68897	0.92937	-0.01901	-0.04952	0
$J = 1.69657$								
Os(1)-Ni(2)								
2.77962	0.33924	0.06225	2.77962	0.03429	-0.07576	0	0.30495	0.13801
-0.27067	-4.11113	-3.16769	0.03429	-4.11113	-3.09762	-0.30495	0	-0.07007
-0.21377	-3.02755	1.33152	-0.07576	-3.09762	1.33152	-0.13801	0.07007	0
$J = 0.694962$								
Os(2)-Ni(1)								
2.84408	-0.25233	0.4213	2.84408	-0.20116	0.44447	0	-0.05117	-0.02318
-0.14999	-3.82674	-2.67406	-0.20116	-3.82674	-2.7366	0.05117	0	0.06253
0.46765	-2.79913	0.98266	0.44447	-2.7366	0.98266	0.02318	-0.06253	0
$J = 1.67996$								

Symmetrisierte Tensoren

Tab. B.62.: Symmetrisierte g -Tensoren von Os(1) und Os(2). Dazu wurden die g -Tensoren aus tab:osanisogbaskoordc3 nach Gl. 4.15 symmetrisiert.

Os(1)		
-2.07773	0	0
0	-2.07773	0
0	0	-1.62678
Os(2)		
-2.07751	0	0
0	-2.07751	0
0	0	-1.62900

Tab. B.63.: Symmetrisierte g - und D -Tensoren aller Ni(x). Dazu wurden die g -Tensoren aus Tab. B.52 und die D -Tensoren aus Tab. B.53 nach Gl. 4.15 symmetrisiert. Die Tensoren für Ni(2) und Ni(3) wurden durch Rotation der Tensoren für Ni(1) um 120° bzw. -120° um die z -Achse erhalten. Werte in cm^{-1} .

$g(\text{Ni}(1))$			$D(\text{Ni}(1))$		
2.34387	0.00001	-0.00076	-3.23706	-0.00074	0.10295
0.00001	2.29575	0.00777	-0.00074	2.86103	-0.83942
-0.00076	0.00777	2.31560	0.10295	-0.83942	0.37603
$g(\text{Ni}(2))$			$D(\text{Ni}(2))$		
2.30778	0.02083	0.00711	1.33715	-2.64019	-0.77843
0.02083	2.33185	-0.00322	-2.64019	-1.71318	0.33055
0.00711	-0.00322	2.31560	-0.77843	0.33055	0.37603
$g(\text{Ni}(3))$			$D(\text{Ni}(3))$		
2.30779	-0.02084	-0.00634	1.33587	2.64092	0.67548
-0.02084	2.33184	-0.00454	2.64092	-1.71190	0.50887
-0.00634	-0.00454	2.31560	0.67548	0.50887	0.37603

Tab. B.64.: Symmetrisierte D_{ij} -Tensoren von Os(1)-Ni(1) und Os(2)-Ni(2). Dazu wurden die D_{ij} -Tensoren aus Tab. B.54 nach Gl. 4.15 symmetrisiert. Werte in cm^{-1} .

$D_{ij}(\text{Os(1)-Ni(1)})$		
-0.65431	-0.28941	0.52794
-0.28941	0.46388	0.23065
0.52794	0.23065	0.19044
$D_{ij}(\text{Os(2)-Ni(1)})$		
-0.58868	0.25233	-0.4213
0.25233	0.41782	0.23532
-0.42133	0.2353	0.17085

Tab. B.65.: D_{ij} -Tensoren von Os(1)-Ni(1), Os(1)-Ni(2) und Os(2)-Ni(1) nach Spinrotation. Dazu wurden Spinrotationen der symmetrisierten D_{ij} -Tensoren von Os(1)-Ni(1) und Os(2)-Ni(1) in Tab. B.64 mit der Spinrotationsmatrix in Gl. 4.2 (0°) durchgeführt. Der D_{ij} -Tensor für Os(1)-Ni(2) wurde dann durch Rotationen um 120° um die z -Achse erhalten. Außerdem sind die jeweiligen J-Parameter aufgeführt. Werte in cm^{-1} .

D_{ij} komplett	sym. anisotroper Austausch			DM-Austausch				
Os(1)-Ni(1)								
2.94973	0.28941	-0.52794	2.94973	0	-0.52794	0	0.28941	0
-0.28941	-5.0547	0.23065	0	-5.0547	0	-0.28941	0	0.23065
-0.52794	-0.23065	2.10498	-0.52794	0	2.10498	0	-0.23065	0
Os(1)-Ni(2)								
-3.0536	3.75543	0.46372	-3.0536	3.46602	0.26397	0	0.28941	0.19975
3.17661	0.94862	0.34188	3.46602	0.94862	0.45721	-0.28941	0	-0.11533
0.06422	0.57254	2.10498	0.26397	0.45721	2.10498	-0.19975	0.11533	0
Os(2)-Ni(1)								
2.9348	-0.25233	0.4213	2.9348	0	0.42132	0	-0.25233	-0.00002
0.25233	-5.11006	0.23532	0	-5.11006	0.00001	0.25233	0	0.23531
0.42133	-0.2353	2.17527	0.42132	0.00001	2.17527	0.00002	-0.23531	0
J (Os(1)-Ni(x)) = 1.61158								
J (Os(2)-Ni(x)) = 1.59088								

Tab. B.66.: D_{ij} -Tensoren von Os(x)-Ni(y) nach Spinrotation. Dazu wurden Spinrotationen der symmetrisierten D_{ij} -Tensoren von Os(1)-Ni(1) und Os(2)-Ni(1) in Tab. B.64 mit der Spinrotationsmatrix in Gl. 4.14 durchgeführt. Die übrigen D_{ij} Tensoren wurden dann durch Rotationen um 120° bzw. -120° um die z -Achse erhalten. Außerdem sind die jeweiligen J-Parameter aufgeführt. Werte in cm^{-1} .

D_{ij} komplett	sym. anisotroper Austausch			DM-Austausch				
Os(1)-Ni(1)								
2.86520	0.28941	-0.52794	2.86520	0.24751	-0.54690	0	0.04190	0.01896
0.20561	-3.79530	-2.63989	0.24751	-3.79530	-2.68940	-0.04190	0	0.04952
-0.56587	-2.73892	0.93010	-0.54690	-2.68940	0.93010	-0.01896	-0.04952	0
Os(1)-Ni(2)								
-2.34453	2.80222	-2.02224	-2.34453	2.76032	-2.05564	0	0.04190	0.03340
2.71842	1.41442	1.77715	2.76032	1.41442	1.81834	-0.04190	0	-0.04118
-2.08904	1.85952	0.93010	-2.05564	1.81834	0.93010	-0.03340	0.04118	0
Os(1)-Ni(3)								
-1.91582	-2.96593	2.55018	-1.91582	-2.96593	2.55018	0	0.04190	-0.05237
-3.04973	0.98572	0.86273	-3.04973	0.98572	0.86273	-0.04190	0	-0.00834
2.65491	0.87941	0.93010	2.65491	0.87941	0.93010	0.05237	0.00834	0
Os(2)-Ni(1)								
2.84493	-0.25233	0.42130	2.84493	-0.20116	0.44447	0	-0.05117	-0.02318
-0.14999	-3.82664	-2.67406	-0.20116	-3.82664	-2.73660	0.05117	0	0.06253
0.46765	-2.79913	0.98171	0.44447	-2.73660	0.98171	0.02318	-0.06253	0
Os(2)-Ni(2)								
-1.98453	2.93829	-2.52646	-1.98453	2.98946	-2.59220	0	-0.05117	0.06574
3.04063	1.00283	0.97218	2.98946	1.00283	0.98337	0.05117	0	-0.01120
-2.65794	0.99457	0.98171	-2.59220	0.98337	0.98171	-0.06574	0.01120	0
Os(2)-Ni(3)								
-2.33296	-2.83947	2.10516	-2.33296	-2.78829	2.14773	0	-0.05117	-0.04257
-2.73712	1.35125	1.70189	-2.78829	1.35125	1.75322	0.05117	0	-0.05134
2.19030	1.80456	0.98171	2.14773	1.75322	0.98171	0.04257	0.05134	0
J (Os(1)-Ni(x)) = 1.69612								
J (Os(2)-Ni(x)) = 1.68074								

B.7. Energien

Tab. B.67.: ROHF Energien, ΔE und ΔE berechnet für alle $\text{Os}(x)\text{-Ni}(y)\text{-}$, $\text{Os}(x)\text{-Os}(y)$, $\text{Os}(x)\text{-Ni}(y)\text{-Ni}(z)\text{-}$ und $\text{Os}(x)\text{-Os}(y)\text{-Ni}(z)\text{-}$ Komplexe. Werte in E_h .

Komplex	Energie	ΔE	ΔE berechnet
$\text{Os}(1)\text{-Ni}(1)$	-45661.55127007449	-849.902	-849.900
$\text{Os}(1)\text{-Ni}(2)$	-45661.55191138797	-849.901	-849.900
$\text{Os}(1)\text{-Ni}(3)$	-45661.55169994313	-849.901	-849.900
$\text{Os}(2)\text{-Ni}(1)$	-45661.55581311898	-849.897	-849.897
$\text{Os}(2)\text{-Ni}(2)$	-45661.55651950074	-849.896	-849.897
$\text{Os}(2)\text{-Ni}(3)$	-45661.55578541727	-849.897	-849.897
$\text{Os}(1)\text{-Os}(2)$	-45362.0812215419	-1149.372	1149.371
$\text{Os}(1)\text{-Ni}(1)\text{-Ni}(2)$	-45386.34456576334	-1125.108	-1125.113
$\text{Os}(1)\text{-Ni}(1)\text{-Ni}(3)$	-45386.33960498765	-1125.113	-1125.113
$\text{Os}(1)\text{-Ni}(2)\text{-Ni}(3)$	-45386.33965252280	-1125.113	-1125.113
$\text{Os}(2)\text{-Ni}(1)\text{-Ni}(2)$	-45386.33365872240	-1125.119	-1125.110
$\text{Os}(2)\text{-Ni}(1)\text{-Ni}(3)$	-45386.32870871789	-1125.124	-1125.110
$\text{Os}(2)\text{-Ni}(2)\text{-Ni}(3)$	-45386.32874316009	-1125.124	-1125.110
$\text{Os}(1)\text{-Os}(2)\text{-Ni}(1)$	-45086.86786744224	-1424.585	-1424.584
$\text{Os}(1)\text{-Os}(2)\text{-Ni}(2)$	-45086.86268134063	-1424.590	-1424.584
$\text{Os}(1)\text{-Os}(2)\text{-Ni}(3)$	-45086.86297773347	-1424.590	-1424.584

Literaturverzeichnis

- [1] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5873–5874.
- [2] M. Affronte, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1731–1737.
- [3] A. Abragam, B. Bleany, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Oxford University Press, **1970**.
- [4] S. Schmitt, P. Jost, C. van Wüllen, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 194113.
- [5] E. M. V. Kessler, S. Schmitt, C. van Wüllen, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 184110.
- [6] C. Mehlich, C. Van Wüllen, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 7717–7730.
- [7] T. Bodenstein, A. Heimermann, K. Fink, C. van Wüllen, *Chem. Phys. Chem.* **2022**, *23*, e202100648.
- [8] T. Bodenstein, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, **2015**.
- [9] M. G. Hilfiger, M. Shatruk, A. Prosvirin, K. R. Dunbar, *Chem. Commun.* **2008**, 5752–5754.
- [10] A. V. Palii, O. S. Reu, S. M. Ostrovsky, S. I. Klokishner, B. S. Tsukerblat, M. Hilfiger, M. Shatruk, A. Prosvirin, K. R. Dunbar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6886–6890.
- [11] T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, Wiley, Chichester, **2000**.
- [12] A. C. Wahl, G. Das in *Methods of Electronic Structure Theory. Modern Theoretical Chemistry, Vol. 3*, H. F. Schaefer (Ed.), Springer, Boston, MA, **1977**, chapter 13, pp. 51–78.
- [13] B. O. Roos in *European Summerschool in Quantum Chemistry 2017 - Book 2 10th ed.*, S. Reine, T. Saue (Eds.), **2017**, chapter 5, pp. 281–351.
- [14] B. O. Roos, P. R. Taylor, P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.* **1980**, *48*, 157–173.
- [15] B. O. Roos, *Adv. Chem. Phys.* **1987**, *69*, 399.
- [16] H.-J. Werner, W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5794.

- [17] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1928**, *117*, 610.
- [18] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1928**, *118*, 351.
- [19] M. Reiher, A. Wolf, *Relativistic Quantum Chemistry 1st ed.*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [20] G. Breit, *Phys. Rev.* **1932**, *39*, 616.
- [21] L. F. Foldy, S. A. Wouthuysen, *Phys. Rev.* **1950**, *78*, 29.
- [22] M. Douglas, N. M. Kroll, *Ann. Phys.* **1974**, *82*, 89–155.
- [23] B. A. Hess, *Phys. Rev. A* **1986**, *33*, 3742–3748.
- [24] T. Nakajima, K. Hirao, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 385–402.
- [25] T. Nakajima, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7786.
- [26] C. van Wüllen, C. Michauk, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 204113.
- [27] M. Jung, Diplomarbeit, Technische Universität Kaiserslautern (TUK), Kaiserslautern, **2016**.
- [28] H. A. Bethe, E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms dover edit ed.*, Dover Publications, INC., Mineola NY, **2008**.
- [29] R. McWeeny, *Spins in Chemistry dover edit ed.*, Dover Publications, INC., Mineola NY, **2004**.
- [30] B. A. Heß, C. M. Marian, U. Wahlgren, O. Gropen, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *251*, 365–371.
- [31] F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 034107.
- [32] G. Schreckenbach, T. Ziegler, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3388–3399.
- [33] O. L. Malkina, J. Vaara, B. Schimmelpfennig, M. Munzarová, V. G. Malkin, M. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9206–9218.
- [34] R. McWeeny, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1717.
- [35] M. Mostafanejad, *Int. J. Quantum Chem.* **2014**, *114*, 1495–1512.
- [36] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, Inc., **1993**.
- [37] R. Boča, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 757 – 815.
- [38] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **1926**, *38*, 411–426.
- [39] P. A. M. Dirac, *P. Roy. Soc. A-Math. Phy.* **1926**, *112*, 661–677.

- [40] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **1959**, *115*, 2–13.
- [41] I. Dzyaloshinsky, *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, *4*, 241 – 255.
- [42] T. Moriya, *Phys. Rev.* **1960**, *120*, 91–98.
- [43] V. S. Mironov, L. F. Chibotaru, A. Ceulemans, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9750–9760.
- [44] G. M. Amdahl in *Proceedings of the April 18-20, 1967, Spring Joint Computer Conference*, Association for Computing Machinery, New York, NY, USA, pp. 483–485.
- [45] M. D. Hill, M. R. Marty, *Computer* **2008**, *41*, 33–38.
- [46] L. Dagum, R. Menon, *Computational Science & Engineering, IEEE* **1998**, *5*, 46–55.
- [47] OpenMP Architecture Review Board, *OpenMP Application Program Interface*.
<http://www.openmp.org>.
- [48] W. Gropp, E. Lusk, N. Doss, A. Skjellum, *Parallel Computing* **1996**, *22*, 789–828.
- [49] P. J. Knowels, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *111*, 315.
- [50] N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *74*, 280.
- [51] M. Sjøvoll, O. Gropen, J. Olsen, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 301–312.
- [52] E. R. Davidson, *J. Comp. Phys.* **1975**, *17*, 87–94.
- [53] B. Liu in *Numerical Algorithms in Chemistry: Algebraic Method (Technical Report LBL-8158)*, Lawrence Berkeley National Laboratory, pp. 49–53.
- [54] M. Sadkane, R. B. Sidje, *Numerical Algorithms* **1999**, *20*, 217–240.
- [55] J. Olsen, P. Jørgensen, J. Simons, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *169*, 463.
- [56] M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104.
- [57] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Klömel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- [58] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross,

- V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09 Revision D.01*, Gaussian Inc. Wallingford CT 2013.
- [59] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, W. Györffy, D. Kats, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, S. J. Bennie, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, S. J. R. Lee, Y. Liu, A. W. Lloyd, Q. Ma, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, T. F. Miller III, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O'Neill, P. Palmieri, D. Peng, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang, M. Welborn, *MOLPRO, version 2015, a package of ab initio programs, 2015*, Cardiff, UK. www.molpro.net.
- [60] A. Heimermann, C. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 15147–15157.
- [61] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 179–185.
- [62] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69–89.
- [63] B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, V. Veryazov, P.-O. Widmark, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6575–6579.
- [64] W. R. Inc., *Mathematica, Version 12.1*, Champaign, IL, 2020. <https://www.wolfram.com/mathematica>.
- [65] T. Tsuchiya, M. Abe, T. Nakajima, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4463–4472.
- [66] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- [67] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [68] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396–1396.
- [69] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [70] K. Fink, V. Staemmler, *Mol. Phys.* **2013**, *111*, 2594–2605.
- [71] D. A. Pantazis, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 938–948.
- [72] R. Maurice, N. Guihery, R. Bastardis, C. d. Graaf, *J. Chem. Theory Comp.* **2010**, *6*, 55–65.
- [73] D. Taratiel, J. Cabrero, C. de Graaf, R. Caballol, *Polyhedron* **2003**, *22*, 2409–2414.
- [74] P. J. Stephens, J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.

- [75] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [76] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [77] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [78] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–305.

Danksagung

Mein Dank gilt meinem Betreuer Professor Dr. Christoph van Wüllen für die gute Betreuung. Ebenso bedanke ich mich bei meinem Zweitgutachter Professor Dr. Hans-Jörg Krüger und Professor Dr. Elke Richling, der vorsitzenden der Prüfungskommission.

Für die gute Zeit und den lebhaften Austausch möchte ich mich beim gesamten Arbeitskreis der theoretischen Chemie bedanken. Mein besonderer Dank gilt dabei Dr. Eva Keßler und Dr. Marcel Jung für die vielen fachlichen und fachfremden Gespräche. Dr. Marcel Jung gilt darüber hinaus auch mein Dank fürs Korrekturlesen.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern sowie meinem Ehemann, die mich über all die Jahre unterstützt haben.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit bestätige ich, Andreas Heimermann dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

MPI/OpenMP Hybrid Parallelisierung eines Cas-Spin-Bahn-
CI Programms und Anwendung auf einen fünfkernigen
Osmium-Nickel Komplex

gemäß der Promotionsordnung des Fachbereichs Chemie der Rheinland-Pfälzische Technische Universität Kaiserslautern-Landau selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Kaiserslautern, im Sep. 2023

Abstract

MPI/OpenMP Hybrid Parallelisierung eines Cas-Spin-Bahn-CI Programms und Anwendung auf einen fünfkernigen Osmium-Nickel Komplex

In dieser Arbeit wurde das CASOCI-Programm^[7], dessen Implementierung bereits Thema der Dissertation von Dr. Tilmann Bodenstein war und Gegenstand kontinuierlicher Weiterentwicklung in den Arbeitsgruppen Fink (Karlsruher Institut für Technologie) und van Wüllen ist, MPI/OpenMP Hybrid parallelisiert. Dieses wurde im Anschluss daran verwendet, um den fünfkernigen $[\text{Ni}(\text{tmphen})_2]_3[\text{Os}(\text{CN})_6]_2$ -Komplex (tmphen = 3,4,7,8-Tetramethyl-1,10-Phenanthrolin) auf dessen magnetische Eigenschaften hin zu untersuchen. Dieser wurde in der Gruppe von Kim R. Dunbar durch χT -Messungen experimentell untersucht^[9,10]. Durch diamagnetische Substitution wurden von diesem Komplex Varianten mit nur ein und zwei aktiven Zentren erzeugt. An diesen wurden CASOCI-Rechnungen durchgeführt und g-Tensoren, Austauschkopplungen, D-Tensoren sowie Tensoren für den anisotropen Austausch bestimmt. Mit Hilfe dieser Tensoren konnte eine χT -Kurve berechnet werden, die eine gute Übereinstimmung mit der aus Dunbars Arbeiten zeigt aufweist. Es konnte gezeigt werden, dass der anisotrope Austausch maßgeblich für den Kurvenverlauf ist und die Einzel-Ionen Nullfeldaufspaltung praktisch keine Rolle spielt.

Lebenslauf

Andreas Heimermann

Beruflicher Werdegang

06/2014 - 04/2020

Technische Universität Kaiserslautern
wissenschaftlicher Mitarbeiter
AG Prof. Christoph van Wüllen

Ausbildung

10/2007 - 01/2014

Technische Universität Kaiserslautern
Studium Diplom-Chemie

08/1998 - 04/2007

Diplomarbeit in der AG Prof. Christoph van Wüllen
Geschwister Scholl Gymnasium, Daun, Abitur