

**QUANTENTHEORETISCHE UNTERSUCHUNG VON
SCHWEFEL SELEN TRIMEREN**

vorgelegt von

Björn Loeprecht

Diplomarbeit

Fachbereich für Chemie der Technischen Universität Berlin

Januar 1998

Diese Arbeit entstand unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Wolfram Koch in seinem Arbeitskreis von Juni 1997 bis Januar 1998.

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Wolfram Koch für dessen interessante Vorlesung und die anschließende freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis, trotz begrenzter Räumlichkeiten.

Ein großes Dankeschön an Thomas Dargel, Heidi Grauel, Sebastian Sinnecker, Roland Hertwig, Thilo Böhme, Nadja Sändig und Anja Pflutschinger, die mir alle mit Rat und Tat zur Seite standen und zu einem tollen Arbeitsklima beitrugen.

Für schnelle Hilfe bei programmtechnischen Problemen danke ich Herrn Dr. Steinke.

Auch möchte ich Herrn Professor Helfrich, Herrn Professor Bruns, Dr. Seidel und Dipl. Chem. Rassey für die Ausbildung im Wahlpflichtfach Theoretische Chemie danken, welche mir viel Freude während des Studiums bereitete und mir einige Grundlagen der vorliegenden Arbeit näher brachten.

Besonderer Dank gilt meiner Mutter Gerlinde Loeprecht-Meinzinger und meinen Großeltern Alois und Julia Danz, die mir das Studium der Chemie in Berlin und Stuttgart durch Ihre finanzielle Unterstützung ermöglichten.

Inhaltsverzeichnis:

1 MOTIVATION UND AUFGABENSTELLUNG	5
1.1 EINFÜHRUNG	5
1.2 AUFGABENSTELLUNG	6
2 AUSGEWÄHLTE THEORETISCHE GRUNDLAGEN	9
2.1 GRUNDLAGEN DER QUANTENMECHANIK	9
2.2 DAS ELEKTRONISCHE PROBLEM	11
2.3 DIE HARTREE-FOCK-METHODEN	13
2.3.1 DIE RESTRICTED HARTREE-FOCK-METHODE	15
2.3.2 HARTREE-FOCK METHODEN FÜR OFFENSCHALIGE SYSTEME	18
2.4 KONFIGURATIONSWECHSELWIRKUNG	19
2.5 MULTICONFIGURATION SCF / MULTIREFERENZ CI	21
2.6 MÖLLER-PLESSET STÖRUNGSTHEORIE	22
2.7 COUPLED CLUSTER VERFAHREN	24
2.8 BASISSÄTZE	25
2.9 SPEKTROSKOPISCHE UND GRUPPENTHEORETISCHE ASPEKTE	29
3 DAS SELENDISULFIDMOLEKÜL	35
3.1 GEOMETRIEOPTIMIERUNGEN	35
3.2 ADIABATISCHE ELEKTRONENAFFINITÄTEN	43
3.3 BINDUNGDISSOZIATIONSENERGIEN	44
3.4 RINGSCHLUBREAKTION DES SELENDISULFID C_{2v} ISOMERS	46
3.5 ANGEREGTE ZUSTÄNDE	51
4 DAS DISELENSULFIDMOLEKÜL	57
4.1 GEOMETRIEOPTIMIERUNGEN	57
4.2 ADIABATISCHE ELEKTRONENAFFINITÄTEN	62
4.3 DISSOZIATIONSENERGIEN	63

4.4 ANGEREGTE ZUSTÄNDE _____ **64**

5 ZUSAMMENFASSUNG UND VERGLEICHE _____ **69**

6 LITERATURVERZEICHNIS _____ **77**

7 TABELLENANHANG _____ **80**

1 MOTIVATION und AUFGABENSTELLUNG

1.1 Einführung

Die Chalkogene und ihre vielfältigen Verbindungen sind in der Natur mit Ausnahme des radioaktiven Poloniums sehr verbreitet und stellen wichtige Bausteine des Lebens dar. Verbindungen der Chalkogene sind in der chemischen Industrie sowohl als Grundstoffe als auch als Produkte von großer Bedeutung, so ist zum Beispiel die Schwefelsäure mit einer Weltjahresproduktion von derzeit über 130 Millionen Tonnen¹ eine der wichtigsten Substanzen in der Chemischen Industrie überhaupt. Die zentrale Rolle des molekularen Sauerstoffs im Stoffwechsel von Flora und Fauna braucht nicht extra ausgeführt zu werden. Eine Chalkogenverbindung, die im letzten Jahrzehnt aufgrund ihrer immensen Bedeutung im ökologischen Gleichgewicht der Erde als Absorber von UV-Strahlung in der Stratosphäre sehr große Beachtung erlangte, ist das Ozon².

Das Ozonmolekül ist der leichteste Vertreter der *drei-atomigen Chalkogenverbindungen* und wurde aufgrund der oben erwähnten ökologischen Relevanz sowohl experimentell als auch theoretisch sehr genau untersucht. Quantenchemische Rechnungen an Chalkogentrimeren haben im Arbeitskreis von Herrn Koch einige Tradition, und so haben er und seine Mitarbeiter bereits das Ozon-Anion und einige schwerere Homologe des Ozons näher charakterisiert. Es wurden Arbeiten über das O_3^- ³, das S_3^- - und S_3^- -Molekül⁴ und das Se_3^- -Molekül⁵ veröffentlicht. Zu diesen Molekülen lagen teilweise experimentelle Daten vor, so daß Vergleiche mit den Ergebnissen der quantenmechanischen Rechnungen vorgenommen werden konnten.

In der vorliegenden Arbeit sollen nun das *Selendisulfid*-, das *Diselensulfid*-Molekül und deren einfach negativ geladenen *Anionen* (am Schluß der Diplomarbeit, nachdem noch Zeit und Rechenressourcen vorhanden waren, wurden auch die Kationen optimiert), also die *gemischten triatomigen Schwefel-Selen-Chalkogenverbindungen*, untersucht werden. Im Gegensatz zu den oben genannten, bereits veröffentlichten Untersuchungen existieren zu den Mischchalkogeniden keine experimentellen Daten, und es sind nur Vergleiche mit den Ergebnissen der leichteren Homologen möglich. Selendisulfid findet vor allem in der Kosmetik und der medizinischen

Forschung als Cerialie von Anti-Schuppen Shampoos Anwendung. Aufgrund der sehr hohen toxischen Wirkung des Selens und seiner Verbindungen werden theoretische Untersuchungen zu einem wirkungsvollen und ungefährlichen Instrument zur Charakterisierung von Selenverbindungen.

1.2 Aufgabenstellung

Es ist bekannt, daß das Ozon in zwei Formen vorliegen kann, in einer energetisch begünstigten offenen gewinkelten kettenförmigen Struktur oder in einer geschlossenen energetisch ungünstigeren ringförmigen Struktur. Um Verwechslungen mit den nachfolgend beschriebenen Isomeren zu vermeiden, werden derartige Strukturen in dieser Arbeit als Konformere bezeichnet, obwohl es sich strenggenommen teilweise um Isomere handelt, da in den ringförmigen Molekülen eine zusätzliche Bindung vorliegt.

Als erstes gilt es zu klären, ob die triatomigen Selen-Schwefel-Chalkogenide ebenfalls in zwei konformeren Formen vorliegen. Darüber hinaus sollten sowohl das Selendisulfid als auch das Diselensulfid in zwei isomeren Strukturen auftreten, nämlich als Molekül in C_{2v} -Symmetrie und in C_s -Symmetrie. Hieraus ergeben sich jeweils vier mögliche Strukturen für das Se_2S und das S_2Se . Die Abbildungen 1 und 2 zeigen diese vier möglichen Strukturen schematisch am Beispiel des Diselensulfids.

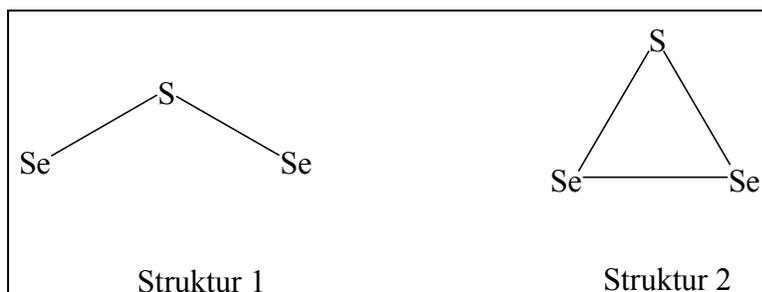


Abbildung 1: Das offene (Struktur 1) und geschlossene Konformer (Struktur 2) mit C_{2v} -Symmetrie

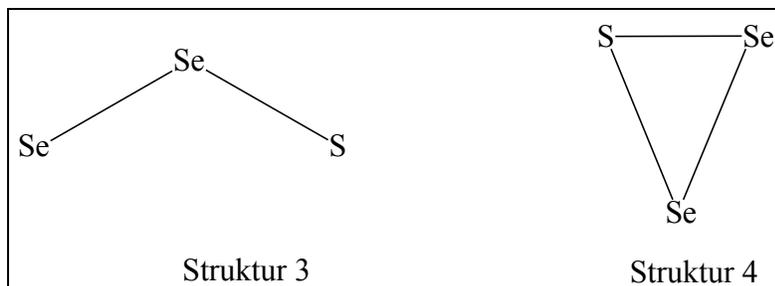


Abbildung 2: Das offene- (Struktur 3) und geschlossene Konformer (Struktur 4) mit C_s -Symmetrie

Es soll untersucht werden, welche dieser möglichen Molekülstrukturen bei den neutralen Verbindungen im *Singulett*- und *Triplet*-Zustand, und den einfach geladenen *Anionen* und *Kationen* existieren. Die energetisch stabilen Moleküle sollen elektronisch und geometrisch mit genauen Bindungslängen und Bindungswinkeln charakterisiert werden. Hierzu werden Geometrieoptimierungen mit zwei Standard-Basissätzen (6-31G* und 6-311(2df)) nach der *Hartree-Fock-Methode* (HF-Theorie) und der *Störungstheorie* nach *Møller* und *Plesset* (MP-Theorie) durchgeführt. Um noch genauere Ergebnisse zu erzielen sollen die Geometrieoptimierungen dann mit einem sehr großen ANO-Widmark Basissatz auf Basis der *Coupled-Cluster-Theorie* (CCSD(T)-Theorie) abgeschlossen werden.

Eine genaue Untersuchung der *Potentialhyperfläche*⁶ des Grundzustands am Beispiel des Selendisulfids in C_{2v} -Symmetrie soll Kenntnisse über Geometrie und energetische Lage des Übergangszustands der Ringschlußreaktion vom offenen zum geschlossenen Isomer erbringen. Wie beim Ozonmolekül bekannt⁷, liegen die Grundzustände des offenen und geschlossenen Konformers auf zwei verschiedenen Potentialhyperflächen. Daher ist es notwendig, die Ringschlußreaktion auf Basis der *Complete Active Space Self Consistent Field Methode* (CASSCF-Methode) zu beschreiben.

Im nächsten Abschnitt der Arbeit sollen Aussagen über Bindungsdissoziationsenergien der folgenden Zerfallsreaktionen getroffen werden.



(analog auch für die Anionen)

Hierzu müssen die Gesamtenergien der Atome und die Energien der zweiatomigen Fragmente AB und B₂ errechnet werden. Desweiteren können, unter Berücksichtigung der Ergebnisse der

Geometrieoptimierungen der Anionen, die adiabatischen Elektronenaffinitäten der Singulett-Zustände spezifiziert werden.

Ziel der letzten Berechnungen war es, auf Grundlage der mit dem *Coupled-Cluster*-Verfahren erhaltenen Molekülgeometrien, spektroskopische Daten der Selen-Schwefelverbindungen zu ermitteln.. Mit Hilfe von *CASSCF*- und anschließenden *Multi-Referenz-Configuration-Interaction* -Methoden werden die energetisch tiefsten angeregten Zustände charakterisiert und die Übergangsdipolmomente der spin- und symmetrieerlaubten *Frank-Condon-Anregungen*⁸ der Grundzustände bestimmt.

An dieser Stelle soll explizit betont werden, daß sich alle Ergebnisse dieser Arbeit strenggenommen nur auf Moleküle der idealen Gasphase beziehen, da die Moleküle in den Berechnungen streng isoliert behandelt wurden. Das heißt in den Rechnungen wurden keine äußeren Potentiale, wie magnetische und elektrische Felder, oder zusätzliche Lösungsmittelleffekte berücksichtigt.

Im nächsten Kapitel werden einige theoretische Grundlagen der Quantenmechanik, Konzepte zur Behandlung von Mehrelektronensystemen und spektroskopische Gegebenheiten näher beleuchtet.

2 Ausgewählte theoretische Grundlagen

2.1 Grundlagen der Quantenmechanik

Zu Beginn dieses Jahrhunderts häuften sich Experimente, deren Ergebnisse sich mit den klassischen Prinzipien der Physik nicht vereinbaren ließen. Die Lösung der Probleme ergab sich mit der Erkenntnis der quantisierten Natur der Materie. Fast zeitgleich entwickelten Heisenberg mit der Matrizenmechanik^{9,10,11} und Schrödinger mit der Wellenmechanik¹² zwei Formulierungen dieses Prinzips der Energiequantisierung der Materie. Beide Theorien sind äquivalent und unterscheiden sich nur im mathematischen Formalismus. Im folgenden wird die in der Chemie gebräuchlichere Wellenmechanik näher betrachtet. Hier werden die möglichen Zustände eines Quantensystems durch komplexe Wellenfunktionen (Zustandsfunktionen) beschrieben. Die Gesamtheit dieser Funktionen bilden den dem System zugeordneten komplexen, unendlichdimensionalen Hilbertraum. Physikalische Größen werden durch lineare selbstadjungierte Operatoren auf dem Hilbertraum repräsentiert. Man nennt sie auch Observable. Die zeitliche Entwicklung eines Systems wird durch die *zeitabhängige Schrödingergleichung* wiedergegeben:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_N, s_N, t) = \underline{H} \Psi(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_N, s_N, t) \quad \text{Gleichung 1}$$

Hierin bedeuten \hbar das Plancksche Wirkungsquantum dividiert durch zwei π , Ψ repräsentiert die Wellenfunktion des Systems, abhängig von den Ortskoordinaten $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N)$ mit $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ und den Spinfunktionen s_i^i der quantenchemischen Elementarteilchen (Bosonen und Fermionen) des Systems. Der Hamiltonoperator \underline{H} repräsentiert die Gesamtenergie des Systems. Die Wahrscheinlichkeit P ein System zum Zeitpunkt t im Zustand anzutreffen, bei dem sich das Elektron i mit Spin s_i im Volumenelement $d\vec{r}_i$ befindet, wird durch die *Bornsche Wahrscheinlichkeitsinterpretation* der Wellenfunktion definiert:

ⁱ Zur Erläuterung des Spins siehe Kapitel Das elektronische Problem

$$P = \left| \Psi(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_i, s_i, \dots, \vec{r}_N, s_N, t) \right|^2 d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad \text{Gleichung 2}$$

Handelt es sich beim betrachteten System um ein konservatives System¹³, so hängt der Hamiltonoperator nicht explizit von der Zeit ab, und die zeitabhängige Schrödingergleichung besitzt sogenannte stationäre Lösungen der Form:

$$\Psi(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_N, s_N, t) = \psi(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_N, s_N) e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad \text{Gleichung 3}$$

Wird die rechte Seite von Gleichung 3 in Gleichung 1 eingesetzt so erhält man die *zeitunabhängige Schrödingergleichung*.

$$\underline{H}\psi(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_N, s_N) = E\psi(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_N, s_N) \quad \text{Gleichung 4}$$

Bei den in dieser Arbeit vorgenommenen Molekülberechnungen gilt es, diese Gleichung zu lösen. Der Hamiltonoperator für molekulare Systeme mit M Kernen und N Elektronen lautet in *atomaren Einheiten*¹⁴ (mit $\hbar=1$, $e^2=1$ und $m_e=1$):

$$\underline{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad \text{Gleichung 5}$$

Die Laplace-Operatoren ∇_i^2 und ∇_A^2 repräsentieren die zweifache Differentiation nach den Koordinaten des i-ten Elektrons und K-ten Kerns. M_A ist das Verhältnis der Masse des Kerns A zur Masse eines Elektrons. Die Abstände des Elektrons i zum Kern A und zum Elektron j werden mit r_{iA} und r_{ij} angegeben, und R_{AB} ist der Kernabstand zwischen den Kernen A und B. Schließlich ist Z_A die Variable für die Kernladung des Kerns A. Betrachtet man die einzelnen Terme in Gleichung 5 so repräsentieren sie in obiger Reihenfolge die kinetische Energie der Elektronen, die kinetische Energie der Kerne, den Energieterm für die Kern-Elektron Anziehung, sowie die repulsiven Energien der Elektron-Elektron und Kern-Kern Abstoßung. Eine in der Chemie sehr wichtige Vereinfachung stellt die *Born-Oppenheimer-Näherung*¹⁵ dar. Sie besagt, daß sich die Kerne bei klassischer Betrachtung aufgrund ihrer vielfach höheren Masse sehr viel langsamer bewegen als Elektronen. Hieraus resultiert eine spontane Anpassung der Elektronenverteilung an veränderte Kerngeometrien. Die Born-Oppenheimer-Näherung führt zur Vereinfachung des

Hamiltonoperators, da jetzt die kinetische Energie der Kerne vernachlässigt, und die Kern-Kern Abstoßung konstant wird. Man erhält den elektronischen Hamiltonoperator.:

$$\underline{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{Gleichung 6}$$

Die Gesamtenergie erhält man durch die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung (Gleichung 7) mit der elektronischen Wellenfunktion $|\Psi_{i,el}\rangle$ ^{ii,16}, welche nun explizit von den Elektronenkoordinaten, aber nur parametrisch von den Kernkoordinaten abhängig ist, und anschließender Addition der Kern-Kern Abstoßungskonstanten zum Eigenwert E_{el} .

$$\underline{H}_{el} |\Psi_{i,el}\rangle = E_{el} |\Psi_{i,el}\rangle \quad \text{Gleichung 7}$$

Nachdem das elektronische Problem gelöst ist, kann nun der Hamiltonoperator für die Kernbewegung im gemittelten Feld der Elektronen formuliert werden.

$$\underline{H}_{Kern} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad \text{Gleichung 8}$$

Abschließend soll noch einmal betont werden, wie elementar die Born-Oppenheimer-Näherung in der Welt der Chemiker ist, denn durch sie werden die Lewisschen Strukturformelmodelle und mit diesen die Definition der Geometrien von Grund- und Übergangszuständen erst theoretisch fundiert. Im folgenden wird nun auf Eigenschaften und Lösungsansätze des elektronischen Problems eingegangen.

2.2 Das elektronische Problem

Im allgemeinen sind molekulare Systeme mit mehr als zwei Kernen und einem Elektron nicht mehr geschlossen analytisch lösbar. Bevor einige Näherungsmethoden zur Lösung des elektronischen Problems vorgestellt werden, sollen noch einige Eigenschaften der elektronischen Wellenfunktion beleuchtet werden. Im Gegensatz zur klassischen Betrachtungsweise reicht es in der Quantenmechanik nicht aus, diverse Teilchen durch ihre Ortskoordinaten zu beschreiben.

ⁱⁱ Bracket-Schreibweise siehe Literaturstelle 16

Zusätzlich muß der Spin (oft als Eigendrehimpuls bezeichnet) eines Elementarteilchens angegeben werden. Korpuskel mit ganzzahligem Spin werden als Bosonen bezeichnet, während Teilchen mit halbzahligem Spin Fermionen heißen. Bei Elektronen handelt es sich um Fermionen, und ihnen werden zwei Spinfunktionen zugeordnet. Die Funktion α charakterisiert Elektronen die sich im Spinzustand mit dem Eigenwert des s_z -Operators $\frac{1}{2}\hbar$ befinden, während β den Zustand mit dem Eigenwert $-\frac{1}{2}\hbar$ beschreibt. Die Spinfunktionen sind normiert und orthogonal zueinander. Zur Lösung des elektronischen Problems von Mehrelektronensystemen ist es nun notwendig, eine geeignete Wellenfunktion zu konstruieren. Diese muß nach einem Postulat von Pauli dem Antisymmetrieprinzip (*Pauli Prinzip*) genügen, welches besagt, daß die Lösungsfunktion der Schrödingergleichung antisymmetrisch bezüglich einer Vertauschung der Ortskoordinaten zweier Komponenten ist. Mathematisch formuliert bedeutet dies:

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad \text{Gleichung 9}$$

Das Pauli Prinzip bezieht sich nur auf aus Fermionen bestehende Systeme. Im verallgemeinerten Pauli Prinzip werden darüber hinaus Zustandsfunktionen von Bosonen-Systemen als symmetrisch bezüglich der Teilchenvertauschung definiert. Ein noch heute gebräuchlicher Ansatz elektronischer Wellenfunktionen von N-Elektronensystemen ist die *Slaterdeterminante* Φ^{SD} . Diese Determinante ist aus *Einelektronenwellenfunktionen*, sogenannten *Spinorbitalen* $\varphi_i(\vec{r}_i(x_i, y_i, z_i, s_i))$ konstruiert, welche ihrerseits Produktfunktionen aus dem Raumorbital $\chi_i(x_i, y_i, z_i)$, abhängig von den Ortskoordinaten, und den Spinfunktionen s_i des i-ten Elektrons sind.

$$\Phi^{\text{SD}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \varphi_2(\vec{r}_1) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_1) \\ \varphi_1(\vec{r}_2) & \varphi_2(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\vec{r}_N) & \varphi_2(\vec{r}_N) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad \text{Gleichung 10}$$

Slaterdeterminanten erfüllen sowohl das Pauli Prinzip als auch das Prinzip der Ununterscheidbarkeit der Elektronen. Eine Determinante ändert bei Vertauschung zweier Zeilen ihr Vorzeichen, was formal der Vertauschung zweier Elektronen entspricht, und eine Determinante hat den Wert Null, wenn sie zwei identische Reihen besitzt. Dies entspräche der Tatsache, daß sich zwei Elektronen im selben Spinorbital aufhalten. Eine Unzulänglichkeit der

Slaterdeterminante stellt die Nichtberücksichtigung der Korrelation der Bewegung zweier Elektronen mit antiparallelem Spin dar, denn die Wahrscheinlichkeit zwei Elektronen mit ungleichem Spin am selben Ort anzutreffen ist nicht exakt Null. In den folgenden Kapiteln werden einige Konzepte der quantenchemischen Rechenverfahren näher vorgestellt.

2.3 Die Hartree-Fock-Methoden

Wie im letzten Kapitel beschrieben, stellt eine Slaterdeterminante eine adäquate Näherung der N-Elektronenwellenfunktion dar. Im Hartree-Fock-Ansatz wird die Wellenfunktion durch genau eine Slaterdeterminante angenähert. Gesucht wird nun eine Determinante die den Erwartungswert der Energie E_0 minimiert.

$$E_0 = \langle \Phi^{SD} | \underline{H} | \Phi^{SD} \rangle \quad \text{Gleichung 11}$$

Hierbei macht man sich das *Variationsprinzip* zu nutze, welches besagt, daß die mit einer normierten Näherungsfunktion und exaktem Hamiltonoperator erzielte Energie eine obere Schranke der exakten Grundzustandsenergie darstellt. Setzt man die Slaterdeterminante in Gleichung 11 ein und berechnet die einzelnen Terme so ergibt sich:

$$E_0 = \sum_{a=1}^N [a|h|a] + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \{ [aa|bb] - [ab|ba] \} \quad \text{Gleichung 12}$$

mit dem Eielektronenanteil

$$[a|h|a] = \int \left\{ \varphi_a(\vec{r}_1) \left| -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right| \varphi_a(\vec{r}_1) \right\} d\vec{r}_1 \quad \text{Gleichung 13}$$

dem Coulombintegral

$$[aa|bb] = \iint \{ \varphi_a(\vec{r}_1) \varphi_a(\vec{r}_1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_b(\vec{r}_2) \varphi_b(\vec{r}_2) \} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad \text{Gleichung 14}$$

und dem Austauschintegral

$$[ab|ba] = \iint \{ \varphi_a(\vec{r}_1) \varphi_b(\vec{r}_1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_b(\vec{r}_2) \varphi_a(\vec{r}_2) \} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad \text{Gleichung 15}$$

Nach Anwendung des Variationsprinzips erhält man unter der Bedingung der Orthonormalität der Spinorbitale die Hartree-Fock Integro-Differentialgleichungen welche die optimalen Spinorbitale in Beziehung zu den besten Orbitalenergie setzen. In der Schreibweise einer Eigenwertgleichung lauten diese:

$$\left[\underline{h}(\vec{r}_1) + \sum_{b \neq a}^N \underline{J}_b(\vec{r}_1) - \sum_{b \neq a}^N \underline{K}_b(\vec{r}_1) \right] \varphi_a(\vec{r}_1) = \varepsilon_a \varphi_a(\vec{r}_1) \quad \text{Gleichung 16}$$

Der in Klammern gesetzte Ausdruck wird in der Literatur als Fockoperator bezeichnet, bestehend aus dem core-Hamiltonoperator $\underline{h}(\vec{r}_1)$:

$$\underline{h}(\vec{r}_1) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} \right), \quad \text{Gleichung 17}$$

und den Coulomb- und Austauschoperatoren \underline{J}_b und \underline{K}_b :

$$\underline{J}_b = \int \frac{\varphi_b(\vec{r}_2) \varphi_b(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_{12}|} d\vec{r}_2 \quad \text{Gleichung 18}$$

$$\underline{K}_b = \int \frac{\varphi_b(\vec{r}_2) \varphi_a(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_{12}|} d\vec{r}_2 \quad \text{Gleichung 19}$$

In Wirklichkeit ist Gleichung 16 aber keine echte Eigenwertgleichung, da der Fockoperator über J_b und K_b von den zu optimierenden Orbitalen abhängt. Um dieses Problem zu lösen, wird in der Praxis die Methode des selbstkonsistenten Feldes (*self consistent field*) angewendet. Dies ist ein iteratives Verfahren, bei dem zur Lösung des Eigenwertproblems im ersten Schritt ein Satz von geratenen Orbitalen optimiert wird, um mit den neuen, „besseren“ Spinorbitalen den Prozeß solange fortzusetzen, bis sich der Energieerwartungswert nur noch innerhalb einer vorgegebenen Schranke ändert. Die so gewonnenen Orbitale sind entsprechend ihrer energetischen Reihenfolge mit den Elektronen des Systems besetzt. Die darüberliegenden leeren Orbitale werden als virtuelle Orbitale bezeichnet. Entgegen der ersten naheliegenden Vermutung summieren sich die Orbitalenergien nicht zur Gesamtenergie des Systems. Dennoch besitzen die Orbitalenergien physikalische Relevanz, da sie nach *Koopmans Theorem* näherungsweise den Ionisierungsenergien und den Elektronenaffinitäten entsprechen. Es gilt:

$$\mathbf{IE} = \mathbf{N}^{-1} \mathbf{E}_c - \mathbf{E}_0 = -\boldsymbol{\varepsilon}_c \quad \text{Gleichung 20}$$

und

$$\mathbf{EA} = \mathbf{N} \mathbf{E}_0 - \mathbf{N}^{+1} \mathbf{E}_r = -\boldsymbol{\varepsilon}_r \quad \text{Gleichung 21}$$

wobei ε_c und ε_r die Orbitalenergien von besetzten (Index c) und virtuellen Orbitalen (Index r) darstellen. Im allgemeinen werden die Ionisierungsenergien gut wiedergegeben, während die Elektronenaffinitäten meist unterschätzt werden.

2.3.1 Die Restricted Hartree-Fock-Methode

Handelt es sich bei dem zu untersuchenden Problem um ein System mit abgeschlossenen Schalen im Singulett-Zustand, das heißt mit gerader Elektronenzahl, dann können jeweils zwei Elektronen das gleiche Raumorbital besetzen und unterscheiden sich nun nur in ihrer Spinfunktion. Dies führt zu einer Vereinfachung des HF Algorithmus und wird als *restricted Hartree-Fock-Methode* bezeichnet. Die Slaterdeterminante (hier werden in einer Kurzschreibweise nur die Diagonalelemente angegeben) nimmt nun folgende Gestalt an:

$$|\phi_1 \phi_2 \dots \phi_a \phi_b \dots \phi_{N-1} \phi_N\rangle = |\psi_1 \bar{\psi}_1 \dots \psi_a \bar{\psi}_a \dots \psi_{N/2} \bar{\psi}_{N/2}\rangle \quad \text{Gleichung 22}$$

β -Spinorbitale werden durch Striche über den Symbolen charakterisiert. Tatsächlich ist der Hamiltonoperator vom Spin unabhängig, das heißt sowohl der \underline{S}^2 - als auch der \underline{S}_z -Operator kommutieren mit dem Hamiltonoperator, und die Slaterdeterminante ist eine Eigenfunktion dieser Spinoperatoren. Der Energieeigenwert des Hamiltonian mit dieser Slaterdeterminante kann nun folgendermaßen formuliert werden:

$$E_0 = 2 \sum_a^{N/2} (a|h|a) + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} 2 \underbrace{(aa|bb)}_{J_{ab}} - \underbrace{(ab|ba)}_{K_{ab}} \quad \text{Gleichung 23}$$

Runde Klammern zeigen an, daß es sich nun um Raum-, und nicht mehr um Spinorbitale handelt. Es ergeben sich die Hartree-Fock Gleichungen

$$f(\vec{r}_1) \psi_j(\vec{r}_1) = \varepsilon_j \psi_j(\vec{r}_1) \quad \text{Gleichung 24}$$

mit dem Fockoperator

$$f(\vec{r}_1) = h(\vec{r}_1) + \sum_a^{N/2} 2J_a(\vec{r}_1) - K_a(\vec{r}_1) \quad \text{Gleichung 25}$$

Bisher wurde nichts über die Gestalt der Orbitale ausgesagt. Nach dem LCAO Ansatz¹⁷ (*Linear combination of atomic orbitals*) von Rothan¹⁸ und Hall¹⁹ werden die Orbitale als Linearkombination von bekannten, den Atomorbitalen des Wasserstoffatoms nachempfundenen, Funktionen dargestellt:

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad \text{Gleichung 26}$$

Wäre die Linearkombination unendlich, so würde es keine Rolle spielen, welcher Art die Näherungsfunktionen sind, und es könnte der in der Näherung der HF-Konzeption bestmögliche Energieeigenwert ermittelt werden. Da dies nicht realisierbar ist, wird deutlich welche große Bedeutung einer dem jeweiligen Problem angepaßten Wahl der Basisfunktionen zukommt, um dem theoretischen *Hartree-Fock Limit* möglichst nahe zu kommen. Setzt man die Linearkombination in Gleichung 22 ein, multipliziert von links mit ϕ_{μ} und integriert, so erhält man

$$\sum_{\nu} c_{\nu i} \underbrace{\int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}(\vec{r}_1) f(\vec{r}_1) \phi_{\nu}(\vec{r}_1)}_F = \epsilon_i \sum_{\mu} c_{\nu i} \underbrace{\int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}(\vec{r}_1) \phi_{\nu}(\vec{r}_1)}_S \quad \text{Gleichung 27}$$

mit der Fockmatrix **F** und der Überlappmatrix **S**. Formal gesehen handelt es sich nun um ein System von algebraischen Gleichungen, welche *Roothan Hall Gleichungen* genannt werden, und sich auch als allgemeines Matrixeigenwertproblem darstellen lassen:

$$\mathbf{FC} = \epsilon \mathbf{SC} \quad \text{Gleichung 28}$$

F, **S** und **C** sind reelle symmetrische Matrizen der Dimension $K \times K$.

Die Fockmatrix ist die Matrixdarstellung des Fockoperators, und ihre Elemente ergeben sich mit der linearen Basisentwicklung zu:

$$F_{\mu\nu} = \underbrace{\int d\vec{r}_1 \phi_\mu(\vec{r}_1) f(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1)}_{H_{\mu\nu}^{\text{core}}} + \sum_a^{N/2} \sum_\lambda^K \sum_\sigma^K c_{\lambda a} c_{\sigma a} \left[2 \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_\mu(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda(\vec{r}_2) \phi_\sigma(\vec{r}_2) - \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_\mu(\vec{r}_1) \phi_\lambda(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_\sigma(\vec{r}_2) \phi_\nu(\vec{r}_2) \right]$$

Gleichung 29

$H_{\mu\nu}^{\text{core}}$ beinhaltet alle Integrale des Eielektronenoperators, der zweite Term enthält die Zweielektronenintegrale und die Koeffizienten der Basisfunktionen, welche auch durch die sogenannte *Dichtematrix* $P_{\lambda\sigma}$ repräsentiert werden können.

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_a^{N/2} c_{\lambda a} c_{\sigma a}$$

Gleichung 30

Wie man nun sehen kann, hängt die Fockmatrix über die Dichtematrix von den zu optimierenden Koeffizienten der besetzten Spinorbitale ab, und es bieten sich, wie im letzten Kapitel schon angedeutet, nur iterative Techniken zur Lösung des Problems an. Das in quantenchemischen Rechenprogrammen angewendete SCF-Verfahren wird hier noch einmal stichpunktartig zusammengefaßt.

- Molekülspezifikation (Geometrie, elektronische Konfiguration, Basissatz)
- Integralberechnung ($S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$, $(\mu\nu|\sigma\lambda)$) und Speicherung auf Festplatte
- Diagonalisierung der Überlappmatrix durch Transformation der Basis in eine Orthonormalbasis (notwendig um später die Fockmatrix zu diagonalisieren)
- Dichtematrix „erraten“
- Fockmatrix aus Dichtematrix und Zweielektronenintegralen konstruieren
- Transformation der Fockmatrix $\mathbf{F}' = \mathbf{X}^+ \mathbf{F} \mathbf{X}$
- Berechnung der Koeffizienten und Eigenwerte der transformierten Roothan-Hall Gleichungen
- Rücktransformation der Koeffizienten
- Berechnung einer neuen Dichtematrix mit den verbesserten Koeffizienten
- Konvergenztest; bei Erfüllung des Kriteriums → Ende; bei Nichterfüllung → Konstruktion einer neuen Fockmatrix mit der neuen Dichtematrix; usw.

Es existieren auch SCF-Verfahren, bei denen die Zweielektronenintegrale wegen ihrer hohen Anzahl ($K^4/8$, mit K = Anzahl der Basisfunktionen) nicht zu Beginn berechnet und gespeichert werden, da sehr viel Festplattenplatz belegt würde, sondern immer wenn nötig neu berechnet werden. Diese Methode wird als *direktes SCF*²⁰ bezeichnet.

2.3.2 Hartree-Fock Methoden für offenschalige Systeme

Neben dem RHF Verfahren existieren noch zwei auf dem Hartree-Fock-Formalismus basierende Methoden, um Systeme mit ungepaarten Elektronen zu beschreiben. Das *restricted open shell HF (ROHF)* (auch häufig als RHF abgekürzt), und das *unrestricted HF (UHF)*. Während in der ROHF Methode alle doppelt besetzten Orbitale wie in der HF Näherung behandelt werden, werden in der UHF Methode α - und β -Spinorbitale durch verschiedene Linearkombinationen von Raumorbitalen dargestellt.

$$\Psi_i^\alpha = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i}^\alpha \phi_\mu \quad \text{Gleichung 31}$$

$$\Psi_i^\beta = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i}^\beta \phi_\mu \quad \text{Gleichung 32}$$

Folgt man dem Formalismus der restricted-HF Methode, so führt dies zu den, den Roothan-Hall Gleichungen äquivalenten, Pople-Nesbet Gleichungen:

$$\mathbf{F}^{(\alpha)} \mathbf{c}_i = \epsilon_i \mathbf{S} \mathbf{c}_i \quad \text{Gleichung 33}$$

$$\mathbf{F}^{(\beta)} \mathbf{c}_i = \epsilon_i \mathbf{S} \mathbf{c}_i \quad \text{Gleichung 34}$$

Hier handelt es sich um zwei allgemeine Matrixeigenwertgleichungen, die infolge der Abhängigkeit der Fockmatrizen von c_i^α und c_i^β nur simultan gelöst werden können. Betrachtet man die einzelnen Komponenten der Fockmatrix, wird dies deutlich:

$$F_{\mu\nu}^\alpha = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_a^{N^\alpha} \sum_\lambda^K \sum_\sigma^K c_{\lambda a}^\alpha (c_{\sigma a}^\alpha)^* [(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)] + \sum_a^{N^\beta} \sum_\lambda^K \sum_\sigma^K c_{\lambda a}^\beta (c_{\sigma a}^\beta)^* [(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)]$$

Gleichung 35

Im Gegensatz zum restricted HF sind die Wellenfunktionen im UHF Formalismus im allgemeinen keine Eigenfunktionen des S^2 -Operators, was zur Beschreibung teils falscher Spinzustände führen kann.

Neben diesem Problem und der schon erwähnten vernachlässigten dynamischen Korrelationsenergie von Elektronen ungleichen Spins, beinhaltet der allen HF-Methoden gemeinsame Eindeterminantenansatz die nichtdynamische Elektronenkorrelation (Wechselwirkung tief liegender Determinanten mit der Grundzustandsdeterminante) nicht. Diese gewinnt im allgemeinen bei der Verzerrung der Gleichgewichtsstruktur eines Moleküls an Bedeutung. In den nächsten Kapiteln werden einige Mehrdeterminantenansätze vorgestellt, mit denen die Wellenfunktionen des elektronischen Problems genauer approximiert werden können.

2.4 Konfigurationswechselwirkung

Bei der Methode der Konfigurationswechselwirkung (*Configuration Interaction, CI*) wird die Wellenfunktion durch eine Linearkombination der HF Determinante und Determinanten gebildet, welche durch Anregungen der HF Determinante entstehen, und deren Expansionskoeffizienten nach dem Variationsprinzip optimiert.

$$|\Phi_0\rangle = C_0|\Psi_0\rangle + \sum_{ar} C_a^r |\Psi_a^r\rangle + \frac{1}{4} \sum_{abrs} C_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \frac{1}{36} \sum_{abcrst} C_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad \text{Gleichung 36}$$

Hierin repräsentieren die mit den Indizes a,b,c,r,s und t versehenen Determinanten angeregte Zustände, bei denen in der HF Determinante besetzte Spinorbitale durch vorher unbesetzte Spinorbitale ersetzt werden. Diese werden auch als einfach-, zweifach- usw. angeregte Determinanten bezeichnet. Würde man eine sogenannte *full CI* Entwicklung durchführen, das hieße alle möglichen angeregten Determinanten berücksichtigen, und mit vollständigen Basissätzen arbeiten, dann könnte die exakte Energie $E_{ex} = \langle \Phi_{ex} | \underline{H} | \Phi_{ex} \rangle$ bestimmt werden. Leider ist dies im allgemeinen wegen der sehr großen Zahl I von n-fach angeregten Determinanten bei K Spinorbitalen und N Elektronen nicht möglich:

$$I = \binom{N}{n} \binom{K-N}{n} \quad \text{Gleichung 37}$$

Zur Bestimmung der Energie $E_0 = \langle \Phi_0 | \underline{H} | \Phi_0 \rangle$ müssen also alle möglichen Erwartungswerte des Hamiltonoperators $\langle A | \underline{H} | B \rangle$ der einzelnen Slaterdeterminanten berechnet werden. Einige der Erwartungswerte sind jedoch Null, wie zum Beispiel als Konsequenz von *Brillouins Theorem*, welches besagt, daß es keine Kopplung zwischen dem HF Grundzustand und den einfach angeregten Zuständen gibt. Weiterhin verschwinden Terme mit Determinanten, die sich um mehr als zwei Spinorbitale unterscheiden. Mit anderen Worten: es existieren keine Elemente mit dreifacher und höherer Anregung, da es sich beim Hamiltonoperator um einen Zweielektronenoperator handelt. Aus Brillouins Theorem darf nicht geschlossen werden, daß keine Wechselwirkung einfach angeregter Determinanten mit dem Grundzustand existieren, da sie indirekt durch ihre Wirkung auf die zweiten Anregungen über diese auf den Grundzustand einwirken. Es ergibt sich folgende Struktur der full CI Matrix:

$$\begin{vmatrix} \langle \Psi_0 | \underline{H} | \Psi_0 \rangle & 0 & \langle \Psi_0 | \underline{H} | D \rangle & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \langle S | \underline{H} | S \rangle & \langle S | \underline{H} | D \rangle & \langle S | \underline{H} | T \rangle & 0 & \dots \\ \langle D | \underline{H} | \Psi_0 \rangle & \langle D | \underline{H} | S \rangle & \langle D | \underline{H} | D \rangle & \langle D | \underline{H} | T \rangle & \langle D | \underline{H} | Q \rangle & \dots \\ 0 & \langle T | \underline{H} | S \rangle & \langle T | \underline{H} | D \rangle & \langle T | \underline{H} | T \rangle & \langle T | \underline{H} | Q \rangle & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \ddots \end{vmatrix}$$

Hierin stehen S, D, T usw. für einfach-, zweifach-, und dreifach angeregte Determinanten. Wie oben bereits angedeutet, sind die wichtigsten, da direkten Wechselwirkungen auf die Grundzustandsdeterminante, die der zweiten Anregungen. Häufig findet man deshalb das CISD Verfahren in quantenchemischen Rechenprogrammen implementiert, welches nur Determinanten bis zur zweiten Anregung berücksichtigt.

$$|\Phi_{\text{CISD}}\rangle = C_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ar} C_a^r |\Psi_a^r\rangle + \frac{1}{4} \sum_{abrs} C_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle \quad \text{Gleichung 38}$$

Es ist offensichtlich, daß sich die CI Verfahren als deutlich rechenintensiver erweisen als die HF Eindeterminantenansätze. Ein gravierender Nachteil der CI-Verfahren ist deren mangelnde *Größenkonsistenz*. Das Prinzip der Größenkonsistenz besagt, daß die Summe der Energien von nicht miteinander wechselwirkenden separaten Teilchen gleich der Energie eines aus diesen Teilchen bestehenden Supersystems sein muß. Das Versagen des CISD Ansatzes kann man sich leicht plausibel machen: während bei der getrennten Behandlung von zum Beispiel zwei Teilchen im CISD Verfahren die Doppelanregung jedes einzelnen Teilchens erlaubt ist, entspräche dies im

Supermolekül einer Vierfachanregung, die in der CCSD Methode nicht berücksichtigt ist. Es existieren mehrere Korrekturverfahren zur Abschwächung des Größenkonsistenzfehlers. Hier soll die Methoden von Davidson²¹ (diese fruchtet strenggenommen nur für kleine Moleküle) kurz erläutert werden. Es gilt:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{corr}}(\text{CISD}) + \Delta E_{\text{Davidson}} \quad \text{Gleichung 39}$$

mit

$$\Delta E_{\text{Davidson}} = (1 - c_0^2) E_{\text{corr}}(\text{CISD}) \quad \text{Gleichung 40}$$

E_{corr} steht für die Korrelationsenergie des Systems, $E_{\text{corr}}(\text{CISD})$ veranschaulicht die durch CISD erfaßte Korrelationsenergie und c_0 repräsentiert den Expansionskoeffizienten der Hartree-Fock Wellenfunktion der normalisierten CISD Wellenfunktion.

2.5 Multiconfiguration SCF / Multireferenz CI

Eine weitere Möglichkeit zur Erfassung der Korrelationsenergie ist die Anwendung der *Multiconfiguration Selfconsistent Field* Methode. Die Wellenfunktion Ψ_{MC} wird als Summe von Slaterdeterminanten oder sogenannten symmetrieadaptierten *Configuration State Functions* (CSF)ⁱⁱⁱ dargestellt.

$$|\Psi_{\text{MC}}\rangle = \sum_I c_I |\Psi_I\rangle \quad \text{Gleichung 41}$$

Hierbei werden sowohl die CI-Koeffizienten als auch die Orbitalkoeffizienten optimiert. In der Praxis wird häufig die *Complete Active Space Self Consistent Field* (CASSCF) Variante angewendet. Dabei werden die Molekülorbitale in drei Arten von Orbitalen eingeteilt. Die inaktiven Core-Orbitale mit den tiefsten Energieeigenwerten werden wie in der HF Methode jeweils doppelt besetzt. Es folgt der Bereich der aktiven Molekülorbitale mit den Besetzungszahlen $0 \leq n \leq 2$, und schließlich die sogenannten externen oder virtuellen Orbitale mit der Besetzungszahl $n = 0$. Die Wellenfunktion ist demnach eine Linearkombination aus allen möglichen, den Spin- und Raumrestriktionen des Moleküls gehorchenden Konfigurationen. Die Einteilung des aktiven Orbitalraums kann bei großen Systemen kompliziert sein, und deshalb

ⁱⁱⁱ CSFs werden auch in anderen Verfahren verwendet

bildet meistens eine HF Rechnung den Beginn einer CASSCF Rechnung um die notwendigen Informationen über die Molekülorbitale zu erlangen. Im Endeffekt bestimmt die Wahl des aktiven Raums die Qualität einer CASSCF Rechnung und ist ein Konglomerat aus Testrechnungen, chemischer Intuition und Rechenzeitrestriktionen. Die CASSCF-Wellenfunktionen dienen meist als Referenzraum hochkorrelierter *multi referenz-Configuration-Interaction* (MRCI) Verfahren. Hier wird basierend auf den CASSCF-Konfigurationen (entweder allen oder den als wichtig angesehenen) eine CI Rechnung durchgeführt. In dieser Arbeit wurden CASSCF-Funktionen verwendet und ihnen eine MRCISD Rechnung angeschlossen. Insgesamt werden also höhere, als die zweiten Anregungen berücksichtigt, da ja bereits angeregte Determinanten der CASSCF-Rechnung durch die CISD Rechnung wiederum zweifach angeregt werden. Bei einer sehr großen Zahl von Referenzkonfigurationen werden diese Rechnungen schnell sehr teuer, führen aber zu einer sehr guten Erfassung der Korrelationsenergie.

2.6 Møller-Plesset Störungstheorie

Die Møller-Plesset Störungstheorie^{22,23} (MPn mit n als Ordnung der Störung) stellt ein weiteres Verfahren zur Erfassung der Korrelationsenergie dar. Im Gegensatz zu CI Methoden ist die MP Theorie größenkonsistent aber nicht variational, das heißt die berechnete Korrelationsenergie kann größer als die exakte Korrelationsenergie werden. Der Hamiltonoperator \underline{H} wird hier als Summe eines Störoperators \underline{V} und dem Hartree Fock Hamiltonoperator \underline{H}_0 (d.h. dessen Eigenfunktionen und Eigenwerte können berechnet werden) formuliert, mit der Einschränkung, daß diese Aufteilung nur mit einer im Vergleich zur Gesamtenergie kleinen Störung sinnvoll ist.

$$\underline{H} = \underline{H}_0 + \underline{V} \text{ mit } \underline{H}_0 |\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(0)}\rangle \quad \text{Gleichung 42}$$

Die Grundzustandswellenfunktion ϕ_0 und deren Energieeigenwert E_0 werden in Taylorreihen entwickelt.

$$|\phi_0\rangle = |\Psi_0^{(0)}\rangle + \lambda^1 |\Psi_0^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_0^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\Psi_0^{(3)}\rangle + \lambda^4 |\Psi_0^{(4)}\rangle + \dots \quad \text{Gleichung 43}$$

$$|E_0\rangle = |E_0^{(0)}\rangle + \lambda^1 |E_0^{(1)}\rangle + \lambda^2 |E_0^{(2)}\rangle + \lambda^3 |E_0^{(3)}\rangle + \lambda^4 |E_0^{(4)}\rangle + \dots \quad \text{Gleichung 44}$$

mit $|\Psi_0^{(k)}\rangle = \frac{1}{k!} \frac{\partial^k |\phi_0\rangle}{\partial \lambda^k} \Big|_{\lambda=0}$ **Gleichung 45**

Gleichung 48 gilt analog für E_0 . Mit Einbeziehung von Orthogonalitätsbeziehungen und weiteren Umformungen²⁴ ergeben sich die Störungsenergien n-ter Ordnung zu:

$E_0^{(0)} = \langle \Psi_0^{(0)} | \underline{H}_0 | \Psi_0^{(0)} \rangle$ **Gleichung 46**

$E_0^{(1)} = \langle \Psi_0^{(0)} | \underline{V} | \Psi_0^{(0)} \rangle$ **Gleichung 47**

$E_0^{(2)} = \langle \Psi_0^{(0)} | \underline{V} | \Psi_0^{(1)} \rangle$ **Gleichung 48**

$E_0^{(3)} = \langle \Psi_0^{(0)} | \underline{V} | \Psi_0^{(2)} \rangle$ **Gleichung 49**

.....

Mit dem Hartree Fockoperator und dem Störoperator \underline{V} ($v^{\text{HF}} = \text{Hartree Fock Potential}$):

$\underline{V} = \sum_a^N \sum_{b>a}^N \frac{1}{r_{ab}} - \sum_a^N v^{\text{HF}}(a)$ **Gleichung 50**

ergeben sich die Erwartungswerte der Energien nullter und erster Ordnung zu:

$E_0^{(0)} = \sum_a^N \epsilon_a$ **Gleichung 51**

$E_0^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N [aa|bb] - [ab|ba]$ **Gleichung 52**

Durch Addition dieser Energien erhält man die exakte Hartree Fock Energie. Dies verdeutlicht, daß eine Berücksichtigung der Korrelationsenergie erst durch Einbeziehung der Störenergie zweiter Ordnung erreicht wird. Die Energie zweiter Ordnung lautet:

$E_0^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \Psi_0^{(0)} | \underline{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}}$ **Gleichung 53**

Auch hier lässt sich Brillouins Theorem anwenden, und es verschwinden die Terme mit $n=1$ und $n>2$. Schreibt man für die angeregten Determinanten $|\Psi_n^{(0)}\rangle$ also explizit die Zweifachanregungen, so ergibt sich für die Energie zweiter Ordnung:

$$E_0^{(2)} = -\frac{1}{4} \sum_a^{(\text{occ})} \sum_b^{(\text{occ})} \sum_r^{(\text{virt})} \sum_s^{(\text{virt})} \frac{[ab|rs] - [ab|sr]}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}^2 \quad \text{Gleichung 54}$$

mit

$$\langle \Psi_0^{(0)} | \underline{V} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle = [ab|rs] - [ab|sr] \quad \text{Gleichung 55}$$

und

$$\underline{H}_0 | \Psi_{ab}^{rs} \rangle = [E_0^{(0)} - (\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s)] | \Psi_{ab}^{rs} \rangle \quad \text{Gleichung 56}$$

Werden keine höheren Ordnungen der Störung berücksichtigt, nennt man obige Energie die MP2-Energie. Häufig werden Møller-Plesset Störungsrechnungen bis zur vierten Ordnung (MP4) durchgeführt. Diese beinhalten auch höher als zweifach angeregte Determinanten. MP Rechnungen stellen heute eine sehr recheneffiziente Methode dar, um die dynamische Korrelationsenergie zu erfassen. Weicht jedoch die Grundzustandswellenfunktion sehr von der HF-Grundzustandsdeterminante ab (große Störung), so liefert die MP-Theorie nur noch schlechte Ergebnisse. Im nächsten Kapitel wird eine weitere Methode zur Erfassung der dynamischen Korrelationsenergie vorgestellt.

2.7 Coupled-Cluster Verfahren

Der grundlegende Ansatz in Coupled Cluster-Verfahren, besteht in der exponentiellen Entwicklung der Referenzwellenfunktion ψ_0 (HF²⁵-oder UHF²⁶-Determinante) mit einem Exponentialoperator e^τ , welcher durch die Reihenentwicklung der Exponentialfunktion definiert ist.:

$$|\phi\rangle = e^\tau |\Psi_0\rangle \quad \text{Gleichung 57}$$

$$e^\tau = 1 + \tau + \frac{\tau^2}{2!} + \frac{\tau^3}{3!} + \frac{\tau^4}{4!} + \dots$$

Gleichung 58

Mit der Elektronenzahl n ist $\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \dots + \tau_n$. Die Operatoren τ_k erzeugen k -fach angeregte Determinanten. In der Praxis werden aber meistens nur Anregungen mit $k=1,2$ berücksichtigt (zum Beispiel CCSD mit $k=1$ und $k=2$). Dreifachanregungen werden oft nur näherungsweise einbezogen (abgekürzte Schreibweise: CCSD(T)). Im Falle eines CCD-Ansatzes (also ohne Einfachanregungen) ergibt sich die Wellenfunktion beispielsweise zu:

$$|\phi\rangle_{CCD} = e^{\tau_2} |\Psi_0\rangle = [1 + \tau_2 + \frac{\tau_2^2}{2!} + \frac{\tau_2^3}{3!} + \dots] |\Psi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{a<b,r<s} t_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a<b<c<d,r<s<t<u} t_{ab}^{rs} t_{cd}^{tu} |\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots$$

Gleichung 59

Die Coupled Cluster Verfahren erfreuen sich heute sehr großer Beliebtheit, da sie im Vergleich zu äquivalenten CI Methoden (hier CID) nicht nur Zweifachanregungen, sondern ebenfalls Vierfach- und Sechsfachanregungen etc. beinhalten, woraus eine größere Genauigkeit bei vergleichbarem Rechenaufwand resultiert. Der Rechenaufwand wird durch die Mehrfachanregungen nicht vergrößert, da die Amplituden der höheren Anregungen näherungsweise mit Hilfe der *independent electron pair approximation* als Produkte der Koeffizienten t_{ab}^{rs} berechnet werden. Wie die MP-Methode ist der CC-Ansatz nicht variational aber größenkonsistent, und eignet sich sehr gut zur Erfassung der dynamischen Korrelationsenergie. Besitzt der zu untersuchende Zustand jedoch Mehrdeterminantencharakter, so sollte besser auf MCSCF/MRCI-Verfahren zurückgegriffen werden.

2.8 Basissätze

In allen vorangegangenen Methoden zur Lösung des elektronischen Problems wurde die Wellenfunktion durch eine oder mehrere Slaterdeterminanten, bestehend aus Spinorbitalen, approximiert. Diese wiederum wurden durch Linearkombinationen von Basisfunktionen dargestellt:

$$\Psi_i = \sum_{\mu}^K c_{\mu i} \phi_{\mu}$$

Gleichung 60

Im folgenden werden einige der in quantenchemischen Rechnungen üblichen Basen^{27,28} vorgestellt, und deren mathematische Form näher betrachtet. Die verwendeten Basissätze sollten im Hinblick auf sparsamen Umgang mit Rechenressourcen zwei Maximen genügen. Erstens sollte die Basis so gewählt werden, daß eine möglichst kleine Anzahl von Basisfunktionen ϕ genügt, um das vorliegende System zu beschreiben, und zweitens sollte die Basis geeignet sein, eine Berechnung der sehr rechenzeitintensiven Zweielektronenintegrale (siehe Gleichung 27) möglichst effektiv zu gestalten. Funktionen die der ersten Maxime Rechnung tragen sind die den exakten Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms analogen *Slater-Type-Orbitals* (STO):

$$\phi^{\text{STO}} = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{l,m}(\Theta, \rho) \quad \text{Gleichung 61}$$

Hierin ist N ein Normierungsfaktor, n die Hauptquantenzahl, ζ der Orbitalexponent und $Y_{l,m}$ repräsentiert die sogenannten Kugelfunktionen²⁹, abhängig von den Nebenquantenzahlen l und m. Die Slater-Type-Orbitale genügen der zweiten Maxime nicht, da die Zweielektronenintegrale im allgemeinen dann nicht analytisch, sondern nur mit numerischen Verfahren gelöst werden können. Aufgrund dieser Tatsache finden heute hauptsächlich Basissätze Verwendung, die aus den sogenannten *Gaussian-Type-Orbitals*³⁰ (GTO) aufgebaut sind. Diese besitzen folgende mathematische Form:

$$\phi^{\text{GTO}} = N x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} \quad \text{Gleichung 62}$$

mit dem Exponentialkoeffizienten α , dem Normierungsfaktor N und der Nebenquantenzahl $L=l+n+m$. Die Gaussian-Type-Orbitals erfüllen die zweite Maxime sehr gut, da das Produkt zweier an zwei verschiedenen Kernen zentrierter Gaußfunktionen wiederum eine Gaußfunktion ergibt, die zwischen den Kernen zentriert ist und deshalb die Zweizentrenintegrale sehr effizient analytisch zu lösen sind. Die folgende Abbildung zeigt die Form zweier den STO und GTO proportionalen Funktionen:

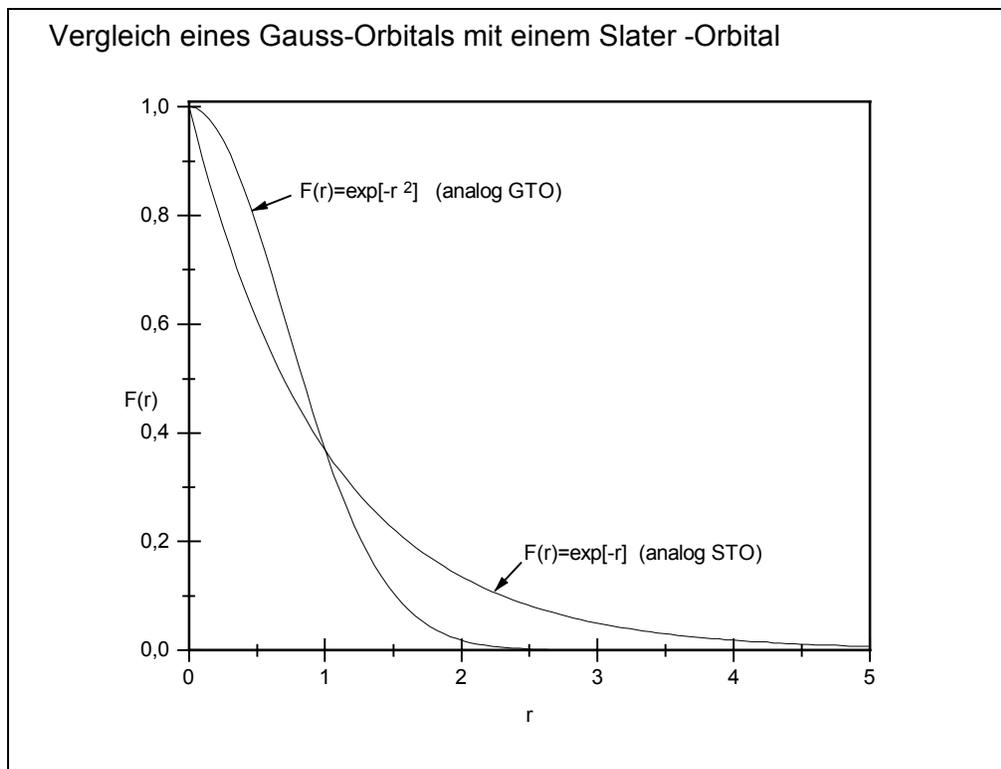


Abbildung 3: Vergleich des mathematischen Verhaltens einer Slater- und einer Gaußfunktion.

Die Abbildung verdeutlicht, daß sich STO- und GTO-Basen stark in ihrem Abklingverhalten unterscheiden. Darüber hinaus zeigen Gaußfunktionen in Kernnähe (hier für $r=0$) nicht die den Slaterfunktionen typische Unstetigkeit („Spitze“), vielmehr ist ihr Gradient $(\frac{\partial \phi^{\text{GTO}}}{\partial r})_{r=0}$ gleich Null. Da die Slater-Type-Orbitale aber sehr gut geeignet sind die Wellenfunktionen zu approximieren, werden die Slaterfunktionen durch Linearkombinationen von Gaußfunktionen dargestellt. Man gelangt zu den sogenannten kontrahierten Gaußfunktionen ϕ^{CGF} (*Contracted Gaussian Functions, CGF*):

$$\phi^{\text{CGF}} = \sum_a^L d_{a\mu} \phi_a^{\text{GTO}} \quad \text{Gleichung 63}$$

Die Koeffizienten $d_{a\mu}$ wurden für die heute üblichen Standardbasissätze optimiert und bleiben bei quantenchemischen Rechnungen konstant. Im weiteren sollen einige der heute gebräuchlichen Basissätze vorgestellt werden.

Werden alle besetzten Orbitale und die virtuellen Orbitale der Valenzschale durch jeweils eine CGF angenähert, so spricht man von einer minimalen Basis, welche mit STO-nG abgekürzt wird. Hierin steht n für die Anzahl der sogenannten primitiven Funktionen ϕ_a^{GTO} , also die Anzahl der Gaußfunktionen aus denen die kontrahierten Gaußfunktionen zusammengesetzt sind. Eine STO-3G Basis für das Kohlenstoffatom würde also aus fünf CGF ($1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$) bestehen, welche ihrerseits aus jeweils drei primitiven Funktionen aufgebaut sind. Die Zahl der primitiven Funktionen bewegt sich üblicherweise zwischen drei und sechs. Wird größere Genauigkeit angestrebt, so verwendet man häufig *Double-Zeta* (DZ) Basissätze, bei denen alle Orbitale einschließlich der Valenzschale durch zwei CGF beschrieben werden. Von annähernd gleicher Qualität sind die *Split-Valenz* Basen. Bei diesen werden nur die Orbitale der Valenzschale durch zwei CGF repräsentiert. Eine typische Abkürzung einer Split-Valenz Basis wäre zum Beispiel 6-31G. Hierdurch wird verdeutlicht, daß jedes Nichtvalenzorbital durch eine CGF, bestehend aus jeweils sechs primitiven Funktionen angenähert wird. Valenzorbitale werden hier durch zwei CGF repräsentiert, eine bestehend aus einer, die andere bestehend aus drei primitiven Funktionen. *Triple-* und *Quadrupel-Zeta* Basissätze sind in dessen noch größere Basen, bei denen jedes Orbital einschließlich der Valenzschale von drei, beziehungsweise vier CGF approximiert wird. Um der Verzerrung der Kugelsymmetrie eines Atoms innerhalb eines Molekülverbandes gerecht zu werden, fügt man oft Polarisationsfunktionen an.

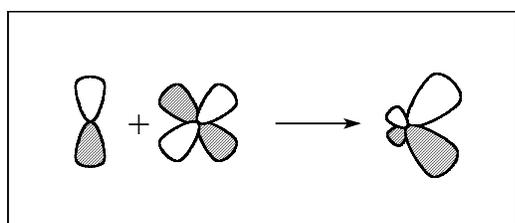


Abbildung 4: Polarisation eines p-Orbitals bei Mischung mit einem d-Orbital

Abbildung 4 zeigt die Überlagerung eines p- und d-Orbitals. Das Anfügen von Polarisationsfunktionen wird in der Kurzschreibweise durch Sterne repräsentiert, so daß aus der erwähnten 6-31G Basis für Kohlenstoff durch Hinzunahme von d-Funktionen der 6-31G* Basissatz³¹ wird. Eine weitere Verbesserung der Basisätze erreicht man durch die Erweiterung mit diffusen Funktionen, mit kleinem Exponenten α (also weitreichende Funktionen), die vor

allem bei angeregten Zuständen und Anionen eine Rolle spielen. Es existieren noch viele andere Basissätze, aber hier werden nur noch die in dieser Arbeit verwendeten *ANO-Widmark* Basissätze^{32,33} kurz angesprochen, die mit der Intention optimiert wurden, die dynamische Korrelationsenergie besser zu beschreiben. Die generell kontrahierten ANO Basen wurden mit Hilfe des *Atomic-Natural-Orbital* Ansatzes konstruiert. Hierzu wurde über die Dichtematrizen mehrerer atomarer Zustände, Kationen, Anionen und Atomen in einem externen schwachen elektrischen Feld gemittelt, und die Komponenten der Eigenvektoren (natürliche Atomorbitale) als Kontraktionskoeffizienten der kontrahierten Basisfunktionen verwendet. In der Kurzschreibweise wird die absolute Zahl der primitiven und kontrahierten Funktionen angegeben. So wurde in der vorliegenden Arbeit eine Basis für das Schwefelatom verwendet, bei dem sich 17s12p5d4f primitive Funktionen zu 6s5p3d2f Basisfunktionen kontrahieren. Dies entspricht insgesamt 62 Kontraktionen.

2.9 Spektroskopische und gruppentheoretische Aspekte

Wird einem Molekül Energie zugeführt, so kann es in einen angeregten Zustand gebracht werden. Hierzu sind nur bestimmte Energiebeträge geeignet, da Moleküle nicht in beliebigen sondern nur in diskreten angeregten Zuständen vorkommen. Man spricht von elektronischer oder optischer Spektroskopie, wenn die absorbierte Frequenz der eingestrahnten elektromagnetischen Wellen im Bereich des sichtbaren oder ultravioletten Lichts liegt. Im Realfall erhält man jedoch keine diskreten Absorptionsfrequenzen, sondern Bandenspektren, mit nicht aufgelösten Schwingungs- und Rotationsspektren. Für die aufgenommene Energie E gilt:

$$E = h\nu = hc / \lambda = hc\tilde{\nu}$$

Gleichung 64

h ist das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit, λ die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts, ν bzw. $\tilde{\nu}$ repräsentieren die Frequenz und die Wellenzahl. Für elektronische Übergänge gilt das *Frank-Condon-Prinzip*^{34,35}, welches besagt, daß die Kerngeometrie bei elektronischen Übergängen im wesentlichen unverändert bleibt, und der wahrscheinlichste Übergang derjenige mit der geringsten Änderung der Kernwellenfunktion im Vergleich zur Grundzustandswellenfunktion ist. Diese Tatsache resultiert aus der sehr schnellen Elektronenbewegung mit Frequenzen im Bereich von $3 \cdot 10^{15}$ 1/s. Typische Frequenzen der

Kernbewegung liegen dagegen in der Größenordnung von $3 \cdot 10^{13}$ 1/s. Abbildung 5 veranschaulicht das Frank-Condon Prinzip anhand der schematischen Potentialhyperflächen des Grundzustands und eines angeregten Zustands eines zweiatomigen Moleküls. Die Kurven sind horizontal versetzt angeordnet was verdeutlicht, daß die Zustände wegen ihrer unterschiedlichen elektronischen Konfiguration verschiedene Gleichgewichtsgeometrien aufweisen können. Eine elektronische Anregung wird nun durch eine vertikale Linie (also ohne Änderung der Kerngeometrie) veranschaulicht. Die Anregung wird hier ausgehend vom ersten Schwingungsniveau des Grundzustands (horizontale Linie) in das dritte Schwingungsniveau des angeregten Zustands vorgenommen. Bei Raumtemperatur befinden sich Moleküle meist im ersten Schwingungsniveau.

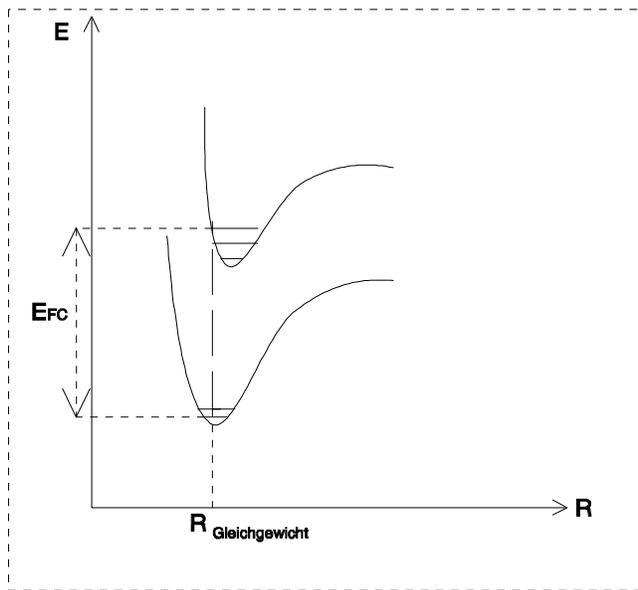


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Frank-Condon Prinzips

Die benötigte Anregungsenergie wird in der Abbildung mit E_{FC} bezeichnet. Ein Maß für die Intensität (Wahrscheinlichkeit) eines Übergangs gibt das Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ (vektorielle Größe):

$$\vec{\mu} = -e \langle \Psi_a | \vec{r} | \Psi_0 \rangle \quad \text{Gleichung 65}$$

Ψ_a und Ψ_0 stehen für die Wellenfunktionen des angeregten und des Grundzustands, e für die Elementarladung des Elektrons und $r=x,y$ oder z für die Raumrichtungen.

Bevor genauer auf das Übergangsdipolmoment eingegangen wird, sollen im folgenden einige relevante gruppentheoretische Grundlagen³⁶ näher betrachtet werden, da die in dieser Arbeit verwendete Nomenklatur elektronischer Zustände der Gruppentheorie entspringt. Lässt sich ein Molekül durch Symmetrieeoperationen in sich selbst überführen, so kann es einer Punktgruppe zugeordnet werden. Abbildung 6 zeigt ein dreiatomiges Molekül mit zwei Spiegelebenen und einer zweizähligen Achse. Ein Molekül mit diesen Symmetrieelementen gehört der C_{2v} -Punktgruppe an. Jeder der erwähnten Symmetrieeoperationen kann eine $n \times n$ Matrix zugeordnet werden, die man als n-dimensionale Darstellung der Gruppe bezeichnet.

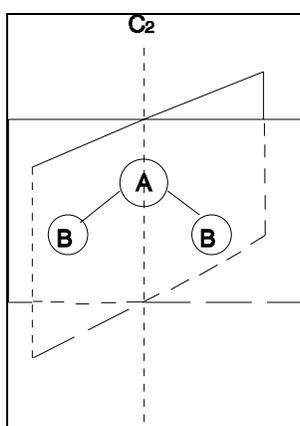


Abbildung 6: Symmetrieelemente eines dreiatomigen Moleküls der Punktgruppe C_{2v}

Eine Darstellung beschreibt beispielsweise den Effekt verschiedener Symmetrieeoperationen auf Orbitale oder Wellenfunktionen. Man unterscheidet zwischen sogenannten *reduziblen* und *irreduziblen* Darstellungen³⁷. Für die meisten chemisch relevanten Fragestellungen reicht die Kenntnis der *Charaktertafel* einer Punktgruppe vollkommen aus. In diesen Charaktertafeln werden die Summen der Diagonalelemente irreduzibler Darstellungen, die sogenannten Charaktere, welche invariant bezüglich Basistransformationen sind, mit den *Klassen* der Symmetrieeoperationen korreliert. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v} .

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

Tabelle 1: Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v}

Links sind die irreduziblen Darstellungen nach der Nomenklatur von Mulliken³⁸ aufgelistet, und rechts der Charaktere schließen sich Basen der einzelnen irreduziblen Darstellungen an. So bildet beispielsweise die z-Koordinate eine Basis der totalsymmetrischen Darstellung A_1 , während die x-Koordinate die Darstellung B_1 aufspannt. Es muß berücksichtigt werden, daß die Charaktertafel von der Orientierung des Symmetriegebildes im Koordinatensystem abhängig ist. Nach der allgemein gültigen Konvention wird die höchstzählige Drehachse (hier C_2) auf die z-Achse des Koordinatensystems gelegt. Die einzelnen Molekülorbitale eines Moleküls können nun nach den irreduziblen Darstellungen benannt werden. Im Gegensatz zu den Darstellungen werden Orbitale allerdings mit kleinen Buchstaben gekennzeichnet (hier also a_1 , a_2 , b_1 und b_2). Die Symmetrie der Gesamtwellenfunktion ergibt sich aus dem direkten Produkt der Orbitalsymmetrien. Die Gesamtwellenfunktionen geschlossenschaliger Systeme doppelt besetzten MOs, sind immer totalsymmetrisch, da das *direkte Produkt* zweier identischer irreduzibler Darstellungen immer die totalsymmetrische Darstellung ergibt.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
A_2	1	1	-1	-1
A_2	1	1	-1	-1
$A_2 \times A_2 = A_1$	$1 \times 1 = 1$	$1 \times 1 = 1$	$-1 \times -1 = 1$	$-1 \times -1 = 1$

Tabelle 2: Das direkte Produkt von A_2 mit sich selbst

Hier ist das direkte Produkt $A_2 \times A_2$ angegeben, welches die in C_{2v} totalsymmetrische Darstellung A_1 ergibt. Das direkte Produkt ergibt sich durch Multiplikation der zu den einzelnen Symmetrieklassen gehörenden Charaktere. Für Systeme mit einfach besetzten Molekülorbitalen

erhält man die Gesamtsymmetrie der Wellenfunktion also analog durch Bildung des direkten Produkts aller einfach besetzten Orbitale. Mit Hilfe dieser gruppentheoretischer Betrachtungen kann man sich plausibel machen, daß beispielsweise Integrale über den gesamten Raum nur dann von Null verschieden sind, wenn der Integrand gegenüber keiner Symmetrieeoperation antisymmetrisch ist.³⁷

Werden die nun gewonnen Erkenntnisse auf den Fall des früher besprochenen Übergangsdipolmoments übertragen, so werden Informationen gewonnen, ob ein Übergang symmetrieerlaubt oder -verboten ist. Soll beispielsweise in einem Molekül mit C_{2v} -Symmetrie ein Elektron aus einem a_1 -Orbital in ein b_1 -Orbital angeregt werden, müssen die direkten Produkte $a_1 \times b_1 \times r$ (mit r =irreduzible Darstellung der x-, y- und z-Koordinate) gebildet werden.

Ergibt sich für mindestens ein Produkt die totalsymmetrische Darstellung A_1 , so ist der Übergang symmetrieerlaubt. In diesem Fall trifft das nur für das Produkt mit der x-Koordinate zu, da sie eine Basis für b_1 darstellt (siehe Tabelle 1). Man erhält: $a_1 \times b_1 \times b_1 = A_1$. Ganz analog kann geprüft werden, ob das direkte Produkt der am Übergang beteiligten Orbitale nach einer der drei irreduziblen Darstellungen der Ortskoordinaten transformiert. Ein Beispiel für eine in C_{2v} verbotene Anregung stellt der Übergang von b_1 nach b_2 dar: $b_1 \times b_2 = a_2$; a_2 transformiert sich jedoch nicht wie eine der drei Raumkoordinaten. Die Ergebnisse dieser Betrachtungen sind Inhalt der *Symmetrierauswahlregeln* elektronischer Übergänge. Neben diesen gibt es noch weitere *Auswahlregeln*. Die *Spinauswahlregel* sagt die Nichtexistenz von Übergängen voraus, bei denen sich die Gesamtspinnultiplizität des Moleküls ändert, da der Übergangsdipolmomentoperator vom Spin unabhängig ist, und so die Integration über die, sich im Spin unterscheidenden Zustandsfunktionen, Null ergibt. So sollten Singulett-Triplett Übergänge nicht beobachtbar sein. In der Realität sind Verletzungen der Auswahlregeln jedoch häufig anzutreffen. Grund hierfür sind Effekte wie die Spin-Bahn Kopplung, verschiedene Lösungsmittelleffekte, Zweiphotonenprozesse, und schwingungsinduzierten Phänomene.

Zum Abschluß des theoretischen Teils sollen noch die in dieser Arbeit berechneten *adiabatischen Elektronenaffinitäten* mit Hilfe einer Abbildung erklärt werden.

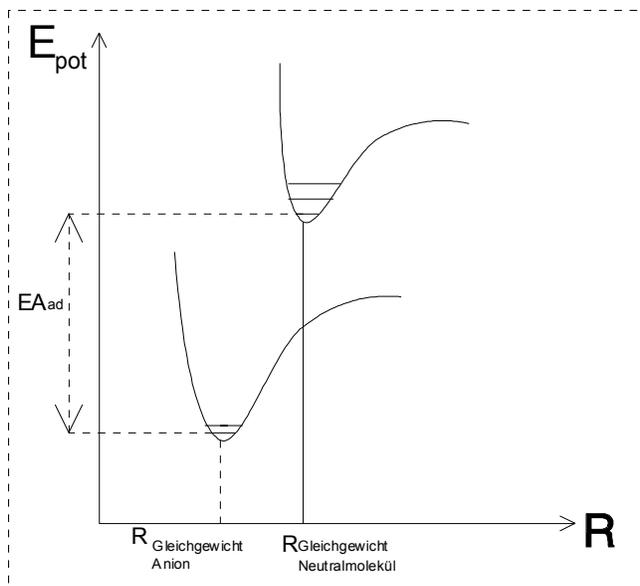
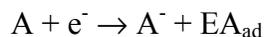


Abbildung 7: Die adiabatische Elektronenaffinität EA_{ad} anhand der Potentialflächen eines zweiatomigen Moleküls

Abbildung 7 zeigt schematisch die zwei Potentialhyperflächen eines Moleküls und dessen Anions. Die sogenannte adiabatische Elektronenaffinität EA_{ad} ergibt sich durch Subtraktion der Grundzustandsenergie des neutralen Moleküls von der Grundzustandsenergie des Anions. Formal ist dies die Reaktionsenthalpie der Reaktion:



Ist die Reaktion exotherm, so ist die adiabatische Elektronenaffinität positiv. In der obigen Abbildung wird die Elektronenaffinität auf die ersten Schwingungsniveaus bezogen, was der in den Berechnungen teilweise einbezogenen *Zero-Point Correction* (Nullpunktsschwingungsenergie Korrektur) Rechnung trägt.

3 Das Selendisulfidmolekül

3.1 Geometrieoptimierungen

Die ersten Geometrieoptimierungen der Selendisulfidkonformere und Isomere wurde mit dem Programm Gaussian 94³⁹ auf IBM RS/6000 Workstations im Arbeitskreis von Herrn Koch und auf Rechnern der Computer Farm der Zentraleinrichtung Rechenzentrum der TU-Berlin auf MP2 Niveau durchgeführt. Die Eingabe der Startgeometrien erfolgte in Form von Z-Matrizen mit „geratenen“ (den S₃ und Se₃ analogen) Bindungswinkeln und Bindungslängen. Als Basis für die ersten Rechnungen wurde der 6-31G* Basissatz gewählt, um schon mit einigermaßen geringem Rechenaufwand sehr gute Vorstellungen der Geometrien zu erlangen. Mit dem Gaussian Programm ist es möglich, Geometrieoptimierungen sehr effizient durchzuführen, da die implementierte Geometrieoptimierungsroutine mit analytischen Gradientenverfahren^{40,41} arbeitet. Für die Singulett-Zustände bildete eine RHF Wellenfunktion als Referenzzustand, während für die ionischen Formen und Triplett-Zustände eine UHF-Rechnung die Referenzfunktionen der MP2 Rechnungen lieferten. Die zuerst berechneten Singulett-Zustände konvergierten im allgemeinen sehr schnell im SCF-Teil, und die Geometrieoptimierungen konvergierten innerhalb von zirka sechs Stunden CPU-Zeit. Bei genauer Betrachtung der Ergebnisse der Rechnungen der geschlossenen Konformere (vgl. Struktur 2 und 4 in Abb.1 und Abb.2) wurde festgestellt, daß sich die C_s- und die C_{2v}-Strukturen nur um 0,001Å in der Schwefel-Selen Bindungslänge, und um 0,01° im SSeS-Bindungswinkel unterscheiden. Daraufhin wurde die C_s-Struktur noch einmal mit engeren Konvergenzkriterien nachoptimiert, und es ergab sich ebenfalls die C_{2v}-Struktur. Um Sicherheit zu erlangen, daß es sich bei den optimierten Strukturen tatsächlich um stabile Minima handelt, wurden Frequenzrechnungen durchgeführt, welche die Minima der neutralen Singulett-Zustände durch rein reelle Schwingungsfrequenzen bestätigten. Die Geometrieoptimierungen der Triplett-Zustände zeigten insgesamt zwei Minima in C_{2v} Symmetrie und ein stabiles C_s-Isomer. Letzteres konnte erst mit Hilfe einer Frequenzrechnung und anschließender Optimierung mit engen Konvergenzkriterien unter Einbeziehung der Kraftkonstanten (Befehl in Gaussian94: opt=(readfc,tight)) genau charakterisiert werden, da die ersten Optimierungen zwei energetisch fast äquivalente Minima ($\Delta E=0.005$ Hartree) im gleichen Zustand (³A'') mit SSSe-Bindungswinkeln von 100° bzw. 104° lieferten. Eine Frequenzrechnung des geschlossenen C_{2v}-

Minimums zeigte eine sehr ausgeprägte imaginäre Mode, so daß es sich hier nicht um ein Minimum handelte, sondern wahrscheinlich um einen Übergangszustand der folgenden Isomerisierungsreaktion auf der Triplet-Hyperfläche:

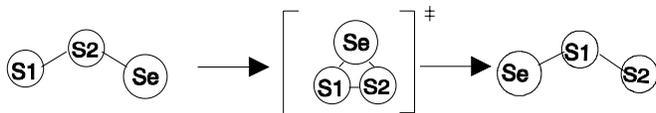


Abbildung 8: Isomerisierungsreaktion des Triplet-Selendisulfids

Dies wurde überprüft, indem die Symmetriestriktion aufgehoben, und nochmals optimiert wurde, was eine Optimierung zur offenen C_s -Struktur zur Folge hatte. Geometrien und Erwartungswerte des \underline{S}^2 -Operators der identifizierten Singulett und Triplet-Minima sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Die in dieser und allen nachfolgenden Tabellen gültige Nomenklatur der Bindungslängen r_1 und r_2 und des Bindungswinkels a wird durch die nachfolgende Abbildung eindeutig festgelegt.

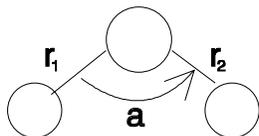


Abbildung 9: r_1 repräsentiert die Bindungslänge zwischen dem linken und mittleren Atom, während r_2 die Bindungslänge zwischen dem mittleren und dem rechten Atom angibt.

In den nachfolgenden Tabellen sind darüber hinaus die relativen Energien der MP2-Rechnungen bezogen auf das offene C_{2v} Minima angegeben.

Selendisulfid					
	offene Form ¹ A ₁	offene Form ³ B ₂	offene Form ¹ A'	offene Form ³ A''	geschlossen ¹ A ₁
r1[Å]	2,080	2,158	1,950	1,948	2,231
r2[Å]	2,080	2,158	2,111	2,239	2,231
a [°]	114,8	104,9	117,4	104,6	56,5
$\langle \underline{S}^2 \rangle$		2,021		2,022	
$E_{MP2, rel}$ [eV]	0,00	1,14	0,40	1,52	0,53

Tabelle 3: Selendisulfid Singulett- und Triplet-Minima (Basis: 6-31G*)

Zusätzliche Informationen wie die HF-Energien, die Nullpunktsschwingungskorrekturen, und die absoluten Energien in Hartree sind den Tabellen im Anhang zu entnehmen. Bei den Geometrieoptimierungen der Selendisulfidanionen ergaben sich alle vier möglichen Minima, allerdings lag der Erwartungswert des S^2 -Operators des geschlossenen C_{2v} -Minimums mit $\langle S^2 \rangle = 0,862$ deutlich über dem Erwartungswert von 0,75. In einer anschließenden Frequenzrechnung konnte dann gezeigt werden, daß die ermittelte Struktur kein Minimum darstellt. Die folgenden Tabellen zeigen die Ergebnisse der Rechnungen zu den Selendisulfid-Ionen.

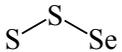
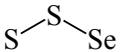
Selendisulfid Anionen :			
	offene Form 2B_1	offene Form ${}^2A''$	geschlossen ${}^2A'$
r1[Å]	2,137	2,011	2,071
r2[Å]	2,137	2,156	2,260
a [°]	113,4	115,3	84,0
$\langle S^2 \rangle$	0,765	0,766	0,773
$E_{MP2, rel}$ [eV]	-1,77	-1,39	-0,54

Tabelle 4: Minima der Selendisulfid-Anionen (Basis: 6-31G*)

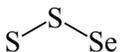
Molekül : Kationen			
	offene Form 2A_2	offene Form ${}^2A'$	geschlossen 2B_1
r1[Å]	2,095	1,923	2,175
r2[Å]	2,095	2,1574	2,175
a [°]	108,4	115,8	60,0
E_{MP2} [H]	10,09	17,13	17,36

Tabelle 5: Minima der Selendisulfid-Kationen (Basis: 6-31G*)

An dieser Stelle soll angemerkt werden, daß der Begriff „geschlossene Struktur“ in dieser Arbeit auch für Moleküle Verwendung findet, die in gleicher Symmetrie noch mit einem größeren Bindungswinkel existieren. Dies gilt auch wenn das Molekül keine echte Ringform besitzt, wie zum Beispiel das geschlossene C_s -Isomer mit einem SSSe-Bindungswinkel von 84,0°.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden die Geometrien anschließend mit einem 6-311G(2df) Basissatz noch einmal optimiert. Die geometrischen Parameter und MP2 Energien sind in den Tabellen 6 bis 8 zusammengefaßt.

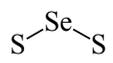
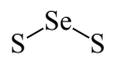
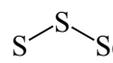
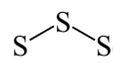
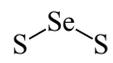
Selendisulfid					
:	offene Form 1A_1	offene Form 3B_1	offene Form $^1A'$	offene Form $^3A''$	geschlossen 1A_1
r1[Å]	2,063	2,080	1,939	2,037	2,179
r2[Å]	2,063	2,080	2,083	2,080	2,179
a [°]	115,2	126,0	117,1	90,4	85,6
$\langle \underline{S}^2 \rangle$		2,114		2,038	
$E_{MP2, rel}$ [eV]	0,00	1,51	0,07	1,45	0,14

Tabelle 6: Selendisulfid Singulett- und Triplet-Minima (Basis: 6-311G(2df))

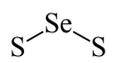
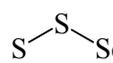
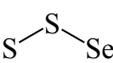
Selendisulfid Anionen:			
:	offene Form 2B_1	offene Form $^2A''$	geschlossen $^2A'$
r1[Å]	2,123	2,009	2,082
r2[Å]	2,123	2,129	2,212
a [°]	113,4	114,5	83,4
$\langle \underline{S}^2 \rangle$	0,777	0,778	0,779
$E_{MP2, rel}$ [eV]	2,21	2,08	1,29

Tabelle 7: Minima der Selendisulfid-Anionen (Basis: 6-311G(2df))

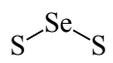
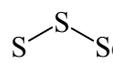
Molekül Kationen			
:	offene Form 2A_1	offene Form $^2A'$	geschlossen 2B_1
r1[Å]	2,036	1,915	2,135
r2[Å]	2,036	2,089	2,135
a [°]	129,5	114,0	61,0
$\langle \underline{S}^2 \rangle$	0,836	0,769	0,790
E_{MP2} [H]	9,52	11,67	8,96

Tabelle 8: Minima der Selendisulfid-Kationen (Basis: 6-311G(2df))

Vergleicht man die Ergebnisse der verschiedenen Basissätzen miteinander, so stellt man fest, daß die geometrischen Verhältnisse der Singulett- und Anionen-Minima sehr gut übereinstimmen, während die Triplet-Minima und die offene C_{2v} -Struktur des Kations deutliche Differenzen aufweisen. Ein möglicher Grund für diese ungenügende Übereinstimmung könnte die Abweichung der Wellenfunktion vom $\langle \underline{S}^2 \rangle$ Erwartungswert darstellen, allerdings sollten dann auch die Geometrien der Anionen in gleicher Weise differieren. Wahrscheinlicher ist deshalb, daß die Triplet-Potentialhyperflächen extrem flach verlaufen, oder daß die Störung der Wellenfunktion sehr groß ist, und deshalb die MP Theorie versagt. Der Grund für die

unterschiedlichen Geometrien des offenen C_{2v} -Kations sind die verschiedenen Symmetrien der Wellenfunktionen. Auf CCSD(T)-Niveau wurden beide Moleküle optimiert, und es zeigte sich, daß das 2A_1 -Molekül das globale Minimum darstellt (siehe Tabelle 11). Die Bindungslängen jeweils analoger Strukturen steigen in folgender Reihenfolge:

Kationen < Neutralmoleküle < Anionen

Im nächsten Schritt wurden die Geometrieoptimierungen auf Basis der CCSD(T)-Theorie mit ANO Widmark Basissätzen präzisiert. Hierzu wurde das Programm Molpro96⁴² verwendet, welches die CCSD(T)-Methode relativ effizient umsetzt. Vergleichsrechnungen mit dem ACESII-Programmpaket⁴³ bestätigten dies. Die Molpro96-Rechnungen wurden auf einem CRAY-J90 Rechner des Konrad-Zuse-Zentrums für Informationstechnik durchgeführt. Der für die Schwefelatome verwendete ANO Basissatz bestand aus 17s12p5d4f primitiven Funktionen, die zu 6s5p3d2f Kontraktionen führen. Für das größere Selen Atom wurden 22s17p12d4f3g primitive Funktionen zu 7s6p5d3f2g Basisfunktionen kontrahiert. Dies entspricht also einer Basis mit insgesamt 50 kontrahierten Funktionen pro Schwefelatom, und 89 kontrahierten Funktionen für das Selenatom. Diese große Basis und die anspruchsvolle CCSD(T)-Methode führten zu Rechenzeiten zwischen drei und acht Stunden pro single-point Berechnung, je nach Symmetrie (C_{2v} oder C_s) und Größe (Selendisulfid oder Diselensulfid) des Moleküls. Die Optimierungsroutine in Molpro96 konnte die Optimierungen nicht wie Gaussian94 mit analytischen Gradientenverfahren, sondern nur numerisch bewältigen, wodurch die Optimierungen sehr lange dauerten. Um eine Begrenzung der Rechenzeit im Rahmen des CPU-Kontingents auf der Cray zu erreichen, wurden daher die Optimierungen nicht mit der Optimierungsroutine durchgeführt. Vielmehr wurden Single-Point Rechnungen vorgenommen, bei denen jeweils ein geometrischer Freiheitsgrad variiert wurde, während die anderen festgehalten wurden. Diese Prozedur erfolgte für jeden Freiheitsgrad, so daß jeder der Freiheitsgrade mit einer harmonischen quadratischen Regression (Parabel) gefittet werden konnte, um die Winkel und Bindungslängen der Minima zu bestimmen. Diese wurden mit Hilfe der Scheitelbedingung:

$$x_{\min} = -\frac{A_1}{2A_2}$$

Gleichung 66

der allgemeinen quadratischen Gleichung

$$y = A_0 + A_1x + A_2x^2$$

Gleichung 67

ausgerechnet. Hierbei steht x für den jeweiligen Freiheitsgrad und y für die absolute Energie in Hartree. Die folgenden drei Abbildungen zeigen die Vorgehensweise am Beispiel des offenen Selenendisulfid-Anions in C_s -Symmetrie.

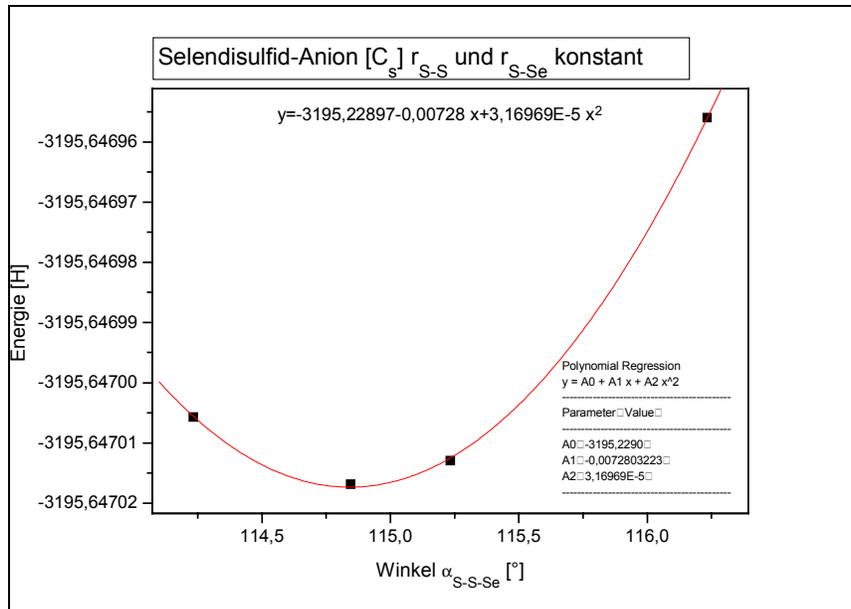


Abbildung 10: Energie als Funktion des Bindungswinkels und Regressionkurve

In Abbildung 10 sind die Energien der Singlepoint-Rechnungen gegen den SSSe-Bindungswinkel aufgetragen. Bei diesen Rechnungen wurden die Bindungslängen konstant gehalten. Anschließend wurde mit dem Programm Origin 3.73⁴⁴ eine quadratische Regression durchgeführt, um die Parameter A_1 , A_2 , und A_3 zu ermitteln, mit denen jetzt der zum Parabelscheitel gehörende Winkel nach Gleichung 66 berechnet wurde. Völlig analog wurde für die Bindungslängen (siehe Abbildung 11 und Abbildung 12) verfahren.

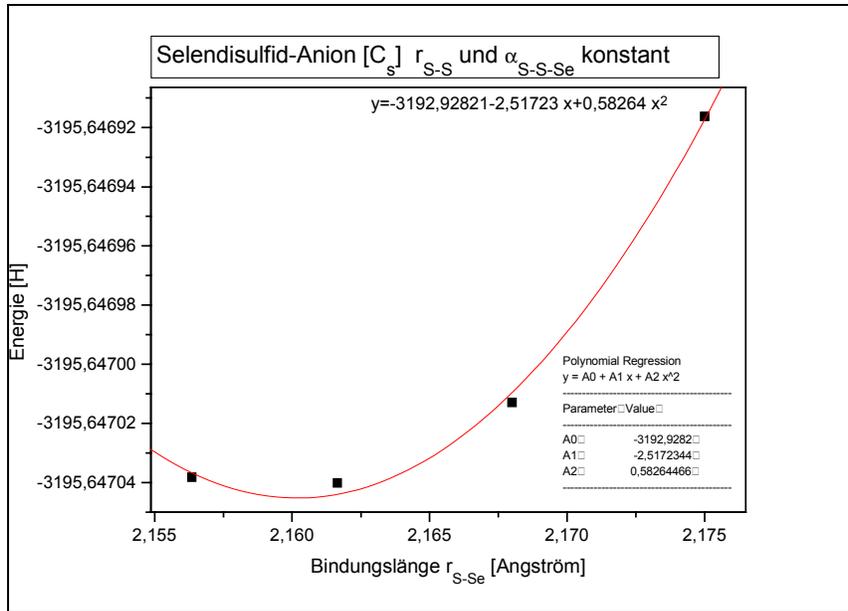


Abbildung 11: Energie als Funktion der S-Se-Bindungslänge und Regressionkurve

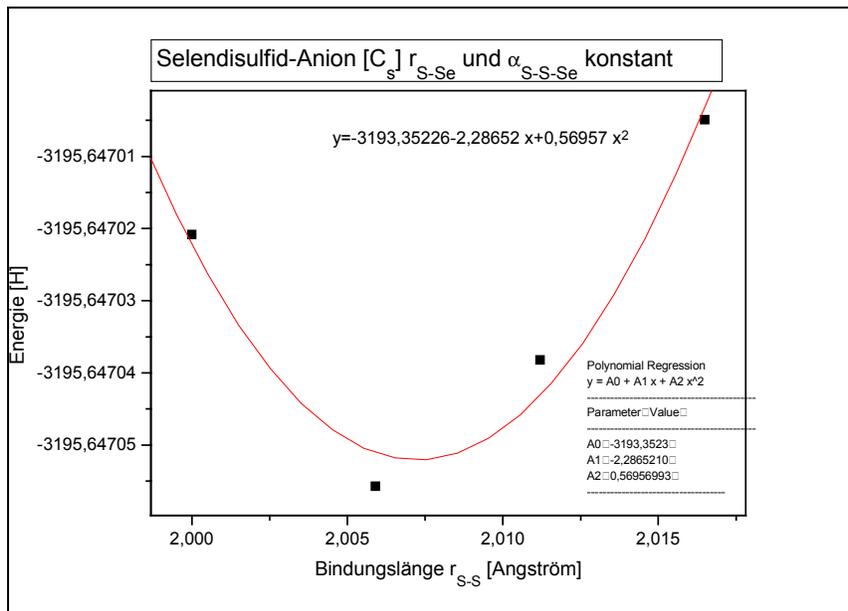


Abbildung 12: Energie als Funktion der S-Se-Bindungslänge und Regressionkurve

Aus Abbildung 12 wird ersichtlich, daß die Punkte der Rechnungen teilweise nicht exakt auf den Regressionskurven liegen, denn einerseits wird die Konvergenzgrenze im Optimierungsteil der Wellenfunktion nicht immer um den exakt gleichen Betrag unterschritten, und andererseits wird die Abhängigkeit der einzelnen Freiheitsgrade untereinander vernachlässigt. Mit den so

bestimmten Parametern wurde dann eine Single-Point-Rechnung durchgeführt, um die absolute Energie des Minimums zu ermitteln. Diese Energie wurde dann mit den vorherigen absoluten Energien verglichen, um festzustellen, ob tatsächlich die niedrigste Energie gefunden wurde. Die nach dieser Methode optimierten Parameter und relativen CCSD(T)-Energien (bezogen auf das offene C_{2v} -Isomer) werden in den nachfolgenden Tabellen aufgelistet.

Selendisulfid					
	offene Form 1A_1	offene Form 3B_1	offene Form $^1A'$	offene Form $^3A''$	geschlossen 1A_1
r1[Å]	2,066	2,155	1,932	1,951	2,227
r2[Å]	2,066	2,155	2,093	2,228	2,227
a [°]	114,9	105,1	116,8	93,9	56,3
$E_{CCSD(T)}$ [eV]	0,00	1,01	0,08	0,89	0,11

Tabelle 9: Selendisulfid Singulett- und Triplett-Minima (Basis:ANO-Widmark)

Selendisulfid Anionen			
	offene Form 2B_1	offene Form $^2A''$	geschlossen $^2A'$
r1[Å]	2,135	2,006	2,081
r2[Å]	2,135	2,156	2,230
a [°]	113,5	115,2	84,2
$E_{CCSD(T)}$ [eV]	-2,46	-2,38	-1,57

Tabelle 10: Minima der Selendisulfid-Anionen (Basis:ANO-Widmark)

Selendisulfid Kationen			
	offene Form 2A_1	offene Form $^2A'$	geschlossen 2B_1
r1[Å]	2,049	1,906	2,154
r2[Å]	2,049	2,15014	2,154
a [°]	125,9	106,2	60,9
$E_{CCSD(T)}$ [eV]	9,59	9,35	8,93

Tabelle 11: Minima der Selendisulfid-Kationen (Basis:ANO-Widmark)

Die Betrachtung der Ergebnisse zeigt eine höhere Stabilität der Anionen, die zwischen 1,5 und 2,5 eV stabiler sind als das offene neutrale C_{2v} Isomer. Die offene C_{2v} Struktur ist gegenüber der geschlossenen Form um 0,11 eV begünstigt, was im Einklang mit den Untersuchungen am neutralen Thiozon⁴⁵ steht, da auch hier das geschlossene Isomer (D_{3h}) energetisch ungünstiger ist. Dieses ist allerdings um 0,24 eV (CCSD(T), ANO6532) instabiler als das offene C_{2v} -Isomer. Dem

gegnüber weist das offene C_{2v} -Isomer des Se_3 eine um 0,20 eV höhere Energie im Vergleich zum geschlossene Molekül auf⁵. Interessant ist die Tatsache, daß für die anionische Form des Moleküls keine geschlossene C_{2v} -Struktur gefunden wurde, dafür jedoch eine geschlossene C_s -Struktur mit einem SSSe-Bindungswinkel von $84,2^\circ$. Die identifizierten Triplett-Minima sind zwischen 0,8 und 1,1 eV energiereicher als das offene Neutalmolekül. Ein direkter Vergleich der Ergebnisse für das Selendisulfid und das Diselensulfid werden im letzten zusammenfassenden Kapitel gegeben.

3.2 Adiabatische Elektronenaffinitäten

Mit den Energien der identifizierten Minima können nun die adiabatischen Elektronenaffinitäten (EA) angegeben werden, indem die Energien der Anionen von den Energien der Neutalmoleküle subtrahiert werden. Trotz der exothermen Elektronenaufnahme sind die adiabatischen Elektronenaffinitäten positiv definiert. Die Elektronenaffinitäten der offenen Isomere sind in Tabelle 12 bis Tabelle 14 mit und ohne Nullpunktschwingungskorrektur (Zero Point Correction Energy ZPE) angegeben.

Reaktion (MP2-Niveau)	Elektronenaffinität [eV]	EA (mit ZPE) [eV]
$SeS_2(\text{offen } ^1A_1) + e^- \rightarrow SeS_2^- (^2B_1)$	1,769	1,771
$SeS_2(\text{offen } ^1A') + e^- \rightarrow SeS_2^- (^2A'')$	1,790	1,783

Tabelle 12: Adiabatische Elektronenaffinitäten der offenen Isomere (MP2-Niveau 6-31G*-Basis)

Reaktion(CCSD(T)-Niveau)	Elektronenaffinität [eV]	EA (mit ZPE) [eV]
$SeS_2(\text{offen } ^1A_1) + e^- \rightarrow SeS_2^- (^2B_1)$	2,462	2,465
$SeS_2(\text{offen } ^1A') + e^- \rightarrow SeS_2^- (^2A'')$	2,460	2,452

Tabelle 13: Adiabatische Elektronenaffinitäten der offenen Isomere (CCSD(T)-Niveau)

Reaktion(MRCI)-Niveau	Elektronenaffinität [eV]	EA (mit ZPE) [eV]
SeS ₂ (offen ¹ A ₁) + e ⁻ → SeS ₂ ⁻ (² B ₁)	2,26	----

Tabelle 14: Adiabatische Elektronenaffinitäten der offenen Isomere (MRCI)-Niveau)

Die Zero Point Correction wurde den MP2-Frequenzrechnungen der optimierten Strukturen entnommen (Basis 6-31G*) und ebenfalls in die CCSD(T) Energien miteinbezogen. Die absoluten Werte der ZPE liegen in der Größenordnung von 0,003 H und beeinflussen die adiabatischen Elektronenaffinitäten nur wenig. Offenkundig sind die sehr großen Unterschiede der Elektronenaffinitäten beim Vergleich der MP2- mit den CCSD(T)-Rechnungen. Diese Abweichungen könnten teilweise durch die verschiedenen Basissätze erklärt werden (die ANO-Basis kann durch die enthaltenen f- und g-Funktionen das schwächer gebundene Elektron der Anionen besser beschreiben), vor allem jedoch wird die größere Korrelationsenergie des Anions im CCSD(T)-Verfahren besser beschrieben. Leider konnten keine experimentellen Daten zu den Elektronenaffinitäten gefunden werden, so ist nur ein Vergleich mit den Berechnungen zum Thiozon möglich. Herr Koch und seine Mitarbeiter bestimmten die adiabatische Elektronenaffinität des S₃ auf CCSD(T)-Niveau zu 2,35 eV, dem gegenüber steht ein experimentell ermittelter Wert von 2,40±0,02 eV⁴⁶. Dies entspricht einem relativen (absoluten) Fehler von zirka 2% (0,05 eV). Nimmt man für das SeS₂ eine äquivalente Unterschätzung aufgrund der gleichen Rechenmethode und ähnlicher Basis an, so sollte der EA-Wert des Selendisulfids in C_{2v}-Symmetrie ca. 2,51 eV betragen. Mit der MP2-Methode werden die Elektronenaffinitäten also um zirka 0,74 eV (30%) unterschätzt. Für die adiabatische Elektronenaffinität auf MRCI-Niveau (auf Basis der mit CCSD(T) optimierten Strukturen) erhält man EA=2,26 eV. Der absolute Fehler der MRCI-Rechnung beträgt hier also 0,25eV (10%). Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Berechnungen zum S₃/S₃⁻ (absoluter Fehler =0.20eV) und O₃/O₃⁻ (absoluter Fehler = 0,18eV).

3.3 Bindungdissoziationsenergien

Wegen der Größenkonsistenz der Coupled-Cluster Methoden war es möglich die Bindungdissoziationsenergien (BDE) der S-Se, und S-S Bindungen der einzelnen Moleküle zu

berechnen. Hierzu wurden die Grundzustandsenergien der Zerfallsfragmente S₂, SSe, S, und Se und deren Anionen auf CCSD(T) Niveau berechnet, und von den totalen Energien der Moleküle subtrahiert. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst:

SSeS (offen ¹A₁) → SSe (³Σ) + S (³P)			
E _{CCSD(T)} [kcal/mol]	56,9		
E _{CCSD} [kcal/mol]	47,8		
SSSe (offen ¹A₁) → SSe (³Σ) + S (³P)		SSSe (offen ¹A₁) → SS (³Σ) + Se (³P)	
E _{CCSD(T)} [kcal/mol]	55,1	E _{CCSD(T)} [kcal/mol]	46,8
E _{CCSD} [kcal/mol]	48,5	E _{CCSD} [kcal/mol]	40,1
SSeS (geschlossen ¹A₁) → SSe (³Σ) + S (³P)		SSeS (geschlossen ¹A₁) → SS (³Σ) + Se (³P)	
E _{CCSD(T)} [kcal/mol]	54,4	E _{CCSD(T)} [kcal/mol]	46,1
E _{CCSD} [kcal/mol]	50,2	E _{CCSD} [kcal/mol]	41,9
SSeS⁻ (offen ²B₁) → SSe⁻ (²Π) + S (³P)		SSeS⁻ (offen ²B₁) → SSe (³Σ) + S⁻ (²P)	
E _{CCSD(T)} [kcal/mol]	72,7	E _{CCSD(T)} [kcal/mol]	68,8
E _{CCSD} [kcal/mol]	66,9	E _{CCSD} [kcal/mol]	64,8
SSSe⁻ (offen ²A₁) → SS⁻ (²Π) + Se (³P)		SSSe⁻ (offen ²A₁) → SS (³Σ) + Se⁻ (²P)	
E _{CCSD(T)} [kcal/mol]	66,9	E _{CCSD(T)} [kcal/mol]	56,5
E _{CCSD} [kcal/mol]	61,4	E _{CCSD} [kcal/mol]	52,6
SSSe⁻ (offen ²A₁) → SeS⁻ (²Π) + S (³P)		SSSe⁻ (offen ²A₁) → SeS (³Σ) + S⁻ (²P)	
E _{CCSD(T)} [kcal/mol]	70,9	E _{CCSD(T)} [kcal/mol]	66,9
E _{CCSD} [kcal/mol]	65,3	E _{CCSD} [kcal/mol]	63,2
SSSe⁻ (geschlossen ²A₁) → SS⁻ (²Π) + Se (³P)		SSSe⁻ (geschlossen ²A₁) → SS (³Σ) + Se⁻ (²P)	
E _{CCSD(T)} [kcal/mol]	48,1	E _{CCSD(T)} [kcal/mol]	37,7
E _{CCSD} [kcal/mol]	43,2	E _{CCSD} [kcal/mol]	34,3
SSSe⁻ (geschlossen ²A₁) → SeS⁻ (²Π) + S (³P)		SSSe⁻ (geschlossen ²A₁) → SeS (³Σ) + S⁻ (²P)	
E _{CCSD(T)} [kcal/mol]	52,1	E _{CCSD(T)} [kcal/mol]	48,1
E _{CCSD} [kcal/mol]	47,1	E _{CCSD} [kcal/mol]	44,9

Tabelle 15: Bindungsdissoziationsenergien der Dissoziationsreaktionen des Selendisulfids

Die auf CCSD-Niveau ermittelten BDE sind durchgehend kleiner als die BDE der CCSD(T)-Methode, denn in den dreiatomigen Molekülen ist die Korrelationsenergie wegen der höheren Anzahl an Elektronen größer als in den Fragmenten. Die Korrelationsenergie im Molekül wird aber durch die CCSD-Methode mit perturbativ abgeschätzter Dreifachanregung besser beschrieben

als im CCSD-Ansatz, wohingegen die beiden Methoden bei den Fragmenten nur geringere Unterschiede in der Erfassung der Korrelationsenergie aufweisen.

Bei den neutralen Molekülen erfordert der SSe-Bindungsbruch weniger Energie als der SS-Bindungsbruch. Für die Anionen gilt allgemein, daß ein Bindungsbruch bei dem die negative Ladung nicht bei den Dimer-Fragmenten verbleibt weniger Energie erfordert. Auch hier konnten keine experimentellen Daten zum Vergleich herangezogen werden, doch es gilt, daß der BDE-Wert des Schwefel-Selen-Bindungsbruchs im stabilen C_{2v} -Isomer (56,9 kcal/mol) zwischen den berechneten BDE des S_3 (59,1 kcal/mol)⁴⁷ und Se_3 (48,4 kcal/mol) angesiedelt ist. Dies gilt nicht für das stabilste offene Anion, dessen Bindungsenergie über der des S_3^- liegt. Zur Fragmentierung der geschlossenen Konformere muß im Vergleich zu den offenen Strukturen weniger Energie investiert werden. Ein möglicher Grund könnte die Ringspannung der Dreiringe sein.

3.4 Ringschlußreaktion des Selendisulfid C_{2v} Isomers

Eine genaue Betrachtung der Wellenfunktionen der untersuchten Spezies zeigt, daß sich offene und geschlossene Konformere durch unterschiedliche Besetzungen der Molekülorbitale auszeichnen. Dies führt bei den Anionen und Triplett-Zuständen zu verschiedenen Symmetrien der Gesamtwellenfunktionen. So liegt beispielsweise das offene anionische C_s -Molekül in einem $^2A''$ -Zustand vor, wohingegen die elektronische Wellenfunktion der geschlossenen Form $^2A'$ -Symmetrie aufweist. Singulett-Zustände liegen jedoch immer im totalsymmetrischen Zustand (1A_1 in C_{2v} und $^1A'$ in C_s) vor. Im folgenden werden Symmetrieeigenschaften und Phänomene der Ringschlußreaktionen des C_{2v} Isomers im Grundzustand (Singulett) näher betrachtet. Die Hartree-Fock Orbitalbesetzungsschemata der offenen und geschlossenen Form sind in Tabelle 16 aufgelistet:

<i>Selendisulfid (offene Form, 1A_1)</i>	<i>Selendisulfid (geschlossene Form, 1A_1)</i>
$(1-15a_1)^2(1-10b_1)^2(1-5b_2)^2(1-3a_2)^2$	$(1-15a_1)^2(1-9b_1)^2(1-6b_2)^2(1-3a_2)^2$

Tabelle 16: Orbitalbesetzung der C_{2v} Isomere

Das ($10b_1$)-Orbital ist in der offenen Form doppelt besetzt, also energetisch begünstigt, während das ($6b_2$)-Molekülorbital unbesetzt bleibt. Bei der geschlossenen Form sind die Verhältnisse genau umgekehrt. Eine genaue Betrachtung zeigt, daß es sich beim ($10b_1$) MO um eine Linearkombination aus dem $4p_x$ -Orbital des Selens und den $3p_x$ -Orbitalen des Schwefels handelt. Das ($6b_2$) MO wird aus den analogen p_y Orbitalen gebildet. Dies führt im geschlossenen Isomer zu einer π -Überlappung zwischen den Schwefelatomen (siehe Abbildung 13).



Orbitalkorrelationsdiagramm Besetzungszahlen von $n < 0,1$ auf, während die HOMOs Besetzungszahlen von $n > 1,9$ besitzen.

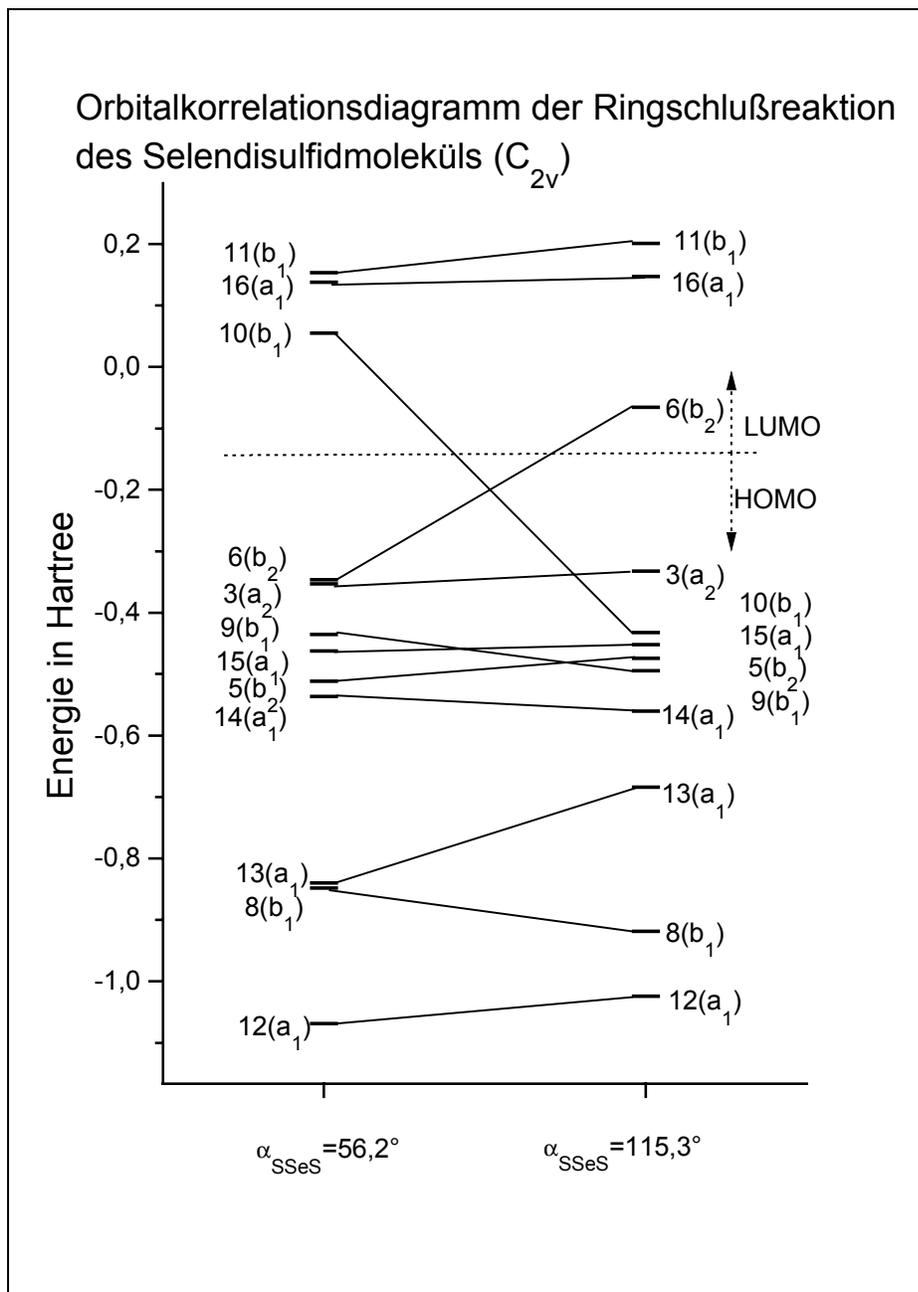


Abbildung 14: Orbitalkorrelationsdiagramm

Der Übersichtlichkeit wegen sind im Korrelationsdiagramm nur die MOs des aktiven Raums aufgetragen. Betrachtet man nun die Ringöffnungsreaktion, so erkennt man, daß vor allem vier MOs energetischen Veränderungen unterliegen. Die Aufspaltung der nahezu entarteten $13(a_1)$ und

8(b₁) Orbitale, und die schon erwähnte starke Absenkung des 10(b₁) und Anhebung des 6(b₂) Orbitals. Wegen des Mehrdeterminantencharakters der Wellenfunktion und des notwendigen Wechsels der Potentialhyperfläche bei der Ringschlußreaktion ist die Charakterisierung des Übergangszustandes nicht mit den in den Programmen implementierten Routinen möglich. Vielmehr wurde der Winkel kontinuierlich verändert, und die Bindungslängen optimiert. Abbildung 15 zeigt die absoluten Energien des Selendisulfids in Abhängigkeit des Bindungswinkels bei jeweils optimierten Bindungslängen auf MP2 Niveau mit der 6-31G*-Basis.

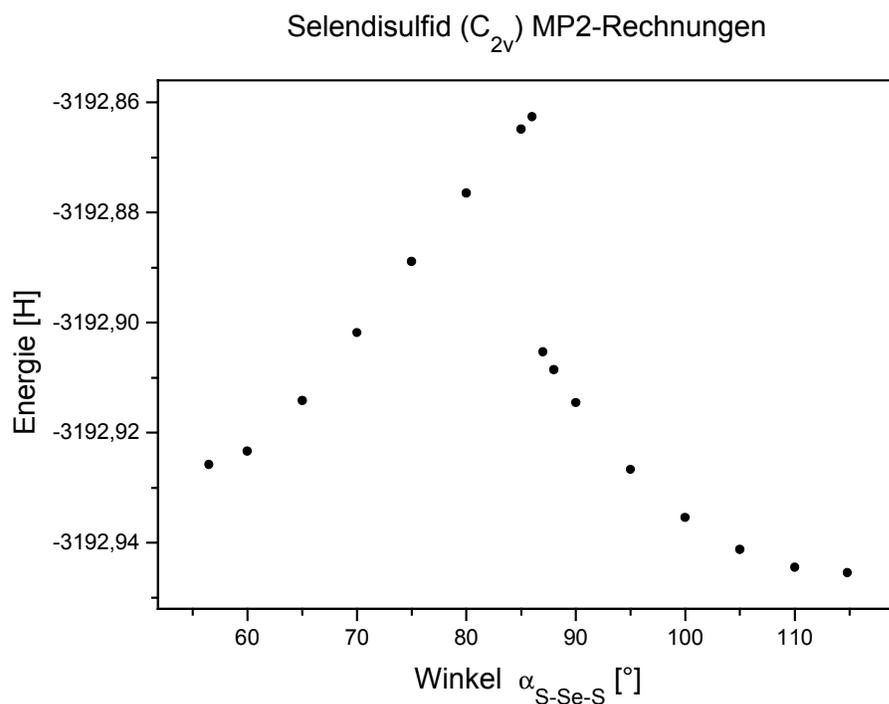


Abbildung 15: Energie des SeS₂ (¹A₁) als Funktion des Bindungswinkels bei optimierten Bindungslängen

Die durch die Punkte angedeutete Kurve zeigt eine Sprungstelle bei einem Bindungswinkel von ungefähr 85°, und beschreibt die tatsächlichen Verhältnisse nur unbefriedigend. Ursache des Sprungs ist der Beginn der Rechnungen bei kleinen Winkeln und dem Einlesen der Wellenfunktion, beim nächsten Punkt. Man gelangt so den Potentialberg hinauf und überschreitet den Kreuzungspunkt (eigentlich zweidimensionale Durchdringungskurve⁶) der Potentialflächen bis „bemerkt“ wird, daß eine Orbitalbesetzung analog des offenen Konformers begünstigt ist. Eine bessere ab initio Methode ist daher wiederum das CASSCF-Verfahren, welches die

Berücksichtigung mehrerer Zustände zuläßt. Abbildung 16 zeigt die Energien als Funktion des Bindungswinkels der CASSCF-Rechnungen.

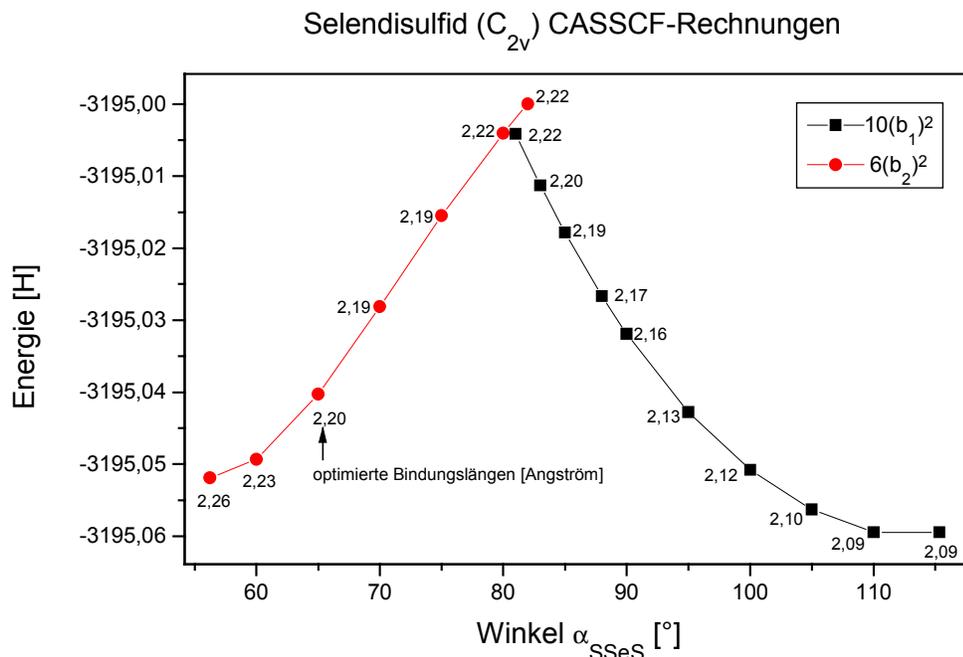


Abbildung 16: Energie des SeS_2 (1A_1) als Funktion des Bindungswinkels bei optimierten Bindungslängen

Rote Punkte symbolisieren CASSCF-Rechnungen deren Referenzwellenfunktion sich durch doppelte Besetzung des $6(b_2)$ -Orbitals auszeichnet, wohingegen schwarze Quadrate auf eine Besetzung des $10(b_1)$ -Orbitals in der Referenzwellenfunktion hinweisen. Während von großen Bindungswinkeln kommend die Schwefel-Selen-Bindungslängen kontinuierlich länger werden, kann von kleinen Winkeln ausgehend ein interessantes Phänomen beobachtet werden. Die Bindungslängen werden erst kürzer, um dann in Richtung des Übergangszustands wieder zuzunehmen. Der Übergangszustand der Ringschlußreaktion wird nun am Schnittpunkt der beiden Kurven vermutet und kann so mit $\alpha_{\text{S-Se-S}}=80^\circ$ - 81° und $r_{\text{SSe}}=2,22$ Å angegeben werden. Es ergibt sich eine Energiebarriere von 30 kcal/mol für die Ringöffnungsreaktion während für die Ringschlußreaktion sogar 35 kcal/mol investiert werden müssen. Eine Betrachtung der CI-Koeffizienten der Wellenfunktionen liefert das erstaunliche Ergebnis, daß die wichtigsten Determinanten der offenen und geschlossenen Form nicht unter den zehn wichtigsten (d.h. mit

den größten Koeffizienten) der jeweils anderen Form rangieren. Da die Optimierungen des offenen und geschlossenen Minimums mit der gleichen Basis vorgenommen wurde, mit der auch die CCSD(T)-Rechnungen durchgeführt wurden, bietet sich ein kleiner Methodenvergleich an. Tabelle 13 stellt die Ergebnisse der beiden Rechenmethoden gegenüber.

Selendisulfid 1A_1				
	offene Form C_{2v} CCSD(T)	offene Form C_{2v} CASSCF	geschlossen C_{2v} CCSD(T)	geschlossen C_{2v} CASSCF
r1[Å]	2,066	2,090	2,228	2,262
r2[Å]	2,066	2,090	2,228	2,262
a [°]	114,9	115,3	56,3	56,2
E _{rel} [kcal/mol]	0,00	0,00	2,53	5,30

Tabelle 17: Methodenvergleich der Freiheitsgrade und relativen Energien des Selendisulfids

Die CASSCF-Rechnungen liefern um bis zu 0,034Å längere Bindungslängen, und die Bindungswinkel weisen Differenzen von 0,1 und 0,5° auf. Während mit dem CCSD(T)-Verfahren die geschlossene Form 0,11eV über der offenen Form rangiert, verdoppelt sich die Energiedifferenz in den CASSCF-Rechnungen.

3.5 Angeregte Zustände

Die letzten Untersuchungen zum Selendisulfid beschäftigten sich mit den energetisch tiefsten angeregten Zuständen in der Geometrie der Grundzustände (Frank Condon Prinzip), welche durch die Geometrieoptimierungen auf CCSD(T)-Niveau definiert wurden. Um sehr große Genauigkeit zu erzielen wurden CASSCF-Rechnungen mit den im letzten Kapitel erläuterten aktiven Räumen und Basissätzen vorgenommen, und anschließend mit der MRCISD Methode verfeinert. Mit den so gewonnenen Energien der drei tiefsten angeregten Zustände und des Grundzustands konnten die zur Anregung benötigten Energien (und Wellenlängen) bestimmt werden. Die Berechnungen wurden ebenfalls mit Molpro96 durchgeführt, und es konnten auch die Übergangsdipolmomente der Anregungen vom Grundzustand in die angeregten Zustände ermittelt werden, welche ein Maß für die Intensitäten der Übergänge darstellen. Darüber hinaus ist Molpro96 in der Lage die Größenkonsistenzfehler der MRCISD-Rechnung mit Methoden von Davidson⁴⁸ und Pople zu korrigieren. In den nachfolgenden Tabellen werden die zu den einzelnen

Übergängen gehörenden Wellenlängen, Energien und Übergangsdipolmomente aufgelistet Die Nomenklatur ist wie folgt aufzufassen⁴⁹:

Grundzustand = \tilde{X}

1. angeregter Zustand = \tilde{A}

2. angeregter Zustand = \tilde{B}

3. angeregter Zustand = \tilde{C}

Die genauen Symmetrien und absoluten Energien der Zustände sind dem Anhang zu entnehmen. Ist für einen Übergang kein Dipolmoment angegeben, so ist der Übergang symmetrieverboten. Die Energien sind auf drei Kommastellen angegeben, um die Größenkonsistenzkorrekturen nach Davidson und Pople zu verdeutlichen.

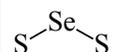
<i>Molekül :</i> 	$\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$	$\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$	$\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$
<i>offene Form C_{2v}</i>			
λ_{CASSCF} [nm]	789,93	721,03	389,21
λ_{MRCI} [nm]	805,79	743,86	408,31
$\lambda_{\text{MRCI+Davidson}}$ [nm]	814,40	755,03	419,86
$\lambda_{\text{MRCI+Pople}}$ [nm]	815,39	756,56	421,28
ΔE_{CASSCF} [eV]	1,570	1,720	3,186
ΔE_{MRCI} [eV]	1,539	1,667	3,037
$\Delta E_{\text{MRCI+Davidson}}$ [eV]	1,522	1,642	2,953
$\Delta E_{\text{MRCI+Pople}}$ [eV]	1,521	1,639	2,943
Transition Mom. [D]	$\langle \tilde{A} \text{DMX} \tilde{X} \rangle = 0,04462959$	$\langle \tilde{A} \text{DMX} \tilde{X} \rangle = 0,04462959$	$\langle \tilde{C} \text{DMX} \tilde{X} \rangle = 2,75215560$

Tabelle 18: Angeregte Zustände des offenen C_{2v} Isomers

Molekül :	$\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$	$\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$	$\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$
 <i>geschlossen C_{2v}</i>			
λ_{CASSCF} [nm]	479,75	478,75	245,96
λ_{MRCI} [nm]	497,1	489,77	251,39
$\lambda_{\text{MRCI+Davidson}}$ [nm]	506,69	498,06	254,94
$\lambda_{\text{MRCI+Pople}}$ [nm]	507,81	499,13	255,38
ΔE_{CASSCF} [eV]	2,584	2,590	5,041
ΔE_{MRCI} [eV]	2,494	2,532	4,93
$\Delta E_{\text{MRCI+Davidson}}$ [eV]	2,447	2,489	4,863
$\Delta E_{\text{MRCI+Pople}}$ [eV]	2,442	2,484	4,855
Transition Mom.[D]	$\langle \tilde{A} \text{DMX} \tilde{X} \rangle = 0,02783279$	$\langle \tilde{B} \text{DMX} \tilde{X} \rangle = 0,12204284$	

Tabelle 19: Angeregte Zustände des geschlossenen C_{2v} Isomers

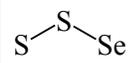
Molekül :	$\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$	$\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$	$\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$
 <i>offene Form C_s</i>			
λ_{CASSCF} [nm]	959,94	790,0	428,679
λ_{MRCI} [nm]	950,72	795,53	431,498
$\lambda_{\text{MRCI+Davidson}}$ [nm]	946,15	798,38	432,837
$\lambda_{\text{MRCI+Pople}}$ [nm]	945,8	798,81	433,015
ΔE_{CASSCF} [eV]	1,292	1,569	2,892
ΔE_{MRCI} [eV]	1,304	1,559	2,873
$\Delta E_{\text{MRCI+Davidson}}$ [eV]	1,310	1,553	2,864
$\Delta E_{\text{MRCI+Pople}}$ [eV]	1,311	1,552	2,863
Transition Mom.[D]	$\langle \tilde{A} \text{DMZ} \tilde{X} \rangle = -0,0138803$	$\langle \tilde{B} \text{DMZ} \tilde{X} \rangle = -0,0448335$	$\langle \tilde{C} \text{DMX} \tilde{X} \rangle = -0,02337510$
Transition Mom.[D]			$\langle \tilde{C} \text{DMY} \tilde{X} \rangle = 0,00926518$

Tabelle 20: Angeregte Zustände des offenen C_s Isomers

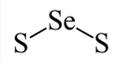
Molekül Anion: 	$\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$	$\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$	$\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$
offene Form C_{2v}			
λ_{CASSCF} [nm]	785,81	742,15	639,23
λ_{MRCI} [nm]	771,76	732,41	643,90
$\lambda_{\text{MRCI+Davidson}}$ [nm]	767,09	729,25	649,15
$\lambda_{\text{MRCI+Pople}}$ [nm]	766,63	728,94	649,97
ΔE_{CASSCF} [eV]	1,578	1,671	1,940
ΔE_{MRCI} [eV]	1,607	1,693	1,926
$\Delta E_{\text{MRCI+Davidson}}$ [eV]	1,616	1,700	1,910
$\Delta E_{\text{MRCI+Pople}}$ [eV]	1,617	1,701	1,908
Transition Mom.[D]		$\langle \tilde{B} \text{DMY} \tilde{X} \rangle = -0,0253714$	$\langle \tilde{C} \text{DMX} \tilde{X} \rangle = -1,10721932$

Tabelle 21: Angeregte Zustände des offenen C_{2v} -Anions

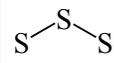
Molekül Anion: 	$\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$	$\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$	$\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$
offene Form C_s			
λ_{CASSCF} [nm]	850,13	790,16	666,56
λ_{MRCI} [nm]	839,47	786,72	674,99
$\lambda_{\text{MRCI+Davidson}}$ [nm]	836,17	786,58	681,84
$\lambda_{\text{MRCI+Pople}}$ [nm]	835,86	786,65	682,85
ΔE_{CASSCF} [eV]	1,458	1,569	1,860
ΔE_{MRCI} [eV]	1,477	1,576	1,837
$\Delta E_{\text{MRCI+Davidson}}$ [eV]	1,483	1,576	1,818
$\Delta E_{\text{MRCI+Pople}}$ [eV]	1,483	1,576	1,816
Transition Mom.[D]	$\langle \tilde{A} \text{DMZ} \tilde{X} \rangle = -0,0048956$	$\langle \tilde{B} \text{DMZ} \tilde{X} \rangle = 0,06411756$	$\langle \tilde{C} \text{DMX} \tilde{X} \rangle = -3,06293160$
Transition Mom.[D]			$\langle \tilde{C} \text{DMY} \tilde{X} \rangle = -0,17772138$

Tabelle 22: Angeregte Zustände des offenen C_s -Anions

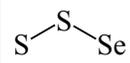
<i>Molekül Anion:</i>	$\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$	$\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$	$\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$
 <i>geschlossen C_s</i>			
λ_{CASSCF} [nm]	3392,7	999,83	576,17
λ_{MRCI} [nm]	3725,4	1048,2	587,14
$\lambda_{\text{MRCI+Davidson}}$ [nm]	3970,9	1080,2	596,03
$\lambda_{\text{MRCI+Pople}}$ [nm]	4007,3	1084,7	597,36
ΔE_{CASSCF} [eV]	0,365	1,240	2,152
ΔE_{MRCI} [eV]	0,333	1,183	2,112
$\Delta E_{\text{MRCI+Davidson}}$ [eV]	0,312	1,148	2,080
$\Delta E_{\text{MRCI+Pople}}$ [eV]	0,309	1,143	2,076
Transition Mom.[D]	$\langle \tilde{A} \text{DMZ} \tilde{X} \rangle = 0,02038026$	$\langle \tilde{B} \text{DMZ} \tilde{X} \rangle = 0,28387563$	$\langle \tilde{C} \text{DMX} \tilde{X} \rangle = 3,02572290$
Transition Mom.[D]			$\langle \tilde{C} \text{DMY} \tilde{X} \rangle = 0,59984537$

Tabelle 23: Angeregte Zustände des geschlossenen C_{2v}-Anions

Bei den anionischen Molekülen besitzen die $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$ -Übergänge die größten Übergangsdipolmomente, und sollten daher am intensivsten im Spektrum erscheinen. Ein Vergleich der Anregungsenergien zeigt keine eindeutigen Trends. Betrachtet man die Anregungsenergien welche Größenkonsistenzkorrekturen nach Davidson oder Pople beinhalten und die MRCI-Ergebnisse, so fällt auf, daß die Korrekturen teils zu größeren (z.B. $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ (SSSe⁻ C_s)) und teils zu kleineren Anregungsenergien (z.B. $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$ (SSSe⁻ C_s)) führen. Dieselben Inkonsistenzen ergeben sich beim Vergleich der auf CASSCF und MRCI-Niveau ermittelten Anregungsenergien. Mit Hilfe der Dipolmomente und Wellenlängen der Absorptionen ist es nun möglich, die Farbe der Moleküle zu prognostizieren, da die Komplementärfarben des absorbierten Spektrums die Farbe der Verbindung angeben. Diese Betrachtungen können nur als grobe Abschätzung dienen, da nicht auszuschließen ist, daß höhere Anregungen mit größerem Übergangsdipolmoment existieren. Für die neutralen Moleküle allerdings liegt der $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$ Übergang im blauen Teil des Spektrums, so daß höhere Anregungen im ultravioletten Teil des Spektrums angesiedelt sind und deshalb keinen Einfluß auf die Farbe des Moleküls haben. Darüber hinaus können keine Aussagen über die Breite der Absorptionsbanden getroffen werden. In Tabelle 24 werden die prognostizierten Farben der Moleküle aufgelistet.

<i>Molekül: Selendisulfid</i>	<i>Absorption</i>	<i>Farbe</i>
<i>offene Form (¹A₁)</i>	blau	orange
<i>geschlossen(¹A₁)</i>	blau	orange
<i>offene Form (¹A')</i>	blau	orange
<i>Anion offene Form (²B₁)</i>	rot	blau-grün
<i>Anion offene Form (²A'')</i>	rot	grün
<i>Anion geschlossen (²A')</i>	gelb	grün

Tabelle 24: Farbprognosen der Selendisulfidmoleküle

Im nächsten Kapitel werden die Ergebnisse der Rechnungen zum Diselensulfid vorgestellt. Da die Methoden und die Art der Untersuchungen sich nicht von denen des Selendisulfids unterscheiden, werden hauptsächlich Vergleiche mit den Ergebnissen des Selendisulfids vorgenommen, und darüber hinaus einige programmspezifische und theoretische Gegebenheiten beleuchtet.

4 Das Diselensulfidmolekül

4.1 Geometrieoptimierungen

Die Geometrieoptimierungen der Zustände des Diselensulfids wurden analog denen des Selendisulfids durchgeführt. Die 6-31G* Basis der MP2-Rechnungen setzte sich aus 79 Basisfunktionen, bestehend aus 218 primitiven Gaußfunktionen zusammen (für Se₂S in C_s-Symmetrie). Zur Geometrieoptimierung wurde die normale Optimierungsroutine mit den Standardkonvergenzkriterien verwendet. Die anschließenden Rechnungen mit dem 6-311G(2df) Basissatz (150 Basisfunktionen, 249 primitive Gaußfunktionen für Se₂S in C_s-Symmetrie) verbrauchten bis zu 15 Stunden CPU-Zeit. Die Ergebnisse der Geometrieoptimierungen sind in den nächsten Tabellen zusammengefaßt.

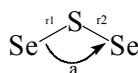
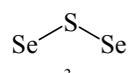
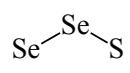
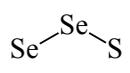
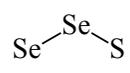
Molekül :						
	offen ¹ A ₁	offen ³ A ₂	offen ¹ A'	offen ³ A''	geschlos. ¹ A ₁	geschl. ³ A''
r1[Å]	2,112	2,151	2,229	2,357	2,248	3,232
r2[Å]	2,112	2,151	2,080	2,069	2,248	2,114
a [°]	116,5	91,3	114,8	102,6	63,2	43,2
E _{MP2,rel} [eV]	0,00	0,61	-0,38	0,73	-0,20	0,99

Tabelle 25: Diselensulfid Singulett und Triplett-Minima (Basis: 6-31G*)

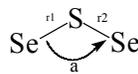
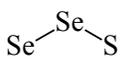
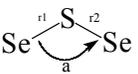
Molekül :			
	offene Form ² B ₂	offene Form ² A''	geschlossen ² B ₁
r1[Å]	2,162	2,276	2,239
r2[Å]	2,162	2,138	2,239
a [°]	114,4	113,4	83,2
E _{MP2,rel} [eV]	-1,86	-2,20	-1,27

Tabelle 26: Diselensulfid Minima der Anionen (Basis: 6-31G*)

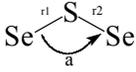
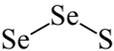
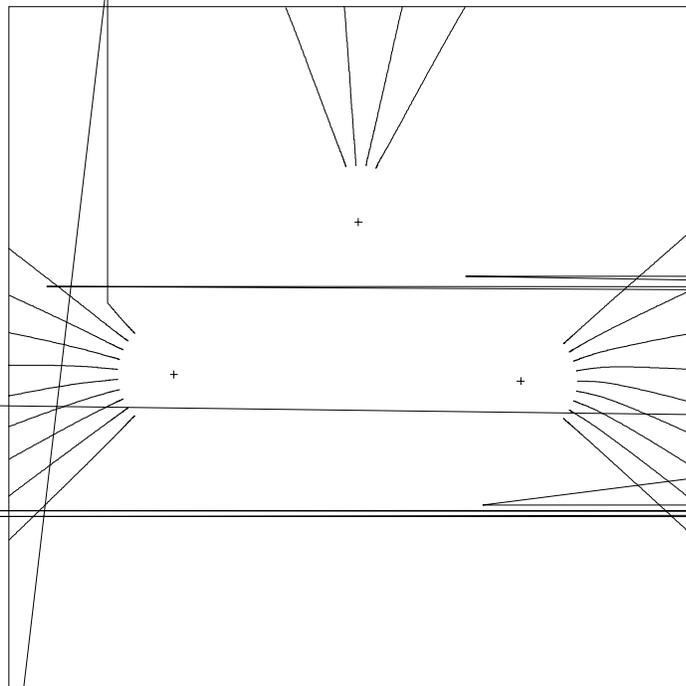
Molekül Kationen:			
	offene Form 2B_1	offene Form ${}^2A'$	geschlossen 2A_2
r1[Å]	2,076	2,199	2,261
r2[Å]	2,076	2,013	2,261
a [°]	104,1	107,5	60,3
E_{MP2} [H]	23,91	8,79	8,06

Tabelle 27: Diselensulfid Minima der Kationen (Basis: 6-31G*)

Eine interessante Struktur stellt das auf MP2 Niveau mit 6-31G*-Basis ermittelte geschlossene Triplet-Minimum in C_s -Symmetrie dar. Der SeSSe-Bindungswinkel beträgt $96,2^\circ$. Die zwei SeS-Bindungslängen sind mit $r_{S-Se1}=2,114$ Å und $r_{S-Se2}=2,227$ Å unterschiedlich lang. Mit dem 6-311G(2df)-Basissatz und den CCSD(T)-Rechnungen konnte dieses Minimum nicht mehr reproduziert werden. Zur Klärung der Bindungsverhältnisse, und um das Verfahren zu erlernen, wurde an dieser Struktur eine *Atoms in Molecules* (AIM)-Analyse^{50,51} nach Bader durchgeführt. Das Ergebnis wurde in Abbildung 17 graphisch aufbereitet.



Die in der Abbildung dargestellten Linien repräsentieren Trajektorien des Gradientenfeldes der Elektronendichte. Wie erwartet liegt zwischen den beiden Selenatomen keine Bindung vor, während die Selen-Schwefel Bindungen durch ausgeprägte bindungskritische (3,-1) Punkte der Ladungsdichteverteilung gekennzeichnet sind. Die Zahl -1 steht hier für die Anzahl der negativen Eigenwerte der Hessematrix, daß heißt die Ladungsdichte besitzt hier ein Maximum bezüglich zweier Raumrichtungen und ein Minimum bezüglich der verbleibenden Richtung. Ein derartiger kritischer Punkt ist in der Abbildung an den Kreuzungspunkten der Verbindungstrajektorie zweier Atome und der senkrecht zu dieser verlaufenden Bindungsseparierungslinie lokalisiert. Die unterschiedliche Länge der Schwefel-Selen Bindungen ist der Abbildung nur schwer zu entnehmen.

Im Gegensatz zu den Selendisulfid Strukturen zeichnet sich das geschlossene C_{2v} -Konformer durch höhere Stabilität im Vergleich zum offenen Konformer aus.

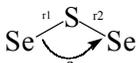
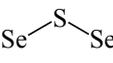
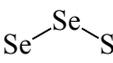
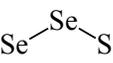
Molekül :					
	offene Form 1A_1	offene Form 3A_2	offene Form $^1A'$	offene Form $^3A''$	geschlossen 1A_1
r1[Å]	2,090	2,129	2,071	2,3411	2,226
r2[Å]	2,090	2,129	2,069	2,048	2,226
a [°]	117,0	91,9	115,3	102,1	63,7
$E_{MP2,rel}$ [eV]	0,00	0,72	0,06	1,15	-0,04

Tabelle 28: Diselensulfid Singulett und Triplett-Minima (Basis: 6-311G(2df))

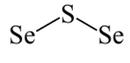
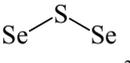
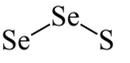
Molekül Anionen:			
	offene Form 2B_2	geschlossen 2B_1	offene Form $^2A''$
r1[Å]	2,144	2,221	2,253
r2[Å]	2,144	2,221	2,133
a [°]	114,4	84,0	113,5
$E_{MP2,rel}$ [eV]	-2,19	-1,56	-2,29

Tabelle 29: Diselensulfid Minima der Anionen (Basis: 6-311G(2df))

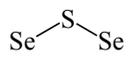
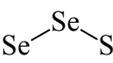
Molekül :			
	offene Form 2B_1	geschlossen 2A_2	offene Form ${}^2A'$
r1[Å]	2,046	2,240	2,182
r2[Å]	2,046	2,240	2,108
a [°]	103,6	60,5	107,6
E_{MP2} [H]	13,36	8,49	9,44

Tabelle 30: Diselensulfid Minima der Kationen (Basis: 6-311G(2df))

Die CCSD(T)-Rechnungen wurden analog zu den Selendisulfidberechnungen durchgeführt. Während bei den Selendisulfidrechnungen die Wellenfunktion sich aus ungefähr 25000 Configuration State Functions zusammensetzte, bildeten beim Diselensulfid 713374 CSF (für C_s offen) die Wellenfunktion. Dies führte zu Rechenzeiten von bis zu zehn Stunden pro Einzelpunkt. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefasst.

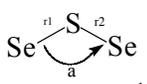
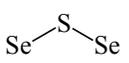
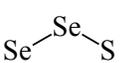
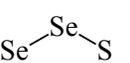
Molekül :					
	offene Form 1A_1	offene Form 3A_2	offene Form ${}^1A'$	offene Form ${}^3A'$	geschlossen 1A_1
r1[Å]	2,094	2,149	2,217	2,36	2,237
r2[Å]	2,094	2,149	2,068	2,08	2,237
a [°]	116,9	92,0	114,8	95,6	63,6
$E_{CCSD(T)}$ [eV]	0,00	0,58	0,11	0,77	-0,17

Tabelle 31: Singulett und Triplett-Minima der CCSD(T) Rechnungen (Basis: ANO-Widmark)

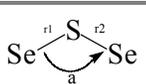
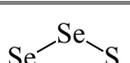
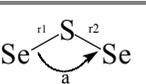
Molekül :			
	offene Form 2B_2	offene Form ${}^2A''$	geschlossen 2B_1
r1[Å]	2,1618	2,288	2,234
r2[Å]	2,1618	2,134	2,234
a [°]	114,8	113,6	83,8
$E_{CCSD(T)}$ [eV]	-2,57	-2,67	-1,94

Tabelle 32: Minima der Anionen; CCSD(T) Rechnungen (Basis: ANO-Widmark)

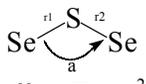
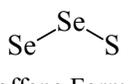
Molekül Kationen:			
	offene Form 2B_1	offene Form ${}^2A'$	geschlossen 2B_1
r1[Å]	2,102	2,189	2,256
r2[Å]	2,102	2,132	2,256
a [°]	99,5	91,7	60,4
$E_{CCSD(T)}$ [eV]	7,82	8,06	7,37

Tabelle 33: Minima der Kationen; CCSD(T) Rechnungen (Basis: ANO-Widmark)

Die CCSD(T)-Ergebnisse zeigen, daß beim Diselensulfid die geschlossene Singulett-Struktur analog zu den MP2-Rechnungen stabiler ist als das offene Konformer, wohingegen bei den Anionen die geschlossene Struktur in Übereinstimmung mit dem Selendisulfid energetisch ungünstiger ist. Von allen Minima der anionischen Diselensulfid-Strukturen liegt das des offenen C_s -Isomers energetisch am tiefsten. Ein Trend der schon beim Selendisulfid beobachtbar ist, ist die Tatsache, daß die Bindungslängen der geschlossenen Konformere im allgemeinen länger sind als die der offenen Strukturen. Weiterhin ist zu beobachten, daß die Bindungslängen der offenen Anionen im Vergleich zu den neutralen Molekülen länger werden. Betrachtet man beispielsweise das offene C_{2v} -Isomer, so ist das zusätzliche Elektron des Anions im $6(b_2)$ -Orbital untergebracht. Dieses ist ein aus den p_y -AO aufgebautes π -Orbital und ist antibindend bezüglich den S-Se-Bindungen (siehe Abbildung 18). Eine Besetzung dieses MOs mit einem Elektron bewirkt also die Dehnung der SSe-Bindung um $0,068 \text{ \AA}$. Die Abnahme des SeSSe-Bindungswinkels um $2,1^\circ$ könnte durch den bindenden Charakter des $6(b_2)$ -Molekülorbitals bezüglich der beiden Schwefelatome verursacht werden, allerdings kann dies nur eine sehr schwache Wechselwirkung sein, da die Schwefelatome zirka $3,6 \text{ \AA}$ voneinander entfernt sind.

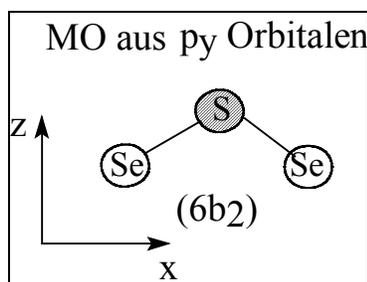


Abbildung 18: $6(b_2)$ -Orbital des offenen C_{2v} -Isomers.

4.2 Adiabatische Elektronenaffinitäten

In den nachfolgenden Tabellen sind die adiabatischen Elektronenaffinitäten des Diselensulfids aufgeführt. Im Gegensatz zum Selendisulfid wurde hier auch das geschlossene C_{2v} -Isomer betrachtet, da dieses ja die stabilste Singulett-Struktur darstellt.

<i>Reaktion (MP2-Niveau)</i>	<i>Elektronenaffinität [eV]</i>	<i>EA (mit ZPE) [eV]</i>
$SSe_2(\text{offen } ^1A_1) + e^- \rightarrow SSe_2(^2B_1)$	1,856	1,821
$SSe_2(\text{offen } ^1A') + e^- \rightarrow SSe_2(^2A'')$	1,822	1,822
$SSe_2(\text{geschl. } ^1A_1) + e^- \rightarrow SSe_2(^2B_2)$	1,652	----

Tabelle 34: Adiabatische Elektronenaffinitäten des Diselensulfids (MP2-Niveau; 6-31G*-Basis)

<i>Reaktion (CCSD(T)-Niveau)</i>	<i>Elektronenaffinität [eV]</i>	<i>EA (mit ZPE) [eV]</i>
$SSe_2(\text{offen } ^1A_1) + e^- \rightarrow SSe_2(^2B_1)$	2,574	2,539
$SSe_2(\text{offen } ^1A') + e^- \rightarrow SSe_2(^2A'')$	2,557	2,557
$SSe_2(\text{geschl. } ^1A_1) + e^- \rightarrow SSe_2(^2B_2)$	2,408	----

Tabelle 35: Adiabatische Elektronenaffinitäten des Diselensulfids (CCSD(T)-Niveau; ANO-Basis)

<i>Reaktion (MRCI-Niveau)</i>	<i>Elektronenaffinität [eV]</i>
$SSe_2(\text{offen } ^1A_1) + e^- \rightarrow SSe_2(^2B_1)$	2,36
$SSe_2(\text{offen } ^1A') + e^- \rightarrow SSe_2(^2A'')$	2,35
$SSe_2(\text{geschl. } ^1A_1) + e^- \rightarrow SSe_2(^2B_2)$	2,33

Tabelle 36: Adiabatische Elektronenaffinitäten des Diselensulfids (MRCI-Niveau; ANO-Basis)

Die auf MRCI-Rechnungen basierenden Elektronenaffinitäten liegen zwischen den Ergebnissen der MP2- und Coupled Cluster-Methoden. Wird auch hier für die CCSD(T)-Rechnungen ein absoluter Fehler von 0,06 eV angenommen, so kann für die EA_{ad} der geschlossenen C_{2v} -Struktur ein Wert von ca. 2,47 eV postuliert werden. Die berechneten adiabatischen Elektronenaffinitäten der MRCI-Methode nehmen mit steigendem Molekulargewicht zu:

$$EA(O_3) < EA(S_3) < EA(SeS_2) < EA(Se_2S)$$

4.3 Dissoziationsenergien

Um die Dissoziationsenergien des Diselensulfids und der anionischen Isomere zu bestimmen, wurden wiederum die absoluten Energien der einzelnen Zerfallsfragmente von den absoluten Energien der Moleküle subtrahiert.

SeSSe (offen 1A_1) \rightarrow SSe ($^3\Sigma$) + Se (3P)			
E_{HF} [kcal/mol]	3,5		
$E_{CCSD(T)}$ [kcal/mol]	45,7		
E_{CCSD} [kcal/mol]	36,6		
SeSeS (offen $^1A'$) \rightarrow Sse ($^3\Sigma$) + Se (3P)		SeSeS (offen $^1A'$) \rightarrow SeSe ($^3\Sigma$) + S (3P)	
E_{HF} [kcal/mol]	0,4	E_{HF} [kcal/mol]	10,6
$E_{CCSD(T)}$ [kcal/mol]	48,3	$E_{CCSD(T)}$ [kcal/mol]	55,2
E_{CCSD} [kcal/mol]	39,3	E_{CCSD} [kcal/mol]	33,0
SeSSe (geschlossen 1A_1) \rightarrow SSe ($^3\Sigma$) + Se (3P)		SeSSe (geschlossen 1A_1) \rightarrow SeSe ($^3\Sigma$) + S (3P)	
E_{HF} [kcal/mol]	14,2	E_{HF} [kcal/mol]	25,2
$E_{CCSD(T)}$ [kcal/mol]	49,5	$E_{CCSD(T)}$ [kcal/mol]	56,6
E_{CCSD} [kcal/mol]	45,4	E_{CCSD} [kcal/mol]	39,1
SeSSe$^-$ (offen 2B_2) \rightarrow SSe$^-$ ($^2\Pi$) + Se (3P)		SeSSe$^-$ (offen 2B_2) \rightarrow SSe ($^3\Sigma$) + Se$^-$ (2P)	
E_{HF} [kcal/mol]	29,9	E_{HF} [kcal/mol]	34,9
$E_{CCSD(T)}$ [kcal/mol]	64,1	$E_{CCSD(T)}$ [kcal/mol]	58,0
E_{CCSD} [kcal/mol]	58,6	E_{CCSD} [kcal/mol]	54,2
SeSeS$^-$ (offen $^2A''$) \rightarrow SeSe$^-$ ($^2\Pi$) + S (3P)		SeSeS$^-$ (offen $^2A''$) \rightarrow SeSe ($^3\Sigma$) + S$^-$ (2P)	
E_{HF} [kcal/mol]	-35,9	E_{HF} [kcal/mol]	50,4
$E_{CCSD(T)}$ [kcal/mol]	-70,1	$E_{CCSD(T)}$ [kcal/mol]	69,5
E_{CCSD} [kcal/mol]	-64,3	E_{CCSD} [kcal/mol]	52,4
SeSeS$^-$ (offen $^2A''$) \rightarrow SeS$^-$ ($^2\Pi$) + Se (3P)		SeSeS$^-$ (offen $^2A''$) \rightarrow SeS ($^3\Sigma$) + Se$^-$ (2P)	
E_{HF} [kcal/mol]	32,1	E_{HF} [kcal/mol]	37,2
$E_{CCSD(T)}$ [kcal/mol]	66,4	$E_{CCSD(T)}$ [kcal/mol]	60,3
E_{CCSD} [kcal/mol]	60,8	E_{CCSD} [kcal/mol]	56,4

SeSSe^- (geschlossen ${}^2\text{B}_1$) $\rightarrow \text{SeS}^-$ (${}^2\Pi$) + Se (${}^3\text{P}$)		SeSSe^- (geschlossen ${}^2\text{B}_1$) $\rightarrow \text{SeS}$ (${}^3\Sigma$) + Se^- (${}^2\text{P}$)	
E_{HF} [kcal/mol]	16,6	E_{HF} [kcal/mol]	21,6
$E_{\text{CCSD(T)}}$ [kcal/mol]	49,5	$E_{\text{CCSD(T)}}$ [kcal/mol]	43,4
E_{CCSD} [kcal/mol]	44,7	E_{CCSD} [kcal/mol]	40,3

Tabelle 37: Bindungsdissociationsenergien der Diselensulfid-Isomere

Mit der Hartree Fock Methode werden die Bindungsdissociationsenergien (BDE) stark unterschätzt. Dies deutet indirekt auf eine hohe Kompensation der Korrelationseffekte durch die Coupled Cluster Methode hin. Während auf HF-Niveau die BDE der Anionen etwa halb so groß wie die CCSD- Ergebnisse sind, werden für die Neutalmoleküle noch kleinere Werte erhalten. Hieraus kann geschlossen werden, daß die Neutalmoleküle größeren Mehrdeterminantencharakter als die Anionen aufweisen und deshalb mit der HF-Methode schlechter beschrieben werden. Eine Betrachtung der Koeffizienten der CI-Vektoren der CASSCF-Rechnungen (im Kapitel 3.5) belegt diese Annahme, denn im Vergleich sind die jeweils größten Koeffizienten K bei den Anionen größer als bei den Neutalmolekülen ($K_{\text{SeSeS}(\text{Cs/offen})} \approx 0,89$; $K_{\text{SeSeS}^-(\text{Cs/offen})} \approx 0,93$). Wiederum werden auf Basis der CCSD-Methode kleinere Werte als mit der CCSD(T)-Variante erhalten. Der beim Selendisulfid beobachtete Trend, daß beim Bindungsbruch der Anionen weniger Energie aufgewendet werden muß wenn die negative Ladung am atomaren Zerfallsfragment verbleibt, bestätigt sich auch hier. Der Grund hierfür sind die größeren Elektronenaffinitäten des Schwefel- ($EA_{\text{exp}}=2,07$ eV) und Selenatoms ($EA_{\text{exp}}=2,02$ eV) bezüglich der Dimere ($EA_{\text{SSe,CCSD(T)}}=1,77\text{eV}$ / $EA_{\text{SeSe,exp}}=1,95\text{eV}$). Können zwei verschiedene Bindungen gebrochen werden (z.B. bei C_s und C_{2v} geschlossen), ist der Se-Se Bindungsbruch gegenüber dem Se-S Bindungsbruch begünstigt.

4.4 Angeregte Zustände

Die Ergebnisse der Rechnungen zu den angeregten Zuständen sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefaßt. Mit Ausnahme des geschlossenen C_{2v} -Isomers weisen die $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$ -Übergänge das größte Übergangsdipolmoment auf. Wie schon beim Selendisulfid beobachtet ergeben sich auch beim Diselensulfid keinerlei kontinuierlichen Änderungen der Anregungsenergien beim Vergleich der Ergebnisse der verschiedenen Methoden und Größenkonsistenzkorrekturen.

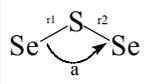
Molekül :	$\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$	$\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$	$\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$
 <i>offene Form C_{2v}</i>			
λ_{CASSCF} [nm]	1026,6	895,65	411,65
λ_{MRCI} [nm]	1054,7	930,74	438,17
$\lambda_{\text{MRCI+Davidson}}$ [nm]	1066,4	945,50	454,06
$\lambda_{\text{MRCI+Pople}}$ [nm]	1067,5	946,92	455,92
ΔE_{CASSCF} [eV]	1,21	1,38	3,01
ΔE_{MRCI} [eV]	1,18	1,33	2,83
$\Delta E_{\text{MRCI+Davidson}}$ [eV]	1,16	1,31	2,73
$\Delta E_{\text{MRCI+Pople}}$ [eV]	1,16	1,31	2,72
Transition Mom.[D]		$\langle \tilde{B} \text{DMX} \tilde{X} \rangle = 0,06657401$	$\langle \tilde{C} \text{DMY} \tilde{X} \rangle = 2,86763839$

Tabelle 38: Angeregte Zustände des offenen C_{2v} Isomers

Molekül :	$\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$	$\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$	$\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$
 <i>geschlossen C_{2v}</i>			
λ_{CASSCF} [nm]	509,91	511,96	239,898
λ_{MRCI} [nm]	527,78	521,19	248,658
$\lambda_{\text{MRCI+Davidson}}$ [nm]	537,87	527,51	253,908
$\lambda_{\text{MRCI+Pople}}$ [nm]	539,01	528,27	254,528
ΔE_{CASSCF} [eV]	2,43	2,42	5,17
ΔE_{MRCI} [eV]	2,35	2,38	4,99
$\Delta E_{\text{MRCI+Davidson}}$ [eV]	2,31	2,35	4,88
$\Delta E_{\text{MRCI+Pople}}$ [eV]	2,30	2,35	4,87
Transition Mom.[D]	$\langle \tilde{A} \text{DMY} \tilde{X} \rangle = 2,86763839$		$\langle \tilde{C} \text{DMY} \tilde{X} \rangle = -0,06657401$

Tabelle 39: Angeregte Zustände des geschlossenen C_{2v} Isomers

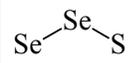
Molekül :	$\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$	$\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$	$\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$
 <i>offene Form Cs</i>			
λ_{CASSCF} [nm]	938,46	788,59	420,17
λ_{MRCI} [nm]	960,40	815,06	441,88
$\lambda_{\text{MRCI+Davidson}}$ [nm]	971,80	828,34	454,85
$\lambda_{\text{MRCI+Pople}}$ [nm]	973,17	829,85	456,39
ΔE_{CASSCF} [eV]	1,32	1,57	2,95
ΔE_{MRCI} [eV]	1,29	1,52	2,81
$\Delta E_{\text{MRCI+Davidson}}$ [eV]	1,28	1,50	2,73
$\Delta E_{\text{MRCI+Pople}}$ [eV]	1,27	1,49	2,72
Transition Mom.[D]	$\langle \tilde{A} \text{DMZ} \tilde{X} \rangle = 0,00852464$	$\langle \tilde{B} \text{DMZ} \tilde{X} \rangle = 0,00086836$	$\langle \tilde{C} \text{DMX} \tilde{X} \rangle = 2,27264656$
Transition Mom.[D]			$\langle \tilde{C} \text{DMY} \tilde{X} \rangle = 0,33971997$

Tabelle 40: Angeregte Zustände des offenen C, Isomers

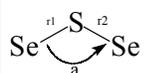
Molekül Anion :	$\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$	$\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$	$\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$
 <i>offene Form C_{2v}</i>			
λ_{CASSCF} [nm]	998,20	884,60	759,67
λ_{MRCI} [nm]	988,14	881,24	771,23
$\lambda_{\text{MRCI+Davidson}}$ [nm]	984,61	880,63	779,24
$\lambda_{\text{MRCI+Pople}}$ [nm]	984,26	880,61	780,32
ΔE_{CASSCF} [eV]	1,24	1,40	1,63
ΔE_{MRCI} [eV]	1,25	1,41	1,61
$\Delta E_{\text{MRCI+Davidson}}$ [eV]	1,26	1,41	1,59
$\Delta E_{\text{MRCI+Pople}}$ [eV]	1,26	1,41	1,59
Transition Mom.[D]		$\langle \tilde{B} \text{DMY} \tilde{X} \rangle = 0,09376727$	$\langle \tilde{C} \text{DMX} \tilde{X} \rangle = 3,27860426$

Tabelle 41: Angeregte Zustände des offenen C_{2v}-Anions

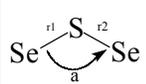
Molekül : 	$\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$	$\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$	$\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$
geschlossen C_{2v}			
λ_{CASSCF} [nm]	2457,3	1011,4	570,73
λ_{MRCI} [nm]	2574,0	1056,4	580,31
$\lambda_{\text{MRCI+Davidson}}$ [nm]	2659,3	1085,4	588,36
$\lambda_{\text{MRCI+Pople}}$ [nm]	2671,2	1089,3	589,52
ΔE_{CASSCF} [eV]	0,50	1,23	2,17
ΔE_{MRCI} [eV]	0,48	1,17	2,14
$\Delta E_{\text{MRCI+Davidson}}$ [eV]	0,47	1,14	2,11
$\Delta E_{\text{MRCI+Pople}}$ [eV]	0,46	1,14	2,10
Transition Mom.[D]	$\langle \tilde{B} \text{DMY} \tilde{X} \rangle = 0,30271001$		$\langle \tilde{C} \text{DMX} \tilde{X} \rangle = -3,32677153$

Tabelle 42: Angeregte Zustände des geschlossenen C_{2v} -Anions

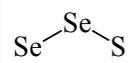
Molekül Anion: 	$\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$	$\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$	$\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$
offene Form C_s			
λ_{CASSCF} [nm]	890,21	821,21	715,57
λ_{MRCI} [nm]	873,68	809,16	720,20
$\lambda_{\text{MRCI+Davidson}}$ [nm]	867,31	804,56	724,92
$\lambda_{\text{MRCI+Pople}}$ [nm]	866,64	804,08	725,61
ΔE_{CASSCF} [eV]	1,39	1,51	1,73
ΔE_{MRCI} [eV]	1,42	1,53	1,72
$\Delta E_{\text{MRCI+Davidson}}$ [eV]	1,43	1,54	1,71
$\Delta E_{\text{MRCI+Pople}}$ [eV]	1,43	1,54	1,71
Transition Mom.[D]	$\langle \tilde{A} \text{DMZ} \tilde{X} \rangle = 0,00107813$	$\langle \tilde{B} \text{DMZ} \tilde{X} \rangle = 0,01699925$	$\langle \tilde{C} \text{DMX} \tilde{X} \rangle = 2,90240984$
Transition Mom.[D]			$\langle \tilde{C} \text{DMY} \tilde{X} \rangle = 0,39906094$

Tabelle 43: Angeregte Zustände des offenen C_s -Anions

Werden wiederum die nach den Dipolmomenten intensivsten Absorptionen nach ihren Farben charakterisiert ergeben sich für die einzelnen stabilen Strukturen die in Tabelle 44 veranschaulichten Farbprognosen:

<i>Molekül</i>	<i>Absorption</i>	<i>Farbe</i>
<i>offene Form C_{2v}</i>	blau	orange
<i>geschlossen C_{2v}</i>	grün	rot
<i>offene Form C_s</i>	blau	orange
<i>Anion offene Form C_{2v}</i>	IR/rot	farblos/grün
<i>Anion offene Form C_s</i>	gelb	violett
<i>Anion geschlossen C_s</i>	IR/rot	farblos/grün

Tabelle 44: Farbprognosen der Diselensulfidmoleküle

Die Anionen des Diselensulfids absorbieren im längerwelligen Bereich des sichtbaren Spektrums und sind deshalb eher grün oder violett/blau gefärbt. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit der Vorstellung, daß die zusätzlichen Elektronen der Anionen schwächer gebunden sind, und daher weniger Energie zur Anregung aufgewendet werden muß. In Analogie zu den Farben der triatomigen Selen-Schwefel Chalkogenide steht auch die Farbe des Thiozon-Anions welches für die blaue Farbe des Lapis Lazuli verantwortlich gemacht wird. Vergleicht man die Wellenlängen der intensivsten Übergänge des Selendisulfids mit denen des Diselensulfids, so kann man erkennen, daß die Übergänge des Diselensulfids je analoger Struktur des SeS₂ fast ausnahmslos zu größeren Wellenlängen verschoben sind. So ist der intensivste Übergang beim SeS₂ (offen C_{2v}) bei etwa 649 nm angesiedelt, wohingegen SeS₂ (offen C_{2v}) bei 779 nm absorbiert. Hieraus ergibt sich die Farbverschiebung vom blau/grün nach grün/farblos.

Im nächsten Kapitel werden die wichtigsten Ergebnisse der vorgenommenen Rechnungen noch einmal zusammengefaßt und mit den Resultaten der schwereren und leichteren Homologen verglichen.

5 Zusammenfassung und Vergleiche

Geometrieoptimierungen:

In den nachfolgenden Graphiken wurden die relativen Energien des Selendisulfids und des Diselensulfids (ohne Kationen), jeweils bezogen auf das offene C_{2v} -Isomer, aufgetragen.

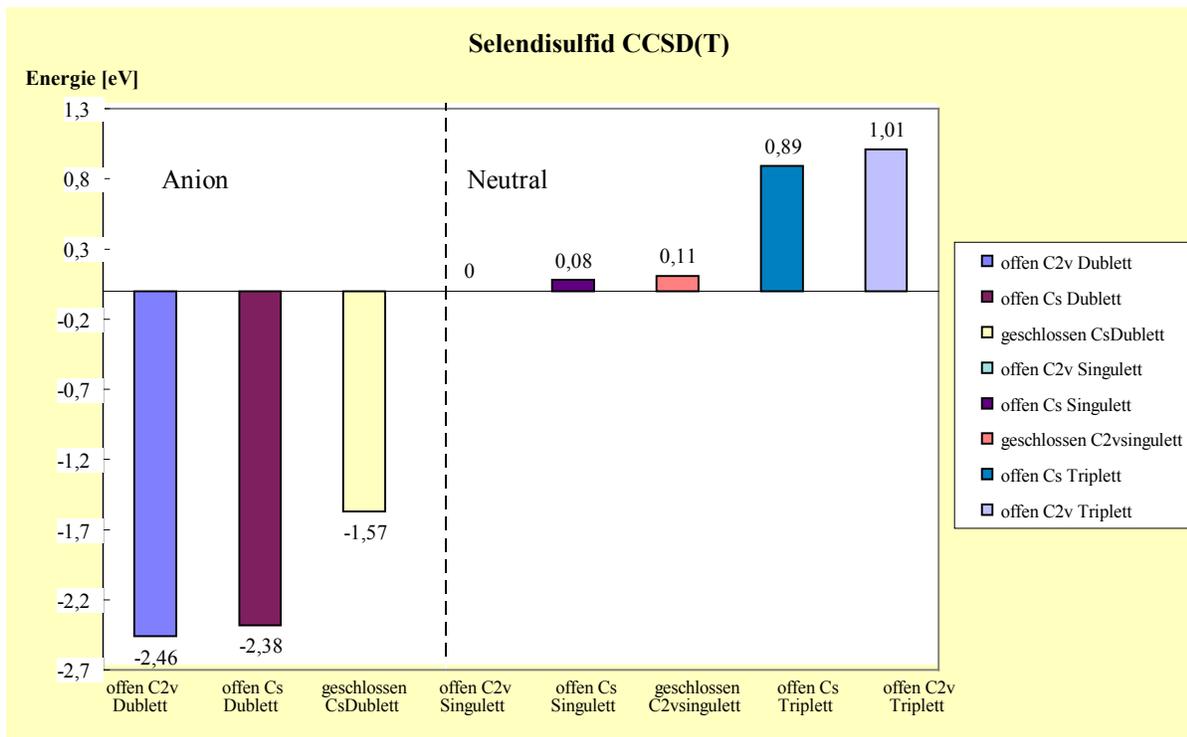


Abbildung 19: Relative Energien des Selendisulfids

Die anionischen Moleküle liegen energetisch am tiefsten gefolgt von den neutralen Singulett-Spezies und den Molekülen im Triplet-Zustand. Analog dem Thiozon ist die offene C_{2v} -Singulett-Struktur gegenüber der geschlossenen Form bevorzugt. Beim Diselensulfid sind die Verhältnisse umgekehrt analog dem Se_3 , d.h. die geschlossene C_{2v} -Form ist auf Basis der CCSD(T)-Rechnungen stabiler als die offene Form (siehe Abbildung 20). MRCI-Rechnungen auf Basis der mit CCSD(T) optimierten Strukturen bestätigen diesen Befund. Darüber hinaus ist die anionische C_s -Struktur das energetisch tiefstliegende Isomer des Diselensulfids.

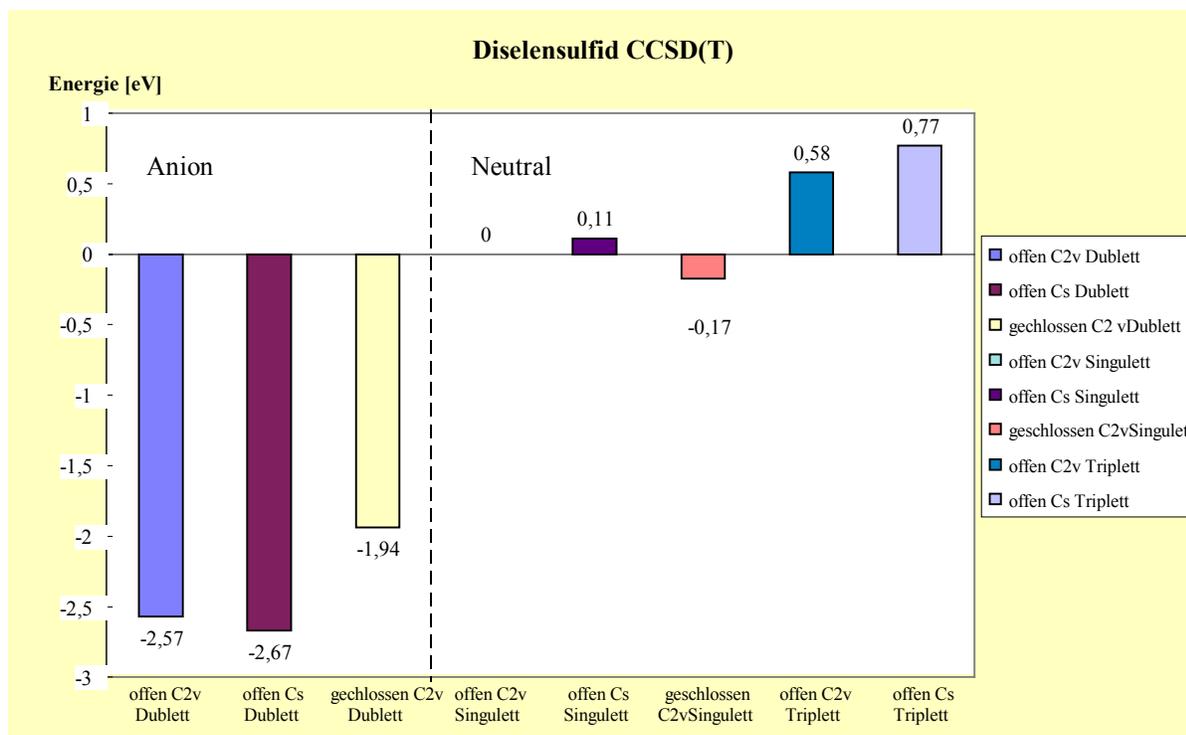


Abbildung 20: Relative Energien des Diselensulfids

Folgende Trends sind sowohl beim Selendisulfid als auch beim Se_2S zu beobachten. Die Bindungslängen der offenen Konformere sind kürzer als die der geschlossenen Formen. Darüber hinaus sind Bindungslängen der Anionen im allgemeinen länger als in den äquivalenten neutralen Molekülen. Die Bindungswinkel der offenen Anionen sind kleiner als die ihrer korrespondierenden Singulett-Strukturen. Ein direkter Methodenvergleich ist wenig sinnvoll, da mit verschiedenen Basissätzen gearbeitet wurde. Allerdings soll an Hand der offenen und geschlossenen Form des SeS_2 verdeutlicht werden, welche große Unterschiede bezüglich der Geometrien bei unterschiedlichen Methoden und Basissätzen gewonnen werden.

<i>SeS₂ C_{2v},offen Singulett</i>	<i>r_{S-Se}</i>	<i>α_{S-Se-S}</i>
MP2 (6-31G*)	2,080	114,8
MP2 (6-311G(2df))	2,063	115,2
CCSD(T) (ANO)	2,066	114,9
CASSCF (ANO)	2,090	115,3

Tabelle 45: Methodenvergleich am Beispiel des SeS₂

Die unterschiedlichen Methoden erzeugen Differenzen der Bindungslängen bis zu 0,027 Å und 0,5° bei den Bindungswinkeln. Erstaunlich ist hierbei vor allem die große Differenz der Bindungslängen der CCSD(T) und CASSCF-Methode bei identischem Basissatz.

Ringschlußreaktion des Selendisulfids:

Auf Grund der verschiedenen Orbitalbesetzung der offenen und geschlossenen Form des Selendisulfids in C_{2v}-Symmetrie war es notwendig den Übergangszustand mit Hilfe von CASSCF-Rechnungen zu ermitteln. Es wurde angenommen, daß der Übergangszustand am Schnittpunkt der Potentialhyperflächen lokalisiert ist, und wurde mit einem Bindungswinkel α_{S-Se-S} = 80°- 81° und den Bindungslängen r_{SSe}=2,22 Å lokalisiert. Die Charakterisierung des Übergangszustands der Ringöffnungsreaktion der C_{2v}-Isomere des Se₂S war aus programmtechnischen Gründen nicht möglich, da dieses neu zu kompilieren gewesen wäre, und in der verbleibenden Zeit der Diplomarbeit nicht mehr durchgeführt werden konnte. Die folgende Tabelle zeigt einen Vergleich der für die Ringschlußreaktionen der triatomigen Chalkogene ermittelten Übergangszustände auf CASSCF-Niveau (allerdings unter Verwendung verschiedener Basissätze).

Molekül	Bindungswinkel [°]	Bindungslänge [Å]	$\Delta E_{\text{offen} \rightarrow \text{TS}}$ [kcal/mol]
Ozon ⁷	83,9	1,431	52,9
S ₃ ^{4,iv}	83,92	2,05	36,9
SeS ₂	80-81($\alpha_{\text{S-Se-S}}$)	2,22	35
Se ₃ ^{52,v}	≈80		19

Tabelle 46: Vergleich der Übergangszustände (TS) der dreiatomigen Chalkogenide

Das Selendisulfid läßt sich nahtlos in die Reihe der leichteren und schwereren Homologen einordnen. Mit steigendem Molekulargewicht werden Bindungswinkel des TS und Energiebarrieren der Ringschlußreaktion kleiner, während die Bindungslängen des TS zunehmen.

Adiabatische Elektronenaffinitäten:

Bei den adiabatischen Elektronenaffinitäten ergeben sich große Unterschiede bezüglich der angewendeten Rechenmethoden. MRCI-Rechnungen liefern kleinere EA-Werte als die CCSD(T)-Rechnungen. Auf Grund der Vergleichsmöglichkeiten mit den experimentell ermittelten Elektronenaffinitäten des Ozons und Thiozons scheinen die CCSD(T)-Rechnungen die besten Ergebnisse zu liefern. Die nachfolgende Tabelle beinhaltet die adiabatischen Elektronenaffinitäten der dreiatomigen Chalkogenide.

Molekül	$EA_{\text{CCSD(T)}} [eV]$	$EA_{\text{MRCI}} [eV]$	$EA_{\text{exp.}} [eV]$
O ₃ (ANO 5432) ³	2,04	1,92	2,10
S ₃ (ANO 6532) ⁴	2,35	2,10(MRCI+Q)	2,40±0,02
SeS ₂	2,46	2,26	---
Se ₂ S	2,41	2,35	---
Se ₃ (ANO 76532) ⁵	2,38	---	>2,2

Tabelle 47: Adiabatisch Elektronenaffinitäten der dreiatomigen Chalkogenide

^{iv} CASSCF-Methode mit anschließender IC-MRCI-Rechnung

^v Im Gegensatz zu den vorliegenden Rechnungen wurde hier das offene Minimum als globales Minimum identifiziert.

Die Ergebnisse der dreiatomigen Chalkogenide auf Coupled MRCI-Niveau zeigen kontinuierliches Verhalten mit steigendem Molekulargewicht, wohingegen die CCSD(T)-Rechnungen bis zum Selendisulfid stetig wachsende Elektronenaffinitäten liefern, um dann zum Se_3 wieder abzunehmen. Interessant wäre sicher die Ermittlung der adiabatischen Elektronenaffinitäten mit auf Basis von MRCI-Rechnungen optimierten Strukturen, da diese sehr nahe an den experimentellen Werten liegen sollten.

Bindungsdissoziationsenergien:

Mit Hilfe der absoluten Energien der Moleküle und deren Zerfallsfragmente wurden Bindungsenergien bestimmt. Betrachtet man die Dissoziationsenergien der offenen C_s -Isomere (hier können zwei verschiedene Bindungen gebrochen werden), kann man erkennen, daß zum SS-Bindungsbruch mehr Energie nötig ist als zum SeS-Bindungsbruch. Beim Diselensulfidmolekül (C_s -offen) ergaben die Rechnungen, daß die SSe Bindung energiereicher ist als die SeSe-Bindung. Für Bindungsbrüche der Anionen muß weniger Energie aufgewendet werden, wenn die negative Ladung am atomaren Fragment des Moleküls verbleibt, als wenn das Dimer negativ geladen ist. Die nächste Tabelle zeigt die Bindungsdissoziationsenergien einiger dreiatomiger Chalkogenide im Vergleich. Aufgeführt sind nur die jeweiligen globalen Minimastrukturen der Anionen und Neutralmoleküle.

<i>Reaktion</i>	<i>Bindungsdissoziationsenergie</i> [kcal/mol]
$\text{S}_3 (^1A_1) \rightarrow \text{S}_2 (^3\Sigma^-) + \text{S} (^3P)$	59,1
$\text{S}_2\text{Se} (\text{offen}/^1A_1) \rightarrow \text{SSe} (^3\Sigma^-) + \text{S} (^3P)$	56,9
$\text{Se}_2\text{S} (\text{geschlossen}/^1A_1) \rightarrow \text{SSe} (^3\Sigma^-) + \text{Se} (^3P)$	49,5
$\text{Se}_3 (D_{3h}) \rightarrow \text{Se}_2 (^3\Sigma^-) + \text{Se} (^3P)$ (IC-MRCI/ANO 76532) ⁵	48,4
$\text{S}_3^- (\text{offen}/^2B_1) \rightarrow \text{S}_2 (^3\Sigma^-) + \text{S}^- (^2P)$	67,8
$\text{S}_2\text{Se}^- (\text{offen}/^2B_1) \rightarrow \text{SSe} (^3\Sigma^-) + \text{S}^- (^2P)$	68,8
$\text{Se}_2\text{S}^- (\text{offen}/^2A'') \rightarrow \text{SSe} (^3\Sigma^-) + \text{Se}^- (^2P)$	60,3
$\text{Se}_3^- (D_{3h}) \rightarrow \text{Se}_2 (^3\Sigma^-) + \text{Se}^- (^2P)$ (IC-MRCI/ANO 76532) ⁵	56,0

Tabelle 48 Bindungsdissoziationsenergien der stabilen triatomigen Chalkogenide

Allgemein gesehen sind die Bindungen der Anionen energiereicher als die der Neutramoleküle. Dies scheint auf den ersten Blick ein Widerspruch zu den Ergebnissen der Geometrieoptimierungen, die kürzere Bindungslängen (also stärkere Bindungen) der Neutramoleküle voraussagen. Insgesamt handelt es sich bei den durch die Anionen besetzten Orbitalen jedoch um schwach bindende Orbitale, und beim Bindungsbruch muß die gesamte Elektronenstruktur berücksichtigt werden. Eine isolierte Betrachtung der an der Bindung beteiligten Orbitale führt zu dem scheinbaren Widerspruch.

Angeregte Zustände:

In der folgenden Tabelle werden die globalen Minima und die drei tiefsten angeregten Zustände der untersuchten Moleküle noch einmal aufgelistet. Zusätzlich sind die jeweilige Symmetrie der Wellenfunktion, die relativen Energien auf CASSCF und MRCI-Niveau und die

Molekül	E/Übergangsdipolmoment.	\tilde{X}	\tilde{A}	\tilde{B}	\tilde{C}
SeS₂ C_{2v} offen		1A_1	1A_2	1B_2	1B
$r_{S-Se}=2,066\text{Å}$	E _{CASSCF}	0,00	1,57	1,72	3,19
$\alpha_{S-Se-S}=114,9^\circ$	E _{MRCI}	0,00	1,54	1,67	3,04
	$\langle \tilde{X} \mu \Psi_{anreg} \rangle$		0,044	0,0544	2,752
SeS₂⁻ C_{2v} offen		2B_1	2B_2	2A_1	2A_2
$r_{S-Se}=2,135\text{Å}$	E _{CASSCF}	0,00	1,58	1,67	1,94
$\alpha_{S-Se-S}=113,5^\circ$	E _{MRCI}	0,00	1,61	1,69	1,93
	$\langle \tilde{X} \mu \Psi_{anreg} \rangle$		0,000	0,025	1,107
Se₂S C_{2v} geschl.		1A_1	1B_2	1A_2	1B_1
$r_{S-Se}=2,237\text{Å}$	E _{CASSCF}	0,00	2,43	2,42	5,16
$\alpha_{Se-S-Se}=63,6^\circ$	E _{MRCI}	0,00	2,34	2,37	4,98

<i>Molekül</i>	$E(\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}) [eV]$	$E(\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}) [eV]$	$E(\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}) [eV]$
S_3^-	1,73	1,83	2,17
SeS_2^-	1,58	1,67	1,94
SSe_2^-	1,32	1,57	2,95
Se_3^-	1,316	1,53	1,61

Tabelle 50: Vergleich der Anregungsenergien der dreiatomigen Schwefel Selen Chalkogenide

Schlußbemerkung:

Mit Hilfe der durchgeführten Rechnungen konnten einige Trends und kontinuierliche Änderungen in der Gruppe der triatomigen Chalkogenide bewiesen werden. Trotz des hohen Niveaus der Rechnungen ergaben sich aber für einige der berechneten Parameter klare Differenzen beim Vergleich der Ergebnisse der einzelnen ab initio Rechenmethoden. Als Beispiel sei hier noch einmal auf die großen Differenzen der adiabatischen Elektronenaffinitäten auf MRCI und CCSD(T)-Niveau hingewiesen. Eine endgültige und genaue Beurteilung der Qualität der Rechnungen kann erst mit Hilfe experimenteller Daten erfolgen. Dennoch war es möglich durch Vergleiche mit den experimentellen und berechneten Eigenschaften des Thiozons gute Prognosen über die untersuchten Moleküle abzugeben.

Aus Zeitmangel konnten die Ergebnisse der Kationen nicht mehr ausgiebig diskutiert werden. In der Arbeit sind jedoch die optimierten Minima der Kationen mit angegeben, da die Berechnungen kurz vor dem Abgabetermin der Diplomarbeit noch beendet werden konnten.

6 Literaturverzeichnis

- ¹ R. Steudel, *Chemie in unserer Zeit*, **5** 226 (1996)
- ² R. Zellner, *Chemie in unserer Zeit*, **5**, 230 (1993)
- ³ W. Koch, G. Frenking, G. Steffen, D. Reinen, M. Jansen, W. Assenmacher, *J. Chem. Phys.* **99** (2), 1271 (1993)
- ⁴ W. Koch, J. Natterer, C. Heinemann, *J. Chem. Phys.* **102** (15), 6159 (1995)
- ⁵ C. Heinemann, W. Koch, G. Lindner, D. Reinen, P. Widmark, *Phys. Rev. A* **54** (3), 1979 (1996)
- ⁶ M. Klessinger, J. Michl, *Lichtabsorption organischer Moleküle*, Seite 169, VCH Weinheim (1989)
- ⁷ S. Xantheas, G. Atchity, S. Elbert, K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* **94** (12), 8054 (1991)
- ⁸ P. Atkins *Physikalische Chemie*, Seite 481, 1. Auflage VCH Weinheim (1990)
- ⁹ W. Heisenberg, *Zeitschr. F. Phys.*, **34**, 879 (1925)
- ¹⁰ M. Born, P. Jordan, *Zeitschr. f. Phys.*, **34**, 858 (1925)
- ¹¹ M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan, *Zeitschr. f. Phys.* **35**, 557 (1926)
- ¹² E. Schrödinger, *Ann. d. Physik.*, **79**, 361 und 489 (1926); **80**, 437 (1926); **81**, 109 (1926)
- ¹³ W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, Seite 2, Verlag Chemie Weinheim (1975)
- ¹⁴ A. Szabo, N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Seite 41, Dover Publ.Inc. New York (1989)
- ¹⁵ M. Klessinger, *Elektronenstruktur organischer Moleküle*, Seite 201 VCH Weinheim (1982)
- ¹⁶ A. Szabo, N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Seite 10, Dover Publ.Inc. New York (1989)
- ¹⁷ C. Hall, *Proc. Roy. Soc.*, **A205**, 541 (1951)
- ¹⁸ C. Roothan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951)
- ¹⁹ C. Hall, *Proc. Roy. Soc.*, **A 205**, 541 (1951)
- ²⁰ J. Almlöf, K. Faegri, K. Korsell, *J. Comp. Chem.*, **3**, 385 (1982)
- ²¹ S. Langhoff, E. Davidson, *Int. Quant. Chem.* **8**, 61 (1974)
- ²² C. Möller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934)
- ²³ R. J. Bartlett, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **32**, 359 (1981)

- ²⁴ A. Szabo, N. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, Seite 323, Dover Publ.Inc. (1989)
- ²⁵ B. O. Roos (Ed.) Lecture Notes in Quantum Chemistry Seite 272 Springer Verlag (1992)
- ²⁶ P.J. Knowles, C. Hampel, H.-J. Werner, J. Chem. Phys. **99** (7) 5219, (1993)
- ²⁷ D. Feller, E.R. Davidson, Chem. Rev. **86**, 681 (1986)
- ²⁸ K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd (Hrsg), Reviews in Computational Chemistry I, VCH Weinheim (1990)
- ²⁹ P. W. Atkins, Physikalische Chemie, Seite 344, VCH Weinheim (1990)
- ³⁰ S.F. Boys, Proc. Roy. Soc. A **200**, 542 (1950)
- ³¹ P.C. Hariharan, J. A. Pople, Theoret. Chim. Acta **28** 213 (1973)
- ³² J. Almlöf, P.R. Taylor, J.Chem.Phys. **86** 4070 (1987)
- ³³ P.-O. Widmark, P.-A. Malmqvist, B.O. Roos, Theor. Chim. Acta **77**, 291 (1990)
- ³⁴ J. Frank, Trans. Faraday Soc., **21** 536 (1926)
- ³⁵ E.U. Condon, Phys.Rev., **32**, 858 (1928)
- ³⁶ F.A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, John Wiley and Sons, Inc. (1963)
- ³⁷ M. Klessinger, Elektronenstruktur organischer Moleküle, Seite 71, Verlag Chemie Weinheim (1982)
- ³⁸ R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. **23**, 1997, (1955)
- ³⁹ Gaussian 94, Revision B.3, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Peterson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez und J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (1995)
- ⁴⁰ W. Koch, Moderne Methoden und ihre Anwendungen in der organischen Chemie, Skript zur gleichnamigen Vorlesung an der TU-Berlin
- ⁴¹ R. Fletcher, Practical Methods of Optimization, Wiley, New York (1981)
- ⁴² MOLPRO96, a package of ab initio programs written by H. J. Werner und P. J. Knowles, Beiträge von: J. Almlöf, R. D. Amos, M. J. O. Deegan, S. T. Elbert, C. Hampel, W. Meyer, K. Peterson, R. Pitzer, A. J. Stone und P. R. Taylor

- ⁴³ ACES II, Quantum Theory Projekt by various authors, Department of Chemistry and Physics, University of Florida, Gainesville (1995)
- ⁴⁴ Microcal Origin 3.73, Microcal Software, Inc. Northampton (1991-95)
- ⁴⁵ W. Koch, J. Natterer, C. Heinemann, J. Chem. Phys. **102** (15), 6159 (1995)
- ⁴⁶ S. Hunsicker, R.O. Jones, G. Ganteför, J. C. Phys. **102**, 5917 (1995)
- ⁴⁷ C. Heinemann, W. Koch, G. Lindner, D. Reinen, Phys. Rev. A **52** 1024 (1995)
- ⁴⁸ E.R. Davidson, in The World of Quantum Chemistry, edited by R. Daudel, B. Pullmann, Reidel, Dordrecht (1974)
- ⁴⁹ G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure III, D. Van Nostrand Company, Inc. New York, (1966)
- ⁵⁰ R.F.W. Bader, Atoms in Molecules, Clarendon Press, Oxford (1994)
- ⁵¹ R.H. Hertwig, W. Koch, D. Schröder, H. Schwarz, J. Phys. Chem. **100** 12253 (1996)
- ⁵² K. Balasubramanian, D. Dai, J. Chem. Phys. **99** (7) 5239 (1993)

7 Tabellenanhang

Ergebnisse der Geometrieoptimierungen auf MP2-Niveau

Molekül :					
	offene Form 1A_1	offene Form 3B_2	offene Form $^1A'$	offene Form $^3A''$	geschlossen 1A_1
r1[Å]	2,08011	2,15792	1,94970	1,94778	2,23069
r2[Å]	2,08011	2,15792	2,11138	2,238697	2,23069
a [°]	114,79839	104,91946	117,43204	104,6087822	56,48480
E _{HF} [H]	-3192,56346	-3192,5932	-3192,5433	-3192,5733298	-3192,5722317
E _{MP2} [H]	-3192,94542	-3192,90366	-3192,93058	-3192,8895916	-3192,9257964
E _{PUHF} [H]		-3192,59746		-3192,5774659	
E _{PMP2-0} [H]		-3192,90608		-3192,8919558	
<S ² >		2,021		2,022	
ZPE [H]	0,002891	0,002272	0,003172	0,002423	0,003024

Tabelle 51: Selendisulfid: Singulett und Triplett-Minima auf MP2-Niveau (Basis:6-31G*)

Molekül :			
	offene Form 2B_1	offene Form $^2A''$	geschlossen $^2A'$
r1[Å]	2,1366	2,0112	2,0708
r2[Å]	2,1366	2,15636	2,2585
a [°]	113,37055	115,23356857	83,9695
E _{HF} [H]	-3192,660002	-3192,6440376	-3192,6193674
E _{MP2} [H]	-3193,0104281	-3192,9963525	-3192,9653013
E _{PUHF} [H]	-3192,6652222	-3192,647454	-3192,6234305
E _{PMP2-0} [H]	-3193,0122479	-3192,9982817	-3192,9678394
<S ² >	0,765	0,766	0,773
Zero-Point Corr. [H]	0,002805	0,003432	0,003604

Tabelle 52: Selendisulfid: Minima der Anionen auf MP2-Niveau (Basis:6-31G*)

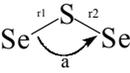
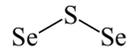
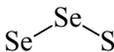
Molekül :						
	offene Form 1A_1	offene Form 3A_2	offene Form $^1A'$	offene Form $^3A''$	geschlossen 1A_1	geschlossen $^3A''$
r1[Å]	2,11229	2,15054	2,22862	2,35736	2,2483	3,231619
r2[Å]	2,11229	2,15054	2,08048	2,06856	2,2483	2,114329
a [°]	116,4941	91,27210	114,81301	102,61109	63,20772	43,24716
E _{HF} [H]	-5192,61785	-5192,63221	-5192,63858	-5192,66381	-5192,66049	-5192,65353
E _{MP2} [H]	-5192,99784	-5192,97533	-5193,0117	-5192,97100	-5193,00532	-5192,96166
E _{PUHF} [H]		-5192,36742		-5192,66821		-5192,65743
E _{PMP2-0} [H]		-5192,97870		-5192,97381		-5192,96394
<S ² >		2,041		2,025		2,022
Zero-Point Corr. [H]	0,002701	0,002939	0,00245	0,002100	0,002541	0,002130

Tabelle 53: Diselensulfid: Singulett und Triplett-Minima auf MP2-Niveau (Basis:6-31G*)

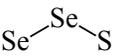
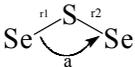
Molekül :			
	offene Form 2B_2	offene Form ${}^2A'$	geschlossen 2B_1
r1[Å]	2,1618	2,2764	2,2391
r2[Å]	2,1618	2,1377	2,2391
a [°]	114,3942	113,4469	83,1504
E _{HF} [H]	-5192,7189804	-5192,7368665	-5192,7038927
E _{MP2} [H]	-5193,0660297	-5193,0786652	-5193,0445436
E _{PUHF} [H]	-5192,722	-5192,7401238	-5192,7076269
E _{PMP2-0} [H]	-5193,0679772	-5193,0805011	-5193,0467281
<S ² >	0,766	0,766	0,77
ZeroPoint Corr. [H]	0,003972	0,002464	0,002554

Tabelle 54: Diselensulfid: Minima der Anionen auf MP2-Niveau (Basis:6-31G*)

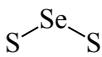
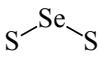
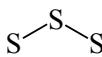
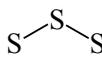
Molekül :					
	offene Form 1A_1	offene Form 3B_1	offene Form ${}^1A'$	offene Form ${}^3A''$	geschlossen 1A_1
r1[Å]	2,06329	2,07954	1,93901	2,03706	2,179
r2[Å]	2,06329	2,07954	2,08299	2,07972	2,179
a [°]	115,23028	126,0207	117,07595	90,35491	56,2048
E _{HF} [H]	-3194,84512	-3194,82501	-3194,84259	-3194,85573	-3194,863362
E _{MP2} [H]	-3195,35052	-3195,29520	-3195,34786	-3195,29739	-3195,3452729
E _{PUHF} [H]		-3194,83450		-3194,8616	
E _{PMP2-0} [H]		-3195,30234		-3195,30107	
<S ² >		2,114		2,038	

Tabelle 55: Selendisulfid: Singulett und Triplett-Minima auf MP2-Niveau (Basis:6-311G(2df))

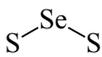
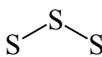
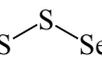
Molekül :			
	offene Form 2B_1	offene Form ${}^2A''$	geschlossen ${}^2A'$
r1[Å]	2,1231	2,009	2,082
r2[Å]	2,1231	2,1288	2,2123
a [°]	113,3809	114,5026	83,3623
E _{HF} [H]	-3194,9440451	-3194,9413338	-3194,913775
E _{MP2} [H]	-3195,4316783	-3195,4269977	-3195,3977933
E _{PUHF} [H]	-3194,9487339	-3194,9463408	-3194,9188521
E _{PMP2-0} [H]	-3195,4346276	-3195,4301355	-3195,4010084
<S ² >	0,777	0,778	0,779

Tabelle 56: Selendisulfid: Minima der Anionen auf MP2-Niveau (Basis:6-311G(2df))

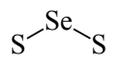
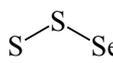
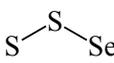
Molekül :			
	offene Form 2B_1	offene Form ${}^2A''$	geschlossen ${}^2A'$
r1[Å]	2,135285518	2,0059	2,0814847
r2[Å]	2,135285518	2,15636	2,2296811
a [°]	113,4950618	115,23357	84,2
E _{HF} [Hart]	-3195,04830192		-3195,01858137
E _{MP2} [H]			
E _{CCSD(T)} [H]	-3195,65002133	-3195,64705571	-3195,61709684
E _{CCSD(T)} [H]	-3195,65093510	-3195,64790313	-3195,61752107
E _{CCSD-T} [H]	-3195,64972737	-3195,64676645	-3195,61689140
E _{CCSD} [H]	-3195,61302852	-3195,61042548	-3195,58134850

Tabelle 60: Selendisulfid Absolute Energien der Anionen auf CCSD(T)-Niveau

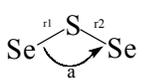
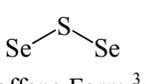
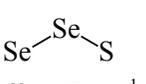
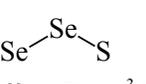
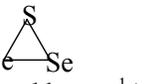
Molekül :					
	offene Form 1A_1	offene Form 3A_2	offene Form ${}^1A'$	offene Form ${}^3A'$	geschlossen 1A_1
r1[Å]	2,09355	2,148889156	2,216791813	2,36	2,2374
r2[Å]	2,09355	2,148889156	2,0676576	2,08	2,2374
a [°]	116,92656	92,02215183	114,7754732	95,58	63,64801
E _{HF} [H]	-5197,30039804	-5197,29590349	-5197,30538050	-5197,31685209	-5197,32866597
E _{MP2} [H]	-5197,83467433		-5197,83762794		-5197,83822083
E _{CCSD(T)} [H]	-5197,88847106	-5197,86722487	-5197,89268589	-5197,86012205	-5197,89456878
E _{CCSD(T)} [H]	-5197,88988051	-5197,86786525	-5197,89423151	-5197,86134513	-5197,89512992
E _{CCSD-T} [H]	-5197,88003813	-5197,86695945	-5197,89224139	-5197,86007217	-5197,89436887
E _{CCSD} [H]	-5197,84705329	-5197,82990694	-5197,85141607	-5197,82868071	-5197,86104963

Tabelle 61: Diselensulfid, Absolute Energien der Singulett und Triplett-Minima auf CCSD(T)-Niveau

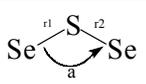
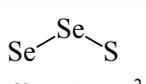
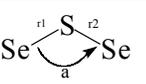
Molekül :			
	offene Form 2B_2	offene Form ${}^2A'$	geschlossen 2B_1
r1[Å]	2,1618	2,28751483	2,233638
r2[Å]	2,1618	2,133867824	2,233638
a [°]	114,8474	113,6440284	83,7578169
E _{HF} [H]	-5197,39837342	-5197,40197873	-5197,37716344
E _{CCSD(T)} [H]	-5197,98305996	-5197,98665392	-5197,95973801
E _{CCSD(T)} [H]	-5197,98386351	-5197,98754376	-5197,96014251
E _{CCSD-T} [H]	-5197,98279526	-5197,98638284	-5197,95955524
E _{CCSD} [H]	-5197,94719799	-5197,95078861	-5197,92506148

Tabelle 62: Diselensulfid, Absolute Energien der Singulett und Triplett-Minima auf CCSD(T)-Niveau

Angeregte Zustände der Anionen auf Coupled Cluster-Niveau:

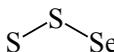
	${}^2A'' = \tilde{X}$	${}^2A' = \tilde{A}$	${}^2A' = \tilde{B}$
offene Form C_s			
		$r1[\text{Å}] = 2,01$	
		$r2[\text{Å}] = 2,16$	
		$a [^\circ] = 115,23$	
$E_{\text{HF}} [\text{H}]$		-3195,01284064	-3194,91820672
$E_{\text{CCSD(T)}} [\text{H}]$	-3195,64705571	-3195,59178131	-3195,55457298
$E_{\text{CCSD(T)}} [\text{H}]$	-3195,64790313	-3195,59265177	-3195,55637422
$E_{\text{CCSD-T}} [\text{H}]$	-3195,64676645	-3195,59151714	-3195,55421211
$E_{\text{CCSD}} [\text{H}]$	-3195,61042548	-3195,55989510	-3195,50744822

Tabelle 63: Angeregte Zustände des offenen Selendisulfidanions in C_s -Symmetrie

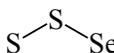
	${}^2A' = \tilde{X}$	${}^2A'' = \tilde{A}$	${}^2A'' = \tilde{B}$
geschlossen C_s			
		$r1[\text{Å}] = 2,08$	
		$r2[\text{Å}] = 2,23$	
		$a [^\circ] = 84,218$	
$E_{\text{HF}} [\text{H}]$	-3195,01858137	-3194,99972840	-3194,79918916
$E_{\text{CCSD(T)}} [\text{H}]$	-3195,61709684	-3195,60543453	-3195,41434658
$E_{\text{CCSD(T)}} [\text{H}]$	-3195,61752107	-3195,60629815	-3195,41571818
$E_{\text{CCSD-T}} [\text{H}]$	-3195,61689140	-3195,60514883	-3195,41414586
$E_{\text{CCSD}} [\text{H}]$	-3195,58134850	-3195,56791676	-3195,41434658

Tabelle 64: Angeregte Zustände des geschlossenen Selendisulfidanions in C_s -Symmetrie

Molekül :	${}^2B_2 = \tilde{X}$	${}^2B_1 = \tilde{A}$	${}^2A_1 = \tilde{B}$	${}^2A_2 = \tilde{C}$
				
offene Form C_{2v}				
		$r1[\text{Å}] = 2,14$		
		$r2[\text{Å}] = 2,14$		
		$a [^\circ] = 113,50$		
$E_{\text{HF}} [\text{H}]$	-5197,30039804	-5197,29590349	-5197,30538050	-5197,31685209
$E_{\text{MP2}} [\text{H}]$	-5197,83467433		-5197,83762794	
$E_{\text{CCSD(T)}} [\text{H}]$	-5197,88847106	-5197,86722487	-5197,89268589	-5197,86012205
$E_{\text{CCSD(T)}} [\text{H}]$	-5197,88988051	-5197,86786525	-5197,89423151	-5197,86134513
$E_{\text{CCSD-T}} [\text{H}]$	-5197,88003813	-5197,86695945	-5197,89224139	-5197,86007217
$E_{\text{CCSD}} [\text{H}]$	-5197,84705329	-5197,82990694	-5197,85141607	-5197,82868071

Tabelle 65: Angeregte Zustände des offenen Selendisulfidanions in C_{2v} -Symmetrie

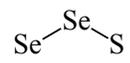
Molekül :	${}^2A'' = \tilde{X}$	${}^2A' = \tilde{A}$	${}^2A' = \tilde{B}$
			
offen Form C_s			
$r1[\text{\AA}] = 2,29$ $r2[\text{\AA}] = 2,13$ $a[^\circ] = 113,64$			
$E_{\text{HF}} [\text{H}]$	-5197,40197873	-5197,3424512	-5197,27929150
$E_{\text{CCSD(T)}} [\text{H}]$	-5197,98665392	-5197,92960785	-5197,89906770
$E_{\text{CCSD(T)}} [\text{H}]$	-5197,98754376	-5197,93002327	-5197,90092130
$E_{\text{CCSD-T}} [\text{H}]$	-5197,98638284	-5197,92937902	-5197,89871999
$E_{\text{CCSD}} [\text{H}]$	-5197,95078861	-5197,89354062	-5197,85309247

Tabelle 66: Angeregte Zustände des offenen Diselensulfidations in C_s -Symmetrie

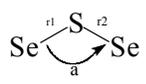
Molekül :	${}^2B_2 = \tilde{X}$	${}^2B_1 = \tilde{A}$	${}^2A_1 = \tilde{B}$	${}^2A_2 = \tilde{C}$
				
offene Form C_{2v}				
$r1[\text{\AA}] = 2,16$ $r2[\text{\AA}] = 2,16$ $a[^\circ] = 114,85$				
$E_{\text{HF}} [\text{H}]$	-5197,39837342	-5197,35336325	-5197,34574929	-5197,33146329
$E_{\text{CCSD(T)}} [\text{H}]$	-5197,98305996	-5197,93701899	-5197,93133860	-5197,92442682
$E_{\text{CCSD(T)}} [\text{H}]$	-5197,98386351	-5197,93741177	-5197,93176031	-5197,92527247
$E_{\text{CCSD-T}} [\text{H}]$	-5197,98279526	-5197,93679053	-5197,93112137	-5197,92406575
$E_{\text{CCSD}} [\text{H}]$	-5197,94719799	-5197,90177744	-5197,89558434	-5197,88608618

Tabelle 67: Angeregte Zustände des offenen Diselensulfidations in C_{2v} -Symmetrie

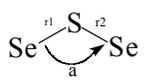
Molekül :	${}^2B_1 = \tilde{X}$	${}^2B_2 = \tilde{A}$	${}^2A_2 = \tilde{B}$	${}^2A_1 = \tilde{C}$
				
geschlossen C_{2v}				
$r1[\text{\AA}] = 2,23$ $r2[\text{\AA}] = 2,23$ $a[^\circ] = 83,76$				
$E_{\text{HF}} [\text{H}]$	-5197,37716344	-5197,35106743	-5197,32732346	-5197,28858185
$E_{\text{CCSD(T)}} [\text{H}]$	-5197,95973801	-5197,94231163	-5197,91805649	-5197,88191737
$E_{\text{CCSD(T)}} [\text{H}]$	-5197,96014251	-5197,94311337	-5197,9187903	-5197,88235834
$E_{\text{CCSD-T}} [\text{H}]$	-5197,95955524	-5197,94208079	-5197,91795722	-5197,88167722
$E_{\text{CCSD}} [\text{H}]$	-5197,92506148	-5197,90545488	-5197,88136713	-5197,84437472

Tabelle 68 Angeregte Zustände des geschlossenen Diselensulfidations in C_{2v} -Symmetrie

Angeregte Zustände auf CASSCF/MRCI-Niveau:

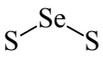
Molekül :	${}^1A_1 = \tilde{X}$	${}^1A_2 = \tilde{A}$	${}^1B_2 = \tilde{B}$	${}^1B_1 = \tilde{C}$
 <i>offene Form</i> C_{2v}				
	$r1[\text{Å}] = 2,07$ $r2[\text{Å}] = 2,07$ $a [^\circ] = 114,90$			
$E_{\text{CASSCF}} [\text{H}]$	-3195,0550881	-3194,99740760	-3194,99189576	-3194,93802074
$E_{\text{MRCI}} [\text{H}]$	-3195,47578210	-3195,41923715	-3195,41452939	-3195,36419113
$E_{\text{MRCI+Davidson}} [\text{H}]$	-3195,54496994	-3195,48902307	-3195,48464480	-3195,43645066
$E_{\text{MRCI+Pople}} [\text{H}]$	-3195,54605707	-3195,49017791	-3195,48583306	-3195,43790242

Tabelle 69: Angeregte Zustände des offenen Selendisulfidmoleküls in C_{2v} -Symmetrie

Molekül :	${}^1A_1 = \tilde{X}$	${}^1A_2 = \tilde{A}$	${}^1B_1 = \tilde{B}$	${}^1B_2 = \tilde{C}$
 <i>geschlossen</i> C_{2v}				
	$r1[\text{Å}] = 2,23$ $r2[\text{Å}] = 2,23$ $a [^\circ] = 56,32$			
$E_{\text{CASSCF}} [\text{H}]$	-3195,04364076	-3194,94866859	-3194,94846980	-3194,85839133
$E_{\text{MRCI}} [\text{H}]$	-3195,46821232	-3195,37655396	-3195,37518177	-3195,28696422
$E_{\text{MRCI+Davidson}} [\text{H}]$	-3195,53805185	-3195,44812915	-3195,44656932	-3195,35932678
$E_{\text{MRCI+Pople}} [\text{H}]$	-3195,53915117	-3195,44942671	-3195,44786472	-3195,36073633

Tabelle 70: Angeregte Zustände des geschlossenen Selendisulfidmoleküls in C_{2v} -Symmetrie

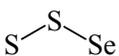
Molekül :	${}^1A' = \tilde{X}$	${}^1A'' = \tilde{A}$	${}^1A'' = \tilde{B}$	${}^1A' = \tilde{C}$
 <i>offene Form</i> C_s				
	$r1[\text{Å}] = 1,93$ $r2[\text{Å}] = 2,09$ $a [^\circ] = 116,84$			
$E_{\text{CASSCF}} [\text{H}]$	-3195,05232622	-3195,00486119	-3194,99465094	-3194,94603844
$E_{\text{MRCI}} [\text{H}]$	-3195,47238929	-3195,42446426	-3195,41511521	-3195,36679595
$E_{\text{MRCI+Davidson}} [\text{H}]$	-3195,5416786	-3195,49352192	-3195,48460870	-3195,43641188
$E_{\text{MRCI+Pople}} [\text{H}]$	-3195,54278851	-3195,49461394	-3195,48574927	-3195,43756495

Tabelle 71: Angeregte Zustände des offenen Selendisulfidmoleküls in C_s -Symmetrie

Anionen:

Molekül :	${}^2B_2 = \tilde{X}$	${}^2B_1 = \tilde{A}$	${}^2A_1 = \tilde{B}$	${}^2A_2 = \tilde{C}$
 offene Form C_{2v}				
r1[Å]=2,14 r2[Å]=2,14 a [°]=113,50				
E_{CASSCF} [H]	-3195,10305082	-3195,04506840	-3195,04165690	-3195,03177265
E_{MRCI} [H]	-3195,54920927	-3195,49017111	-3195,48699882	-3195,47844746
$E_{\text{MRCI+Davidson}}$ [H]	-3195,62790485	-3195,56850743	-3195,56542492	-3195,55771528
$E_{\text{MRCI+Pople}}$ [H]	-3195,62995139	-3195,57051814	-3195,56744524	-3195,55985103

Tabelle 72: Angeregte Zustände des offenen Selendisulfidanions in C_{2v} -Symmetrie

Molekül :	${}^2A'' = \tilde{X}$	${}^2A' = \tilde{A}$	${}^2A' = \tilde{B}$	${}^2A'' = \tilde{C}$
 offene Form C_s				
r1[Å]=2,01 r2[Å]=2,16 a [°]=115,23				
E_{CASSCF} [H]	-3195,10285802	-3195,04926243	-3195,04519442	-3195,03450216
E_{MRCI} [H]	-3195,54708616	-3195,49280952	-3195,48917050	-3195,47958403
$E_{\text{MRCI+Davidson}}$ [H]	-3195,62513433	-3195,57064372	-3195,56720852	-3195,55831029
$E_{\text{MRCI+Pople}}$ [H]	-3195,62711714	-3195,57260671	-3195,56919637	-3195,56039157

Tabelle 73: Angeregte Zustände des offenen Selendisulfidanions in C_s -Symmetrie

Molekül :	${}^2A' = \tilde{X}$	${}^2A'' = \tilde{A}$	${}^2A'' = \tilde{B}$	${}^2A' = \tilde{C}$
 geschlossen C_s				
r1[Å]=2,08 r2[Å]=2,23 a [°]=84,2				
E_{CASSCF} [H]	-3195,07087736	-3195,05744740	-3195,02530634	-3194,99179765
E_{MRCI} [H]	-3195,51531715	-3195,50308668	-3195,47184801	-3195,43771433
$E_{\text{MRCI+Davidson}}$ [H]	-3195,59386206	-3195,58238777	-3195,55168107	-3195,51741745
$E_{\text{MRCI+Pople}}$ [H]	-3195,59592813	-3195,58455807	-3195,55392384	-3195,51965374

Tabelle 74: Angeregte Zustände des geschlossenen Selendisulfidanions in C_s -Symmetrie

Diselensulfid

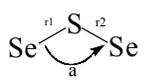
Molekül	${}^1A_1 = \tilde{X}$	${}^1A_2 = \tilde{A}$	${}^1B_2 = \tilde{B}$	${}^1B_1 = \tilde{C}$
 <i>offene Form</i> C_{2v}				
r1[Å]=2,09 r2[Å]= 2,09 a [°]=116,93				
E_{CASSCF} [H]	-5197,40181834	-5197,35743679	-5197,35094628	-5197,29113243
E_{MRCI} [H]	-5197,80936044	-5197,76616139	-5197,76040679	-5197,70537497
E_{MRCI+Davidson} [H]	-5197,87466399	-5197,83193748	-5197,82647436	-5197,77431743
E_{MRCI+Pople} [H]	-5197,87545444	-5197,83277248	-5197,82733688	-5197,77551712

Tabelle 75: Angeregte Zustände des offenen Diselensulfidmoleküls in C_{2v} -Symmetrie

Molekül :	${}^1A_1 = \tilde{X}$	${}^1B_2 = \tilde{A}$	${}^1A_2 = \tilde{B}$	${}^1B_1 = \tilde{C}$
 <i>geschlossen</i> C_{2v}				
r1[Å]=2,24 r2[Å]= 2,24 a [°]=63,65				
E_{CASSCF} [H]	-5197,39727313	-5197,30791770	-5197,30827576	-5197,20734496
E_{MRCI} [H]	-5197,81091853	-5197,72458783	-5197,72349663	-5197,62768165
E_{MRCI+Davidson} [H]	-5197,87751128	-5197,79280024	-5197,79113671	-5197,69806293
E_{MRCI+Pople} [H]	-5197,87836005	-5197,79382807	-5197,79210923	-5197,69934876

Tabelle 76: Angeregte Zustände des geschlossenen Diselensulfidmoleküls in C_{2v} -Symmetrie

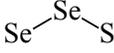
Molekül	${}^1A' = \tilde{X}$	${}^1A'' = \tilde{A}$	${}^1A''' = \tilde{B}$	${}^1A'''' = \tilde{C}$
 <i>offene Form Cs</i>				
$r1[\text{\AA}] = 2,22$ $r2[\text{\AA}] = 2,07$ $a [^\circ] = 114,78$				
$E_{\text{CASSCF}} [\text{H}]$	-5197,40497972	-5197,35642855	-5197,34720145	-5197,29653914
$E_{\text{MRCI}} [\text{H}]$	-5197,81327298	-5197,76583084	-5197,75737100	-5197,71016099
$E_{\text{MRCI} + \text{Davidson}} [\text{H}]$	-5197,8788587	-5197,83197327	-5197,82385282	-5197,77868537
$E_{\text{MRCI} + \text{Pople}} [\text{H}]$	-5197,87966801	-5197,83284838	-5197,82476223	-5197,77983302

Tabelle 77: Angeregte Zustände des offenen Diselensulfidmoleküls in C_s -Symmetrie

Anionen:

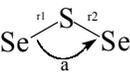
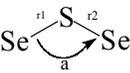
Molekül Anion :	${}^2B_2 = \tilde{X}$	${}^2B_1 = \tilde{A}$	${}^2A_1 = \tilde{B}$	${}^2A_2 = \tilde{C}$
 <i>offene Form C_{2v}</i>				
$r1[\text{\AA}] = 2,16$ $r2[\text{\AA}] = 2,16$ $a [^\circ] = 114,85$				
$E_{\text{CASSCF}} [\text{H}]$	-5197,45488040	-5197,40923503	-5197,40337322	-5197,39490228
$E_{\text{MRCI}} [\text{H}]$	-5197,88714716	-5197,84103682	-5197,83544332	-5197,82806862
$E_{\text{MRCI} + \text{Davidson}} [\text{H}]$	-5197,96154093	-5197,91526523	-5197,90980159	-5197,90306934
$E_{\text{MRCI} + \text{Pople}} [\text{H}]$	-5197,96319917	-5197,91690709	-5197,91145879	-5197,90480887

Tabelle 78 Angeregte Zustände des offenen Diselensulfidanions in C_{2v} -Symmetrie

Molekül Anion :	${}^2B_1 = \tilde{X}$	${}^2B_2 = \tilde{A}$	${}^2A_2 = \tilde{B}$	${}^2A_1 = \tilde{C}$
 <i>geschlossen C_{2v}</i>				
$r1[\text{\AA}] = 2,23$ $r2[\text{\AA}] = 2,23$ $a [^\circ] = 83,76$				
$E_{\text{CASSCF}} [\text{H}]$	-5197,42895269	-5197,41041063	-5197,38390353	-5197,34911895
$E_{\text{MRCI}} [\text{H}]$	-5197,86174844	-5197,84404715	-5197,81861941	-5197,78323314
$E_{\text{MRCI} + \text{Davidson}} [\text{H}]$	-5197,93662348	-5197,91948957	-5197,89464321	-5197,85918195
$E_{\text{MRCI} + \text{Pople}} [\text{H}]$	-5197,93835089	-5197,92129368	-5197,89652095	-5197,86106243

<i>Molekül Anion :</i>	${}^2A'' = \tilde{X}$	${}^2A' = \tilde{A}$	${}^2A' = \tilde{B}$	${}^2A'' = \tilde{C}$
 <i>offene Form Cs</i>				
	r1[Å]=2,29 r2[Å]=2,13 a [°]=113,64			
E_{CASSCF} [H]	-5197,45703531	-5197,40585241	-5197,40155193	-5197,39336125
E_{MRCI} [H]	-5197,89048887	-5197,83833793	-5197,83417955	-5197,82722426
E_{MRCI+Davidson} [H]	-5197,96531500	-5197,91278117	-5197,90868389	-5197,90246160
E_{MRCI+Pople} [H]	-5197,96701695	-5197,91444227	-5197,91035181	-5197,90422406

Tabelle 80 Angeregte Zustände des offenen Diselensulfidmoleküls in C_s-Symmetrie