

**Quantenchemische Untersuchung der Adsorption
von Wassermolekülen an defekten
NaCl(100)- und MgO(100)-Oberflächen**

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Bernd Ahlswede

geboren am 13. Januar 1967

in Hameln

1998

Referent: Prof. Dr. K. Jug

Korreferent: Prof. Dr. J. Heidberg

Tag der Promotion: 28. Oktober 1998

Danksagungen

Mein erster Dank gilt meinen Eltern, die mich auf dem langen Weg meiner Ausbildung auch in schwierigen Zeiten stets unterstützt haben.

Herrn Prof. Dr. K. Jug danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit anzufertigen, und für die wertvollen Anregungen und Diskussionen.

Den Mitgliedern der Forschergruppe *Adsorbatwechselwirkungen an Ionenkristallen und Metallen* danke ich für die gute Zusammenarbeit und den Austausch wertvoller Informationen.

Meinen Kollegen Dr. Matthias Krack und Dr. Daniel Wichmann danke ich für das wunderbare Arbeitsklima in Raum 107 und für die vielen wertvollen Diskussionen und Hinweise.

Für die mühevollen Korrektur des Manuskripts danke ich Dr. Thomas Bredow, Dr. Gerald Geudtner und Dr. Daniel Wichmann.

Der gesamten Arbeitsgruppe danke ich für die angenehme und freundschaftliche Atmosphäre sowie für die wertvollen Diskussionen und Hinweise.

Die zur Erstellung dieser Arbeit notwendigen Berechnungen wurden am Regionalen Rechenzentrum Niedersachsen in Hannover auf einem Siemens-Nixdorf Vektorrechner VPP 300 sowie am Lehrgebiet für Theoretische Chemie an mehreren Workstations der Hersteller HP, IBM und Silicon Graphics durchgeführt.

Abstract

In der vorliegenden Arbeit wird die Auswirkung von Oberflächendefekten auf die Adsorption von Wassermolekülen an NaCl(100)- und MgO(100)-Oberflächen mit quantenchemischen Rechnungen untersucht. Die behandelten Defekte sind eine monoatomare Stufe sowie die Farbzentren F_s und M_s . Die Rechnungen werden mit der semiempirischen MO-Methode SINDO1 durchgeführt. Der Formalismus von SINDO1 wird zuvor in konsistenter Weise modifiziert und einheitlich für alle betrachteten Elemente gestaltet. Die anschließende Parameterisierung umfaßt die Elemente H, C, N, O, F sowie Na, Mg, Al, Si, P, S und Cl. Es wird dazu ein automatisches Parametrisierungsverfahren verwendet. Die Leistungsfähigkeit der neuen SINDO1-Version wird dokumentiert und mit der alten SINDO1-Version verglichen. Die Simulation von Oberflächen erfolgt durch Clustermodelle, die einen Ausschnitt aus dem Festkörper darstellen. Die Cluster werden hinsichtlich ihrer Eignung als Festkörpermodelle untersucht. Defekte werden durch Entfernen einzelner Atome aus diesen Clustern erzeugt. Für Farbzentren werden elektronische Absorptionsspektren berechnet, wobei die entsprechenden Cluster zur Eliminierung der Randeffekte in ein Feld von Pseudoatomen eingebettet werden. Die Adsorption von Wasser an Defekten wird anhand eines einzelnen H_2O -Moleküls betrachtet. Dabei wird zwischen molekularer und dissoziativer Adsorption unterschieden. Ermittelt werden Strukturdaten, Adsorptionsenergien und Schwingungsfrequenzen. Die Ergebnisse werden mit jenen der defektfreien Oberfläche und der Literatur verglichen.

Schlagwörter:

SINDO1

Adsorption: $H_2O/NaCl(100)$, $H_2O/MgO(100)$

Oberflächendefekte

Abstract

In the present work the influence of surface defects on the adsorption of water molecules at NaCl(100) and MgO(100) surfaces is studied with quantum chemical calculations. The investigated defects are a monoatomic step as well as the color centers F_s and M_s . The calculations are performed with the semiempirical MO method SINDO1. In a first step the formalism of SINDO1 is modified in a consistent manner and built uniformly for all involved elements. The following parametrization includes the elements H, C, N, O, F and Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl. For this parametrization an automatic procedure is used. The performance of the new SINDO1 version is documented and compared to the old SINDO1 version. The simulation of surfaces is done by using cluster models which represent cuts of the bulk. The clusters are investigated with respect to their reliability of describing bulk properties. Defects are generated by removing single atoms from these clusters. For color centers electronic absorption spectra are calculated whereby the clusters are embedded in a field of pseudoatoms in order to eliminate the effects of edges and corners. The adsorption of water at defects is studied by placing a single H_2O molecule at the defect site. In this study, both the molecular and the dissociative adsorption are considered. Structure data, adsorption energies and vibrational frequencies are calculated. The results are compared with those of the defect free surface and the literature.

Keywords:

SINDO1

Adsorption: $H_2O/NaCl(100)$, $H_2O/MgO(100)$

Surface defects

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der Quantenchemie	3
2.1	Schrödingergleichung	3
2.2	Born-Oppenheimer-Näherung	4
2.3	Hartree-Fock-Methode	4
2.4	Roothaan-Hall-Gleichungen	7
3	Die semiempirische MO-Methode SINDO1	10
3.1	INDO-Näherung	10
3.2	Die Methode SINDO1	11
3.3	Modifikation der Methode SINDO1	12
3.3.1	Basissatz	12
3.3.2	Rumpfmatrix	13
3.3.3	Zweielektronenintegrale	16
3.3.4	Orthogonalisierungskorrekturen	16
4	Parametrisierung	22
4.1	Das automatische Parametrisierungsverfahren	22
4.2	Optimierung der freien Parameter	26
4.3	Bildungsenthalpien	29
4.4	Optimierte Parameter für die Elemente H, C, N, O, F sowie Na, Mg, Al, Si, P, S und Cl	30
4.5	Statistische Auswertung der Fehler von SINDO1	33
5	Simulation von Oberflächen	38
5.1	Cluster als Modell des Festkörpers	38
5.2	Eigenschaften defekter Oberflächen	46

6	Adsorption von Wasser an defekten Oberflächen	58
6.1	Durchführung der Clusterrechnungen	59
6.2	Adsorption an NaCl(100)	64
6.2.1	Experimentelle und theoretische Grundlagen	64
6.2.2	Defektfreie Oberfläche	66
6.2.3	Monoatomare Stufe	68
6.2.4	Farbzentren F_s und M_s	69
6.3	Adsorption an MgO(100)	77
6.3.1	Experimentelle und theoretische Grundlagen	77
6.3.2	Defektfreie Oberfläche	78
6.3.3	Monoatomare Stufe	83
6.3.4	Farbzentren F_s und M_s	86
7	Zusammenfassung und Ausblick	92
A	Atom- und Moleküleigenschaften	95
	Literaturverzeichnis	114

Tabellenverzeichnis

1	Wichtungsfaktoren für verschiedene Arten von Observablen	23
2	Optimierte and feste Parameter für Elemente der ersten Reihe in [a.u].	31
3	Optimierte and feste Parameter für Elemente der zweiten Reihe in [a.u].	32
4	Mittlere absolute Fehler für Grundzustandseigenschaften der Elemente H, C, N, O und F.	35
5	Mittlere absolute Fehler für Grundzustandseigenschaften der Elemente Na, Mg, Al, Si, P, S und Cl.	36
6	Extrapolierte Festkörpereigenschaften für NaCl und MgO.	39
7	Berechnete Bandlücken (eV) für NaCl und MgO.	43
8	Berechnete atomare Nettoladungen für NaCl und MgO.	44
9	Optimierte Gitterkonstante R (Å) für die verwendeten Modellcluster. .	61
10	Relaxationseffekte an der Oberfläche bei $\text{Na}_{162}\text{Cl}_{162}$ und $\text{Mg}_{162}\text{O}_{162}$. . .	62
11	Strukturdaten R (Å), θ (°) und Dimerisierungsenergie D_e (kcal/mol) für $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{NH}_3)_2$ und $(\text{HF})_2$	64
12	Strukturdaten R (Å), ϕ , θ , ϑ (°) und Adsorptionsenergie E_{Ads} (kcal/mol) für H_2O an NaCl (defektfreie Oberfläche).	67
13	Strukturdaten R (Å), ϕ , θ , ϑ (°) und Adsorptionsenergie E_{Ads} (kcal/mol) für H_2O an NaCl (monoatomare Stufe).	69
14	Strukturdaten R (Å), ϕ (°) und Adsorptionsenergie E_{Ads} (kcal/mol) der molekularen H_2O -Adsorption an einem NaCl- F_s -Zentrum.	71
15	Strukturdaten R (Å), θ (°) und Adsorptionsenergie E_{Ads} (kcal/mol) der dissoziativen H_2O -Adsorption an einem NaCl- F_s -Zentrum.	71
16	Strukturdaten R (Å), θ (°) und Adsorptionsenergie E_{Ads} (kcal/mol) der dissoziativen Wasseradsorption an einem M_s -Zentrum.	74
17	Berechnete Schwingungsfrequenzen adsorbierter Spezies an einem F_s - Zentrum in cm^{-1}	76

18	Strukturdaten R (Å), ϕ , θ , ϑ (°) und Adsorptionsenergie E_{Ads} (kcal/mol) der molekularen H ₂ O-Adsorption an MgO (defektfreie Oberfläche).	81
19	Strukturdaten R (Å), ϕ , θ , ϑ (°) und Adsorptionsenergie E_{Ads} (kcal/mol) der dissoziativen H ₂ O-Adsorption an MgO (defektfreie Oberfläche).	81
20	Strukturdaten R (Å), ϕ , θ , ϑ (°) und Adsorptionsenergie E_{Ads} (kcal/mol) für H ₂ O an MgO (monoatomare Stufe).	85
21	Strukturdaten R (Å), θ (°) und Adsorptionsenergie E_{Ads} (kcal/mol) der dissoziativen H ₂ O-Adsorption an einem MgO-F _s -Zentrum.	88
22	Strukturdaten R (Å), θ (°) und Adsorptionsenergie E_{Ads} (kcal/mol) der dissoziativen H ₂ O-Adsorption an einem MgO-M _s -Zentrum.	90
23	Kennungen für verschiedene Arten von Observablen.	95
24	Atom- und Moleküleigenschaften der Elemente H, C, N, O und F	96
25	Atom- und Moleküleigenschaften der Elemente Na, Mg, Al, Si, P, S und Cl	104

Abbildungsverzeichnis

1	Bindungsenergie pro Einheit E_b in Abhängigkeit von der relativen mittleren Koordinationszahl k für NaCl.	40
2	Gitterkonstante R in Abhängigkeit von der relativen mittleren Koordinationszahl k für NaCl.	40
3	Bindungsenergie pro Einheit E_b in Abhängigkeit von der relativen mittleren Koordinationszahl k für MgO.	41
4	Gitterkonstante R in Abhängigkeit von der relativen mittleren Koordinationszahl k für MgO.	41
5	Schematische Darstellung von NaCl-Oberflächenfarbzentren.	45
6	Schematische Darstellung verschiedener Absorptionsprozesse unter Beteiligung eines Farbzentrums [69].	47
7	MO-Diagramm eines NaCl($7 \times 7 \times 6$)-Clusters mit interner Chlorfehlstelle (F_{b2} -Zentrum).	49
8	MO-Diagramm eines MgO($7 \times 7 \times 6$)-Clusters mit interner Sauerstofffehlstelle (F_{b2} -Zentrum).	49
9	Atomare Spindichten eines NaCl-Oberflächenfarbzentrums.	52
10	Berechnete elektronische Anregungsspektren für NaCl-Farbzentren (Oszillatorenstärke gegen Anregungsenergie).	53
11	Berechnete elektronische Anregungsspektren für MgO-Farbzentren (Oszillatorenstärke gegen Anregungsenergie).	56
12	Modellcluster für die glatte Oberfläche und eine monoatomare Stufe.	60
13	Darstellung einzelner Elemente in den Adsorbatstrukturen.	60
14	Struktur der Adsorption von H_2O an NaCl (defektfreie Oberfläche).	66
15	Struktur der Adsorption von H_2O an NaCl (monoatomare Stufe).	68
16	Struktur der Adsorption von H_2O an NaCl (Farbzentrum F_s).	70
17	Struktur der Adsorption von H_2O an NaCl (Farbzentrum M_s).	74
18	Struktur der Adsorption von H_2O an MgO (defektfreie Oberfläche).	80

19	Struktur der Adsorption von H ₂ O an MgO (monoatomare Stufe). . . .	84
20	Struktur der Adsorption von H ₂ O an MgO (Farbzentrum F _s).	87
21	Struktur der Adsorption von H ₂ O an MgO (Farbzentrum M _s).	89

1 Einleitung

Experimentelle Untersuchungen an Isolatoren spielten lange Zeit eine untergeordnete Rolle, was ihrem wissenschaftlichen und technologischen Stellenwert nicht gerecht wurde. Ein Grund dafür ist sicherlich, daß Isolatoren bislang hauptsächlich Meßmethoden wie Heliumatomstrahlstreuung oder Infrarotspektroskopie zugänglich waren. Erst die Technik, Isolatoren in dünnen Schichten auf Metall- oder Halbleitersubstraten aufwachsen zu lassen, ermöglichte die Verwendung elektronenspektroskopischer Meßmethoden, da hierdurch störende Aufladungen der Probe weitgehend verhindert werden. Großes Interesse gilt dabei der Adsorption kleiner Moleküle an diesen Isolatoroberflächen, da wichtige Erkenntnisse über deren Beschaffenheit und Eigenschaften gewonnen werden. Die Ergebnisse können sich jedoch qualitativ ändern, wenn bestimmte Defekte an diesen Oberflächen vorhanden sind. Es wird beispielsweise bei NaCl-Oberflächen gefunden, daß Wasser im Gegensatz zur defektfreien Oberfläche an Anionenfehlstellen dissoziativ adsorbiert wird.

Jeder reale Kristall besitzt in irgend einer Form Defekte, wobei es sich in der Regel um unbesetzte Gitterplätze, überschüssige Atome oder chemische Verunreinigungen handelt. Wichtige Festkörpereigenschaften werden durch Defekte stark beeinflußt oder sogar bestimmt. Eine faszinierende Eigenschaft ist die Färbung vieler Kristalle durch Kristallfehler. Die optische Absorption ist dabei charakteristisch für den jeweiligen Kristall. Ein in Gegenwart von Natriumdampf erhitzter NaCl-Kristall ist z.B. gelb gefärbt. Die Ursache für die Absorption von Licht sind Elektronen, die an eine Anionenfehlstelle gebunden sind und als F-Zentren (Farbzentren) bezeichnet werden. Farbzentren können außerdem durch Röntgenstrahlung, Gammastrahlung oder Elektronenbeschuß erzeugt werden. Ihre Erforschung könnte deshalb auch in bezug auf die Verwendung von Salzstöcken als Endlager für radioaktive Abfälle von Bedeutung sein. Genaue Aussagen über Adsorptionsstrukturen und -energien und die Art der Bindungen zur Oberfläche können jedoch experimentell besonders bei der Anwesenheit lokaler Defekte nicht gewonnen werden, da man bei der Herstellung definierter und wohlge-

ordneter Defekte auf Probleme stößt. Diese Arbeit soll einen Beitrag zur Aufklärung dieser Fragestellungen leisten.

Semiempirische Methoden wie SINDO1 [1] sind in diesem Zusammenhang besonders geeignet, da zur Beschreibung von Ionenkristallen aufgrund der langreichweitigen Wechselwirkungen große Modelle erforderlich sind. Die Methode SINDO1 wird samt der ihr zugrunde liegenden Theorie beschrieben. Da mit der alten SINDO1-Version besonders die elektronischen Eigenschaften von Farbzentren bei NaCl und MgO nicht zufriedenstellend beschrieben werden konnten, wird eine konsistente Modifikation des Formalismus von SINDO1 vorgestellt. Die anschließende Parametrisierung der neuen SINDO1-Version für Elemente der ersten und zweiten Reihe des Periodensystems wird zusammen mit einer statistischen Auswertung der Genauigkeit im Vergleich zum Experiment und zur alten SINDO1-Version präsentiert. Eine detaillierte Beschreibung der neuen SINDO1-Version und ein Vergleich der Leistungsfähigkeit mit anderen semiempirischen Methoden liegen bereits vor [2,3]. Oberflächen werden mit Hilfe von Clustern simuliert, die einen Ausschnitt aus dem Festkörper darstellen. Die Eignung dieser Cluster als Festkörpermodell und die damit verbundene Wiedergabe der Eigenschaften defekter Oberflächen wird zunächst geprüft. Anschließend wird die Adsorption von Wasser an defekten NaCl(100)- und MgO(100)-Oberflächen untersucht und die Ergebnisse werden diskutiert. Eine Zusammenfassung mit Ausblick schließt diese Arbeit ab.

2 Grundlagen der Quantenchemie

2.1 Schrödingergleichung

In der klassischen Mechanik kann die Gesamtenergie eines Systems von N wechselwirkenden Teilchen als Funktionswert der Hamiltonfunktion H ausgedrückt werden, die als Summe der kinetischen Energie T und der potentiellen Energie V definiert ist [4]. Die kinetische Energie ist abhängig von den Impulsvektoren \mathbf{p} und die potentielle Energie von den Ortsvektoren \mathbf{q} . In Abwesenheit externer Felder gilt:

$$H(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N; \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) = T + V = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{1}{m_j} p_j^2 + V(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) \quad (2.1)$$

Nach dem Korrespondenzprinzip erfolgt die quantenmechanische Formulierung durch den Hamiltonoperator.

$$\hat{H} = H(\hat{\mathbf{p}}_1, \dots, \hat{\mathbf{p}}_N; \hat{\mathbf{q}}_1, \dots, \hat{\mathbf{q}}_N) \quad (2.2)$$

Die Operatoren $\hat{\mathbf{p}}$ und $\hat{\mathbf{q}}$ sind definiert als

$$\hat{p}_{k\mu} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_{k\mu}}; \quad \hat{q}_{j\nu} = q_{j\nu} \quad (2.3)$$

mit $\mu, \nu = x, y, z; \quad k, j = 1, 2, \dots, N$

und erfüllen die Heisenbergschen kanonischen Vertauschungsrelationen.

$$\begin{aligned} [\hat{q}_{k\mu}, \hat{q}_{j\nu}] &= [\hat{p}_{k\mu}, \hat{p}_{j\nu}] = 0 \\ [\hat{q}_{k\mu}, \hat{p}_{j\nu}] &= i\hbar \delta_{\mu\nu} \delta_{kj} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Das zum Hamiltonoperator gehörige Eigenwertproblem

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.5)$$

mit dem Eigenwert E und dem Eigenvektor Ψ wird als zeitunabhängige Schrödingergleichung bezeichnet, wobei Ψ einen stationären Zustand des Systems repräsentiert. Der nichtrelativistische Hamiltonoperator eines Systems aus N Kernen und n Elektronen hat in atomaren Einheiten folgende Form:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_A^N \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_A^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.6)$$

(M = Kernmasse; Z = Kernladung; r, R = Abstände)

2.2 Born-Oppenheimer-Näherung

Eine wichtige Näherung in der Quantenmechanik ist die Separation von Kern- und Elektronenbewegung. Aufgrund des großen Massenunterschieds von Kernen und Elektronen, werden Atome und Moleküle als hierarchische Systeme aufgefaßt, wobei sich die Elektronen einer jeden neuen Kernkonfiguration augenblicklich anpassen. Die Kerne dürfen näherungsweise als ruhend betrachtet werden. Mit der Annahme ruhender Kerne entfällt die kinetische Energie der Kerne in Gleichung (2.6) und man erhält den Operator \hat{H}^{BO} für ein starres Kerngerüst. Die Zustandsfunktion Ψ hängt in diesem Fall nur noch parametrisch von den Kernkoordinaten ab.

$$\hat{H}^{\text{BO}}\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{R}}^{\text{BO}}\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

$E_{\mathbf{R}}^{\text{BO}}$ ist der Energieeigenwert bei gegebener Kernkonfiguration \mathbf{R} . Die Kern-Kern-Abstoßung ist hierbei eine Konstante, die separat betrachtet werden kann. Die verbleibenden Terme bilden den elektronischen Hamiltonoperator \hat{H}^{el} .

$$\hat{H}^{\text{el}} = -\frac{1}{2}\sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.8)$$

Alle in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse basieren auf der Lösung der elektronischen Schrödingergleichung bei fixierter Kernkonfiguration. Energien und Potentialflächen sind stets Darstellungen von $E_{\mathbf{R}}^{\text{BO}}$.

$$\begin{aligned} \hat{H}^{\text{el}}\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) &= E_{\mathbf{R}}^{\text{el}}\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \\ \text{mit } E_{\mathbf{R}}^{\text{BO}} &= E_{\mathbf{R}}^{\text{el}} + \sum_A^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \end{aligned} \quad (2.9)$$

2.3 Hartree-Fock-Methode

Die elektronische Schrödingergleichung ist im allgemeinen nicht exakt lösbar. Wenn jedoch die Elektronenwechselwirkung in geeigneter Weise genähert wird, kann die Zustandsfunktion eines Mehrelektronensystems aus Funktionen aufgebaut werden, die jeweils nur von den Koordinaten eines Elektrons abhängen. Die Berücksichtigung des

Elektronenspins führt zu den Spinorbitalen als Produkt einer Ortsfunktion $\varphi(\mathbf{q})$ und einer Spinfunktion $\omega(\sigma)$.

$$\begin{aligned}\psi_i(\mathbf{q}, \sigma) &= \varphi_i(\mathbf{q})\omega_i(\sigma) \\ \omega\left(\frac{1}{2}\right) &= \alpha \quad \text{und} \quad \omega\left(-\frac{1}{2}\right) = \beta\end{aligned}\tag{2.10}$$

Elektronen sind physikalisch nicht unterscheidbar. Folglich muß der Erwartungswert einer physikalischen Größe unabhängig von der Numerierung der Elektronen sein. Zusätzlich fordert das Pauli-Prinzip, daß die Zustandsfunktion antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier Elektronen ist. Ein Ansatz, der diese Bedingungen erfüllt, wird als Slaterdeterminante Φ bezeichnet [5]. Für ein System mit n Elektronen ergibt sich:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{(n!)}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{q}_1, \sigma_1) & \dots & \psi_n(\mathbf{q}_1, \sigma_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{q}_n, \sigma_n) & \dots & \psi_n(\mathbf{q}_n, \sigma_n) \end{vmatrix}\tag{2.11}$$

Die Spinorbitale ψ_i müssen linear unabhängig sein und sollen paarweise orthonormal gewählt werden.

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}; \quad i, j = 1, 2, \dots, n\tag{2.12}$$

Die Slaterdeterminanten bilden eine Basis, d.h. die Zustandsfunktion kann entwickelt werden gemäß:

$$\Psi = \sum_{K=1}^L c_K \Phi_K\tag{2.13}$$

Die Näherung $L = 1$ ist Ausgangspunkt der Hartree-Fock-Methode, die Grundlage für alle in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen ist. Erzeugt man durch Vertauschen von besetzten und unbesetzten Spinorbitalen in der zuvor bestimmten Hartree-Fock-Determinante Φ_1 neue Determinanten, die ein- oder mehrfach angeregten Konfigurationen entsprechen, so spricht man von einer Konfigurationswechselwirkungs(CI)-Rechnung [6]. Elektronische Absorptionsspektren können näherungsweise durch CI-Rechnungen mit einfach angeregten Konfigurationen simuliert werden. Die Hartree-Fock-Energie ist durch den Erwartungswert des elektronischen Hamiltonoperators \hat{H}^{el}

gegeben, den man zweckmäßigerweise als eine Summe von Ein- und Zweielektronenoperatoren schreibt.

$$\hat{H}^{\text{el}} = \sum_i^n \hat{h}_i + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.14)$$

mit $\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{iA}}$

Für ein System mit geschlossenen Schalen, bei dem alle Ortsfunktionen mit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt sind, erhält man:

$$E^{\text{HF}} = \langle \Phi | \hat{H}^{\text{el}} | \Phi \rangle = 2 \sum_i^{n/2} h_i + \sum_i^{n/2} \sum_j^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.15)$$

mit

$$h_i = \int \varphi_i^*(1) \hat{h}_i \varphi_i(1) d\mathbf{q}_1$$

$$J_{ij} = \iint \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(1) \varphi_j(2) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2$$

$$K_{ij} = \iint \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(1) \varphi_i(2) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2$$

Die Variation der Energie bezüglich der Ortsfunktionen mit der Extremalbedingung

$$\delta E^{\text{HF}}[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{n/2}] = 0; \quad i = 1, 2, \dots, n/2 \quad (2.16)$$

unter der Einschränkung durch die Orthogonalität der Ortsfunktionen

$$\int \varphi_i^*(1) \varphi_j(1) d\mathbf{q}_1 = \delta_{ij} \quad (2.17)$$

führt zu dem Ergebnis, daß die energetisch besten Orbitale Eigenfunktionen eines effektiven Einelektronenoperators \hat{F} sind [7].

$$\hat{F}(1) \varphi_i(1) = \epsilon_i \varphi_i(1); \quad i = 1, 2, \dots, n/2 \quad (2.18)$$

Das Variationsprinzip garantiert, daß die Hartree-Fock-Energie über der Energie des Grundzustands liegt.

$$E_0 \leq E^{\text{HF}} \quad (2.19)$$

Der Hartree-Fock-Operator \hat{F} hat die Form

$$\hat{F}(1) = \hat{h}_i + \hat{G} = \hat{h}_i + \sum_j^{n/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (2.20)$$

Der Coulomboperator \hat{J} und der Austauschoperator \hat{K} sind über Ortsfunktionen definiert.

$$\begin{aligned}\hat{J}_j(1)\varphi_i(1) &= \int \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(2) d\mathbf{q}_2 \varphi_i(1) \\ \hat{K}_j(1)\varphi_i(1) &= \int \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2) d\mathbf{q}_2 \varphi_j(1)\end{aligned}\quad (2.21)$$

Die Eigenwerte ϵ_i sind die resultierenden Orbitalenergien.

$$\epsilon_i = h_i + \sum_j^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.22)$$

Auf jedes Elektron wirkt in diesem Modell der unabhängigen Teilchen das in \hat{h}_i enthaltene Potential der Kerne sowie ein effektives Potential \hat{G} , das die Coulomb- und Austauschwechselwirkung mit allen übrigen Elektronen beschreibt. Die Elektronenkorrelation ist in diesem Ansatz nicht berücksichtigt. Die Operatoren \hat{J}_j und \hat{K}_j sind dafür verantwortlich, daß der Fockoperator von den Lösungen φ_i des Eigenwertproblems abhängt. Diese Nichtlinearität führt dazu, daß die Hartree-Fock-Gleichungen nur iterativ gelöst werden können.

2.4 Roothaan-Hall-Gleichungen

Zur Bestimmung optimaler Molekülorbitale für das Hartree-Fock-Verfahren entwickelt man die Ortsfunktionen φ als Linearkombination eines Satzes von Einelektronenbasisfunktionen χ , die im allgemeinen als Atomorbitale gewählt werden [8].

$$\varphi_i = \sum_{\nu}^l c_{\nu i} \chi_{\nu} \quad (2.23)$$

Für eine exakte Lösung wird eine unendliche Anzahl linear unabhängiger Basisfunktionen benötigt. In der Praxis ist jedoch nur eine endliche Anzahl von Basisfunktionen realisierbar. Wenn die Entwicklungslänge l und die Funktionen χ geeignet gewählt sind, dann können die Ortsfunktionen mit vernachlässigbaren Fehlern beschrieben werden. Einsetzen von (2.23) in die Hartree-Fock-Gleichungen (2.18), Multiplizieren von links

mit χ_μ^* und Integration führt zu den Roothaan-Hall-Gleichungen.

$$\sum_{\nu=1}^l F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \sum_{\nu=1}^l S_{\mu\nu} c_{\nu i} \epsilon_i; \quad \mu = 1, 2, \dots, l \quad (2.24)$$

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon$$

$$\text{mit } F_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \hat{F} | \chi_\nu \rangle$$

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$$

Die Elemente der Fockmatrix \mathbf{F} sind als Terme von Integralen über atomare Basisfunktionen χ definiert und stellen sich für ein System mit geschlossenen Schalen in folgender Form dar:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\rho}^l \sum_{\sigma}^l P_{\rho\sigma} \left[(\mu\nu | \rho\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma | \rho\nu) \right] \quad (2.25)$$

$$\text{mit } H_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu(1) | \hat{h}_i | \chi_\nu(1) \rangle$$

$$(\mu\nu | \rho\sigma) = \iint \chi_\mu^*(1) \chi_\rho^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_\nu(1) \chi_\sigma(2) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2$$

$$P_{\rho\sigma} = 2 \sum_i^{n/2} c_{\rho i}^* c_{\sigma i}$$

Für die elektronische Energie folgt damit

$$E^{\text{HF}} = \frac{1}{2} \sum_{\mu}^l \sum_{\nu}^l P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) \quad (2.26)$$

Die Lösung der Roothaan-Hall-Gleichungen erfolgt durch Transformation der atomaren Basisfunktionen in eine orthogonale Basis [9].

$$\boldsymbol{\lambda} = \boldsymbol{\chi} \mathbf{U} \quad (2.27)$$

$$\text{mit } \mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} = \mathbf{1}$$

Bei Verwendung eines orthogonalen Basissatzes wird die Überlappungsmatrix zur Einheitsmatrix und die Roothaan-Hall-Gleichungen präsentieren sich in der einfacheren Form:

$$\mathbf{F}^\lambda \mathbf{C}^\lambda = \mathbf{C}^\lambda \epsilon \quad (2.28)$$

$$\text{mit } \mathbf{F}^\lambda = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{U}$$

$$\mathbf{C}^\lambda = \mathbf{U}^{-1} \mathbf{C} \quad (2.29)$$

Die Diagonalisierung von \mathbf{F}^λ erzeugt die Koeffizienten \mathbf{C}^λ , aus denen durch Umkehrung von Gleichung (2.29) die Koeffizienten \mathbf{C} in der nichtorthogonalen Basis entstehen. Mit den Koeffizienten \mathbf{C} kann wieder eine neue Fockmatrix \mathbf{F} erzeugt werden. Diese Prozedur wird solange wiederholt, bis die Änderung der Koeffizienten oder der Energie eine vordefinierte Schranke unterschreitet. Die Optimierung der Molekülorbitale erfolgt demnach durch Variation der Entwicklungskoeffizienten $c_{\nu i}$ in einem iterativen selbstkonsistenten Verfahren, dem SCF-Verfahren (**S**elf **C**onsistent **F**ield).

3 Die semiempirische MO-Methode SINDO1

3.1 INDO-Näherung

Die weitaus größte Schwierigkeit bei der praktischen Anwendung des Hartree-Fock-Formalismus bereitet die Berechnung der Mehrzentrenzweielektronenintegrale, deren Zahl formal mit der vierten Potenz der Anzahl der Basisfunktionen anwächst. Eine wesentliche Reduktion wird durch die ZDO-Näherung erreicht, bei der die differentielle Überlappung zweier verschiedener Basisfunktionen χ vernachlässigt wird. Die Überlappungsmatrix wird zur Einheitsmatrix. Jedes Zweielektronenintegral kann dann folgendermaßen geschrieben werden:

$$(\mu\nu | \rho\sigma) = (\mu\mu | \rho\rho) \delta_{\mu\nu} \delta_{\rho\sigma} \quad (3.1)$$

Bei der strikten Anwendung der ZDO-Näherung, wie etwa in der CNDO-Methode [10], treten jedoch selbst bei der Beschreibung einfacher Systeme gravierende Mängel auf. So haben z.B. alle elektronischen Zustände eines Atoms, die sich aus einer bestimmten Elektronenkonfiguration ergeben, dieselbe Energie, was im Widerspruch zur experimentellen Erfahrung steht. Die Ursache dafür liegt insbesondere im Fehlen der wichtigen Beiträge der Austauschintegrale an einem Zentrum $(\mu_A\nu_A | \mu_A\nu_A)$ begründet. Die INDO-Näherung ist eine teilweise Zurücknahme der ZDO-Näherung, wobei alle Integrale der Form $(\mu_A\nu_A | \rho_A\sigma_A)$ erhalten bleiben. Die Einsparung von Mehrzentrenintegralen bleibt bei der INDO-Näherung im wesentlichen bestehen, verbunden mit einer besseren Wiedergabe atomarer elektronischer Eigenschaften. Die Fockmatrixelemente auf dieser Näherungsstufe sind für ein System mit geschlossenen Schalen bei Verwendung einer Basis mit s -, p - und d -Funktionen folgendermaßen definiert [11]:

$$\begin{aligned} F_{\mu_A\mu_A} &= H_{\mu_A\mu_A} + \sum_{\rho_A} \sum_{\sigma_A} P_{\rho_A\sigma_A} \left[(\mu_A\mu_A | \rho_A\sigma_A) - \frac{1}{2}(\mu_A\sigma_A | \rho_A\mu_A) \right] + \\ &\quad \sum_{B \neq A} \sum_{\rho_B} P_{\rho_B\rho_B} (\mu_A\mu_A | \rho_B\rho_B) \\ F_{\mu_A\nu_A} &= H_{\mu_A\nu_A} + \sum_{\rho_A} \sum_{\sigma_A} P_{\rho_A\sigma_A} \left[(\mu_A\nu_A | \rho_A\sigma_A) - \frac{1}{2}(\mu_A\sigma_A | \rho_A\nu_A) \right] \\ F_{\mu_A\nu_B} &= H_{\mu_A\nu_B} - \frac{1}{2}P_{\mu_A\nu_B} (\mu_A\mu_A | \nu_B\nu_B) \end{aligned} \quad (3.2)$$

3.2 Die Methode SINDO1

SINDO1 [1] ist eine semiempirische SCF MO-Methode, die auf der INDO-Näherung basiert. Der Name leitet sich von einer genäherten Transformation zu symmetrisch orthogonalisierten Orbitalen nach Löwdin [12] ab. Bei Verwendung von Löwdin-Orbitalen kann die ZDO-Näherung eher gerechtfertigt werden. Es werden explizit nur Orbitale der Valenzschale berücksichtigt. Die Forderung der Orthogonalität der Valenzorbitale zu den inneren Schalen wird durch ein repulsives Pseudopotential nach Zerner [13] gewahrt. Die Rumpfintegrale U_μ , die eine Summe aus der kinetischen Energie und der Coulomb-Anziehung durch den Kern A für ein Elektron im Orbital μ_A darstellen, werden mit einem modifizierten CNDO/1-Formalismus [14] berechnet. Die Durchdringungsintegrale [15], für die unter Verwendung der ZDO-Näherung und der Annahme neutraler Atome gilt,

$$D_{\mu_A}^B = -Z_B \langle \mu_A | \frac{1}{r_B} | \mu_A \rangle + \sum_{\nu}^B n_{\nu} (\mu_A \mu_A | \nu_B \nu_B) \quad (3.3)$$

(Z = Kernladung; r = Abstand; n = Besetzungszahl)

werden in SINDO1 im Gegensatz zu den meisten semiempirischen Methoden nicht vernachlässigt, sondern analytisch berechnet. Somit kann auch die Kernabstoßung als analytische Coulomb-Wechselwirkung behandelt werden.

SINDO1 ist parametrisiert auf Eigenschaften von Molekülen in ihren Grundzuständen. Die Parametrisierung umfaßt die Elemente der ersten und zweiten Reihe des Periodensystems und die Übergangsmetalle der dritten Reihe. Angeregte Zustände werden auf CI-Niveau beschrieben. Für die Berücksichtigung langreichweitiger Wechselwirkungen steht ein Verfahren zur Einbettung in Pseudoatome zur Verfügung [16]. Eine umfassende Darstellung des SINDO1-Formalismus und eine Übersicht über aktuelle Anwendungen findet sich in [17].

3.3 Modifikation der Methode SINDO1

Die Eignung der Methode SINDO1 zur Beschreibung struktureller und energetischer Eigenschaften von Ionenkristallen der Systeme NaCl und MgO konnte zwar dokumentiert werden [18], es zeigte sich jedoch insbesondere bei der Wiedergabe elektronischer Eigenschaften von Fehlstellen im Festkörper, daß fundamentale Änderungen im Formalismus von SINDO1 notwendig waren. So wurde z.B. die niedrigste elektronische Anregungsenergie eines NaCl ($5 \times 5 \times 4$)-Clusters mit interner Chlorfehlstelle um 1,4 eV niedriger bestimmt als der experimentelle Wert für ein Volumen-Farbzentrum von 2,77 eV [19]. Die Ursache dafür wurde in der Art der Orthogonalisierungskorrekturen für die Elemente der zweiten Reihe ausgemacht. Speziell wurden nichtorthogonale Rumpfmatrixelemente korrigiert, die in der INDO-Näherung keine Beiträge haben. Darüberhinaus traten in SINDO1 weitere Probleme auf, wie etwa die unbefriedigende Beschreibung konjugierter Kohlenwasserstoffe und die ungenaue Voraussage der Bildungsenthalpien hypervalenter Verbindungen. Zur Beseitigung dieser Mängel wurde der Formalismus von SINDO1 in konsistenter Weise überarbeitet und einheitlich für alle Elemente gestaltet. Eine detaillierte Darstellung des modifizierten Formalismus und eine statistische Auswertung der Genauigkeit der neuen SINDO1-Version 3.4 wurde bereits dokumentiert [2,3]. Im folgenden soll noch einmal eingehend der modifizierte Formalismus präsentiert und die Unterschiede zur alten Version 3.2 an den jeweiligen Stellen deutlich gemacht werden.

3.3.1 Basissatz

Es wird ein pseudominimaler Basissatz \mathbf{X} von Slater-Valenzorbitalen für die Elemente angesetzt:

$$\mathbf{X} = \begin{cases} \{1s\} & \text{für H} \\ \{2s, 2p\} & \text{für Li bis F} \\ \{3s, 3p\} & \text{für Na, Mg} \\ \{3s, 3p, 3d\} & \text{für Al bis Cl} \end{cases}$$

Verschiedene Sätze von Orbitalexponenten werden für Einzentren- (ζ^U) und Zweizentrenintegrale (ζ) verwendet. Alle Slater-Condon-Terme werden analytisch mit den entsprechenden Orbitalexponenten ζ^U berechnet. Im alten Formalismus wurde eine Kombination aus analytisch berechneten F^0 -Termen und experimentellen höheren Multipoltermen (G^1, F^2, \dots) verwendet. Diese Kombination wurde in der Literatur kritisiert [20], weil die experimentellen Werte Elektronenkorrelation enthalten, die analytisch berechneten dagegen nicht. Der neue Ansatz zeichnet sich vorwiegend durch verbesserte Ionisierungsenergien und Bildungsenthalpien aus. Mit den Slater-Condon-Termen werden die Einzentrenzweielektronenintegrale und die Rumpfindegrale U_μ ermittelt. Die verbleibenden Zweizentrenwechselwirkungen, also Überlappungsintegrale, Coulombintegrale, Kernanziehungsintegrale und Resonanzintegrale werden mit den entsprechenden Orbitalexponenten ζ berechnet. Die inneren Schalen werden implizit durch ein kurzreichweitiges Pseudopotential nach Zerner [13] berücksichtigt, wobei die Orbitalexponenten der inneren Schalen mit τ bezeichnet werden.

Ab Aluminium bis Chlor werden zusätzlich d -Orbitale hinzugefügt. Genauere Untersuchungen zeigten, daß der Einfluß der d -Orbitale für die Ergebnisse von Natrium- und Magnesiumverbindungen bei kleinen Molekülen vernachlässigbar ist. Bei großen Ionenclustern wurde ein unrealistisch großer Ladungstransfer in die d -Orbitale dieser Elemente beobachtet, so daß die Verwendung einer sp -Basis für Natrium und Magnesium vernünftiger erscheint. Die Verwendung von d -Orbitalen ist vornehmlich zur korrekten Wiedergabe der Eigenschaften hypervalenter Verbindungen von Bedeutung, das gilt besonders für das Element Chlor.

3.3.2 Rumpfmatrix

Die strenge ZDO-Näherung kann nicht auf die Rumpfmatrix angewendet werden. Insbesondere die Vernachlässigung der Zweizentrensterme $H_{\mu_A\nu_B}$ bedeutet den Verlust der Beschreibung der chemischen Bindung. Eine vollständige analytische Berechnung kann jedoch aufgrund der Näherungen im Zweielektronenanteil nicht vorgenommen werden.

Vielmehr werden einige Terme vernachlässigt, andere aus experimentellen Daten entnommen oder durch Näherungsansätze ersetzt, die justierbare Parameter enthalten. Die Berechnung der Elemente der Rumpfmatrix über nichtorthogonale Basisfunktionen ist im wesentlichen unverändert [1,17]. Die Einzentrenelemente sind folgendermaßen definiert:

$$\begin{aligned}
 H_{\mu\mu} &= U_{\mu} + \sum_{B \neq A} (V_{\mu}^B + V_{\mu}^{B,\text{corr}}) - \sum_{B \neq A} \sum_{\beta} S_{\mu\beta}^2 \epsilon_{\beta} \quad \mu \in \mathbf{X}_A \quad (3.4) \\
 \mathbf{X}_A &= \{s, p_{\sigma}, p_{\pi}, p_{\pi'}, d_{\sigma}, d_{\pi}, d_{\pi'}, d_{\delta}, d_{\delta'}\} \\
 \text{mit } V_{\mu}^B &= -Z_B^* \langle \mu | \frac{1}{r_B} | \mu \rangle \\
 V_{\mu}^{B,\text{corr}} &= \sum_{\nu} n_{\nu} \langle \mu | J_{\nu} - J_{\nu}^s | \mu \rangle = \sum_{\nu} n_{\nu} [(\mu\mu | \nu^s \nu^s) - (\mu^s \mu^s | \nu^s \nu^s)] \\
 &(\epsilon_{\beta} = F_{\beta\beta}; r = \text{Abstand}; Z^* = \text{effektive Kernladung}; \\
 &n = \text{Besetzungszahl}; J, J^s = \text{Coulomboperator})
 \end{aligned}$$

Dabei bedeuten μ^s und ν^s , daß diese Funktionen als s -Orbitale behandelt werden. Die Rumpfindegrale U_{μ} werden über gemittelte Energien atomarer Konfigurationen bestimmt [21,22]. In der Literatur wurde diskutiert, daß die in Atomen unbesetzten $3d$ -Orbitale in bestimmten Molekülen unrealistisch große Besetzungszahlen haben [20]. Zur Erzielung vernünftiger Besetzungszahlen kann man einen Abschirmterm K_{sc} für die entsprechenden Rumpfindegrale einführen.

$$U'_{3d} = (1 - K_{\text{sc}})U_{3d} \quad (3.5)$$

$$\text{mit } K_{\text{sc}} = 0,15$$

Der vorgeschlagene Wert für K_{sc} von 0,2 [20] wurde für ein besseres Zusammenwirken mit dem neuen Formalismus auf den angegebenen Wert in (3.5) verkleinert. Die Kernanziehungsintegrale V_{μ}^B enthalten die effektive Kernladung Z_B^* von Kern B , die durch die Anzahl der Valenzelektronen des neutralen Atoms gegeben ist. $V_{\mu}^{B,\text{corr}}$ ist eine Richtungskorrektur zu V_{μ}^B , da richtungsabhängige Effekte im Zweielektronenteil nicht berücksichtigt werden. Der Index ν läuft über die Valenzorbitale am Zentrum B und n_{ν} ist die konstante Besetzungszahl von Orbital ν , die den neutralen Atomen

entnommen wird. Das Korrekturpotential ist darum nicht selbstkonsistent. J ist in diesem Zusammenhang ein Coulomboperator, wobei J_ν bewirkt, daß nur Orbital ν als s -Orbital behandelt wird und J_ν^s bewirkt, daß außerdem Orbital μ als s -Orbital behandelt wird. Dieses Verfahren geht über die INDO-Näherung hinaus, wo solche Richtungseffekte nicht vorkommen und führt daher zu einer besseren relativen energetischen Lage einzelner Molekülorbitale. Der letzte Term in Gleichung (3.4) ist ein Pseudopotential nach Zerner [13], das die Orthogonalität der Valenzorbitale μ zu den Rumpforbitalen β wahrt. ϵ_β ist das diagonale Fockmatrixelement des Rumpforbitals β . Mit der Annahme, daß sich dieser Wert in einer molekularen Umgebung nur geringfügig ändert, kann ϵ_β aus experimentellen Röntgendaten entnommen werden. Alle Beiträge werden zunächst in einem lokalen Koordinatensystem berechnet, wo zwischen σ -, π - und δ -Symmetrie unterschieden werden kann. Sie werden anschließend in das globale Koordinatensystem transformiert, um Rotationsinvarianz zu erhalten.

Für Zweizentrenterme wird die Mulliken-Näherung [23] verwendet zuzüglich eines Korrekturterms $L_{\mu\nu}$, welcher der ungenügenden Beschreibung der kinetischen Energieintegrale $T_{\mu\nu}$ durch die Mulliken-Näherung Rechnung trägt.

$$H_{\mu\nu} = \frac{1}{2}S_{\mu\nu}(H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}) + L_{\mu\nu} \quad \mu \in A, \nu \in B \quad (3.6)$$

Es wird angenommen, daß der Korrekturterm $L_{\mu\nu}$ proportional zu einer Funktion der Überlappung der Form $S_{\mu\nu}(1 - |S_{\mu\nu}|)$ ist. Im allgemeinen gelten die folgenden Beziehungen [1]:

$$L_{\mu\nu} = -\frac{1}{2}(\zeta_\mu^2 + \zeta_\nu^2) \frac{S_{\mu\nu}(1 - |S_{\mu\nu}|)}{1 + \rho} \quad (3.7)$$

mit $\rho = \frac{1}{2}(\zeta_\mu + \zeta_\nu)R_{AB}$

Wenn μ oder ν $1s$ -Orbitale sind, dann wird $L_{\mu\nu}$ modifiziert, um die unterschiedliche Abhängigkeit der kinetische Energieintegrale $T_{\mu\nu}$ als Funktion der Überlappung für diese Orbitale zu berücksichtigen.

$$L'_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \left(L_{\mu\nu} - \frac{S_{\mu\nu}(1 - e^{-\rho})}{1 + \rho} \right) \quad (3.8)$$

In der alten Version wurde Gleichung (3.8) nur im $1s-2s$ -Fall verwendet und der zweite Term in Klammern in Gleichung (3.8) im $1s-1s$ -Fall.

3.3.3 Zweielektronenintegrale

Die Behandlung der Zweizentrenzweielektronenintegrale bleibt unverändert. Die Berechnung erfolgt analytisch über s -Funktionen als Kombination von Basisladungsverteilungen nach Harris [24]. Es werden durchgehend die verschiedenen Exponenten ζ_s , ζ_p und ζ_d verwendet.

Einzentrenzweielektronenintegrale werden als Kombinationen von Slater-Condon-Termen bestimmt, wobei in Verbindung mit d -Funktionen zusätzlich einige Radialintegrale R benötigt werden [11,25]. Sämtliche Slater-Condon-Terme und Radialintegrale werden analytisch mit den Exponenten ζ_s^U , ζ_p^U und ζ_d^U berechnet. Wie schon in Abschnitt 3.3.1 beschrieben, unterscheidet sich dieser Ansatz deutlich von der alten Version, wo eine Kombination aus analytisch berechneten und experimentellen Werten benutzt wurde [1,26]. Wenn man annimmt, daß Korrelationseffekte teilweise in der Parametrisierung enthalten sind und daß diese Effekte an einem Zentrum ausgeprägter sind als für Zweizentrensterme, dann sollten die Beziehungen $\zeta_s^U < \zeta_s$, $\zeta_p^U < \zeta_p$, $\zeta_d^U < \zeta_d$ Gültigkeit besitzen [27].

3.3.4 Orthogonalisierungskorrekturen

Die Vernachlässigung einer Vielzahl bestimmter Integrale in der INDO-Näherung läßt es zunächst unverständlich erscheinen, warum solche drastischen Näherungen überhaupt zu brauchbaren Ergebnissen führen können. Eine Erklärung dafür ist die teilweise Kompensation der Fehler bei den vernachlässigten Integralbeiträgen. Viel wichtiger ist aber die Interpretation der Atomorbitalbasis, die nach Löwdin in eine symmetrisch orthogonalisierte λ -Basis transformiert werden kann [12].

$$\boldsymbol{\lambda} = \boldsymbol{\chi} \mathbf{S}^{-1/2} \quad (3.9)$$

Führt man die Transformation (3.9) für die Rumpfmatrix und die Zweielektronenintegrale durch, dann folgt:

$$\mathbf{H}^\lambda = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{H} \mathbf{S}^{-1/2} \quad (3.10)$$

$$\sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\rho} \sum_{\sigma} (\mu\nu | \rho\sigma)^\lambda = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l T_{\mu i} T_{\nu j} (ij | kl) T_{\rho k} T_{\sigma l} \quad (3.11)$$

$$\text{mit } \mathbf{T} = \mathbf{S}^{-1/2}$$

Die Form der Transformation der Zweielektronenintegrale macht deutlich, daß eine direkte Verwendung von (3.11) aufgrund der intensiven numerischen Anforderungen auszuschließen ist. Die Matrix $\mathbf{S}^{-1/2}$ kann in eine Reihe entwickelt werden.

$$\mathbf{S}^{-1/2} = (\mathbf{1} + \bar{\mathbf{S}})^{-1/2} = \mathbf{1} - \frac{1}{2}\bar{\mathbf{S}} + \frac{3}{8}\bar{\mathbf{S}}^2 - \frac{5}{16}\bar{\mathbf{S}}^3 + \dots \quad (3.12)$$

$\bar{\mathbf{S}}$ ist die Überlappungsmatrix mit Nullelementen auf der Diagonale. Bricht man diese Reihe nach bestimmten Ordnungen der Überlappung ab, so läßt sich die Auswirkung einer genäherten Transformation in die λ -Basis qualitativ abschätzen [28]. Danach ergibt sich, daß die ZDO-Näherung in der λ -Basis gerechtfertigt werden kann, weil dort die vernachlässigten Zweielektronenintegrale in der Regel betragsmäßig kleine Werte annehmen. Eine Bewertung des INDO-Formalismus besagt, daß dieser korrekt ist bis zur ersten Ordnung der Überlappung [28].

$$\mathbf{F}^{\text{INDO}} \approx \mathbf{F}^\lambda + O(S^2) \quad (3.13)$$

In SINDO1 dienen die Beziehungen (3.12) und (3.13) als Ausgangspunkt einer genäherten Transformation der Rumpfmatrix in die λ -Basis, wobei nur Terme bis zur ersten Ordnung der Überlappung berücksichtigt werden.

$$\mathbf{H}^\lambda = (\mathbf{1} - \frac{1}{2}\bar{\mathbf{S}})\mathbf{H}(\mathbf{1} - \frac{1}{2}\bar{\mathbf{S}}) = \mathbf{H} - \frac{1}{2}\mathbf{H}\bar{\mathbf{S}} - \frac{1}{2}\bar{\mathbf{S}}\mathbf{H} + O(S^2) \quad (3.14)$$

Die Beiträge proportional zu S^2 werden zu dem Term $O(S^2)$ zusammengefaßt und vernachlässigt. Zusammen mit der Beziehung (3.6) und der Streichung aller Terme mit mehr als Zweizentrencharakter erhält man für die Einzentrenrumpfmatrixelemente

[17], wobei die verbleibenden Beiträge mit einem Korrekturfaktor $f^{B,\text{orth}}$ multipliziert werden:

$$H_{\mu\mu'}^\lambda = H_{\mu\mu'} - f^{B,\text{orth}} \frac{1}{2} \sum_{B \neq A} \sum_{\nu}^B (L_{\mu\nu} S_{\nu\mu'} + S_{\mu\nu} L_{\nu\mu'}) \quad \mu, \mu' \in A \quad (3.15)$$

$$H_{\mu\nu}^\lambda = H_{\mu\nu} = 0 \quad \begin{cases} \mu = s \in A, \nu = p \in A \\ \mu = s \in A, \nu = d \in A \\ \mu = p \in A, \nu = d \in A \end{cases}$$

$$\text{mit } f^{B,\text{orth}} = \begin{cases} 1 & \text{für } \mathbf{X}_B = \{s\} \\ \frac{3}{4} & \text{für } \mathbf{X}_B = \{s, p\} \\ \frac{1}{2} & \text{für } \mathbf{X}_B = \{s, p, d\} \end{cases}$$

Der Korrekturfaktor $f^{B,\text{orth}}$ kompensiert die unterschiedliche Zahl von Basisfunktionen an den Elementen und die Vernachlässigung höherer Ordnungen der Überlappung in Transformation (3.14). Der Bereich der Faktoren $f^{B,\text{orth}}$ wurde zu Beginn der Parametrisierung in mehreren Testläufen mit einem reduzierten Satz von Verbindungen ermittelt und anschließend in einer sinnvollen Sequenz in Abhängigkeit vom Basissatz an den Elementen fixiert. Dabei wurde auch darauf geachtet, daß sich die atomaren Ladungen der Elemente in verschiedenen Molekülen innerhalb vernünftiger Bereiche befanden. Gleichung (3.15) ist die zentrale Formel im neuen Formalismus. In dieser Form wird sie auf alle Elemente ohne Ausnahme angewendet. Das unterscheidet sich deutlich vom alten Formalismus, wo zusätzlich Beiträge proportional zu S^2 für Elemente der zweiten Reihe berücksichtigt wurden. Weiterhin wurden bei den Elementen der zweiten Reihe nichtorthogonale Rumpfmatrixelemente $H_{\mu\nu}$ korrigiert, die in der INDO-Näherung verschwinden. Das ist immer der Fall, wenn μ und ν unterschiedliche Nebenquantenzahlen besitzen. Elektronische Anregungsenergien für Verbindungen der entsprechenden Elemente wurden durch diese Korrekturen ungünstig beeinflusst [3]. Als Beispiel wurde bereits in Abschnitt 3.3 die mangelhafte Wiedergabe der Anregungsenergie eines NaCl-Clusters mit interner Chlorfehlstelle erwähnt. Ein weiterer wichtiger Unterschied zur alten SINDO1-Version ist die Behandlung der Elemente $H_{s_A s_A}^\lambda$, für die

früher nur Beiträge von anderen s -Orbitalen einbezogen wurden.

$$H_{s_A s_A}^\lambda = H_{s_A s_A} - \sum_{B \neq A} S_{s_A s_B} L_{s_A s_B} \quad (3.16)$$

Durch Verwendung von Gleichung (3.16) wurden die Elemente H_{pp}^λ and H_{dd}^λ im Vergleich zu H_{ss}^λ energetisch angehoben. Dies führte zu einem überproportional großen Anteil der s -Orbitale an der Bindung. Die relativen Lagen der σ - und π -Niveaus wurden dadurch nicht adäquat beschrieben, mit dem Resultat, daß z.B. die Bindungslängen in konjugierten Kohlenwasserstoffen nicht geeignet reproduziert werden konnten.

Die Zweizentrenelemente der orthogonalen Rumpfmatrix sind durch Transformation (3.14) und Gleichung (3.6) gegeben zuzüglich eines Korrekturterms $H_{\mu\nu}^{\text{corr}}$ [1]:

$$H_{\mu\nu}^\lambda = L_{\mu\nu} + H_{\mu\nu}^{\text{corr}} \quad \mu \in A, \nu \in B \quad (3.17)$$

$H_{\mu\nu}^{\text{corr}}$ ist ein empirischer Korrekturterm, der auf Kommutatorbeziehungen basiert [1, 29].

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu}^{\text{corr}} &= \frac{1}{4}(K_A + K_B)S_{\mu\nu}(f^{A,\text{shield}}h_{\mu\mu}^B + f^{B,\text{shield}}h_{\nu\nu}^A) \\ f^{A,\text{shield}} &= 1 - e^{-\alpha_{AB}R_{AB}} \\ f^{B,\text{shield}} &= 1 - e^{-\alpha_{BA}R_{AB}} \end{aligned} \quad (3.18)$$

Der Grund für die Einführung dieses Korrekturterms ist einerseits die Verwendung der Mulliken-Näherung zur Berechnung der Zweizentrenrumpfmatrixelemente und andererseits die gegenseitige Kompensation von Termen proportional zu $S_{\mu\nu}$ während der Herleitung von Gleichung (3.17). Gleichzeitig enthält $H_{\mu\nu}^{\text{corr}}$ justierbare Parameter, die es ermöglichen, das Resonanzintegral an die jeweiligen Erfordernisse anzupassen. Die K -Werte sind Parameter, die jeweils nur von der Natur der Elemente abhängen. Sie werden nach σ -, π - und δ -Symmetrie unterschieden. Aufgrund des unterschiedlichen Bindungsverhaltens der $3d$ -Orbitale wurde für diese Orbitale ein separater K -Satz eingeführt.

$$K \equiv K_\sigma(K_s = K_{p\sigma}), K_\pi(K_{p\pi}), K_{d\sigma}, K_{d\pi}, K_{d\delta} \quad (3.19)$$

Der Faktor $K_{d\delta}$ wird zu null gesetzt, da in der zweiten Reihe keine δ -Bindungen erwartet werden. Um zu verhindern, daß sich die Atome zu stark durchdringen, wird ein Abschirmfaktor f^{shield} eingeführt, der außerdem das korrekte Abstandsverhalten des Korrekturterms $H_{\mu\nu}^{\text{corr}}$ sicherstellt. Die α -Parameter waren ursprünglich zweiatomige Bindungsparameter in der alten SINDO1-Version, die zum Teil eine starke Projektion auf die Eigenschaften der Moleküle im Parametrisierungssatz bewirkten. Erste Parametrisierungsläufe mit der neuen SINDO1-Version bestätigten diese Eigenschaft der zweiatomigen Bindungsparameter, die innerhalb der Verbindungen, die zur Justierung der Parameter verwendet wurden, immer die besten Resultate im Vergleich zu lediglich atomaren Parametern ergaben. Sobald jedoch ein Molekül hinzugefügt wurde, dessen Bindungseigenschaften nicht im ursprünglichen Satz von Verbindungen repräsentiert war, ergaben sich für das neue Molekül erhebliche Fehler. Zur Verbesserung der Übertragbarkeit der Parametrisierung wurden die α -Parameter auf atomare Parameter κ mit interperiodischer Abhängigkeit reduziert.

$$\kappa_P(E) \equiv \alpha_{EP} \quad P = \text{Periode}, E = \text{Element} \quad (3.20)$$

$$\text{mit } P = \begin{cases} 1 & \text{für H} \\ 2 & \text{für Li bis F} \\ 3_{\{s,p\}} & \text{für Na, Mg} \\ 3_{\{s,p,d\}} & \text{für Al bis Cl} \end{cases}$$

Das bedeutet, daß einem Element E derselbe α -Wert zu allen Elementen der Periode P zugewiesen wird, die denselben Basissatz \mathbf{X} besitzen. Die Unterscheidung nach Perioden erscheint hierbei sinnvoll, da dann alle Beiträge des Korrekturterms $H_{\mu\nu}^{\text{corr}}$ (3.18), die mit derselben Hauptquantenzahl berechnet werden, auch in bezug auf das Abschirmverhalten gleich behandelt werden. Um ein unvernünftiges Anwachsen der Terme $h_{\mu\mu}^B$ und $h_{\nu\nu}^A$ mit der Molekülgröße in Gleichung (3.18) zu vermeiden, werden die Beiträge auf die Atome A und B beschränkt, z.B.

$$h_{\mu\mu}^B = U_{\mu}^A + V_{\mu}^B + V_{\mu}^{B,\text{corr}} - \sum_{\beta}^B S_{\mu\beta}^2 \epsilon_{\beta} \quad \mu \in A \quad (3.21)$$

Zweielektronenintegrale werden nicht transformiert, da in diesem Fall die Orthogonalisierungskorrekturen weniger ausgeprägt sind als bei der Rumpfmatrix. Es kann sogar gezeigt werden, daß bei Anwendung von Transformation (3.14), unter Annahme der Gültigkeit der Mulliken-Näherung, die folgenden Zweielektronenintegrale unverändert bleiben [28]:

$$\begin{aligned}\langle \mu_A \nu_A | \rho_A \sigma_A \rangle^\lambda &= \langle \mu_A \nu_A | \rho_A \sigma_A \rangle + O(S^2) \\ \langle \mu_A \nu_A | \rho_B \sigma_B \rangle^\lambda &= \langle \mu_A \nu_A | \rho_B \sigma_B \rangle + O(S^2)\end{aligned}\tag{3.22}$$

Die Behandlung der Zweielektronenintegrale ist somit konsistent innerhalb der INDO-Näherung, wenn nur Terme bis zur ersten Ordnung der Überlappung berücksichtigt werden und ist äquivalent zu der Behandlung der Rumpfmatrix.

Es wird in der Literatur beschrieben, daß die Reihenentwicklung (3.12) im allgemeinen Fall divergieren kann [30]. Die Konvergenz kann aber durch eine Verschiebung des Ursprungs erreicht werden [31]. In der jetzigen Implementierung in SINDO1 wird die analytische Entwicklung (3.12) nur als Richtlinie verwendet, um die Rumpfmatrixelemente in der nichtorthogonalen Basis an ihre korrespondierenden Werte in der orthogonalen Basis anzupassen. Dazu werden für die Transformation nur Terme bis zur ersten Ordnung der Überlappung berücksichtigt und die Beiträge auf jene beschränkt, die ausschließlich Zweizentrencharakter besitzen. Dennoch sind höhere Ordnungen der Überlappung implizit durch die spezielle Form von $L_{\mu\nu}$ als Funktion der Überlappung enthalten (siehe Gleichung (3.7) und (3.8)).

4 Parametrisierung

Am Abschluß einer methodischen Weiterentwicklung steht immer eine Optimierung der freien Parameter des jeweiligen Formalismus. Die Güte der Parametrisierung entscheidet letztendlich über die Leistungsfähigkeit einer semiempirischen Methode im Rahmen der methodischen Näherungen. Dazu erfolgt eine Minimierung der Fehler eines gewählten Satzes berechneter Eigenschaften im Vergleich zu Referenzdaten. Gewöhnlich werden die Referenzdaten dem Experiment entnommen, soweit diese in ausreichender Genauigkeit zur Verfügung stehen. In Einzelfällen bieten hochgenaue ab initio-Rechnungen eine sinnvolle Ergänzung. Ihre Durchführbarkeit beschränkt sich allerdings auf sehr kleine Systeme.

Im Gegensatz zu früheren SINDO1-Versionen wurde die Parametrisierung mit einem automatischen Verfahren durchgeführt. Dieser Ansatz bietet wesentliche Vorteile gegenüber einer manuellen Justierung: Die Anzahl der Referenzdaten, deren Information direkt in die Parameter eingeht, kann wesentlich größer gewählt werden. Die Anpassung der zu optimierenden Parameter erfolgt gleichzeitig. Nach der Wahl eines geeigneten Startpunktes für die Parameter läuft das Verfahren völlig automatisch. Konvergenzprobleme des Algorithmus, d.h. der Abbruch mit einem relativ hohen Fehler, wurden selten beobachtet. Zum Ende einer Optimierung befindet man sich zumindest in einem lokalen Minimum bezüglich des Parametersatzes. Diese Eigenschaft war möglicherweise in früheren SINDO1-Versionen nicht gegeben.

4.1 Das automatische Parametrisierungsverfahren

Zur Optimierung der freien Parameter in SINDO1 wurde ein nichtlineares Minimierungsprogramm verwendet, das auf der Methode der kleinsten Quadrate beruht. Der dem Programm zugrunde liegende Algorithmus wurde von Bartels entwickelt [32]. Minimiert wird die Fehlerquadratsumme s des Differenzenvektors \mathbf{d} , dessen Komponenten d_i die Differenzen der experimentellen Referenz-Observablen f_i^{ref} zu den berechneten

Tabelle 1: Wichtungsfaktoren für verschiedene Arten von Observablen

Art der Observable	Wichtungsfaktor
Bildungsenthalpie	1 kcal ⁻¹ mol
Bindungslänge	300 Å ⁻¹
Bindungswinkel	3,5 Grad ⁻¹
Ionisierungsenergie	10 eV ⁻¹
Dipolmoment	7,5 D ⁻¹

Observablen f_i^{cal} darstellen.

$$s = \sum_i d_i^2 = \mathbf{d}^\dagger \mathbf{d} \quad (4.1)$$

mit $d_i = (f_i^{\text{ref}} - f_i^{\text{cal}}) \omega_i$

Der Wichtungsfaktor ω_i dient zur Anpassung der verschiedenen Arten von Observablen wie Bildungsenthalpien, Bindungslängen, Bindungswinkel, Ionisierungsenergien und Dipolmomenten. Außerdem bietet der Wichtungsfaktor die Möglichkeit, einzelne Observable gemäß ihrer Bedeutung oder auch Zuverlässigkeit gesondert zu behandeln, indem man ω_i verglichen mit dem Standardwert ein höheres oder geringeres Gewicht verleiht. Standardwerte für die Wichtungsfaktoren sind in Tabelle 1 angegeben. Die Fehlerquadratsumme s ist eine nichtlineare Funktion bezüglich der zu optimierenden Parameter und kann deshalb nur mit einem iterativen Verfahren minimiert werden.

$$s(\mathbf{x}_{k+1}) \leq s(\mathbf{x}_k) \quad (4.2)$$

mit $\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k + \mathbf{p}$

Der klassische Ansatz zur Bestimmung des Suchvektors \mathbf{p} ist der Newton-Raphson-Algorithmus.

$$\mathbf{p} = -\mathbf{H}^{-1} \mathbf{g} \quad (4.3)$$

mit $g_n = \frac{\partial s}{\partial x_n}$

$$H_{mn} = \frac{\partial^2 s}{\partial x_m \partial x_n}$$

Angewendet auf die spezielle Form der Fehlerquadratsumme s benötigt man deren erste und zweite Ableitungen bezüglich der Parameter.

$$\mathbf{g} = 2\mathbf{J}^\dagger \mathbf{d} \quad (4.4)$$

$$\mathbf{H} = 2 \left(\mathbf{J}^\dagger \mathbf{J} + \sum_i d_i \frac{\partial^2 d_i}{\partial x_m \partial x_n} \right) \quad (4.5)$$

Die Elemente der Jacobi-Matrix \mathbf{J} sind die partiellen Ableitungen der Differenzen d_i nach den Parametern x_n .

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \partial d_1(x)/\partial x_1 & \dots & \partial d_1(x)/\partial x_n \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \partial d_i(x)/\partial x_1 & \dots & \partial d_i(x)/\partial x_n \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

Für den Suchvektor bedeutet das:

$$\mathbf{p} = -[\mathbf{J}^\dagger \mathbf{J} + \mathbf{B}]^{-1} \mathbf{J}^\dagger \mathbf{d} \quad (4.7)$$

$$\text{mit } \mathbf{B} = \sum_i d_i \frac{\partial^2 d_i}{\partial x_m \partial x_n}$$

Die Matrix \mathbf{B} ist ein Maß für die Nichtlinearität der Funktion. Da es zu aufwendig wäre, diese Matrix exakt zu berechnen, kann man \mathbf{B} entweder ganz vernachlässigen oder wie beim Levenberg-Marquardt-Verfahren [33,34] durch einen einfacheren Ausdruck ersetzen.

$$\mathbf{p} = -[\mathbf{J}^\dagger \mathbf{J} + \lambda \mathbf{E}]^{-1} \mathbf{J}^\dagger \mathbf{d} \quad (4.8)$$

\mathbf{E} ist hierbei die Einheitsmatrix und λ ein konstanter Faktor. Für große λ zeigt \mathbf{p} in Richtung der Methode des stärksten Abstiegs (steepest descent)

$$\mathbf{p} \simeq -\mathbf{J}^\dagger \mathbf{d} \quad (4.9)$$

und für kleine λ geht \mathbf{p} in den Gauss-Newton Schritt über.

$$\mathbf{p} \simeq -[\mathbf{J}^\dagger \mathbf{J}]^{-1} \mathbf{J}^\dagger \mathbf{d} \quad (4.10)$$

Die Schwierigkeit besteht darin, ein geeignetes λ zu finden. Bartels verwendet eine starre Kopplung an die Fehlerquadratsumme [32].

$$\lambda = s \quad (4.11)$$

Ein modifizierter Algorithmus wurde von Moré vorgeschlagen [35], der eine Restriktion bezüglich der Schrittweite eingeführt hat. Dieser Ansatz wurde letztendlich im Optimierungsprogramm implementiert.

$$\|\mathbf{D}\mathbf{p}\| = \Delta \quad (4.12)$$

Der Radius Δ legt die Schrittweite fest und ist entsprechend zu wählen. \mathbf{D} ist eine Diagonalmatrix mit positiven Diagonalelementen und erlaubt eine individuelle Skalierung jedes einzelnen Parameters. Für die Parametrisierung der ersten Reihe hat sich folgender Ansatz bewährt:

$$D_{nn} = \sqrt{\left| \frac{\partial s}{\partial x_n} \right|} \quad (4.13)$$

Dadurch wird erreicht, daß die Schrittweite für Parameter mit großen Ableitungen vermindert wird. Für die Parametrisierung der Elemente der zweiten Reihe wurde \mathbf{D} gleich der Einheitsmatrix gesetzt. λ wird nun in jedem Optimierungsschritt derart bestimmt, daß die Bedingung (4.12) exakt erfüllt ist. Für den Suchvektor ergibt sich damit:

$$\mathbf{p} = -[\mathbf{J}^\dagger \mathbf{J} + \lambda \mathbf{D}^\dagger \mathbf{D}]^{-1} \mathbf{J}^\dagger \mathbf{d} \quad (4.14)$$

Ausgehend von einem geeigneten Startwert, muß der Radius Δ nach jeder Iteration neu angepaßt werden, abhängig von dem Verhältnis zwischen der aktuellen Reduktion und der vorhergesagten Reduktion der Fehlerquadratsumme.

$$\rho(\mathbf{p}) = \frac{\|\mathbf{d}(\mathbf{x})\|^2 - \|\mathbf{d}(\mathbf{x} + \mathbf{p})\|^2}{\|\mathbf{d}(\mathbf{x})\|^2 - \|\mathbf{d}(\mathbf{x}) + \mathbf{J}\mathbf{p}\|^2} \quad (4.15)$$

ρ zeigt die Übereinstimmung zwischen dem linearen Ansatz und der nichtlinearen Funktion. Bei guter Übereinstimmung ($\rho \rightarrow 1$) wird Δ vergrößert und bei schlechter Übereinstimmung ($\rho \rightarrow 0$) wird Δ verkleinert. Dieses Verfahren beruht darauf, daß

die Übereinstimmung mit dem linearen Ansatz für infinitesimale Auslenkungen exakt wird.

$$\rho \rightarrow 1 \quad \text{für} \quad \|\mathbf{p}\| \rightarrow 0 \quad (4.16)$$

Da der nächste Schritt in der Regel eine gute Übereinstimmung mit dem zugrunde liegenden linearen Ansatz aufweist, ist dies ein Fortschritt gegenüber dem ursprünglichen Levenberg-Marquardt-Verfahren. Zur Verbesserung des Konvergenzverhaltens schlagen Kolb und Thiel vor, die Jacobi-Matrix numerisch über einen Differenzenquotienten zu berechnen [36].

$$J_{in} = \frac{d_i(x_n + \Delta x) - d_i(x_n - \Delta x)}{2\Delta x} \quad (4.17)$$

Da zur Ableitung jedes Parameters der gesamte relevante Molekülsatz zweimal gerechnet werden muß, ist dies der zeitbestimmende Schritt des Verfahrens. In der Regel ist es aber nicht nötig, die Jacobi-Matrix in jedem Optimierungsschritt exakt zu berechnen. Stattdessen kann Broyden's Sekanten-Methode [37] verwendet werden, um \mathbf{J} über den letzten Schritt und die Änderungen der Differenzen zu aktualisieren.

$$\mathbf{J}_{k+1} = \mathbf{J}_k - (\mathbf{J}_k \mathbf{q}_k - \mathbf{y}_k) \mathbf{q}_k^\dagger / \mathbf{q}_k^\dagger \mathbf{q}_k \quad (4.18)$$

$$\text{mit} \quad \mathbf{q}_k = \mathbf{x}_k - \mathbf{x}_{k-1}$$

$$\mathbf{y}_k = \mathbf{d}_k - \mathbf{d}_{k-1}$$

In der Praxis hat es sich als ausreichend erwiesen, die Jacobimatrix nur alle 10 bis 20 Zyklen exakt zu berechnen oder wenn ein Schritt keine Verminderung der Fehlerquadratsumme bewirkte. Das Verfahren kann abgebrochen werden, wenn entweder zwei aufeinander folgende exakte Jacobi-Matrix Berechnungen keine Verminderung der Fehlerquadratsumme ergeben oder der Suchvektor selbst sehr klein wird.

4.2 Optimierung der freien Parameter

Aus praktischen Gründen erfolgte eine Unterteilung der Elemente in zwei Gruppen. In der ersten Gruppe wurden die Elemente H, C, N, O und F zusammengefaßt, die

vorweg in einem separaten Ansatz parametrisiert wurden. In der anschließenden Parametrisierung der zweiten Gruppe, die aus den Elementen der zweiten Reihe gebildet wurde, verblieben die Parameter der ersten Gruppe bei den zuvor optimierten Werten. Innerhalb einer Gruppe wurden alle Elemente gleichzeitig optimiert, um den Parametern die Information über möglichst viele verschiedene Bindungstypen zu geben. Ein Nachteil dieser Unterteilung ist die fehlende Information für die Parameter der Elemente der ersten Reihe über Bindungen mit Elementen der zweiten Reihe. Der Ansatz einer gleichzeitigen Optimierung aller betrachteten Elemente war aber rechentechnisch nicht möglich und hätte außerdem die Fehler innerhalb der Elemente der ersten Reihe vergrößert.

Die Voraussetzung einer erfolgreichen Parametrisierung ist die Wahl eines geeigneten Startpunktes für die Parameter. Aufgrund des iterativen Charakters des Verfahrens besteht die Möglichkeit, in einem relativ hoch liegenden lokalen Minimum zu enden. Deshalb wurden mehrere Optimierungen mit unterschiedlichen Startpunkten durchgeführt. Dabei muß darauf geachtet werden, daß sich die Parameter in realistischen Größenordnungen befinden, da ihnen eine bestimmte mathematische oder physikalische Bedeutung innerhalb des Formalismus zugeordnet wird. Zusätzlich sollten bestimmte Klassen von Parametern einen konsistenten Trend innerhalb einer Periode aufweisen. Das gilt besonders für Orbitalexponenten ζ , ζ^U und τ , Ionisierungspotentiale I und Abschirmfaktoren κ . Folgende Strategie hat sich deshalb während der Parametrisierung bewährt: Zunächst wurden den Exponenten ζ und τ optimierte ab initio-Werte zugewiesen, die durch Energieminimierung der atomaren Grundzustände erhalten wurden [38,39]. Nach den Überlegungen in Abschnitt 3.3.3 wurden die korrespondierenden Exponenten ζ^U im Vergleich zu den ζ -Werten geringfügig verkleinert. Die Ionisierungspotentiale I für die Bestimmung der Rumpfintegrale U_μ wurden derart ermittelt, daß die Ionisierungsenergien der Atome möglichst genau reproduziert wurden. Die Werte der Abschirmfaktoren κ wurden in einer sinnvollen Abfolge festgelegt. Danach erfolgte eine Voroptimierung der K -Werte mit der Einschränkung $K_\sigma = K_\pi$ und $K_{d\sigma} = K_{d\pi}$.

Besondere Aufmerksamkeit wurde dabei dem Auffinden einer geeigneten Kombination von κ - und K -Werten gewidmet. Ausgehend von diesem Parametersatz wurde dann eine vollständige Optimierung gestartet. Der Parametersatz mit den ausgewogensten Ergebnissen wurde letztendlich ausgewählt. Dabei wurde nicht ausschließlich auf die besten Resultate bei den Fehlern der Eigenschaften geachtet, sondern auch auf die Konsistenz der entsprechenden Parameter in bezug auf die Überlegungen in diesem Abschnitt.

Im folgenden wird eine detaillierte Aufstellung und Klassifizierung aller benötigten Parameter eines Elements gegeben:

- Orbitalexponenten

$$\text{H:} \quad \zeta_{1s}^U, \zeta_{1s}$$

$$\text{C–F:} \quad \zeta_{2s}^U, \zeta_{2p}^U, \zeta_{2s}, \zeta_{2p}$$

$$\text{Na, Mg:} \quad \zeta_{3s}^U, \zeta_{3p}^U, \zeta_{3s}, \zeta_{3p}$$

$$\text{Al–Cl:} \quad \zeta_{3s}^U, \zeta_{3p}^U, \zeta_{3d}^U, \zeta_{3s}, \zeta_{3p}, \zeta_{3d}$$

- Ionisierungspotentiale

$$\text{H:} \quad I_{1s}$$

$$\text{C–F:} \quad I_{2s}, I_{2p}$$

$$\text{Na, Mg:} \quad I_{3s}, I_{3p}$$

$$\text{Al–Cl:} \quad I_{3s}, I_{3p}, I_{3d}$$

- Pseudopotential-Parameter

$$\text{C–F:} \quad \epsilon_{1s}, \tau_{1s}$$

$$\text{Na–Cl:} \quad \epsilon_{1s}, \epsilon_{2s}, \epsilon_{2p}, \tau_{1s}, \tau_{2s}, \tau_{2p}$$

- Resonanzintegral-Parameter

$$\text{H:} \quad K_\sigma$$

$$\text{C–F:} \quad K_\sigma, K_\pi$$

$$\text{Na, Mg:} \quad K_\sigma, K_\pi$$

$$\text{Al–Cl:} \quad K_\sigma, K_\pi, K_{d\sigma}, K_{d\pi}, K_{d\delta}$$

$$\text{Alle:} \quad \kappa_1, \kappa_2, \kappa_{3,\{s,p\}}, \kappa_{3,\{s,p,d\}}$$

4.3 Bildungsenthalpien

Die Bestimmung der Bildungsenthalpien in SINDO1 unterscheidet sich von den meisten anderen semiempirischen Methoden durch eine explizite Berücksichtigung der Nullpunktsenergien. Dieses Verfahren ist sehr rechenintensiv, zeichnet sich aber durch theoretisch besser fundierte Bindungsenergien aus. Darüber hinaus ist die Nullpunktsenergie keine lineare Funktion der Zahl der Atome in einem Molekül. Das ist besonders für große Systeme von Bedeutung. Es ist bekannt, daß die Schwingungsfrequenzen in einer SINDO1-Rechnung tendenziell zu große Werte annehmen [40]. Deshalb wurde die kartesische Kraftkonstantenmatrix mit einem konstanten Faktor von 0,7 skaliert. Dieser Ansatz verbesserte die Nullpunktsenergien beträchtlich, wobei der mittlere Fehler für kleine Moleküle weniger als 1 kcal/mol betrug. Gewöhnlich werden die experimentellen Daten bei Standardbedingungen ermittelt (298 K). Die Energien aus SINDO1 beziehen sich auf den absoluten Nullpunkt. Die benötigte Temperaturkorrektur der Enthalpien kann unter der Annahme eines idealen Gases gemäß der statistischen Thermodynamik entwickelt werden [41].

$$\Delta H_{\text{mol}}(T) = H_{\text{trans}}(T) + H_{\text{rot}}(T) + \Delta H_{\text{vib}}(T) + RT \quad (4.19)$$

mit $H_{\text{trans}}(T) = \frac{3}{2}RT$

$$H_{\text{rot}}(T) = \begin{cases} RT & \text{für ein lineares Molekül} \\ \frac{3}{2}RT & \text{sonst} \end{cases}$$

$$\Delta H_{\text{vib}}(T) = H_{\text{vib}}(T) - H_{\text{vib}}(0) = N \sum_i^n h\nu_i e^{-h\nu_i/kT}$$

wobei T = Temperatur

R = Gaskonstante

N = Loschmidtsche Konstante

h = Plancksche Konstante

n = Anzahl der Normalmoden

k = Boltzmann-Konstante

Die Nullpunktsenergie ist als Summe über die Frequenzen ν_i gegeben.

$$H_{\text{vib}}(0) = \frac{1}{2} \sum_i^n h \nu_i \quad (4.20)$$

Für Atome vereinfacht sich (4.19) zu:

$$\Delta H_A(T) = H_{\text{trans}}(T) + RT \quad (4.21)$$

Zusammenfassend werden die Bildungsenthalpien in der neuen SINDO1-Version aus der Gesamtenergie des Moleküls E_{mol} durch Subtraktion der atomaren Energien E_A und durch Addition der experimentellen Bildungsenthalpien der Atome $\Delta_f H_A^\circ$ [42], der Nullpunktsenergie und der Temperaturkorrektur erhalten.

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{\text{mol}}^\circ(298 \text{ K}) &= E_b + \sum_A^{\text{Atome}} \Delta_f H_A^\circ(0 \text{ K}) + H_{\text{vib}}(0) + \Delta H_{\text{mol}}(298 \text{ K}) \quad (4.22) \\ \text{mit } E_b &= E_{\text{mol}} - \sum_A^{\text{Atome}} E_A \\ \Delta_f H_A^\circ(0 \text{ K}) &= \Delta_f H_A^\circ(298 \text{ K}) - \Delta H_A(298 \text{ K}) \end{aligned}$$

Die elektronischen Energien der Atome sind jene von eingeschränkten Eindeterminanten-Zustandsfunktionen innerhalb der SINDO1-Näherungen.

4.4 Optimierte Parameter für die Elemente H, C, N, O, F sowie Na, Mg, Al, Si, P, S und Cl

Eine komplette Aufstellung der Parameter für die Elemente H, C, N, O und F ist in Tabelle 2 gegeben. In dieser Gruppe von Elementen waren 4 Parameter für Wasserstoff und 9 Parameter für Kohlenstoff bis Fluor zu optimieren, zuzüglich zweier Abschirmfaktoren für alle diese Elemente. Die Parameter zeigen insgesamt eine vernünftige Abfolge innerhalb einer Periode. Hierbei ist zu bemerken, daß ein solcher Trend nicht für die K -Werte erwartet wird, da sie Teil eines Korrekturterms sind und daher durchaus unterschiedliche Vorzeichen annehmen können. Eine weitergehende Aufteilung des Parameters K_σ in K_s und $K_{p\sigma}$ wurde aufgrund der schlechten Übertragbarkeit bei Hinzunahme von Verbindungen mit Elementen der zweiten Reihe nicht vorgenommen. Die

Tabelle 2: Optimierte and feste Parameter für Elemente der ersten Reihe in [a.u.].

	H	C	N	O	F
ζ_s^U	1,0060	1,6266	1,8098	2,1109	2,3408
ζ_p^U		1,5572	1,7326	1,9055	2,2465
ζ_s	1,1576	1,7874	2,0423	2,3538	2,4974
ζ_p		1,6770	1,8161	2,1559	2,3510
I_s	0,5000	0,8195	1,0346	1,6838	2,0238
I_p		0,3824	0,4602	0,5780	0,6868
$-\epsilon_{1s}^a$		10,4300	14,7600	19,5500	25,1900
τ_{1s}		5,0830	6,8176	7,3271	8,6043
K_σ	0,1449	0,0867	0,1031	0,1242	0,1769
K_π		0,0478	0,0524	0,0760	0,0127
κ_1	0,3856	0,4936	0,2964	0,2485	0,1521
κ_2	0,5038	0,6776	0,3268	0,2246	0,1059
$\kappa_{3,\{s,p\}}$	0,8272	0,6605	0,3414	0,3269	0,2560
$\kappa_{3,\{s,p,d\}}$	0,5488	0,8180	0,3638	0,3222	0,2284

^a fester Parameter [42]

Zusammenfassung gemäß K_s und K_p zeigte sich deutlich unterlegen im Vergleich zu der momentanen Verwendung von K_σ und K_π . Lediglich geringe Verbesserungen erbrachte die Optimierung des Pseudopotential-Parameters ϵ_{1s} . Diese Werte wurden deshalb dem Experiment entnommen und festgehalten. Änderungen der Beiträge des Pseudopotentials werden hauptsächlich durch die Variation der Exponenten der inneren Schalen τ beeinflusst.

Die Parameter der Elemente der zweiten Reihe sind in Tabelle 3 aufgelistet. Zu optimieren waren 10 Parameter für Natrium und Magnesium und 13 Parameter für Aluminium bis Chlor zuzüglich 4 Abschirmfaktoren für alle Elemente. Der Parameter κ_3 wurde unterteilt nach $\kappa_{3,\{s,p\}}$ und $\kappa_{3,\{s,p,d\}}$. Dies wurde notwendig, weil für Natrium

Tabelle 3: Optimierte and feste Parameter für Elemente der zweiten Reihe in [a.u.].

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
ζ_s^U	0,9626	1,1022	1,1145	1,4619	1,6104	1,7898	1,9199
ζ_p^U	0,9348	1,0636	1,0657	1,2963	1,5806	1,7592	1,8786
ζ_d^U			1,0021	1,2644	1,3972	1,5881	1,6498
ζ_s	0,9892	1,1378	1,4629	1,6395	1,8931	2,2375	2,3813
ζ_p	0,9691	1,1154	1,3432	1,5361	1,6424	1,8308	2,0124
ζ_d			1,0021	1,2644	1,3972	1,5881	1,6498
I_s	0,1853	0,2812	0,4188	0,6570	0,8187	0,9482	1,0122
I_p	0,0827	0,1409	0,2186	0,2757	0,3355	0,4297	0,4938
I_d			0,0417	0,0645	0,1510	0,2079	0,2943
$-\epsilon_{1s}^{a,b}$	39,4000	47,9600	57,3100	67,5800	78,8400	90,8400	103,7200
$-\epsilon_{2s}^{a,b}$	2,5300	3,4900	4,3300	5,4600	6,9600	8,4200	9,9300
$-\epsilon_{2p}^{a,b}$	1,3400	2,0900	2,6900	3,6500	4,8600	6,0600	7,4100
$\tau_{1s}^{a,c}$	10,6260	11,6090	12,5910	13,5750	14,5580	15,5410	16,5240
τ_{2s}	2,6979	3,0264	3,4225	3,9602	4,6601	5,0758	5,2819
τ_{2p}	2,4241	2,8811	3,4225	3,9602	4,6601	5,0758	5,2819
K_σ	0,1421	0,1053	0,0685	0,0938	0,0959	0,0995	0,1159
K_π	0,0199	0,1590	0,0386	0,0068	0,0526	0,0591	0,1022
$K_{d\sigma}$			-0,1123	-0,2243	-0,2124	-0,1889	-0,0568
$K_{d\pi}$			-0,0944	-0,0627	-0,1261	-0,0473	-0,0108
$K_{d\delta}^a$			0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
κ_1	0,8426	0,8100	0,3105	0,3068	0,2216	0,1374	0,0840
κ_2	1,3303	1,2167	1,1116	0,7728	0,4666	0,1995	0,0362
$\kappa_{3,\{s,p\}}$	1,3502	1,2499	1,0100	0,7719	0,4851	0,2186	0,0624
$\kappa_{3,\{s,p,d\}}$	1,3496	1,2524	1,0100	0,7719	0,4851	0,2186	0,0785

^afester Parameter, ^b [42], ^c [38]

und Magnesium im Gegensatz zu den anderen Elementen der zweiten Reihe keine d -Orbitale angesetzt wurden. Die zwei zusätzlich benötigten Abschirmfaktoren für Wasserstoff und die Elemente der ersten Reihe sind bereits in Tabelle 2 angegeben. Die Parameter zeigen insgesamt dieselbe konsistente Abfolge innerhalb einer Periode, wie für die Elemente der ersten Reihe beschrieben, mit Ausnahme der K -Werte. Keine Unterscheidung wurde für die Valenzexponenten ζ_{3d}^U und ζ_{3d} getroffen. Dasselbe gilt für die Exponenten der nächst inneren Schale τ_{2s} und τ_{2p} bei den Elementen Al bis Cl. Die Aufspaltung dieser Parameter führte lediglich zu geringen Verbesserungen und rechtfertigt nicht die Einführung eines neuen Parameters. Konstante Werte [38] wurden für den Exponenten der innersten Schale τ_{1s} für alle Elemente der zweiten Reihe verwendet. Der Beitrag der innersten Schale zum Pseudopotential ist klein im Vergleich zur nächsten inneren Schale. Äquivalent zu den Elementen der ersten Reihe wurden durchweg experimentelle Werte für die Pseudopotential-Parameter ϵ_{1s} , ϵ_{2s} und ϵ_{2p} verwendet. Die Notwendigkeit der Verwendung eines separaten Satzes von K -Werten für $3d$ -Orbitale unterstreichen die angegebenen Zahlen in Tabelle 3. Sowohl die absoluten Werte als auch das Vorzeichen unterscheiden sich im Vergleich zu den K -Werten für s - und p -Orbitale.

4.5 Statistische Auswertung der Fehler von SINDO1

Der Satz der Referenzdaten und Moleküle für die Elemente der ersten Reihe wurde im wesentlichen früheren Parametrisierungen von SINDO1 entnommen [43,44]. Die entsprechenden experimentellen Werte der Referenzdaten wurden gemäß neuerer Literatur aktualisiert [45,46] mit Ausnahme der Ionisierungsenergien, die [47] entstammen. Für die Elemente der zweiten Reihe wurden Referenzdaten aus Thiels MNDO/d-Arbeiten verwendet [48–50]. Bei der Zusammenstellung der Referenzsätze mußten Kompromisse eingegangen werden. Der Grund dafür ist die explizite Berücksichtigung der Nullpunktsenergien zur Berechnung der Bildungsenthalpien in SINDO1. An einem gegebenen Parameterpunkt muß für jedes Molekül nach erfolgter Geometrieoptimierung eine

komplette Hesse-Matrix berechnet werden. Besonders für den Aufbau der numerischen Jacobi-Matrix ist der Rechenaufwand immens. Die Wahl der Verbindungen erfolgte derart, daß zumindest alle wichtigen Bindungstypen eines Elements repräsentiert waren. Dies war natürlich nur soweit möglich, wie auch experimentelle Daten in ausreichender Genauigkeit zur Verfügung standen. Eine unangenehme Eigenschaft der alten SINDO1-Version war die schlechte Übertragbarkeit der Parametrisierung auf große Systeme. In einigen Fällen wie NaCl- und MgO-Clustern, die Gegenstand dieser Arbeit waren, mußte eine separate Justierung vorgenommen werden, um Bindungsenergien und Gitterkonstanten des Festkörpers zu reproduzieren [18]. Zur Verbesserung dieses Verhaltens wurden kleine Einheiten der Ionenkristalle in den Satz der Verbindungen mit aufgenommen. Da experimentelle Daten nur begrenzt zur Verfügung standen, wurden hochgenaue ab initio-Rechnungen herangezogen. Ausgewählt wurde Poples G2- [51] oder G2(MP2)- [52] Methode, die akkurate Atomisierungsenergien für Verbindungen aus Elementen der ersten und zweiten Reihe liefern. Möglich waren Rechnungen bis zu den Trimeren $(\text{NaCl})_3$ und $(\text{MgO})_3$. Verwendet wurde dazu das Programmpaket Gaussian 94 [53].

Eine ausführliche Untersuchung und Bewertung der Leistungsfähigkeit von SINDO1 im Vergleich zur alten Version und zu anderen bekannten semiempirischen Methoden wie MNDO [54], AM1 [55], PM3 [56] und MNDO/d [57] wurde bereits präsentiert [3]. Es konnte gezeigt werden, daß die neue SINDO1-Version einen großen Fortschritt in bezug auf alle untersuchten Eigenschaften gegenüber früheren Versionen darstellt. Im Vergleich mit anderen Methoden liefert SINDO1 jetzt mindestens vergleichbare Genauigkeiten. An dieser Stelle soll noch einmal ein ausführlicher Vergleich mit der alten SINDO1-Version erfolgen, um die erzielten Verbesserungen zu verdeutlichen. Die Grundlage für eine Parametrisierung bilden im allgemeinen Grundzustandseigenschaften wie Bildungsenthalpien $\Delta_f H$, Bindungslängen R , Bindungswinkel θ , Ionisierungsenergien I und Dipolmomente μ . Die Ergebnisse wurden durch Eindeterminantenrechnungen ohne Konfigurationswechselwirkung erhalten. Für Systeme mit offenen Schalen

Tabelle 4: Mittlere absolute Fehler für Grundzustandseigenschaften der Elemente H, C, N, O und F.

Eigenschaft	Vergleiche	SINDO1	
		neu (V3.4)	alt (V3.2)
$\Delta_f H$ [kcal/mol]	89	5,25	8,83
R [Å]	210	0,013	0,023
θ [deg]	94	1,69	2,40
I [eV]	83	0,43	0,77
μ [D]	49	0,34	0,45

wurde die eingeschränkte Hartree-Fock-Methode (ROHF) verwendet. Ionisierungsenergien waren die ersten vertikalen Werte, berechnet nach dem Koopmans-Theorem. Die Dipolmomente wurden unter Annahme der ZDO-Näherung berechnet [58]. Dieser Ansatz ergab bessere Resultate gegenüber der alternativen Transformation der orthogonalen Dichte in die nichtorthogonale Basis und der Berücksichtigung der Zweizentrendipolintegrale. Wenn hier Verbesserungen erzielt werden sollen, so muß eine Transformationsmatrix gefunden werden, die in geeigneter Weise die angenommene orthogonale Dichte in SINDO1 in die nichtorthogonale Basis überführt. Das eigentliche Problem ist, daß die orthogonale Dichte in SINDO1 aufgrund der speziellen Hintransformation und der insgesamt vorgenommenen Näherungen nicht eindeutig definiert ist. Für beide SINDO1-Versionen wurden dieselben Eingabedateien und dasselbe Computerprogramm verwendet, um technische Schwierigkeiten zu vermeiden. Ursprünglich waren in der alten Version die Elemente der ersten Reihe auf Bindungsenergien und die Elemente der zweiten Reihe auf Bildungsenthalpien bei 0 K justiert worden. Sie wurden jedoch für diesen Vergleich mit denselben Annahmen behandelt, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben.

In Tabelle 4 finden sich die Ergebnisse für Grundzustandseigenschaften von Verbindungen der Elemente H, C, N, O und F. Eine umfassende Aufstellung jeder einzelnen

Tabelle 5: Mittlere absolute Fehler für Grundzustandseigenschaften der Elemente Na, Mg, Al, Si, P, S und Cl.

Eigenschaft	Vergleiche	SINDO1	
		neu (V3.4)	alt (V3.2)
$\Delta_f H$ [kcal/mol]	177	6,67	27,26
R [Å]	233	0,027	0,051
θ [deg]	133	2,55	4,34
I [eV]	94	0,42	0,53
μ [D]	59	0,50	0,64

untersuchten Eigenschaft findet sich in Anhang A. Insgesamt werden die Fehler bei allen Eigenschaften deutlich reduziert. Besonders auffällig sind die Verbesserungen für Bildungsenthalpien, Bindungslängen und Ionisierungsenergien. Weniger ausgeprägt sind Verbesserungen für Dipolmomente. Hierbei könnte jedoch eine andersartige Berechnung der Dipolmomente, wie bereits in diesem Abschnitt vorgeschlagen, erfolgversprechender sein. Allerdings müßten dazu zusätzliche Parameter eingeführt werden. Systematische Fehler, wie z.B. die ungenügende Beschreibung konjugierter Kohlenwasserstoffe oder die ungenaue Vorhersage von Ionisierungsenergien der Verbindungen mit Wasserstoff, konnten deutlich verringert werden.

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse für Grundzustandseigenschaften von Verbindungen der Elemente Na, Mg, Al, Si, P, S und Cl aufgelistet. Eine umfassende Aufstellung jeder einzelnen untersuchten Eigenschaft findet sich entsprechend der ersten Reihe in Anhang A. Die Fortschritte sind hier ebenso deutlich wie für die Elemente der ersten Reihe. Der Fehler der Bindungslängen konnte nahezu halbiert werden. Verbesserungen für Bildungsenthalpien sind sogar noch ausgeprägter, bedürfen aber einer näheren Erklärung. Durch Hinzunahme von mehr hypervalenten und ionischen Verbindungen, die in der alten Parametrisierung aus Gründen mangelnder Verfügbarkeit nicht berücksichtigt worden waren, wird das Ergebnis für die alte SINDO1-Version ungünstig verzerrt. Be-

sonders deutlich sind hierbei die Verbesserungen für Dimere und Trimere von NaCl und MgO und für hypervalente Chlorverbindungen. Darüber hinaus haben sich in einigen Fällen die experimentellen Referenzdaten geändert. Nimmt man diese problematischen Verbindungen aus dem Vergleich heraus, so ist die Überlegenheit der neuen SINDO1-Version dennoch beeindruckend [2,3]. Auch die Voraussagen für Bindungswinkel sind wesentlich genauer. Die Verbesserungen für Ionisierungsenergien sind in der zweiten Reihe nicht so groß wie in der ersten Reihe, da die alte SINDO1-Version hier bereits gute Werte lieferte. Bei Dipolmomenten gilt ähnliches wie für die Elemente der ersten Reihe.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die optimale Leistungsfähigkeit der Methode SINDO1 auf der vorgestellten Basis des Formalismus erreicht wurde. Selbst die Einführung weiterer Parameter würde zu keinem wesentlichen Fortschritt führen. Eine weitergehende Verbesserung kann nur durch eine konsequente Einschränkung der ZDO-Näherung in Richtung NDDO-Näherung erreicht werden. Bei Verwendung der NDDO-Näherung lassen sich einige prinzipielle Fehler der CNDO- und INDO-Methoden beseitigen. Zu nennen ist die mangelhafte Beschreibung gerichteter Wechselwirkungen zwischen π -Molekülorbitalen, wobei besonders bei der inneren Rotation konjugierter Moleküle falsche Konformationen vorhergesagt werden [59]. Der Defekt trifft auch auf Moleküle vom Typ H_mA-BH_n zu, bei denen ein oder zwei einsame Elektronenpaare an den Atomen A und B vorhanden sind.

5 Simulation von Oberflächen

5.1 Cluster als Modell des Festkörpers

Die Adsorption von Wassermolekülen an NaCl(100)- und MgO(100)-Oberflächen soll durch Clustermodelle simuliert werden. Daher ist es notwendig, die Eignung der Cluster als Festkörpermodell zu überprüfen. Dazu werden quaderförmige Ausschnitte des idealen kubischen Kochsalzgitters mit der Annahme gleicher Abstände R nächster Nachbarn gewählt. Als Nomenklatur wird die Form $n_x \times n_y \times n_z$ verwendet, wobei n_x , n_y , n_z die Anzahl der Atome in x -, y -, z -Richtung angeben. Die Bindungsenergie der Cluster wird bezüglich R minimiert. Die Näherung gleicher Abstände ist insbesondere für Kanten- und Eckenatome nur eingeschränkt gültig, da diese Atome aufgrund geringerer Koordination eine stärkere Relaxation erfahren. Randeffekte sind daher implizit in der optimierten Gitterkonstante R enthalten. Die Cluster selbst sollten in der Lage sein, Festkörpereigenschaften zu beschreiben. Mit Hilfe der relativen mittleren Koordinationszahl k können verschiedene Cluster korreliert werden [18]. Damit lassen sich die Gitterkonstante R oder die Bindungsenergie pro stöchiometrischer Einheit E_b gegen den Festkörper ($k = 1$) extrapolieren. Der relativ kleine Beitrag der Nullpunktsenergie pro stöchiometrischer Einheit zur Atomisierungsenthalpie des Festkörpers ΔH_a wird bei diesem Verfahren vernachlässigt. Außerdem macht die Art der Optimierung der Cluster eine Berechnung der Nullpunktsenergien unmöglich, da im allgemeinen kein lokales Minimum für die Atompositionen vorliegt. Zur Abschätzung der Größenordnung der Nullpunktsenergie wurde für NaCl und MgO jeweils ein $4 \times 4 \times 4$ -Cluster vollständig relaxiert und anschließend eine Frequenzanalyse durchgeführt. Danach ergaben sich pro stöchiometrischer Einheit 1,2 kcal/mol für NaCl und 3,4 kcal/mol für MgO. Für die Auftragung wurden ausschließlich Cluster verwendet, die sich höchstens in einer Komponente n_x , n_y oder n_z um eine Einheit unterschieden und damit der idealen Würfelform am nächsten kamen. Die größten einbezogenen Cluster hatten 648 Atome ($9 \times 9 \times 8$) für NaCl und 1000 Atome ($10 \times 10 \times 10$) für MgO. Wie bereits in Abschnitt 4.5

Tabelle 6: Extrapolierte Festkörpereigenschaften für NaCl und MgO.

		SINDO1		
		Vers. 3.4	Vers. 3.2 ^a	Exp. ^a
$\Delta H_{a,\text{NaCl}}$	[eV]	6,90 (6,86 ^b)	7,14	6,62
R_{NaCl}	[Å]	2,923	2,910	2,820
$\Delta H_{a,\text{MgO}}$	[eV]	10,83 (10,71 ^b)	10,21	10,26
R_{MgO}	[Å]	2,159	2,122	2,104

^a [18,61], ^b mit Nullpunktkorrektur (siehe Text)

erwähnt, wurden zur Repräsentation dieser ionischen Systeme kleine Einheiten bis zu den Trimeren in die Parametrisierung aufgenommen. Diese Strategie hat sich letztendlich als entscheidend für die Qualität der Ergebnisse erwiesen. Ein Vergleich der mit der neuen SINDO1-Version extrapolierten Festkörperwerte mit der alten Version und dem Experiment findet sich in Tabelle 6. Die entsprechenden Abhängigkeiten der Gitterkonstanten und Bindungsenergien von der relativen mittleren Koordinationszahl k auf der Basis der neuen Parametrisierung sind in den Abbildungen 1 und 2 für NaCl bzw. in den Abbildungen 3 und 4 für MgO dargestellt, wobei experimentelle Werte durch unterbrochene Linien angezeigt werden. Obwohl in der alten SINDO1-Version in diesem Zusammenhang eine spezielle Justierung vorgenommen wurde [18], sind die Resultate im Verhältnis zur neuen Version von vergleichbarer Qualität, mit minimalen Nachteilen bei der neuen Version. Auffallend ist, daß, verglichen mit dem Experiment, sowohl bei NaCl als auch bei MgO die Atomisierungsenthalpien und die Gitterkonstanten zu groß reproduziert werden. Die relativen Abweichungen hingegen sind klein. Die Berücksichtigung der Nullpunktsenergien verbessert das Ergebnis für die Enthalpien geringfügig. Im Bereich der in dieser Arbeit als Oberflächenmodell verwendeten Cluster ($k \approx 0,85$) ist die Übereinstimmung für Enthalpien bei NaCl und für die Gitterkonstante bei MgO ausgezeichnet. Die Gitterkonstante für NaCl wird in diesem Bereich aber schon deutlich zu groß, was bei der Beurteilung der Adsorptionsenergien in Betracht gezogen

Abbildung 1: Bindungsenergie pro Einheit E_b in Abhängigkeit von der relativen mittleren Koordinationszahl k für NaCl.

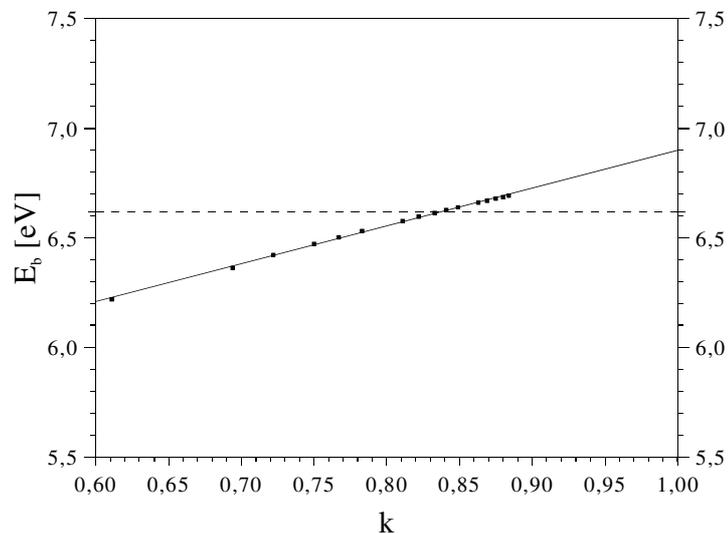
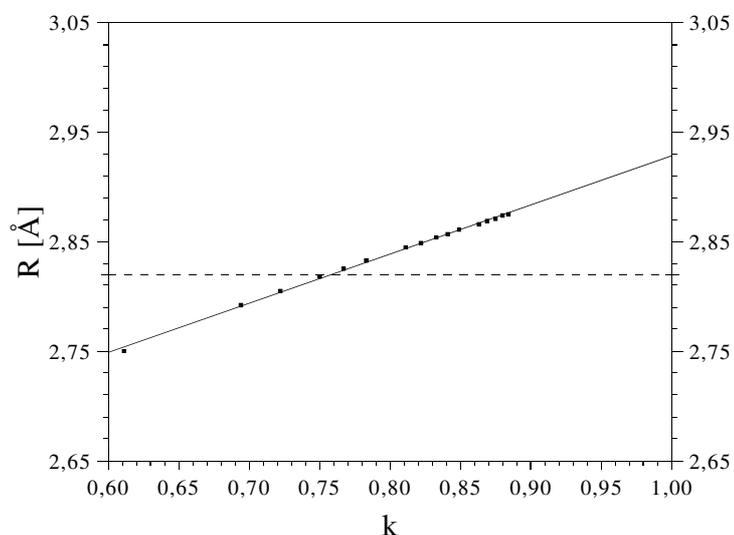


Abbildung 2: Gitterkonstante R in Abhängigkeit von der relativen mittleren Koordinationszahl k für NaCl.



werden muß. Der entscheidende Vorteil der neuen Version gegenüber der alten Version ist das korrekte Steigungsverhalten in den Abbildungen 1 bis 4. D.h., daß die neuen Parameter in der Lage sind, gleichzeitig die NaCl- bzw. MgO-Bindung im Einzelmolekül, wie auch in sehr großen Clustern zu beschreiben. Eine spezielle Anpassung der Bindungsparameter, wie in früheren Arbeiten geschehen [18,60], könnte in Einzelfällen

Abbildung 3: Bindungsenergie pro Einheit E_b in Abhängigkeit von der relativen mittleren Koordinationszahl k für MgO.

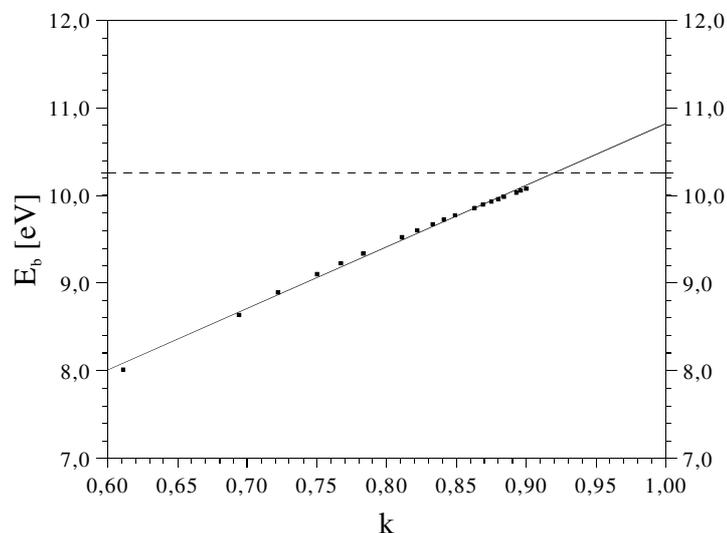
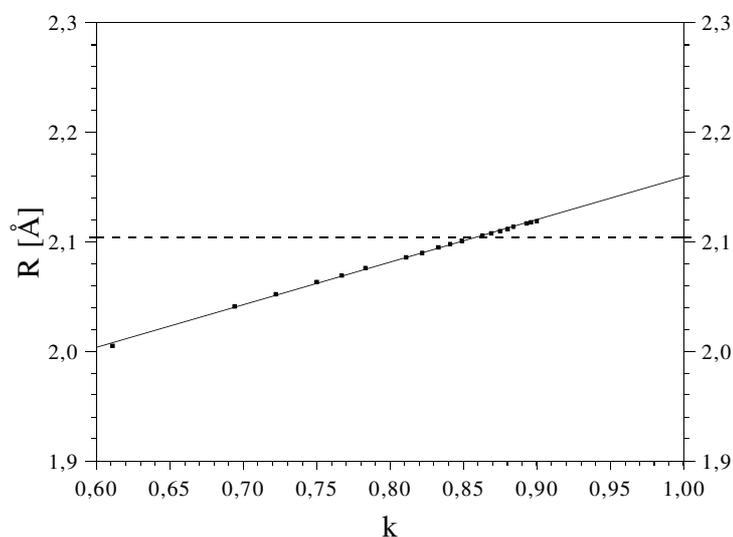


Abbildung 4: Gitterkonstante R in Abhängigkeit von der relativen mittleren Koordinationszahl k für MgO.



Verbesserungen bringen. Dieser Ansatz verschiebt jedoch einerseits die Referenz der kleinen Systeme und ist andererseits bei der Adsorption von Molekülen an Fehlstellen problematisch, denn in diesem Fall ist, z.B. bei der Adsorption von Wasser an einer MgO-Oberfläche mit Sauerstoffehlstellen, die Zuordnung eines Sauerstoffatoms als Teil des Wassermoleküls oder als Teil der Oberfläche nicht mehr eindeutig.

Ein weiterer Vergleichspunkt mit dem Experiment ist die elektronische Struktur der untersuchten Ionenkristalle. In Verbindung mit Farbzentren bildet die Wiedergabe der experimentellen Bandlücke eine wichtige Grundlage, um die Güte der berechneten Anregungsenergien defekter Strukturen zu beurteilen. Als Modellsystem wurde für NaCl und MgO ein $7 \times 7 \times 6$ -Cluster verwendet. Um die Beeinflussung der Ergebnisse durch Randatome zu minimieren, wurde der Cluster in ein Feld von 674 Pseudoatomen eingebettet [16]. Da dieser Cluster als Referenzmodell für Oberflächendefekte dient, wurde entsprechend in Richtung einer Flächennormale des Clusters nicht eingebettet. Dem Einbettungsverfahren müssen die elektronischen Besetzungszahlen der Pseudoatome vorgegeben werden. Dazu wurden als Basis die aus einer Clusterrechnung bestimmten gemittelten Ladungen verwendet, jedoch für beide Systeme vergrößert. Dies war nötig, um die Anteile der Randatome an den MOs im HOMO-LUMO-Bereich einzuschränken. Die gewählten Ladungen entsprachen 0,6 Elektronen für NaCl und 1,2 Elektronen für MgO. Anschließend erfolgte die Optimierung der Gitterkonstanten R . Da die ausschließliche Vergrößerung der Besetzungszahlen für das Einbettungsverfahren den Einfluß der Randatome nicht befriedigend beseitigen konnte, mußten zusätzlich noch alle realen Clusteratome relaxiert werden, deren Koordination kleiner als die im Festkörper war. Das bedeutet, daß die innere $5 \times 5 \times 4$ -Einheit bei zuvor optimierter Geometrie R fixiert wurde und die darum liegende Hülle mit Hilfe einer kartesischen Geometrioptimierung relaxiert wurde. Da ein kartesisches Optimierungsverfahren im Programm nicht enthalten war, mußte dieses zuvor implementiert werden. Analytische erste Ableitungen der Energie bezüglich der kartesischen Koordinaten standen zur Verfügung. Programmiert wurde deshalb ein Newton-Raphson-Verfahren mit BFGS-Update der Hesse-Matrix [62]. Somit konnte weitgehend auf die Berechnung der zweiten Ableitungen verzichtet werden, was zu einer wesentlichen Steigerung der Effizienz führte. Die Berechnung der Bandlücke erfolgte über Konfigurationswechselwirkungs(CI)-Rechnungen mit ausschließlich Einfachanregungen (CIS) [63]. Maßgeblich ist die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem niedrigsten angeregten Singulettzu-

Tabelle 7: Berechnete Bandlücken (eV) für NaCl und MgO.

	SINDO1 (CIS)			Exp.
	10×10	20×20	30×30	
NaCl	10,46	10,23	10,15	9,0 ^a
MgO	8,53	8,27	8,20	7,8 ^b

^a [64], ^b [65]

stand nichtverschwindender Übergangswahrscheinlichkeit. In Tabelle 7 sind die mit der neuen SINDO1-Version berechneten Bandlücken für NaCl und MgO im Vergleich mit experimentellen Werten [64,65] gelistet. In Betracht gezogen werden muß die Abhängigkeit bzw. Konvergenz der Anregungsenergien von der Wahl des aktiven Raums einer CI-Rechnung. Als ausreichend erwies sich für diese Cluster ein aktiver Raum von 30 besetzten und 30 virtuellen Orbitalen (30×30) im unmittelbaren Bereich der HOMO-LUMO-Lücke. Die Anregungsenergien werden in beiden Fällen zu groß berechnet. Dies ist eine generelle Eigenschaft der Methode SINDO1. Auf Hartree-Fock-Niveau wird in der Regel die Größe der Bandlücke bei ionischen Systemen überschätzt. Die Zustände der Farbzentren liegen innerhalb der Bandlücke. Um die Anregungsenergien der Farbzentren E_{Def} besser mit den experimentellen Ergebnissen vergleichen zu können, wird eine empirische Korrektur E_{Korr} eingeführt, die vom Fehler der berechneten Bandlücke $E_{\text{B,Exp}} - E_{\text{B,Ber}}$ und von der relativen Lage der Defektzustände innerhalb der berechneten Bandlücke $E_{\text{Def}}/E_{\text{B,Ber}}$ abhängt.

$$E'_{\text{Def}} = E_{\text{Def}} + E_{\text{Korr}} \quad (5.1)$$

mit
$$E_{\text{Korr}} = \frac{E_{\text{Def}_1} (E_{\text{B,Exp}} - E_{\text{B,Ber}})}{E_{\text{B,Ber}}}$$

wobei $E_{\text{Def}_1} =$ niedrigste Anregungsenergie der Farbzentren

$E_{\text{B,Exp}}, E_{\text{B,Ber}} =$ Experimentelle bzw. berechnete Bandlücke

Da die untersuchten Festkörper NaCl und MgO ionische Systeme darstellen, soll im folgenden kurz auf die berechneten atomaren Nettoladungen eingegangen werden. Es

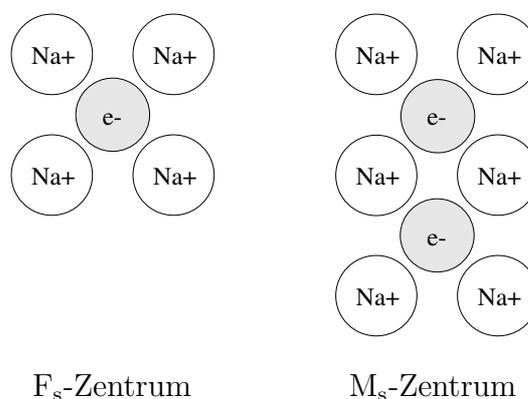
Tabelle 8: Berechnete atomare Nettoladungen für NaCl und MgO.

NaCl	Na ^(III)	Cl ^(III)	Na ^(IV)	Cl ^(IV)	Na ^(V)	Cl ^(V)	Na ^(VI)	Cl ^(VI)
Löwdin	0,52	-0,51	0,45	-0,45	0,40	-0,40	0,36	-0,36
Mulliken	0,72	-0,74	0,73	-0,76	0,75	-0,77	0,79	-0,79
MgO	Mg ^(III)	O ^(III)	Mg ^(IV)	O ^(IV)	Mg ^(V)	O ^(V)	Mg ^(VI)	O ^(VI)
Löwdin	0,96	-0,99	1,01	-1,05	1,08	-1,10	1,16	-1,16
Mulliken	1,05	-1,18	1,19	-1,32	1,36	-1,43	1,56	-1,56

ist jedoch in diesem Zusammenhang Vorsicht geboten, denn atomare Besetzungszahlen sind keine Erwartungswerte. Somit unterliegt ihre Interpretation einer gewissen Willkür. Für einen bezüglich der Gitterkonstanten R optimierten $7 \times 7 \times 6$ -Cluster wurde jeweils eine Löwdin- und eine Mulliken-Populationsanalyse [66] durchgeführt. Für die Mulliken-Populationsanalyse mußte zuvor die Dichtematrix \mathbf{P} in der orthogonalen Basis mit Hilfe der exakten $\mathbf{S}^{-1/2}$ -Matrix in die nichtorthogonale Basis transformiert werden. Die erhaltenen atomaren Nettoladungen für verschieden koordinierte Atompositionen sind in Tabelle 8 angegeben. Generell ist zu bemerken, daß die Mulliken-Analyse größere Absolutwerte für die Ladungen ergibt. Bei maximaler Koordination sind die Ladungen der Kationen und Anionen gleich, was für die Eignung des gewählten Modellclusters spricht. Beide Populationsanalysen unterscheiden sich für NaCl fundamental im Trend der Ladungen bezüglich der Koordination der Atomposition. Während die Löwdin-Ladungen mit steigender Koordination absolut gesehen kleiner werden, steigen die Mulliken-Ladungen an. Es ist vernünftig anzunehmen, daß die absoluten Ladungen der Atome im Festkörper aufgrund der größeren Madelungsumme nicht kleiner als an der Oberfläche sind. Die Mulliken-Populationsanalyse liefert diesbezüglich den besseren Trend.

Zur Beschreibung der Wechselwirkung adsorbierter Moleküle an Ionenkristallen sind endliche Systeme wie Cluster nur bedingt geeignet, da die langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen in erster Potenz mit dem Abstand abfallen, die Anzahl der betei-

Abbildung 5: Schematische Darstellung von NaCl-Oberflächenfarbzentren.



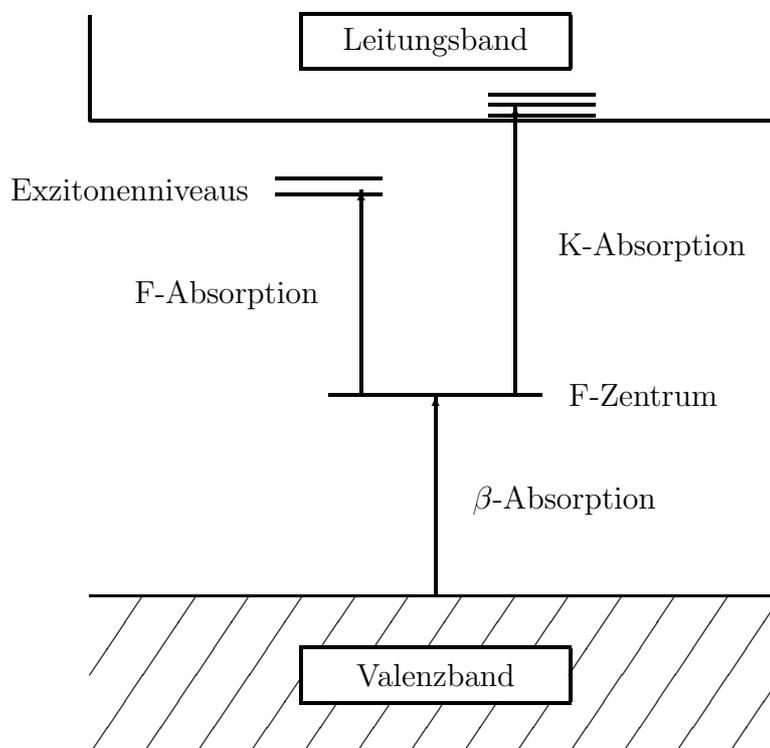
ligten Teilchen dagegen in dritter Potenz ansteigt. In dieser Arbeit sollen daher die Modellsysteme möglichst groß gewählt werden, um die Fehler zu verringern. Dies geschieht auch im Hinblick auf die Verzerrung der Ergebnisse durch stärkere Wechselwirkungen adsorbierter Moleküle mit Randatomen geringerer Koordination. Je größer die Oberfläche, desto geringer werden die Ladungsunterschiede zwischen den einzelnen Oberflächenatomen und desto mehr energetisch äquivalente Adsorptionsplätze stehen zur Verfügung. Eine homogene Oberfläche trägt wesentlich zur besseren Interpretierbarkeit der Resultate für Energien und Strukturen bei. Als Basismodell für die glatte Oberfläche und das Oberflächenfarbzentrum F_s (neutrale Anionenfehlstelle) diente ein $9 \times 9 \times 4$ -Cluster. Die Ladungsunterschiede der Oberflächenatome der zentralen $3 \times 3 \times 1$ -Einheit dieses Clusters betragen lediglich 0,001 Elektronen bei NaCl und 0,002 Elektronen bei MgO. Für eine monoatomare Stufe wurde entsprechend eine $9 \times 4 \times 1$ -Einheit ausgeschnitten. Zur Beschreibung des Oberflächenfarbzentrens M_s (zwei unmittelbar benachbarte neutrale Anionenfehlstellen) wurde ein $10 \times 10 \times 4$ -Cluster verwendet. Eine schematische Darstellung der behandelten Farbzentren für NaCl findet sich in Abbildung 5. Äquivalente Strukturen leiten sich mit entsprechend anderen Formalladungen für MgO-Farbzentren ab.

5.2 Eigenschaften defekter Oberflächen

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Untersuchung des Einflusses von Defekten an Oberflächen auf die Adsorption von Wassermolekülen. Wenn dieser Einfluß von Bedeutung ist, dann sollten sich die Eigenschaften defektbehafteter Oberflächen von jenen ohne Defekte signifikant unterscheiden. Bei monoatomaren Stufen reduziert sich die Fragestellung auf die Auswirkung geringerer Koordination von Kantenatomen (IV) im Vergleich zur glatten Oberfläche (V). In Verbindung mit nichtstöchiometrischen Oberflächen, wie z.B. bei Anwesenheit von Farbzentren, sind zusätzlich die veränderten elektronischen Eigenschaften von Bedeutung.

Die experimentelle Darstellung von Farbzentren erfolgt entweder durch ionisierende Strahlung bzw. Elektronenbeschuß mit anschließender Desorption einzelner Atome oder durch Erhitzen eines Ionenkristalls mit einer jeweiligen Komponente im Überschuß. Das Ziel dieser Verfahren ist die Herstellung eines Überschusses einer der beteiligten Komponenten im Vergleich zum stöchiometrischen Kristall. Experimentelle Untersuchungsmethoden und theoretische Analysen sind ausführlich zusammengefaßt worden [19,67–69]. Der Prototyp des Farbzentrums besteht aus einem Elektron, das an eine Anionenfehlstelle gebunden ist. Komplexere Farbzentren, wie die sogenannten Aggregatzentren, aber auch geladene Spezies sind möglich. Die Bezeichnung Farbzentrum hat ihren Ursprung in der optischen Absorption dieser Defekte im sichtbaren Bereich des Lichts. Entscheidend sind hierbei die Energieübergänge zwischen dem Grundzustand und den angeregten Zuständen eines Farbzentrums. Für ein gegebenes Farbzentrum sind mehrere Übergänge möglich. Die Vorgänge sind vereinfacht in Abbildung 6 dargestellt. Die MOs der Farbzentren befinden sich in der verbotenen Zone zwischen Valenz- und Leitungsband. Bei NaCl ist dieses MO mit einem Elektron besetzt. Der Grundzustand ist daher ein Dublett. Experimentelle Elektronenspinresonanz-Messungen zeigen, daß der Spinbeitrag dieses Elektrons dem eines relativ freien Elektrons entspricht [69]. Der Grundzustand bei MgO ist ein Singulett, wobei das MO in der Bandlücke mit zwei Elektronen besetzt ist. Eine Farbzentrenabsorption hebt die eingefangenen

Abbildung 6: Schematische Darstellung verschiedener Absorptionsprozesse unter Beteiligung eines Farbzentruns [69].



Elektronen entweder in das Leitungsband (K-Absorption) oder auf sogenannte Exzitonenniveaus unterhalb des Leitungsbands (F-Absorption). Durch β -Absorption kann ein einfach besetzter Defektzustand ein weiteres Elektron aus dem Valenzband einfangen. Die Breite der Absorptionsbanden wird durch die Gitterschwingungen der Ionen hervorgerufen. Das Exziton ist ein angeregtes Elektron-Loch-Paar. In Ionenkristallen sind Exzitonen in der Regel lokalisiert, d.h. der Abstand zwischen Elektron und Loch liegt in der Größenordnung einer Gitterkonstanten [70]. Bei der F-Absorption haben demnach auch die angeregten Zustände der Farbzentren einen relativ hohen lokalen Charakter, wobei sich die Ausdehnung der eingefangenen Elektronen immer noch auf die Nähe zur Anionenfehlstelle beschränkt, wenn auch diffuser als im Grundzustand. In der vorliegenden Arbeit sollen die experimentellen Spektren mit Hilfe von CI-Rechnungen simuliert werden. Dies kann natürlich nur im Rahmen der optimierten Mo-

lekülorbitale der Cluster erfolgen. Es wurde dazu generell die eingeschränkte Hartree-Fock-Methode (RHF und ROHF) verwendet, da die Zustandsfunktion der uneingeschränkten Hartree-Fock-Methode (UHF) im allgemeinen keine Eigenfunktion des Spinoperators \hat{S}^2 ist. Für die entsprechende Simulation der experimentellen Spektren wurden ausschließlich einfach angeregte Determinanten aus dem Defekt-MO in den Raum der virtuellen Orbitale berücksichtigt. Dabei ist zu bemerken, daß keine Information über experimentelle Spektren in die Parametrisierung eingegangen ist. Es können daher außer der generellen Überschätzung der Anregungsenergien im voraus keine Aussagen über die Zuverlässigkeit der berechneten Spektren gemacht werden. Ein $7 \times 7 \times 6$ -Cluster diente als Modellsystem für das Oberflächenfarbzentrum F_s , für ein Volumenfarbzentrum in der ersten Schicht unter der Oberfläche F_{b1} und für ein Volumenfarbzentrum in der zweiten Schicht unter der Oberfläche F_{b2} . Weiterhin wurde ein $8 \times 8 \times 6$ -Cluster als Modell für das Oberflächenaggregatfarbzentrum M_s verwendet. Die Cluster wurden, wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, in ein Feld von Pseudoatomen eingebettet und bezüglich der Gitterkonstanten R optimiert. Danach wurden die entsprechenden Farbzentren durch Entfernung von Chlor- bzw. Sauerstoffatomen erzeugt. Zum Abschluß erfolgte eine kartesische Optimierung der realen Clusteratome, die keine Festkörperumgebung hatten bei fixierter Geometrie aller anderen Atome. In die Optimierung wurden auch die Atome in unmittelbarer Nähe zur Fehlstelle einbezogen. Zur Veranschaulichung der elektronischen Struktur der defektbehafteten Cluster sind in Abbildung 7 für NaCl und in Abbildung 8 für MgO die MO-Diagramme eines Clusters mit interner Anionenfehlstelle (F_{b2}) dargestellt. Die virtuellen MOs sind dabei IVO-korrigiert (**I**mproved **V**irtual **O**rbital) [71]. Auch die Energien der teilweise besetzten Orbitale wurden korrigiert [72]. Das Valenz- und Leitungsband dieser ionischen Systeme wird durch die hohe Zustandsdichte in den jeweiligen Bereichen charakterisiert. Augenscheinlich ist insbesondere für NaCl die qualitativ gute Übereinstimmung mit der schematischen Darstellung in Abbildung 6. Sowohl das MO des Farbzentrums als auch die MOs dicht unter dem Leitungsband haben ihre größten Beiträge an den Atomen,

Abbildung 7: MO-Diagramm eines $\text{NaCl}(7 \times 7 \times 6)$ -Clusters mit interner Chlorfehlstelle (F_{b_2} -Zentrum).

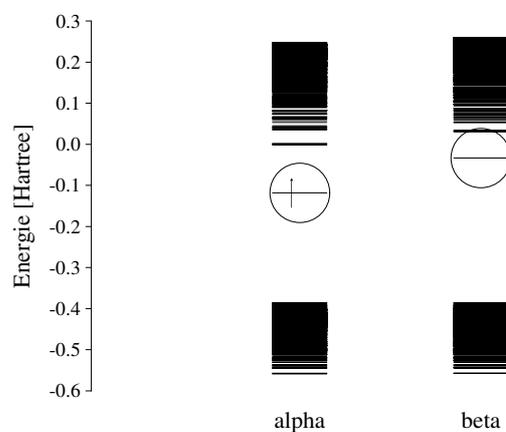
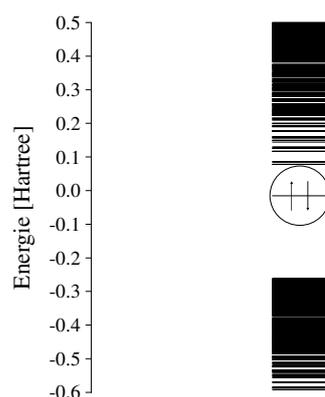


Abbildung 8: MO-Diagramm eines $\text{MgO}(7 \times 7 \times 6)$ -Clusters mit interner Sauerstofffehlstelle (F_{b_2} -Zentrum).



die in unmittelbarer Nähe zur Fehlstelle positioniert sind. Somit ist auch garantiert, daß der Grundzustand und die tiefsten angeregten Zustände eines Farbzentrens bezüglich der Ausdehnung der eingefangenen Elektronen einen hohen lokalen Charakter besitzen. Wird die kartesische Optimierung der Randatome nicht durchgeführt, so werden die virtuellen MOs der Farbzentren von den virtuellen MOs der Randatome verdeckt, da letztere MOs zu tieferen Energien verschoben sind.

Experimentelle Untersuchungen an epitaktisch gewachsenen Natriumchloridschichten auf Germanium(100)-Oberflächen wurden kürzlich von Zielasek durchgeführt [73]. Die

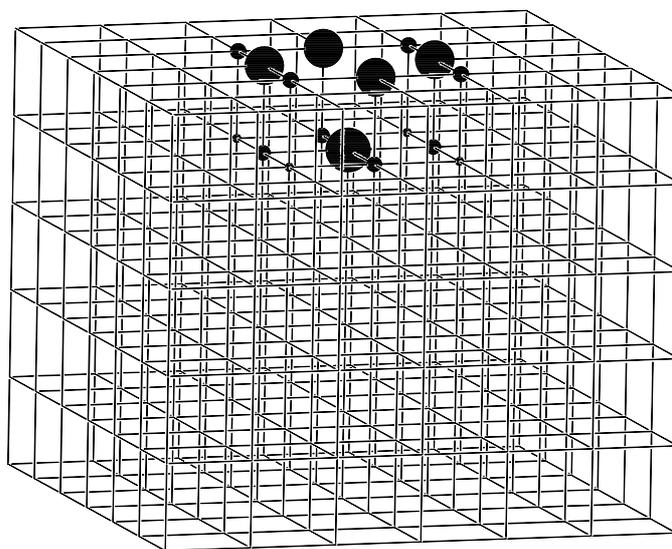
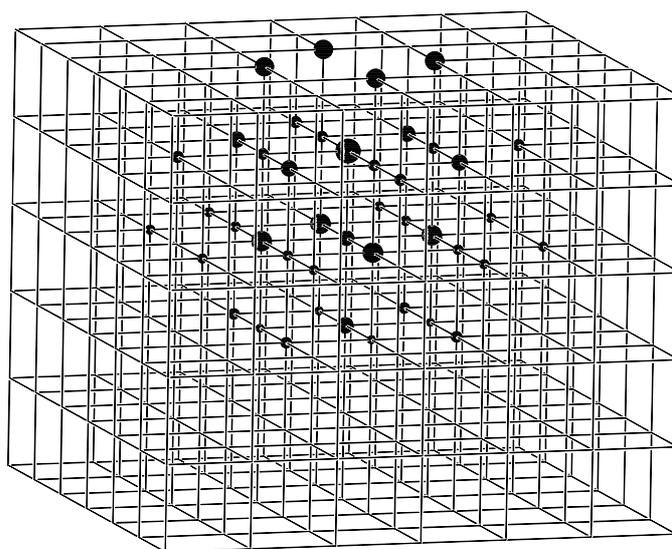
Erzeugung von Farbzentren erfolgte durch Elektronenbeschuß. Bei Messungen mit Elektronenverlustspektroskopie (ELS-LEED) konnten vier Verlustbanden aufgelöst werden. Die Bande bei 2,69 eV wurde dem Volumenfarbzentrum F_b zugeordnet und die Bande bei 2,03 eV dem Oberflächenfarbzentrum F_s . Optische Messungen ergaben für diese Farbzentren zum Vergleich 2,75 eV bzw. 2,25 eV [74]. Die beiden niederenergetischen Banden bei 1,53 eV und 1,20 eV wurden Oberflächenaggregatfarbzentren (z.B. M_s) zugeordnet. Dabei wurde vermutet, daß möglicherweise auch höhere Aggregate als M_s existent sind, z.B. R_s -Zentren (3 unmittelbar benachbarte neutrale Anionenfehlstellen), wenn auch mit geringerer Wahrscheinlichkeit. Die Zuordnung der beiden niederenergetischen Banden ist im Gegensatz zu den höherenergetischen Banden experimentell nicht eindeutig geklärt. Es wurde von Zielasek vermutet, daß für das M_s -Zentrum wahrscheinlich auch ein Triplett-Grundzustand vorliegen könnte. Gewöhnlich geht man für dieses Farbzentrum von einem Singulett-Grundzustand aus.

Entsprechende theoretische Berechnungen auf ab initio-Niveau wurden von Ahlrichs et al. auf Alkalihalogenid-Cluster der Form $M_{n+1}X_n$ angewendet [75–78]. Zusammenfassend ergaben sich folgende Resultate: Die behandelten Cluster lassen sich gut auf Hartree-Fock-Niveau beschreiben. Korrelationseffekte sind für Strukturen und Anregungsenergien von untergeordneter Bedeutung. Das eingefangene Elektron ist vornehmlich im Bereich der Chlorfehlstelle lokalisiert. Wenn sich die Chlorfehlstelle an der Oberfläche oder an einer Ecke befindet, dehnt sich das eingefangene Elektron in den freien Raum aus. UHF-CIS- und UHF-RPA-Rechnungen unter Verwendung verschiedener Isomere eines $Na_{18}Cl_{17}$ -Clusters konnten die experimentellen Absorptionsenergien der Farbzentren mit guter Übereinstimmung reproduzieren [78]. Die niedrigsten resonanten Übergänge wurden für ein Volumenfarbzentrum zu 2,80 eV und für ein Oberflächenfarbzentrum zu 2,18 eV berechnet.

In SINDO1 steht kein Programmteil zur Verfügung, der Isodichte-Diagramme erzeugt. Atomare Besetzungszahlen oder die Spindichte können aber auf die beteiligten Atome reduziert werden. Da es sich bei NaCl-Farbzentren um ein eingefangenes ungepaartes

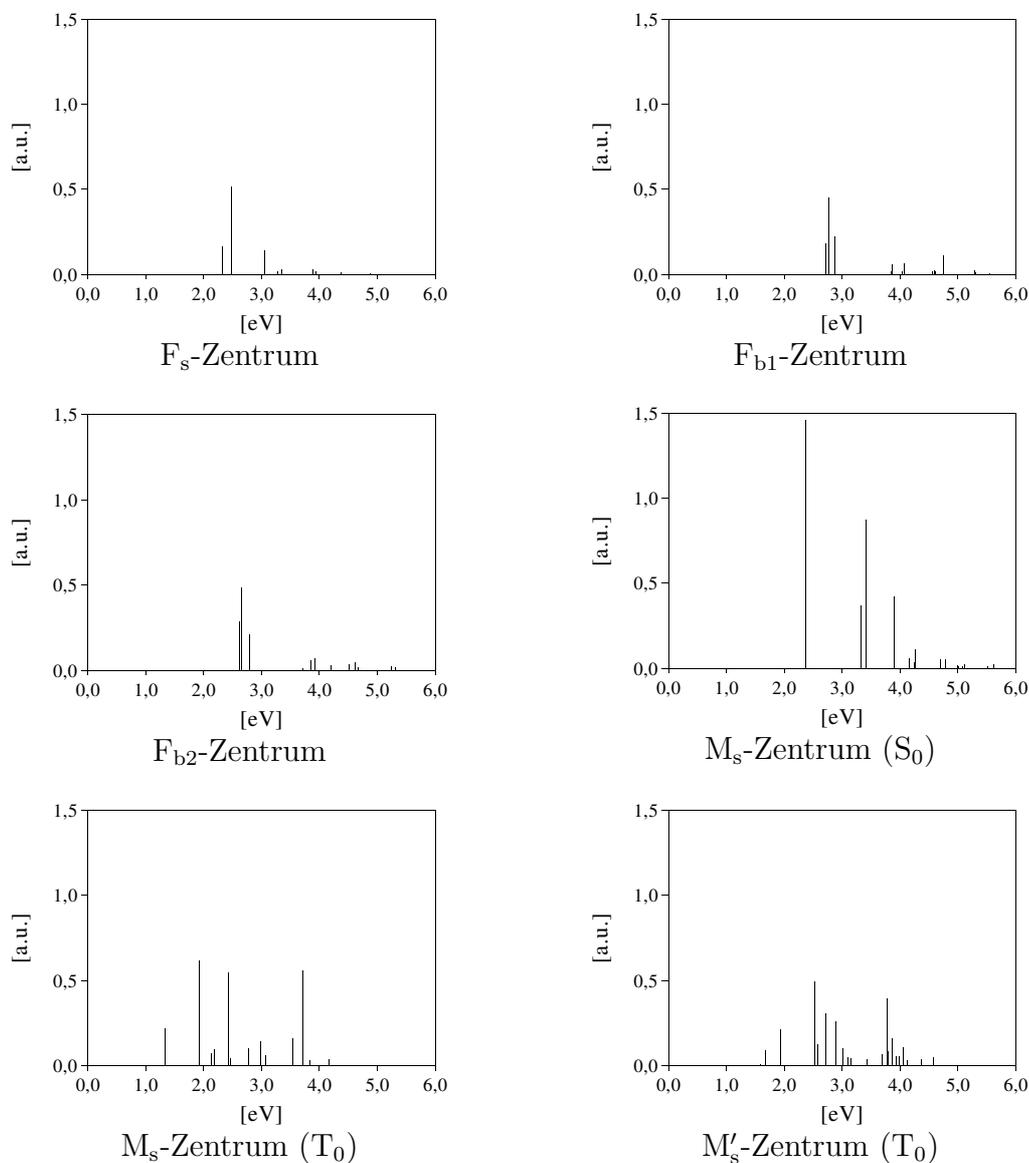
Elektron handelt, bietet sich dieses System dazu an, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons an den verschiedenen Clusteratomen darzustellen. Um den lokalen Charakter des eingefangenen Elektrons selbst für ein Oberflächenfarbzentrum bei NaCl zu verdeutlichen, werden in Abbildung 9 die atomaren Spindichten für den Grundzustand und den ersten angeregten Zustand gezeigt, wobei die Summe der schwarzen Flächen einem Elektron entspricht. Im Grundzustand ist die Ausdehnung des ungepaarten Elektrons hauptsächlich auf die 5 umgebenden Natriumatome begrenzt. Die größten Beiträge des Defekt-MOs werden von den $3s$ -Atomorbitalen und jenen $3p$ -Atomorbitalen der 5 nächsten Natriumatome gebildet, die direkt in Richtung der Fehlstelle zeigen. Die Vorzeichenstruktur der beteiligten MO-Koeffizienten zeigt an, daß auch in SINDO1 eine Tendenz besteht, das Elektron im Bereich der Fehlstelle zu lokalisieren. Im ersten angeregten Zustand ist die Ausdehnung des ungepaarten Elektrons deutlich größer, aber immer noch um den Bereich der Fehlstelle lokalisiert. Die mit SINDO1 berechneten Anregungsspektren für verschiedene NaCl-Farbzentren sind in Abbildung 10 angegeben. Die Spektren wurden unter Verwendung von Beziehung (5.1) korrigiert. E_{Korr} liegt dabei im Bereich von $-0,2$ eV bis $-0,4$ eV. Die niedrigsten Anregungsenergien für das Oberflächenfarbzentrum F_s von $2,33$ eV und für die Volumenfarbzentren F_{b1} von $2,72$ eV bzw. F_{b2} von $2,63$ eV zeigen eine gute Übereinstimmung mit optischen Messungen [74]. Der experimentelle Abstand der Banden von $0,5$ eV wird etwas zu klein wiedergegeben. Die Experimente von Zielasek [73] ergeben einen größeren Abstand dieser Banden von nahezu $0,7$ eV und zeigen insbesondere für das F_s -Zentrum eine Diskrepanz zu optischen Messungen. Die berechneten Unterschiede zwischen F_{b1} - und F_{b2} -Zentrum sind klein. Obwohl beide Farbzentren Festkörperumgebung haben, hat das F_{b1} -Zentrum ein benachbartes Natriumatom an der Oberfläche, welches einen etwas höheren Spinanteil besitzt. Die Zuordnung für das Aggregatfarbzentrum M_s wird schwieriger. Für einen Singulett-Grundzustand (S_0) konnte keine Anregungsenergie unter 2 eV ermittelt werden, wie von Zielasek für diese Farbzentren vorausgesagt. Die niedrigste Anregungsenergie wurde zu $2,37$ eV bestimmt. Erst

Abbildung 9: Atomare Spindichten eines NaCl-Oberflächenfarbzentrums.

Grundzustand (D_0)1. angeregter Zustand (D_1)

bei Annahme eines Triplett-Grundzustands (T_0) wurden entsprechende Werte berechnet. Allerdings liegt dieser Triplett-Zustand in SINDO1 ohne Relaxation des Clusters etwa 1,3 eV über dem Singulett-Zustand. Die beiden niedrigsten Anregungsenergien für den Triplett-Zustand liegen bei 1,33 eV und 1,93 eV. Möglicherweise sind auch noch andere Aggregatfarbzentren beteiligt. So ist z.B. nach Zielasek auch ein anderer

Abbildung 10: Berechnete elektronische Anregungsspektren für NaCl-Farbzentren (Oszillatorenstärke gegen Anregungsenergie).



Typ M'_s-Zentrum vorstellbar, bei dem sich eine Chlorfehlstelle in der obersten Atomlage und die zweite in der darunter liegenden Atomlage befindet. Die entsprechenden niedrigsten Anregungsenergien mit SINDO1 für einen Triplett-Grundzustand betragen 1,67 eV und 1,93 eV. Nach SINDO1 könnten also die experimentellen Verlustbanden unter 2 eV nur von M_s-Zentren in ihren Triplett-Zuständen hervorgerufen werden. Experimentelle Untersuchungen an ultradünnen Magnesiumoxidfilmen auf Silber(100)-

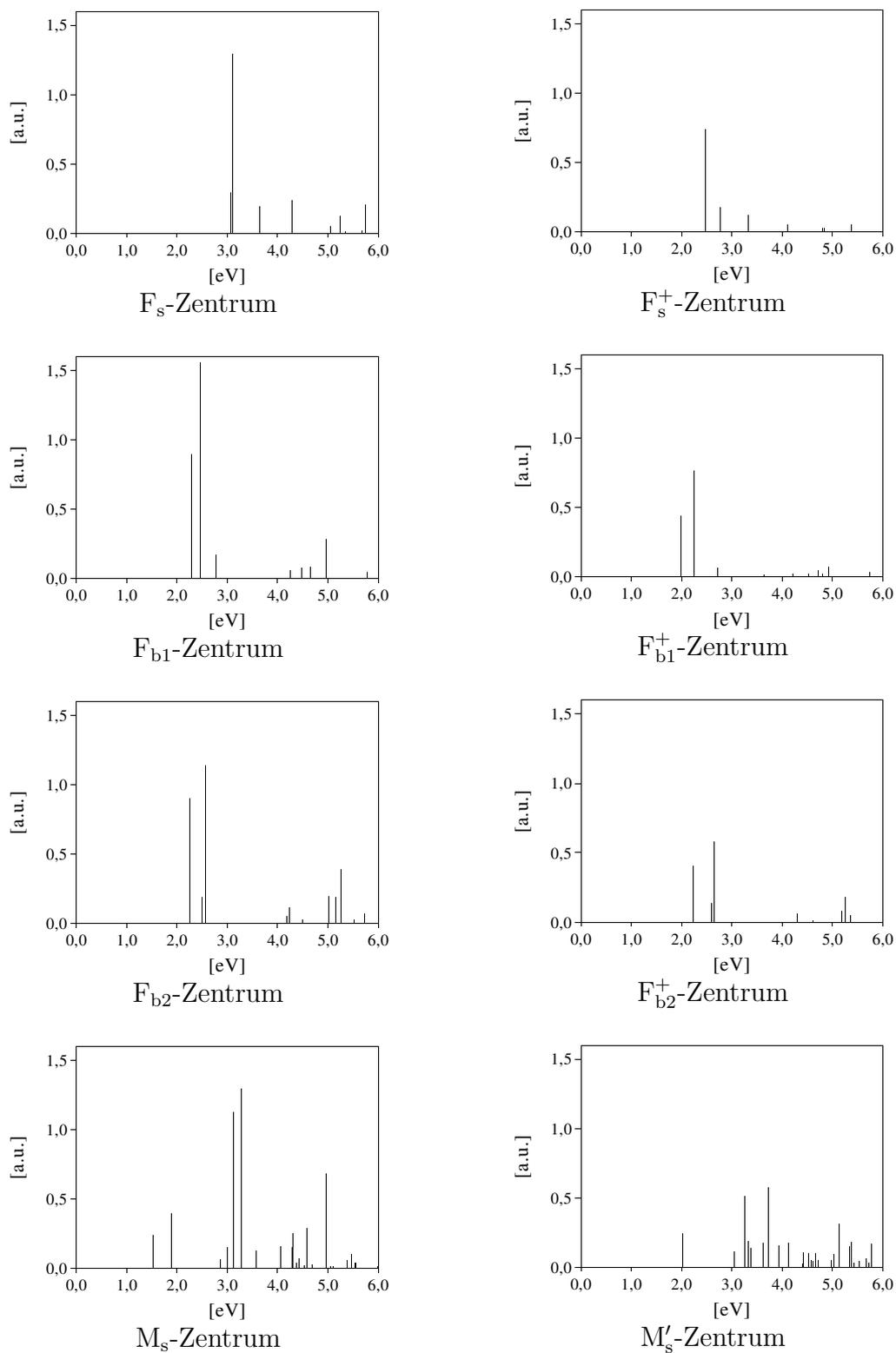
Oberflächen wurden gerade von Schröder abgeschlossen [79]. Farbzentren wurden durch bezüglich Sauerstoff unterstöchiometrisches Magnesiumoxid (MgO_{1-x}) erzeugt. Die Elektronenverlustspektroskopie-Messungen (EELS) ergaben zwei Verlustbanden bei 3,2 eV und 2,3 eV. Die Zuordnung der Banden konnte nicht endgültig geklärt werden. Es müssen jedoch Zustände existieren, die den gemessenen Verlustenergien entsprechende Abstände zum Leitungsband haben. Es wurde angenommen, daß die Farbzentren aufgrund der Präparationsbedingungen nur Sauerstoffehlstellen (F-Zentren) darstellen können. Weiterhin wurde angenommen, daß sich die Fehlstellen an der Oberfläche oder zumindest dicht unterhalb der Oberfläche befinden. Möglicherweise sind auch positiv geladene Farbzentren (F_s^+ -Zentren) existent. Untermuert werden diese Annahmen von Henrich et al. [80], die mit EELS-Messungen ebenfalls eine Verlustbande bei 2,3 eV finden. Der Verlust wird einem oberflächennahen Defekt zugeordnet und kann bei Angebot von Sauerstoff ausgeheilt werden [81]. Magnesiumoxideinkristalle, die in einer Mg-Atmosphäre getempert wurden, zeigen eine Absorption bei 5 eV und Lumineszenzlicht bei 3,2 eV und 2,3 eV [82]. Die Bande bei 5 eV wurde von Schröder nicht beobachtet, sie wird in der Literatur den Volumenfarbzentren zugeordnet. Wu et al. [83] führten EELS-Messungen an ultradünnen Magnesiumoxidfilmen auf Molybdän(100) durch und erhielten Verlustbanden bei 1,15 eV und 3,58 eV, wobei die erste Bande Oberflächenfarbzentren und die zweite Aggregatzentren zugeordnet wurde. Eine weitere Bande bei 5,33 eV wurde den Volumenfarbzentren zugewiesen.

Die Angaben von theoretischer Seite sind widersprüchlich. Kantorovich et al. [84] haben mit DFT-Rechnungen Energieabstände zum Valenzband von 2,7 eV für ein F_b -Zentrum und 2,3 eV für ein F_s -Zentrum berechnet. Verbunden mit der experimentellen Bandlücke von 7,8 eV finden sie eine gute Übereinstimmung mit der Bande bei 5 eV. Gibson et al. [85,86] finden dagegen mit Bandstruktur-DFT-Rechnungen die Defekt-Niveaus dicht unterhalb des Leitungsbands. Die Energieniveaus für das Volumen- und das Oberflächenfarbzentrum unterscheiden sich nur geringfügig. Gleiches gilt auch für die geladenen Farbzentren. Die Autoren finden weiterhin einen resonanten Übergang

der Farbzentren von etwa 4 eV weit in das Leitungsband, wo eine erhöhte Dichte von Mg-Zuständen mit p -Charakter vorliegt. Die angeregten Elektronen fallen strahlungslos zur Unterkante des Leitungsbands, worauf ein strahlender Übergang in den Grundzustand des Farbzentrums erfolgt. Einen Zustand von 2,5 eV unterhalb des Leitungsbands für ein neutrales F_s -Zentrum bei gleichzeitig geringer Farbzentrendichte finden auch Castanier und Noguera [87] mit einer periodischen CNDO-Rechnung. Illas und Pacchioni [88] bestimmen wiederum mit MRCI-Rechnungen an Cluster-Modellen die optischen Anregungen für Farbzentren im Volumen zu ungefähr 6 eV. Mit einer Korrektur von 1 eV wurden diese mit der experimentellen Bande bei 5 eV in Einklang gebracht. Für Oberflächenfarbzentren sind die Anregungsenergien um den Faktor 2 kleiner und liegen mit derselben Korrektur wie für die Volumenfarbzentren im Bereich der experimentellen Bande bei 2,3 eV. Aufgrund der Clustergröße und der Rechenmethode mußten aber Kompromisse bei der Wahl der Basisfunktionen eingegangen werden. Weiterhin wurden in der Fehlstelle nichtatomzentrierte Basisfunktionen angesetzt, die speziell auf die optischen Übergänge im Volumen angepaßt wurden. In einer anderen Arbeit untersuchten Ferrari und Pacchioni [89] die elektronische Struktur von MgO-Farbzentren. Sie bestimmten die Lage des Defekt-MOs für ein F_s -Zentrum ungefähr in der Mitte der Bandlücke. Für ein positiv geladenes F_s^+ -Zentrum verschiebt sich die Lage des MOs in Richtung des Leitungsbands. Für dieses Farbzentrum wird außerdem eine hohe Lokalisierung des ungepaarten Elektrons im Bereich der Fehlstelle gefunden.

Die mit SINDO1 berechneten Anregungsspektren für verschiedene MgO-Farbzentren finden sich in Abbildung 11. Dabei wurden auch geladene Spezies berücksichtigt. Die Spektren wurden wie bei NaCl mit Beziehung (5.1) korrigiert. E_{Korr} liegt hier im Bereich von $-0,1$ eV. Die Zuordnung einzelner Werte ist noch schwieriger als bei NaCl, denn sowohl das Experiment als auch theoretische Berechnungen ergeben keine übereinstimmenden Voraussagen. Zunächst fällt auf, daß die Volumenfarbzentren F_b neben den niedrigsten Übergängen im Bereich von 2,3 eV auch noch signifikante resonante Übergänge bei 5 eV aufweisen, die einer Anregung weit ins Leitungsband entsprechen.

Abbildung 11: Berechnete elektronische Anregungsspektren für MgO-Farbzentren (Oszillatorenstärke gegen Anregungsenergie).



Sie decken sich daher weitgehend mit dem Modell von Gibson et al. [85,86]. Die niedrigsten Werte von 2,28 eV für F_{b1} und 2,25 eV für F_{b2} passen eher zu den vermuteten Werten für Oberflächenfarbzentren. Die Oszillatorenstärken sind für die positiv geladenen F_b^+ -Zentren insgesamt weniger ausgeprägt. Das F_{b1}^+ -Zentrum zeigt eine geringe Rotverschiebung gegenüber dem F_{b1} -Zentrum. Interessant werden die Verhältnisse an der Oberfläche. Das F_s -Zentrum hat eine niedrigste Anregungsenergie bei 3,08 eV. Es kann daher nach SINDO1 nicht mit der experimentellen Verlustbande bei 2,3 eV in Verbindung gebracht werden, wohl aber mit der experimentellen Bande bei 3,2 eV [79]. Das F_s^+ -Zentrum hat dagegen die geringste Anregung bei 2,47 eV und zeigt daher eine bessere Übereinstimmung mit der experimentellen Bande bei 2,3 eV. Das einzige Farbzentrum mit einer Anregungsenergie unter 2 eV ist das M_s -Zentrum mit 1,53 eV. Dieser Wert stellt aber noch eine deutliche Diskrepanz zu dem gemessenen Wert bei 1,15 eV dar [83]. Die in derselben Arbeit gemessene Verlustbande bei 3,58 eV paßt recht gut zu den mit SINDO1 vorhergesagten Spektren für Aggregatzentren. Das M_s -Zentrum zeigt starke resonante Übergänge bei 3,13 eV und 3,28 eV und das schon bei NaCl vorgestellte M_s' -Zentrum bei 3,26 eV und 3,73 eV. Insgesamt müssen aber die hier vorgenommenen Zuordnungen und Vergleiche aufgrund der ungeklärten Verhältnisse sowohl auf experimenteller als auch auf theoretischer Seite als vorläufig angesehen werden.

6 Adsorption von Wasser an defekten Oberflächen

Die Adsorption kleiner Moleküle an defektfreien Isolaturoberflächen wie NaCl und MgO wurde gerade in den letzten Jahren intensiv erforscht [90]. Es liegt mittlerweile eine Vielzahl von Daten bezüglich Adsorptionsenergien und -strukturen vor. Über den Einfluß von Defekten werden dagegen allenfalls qualitative Aussagen gemacht, da sich die Herstellung definierter Defekte an Oberflächen als sehr schwierig erweist. Fehlstellen an Oberflächen, wie z.B. Farbzentren, erweisen sich als äußerst reaktiv und ändern das Verhalten einiger Adsorbatmoleküle von Physisorption zu Chemisorption. Dies gilt besonders für die Adsorption von Wasser an diesen Defekten. In diesem Abschnitt sollen daher die energetischen und strukturellen Effekte bei der Adsorption von H₂O-Molekülen an defekten Oberflächen untersucht werden. Die behandelten Defekte sind eine monoatomare Stufe sowie die Farbzentren F_s und M_s. Die Ergebnisse werden mit jenen der defektfreien Oberfläche verglichen.

Im folgenden Abschnitt wird zunächst die Durchführung der Clusterrechnungen beschrieben. Dabei wird speziell auf die Wahl der Cluster, die Relaxation der Oberfläche und die Berücksichtigung von Wasserstoffbrückenbindungen bei MgO eingegangen. Für die Adsorptionssysteme H₂O/NaCl und H₂O/MgO wird vor der Präsentation der eigenen Ergebnisse jeweils ein Überblick über vorhandene experimentelle und theoretische Veröffentlichungen gegeben. Die Rechnungen wurden mit der neuen SINDO1-Version unter Verwendung der in dieser Arbeit vorgestellten Parametrisierung durchgeführt. Festkörperoberflächen wurden dazu mit Clustermodellen simuliert, deren Eigenschaften bereits in Abschnitt 5 beschrieben wurden. Die Verwendung von Clustern erscheint hier besonders geeignet, da schon die Struktur relativ kleiner NaCl- und MgO-Cluster der des Festkörpers entspricht [75,91,92]. Experimentelle und theoretische Untersuchungen an Clustern bzw. Clustermodellen zur Beschreibung von Oberflächen- und Festkörperphänomenen wurden im Rahmen einer Konferenz zusammengefaßt [93]. Die Erweiterung von SINDO1 auf die Simulation von Oberflächen unter Verwendung von Clustermodellen wurde bereits von Jug [94] beschrieben.

6.1 Durchführung der Clusterrechnungen

In einer früheren Untersuchung der Adsorption von Wasser an MgO mit SINDO1 wurde als Modell ein $6 \times 6 \times 4$ -Cluster gewählt und dessen Größe in bezug auf die geeignete Beschreibung einer Oberfläche als ausreichend befunden [60]. Um den Einfluß der Randatome und den Fehler bei der Berücksichtigung der langreichweitigen Wechselwirkungen weiter zu minimieren, wurde in dieser Arbeit als Basismodell ein $9 \times 9 \times 4$ -Cluster ($A_{162}B_{162}$) verwendet. Eine Darstellung dieses Clusters sowie einer monoatomaren Stufe ($A_{144}B_{144}$), die durch Herausschneiden einer $9 \times 4 \times 1$ -Stufe entsteht, findet sich für NaCl in Abbildung 12. Die Art der Darstellung einzelner Elemente in den folgenden Abschnitten wird in Abbildung 13 gezeigt. In allen folgenden Abbildungen zur Adsorption von Wasser an NaCl- und MgO-Oberflächen dienen Bindungen zwischen den Atomen lediglich zur Veranschaulichung der Koordinationsverhältnisse und geben in der Regel nicht die realen Bindungsverhältnisse wieder. Dabei sind die Bindungen des Clusters zu den adsorbierten Atomen aber auch schwache Bindungen zwischen den adsorbierten Atomen durch unterbrochene Linien zu erkennen. Auf eine Einbettung der Cluster mit Pseudoatomen wurde in diesem Zusammenhang verzichtet, da die Adsorbatmoleküle in der Regel weit genug von den Randatomen entfernt sind. Stattdessen wurde die Anzahl der realen Clusteratome so groß wie möglich im Rahmen der zur Verfügung stehenden Rechnerkapazität gewählt. Bei der Simulation der Oberflächenfarbzentren wurde besonders deren lokale Symmetrie (C_{4v} für F_s und C_{2v} für M_s) berücksichtigt. Durch Entfernen des zentralen Anions auf einer Oberfläche des $9 \times 9 \times 4$ -Clusters kann ein F_s -Zentrum erzeugt werden ($A_{162}B_{161}$). Zur Simulation des M_s -Zentrums wurde ein $10 \times 10 \times 4$ -Cluster verwendet, wobei zwei unmittelbar benachbarte Anionen im zentralen Bereich einer Oberfläche entfernt wurden ($A_{200}B_{198}$).

Bei der Berechnung von Adsorptionsenergien und -strukturen wurde wie folgt vorgegangen: die gewählten Modellcluster wurden zunächst bezüglich der Gitterkonstante R optimiert. Optimierte Werte für die verwendeten Modellcluster sind in Tabelle 9 aufgeführt. Die berechnete Gitterkonstante der NaCl-Cluster ist im Vergleich zum Ex-

Abbildung 12: Modellcluster für die glatte Oberfläche und eine monoatomare Stufe.

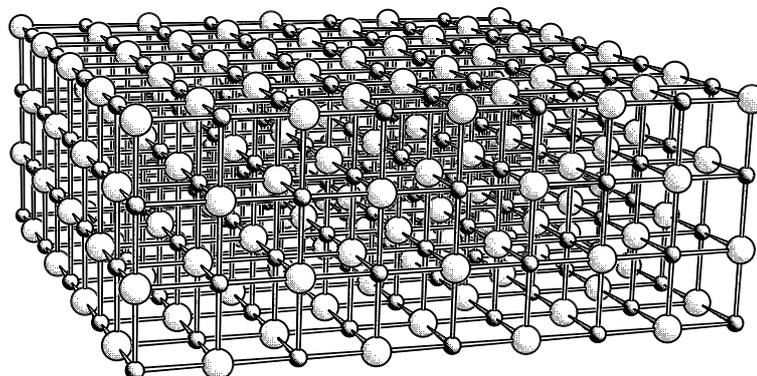
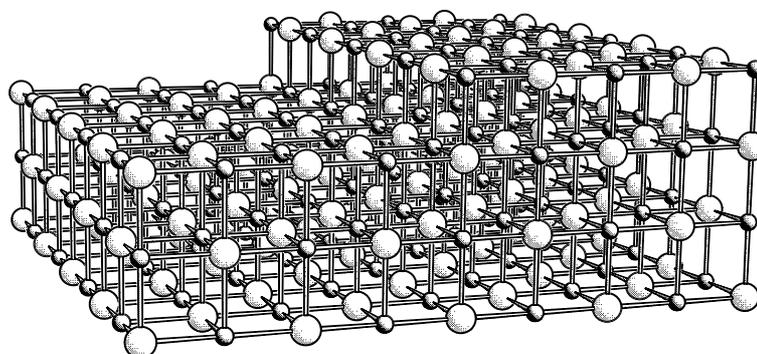
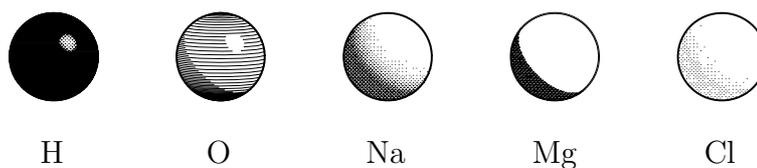
9×9×4-Cluster ($\text{Na}_{162}\text{Cl}_{162}$)9×9×4-Cluster mit 9×4×1-Stufe ($\text{Na}_{144}\text{Cl}_{144}$)

Abbildung 13: Darstellung einzelner Elemente in den Adsorbatstrukturen.



periment zu groß. Da die Adsorptionsenergien unter anderem von den Abständen der Clusteratome abhängen und speziell die dissoziative Adsorption durch eine größere Gitterkonstante begünstigt wird, werden bei NaCl auch die Adsorptionsenergien tendenziell zu groß sein. Der Einfluß der Gitterkonstante soll aber nicht näher untersucht werden, da die dissoziative Adsorption von Wasser an stöchiometrischen NaCl-Oberflächen ohnehin keine Rolle spielt. Die berechneten Gitterkonstanten der MgO-Cluster zeigen dagegen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Nach Hinzufügen der

Tabelle 9: Optimierte Gitterkonstante R (Å) für die verwendeten Modellcluster.

Cluster	NaCl	MgO
$9 \times 9 \times 4$ ($A_{162}B_{162}$)	2,858	2,098
$9 \times 9 \times 4$ mit $9 \times 4 \times 1$ -Stufe ($A_{144}B_{144}$)	2,851	2,093
$10 \times 10 \times 4$ ($A_{200}B_{200}$)	2,860	2,100
Exp. (Festkörper) ^a	2,820	2,104

^a [18,61]

Wassermoleküle in molekularer oder dissoziativer Form erfolgte eine lokale Struktur-optimierung der zusätzlichen Atome zuerst ohne und dann mit Berücksichtigung der Oberflächenrelaxation des Clusters. Für die lokale Relaxation eines Clusters wurden jene Atome der Oberfläche optimiert, die mindestens drei Atompositionen vom Rand des Clusters entfernt waren. So wurde bei einem $9 \times 9 \times 4$ -Cluster die zentrale $5 \times 5 \times 1$ -Einheit der Oberfläche einbezogen. Bei einer monoatomaren Stufe wurden zusätzlich die Atome der Innenkante berücksichtigt, die formal Festkörperumgebung besitzen, da für diese Atome zumindest bei MgO signifikante Relaxationsbeiträge zu verzeichnen sind [95]. Bei Farbzentren (Anionenfehlstellen) wurden außerdem alle Kationen der ersten Koordinationssphäre einbezogen. Die Auswirkungen dieser Art der Relaxation auf einen NaCl($9 \times 9 \times 4$)- und MgO($9 \times 9 \times 4$)-Cluster sind in Tabelle 10 angegeben. Dabei bedeuten R_0 die optimierte Gitterkonstante des Clusters, r_{Kation} und r_{Anion} die gemittelten Abweichungen der Kationen bzw. Anionen von ihren Positionen in der ursprünglichen Oberfläche (0,0), R_1 den gemittelte Abstand der optimierten Atome zu der darunterliegenden Schicht, d die relative mittlere Verschiebung der Kationen und Anionen zu R_1 und E_{Rel} den Energiegewinn des Clusters durch die Relaxation. Zunächst ist zu bemerken, daß bei beiden Systemen sowohl die Kationen als auch die Anionen aus der Oberfläche herauskommen. Besonders auffällig ist jedoch das unterschiedliche Verhalten in bezug auf die relativen Bewegungen von Anionen und Kationen. Während bei NaCl die Anionen stärker aus der Oberfläche herauskommen, ist dies bei MgO ge-

Tabelle 10: Relaxationseffekte an der Oberfläche bei $\text{Na}_{162}\text{Cl}_{162}$ und $\text{Mg}_{162}\text{O}_{162}$.

	$\text{Na}_{162}\text{Cl}_{162}$	$\text{Mg}_{162}\text{O}_{162}$
R_0 [\AA]	2,858	2,098
r_{Kation} [\AA]	0,043	0,168
r_{Anion} [\AA]	0,121	0,089
R_1 [\AA]	2,940	2,227
$ d $ [\AA]	0,039	0,040
E_{Rel} [kcal/mol]	4,4	44,3

nau umgekehrt. Insgesamt wurde dieses Verhalten bereits in der alten SINDO1-Version beobachtet [61] und steht bei MgO im Gegensatz zu experimentellen Befunden. Beiden Systemen gemeinsam ist die Vergrößerung von R_1 gegenüber R_0 , wobei die relativen Verschiebungen d in beiden Fällen nahezu gleiche Werte aufweisen. Energetische Effekte dagegen sind bei MgO deutlich stärker ausgeprägt als bei NaCl, was aufgrund der größeren Bindungsenergie für MgO verständlich erscheint. Wichtig wird die Berücksichtigung der Oberflächenrelaxation besonders bei der Dissoziation, wo stärkere Bindungen mit der Oberfläche eingegangen werden. Die berechneten Adsorptionsenergien ergeben sich schließlich aus der Differenz der Energie des Gesamtsystems und der isolierten Systeme. Da der isolierte lokal relaxierte Cluster durch die Optimierung der Atompositionen der relaxierten Oberflächenatome ebenfalls eine Energieerniedrigung erfährt, kann es durchaus der Fall sein, daß sich mit Berücksichtigung der Relaxation der Oberfläche weniger stabilere Adsorptionsenergien ergeben als ohne Relaxation. In einigen Fällen wurden zur Abschätzung der Energiebarriere zwischen molekularer und dissoziativer Adsorption Übergangszustände berechnet, was sich teilweise als problematisch und sehr rechenintensiv erwies, da zumindest zu Beginn der Optimierung eine vollständige analytische Hesse-Matrix für die adsorbierten Atome berechnet werden mußte. Implementiert wurde hierzu ein Lokalisierungsverfahren für Übergangszustände nach Baker [96].

Für die Adsorption von H₂O auf MgO wurden zusätzlich *p*-Orbitale am Wasserstoff angesetzt, um möglichen Brückenbindungen zu Sauerstoffatomen der Oberfläche Rechnung zu tragen. Die Maßnahme liegt darin begründet, daß im allgemeinen Rechnungen mit dem normalen Basissatz am Wasserstoff eine zu kleine Wechselwirkungsenergie ergeben, wenn das System Wasserstoffbrückenbindungen enthält. Eine Präsentation des Formalismus und die Implementierung in SINDO1 liegt vor [97]. Da jedoch die erforderlichen Parameter aus der alten SINDO1-Version in Verbindung mit der neuen SINDO1-Version unbefriedigende Resultate ergaben, mußte eine Anpassung dieser Parameter vorgenommen werden. Grundlage dafür bildeten die drei Dimere (H₂O)₂, (NH₃)₂ und (HF)₂. In der üblichen Notation (Zitat [97], Gleichungen 1–7) ergaben sich in atomaren Einheiten:

$$\begin{aligned} \zeta_{2p}^{\text{H}} &= 0,1270 & I_{2p}^{\text{H}} &= 0,1047 \\ a &= 7/8 \quad (p\sigma \in A) & a &= 1/6 \quad (p\pi \in A) \end{aligned}$$

Die mit diesen Parametern berechneten Eigenschaften der drei verwendeten Dimere im Vergleich zur alten SINDO1-Version und zum Experiment sind in Tabelle 11 zusammengefaßt. θ_A und θ_D bezeichnen dabei den Akzeptorwinkel bzw. Donorwinkel und D_e ist die Dimerisierungsenergie [97]. Beim H₂O-Dimer wird der OO-Abstand mit der neuen SINDO1-Version etwas zu klein wiedergegeben, dafür stimmt die Dimerisierungsenergie gut mit dem Experiment überein. Für die Dimerisierungsenergien sind Verbesserungen im Vergleich zur alten SINDO1-Version zu verzeichnen, Strukturdaten sind von vergleichbarer Qualität. Die Gegenüberstellung zeigt, daß mit der neuen SINDO1-Version Wasserstoffbrückenbindungen zuverlässig beschrieben werden. Allerdings traten bei MgO-Farbzentren unvernünftig große Besetzungszahlen der *p*-Orbitale am Wasserstoff auf, verbunden mit einem signifikanten Energiegewinn. Genauere Untersuchungen konnten diese Eigenschaft nicht beseitigen. Da jedoch die energetischen Effekte der Adsorption von H₂O an MgO-Farbzentren die energetischen Effekte durch Wasserstoffbrückenbindungen bei weitem überwiegen, wurden in diesen Fällen keine *p*-Orbitale am Wasserstoff verwendet. Für die Rechnungen mit NaCl wurden insgesamt

Tabelle 11: Strukturdaten R (Å), θ (°) und Dimerisierungsenergie D_e (kcal/mol) für $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{NH}_3)_2$ und $(\text{HF})_2$.

$(\text{H}_2\text{O})_2$	R_{OO}	θ_A	θ_D	D_e
SINDO1 (Vers. 3.4)	2,93	122,3	5,4	-5,5
SINDO1 (Vers. 3.2) ^a	2,98	141,2	2,2	-4,4
Exp. ^b	2,98	122,0	1,0	-5,4
$(\text{NH}_3)_2$	R_{NN}	θ_A	θ_D	D_e
SINDO1 (Vers. 3.4)	3,24	175,7	3,0	-3,0
SINDO1 (Vers. 3.2) ^a	3,18	176,7	2,6	-2,5
Exp. ^b	3,27	—	9,1	-3,8
$(\text{HF})_2$	R_{FF}	θ_A	θ_D	D_e
SINDO1 (Vers. 3.4)	2,79	114,4	13,5	-4,7
SINDO1 (Vers. 3.2) ^a	2,79	124,7	6,8	-5,0
Exp. ^b	2,72	117,0	10,0	-4,9

^a [97], ^b [97] (teilweise ab initio-Daten)

keine Wasserstoffbrückenbindungen angesetzt, da bei diesem System kaum Unterschiede durch die Verwendung von p -Orbitalen am Wasserstoff im Vergleich zum normalen Basissatz zu verzeichnen sind [61].

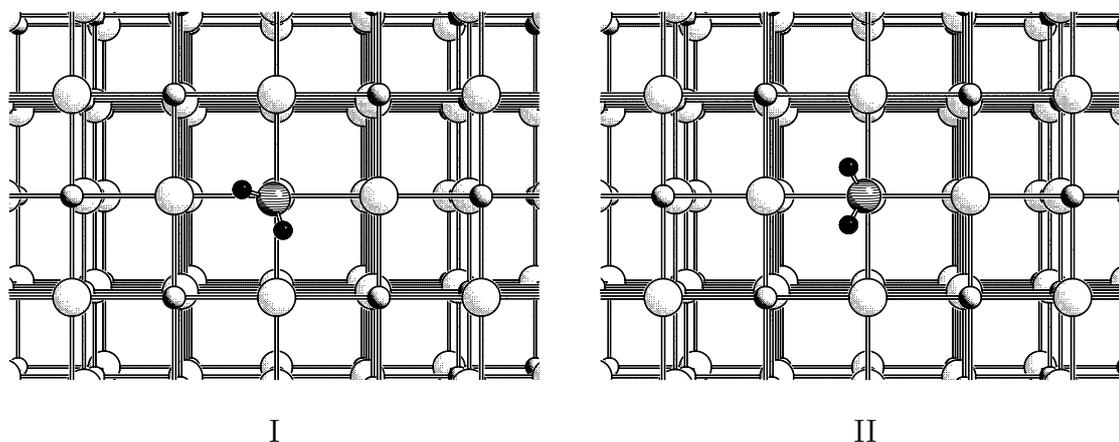
6.2 Adsorption an NaCl(100)

6.2.1 Experimentelle und theoretische Grundlagen

Die Adsorption von Wasser an NaCl(100)-Oberflächen ist mit verschiedenen Methoden unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) untersucht worden. Sowohl Elektronenspektroskopie an epitaktischen Schichten [98,99] als auch Heliumatomstrahlstreuung (HAS) [100] bzw. Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) [101,102] an Spalkristallen finden bei tiefen Temperaturen eine zweidimensionale Kondensations-

phase von Wasser. Es wurde ausschließlich molekulare Adsorption an der defektfreien Oberfläche beobachtet. Für die isostere Adsorptionsenergie einer Monolage ergaben sich fast übereinstimmende Werte von 15,5 kcal/mol an epitaktischen Schichten [98, 99] bzw. 13,9–15,0 kcal/mol an Spaltkristallen [100]. Molekulardynamik- [103] und DFT-Rechnungen mit Einbettung [104] ergaben zum Vergleich Adsorptionsenergien von 9,6 bzw. 9 kcal/mol für die Adsorption eines einzelnen H₂O-Moleküls über der Position eines Natriumatoms und eine Ausrichtung des Dipolmoments senkrecht zur Oberfläche. In der Monolage sind dagegen die Dipole der Wassermoleküle nahezu parallel zur Oberfläche ausgerichtet. Picaud und Girardet [105] berechneten mit klassischen Potentialen eine Adsorptionsenergie von 8,0 kcal/mol für ein Wassermolekül mit der molekularen Ebene nahezu parallel zur Oberfläche. Bruch et al. [100] folgerten ebenfalls aus klassischen Rechnungen zum Experiment, daß die Wassermoleküle in der Monolage parallel zur Oberfläche angeordnet sind. Gleichzeitig wurde jedoch der Wert von Wassermann et al. [103] für die Adsorptionsenergie eines einzelnen Wassermoleküls von 9,6 kcal/mol bezweifelt, da sich damit nicht die hohen gemessenen Werte für die Monolage erklären lassen. Mit Hilfe von optischen Messungen (FTIR) zur Adsorption von D₂O an Spaltkristallen beobachteten Heidberg und Häser [101,102] eine Rotverschiebung der Streckschwingungsbanden zu den Gasphasenwerten und begründeten dies mit Brückenbindungen, wobei nicht eindeutig geschlossen werden konnte, welcher Art die Brückenbindungen sind. Polarisationsabhängige Messungen deuten auf eine Neigung des Dipolmoments der asymmetrischen Streckschwingung zur Oberfläche, was im Widerspruch zum Strukturmodell von Bruch et al. [100] steht. Bei Anwesenheit von Oberflächendefekten in Form von Farbzentren wurde zusätzlich dissoziative Adsorption beobachtet [73,106], die über die Frequenzverschiebung der OH-Streckschwingung entdeckt wurde. Danach entstehen sogenannte OH⁻-Zentren, wobei eine OH-Gruppe den Platz einer Anionenfehlstelle einnimmt. Die OH-Streckschwingung der OH⁻-Zentren von 360 meV ist stark im Vergleich zum Gasphasenwert von 463 meV verschoben [73]. Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß die OH-Bindung um etwa 40° gegenüber der Oberflächennormalen geneigt ist [107].

Abbildung 14: Struktur der Adsorption von H_2O an NaCl (defektfreie Oberfläche).
Ausschnitt des Clusters $\text{Na}_{162}\text{Cl}_{162}$: molekulare H_2O -Adsorption (I, II).



6.2.2 Defektfreie Oberfläche

Die stabilste Struktur für die Adsorption eines einzelnen Moleküls wurde mit dem Sauerstoffatom über der Position eines Natriumatoms mit einer leichten Verschiebung in (110)-Richtung gefunden, wobei die beiden Wasserstoffatome auf benachbarte Chloratome gerichtet sind (I). Ein weiteres energetisch fast gleichwertiges Minimum (II) ergibt sich durch eine Drehung des Wassermoleküls von 45° um eine Achse senkrecht zur Oberfläche durch das adsorbierende Natriumatom. Das Sauerstoffatom ist hier etwas in (100)-Richtung verschoben. Die Energiebarriere zwischen den beiden Minima liegt deutlich unter 1 kcal/mol . Somit ist eine freie Drehbarkeit des Moleküls bei höheren Temperaturen als 0 K wahrscheinlich. Eine Darstellung der beiden Adsorptionsstrukturen findet sich in Abbildung 14. Die entsprechenden Strukturdaten und Adsorptionsenergien sind in Tabelle 12 aufgeführt. Dabei bedeutet R_{NaO} die Bindungslänge zum zentralen Natriumatom der Oberfläche, R_{OH} und ϕ_{HOH} sind die internen Koordinaten des Wassermoleküls, θ_{NaO/n_s} ist der Winkel, den die NaO-Bindung mit der Oberflächennormalen n_s bildet und $\vartheta_{\text{C}_2(\text{H}_2\text{O})/n_s}$ der Winkel, den die C_2 -Achse des Wassermoleküls mit der Oberflächennormalen einschließt. Die berechneten Strukturdaten entsprechen weitgehend der alten SINDO1-Version [61]. Für die OH-Bindung des Wassermoleküls ist eine minimale Vergrößerung im Vergleich zum isolierten Molekül zu verzeichnen,

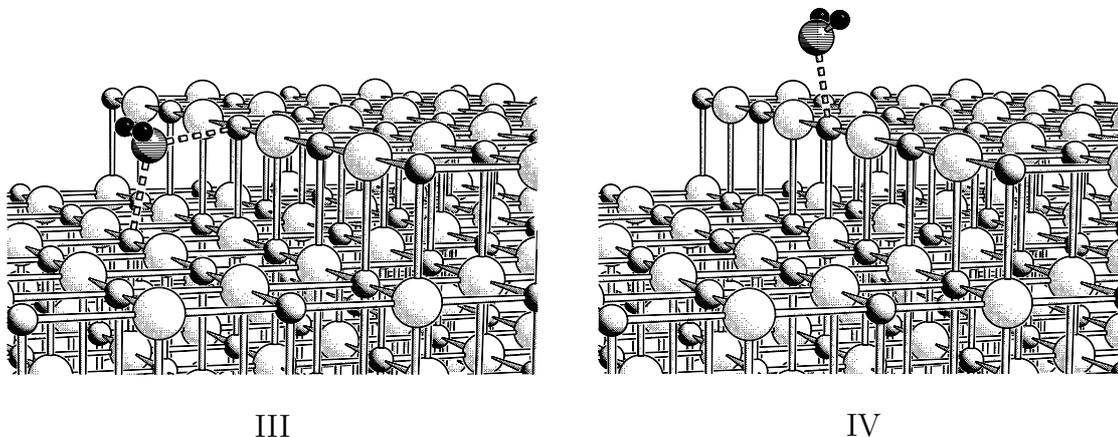
Tabelle 12: Strukturdaten R (Å), ϕ , θ , ϑ (°) und Adsorptionsenergie E_{Ads} (kcal/mol) für H_2O an NaCl (defektfreie Oberfläche). ^a

$\text{Na}_{162}\text{Cl}_{162}$	I	II
R_{NaO}	2,377 (2,353)	2,376 (2,354)
R_{OH}	0,961 (0,961)	0,961 (0,961)
ϕ_{HOH}	104,9 (104,9)	104,9 (104,9)
θ_{NaO/n_s}	2,7 (2,1)	2,4 (1,0)
$\vartheta_{\text{C}_2(\text{H}_2\text{O})/n_s}$	45,0 (45,0)	44,5 (43,6)
E_{Ads}	-12,0 (-13,1)	-12,0 (-13,1)

^a Werte mit Relaxation der Oberfläche in Klammern

das gleiche gilt für den HOH-Winkel. Im Gegensatz zu anderen Rechnungen [103,105] ist die Ebene des Wassermoleküls um etwa 45° zur Oberfläche geneigt. Die mit der neuen SINDO1-Version berechneten Adsorptionsenergien sind deutlich größer im Vergleich zur alten SINDO1-Version und anderen Rechnungen [103–105]. Sie passen recht gut zu den experimentellen Werten für eine Monolage [100], wenn man annimmt, daß laterale Beiträge klein sind. Spürbare Auswirkungen durch die Relaxation der Oberfläche sind nur für die Adsorptionsenergien zu verzeichnen. Die interne Geometrie des Wassermoleküls bleibt nahezu unverändert. Dissoziative Adsorption an der defektfreien Oberfläche stellte sich energetisch als extrem ungünstig heraus. Es konnten daher keine stabilen Strukturen ermittelt werden. Entweder erfolgte sofortige Rekombination ohne Barriere zu molekularem Wasser oder der Energieverlust lag im Bereich der Bindungsenergie des Wassermoleküls. Bindungen der Dissoziationsprodukte zur Oberfläche werden demnach kaum ausgebildet. Erst nach Ansetzen eines Triplett-Grundzustands konnten Adsorptionsenergien von etwa +104 kcal/mol für die dissoziative Form ermittelt werden, die jedoch formal der Adsorption der Radikale ^2OH und ^2H entsprechen. Dieser Wert liegt knapp unter der Energie von +116,5 kcal/mol, die für die Spaltung einer OH-Bindung des Wassermoleküls aufzubringen ist. Die Differenz entspricht da-

Abbildung 15: Struktur der Adsorption von H_2O an NaCl (monoatomare Stufe). Ausschnitt des Clusters $\text{Na}_{144}\text{Cl}_{144}$: molekulare H_2O -Adsorption (III, IV).



bei ziemlich genau der Adsorptionsenergie von molekularem Wasser. Dissoziation von Wasser an der defektfreien Oberfläche kann auf der Grundlage dieser Ergebnisse mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

6.2.3 Monoatomare Stufe

Die Adsorption eines H_2O -Moleküls an einer monoatomaren Stufe ist etwa um 10 kcal/mol gegenüber der Adsorption an der defektfreien Oberfläche begünstigt. Die stabilste Struktur liegt eindeutig auf der Unterseite der Stufe (III) mit dem Sauerstoffatom zwischen zwei Natriumatomen platziert. Die Projektion der C_2 -Achse des Wassermoleküls auf die Oberfläche liegt dabei entlang einer (100)-Richtung. Eine Darstellung dieser Struktur sowie einer Adsorption an der Oberseite der Stufe (IV) findet sich in Abbildung 15. Die entsprechenden Strukturdaten und Adsorptionsenergien sind in Tabelle 13 aufgeführt. R_{NaO} ist dabei der Abstand zum zentralen Natriumatom in der Oberkante der Stufe, R_{OH} und ϕ_{HOH} sind die internen Koordinaten des Wassermoleküls, θ_{NaO/n_s} ist der Winkel, den die NaO-Bindung mit der Oberflächennormalen n_s bildet und $\vartheta_{\text{C}_2(\text{H}_2\text{O})/n_s}$ ist der Winkel, den die C_2 -Achse des Wassermoleküls mit der Oberflächennormalen einschließt. Die Vergrößerung der OH-Bindung und des HOH-Winkels gegenüber dem isolierten Molekül ist hier etwas ausgeprägter als an der defektfreien

Tabelle 13: Strukturdaten R (Å), ϕ , θ , ϑ (°) und Adsorptionsenergie E_{Ads} (kcal/mol) für H_2O an NaCl (monoatomare Stufe). ^a

$\text{Na}_{144}\text{Cl}_{144}$	III	IV
R_{NaO}	2,415 (2,429)	2,337 (2,326)
R_{OH}	0,964 (0,964)	0,961 (0,961)
ϕ_{HOH}	105,4 (105,2)	105,1 (105,1)
θ_{NaO/n_s}	100,0 (96,9)	9,0 (18,8)
$\vartheta_{\text{C}_2(\text{H}_2\text{O})/n_s}$	44,2 (47,4)	36,2 (23,2)
E_{Ads}	-23,6 (-22,8)	-15,0 (-15,7)

^a Werte mit Relaxation der Oberfläche in Klammern

Oberfläche. Die Relaxation der Oberfläche hat darauf wie auch auf die Adsorptionsenergien kaum einen Einfluß. Entscheidend für die Bevorzugung der Adsorption an der Unterseite der Stufe ist die Wechselwirkung des Sauerstoffatoms mit zwei Natrium-Atomen in der Oberkante und auf der Unterseite der Stufe, so daß für den Sauerstoff eine verbrückte Anordnung entsteht. Dissoziation konnte an der Stufe aus den gleichen Gründen wie an der defektfreien Oberfläche nicht gefunden werden. Die Adsorptionsenergie für einen Triplett-Grundzustand, also die Adsorption der Radikale ^2OH und ^2H , liegt bei etwa +95 kcal/mol. Der Differenzbetrag dieser Energie zu der Energie, die aufgewendet werden muß, um eine OH-Bindung des Wassermoleküls zu spalten, entspricht auch hier fast übereinstimmend der Adsorptionsenergie für die molekulare Adsorption (III). Auch an der Stufe kann somit die dissoziative Adsorption von Wasser ausgeschlossen werden.

6.2.4 Farbzentren F_s und M_s

Völlig veränderte Verhältnisse liegen bei Oberflächenfarbzentren vor. Sie erweisen sich mit SINDO1 als sehr reaktiv. Eine Darstellung der untersuchten Adsorptionsstrukturen an einem F_s -Zentrum findet sich in Abbildung 16. Die dazugehörigen Strukturdaten

Abbildung 16: Struktur der Adsorption von H_2O an NaCl (Farbzentrum F_s). Ausschnitt des Clusters $\text{Na}_{162}\text{Cl}_{161}$: molekulare H_2O -Adsorption (V, VI), Übergangszustand (VII), dissoziative H_2O -Adsorption (VIII)*, ^2OH -Adsorption (IX), ^2H -Adsorption (X).

* mit Oberflächenrelaxation

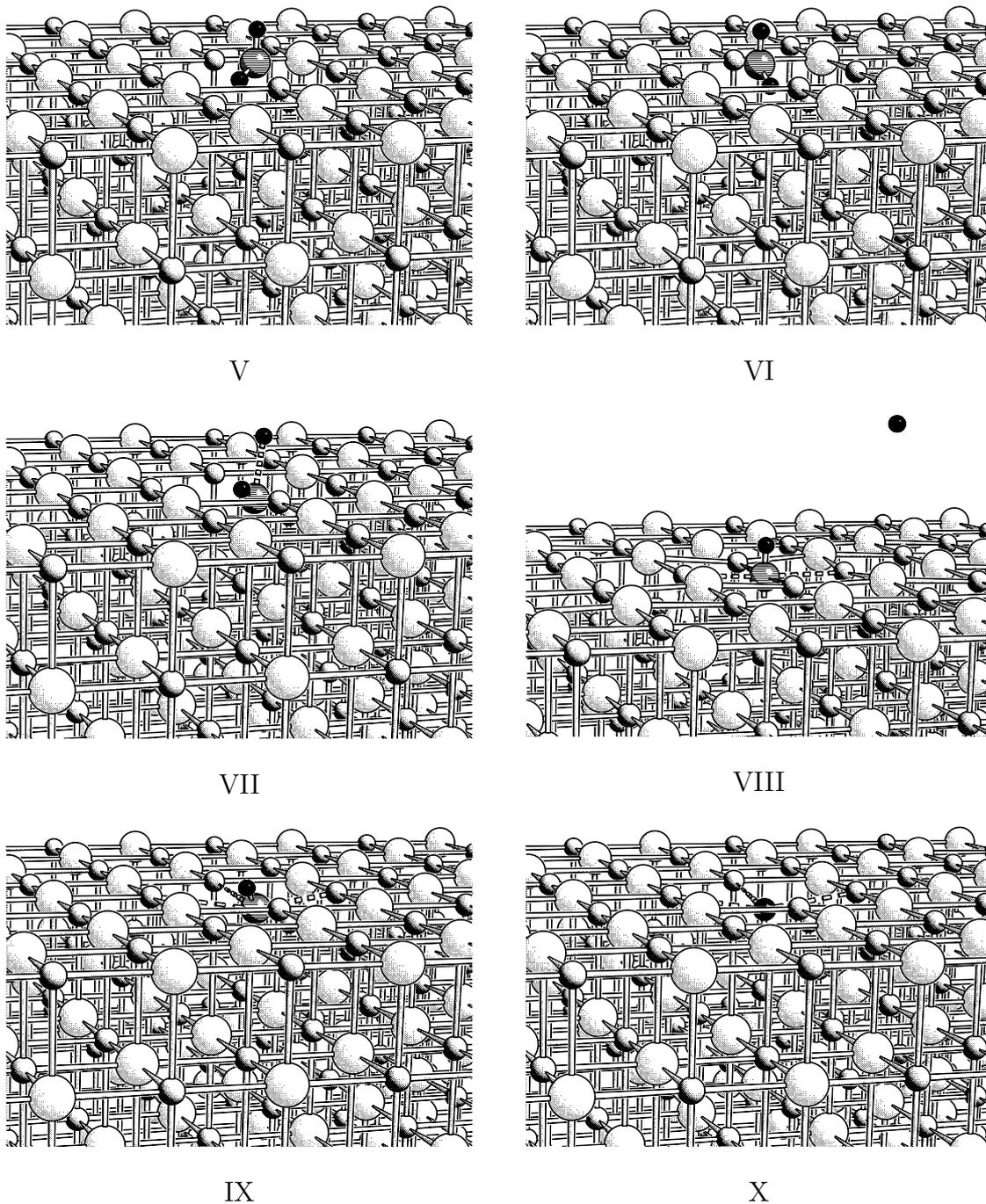


Tabelle 14: Strukturdaten R (Å), ϕ (°) und Adsorptionsenergie E_{Ads} (kcal/mol) der molekularen H_2O -Adsorption an einem NaCl-F_s -Zentrum. ^a

$\text{Na}_{162}\text{Cl}_{161}$	V	VI	VII
$R_{\text{O},n_s\perp}$	0,241 (0,227)	0,202 (0,262)	-0,411
R_{OH}	0,987 (0,992)	0,987 (0,993)	0,951
$R_{\text{OH}'}$	1,105 (1,098)	1,093 (1,102)	1,864
ϕ_{HOH}	113,9 (113,0)	115,2 (116,5)	83,1
E_{Ads}	-31,7 (-39,9)	-28,5 (-31,2)	-9,9

^a Werte mit Relaxation der Oberfläche in Klammern

Tabelle 15: Strukturdaten R (Å), θ (°) und Adsorptionsenergie E_{Ads} (kcal/mol) der dissoziativen H_2O -Adsorption an einem NaCl-F_s -Zentrum. ^a

$\text{Na}_{162}\text{Cl}_{161}$	VIII	IX	X
$R_{\text{O},n_s\perp}$	-0,506 (-0,109)	-0,500 (-0,118)	
$R_{\text{H},n_s\perp}$	4,616 (4,677)		-0,459 (-0,210)
R_{OH}	0,946 (0,945)	0,946 (0,945)	
$R_{\text{OH}'}$	6,574 (6,270)		
θ_{OH/n_s}	44,1 (2,4)	43,6 (1,1)	
E_{Ads}	-20,2 (-40,7)	-136,8 (-149,8)	-87,5 (-99,6)

^a Werte mit Relaxation der Oberfläche in Klammern

und Adsorptionsenergien sind in den Tabellen 14 und 15 angegeben. Hier bedeuten $R_{\text{O},n_s\perp}$ und $R_{\text{H},n_s\perp}$ die Abstände der Atome zur Oberfläche (negative Zahlen bedeuten, daß die Atome unterhalb der Oberfläche positioniert sind), R_{OH} und ϕ_{HOH} sind interne Koordinaten ($R_{\text{OH}'}$ ist bei der molekularen Adsorption die in die Fehlstelle gerichtete Bindungslänge und sonst die Bindungslänge zum abgespaltenen Wasserstoff) und θ_{OH/n_s} ist der Winkel der OH-Bindung zur Oberflächennormalen n_s . Schon die molekulare Adsorption ist an F_s deutlich begünstigt gegenüber der Adsorption an der

defektfreien Oberfläche und an einer Stufe. Die stabilste Struktur ergibt sich, wenn eine OH-Bindung fast senkrecht zur Oberfläche steht und die Ebene des Moleküls parallel zur (110)-Richtung steht (V). Eine weitere energetisch etwas ungünstigere Struktur wurde gefunden, wenn die Ebene des Wassermoleküls parallel zur (100)-Richtung steht (VI). Sowohl die Bindungslängen als auch der Bindungswinkel sind in beiden Fällen deutlich gegenüber dem isolierten Molekül vergrößert, was auf eine Schwächung der internen Bindungen hinweist. Das isolierte Farbzentrum ist ein offenschaliges System. In Abschnitt 5.2 wurde gezeigt, daß die Spindichte des ungepaarten Elektrons nahezu vollständig an den die Fehlstelle umgebenden Natriumatomen lokalisiert ist. Nach der Adsorption eines Wassermoleküls ist die Spindichte überwiegend an den Atomen des Wassermoleküls lokalisiert, wobei das Wasserstoffatom, dessen Bindung in die Fehlstelle gerichtet ist, einen deutlich höheren Anteil besitzt als das andere, welches fast senkrecht zur Oberfläche steht. Auch die positiven Ladungen der Wasserstoffatome sind deutlich verringert im Vergleich zum isolierten Molekül. Da das Wassermolekül den Platz einer Anionenfehlstelle einnimmt, kann formal von einem H_2O^- ausgegangen werden. Der wesentliche Unterschied zur defektfreien Oberfläche und zur Stufe besteht aber darin, daß auch die dissoziative Adsorption an einem F_s -Zentrum (VIII) im Vergleich zu den isolierten Systemen möglich ist. Die Spindichte ist hier vollständig auf das abgespaltene Wasserstoffatom übergegangen, das selbst kaum Bindungen zur Oberfläche ausbildet, was aus dem großen Abstand zur Oberfläche ersichtlich wird. Ohne Berücksichtigung der Relaxation der Oberfläche konnte auch der entsprechende Übergangszustand (VII) zwischen der molekularen Form (V) und der dissoziativen Form (VIII) gefunden werden. Die Barriere liegt danach bei etwa 20 kcal/mol. Die molekulare Adsorption ist ohne Relaxation der Oberfläche energetisch noch bevorzugt, mit Relaxation der Oberfläche werden molekulare und dissoziative Adsorption fast gleichwertig mit einer minimalen Begünstigung der dissoziativen Adsorption. Der Energiegewinn durch die Relaxation der Oberfläche ist bei der dissoziativen Adsorption deutlich größer. An dieser Stelle stellt sich die Frage, welche Effekte den Energieverlust für die Spaltung der OH-Bindung des Wassermoleküls von +116,5 kcal/mol kompen-

sieren. Dazu kann man sich die Spaltung des Wassermoleküls in ein OH-Radikal und ein H-Radikal vorstellen. Die Kombination dieser Radikale mit dem F_s -Zentrum (IX und X) ergibt in beiden Fällen einen beträchtlichen Energiegewinn, der mit Relaxation der Oberfläche noch größer wird. Eindeutig bevorzugt ist die Verbindung eines F_s -Zentrums mit einem OH-Radikal, so daß es wahrscheinlich ist, daß bei der Dissoziation von H_2O an einem F_s -Zentrum eine OH-Gruppe den Platz der Anionenfehlstelle einnimmt. Allein diese Verbindung ist ausreichend, um den Energieverlust zur Spaltung einer OH-Bindung des Wassermoleküls zu kompensieren. Formal kann auch hier von einem OH^- bzw. H^- ausgegangen werden, jedoch ist die OH-Bindung im Vergleich zum isolierten Radikal nicht verlängert, sondern verkürzt. Interessant ist die Auswirkung der Oberflächenrelaxation auf die Strukturen der adsorbierten Radikale. Ohne Relaxation tauchen die adsorbierten Atome sehr stark in die Fehlstelle ein und die OH-Bindung ist gegenüber der Oberflächennormalen in (110)-Richtung geneigt. Eine Neigung in dieser Größenordnung wird auch aus experimentellen Befunden angenommen [107]. Das adsorbierte Wasserstoffatom ist zentral in der Fehlstelle positioniert. Das Sauerstoffatom der OH-Gruppe ist dagegen etwas in (110)-Richtung von der Mittelposition verschoben und zwar derart, daß jetzt das Wasserstoffatom ungefähr über der zentralen Position der Fehlstelle angeordnet ist. Mit Relaxation verschieben sich die adsorbierten Atome wieder in Richtung der Oberfläche und sind zentral in der Fehlstelle angeordnet. Die OH-Bindung steht nunmehr senkrecht zur Oberfläche, was der Ausrichtung der OH-Bindung in Struktur (VIII) entspricht, wo ebenfalls Oberflächenrelaxation berücksichtigt wurde. Ein Grund dafür ist sicherlich, daß sich die Natriumatome in der ersten Koordinationssphäre zur Fehlstelle hin bewegen. Davon ist besonders das Natriumatom in der ersten Schicht unter der Oberfläche betroffen.

Ein weiteres mögliches Oberflächenfarbzentrum stellt das M_s -Zentrum dar. Die untersuchten Strukturen sind in Abbildung 17 angegeben und die entsprechenden Strukturdaten und Adsorptionsenergien sind in Tabelle 17 zusammengefaßt. Die Bedeutung der Symbole entspricht denen des F_s -Zentrums. Die Neigung der OH-Bindung (θ_{OH/n_s}) zeigt dabei stets in (110)-Richtung. In Betracht gezogen wurde ausschließlich

Abbildung 17: Struktur der Adsorption von H_2O an NaCl (Farbzentrum M_s). Ausschnitt des Clusters $\text{Na}_{200}\text{Cl}_{198}$: dissoziative H_2O -Adsorption (XI, XII).

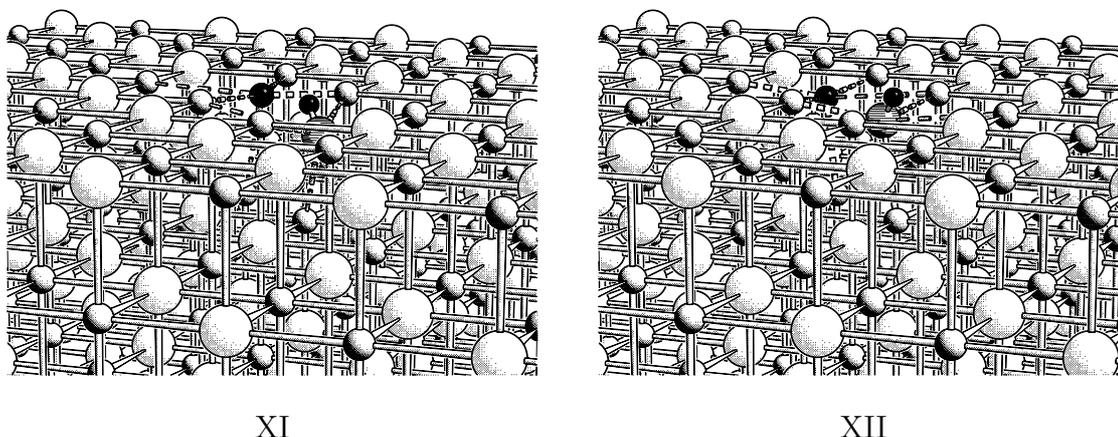


Tabelle 16: Strukturdaten R (\AA), θ ($^\circ$) und Adsorptionsenergie E_{Ads} (kcal/mol) der dissoziativen Wasseradsorption an einem M_s -Zentrum. ^a

$\text{Na}_{200}\text{Cl}_{198}$	XI		XII	
$R_{\text{H},n_s\perp}$	-0,050	(-0,247)	-0,355	(-0,259)
$R_{\text{O},n_s\perp}$	-0,541	(-0,041)	-0,436	(-0,048)
R_{OH}	0,944	(0,947)	0,945	(0,947)
R_{HH}	3,119	(3,972)	4,586	(3,956)
θ_{OH/n_s}	45,7	(2,9)	44,3	(2,5)
E_{Ads}	-89,5	(-100,0)	-85,4	(-99,9)

^a Werte mit Relaxation der Oberfläche in Klammern

die dissoziative Adsorption, da hier die Möglichkeit besteht, beide Spaltungsprodukte des Wassermoleküls in den Fehlstellen zu plazieren. Zudem dissoziierte ein zu Beginn an einem M_s -Zentrum molekular angesetztes Wassermolekül während der Strukturoptimierung ohne nennenswerte Barriere zu Struktur (XI), wobei die Relaxation der Oberfläche berücksichtigt wurde. Der Grundzustand des M_s -Zentrums ist ein Singulett. Nach SINDO1 ist es um 25 kcal/mol günstiger, aus zwei isolierten Anionenfehlstellen auf der Oberfläche ein M_s -Zentrum zu bilden. Die resultierenden Adsorptionsenergien

zeigen, daß die Dissoziation an einem M_s -Zentrum stark exotherm ist, wenn sowohl die OH-Gruppe als auch das abgespaltene Wasserstoffatom in den Fehlstellen verbleiben (XI, XII). Der Energiegewinn ist mehr als doppelt so groß wie bei der Dissoziation an einem F_s -Zentrum (VIII). Für die Auswirkungen der Relaxation der Oberfläche gilt ähnliches wie beim F_s -Zentrum. Die Strukturen XI und XII werden dann identisch, da sich die OH-Bindung senkrecht zur Oberfläche ausrichtet. Offenbar wird die Begünstigung von Struktur XI gegenüber XII durch die Wechselwirkung des abgespaltenen partiell negativ geladenen Wasserstoffatoms mit dem anderen partiell positiv geladenen Wasserstoffatom der OH-Gruppe verursacht. Die Möglichkeit der Dissoziation von Wasser an einem M_s -Zentrum ist also viel eher gegeben als die Dissoziation an einem F_s -Zentrum, jedoch ist die experimentell bestimmte Anzahl von M_s -Zentren auf der Oberfläche kleiner als die der F_s -Zentren [73].

Zum Abschluß dieses Abschnitts erfolgt noch eine Untersuchung der Schwingungsfrequenzen adsorbierter Spezies an einem F_s -Zentrum. Experimentell wurde nach Adsorption von Wasser an einer Oberfläche, auf der zuvor Farbzentren erzeugt worden waren, neben den Verlustbanden für molekular adsorbierte Wassermoleküle, eine zusätzliche Verlustbande bei 360 meV (2904 cm^{-1}) beobachtet [73]. Es wurde angenommen, daß die zusätzliche Verlustbande durch OH^- -Zentren hervorgerufen wird, wobei die OH-Streckschwingung eine sehr starke Rotverschiebung gegenüber dem Gasphasenwert aufweist. Inwieweit diese Annahme mit den mit SINDO1 berechneten Schwingungsfrequenzen übereinstimmt, wird in Tabelle 17 gezeigt. Es werden hier nur die internen Schwingungen angegeben. Zur besseren Vergleichbarkeit mit dem Experiment wurden die Werte zuvor derart skaliert, daß die berechnete Schwingungsfrequenz des isolierten OH-Radikals exakt mit dem experimentellen Wert von 3735 cm^{-1} übereinstimmte. Der Skalierungsfaktor ergab sich zu 0,721. Diese Skalierung ist notwendig, da im allgemeinen die mit SINDO1 berechneten Schwingungsfrequenzen zu große Werte annehmen, die relativen Verschiebungen bei Adsorptionen werden dagegen recht zuverlässig beschrieben [40]. Für das isolierte Wassermolekül ergeben sich mit diesem Skalierungsfaktor die berechneten Schwingungsfrequenzen in energetisch abfallender Reihenfolge zu 3705 cm^{-1} ,

Tabelle 17: Berechnete Schwingungsfrequenzen adsorbierter Spezies an einem F_s -Zentrum in cm^{-1} . ^a

Mode ^b	V	VI	IX	X
ν_1	3138 (3071)	3132 (3070)	3639 (3708)	621 (838)
ν_2	1567 (1658)	1703 (1657)		
ν_3	1231 (1241)	1254 (1211)		

^a Werte mit Relaxation der Oberfläche in Klammern

^b Bezeichnung in energetisch abfallender Reihenfolge

3657 cm^{-1} und 1753 cm^{-1} . Die beiden Streckschwingungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Gasfrequenzen des Wassermoleküls von 3756 cm^{-1} und 3657 cm^{-1} . Dabei ist zu bemerken, daß die relative energetische Abfolge von asymmetrischer und symmetrischer Streckschwingung korrekt wiedergegeben wird. Die Winkelschwingung zeigt im Vergleich zum experimentellen Wert von 1595 cm^{-1} größere Abweichungen. Ein Fehler von 100 cm^{-1} entspricht etwa einer Energie von $0,3 \text{ kcal/mol}$. Bei den Schwingungsfrequenzen aus Tabelle 17 beschränkte sich die Berechnung der Hesse-Matrix lediglich auf die adsorbierten Atome. Aufgrund des Massenunterschieds zwischen adsorbierten Atomen und Oberflächenatomen erscheint diese Näherung gerechtfertigt. Das überraschende Ergebnis der berechneten Schwingungsfrequenzen ist, daß nach SINDO1 die experimentell gemessene stark rotverschobene Bande nicht von einem OH^- -Zentrum stammen kann. Im Vergleich zum isolierten OH -Radikal ergibt sich für (IX) lediglich eine Rotverschiebung von wenigen Wellenzahlen. Die fundamentale Annahme, daß die Schwingungsfrequenz einer OH^- -Gruppe durch Koordination mit einem Kation rotverschoben wird, ist nach Knözinger et al. [108] nicht richtig. Rotverschiebungen entstehen danach beispielsweise durch Wasserstoffbrückenbindungen. Die können bei NaCl aber keine Rotverschiebung von über 800 cm^{-1} erklären. H^- -Zentren kommen auch nicht in Frage, da ihre Frequenzen zu klein sind. Die bei weitem beste Übereinstimmung zeigt das molekular adsorbierte Wasser (H_2O^-) mit

3071 cm^{-1} (V). Die beiden Streckschwingungen sind hier fast vollständig entkoppelt. Der Wert von 3071 cm^{-1} entspricht einer Schwingung der OH-Bindung senkrecht zur Oberfläche und der bei 1658 cm^{-1} gehört zur OH-Bindung, die in die Fehlstelle gerichtet ist. Der Wert von 1241 cm^{-1} kommt von der Winkelschwingung des Wassermoleküls, die ebenfalls stark rotverschoben ist. Möglicherweise wird die experimentell gemessene Verlustbande bei 2904 cm^{-1} also nicht durch OH^- -Zentren hervorgerufen, sondern durch an F_s -Zentren molekular adsorbierte Wassermoleküle.

6.3 Adsorption an $\text{MgO}(100)$

6.3.1 Experimentelle und theoretische Grundlagen

Die Adsorption von Wasser an $\text{MgO}(100)$ -Oberflächen ist experimentell und theoretisch eingehend untersucht worden. Im Gegensatz zu NaCl , wo auf der defektfreien Oberfläche ausschließlich molekulare Adsorption beobachtet wurde, sind die Aussagen aus Experimenten bei MgO weniger übereinstimmend. Messungen mit Ultraviolett- (UPS) und Röntgenspektroskopie (XPS) an Einkristallen [109] sowie mit Infrarotspektroskopie an Rauch [110] bzw. an Einkristallen [111,112] geben keinen Hinweis auf dissoziative Adsorption. Auf der anderen Seite zeigen Experimente mit Elektronenverlustspektroskopie (HREELS) an Filmen auf Molybdän [113] und Infrarotspektroskopie an Pulvern [114], daß Hydroxylierung der Oberfläche eintritt. Die isostere Adsorptionsenergie für eine Monolage wurde mit Heliumatomstrahlstreuung (HAS) an Spaltkristallen zu 20,4 kcal/mol mit einer lateralen Wechselwirkung von 8,4 kcal/mol bestimmt [115, 116]. Folglich ergeben sich 12 kcal/mol als Adsorptionsenergie für ein einzelnes Molekül. Zum Vergleich berechneten Picaud et al. [105,117] mit klassischen Potentialen eine Adsorptionsenergie für ein einzelnes Molekül von 12,1 kcal/mol mit der Ebene des Wassermoleküls fast parallel zur Oberfläche und McCarthy et al. erhielten mit Kraftfeld-Rechnungen, deren Parameter an Daten aus periodischen Hartree-Fock-Rechnungen angepaßt worden waren, eine Adsorptionsenergie von 17,5 kcal/mol mit einer Neigung der Ebene eines Wassermoleküls um 105° zur Oberflächennormalen und der Ausrich-

tung der Wasserstoffatome auf nächste Sauerstoffatome der Oberfläche [118]. Heidberg et al. [111,112] führten optische Untersuchungen (FTIR) an Einkristallen durch und schlossen aus polarisationsabhängigen Messungen, daß die Ebenen adsorbierter Wassermoleküle in der Monolage nahezu parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind. Aufgrund der starken Rotverschiebung und Verbreiterung der Streckschwingungsbanden im Vergleich zur Gasphase wurden starke Brückenbindungen zwischen den Wassermolekülen angenommen. Einzelne scharfe Banden wurden an Stufen adsorbierten Wassermolekülen oder freien OH-Valenzen zugeordnet. Temperaturabhängige Adsorptions- und Desorptionsexperimente an defekten Einkristallen deuten darauf hin, daß Wasser an defekten Oberflächen teilweise dissoziativ adsorbiert vorliegt [119]. Verschiedene theoretische Untersuchungen kommen zu einem einheitlichen Ergebnis. Danach dissoziiert Wasser an defekten Oberflächen, aber nicht an der defektfreien Oberfläche. Sowohl Goniakowski und Noguera [120] mit periodischen CNDO-Rechnungen als auch Scamehorn et al. [121] mit periodischen Hartree-Fock-Rechnungen schlossen Dissoziation an der glatten Oberfläche aufgrund der großen endothermen Hydroxylierungsenergie aus. Allerdings wurde in beiden Arbeiten die Geometrie der Dissoziationsprodukte mit der Einschränkung der Orthogonalität zur Oberfläche optimiert. Erst an einer Ecke oder Kante ist dissoziative Adsorption energetisch begünstigt [121]. Qualitativ gleiche Ergebnisse wurden auch von Langel und Parrinello [122] (Car-Parrinello-Methode) erhalten, wobei Dissoziation lediglich an einer Stufe gefunden wurde. Scamehorn et al. [121] untersuchten außerdem die Dissoziation in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten und fanden, daß Dissoziation mit größerer Gitterkonstante energetisch günstiger wird. Sie versuchen damit die experimentell beobachtete Dissoziation an Filmen [113] zu erklären, bei denen der Unterschied der Gitterkonstanten zwischen Film und Unterlage zu einer leichten Vergrößerung der Gitterkonstanten des MgO-Films führt.

6.3.2 Defektfreie Oberfläche

Die Adsorption von Wasser an MgO unterscheidet sich in wesentlichen Aspekten von jener auf NaCl. Einerseits sind die formalen Ladungen von Kationen und Anionen bei

MgO doppelt so groß wie bei NaCl. Die MgO-Gitterkonstante ist viel kleiner als die NaCl-Gitterkonstante, so daß stärkere Brückenbindungen zur Oberfläche ausgebildet werden können. Und schließlich sind hier Sauerstoffatome sowohl im Adsorbat als auch im Adsorbens vorhanden. Sämtliche an der defektfreien Oberfläche untersuchten Strukturen der molekularen und dissoziativen Adsorption sind in Abbildung 18 dargestellt. Auskunft über die dazugehörigen Strukturdaten und Adsorptionsenergien geben die Tabellen 18 und 19. Dabei ist R_{MgO} der Abstand des adsorbierten Sauerstoffatoms zu einem benachbarten Magnesiumatom der Oberfläche, R_{OH} und ϕ_{HOH} sind die internen Koordinaten des Wassermoleküls (bei der dissoziativen Adsorption bedeutet R_{OH} die OH-Bindung der adsorbierten OH-Gruppe, $R_{\text{OH}'}$ die OH-Bindung des abgespaltenen Wasserstoffatoms zum Sauerstoffatom der Oberfläche und $R_{\text{OH}''}$ der Abstand des Sauerstoffatoms der adsorbierten OH-Gruppe vom abgespaltenen Wasserstoffatom), θ_{OH/n_s} ist die Neigung der OH-Bindung zur Oberflächennormalen n_s und $\vartheta_{\text{C}_2(\text{H}_2\text{O})/n_s}$ der Winkel der C_2 -Achse des Wassermoleküls zur Oberflächennormalen. Bei der Auffindung der lokalen Minima für die molekulare Adsorption spielte die Verwendung von p -Orbitalen am Wasserstoff eine entscheidende Rolle, denn nur bei deren Berücksichtigung existiert das stabilste gefundene Minimum (I), wobei die Strukturdaten weitgehend mit der alten SINDO1-Version [60] und auch mit ab initio-Rechnungen [118] übereinstimmen. Um Brückenbindungen zur Oberfläche ausbilden zu können, verschiebt sich der Sauerstoff des Wassermoleküls entlang einer (110)-Richtung und die Ebene des Wassermoleküls liegt fast parallel zur Oberfläche, wobei die Wasserstoffatome näher zur Oberfläche stehen und auf benachbarte Sauerstoffatome der Oberfläche ausgerichtet sind. Allerdings werden für die Adsorptionsenergien im Vergleich zur alten SINDO1-Version deutlich kleinere Werte erhalten [60]. Experimentelle Befunde zeigen jedoch ähnliche Resultate bei der Extrapolation zu kleinen Bedeckungsgraden [115,116]. Danach existieren starke laterale Wechselwirkungen mit dem Resultat, daß die Adsorptionsenergien bei geringen Bedeckungsgraden kleiner ausfallen als in der Monolage. Klassische Rechnungen unterstützen diese Befunde [105,117]. Im Vergleich zum Experiment werden jedoch die mit der neuen SINDO1-Version berechneten Adsorptionsenergien für die molekulare

Abbildung 18: Struktur der Adsorption von H_2O an MgO (defektfreie Oberfläche). Ausschnitt des Clusters $\text{Mg}_{162}\text{O}_{162}$: molekulare H_2O -Adsorption (I, II), dissoziative H_2O -Adsorption (III–V)*, Übergangszustand (VI)*.

* mit Oberflächenrelaxation

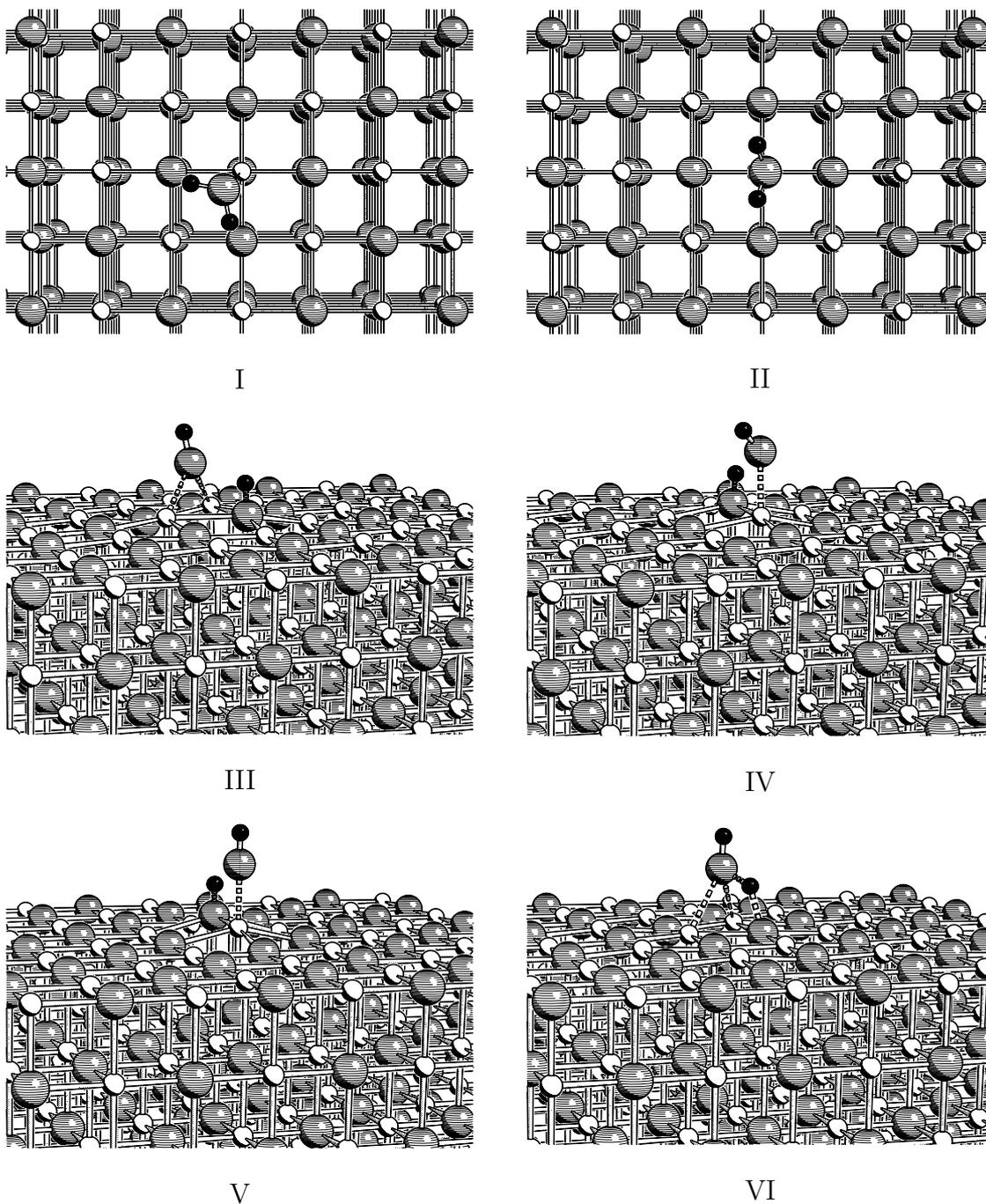


Tabelle 18: Strukturdaten R (Å), ϕ , θ , ϑ (°) und Adsorptionsenergie E_{Ads} (kcal/mol) der molekularen H_2O -Adsorption an MgO (defektfreie Oberfläche). ^a

$\text{Mg}_{162}\text{O}_{162}$	I	II
R_{MgO}	2,236 (2,194)	2,335 (2,290)
R_{OH}	0,969 (0,971)	0,960 (0,960)
ϕ_{HOH}	108,9 (108,6)	104,9 (104,7)
θ_{MgO/n_s}	19,1 (21,6)	2,1 (1,1)
$\vartheta_{\text{C}_2(\text{H}_2\text{O})/n_s}$	104,4 (106,9)	22,8 (28,7)
E_{Ads}	-6,0 (-8,0)	-4,8 (-6,4)

^a Werte mit Relaxation der Oberfläche in Klammern

Tabelle 19: Strukturdaten R (Å), ϕ , θ , ϑ (°) und Adsorptionsenergie E_{Ads} (kcal/mol) der dissoziativen H_2O -Adsorption an MgO (defektfreie Oberfläche). ^a

$\text{Mg}_{162}\text{O}_{162}$	III	IV	V	VI
R_{MgO}	(2,084)	(1,935)	1,896 (1,861)	(2,359)
R_{OH}	(0,930)	(0,931)	0,922 (0,921)	(0,944)
$R_{\text{OH}'}$	(0,952)	(0,955)	0,973 (0,955)	(1,436)
$R_{\text{OH}''}$	(1,842)	(1,863)	2,292 (2,253)	(1,036)
θ_{OH/n_s}	(14,1)	(46,0)	0,0 ^b (0,0) ^b	(2,4)
θ_{OH'/n_s}	(5,1)	(10,7)	0,0 ^b (0,0) ^b	(17,2)
E_{Ads}	(-26,0)	(-23,6)	+35,8 (+5,2)	(-0,6)

^a Werte mit Relaxation der Oberfläche in Klammern

^b Festgehaltene Werte

Adsorption geringfügig unterschätzt. Ein anderes höher liegendes Minimum für die molekulare Adsorption stellt Struktur (II) dar, die energetisch gleichwertig zu einer weiteren Struktur ist, die aus (II) durch eine Drehung von 45° um eine Achse durch das adsorbierende Magnesiumatom erzeugt werden kann und die symmetriegleich zu

(I) ist. Diese beiden höher liegenden Strukturen wurden mit nahezu identischen Adsorptionsenergien auch ohne p -Orbitale am Wasserstoff gefunden. Bei Struktur (I) ist eine beträchtliche Vergrößerung der internen Koordinaten im Vergleich zum isolierten Wassermolekül zu verzeichnen, dagegen bleiben bei (II) die internen Koordinaten fast unbeeinflusst. Die Ergebnisse bei der Untersuchung der dissoziativen Adsorption an der defektfreien Oberfläche unterstreichen die Bedeutung der Relaxation der Oberfläche bei einer Dissoziation von Wasser an MgO. Bei Vernachlässigung der Relaxation erfolgte sofortige Rekombination ohne Barriere zu molekularem Wasser, so daß sich in diesem Fall die dissoziative Adsorption als ungünstig herausstellt. Mit Relaxation der Oberfläche erweist sich dagegen die dissoziative Adsorption sogar als stabiler im Vergleich zur molekularen Adsorption. Das tiefste Minimum ergab eine verbrückte Anordnung für das Sauerstoffatom der OH-Gruppe zu zwei Magnesiumatomen der Oberfläche (III) mit einer Neigung beider OH-Bindungen in (110)-Richtung. Energetisch etwas höher liegt (IV). Bei beiden Strukturen (III) und (IV) deutet $R_{OH''}$ auf die Anwesenheit von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Sauerstoffatom der adsorbierten OH-Gruppe und dem abgespaltenen Wasserstoffatom hin. Struktur (V) dient zum Vergleich mit anderen Rechnungen [120,121], die eine senkrechte Anordnung der adsorbierten Spezies zur Oberfläche voraussetzten und Dissoziation aufgrund der positiven Hydroxylierungsenergie ausschlossen. Unter dieser Einschränkung erweist sich auch mit SINDO1 die dissoziative Adsorption als ungünstig gegenüber den isolierten Systemen. Dies gilt sowohl ohne als auch mit Relaxation der Oberfläche, wobei sich die Relaxation nur auf die beiden Atome der Oberfläche beschränkte, die an den Bindungen zu den adsorbierten Spezies beteiligt waren und für diese Oberflächenatome nur Bewegungen senkrecht zur Oberfläche berücksichtigt wurden. Hier sind auch sehr gut die Effekte einer lokalen Relaxation zu erkennen. Sowohl das Magnesiumatom als auch das Sauerstoffatom werden durch die Bindungen zu den adsorbierten Atomen im Vergleich zum isoliert relaxierten Cluster sehr stark aus der Oberfläche herausgezogen und zwar das Magnesiumatom um 0,31 Å bzw. das Sauerstoffatom um 0,53 Å. Struktur (V) ist aufgrund der unterschiedlichen Berücksichtigung der Oberflächenrela-

xation nicht direkt mit (IV) vergleichbar. Bei Struktur (IV) bewegen sich nämlich das Sauerstoffatom der OH-Gruppe und das abgespaltene Wasserstoffatom aufeinander zu und die Oberflächenatome direkt darunter voneinander weg. Die OH-Bindung ist hier ungefähr in (100)-Richtung orientiert. Die Abstände R_{MgO} , R_{OH} und $R_{\text{OH}'}$ sind bei allen dissoziativen Strukturen im Vergleich zur molekularen Adsorption verkürzt. Das gilt besonders für den Abstand R_{OH} der adsorbierten OH-Gruppe. Der Übergangszustand (VI) korrespondiert eindeutig zu Struktur (III) und konnte nur mit Relaxation der Oberfläche gefunden werden, da nur dann die dissoziativen Formen Minima an benachbarten Adsorptionsplätzen besitzen. Danach liegt die Barriere bei 7–8 kcal/mol, wenn von der molekularen Struktur (I) ausgegangen wird.

6.3.3 Monoatomare Stufe

Die berechneten Adsorptionsenergien an einer monoatomaren Stufe bei MgO sind wesentlich größer als an der defektfreien Oberfläche. Dies gilt sowohl für die molekulare als auch für die dissoziative Adsorption. Die bevorzugten Adsorptionsplätze liegen wie bei NaCl auf der Unterseite der Stufe. Fast alle auf der Oberseite angesetzten Strukturen bewegten sich während der Optimierung zur Unterseite der Stufe. Aufgrund dieser Eigenschaft wurden Strukturen auf der Oberseite der Stufe nicht in die weitere Diskussion einbezogen. Die relevanten Strukturen sind in Abbildung 19 zu finden. Die entsprechenden Strukturdaten und Adsorptionsenergien sind in Tabelle 20 zusammengefasst. R_{MgO} ist hier der Abstand des adsorbierten Sauerstoffatoms zum zentralen Magnesiumatom in der Oberkante der Stufe, R_{OH} und ϕ_{HOH} sind die internen Koordinaten des Wassermoleküls ($R_{\text{OH}'}$ ist die OH-Bindung zum verbrückten Wasserstoffatom und $R_{\text{OH}''}$ die OH-Bindung des Sauerstoffatoms in der Oberkante der Stufe zum verbrückten Wasserstoffatom), θ_{MgO/n_s} ist der Winkel, den die MgO-Bindung mit der Oberflächennormalen n_s bildet und $\vartheta_{\text{H}_2\text{O}/n_s}$ ist der Winkel, den die Ebene des Wassermoleküls mit der Oberflächennormalen einschließt. Die Struktur mit der tiefsten Energie für die molekulare Adsorption besitzt eine verbrückte Anordnung für das Sauerstoffatom und ein Wasserstoffatom (VII), wobei die OH-Bindung des verbrückten Wasserstoffatoms fast parallel

Tabelle 20: Strukturdaten R (Å), ϕ , θ , ϑ (°) und Adsorptionsenergie E_{Ads} (kcal/mol) für H_2O an MgO (monoatomare Stufe). ^a

$\text{Mg}_{144}\text{O}_{144}$	VII	VIII	IX	X
R_{MgO}	2,145 (2,171)	2,168 (2,150)	2,068	1,948 (1,963)
R_{OH}	0,952 (0,953)	0,962 (0,960)	0,943	0,931 (0,932)
$R_{\text{OH}'}$	0,996 (0,997)		1,064	1,908 (2,048)
$R_{\text{OH}''}$	1,888 (1,930)	2,938 (3,106)	1,434	0,958 (0,943)
ϕ_{HOH}	110,7 (109,1)	106,3 (105,9)	114,8	
θ_{MgO/n_s}	87,1 (87,9)	77,0 (44,9)	85,1	89,1 (89,0)
$\vartheta_{\text{H}_2\text{O}/n_s}$	40,6 (37,6)	34,7 (0,9)	38,9	
E_{Ads}	-27,7 (-21,3)	-16,1 (-15,0)	-23,3	-46,3 (-71,2)

^a Werte mit Relaxation der Oberfläche in Klammern

nicht durch die Optimierung der Bindungen zum Wassermolekül kompensiert werden kann. Die dissoziative Adsorption an der Stufe (X) ist eindeutig bevorzugt gegenüber der molekularen Adsorption. Für das Sauerstoffatom der adsorbierten OH-Gruppe entsteht wie bei der molekularen Adsorption eine verbrückte Anordnung zwischen zwei Magnesiumatomen. Das abgespaltene Wasserstoffatom, das an einem Sauerstoffatom in der Oberkante gebunden ist, richtet sich auf das Sauerstoffatom der adsorbierten OH-Gruppe aus. Beide OH-Bindungen zeigen ungefähr in (210)-Richtung. Im Gegensatz zur defektfreien Oberfläche konnte hier auch ohne Relaxation der Oberfläche die dissoziative Form gefunden werden. Mit Relaxation tritt nochmals ein signifikanter Energiegewinn ein, da in diesem Fall formale Bindungen zu den dissoziierten Spezies bestehen. Die Deformation der Stufe ist dabei klar in Abbildung 19 (X) zu erkennen. Dabei bewegen sich besonders die beiden bindenden Atome in der Oberkante der Stufe voneinander weg. Der Wert von $R_{\text{OH}'}$ deutet hier auf die Anwesenheit von Wasserstoffbrückenbindungen hin. Ein Übergangszustand (IX) zwischen den Strukturen (VII) und (X) konnte nur ohne Relaxation der Oberfläche gefunden werden. Danach beträgt die

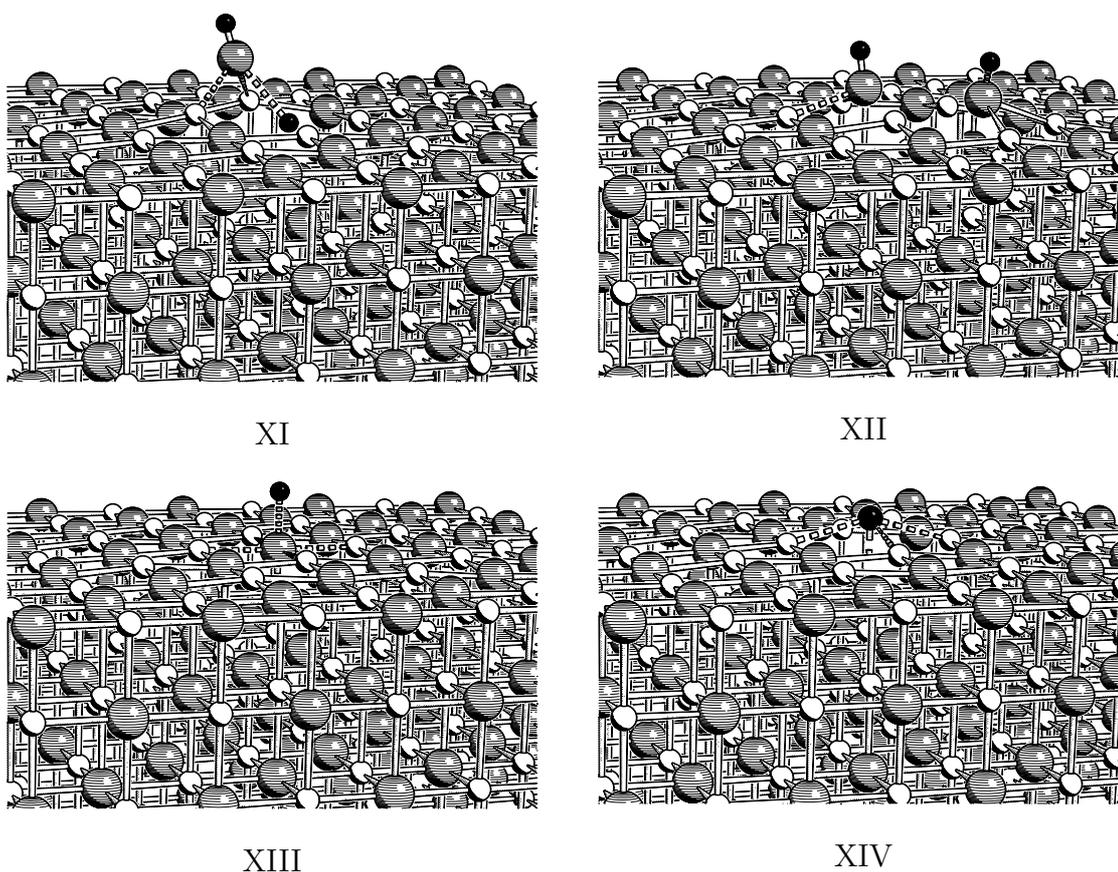
Barriere lediglich 4–5 kcal/mol. Möglicherweise wird diese Barriere mit Relaxation der Oberfläche sehr klein. Der Abstand $R_{\text{OH}'}$ ist bei Struktur (IX) nur wenig im Vergleich zu (VII) verlängert. Dagegen ist der Abstand $R_{\text{OH}''}$ zu einem Sauerstoffatom in der Oberkante deutlich verkürzt. Die monoatomare Stufe bei MgO erweist sich also mit SINDO1 als bevorzugter Adsorptionsplatz gegenüber der defektfreien Oberfläche. Die Dissoziation von Wasser an der Stufe ist dabei sehr wahrscheinlich.

6.3.4 Farbzentren F_s und M_s

Aufgrund ihrer hohen Reaktivität nehmen Farbzentren bei MgO in bezug auf die Adsorption von Molekülen eine Sonderstellung ein. Gibson et al. [85] berechneten die aufzubringende Energie für die Bildung einer Sauerstofflücke an der Oberfläche zu 265 kcal/mol. Dieser Wert liegt knapp unter der experimentellen Bildungsenergie für ein Volumenfarbzentrum von 274 kcal/mol. Mit SINDO1 wird für die Bildung eines F_s -Zentrums unter Berücksichtigung der Relaxation der Oberfläche ein Energiebetrag von 281 kcal/mol benötigt. Die auftretenden Energieeffekte werden daher leicht überschätzt. Im Vergleich dazu beträgt die experimentelle Bindungsenergie des Wassermoleküls 233 kcal/mol [43]. Dies bedeutet, daß die freiwerdende Energie bei der Kombination des Sauerstoffatoms aus dem Wassermolekül mit der Lücke zur Bildung einer defektfreien Oberfläche ausreicht, um das Wassermolekül komplett zu spalten. Wenn anschließend die beiden Wasserstoffatome noch zu molekularem Wasserstoff reagieren, dann ist insgesamt ein immenser Energiegewinn zu verzeichnen, der ohne Relaxation der Oberfläche 187,3 kcal/mol beträgt und mit Relaxation 162,0 kcal/mol. Diese Reaktion stellte sich mit Abstand als günstigste Variante an einem F_s -Zentrum heraus. Molekulare Adsorption an Farbzentren konnte überhaupt nicht gefunden werden. Entweder ergab die Optimierung die schon beschriebenen Produkte molekularer Wasserstoff und defektfreie Oberfläche oder es ergaben sich die Strukturen, die in Abbildung 20 gezeigt werden. Die entsprechenden Strukturdaten und Adsorptionsenergien sind in Tabelle 21 angegeben. Dabei ist R_{MgO} der Abstand des adsorbierten Sauerstoffatoms zu den nächsten Magnesiumatomen der Oberfläche, $R_{\text{O},s}$ und $R_{\text{H},s}$ sind die Abstände

Abbildung 20: Struktur der Adsorption von H_2O an MgO (Farbzentrum F_s). Ausschnitt des Clusters $\text{Mg}_{162}\text{O}_{161}$: Dissoziative H_2O -Adsorption (XI, XII), ^2OH -Adsorption (XIII), ^2H -Adsorption (XIV).

Alle Strukturen mit Oberflächerelaxation



der Atome zur Oberfläche (negative Zahlen bedeuten, daß die Atome unterhalb der Oberfläche positioniert sind), R_{OH} ist der OH-Abstand der adsorbierten OH-Gruppe, $R_{\text{OH}'}$ der OH-Abstand des Sauerstoffatoms der OH-Gruppe zum abgespaltenen Wasserstoffatom und θ_{OH/n_s} ist die Neigung der OH-Gruppe zur Oberflächennormalen n_s . Die dissoziative Adsorption an einem F_s -Zentrum konnte bis auf Struktur (XI) nur mit Relaxation der Oberfläche gefunden werden. Bei allen anderen Strukturen ergaben sich ohne Oberflächenrelaxation die Produkte molekularer Wasserstoff und defektfreie Oberfläche. Bei Struktur (XII) werden die Auswirkungen der Relaxation besonders deutlich, bei der die adsorbierte OH-Gruppe und die durch die Adsorption des Was-

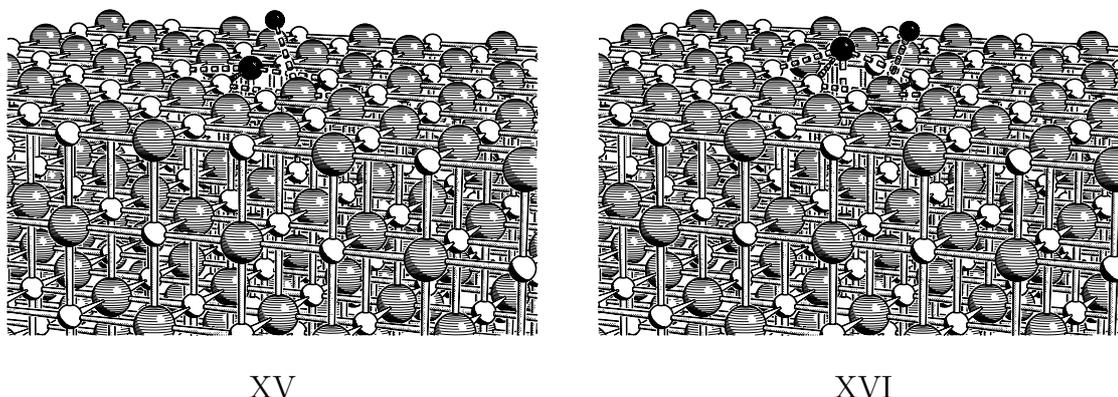
Tabelle 21: Strukturdaten R (Å), θ (°) und Adsorptionsenergie E_{Ads} (kcal/mol) der dissoziativen H_2O -Adsorption an einem MgO-F_s -Zentrum. ^a

$\text{Mg}_{162}\text{O}_{161}$	XI		XII	XIII		XIV	
R_{MgO}	2,113	(2,164)	(2,190)				
$R_{\text{O},s}$	1,433	(1,770)	(0,270)	0,027	(0,179)		
$R_{\text{H},s}$	-0,035	(0,220)				0,809	(0,865)
R_{OH}	0,934	(0,933)	(0,961)	1,590	(1,509)		
$R_{\text{OH}'}$	1,951	(2,205)	(3,590)				
θ_{OH/n_s}	28,6	(19,4)	(8,5)	0,5	(0,1)		
E_{Ads}	-99,2	(-118,6)	(-74,3)	-192,3	(-169,9)	-74,4	(-77,6)

^a Werte mit Relaxation der Oberfläche in Klammern

serstoffatoms an einem Sauerstoffatom der Oberfläche gebildete OH-Gruppe sehr stark aus der Oberfläche herauskommen. An dieser Stelle ist zu bemerken, daß im Prinzip die Adsorption von H_2O an einem Farbzentrum äquivalent zur Adsorption von H_2 an einer defektfreien Oberfläche ist. Sowohl bei Struktur (XI), als auch bei Struktur (XII) liegt eine gedachte Ebene durch die adsorbierten Atome parallel zur (110)-Richtung und es ergeben sich verbrückte Anordnungen für die OH-Gruppen zu zwei Magnesiumatomen, die sich auch schon an der defektfreien Oberfläche als stabil erwiesen haben. Interessante Erkenntnisse liefern vor allem die Strukturen (XIII) und (XIV), die eine Reaktion der Radikale ^2OH bzw. ^2H mit einem F_s -Zentrum darstellen. In beiden Fällen sind die adsorbierten Atome im zentralen Bereich der Fehlstelle positioniert. Da das F_s -Zentrum bei MgO einen Singulett-Grundzustand besitzt, ergeben sich für die genannten Systeme Dublett-Zustände. Es bietet sich daher an, hier die Verteilung des ungepaarten Elektrons zu untersuchen. Im Gegensatz zu Struktur (XIV), wo die Spindichte nur in geringem Maße am Wasserstoffatom zu finden ist und überwiegend auf die nähere Umgebung des Clusters übergegangen ist, ist die Spindichte in (XIII) fast vollständig an der OH-Gruppe lokalisiert, wobei der Wasserstoff den deutlich höher-

Abbildung 21: Struktur der Adsorption von H_2O an MgO (Farbzentrum M_s). Ausschnitt des Clusters $\text{Mg}_{200}\text{O}_{198}$: dissoziative H_2O -Adsorption (XV, XVI).



en Anteil besitzt. Die beträchtliche Verlängerung des OH-Abstands bei (XIII) weist auf eine Schwächung dieser Bindung hin. Eine Untersuchung der Bindungswinkel belegt, daß die OH-Bindung praktisch nicht mehr vorhanden ist. Das Sauerstoffatom der OH-Gruppe unterhält überwiegend Bindungen zu den benachbarten Magnesiumatomen. Die Tendenz zur Bildung einer defektfreien Oberfläche, unter Abspaltung von atomarem Wasserstoff, ist hier zu erkennen.

Für das M_s -Zentrum gelten grundsätzlich die gleichen Aussagen, wie für das eben behandelte F_s -Zentrum. Molekulare Adsorption von Wasser konnte auch hier nicht gefunden werden. Im Gegensatz zum F_s -Zentrum ist aber die Bildung von molekularem Wasserstoff unter gleichzeitiger Kombination des Sauerstoffatoms mit dem M_s -Zentrum zu einem F_s -Zentrum nicht die energetisch günstigste Reaktion. Für diese Reaktion beträgt der Energiegewinn ohne Relaxation der Oberfläche 180,9 kcal/mol und mit Relaxation 153,6 kcal/mol. Abbildung 21 zeigt Strukturen, in denen beide Fragmente des Wassermoleküls in den Fehlstellen positioniert sind. Die dazugehörigen Strukturdaten und Adsorptionsenergien stehen in Tabelle 22. Die Definitionen der Symbole entsprechen denen des F_s -Zentrums. Für die dissoziativen Strukturen (XV) und (XVI) liegt eine gedachte Ebene durch die adsorbierten Atome parallel zur (110)-Richtung. Bei beiden Strukturen sind sehr große Energiegewinne im Vergleich zu den isolierten Systemen zu verzeichnen. und es ergibt sich eine extreme Verlängerung der OH-Bindung. Eine

Tabelle 22: Strukturdaten R (Å), θ (°) und Adsorptionsenergie E_{Ads} (kcal/mol) der dissoziativen H_2O -Adsorption an einem MgO-M_s -Zentrum. ^a

$\text{Mg}_{200}\text{O}_{198}$	XV		XVI	
$R_{\text{H,s}}$	0,150	(0,490)	0,666	(0,830)
$R_{\text{O,s}}$	-0,132	(-0,004)	-0,151	(-0,013)
R_{OH}	2,382	(2,422)	2,344	(2,515)
R_{HH}	2,201	(2,381)	4,473	(4,744)
$\theta_{\text{OH/n}_s}$	43,1	(39,2)	40,2	(41,8)
E_{Ads}	-224,5	(-214,2)	-211,7	(-211,4)

^a Werte mit Relaxation der Oberfläche in Klammern

Betrachtung der Bindungswerten zeigt, daß diese Bindung vollständig aufgebrochen ist. Das Sauerstoffatom der ursprünglichen OH-Gruppe bildet ausschließlich Bindungen zu benachbarten Magnesiumatomen und das entsprechende Wasserstoffatom Bindungen zu jeweils zwei benachbarten Magnesiumatomen. Dabei scheint es günstiger zu sein, wenn sich dieses Wasserstoffatom zentral über der Oberfläche zwischen den ehemaligen Fehlstellen anordnet (XV). Diese Anordnung führt wahrscheinlich auch dazu, daß das andere Wasserstoffatom in der Fehlstelle bei Struktur (XV) viel stärker in die Fehlstelle eintaucht als in (XVI). Im Gegensatz zum NaCl-M_s -Zentrum, wo das Wasserstoffatom der adsorbierten OH-Gruppe eine positive Partialladung trägt, besitzen hier alle adsorbierten Atome negative Partialladungen. Dies erscheint verständlich, wenn man bedenkt, daß bei MgO -Fehlstellen formal zwei Elektronen an eine Anionenfehlstelle gebunden sind. Nebenbei ist auch hier wieder die formale Äquivalenz der Adsorption von H_2O an einem M_s -Zentrum mit der Adsorption von H_2 an einem F_s -Zentrum zu bemerken. Und in der Tat ergab die Optimierung eines zunächst an einem F_s -Zentrum molekular angesetzten H_2 -Moleküls eine zu (XV) identische Struktur. Aufgrund der mit SINDO1 erhaltenen Ergebnisse für relative Stabilitäten und der Tatsache, daß keine lokalen Minima für die molekulare Adsorption an einem F_s -Zentrum

bzw. M_s -Zentrum gefunden wurden, kann abschließend gesagt werden, daß Oberflächenfarbzentren in MgO bei Anwesenheit von Wasser nicht beständig sein können. Im Rahmen des verwendeten Modells erfolgt entweder Dissoziation von Wasser an der Fehlstelle oder die Bildung von molekularem Wasserstoff unter Ausheilung der Fehlstelle. Andere Rechnungen unterstreichen die auftretenden energetischen Effekte. Danach ist es energetisch begünstigt ein Sauerstoffmolekül zu spalten, um eine Sauerstofffehlstelle in MgO zu beseitigen [85]. Die Ergebnisse werden durch experimentelle Untersuchungen gestützt, da bei Angebot von Sauerstoff die Fehlstellen ausgeheilt werden können [81].

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Auswirkung von Defekten an NaCl(100)- und MgO(100)-Oberflächen auf die Adsorption von H₂O untersucht. Die behandelten Defekte waren eine monoatomare Stufe sowie die Oberflächenfarbzentren F_s (Anionenfehlstelle) und M_s (zwei unmittelbar benachbarte Anionenfehlstellen). Die Rechnungen wurden mit der semiempirischen MO-Methode SINDO1 durchgeführt. Ermittelt wurden Strukturdaten, Adsorptionsenergien und Schwingungsfrequenzen. Die Ergebnisse wurden mit jenen an der defektfreien Oberfläche und mit experimentellen Befunden verglichen.

Durch eine konsistente Modifikation des Formalismus von SINDO1 konnten insbesondere die systematischen Fehler bei der Beschreibung der elektronischen Eigenschaften defektbehafteter NaCl- und MgO-Cluster beseitigt werden. Mit diesen Veränderungen, und trotz der Einschränkung auf ausschließlich atomare Parameter, konnte in der anschließenden Parametrisierung der Elemente H, C, N, O, F sowie Na, Mg, Al, Si, P, S und Cl die Genauigkeit von SINDO1 bei der Beschreibung von Grundzustandseigenschaften in erheblichem Maße gesteigert werden. Hilfreich war dabei die Entwicklung und Verwendung eines automatischen Parametrisierungsverfahrens, das eine wesentliche Vergrößerung des Datensatzes der direkt als Information in die Parameter eingehenden Eigenschaften ermöglichte. Durch Hinzunahme kleiner Einheiten der in dieser Arbeit untersuchten Systeme NaCl und MgO bis zu den Trimeren ist es erstmals gelungen, einen Parametersatz für diese Elemente zu erzeugen, der in der Lage ist, die Eigenschaften sowohl kleiner Moleküle als auch festkörperähnlicher Strukturen gleichermaßen zu beschreiben. Somit konnten ohne spezielle Anpassung der Methode an experimentelle Werte aus Festkörpermessungen Voraussagen für Adsorptionsstrukturen und -energien auf Grundlage der Datenbasis kleiner Systeme gemacht werden.

Die Extrapolation von Bindungsenergien und Gitterkonstanten gegen die Festkörperwerte ergibt eine sehr gute Korrespondenz zum Experiment, wobei jedoch die NaCl-Gitterkonstante speziell bei den in dieser Arbeit verwendeten Clustern etwas zu groß wiedergegeben wird. Elektronische Absorptionsspektren von Farbzentren wurden durch

CI-Rechnungen mit ausschließlich Einfachanregungen genähert. Bei NaCl wurde dabei eine gute Übereinstimmung für F_b -Zentren (Volumenfarbzentren) und F_s -Zentren mit experimentellen Messungen gefunden. Verlustbanden unter 2 eV können nach SINDO1 nur durch M_s -Zentren in ihren Triplett-Grundzuständen hervorgerufen werden. Da bei MgO die Zuordnung experimentell gemessener Banden nicht eindeutig geklärt ist, wurde aufgrund der Rechnungen vorgeschlagen, daß eine Bande bei 2,3 eV durch F_b -Zentren und eine weitere bei 3,2 eV durch F_s -Zentren verursacht werden. Möglicherweise spielen hier aber auch M_s -Zentren eine Rolle.

Bei der Untersuchung der Adsorption von H_2O an NaCl(100) zeigte sich, daß an der defektfreien Oberfläche und an einer monoatomaren Stufe lediglich molekulare Adsorption möglich ist, wobei sich die Stufe als bevorzugter Adsorptionsplatz herausstellte. Adsorptionsenergien an der defektfreien Oberfläche zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment, wenn die Energien wegen der zu großen Gitterkonstante bei NaCl-Clustern zu kleineren Werten korrigiert werden. Bei Anwesenheit von F_s -Zentren erwies sich die molekulare Adsorption als noch stabiler im Vergleich zur Stufe und zur defektfreien Oberfläche. Der wesentliche Unterschied bei Farbzentren besteht aber darin, daß auch die dissoziative Adsorption an einem F_s -Zentrum möglich, an einem M_s -Zentrum sogar wahrscheinlich ist. Dies steht im Einklang mit experimentellen Befunden. Die Berücksichtigung der Relaxation der Oberfläche ist speziell bei den dissoziativen Strukturen an Farbzentren von Bedeutung, wobei hauptsächlich die Atome in unmittelbarer Nähe zur Fehlstelle Beiträge leisten. Eine Frequenzanalyse mehrerer an einem F_s -Zentrum adsorbierter Spezies ergab, daß die experimentell gemessene starke Rotverschiebung einer OH-Streckschwingung nicht durch OH^- -Zentren hervorgerufen werden kann, sondern dafür nur an F_s -Zentren molekular adsorbierte Wassermoleküle in Frage kommen.

Für die Berechnung der Adsorption von H_2O an MgO(100) kam der Berücksichtigung der Relaxation der Oberfläche eine entscheidende Bedeutung zu, wobei jedoch die relativen Bewegungen von Kationen und Anionen im Gegensatz zu experimentellen

Befunden stehen. Während ohne Relaxation an der defektfreien Oberfläche nur molekulare Adsorption gefunden wurde, wird mit Relaxation die dissoziative Adsorption begünstigt gegenüber der molekularen Adsorption gefunden. An einer monoatomaren Stufe ist die dissoziative Adsorption in jeden Fall günstiger als die molekulare Adsorption. Insgesamt ist die Stufe als Adsorptionsplatz für molekulare und dissoziative Adsorption deutlich bevorzugt gegenüber der defektfreien Oberfläche. Farbzentren erwiesen als äußerst reaktiv. Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß experimentell sehr große Energiebeträge aufgewendet werden müssen, um diese Defekte zu erzeugen. Molekulare Adsorption konnte an Farbzentren nicht gefunden werden, da entweder Dissoziation eines H_2O -Moleküls an der Fehlstelle erfolgte, oder die Fehlstelle unter Bildung von molekularem Wasserstoff ausgeheilt wurde. Letztere Reaktion ist an F_s -Zentren im Rahmen des verwendeten Modells eindeutig die günstigste Variante. An M_s -Zentren ist dagegen die dissoziative Adsorption bevorzugt, wenn die Fragmente des Wassermoleküls im unmittelbaren Bereich der Fehlstellen positioniert sind. Generell kann gesagt werden, daß Farbzentren an MgO -Oberflächen in Anwesenheit von Wasser nicht existieren können.

Die Eignung der neuen SINDO1-Version zur Behandlung defektbehafteter NaCl - und MgO -Oberflächen konnte unter Beweis gestellt werden. Für zukünftige Untersuchungen wäre beispielsweise die Betrachtung mehrerer Adsorbatmoleküle zu nennen und damit die Auswirkung von Defekten auf Überstrukturen. Die Berechnung von Schwingungsfrequenzen und optischen Absorptionsspektren könnte intensiver eingesetzt werden, um ein besseres Verständnis bei der Zuordnung experimenteller Spektren zu erlangen. Selbstverständlich kann die Betrachtung auch auf andere Adsorbatmoleküle wie z.B. CO oder CO_2 ausgedehnt werden. Da die Anwendung von hochgenauen ab initio-Programmen auf Systeme mit mehreren hundert Atomen nach wie vor nicht möglich ist, werden semiempirische Methoden wie SINDO1 auch weiterhin einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung der Eigenschaften großer Systeme leisten.

A Atom- und Moleküleigenschaften

Um die Parametrisierung übersichtlicher zu gestalten, enthält das Minimierungsprogramm einen Ausgabeteil, der automatisch zum aktuellen Parametersatz die berechneten und experimentellen Eigenschaften der Referenzmoleküle in tabellarischer Form auflistet. Als Eingabe benötigt man eine Datei mit den entsprechenden Parametern und jeweils eine Datei mit den Molekülen und den experimentellen Referenzwerten, die bezüglich der Reihenfolge der Eigenschaften aufeinander abgestimmt sein müssen. Die Form der Tabellen stellt sich wie folgt dar: in der ersten Spalte steht nach der laufenden Nummer der Molekülname. Darauf folgend steht der Name der Observable. Die Art der Observable ergibt sich aus den ersten Zeichen dieses Namens. Die Kennungen für verschiedene Arten von Observablen sind in Tabelle 23 angegeben. Bei den Struk-

Tabelle 23: Kennungen für verschiedene Arten von Observablen.

Kennung	Art der Observable
<i>LName</i>	Bindungslänge
<i>WName</i>	Bindungswinkel
<i>DName</i>	Diederwinkel
IP	Ionisierungsenergie
M	Dipolmoment
HF	Bildungsenthalpie

turparametern zeigen die nächsten Buchstaben die beteiligten Elemente an, wobei die Bezeichnung und Numerierung der Literatur entnommen ist [46,48–50]. Ergebnisse für die Elemente der ersten Reihe sind in Tabelle 24 gelistet und für die Elemente der zweiten Reihe in Tabelle 25. Die experimentellen Referenzdaten für die Elemente der ersten Reihe entstammen Referenz [46] mit Ausnahme der Ionisierungsenergien [47] und für die zweite Reihe den Referenzen [48–50]. Wo andere Daten herangezogen wurden, wird dies gesondert angezeigt.

Tabelle 24: Atom- und Moleküleigenschaften der Elemente H, C, N, O und F

Observable	Vers. 3.4	Vers. 3.2	Exp.
1 H: IP	13.61	14.15	13.61
2 C: IP	11.30	11.24	11.26
3 N: IP	14.51	14.62	14.53
4 O: IP	13.54	14.11	13.62
5 F: IP	17.40	17.63	17.42
6 H2: LHH	0.746	0.709	0.741
7 H2: IP	17.61	17.80	15.98
8 H2: HF	0.5	4.0	0.0
9 CH: LCH	1.110	1.092	1.128
10 CH: IP	11.17	11.41	10.64
11 CH: HF	145.3	146.8	142.4
12 CH2: LCH	1.066	1.060	1.078
13 CH2: WHCH	134.7	135.1	136.0
14 CH2: IP	11.53	11.88	10.35
15 CH2: HF	85.7	91.1	93.0
16 CH3: IP	11.11	11.75	9.84
17 CH3: HF	34.0	35.7	34.8
18 CH4: LCH	1.076	1.088	1.087
19 CH4: IP	14.59	15.89	13.60
20 CH4: HF	-15.9	-8.8	-17.8
21 C2H2: LCC	1.206	1.220	1.202
22 C2H2: LCH	1.055	1.053	1.063
23 C2H2: IP	12.07	11.64	11.49
24 C2H2: HF	60.2	62.2	54.5
25 C2H4: LCC	1.318	1.325	1.339
26 C2H4: LCH	1.082	1.077	1.087
27 C2H4: WCCH	122.6	122.3	121.3
28 C2H4: IP	11.40	11.76	10.50
29 C2H4: HF	16.5	13.9	12.5
30 C2H6: LCC	1.516	1.519	1.535
31 C2H6: LCH	1.094	1.093	1.094
32 C2H6: WCCH	110.8	110.7	111.2
33 C2H6: IP	12.17	13.46	12.10
34 C2H6: HF	-18.9	-19.1	-20.0
35 C3H4 (PROPIN): LCC1	1.449	1.470	1.459
36 C3H4 (PROPIN): LCC2	1.211	1.229	1.206
37 C3H4 (PROPIN): LCH1	1.088	1.094	1.105
38 C3H4 (PROPIN): LCH2	1.049	1.051	1.056
39 C3H4 (PROPIN): WCCH	109.4	109.6	110.2
40 C3H4 (PROPIN): IP	10.38	10.42	10.37
41 C3H4 (PROPIN): M	1.09	0.52	0.78
42 C3H4 (PROPIN): HF	41.9	41.4	44.2
43 C3H4 (ALLEN): LCC	1.304	1.319	1.308
44 C3H4 (ALLEN): LCH	1.069	1.074	1.087
45 C3H4 (ALLEN): WHCH	118.2	118.7	118.2
46 C3H4 (ALLEN): IP	9.96	10.45	10.20
47 C3H4 (ALLEN): HF	42.4	36.2	45.5
48 C3H4 (C-PROPEN): LCC1	1.299	1.313	1.296
49 C3H4 (C-PROPEN): LCC2	1.486	1.500	1.509
50 C3H4 (C-PROPEN): LCH1	1.068	1.064	1.072
51 C3H4 (C-PROPEN): LCH1	1.093	1.087	1.088
52 C3H4 (C-PROPEN): WCCH1	151.9	149.6	149.9
53 C3H4 (C-PROPEN): WHCH	111.9	110.8	114.6
54 C3H4 (C-PROPEN): IP	9.33	9.64	9.86
55 C3H4 (C-PROPEN): M	0.64	1.02	0.45
56 C3H4 (C-PROPEN): HF	73.4	57.9	66.2
57 C3H6 (PROPEN): LCC1	1.325	1.339	1.336
58 C3H6 (PROPEN): LCC2	1.492	1.512	1.501
59 C3H6 (PROPEN): LCH1	1.076	1.076	1.091
60 C3H6 (PROPEN): LCH2	1.077	1.077	1.081
61 C3H6 (PROPEN): LCH3	1.098	1.085	1.090
62 C3H6 (PROPEN): LCH4	1.088	1.091	1.085
63 C3H6 (PROPEN): LCH5	1.089	1.093	1.098
64 C3H6 (PROPEN): WCCC	127.8	130.4	124.3
65 C3H6 (PROPEN): WCCH1	122.9	122.8	120.5
66 C3H6 (PROPEN): WCCH2	122.2	121.9	121.5
67 C3H6 (PROPEN): WCCH3	113.5	113.1	116.7
68 C3H6 (PROPEN): WCCH4	112.1	112.1	111.2
69 C3H6 (PROPEN): WHCH	108.8	109.1	106.2
70 C3H6 (PROPEN): IP	10.08	10.71	9.91

Observable	Vers. 3.4	Vers. 3.2	Exp.
71 C3H6 (PROPEN) : M	0.68	0.50	0.37
72 C3H6 (PROPEN) : HF	4.2	5.3	4.8
73 C3H6 (C-PROPAN) : LCC	1.493	1.509	1.510
74 C3H6 (C-PROPAN) : LCH	1.088	1.084	1.074
75 C3H6 (C-PROPAN) : WHCH	111.3	111.3	115.9
76 C3H6 (C-PROPAN) : IP	10.92	11.90	10.54
77 C3H6 (C-PROPAN) : HF	8.7	-0.5	12.7
78 C3H8 : LCC	1.524	1.543	1.526
79 C3H8 : LCH1	1.091	1.093	1.089
80 C3H8 : LCH2	1.091	1.092	1.094
81 C3H8 : LCH3	1.109	1.097	1.096
82 C3H8 : WCCC	115.5	118.2	112.4
83 C3H8 : WCCH1	110.6	110.2	111.8
84 C3H8 : WHCH1	108.1	108.3	106.1
85 C3H8 : WHCH2	106.4	107.0	107.3
86 C3H8 : IP	11.37	12.57	11.51
87 C3H8 : M	0.21	0.00	0.08
88 C3H8 : HF	-25.3	-22.0	-25.0
89 C4H2 (DIACETYLEN) : LCH	1.053	1.053	1.046
90 C4H2 (DIACETYLEN) : LCC1	1.212	1.232	1.218
91 C4H2 (DIACETYLEN) : LCC2	1.398	1.419	1.384
92 C4H2 (DIACETYLEN) : IP	10.22	9.77	10.30
93 C4H2 (DIACETYLEN) : HF	115.1	110.5	113.0
94 C4H6 (DIMET-ACETY) : LCC1	1.451	1.471	1.467
95 C4H6 (DIMET-ACETY) : LCC2	1.216	1.237	1.213
96 C4H6 (DIMET-ACETY) : LCH	1.092	1.094	1.115
97 C4H6 (DIMET-ACETY) : WCCH	109.6	109.7	110.7
98 C4H6 (DIMET-ACETY) : IP	9.15	9.46	9.79
99 C4H6 (DIMET-ACETY) : HF	29.0	20.6	34.8
100 C4H6 (C-BUTEN) : LCC1	1.336	1.347	1.342
101 C4H6 (C-BUTEN) : LCC2	1.517	1.541	1.517
102 C4H6 (C-BUTEN) : LCH1	1.081	1.074	1.083
103 C4H6 (C-BUTEN) : LCH2	1.095	1.089	1.094
104 C4H6 (C-BUTEN) : WCCH1	135.5	134.2	133.5
105 C4H6 (C-BUTEN) : LCC3	1.555	1.577	1.566
106 C4H6 (C-BUTEN) : IP	9.69	10.18	9.43
107 C4H6 (C-BUTEN) : M	0.31	0.09	0.13
108 C4H6 (C-BUTEN) : HF	44.1	44.3	37.5
109 C4H6 (BUTADIEN) : LCC1	1.328	1.340	1.348
110 C4H6 (BUTADIEN) : LCC2	1.476	1.508	1.468
111 C4H6 (BUTADIEN) : LCH	1.083	1.079	1.083
112 C4H6 (BUTADIEN) : WCCC	126.0	128.7	124.3
113 C4H6 (BUTADIEN) : IP	9.45	9.89	9.03
114 C4H6 (BUTADIEN) : HF	31.9	30.2	26.3
115 C4H8 (C-BUTAN) : LCC	1.539	1.562	1.554
116 C4H8 (C-BUTAN) : LCH	1.097	1.090	1.109
117 C4H8 (C-BUTAN) : WHCH	107.5	108.2	106.4
118 C4H8 (C-BUTAN) : IP	10.23	11.04	10.70
119 C4H8 (C-BUTAN) : HF	-1.5	3.6	6.8
120 C4H8 (T2-BUTEN) : LCC1	1.495	1.514	1.508
121 C4H8 (T2-BUTEN) : LCC2	1.333	1.354	1.347
122 C4H8 (T2-BUTEN) : WCCC	127.2	130.2	123.8
123 C4H8 (T2-BUTEN) : IP	9.06	9.83	9.37
124 C4H8 (T2-BUTEN) : HF	-4.9	-2.5	-2.7
125 C4H8 (ISOBUTEN) : LCC1	1.505	1.545	1.508
126 C4H8 (ISOBUTEN) : LCC2	1.337	1.356	1.342
127 C4H8 (ISOBUTEN) : WCCC	119.0	119.2	122.2
128 C4H8 (ISOBUTEN) : IP	9.21	10.06	9.41
129 C4H8 (ISOBUTEN) : HF	-5.8	6.0	-4.0
130 C4H10 (ISOBUTAN) : LCC	1.535	1.569	1.525
131 C4H10 (ISOBUTAN) : WCCC	112.3	113.5	111.2
132 C4H10 (ISOBUTAN) : IP	10.79	12.04	11.13
133 C4H10 (ISOBUTAN) : HF	-31.1	-16.3	-32.1
134 C5H6 (C-P-DIEN) : LCC1	1.345	1.362	1.345
135 C5H6 (C-P-DIEN) : LCC2	1.485	1.522	1.468
136 C5H6 (C-P-DIEN) : LCC3	1.516	1.554	1.506
137 C5H6 (C-P-DIEN) : IP	8.76	9.21	8.61
138 C5H6 (C-P-DIEN) : M	0.65	0.31	0.42
139 C5H6 (C-P-DIEN) : HF	38.9	48.9	32.1
140 C5H10 (C-PENTAN) : LCC	1.538	1.573	1.546

Observable	Vers. 3.4	Vers. 3.2	Exp.
141 C5H10 (C-PENTAN) : LCH	1.101	1.093	1.114
142 C5H10 (C-PENTAN) : WCCH	110.7	110.5	111.7
143 C5H10 (C-PENTAN) : IP	11.03	11.99	10.70
144 C5H12 (NEOPENTAN) : LCC	1.549	1.598	1.539
145 C5H12 (NEOPENTAN) : LCH	1.088	1.092	1.120
146 C5H12 (NEOPENTAN) : WCCH	111.4	110.8	110.0
147 C5H12 (NEOPENTAN) : IP	10.44	11.51	10.90
148 C5H12 (NEOPENTAN) : HF	-33.5	-1.2	-40.2
149 C6H6 (BENZOL) : LCC	1.396	1.424	1.397
150 C6H6 (BENZOL) : LCH	1.087	1.081	1.083
151 C6H6 (BENZOL) : IP	9.48	9.67	9.24
152 C6H6 (BENZOL) : HF	18.2	28.7	19.7
153 C6H10 (C-HEXEN) : LCC1	1.502	1.538	1.504
154 C6H10 (C-HEXEN) : LCC2	1.333	1.352	1.335
155 C6H10 (C-HEXEN) : LCC3	1.536	1.572	1.515
156 C6H10 (C-HEXEN) : DCCCC	-24.9	-20.3	-28.3
157 C6H10 (C-HEXEN) : IP	9.19	9.96	9.12
158 C6H10 (C-HEXEN) : HF	-9.0	1.5	-1.2
159 O2: LOO	1.189	1.181	1.208
160 O2: IP	12.26	11.98	12.33
161 O2: HF	-5.2	-8.9	0.0
162 O3: LOO	1.248	1.242	1.272
163 O3: WOOO	118.1	122.2	117.8
164 O3: IP	11.80	10.87	12.73
165 O3: M	1.14	0.81	0.53
166 O3: HF	57.6	39.0	34.0
167 OH: LOH	0.964	0.971	0.971
168 OH: IP	13.82	14.23	13.01
169 OH: HF	5.2	5.1	9.3
170 H2O: LOH	0.960	0.979	0.958
171 H2O: WHOH	104.7	105.1	104.5
172 H2O: IP	13.68	14.03	12.62
173 H2O: M	2.42	1.94	1.85
174 H2O: HF	-52.9	-46.1	-57.8
175 H2O2: LOO	1.410	1.348	1.467
176 H2O2: LOH	0.976	0.986	0.965
177 H2O2: WOOH	98.7	106.5	98.5
178 H2O2: DHOOH	180.0	96.8	119.8
179 H2O2: IP	11.55	12.56	11.70
180 H2O2: HF	-44.1	-57.9	-33.5
181 CO: LCO	1.153	1.143	1.128
182 CO: IP	13.70	13.43	14.01
183 CO: M	0.26	0.58	0.11
184 CO: HF	-26.9	-27.2	-26.4
185 CO2: LCO	1.187	1.191	1.160
186 CO2: IP	13.44	12.14	13.78
187 CO2: HF	-102.0	-76.9	-94.1
188 H2CO: LCO	1.206	1.203	1.208
189 H2CO: LCH	1.105	1.092	1.116
190 H2CO: WOCH	122.3	123.4	121.8
191 H2CO: IP	10.75	11.28	10.10
192 H2CO: M	2.09	1.52	2.33
193 H2CO: HF	-24.0	-16.9	-26.0
194 CH3OH: LCO	1.419	1.393	1.421
195 CH3OH: LOH	0.971	0.978	0.963
196 CH3OH: LCH	1.101	1.099	1.094
197 CH3OH: WCOH	107.1	108.5	108.0
198 CH3OH: WOCH1	103.1	105.5	106.3
199 CH3OH: WHCH	110.2	108.2	108.5
200 CH3OH: IP	11.38	12.09	10.97
201 CH3OH: M	1.92	1.67	1.70
202 CH3OH: HF	-46.4	-51.4	-48.2
203 HCOOH: LCH	1.114	1.099	1.091
204 HCOOH: LCO1	1.209	1.211	1.201
205 HCOOH: LCO2	1.353	1.352	1.340
206 HCOOH: LOH	0.969	0.977	0.969
207 HCOOH: WHCO	126.1	123.8	123.3
208 HCOOH: WOCO	127.1	128.7	124.8
209 HCOOH: WCOH	109.4	110.4	106.6
210 HCOOH: IP	11.49	11.41	11.50

a

Observable	Vers. 3.4	Vers. 3.2	Exp.
211 HCOOH: M	1.06	0.79	1.41
212 HCOOH: HF	-90.1	-79.7	-90.5
213 CH3COOH: LCC	1.485	1.542	1.494
214 CH3COOH: LCO1	1.218	1.224	1.209
215 CH3COOH: LCO2	1.370	1.374	1.357
216 CH3COOH: LOH	0.964	0.976	0.970
217 CH3COOH: WCCO1	127.8	125.9	126.2
218 CH3COOH: WCCO2	110.3	110.9	112.0
219 CH3COOH: IP	10.57	10.63	10.84
220 CH3COOH: M	1.85	1.08	1.74
221 CH3COOH: HF	-116.8	-91.5	-103.4
222 CH2CO (KETEN) : LCC	1.308	1.342	1.314
223 CH2CO (KETEN) : LCH	1.057	1.066	1.077
224 CH2CO (KETEN) : LCO	1.184	1.182	1.161
225 CH2CO (KETEN) : WCCH	119.5	119.1	118.9
226 CH2CO (KETEN) : IP	9.36	9.22	9.64
227 CH2CO (KETEN) : M	1.45	0.13	1.42
228 CH2CO (KETEN) : HF	-21.5	-11.0	-11.4
229 (CHO) 2 (T-GLYOXAL) : LCO	1.212	1.214	1.202
230 (CHO) 2 (T-GLYOXAL) : LCC	1.512	1.547	1.527
231 (CHO) 2 (T-GLYOXAL) : LCH	1.108	1.096	1.109
232 (CHO) 2 (T-GLYOXAL) : WCCC	123.5	125.9	121.2
233 (CHO) 2 (T-GLYOXAL) : WCCH	115.6	113.2	115.5
234 (CHO) 2 (GLYOXAL) : IP	9.83	9.91	10.60
235 (CHO) 2 (GLYOXAL) : HF	-53.2	-34.8	-50.7
236 (CH3) 2O (ETHER) : LCO	1.424	1.409	1.415
237 (CH3) 2O (ETHER) : WCOC	115.0	120.5	111.8
238 (CH3) 2O (ETHER) : IP	10.22	11.10	10.00
239 (CH3) 2O (ETHER) : M	1.53	1.45	1.30
240 (CH3) 2O (ETHER) : HF	-40.5	-45.9	-44.0
241 C2H4O (ACETALD) : LCC	1.486	1.519	1.515
242 C2H4O (ACETALD) : LCO	1.213	1.215	1.210
243 C2H4O (ACETALD) : LCH	1.120	1.098	1.107
244 C2H4O (ACETALD) : WCCO	126.5	128.1	124.1
245 C2H4O (ACETALD) : WCCH	115.0	112.7	115.3
246 C2H4O (ACETALD) : IP	9.96	10.45	10.23
247 C2H4O (ACETALD) : M	3.12	2.14	2.75
248 C2H4O (ACETALD) : HF	-47.0	-30.0	-39.7
249 C2H4O (OXIRAN) : LCC	1.457	1.492	1.466
250 C2H4O (OXIRAN) : LCO	1.431	1.408	1.431
251 C2H4O (OXIRAN) : LCH	1.092	1.086	1.085
252 C2H4O (OXIRAN) : WHCH	113.8	112.5	116.6
253 C2H4O (OXIRAN) : IP	10.99	11.76	10.57
254 C2H4O (OXIRAN) : M	1.65	1.52	1.89
255 C2H4O (OXIRAN) : HF	-17.9	-24.9	-12.6
256 C2H4O2 (M-FORM) : LCO1	1.211	1.210	1.200
257 C2H4O2 (M-FORM) : LCO2	1.354	1.365	1.334
258 C2H4O2 (M-FORM) : LOC	1.436	1.412	1.437
259 C2H4O2 (M-FORM) : WCOC	129.2	129.3	125.9
260 C2H4O2 (M-FORM) : WCCO	116.3	122.4	114.8
261 C2H4O2 (M-FORM) : IP	10.79	11.02	10.85
262 C2H4O2 (M-FORM) : M	1.65	1.13	1.77
263 C2H4O2 (M-FORM) : HF	-82.7	-74.9	-85.0
264 C3H2O (PROPINAL) : LCC1	1.445	1.480	1.445
265 C3H2O (PROPINAL) : LCC2	1.213	1.227	1.209
266 C3H2O (PROPINAL) : LCO	1.213	1.213	1.215
267 C3H2O (PROPINAL) : LCH1	1.112	1.097	1.106
268 C3H2O (PROPINAL) : LCH2	1.057	1.054	1.055
269 C3H2O (PROPINAL) : WCCO	125.6	127.3	123.9
270 C3H2O (PROPINAL) : WCCH	113.4	110.8	113.9
271 C3H2O (PROPINAL) : IP	10.76	10.95	10.70
272 C3H2O (PROPINAL) : M	2.66	1.99	2.74
273 C3H2O (PROPINAL) : HF	27.7	32.5	27.0
274 C3H4O (ACROLEIN) : LCC1	1.326	1.335	1.341
275 C3H4O (ACROLEIN) : LCC2	1.482	1.522	1.468
276 C3H4O (ACROLEIN) : LCO	1.215	1.214	1.215
277 C3H4O (ACROLEIN) : LCH	1.115	1.097	1.113
278 C3H4O (ACROLEIN) : WCCC	125.8	128.8	120.3
279 C3H4O (ACROLEIN) : WCCO	124.7	126.4	123.9
280 C3H4O (ACROLEIN) : WCCH	116.5	113.7	114.7

Observable	Vers. 3.4	Vers. 3.2	Exp.
281 C3H4O (ACROLEIN) : IP	9.91	10.39	10.15
282 C3H4O (ACROLEIN) : M	3.03	2.03	3.12
283 (CH3)2CO (ACETON) : LCO	1.223	1.229	1.214
284 (CH3)2CO (ACETON) : LCC	1.503	1.552	1.520
285 (CH3)2CO (ACETON) : WOCC	120.8	120.9	122.0
286 (CH3)2CO (ACETON) : IP	9.21	9.77	9.71
287 (CH3)2CO (ACETON) : M	3.65	2.43	2.88
288 (CH3)2CO (ACETON) : HF	-66.0	-35.6	-51.9
289 C4H4O (FURAN) : LCC1	1.353	1.386	1.361
290 C4H4O (FURAN) : LCC2	1.462	1.484	1.430
291 C4H4O (FURAN) : LCO	1.399	1.392	1.362
292 C4H4O (FURAN) : LCH1	1.085	1.078	1.075
293 C4H4O (FURAN) : LCH2	1.076	1.072	1.077
294 C4H4O (FURAN) : WOCH	113.1	116.0	116.0
295 C4H4O (FURAN) : WCCH	125.8	126.9	127.8
296 C4H4O (FURAN) : IP	8.74	8.89	8.88
297 C4H4O (FURAN) : M	0.71	0.44	0.66
298 C4H4O (FURAN) : HF	7.5	8.0	-8.3
299 N2 : LNN	1.097	1.088	1.098
300 N2 : IP	15.19	15.22	15.58
301 N2 : HF	4.7	5.9	0.0
302 NH2 : LNH	1.019	1.014	1.024
303 NH2 : WHNH	106.3	106.3	103.3
304 NH2 : IP	12.85	13.62	12.00
305 NH2 : HF	37.9	37.7	45.1
306 NH3 : LNH	1.009	1.015	1.013
307 NH3 : WHNH	108.3	106.9	107.1
308 NH3 : IP	11.46	12.35	10.85
309 NH3 : M	2.36	2.20	1.47
310 NH3 : HF	-8.1	0.3	-11.0
311 N2H4 : LNN	1.420	1.378	1.447
312 N2H4 : LNH	1.029	1.029	1.015
313 N2H4 : WNNH1	105.7	105.6	106.0
314 N2H4 : WNNH2	113.0	112.4	112.0
315 N2H4 : WHNH	105.5	104.4	106.6
316 N2H4 : DHNNH	62.8	66.4	91.0
317 N2H4 : IP	10.10	11.08	8.98
318 N2H4 : HF	16.1	9.0	20.8
319 N2O : LNN	1.126	1.117	1.128
320 N2O : LNO	1.246	1.276	1.184
321 N2O : IP	11.71	11.12	12.89
322 N2O : HF	41.7	41.2	19.6
323 HNO2 : LNO1	1.171	1.179	1.170
324 HNO2 : LNO2	1.399	1.342	1.432
325 HNO2 : LOH	0.965	0.981	0.958
326 HNO2 : WONO	112.4	113.3	110.7
327 HNO2 : WNOH	105.7	106.0	102.1
328 HNO2 : M	2.22	1.68	1.43
329 HNO2 : HF	-18.9	-38.6	-18.3
330 HNO3 : LNO1	1.219	1.247	1.210
331 HNO3 : LNO2	1.217	1.246	1.203
332 HNO3 : LNO3	1.370	1.352	1.406
333 HNO3 : LOH	0.968	0.982	0.959
334 HNO3 : WONO1	130.1	127.6	130.0
335 HNO3 : WONO2	117.9	119.7	116.1
336 HNO3 : WNOH	110.0	110.3	101.9
337 HNO3 : IP	12.98	11.33	12.20
338 HNO3 : M	2.67	2.51	2.17
339 HNO3 : HF	-29.2	-29.2	-32.1
340 CN : LCN	1.166	1.161	1.172
341 CN : HF	101.3	110.8	104.0
342 HCN : LCH	1.054	1.058	1.063
343 HCN : LCN	1.162	1.150	1.153
344 HCN : IP	13.69	13.37	13.61
345 HCN : M	2.49	2.36	2.98
346 HCN : HF	29.0	41.0	32.3
347 N2C2 (CYAOGEN) : LNC	1.173	1.160	1.154
348 N2C2 (CYAOGEN) : LCC	1.413	1.432	1.389
349 N2C2 (CYAOGEN) : IP	12.57	12.13	13.51
350 N2C2 (CYAOGEN) : HF	67.3	65.7	73.3

Observable	Vers. 3.4	Vers. 3.2	Exp.
351 CH2N2 (DIAZO-M) : LCN	1.295	1.349	1.300
352 CH2N2 (DIAZO-M) : LCH	1.060	1.065	1.075
353 CH2N2 (DIAZO-M) : LNN	1.138	1.128	1.139
354 CH2N2 (DIAZO-M) : WHCH	124.7	126.2	126.0
355 CH2N2 (DIAZO-M) : M	1.35	0.41	1.50
356 CH2N2 (DIAZO-M) : HF	75.6	83.5	71.0
357 CH3CN : LCC	1.454	1.469	1.462
358 CH3CN : LCH	1.088	1.092	1.095
359 CH3CN : LCN	1.172	1.158	1.157
360 CH3CN : WCCH	109.1	109.2	109.9
361 CH3CN : IP	11.69	11.88	12.46
362 CH3CN : HF	12.8	16.1	15.4
363 C2H5N (AZIRIDIN) : LCC	1.476	1.494	1.481
364 C2H5N (AZIRIDIN) : LCN	1.467	1.444	1.475
365 C2H5N (AZIRIDIN) : LNH	1.026	1.022	1.016
366 C2H5N (AZIRIDIN) : IP	9.75	11.05	9.85
367 C2H5N (AZIRIDIN) : HF	25.0	18.1	30.2
368 CH3NH2 : LNH	1.020	1.020	1.019
369 CH3NH2 : LNC	1.457	1.436	1.471
370 CH3NH2 : WCNH	110.3	108.2	111.5
371 CH3NH2 : WHNH	106.3	104.8	106.0
372 CH3NH2 : IP	9.85	11.35	9.58
373 CH3NH2 : M	1.98	2.01	1.30
374 CH3NH2 : HF	-6.6	-3.7	-5.5
375 (CH3)2NH : LCN	1.464	1.461	1.462
376 (CH3)2NH : LNH	1.026	1.018	1.019
377 (CH3)2NH : WCNC	116.5	118.0	112.2
378 (CH3)2NH : IP	8.56	10.38	8.95
379 (CH3)2NH : M	1.74	1.83	1.03
380 (CH3)2NH : HF	-4.3	3.3	-4.4
381 N(CH3)3 : LCN	1.473	1.486	1.458
382 N(CH3)3 : WCNC	113.1	112.6	110.9
383 N(CH3)3 : IP	7.71	9.74	8.45
384 N(CH3)3 : M	1.41	1.63	0.61
385 N(CH3)3 : HF	-1.2	22.1	-5.7
386 C4H5N (PYRROL) : LNH	1.006	1.004	0.996
387 C4H5N (PYRROL) : LCN	1.393	1.419	1.370
388 C4H5N (PYRROL) : LCC1	1.375	1.395	1.382
389 C4H5N (PYRROL) : LCH1	1.080	1.075	1.076
390 C4H5N (PYRROL) : LCH2	1.078	1.073	1.077
391 C4H5N (PYRROL) : LCC2	1.442	1.478	1.417
392 C4H5N (PYRROL) : IP	8.21	8.63	8.23
393 C4H5N (PYRROL) : M	1.81	1.73	1.74
394 C4H5N (PYRROL) : HF	42.2	67.9	25.9
395 C5H5N (PYRIDIN) : LCC1	1.396	1.420	1.392
396 C5H5N (PYRIDIN) : LCC2	1.398	1.425	1.394
397 C5H5N (PYRIDIN) : LCH1	1.090	1.082	1.082
398 C5H5N (PYRIDIN) : LCH2	1.094	1.089	1.087
399 C5H5N (PYRIDIN) : LCH3	1.084	1.077	1.083
400 C5H5N (PYRIDIN) : LCN	1.346	1.341	1.338
401 C5H5N (PYRIDIN) : IP	9.14	9.58	9.60
402 C5H5N (PYRIDIN) : M	1.96	1.87	2.22
403 C5H5N (PYRIDIN) : HF	31.3	44.7	33.6
404 F2 : LFF	1.342	1.305	1.412
405 F2 : IP	16.23	16.34	15.70
406 F2 : HF	8.9	1.4	0.0
407 HF : LHF	0.914	0.910	0.917
408 HF : IP	17.01	17.22	16.12
409 HF : M	1.73	1.49	1.83
410 HF : HF	-64.5	-63.7	-65.1
411 HOF : LOH	0.977	0.985	0.964
412 HOF : LOF	1.368	1.342	1.442
413 HOF : WHOF	100.2	102.7	97.2
414 HOF : M	1.77	1.55	2.23
415 HOF : HF	-26.4	-16.7	-23.5
416 F2O : LFO	1.358	1.334	1.405
417 F2O : WFOF	103.6	105.3	103.1
418 F2O : IP	13.53	13.94	13.26
419 F2O : M	0.39	0.24	0.30
420 F2O : HF	-9.0	7.3	5.9

Observable	Vers. 3.4	Vers. 3.2	Exp.	
421 NHF2: LNF	1.382	1.349	1.400	
422 NHF2: WFNH	103.2	104.5	102.9	
423 NHF2: M	1.61	1.57	1.92	
424 NHF2: HF	-17.7	-4.4	-16.0	
425 NF3: LNF	1.375	1.344	1.365	
426 NF3: WFNH	103.2	104.3	102.3	
427 NF3: IP	13.35	13.40	13.73	b
428 NF3: M	0.53	0.22	0.24	
429 NF3: HF	-35.6	-17.2	-29.8	
430 ONF: LNO	1.163	1.166	1.132	
431 ONF: LNF	1.388	1.353	1.517	
432 ONF: WONF	114.3	113.7	109.9	
433 ONF: M	0.98	0.70	1.81	
434 ONF: HF	-7.4	-7.0	-15.7	
435 C-N2F2: LNF	1.389	1.350	1.384	
436 C-N2F2: LNN	1.200	1.191	1.214	
437 C-N2F2: WFNN	116.8	116.3	114.5	
438 C-N2F2: M	0.53	0.46	0.16	
439 C-N2F2: HF	14.2	12.9	16.4	
440 T-N2F2: LNF	1.398	1.354	1.396	
441 T-N2F2: LNN	1.203	1.195	1.231	
442 T-N2F2: WFNN	106.7	107.7	105.5	
443 T-N2F2: HF	16.6	15.4	19.4	
444 HCF: LCH	1.134	1.110	1.138	
445 HCF: LCF	1.290	1.290	1.305	
446 HCF: WHCF	105.5	108.9	104.1	
447 HCF: HF	33.1	37.0	26.0	
448 CF2: LCF	1.311	1.305	1.300	
449 CF2: WFCF	106.6	108.3	104.9	
450 CF2: HF	-49.4	-47.6	-49.0	
451 CH3F: LFC	1.366	1.364	1.383	
452 CH3F: LCH	1.096	1.094	1.100	
453 CH3F: WFCH	107.6	109.0	108.3	
454 CH3F: IP	13.31	14.14	13.04	
455 CH3F: M	1.65	1.59	1.86	
456 CH3F: HF	-53.5	-51.9	-56.8	
457 CH2F2: LCF	1.355	1.356	1.351	
458 CH2F2: LCH	1.108	1.099	1.084	
459 CH2F2: WFCF	107.7	108.7	108.5	
460 CH2F2: WHCH	113.1	110.2	112.8	
461 CH2F2: IP	13.43	14.04	13.27	
462 CH2F2: M	1.80	1.78	1.98	
463 CH2F2: HF	-103.7	-104.4	-108.1	
464 CHF3: LCH	1.115	1.101	1.091	
465 CHF3: LCF	1.349	1.350	1.328	
466 CHF3: WFCH	110.4	109.8	108.6	
467 CHF3: IP	14.46	14.63	14.80	
468 CHF3: M	1.50	1.51	1.65	
469 CHF3: HF	-161.7	-164.8	-166.2	
470 CF4: LCF	1.344	1.346	1.319	
471 CF4: IP	16.61	16.29	16.25	
472 CF4: HF	-224.6	-232.5	-223.1	
473 C2HF: LCF	1.299	1.319	1.279	
474 C2HF: LCC	1.212	1.237	1.198	
475 C2HF: M	0.86	0.94	0.72	
476 C2HF: HF	27.8	31.8	30.0	
477 C2F4: LCC	1.338	1.380	1.311	
478 C2F4: LCF	1.338	1.349	1.319	
479 C2F4: WCCF	124.1	123.9	123.8	
480 C2F4: IP	10.58	10.72	10.69	
481 C2F4: HF	-153.0	-156.4	-157.5	
482 C2H3F3: LCC	1.500	1.554	1.494	
483 C2H3F3: LCF	1.361	1.366	1.340	
484 C2H3F3: LCH	1.076	1.087	1.081	
485 C2H3F3: WCCF	112.9	112.5	111.9	
486 C2H3F3: WCCH	109.6	109.1	112.0	
487 C2H3F3: IP	13.29	13.40	12.90	
488 C2H3F3: M	2.98	2.48	2.35	
489 C2H3F3: HF	-188.2	-174.6	-178.0	
490 C2F6: LCC	1.557	1.628	1.545	

Observable	Vers. 3.4	Vers. 3.2	Exp.
491 C2F6: LCF	1.355	1.361	1.326
492 C2F6: WCCF	111.1	110.7	109.8
493 C2F6: IP	13.30	13.04	14.40
494 C2F6: HF	-310.3	-308.1	-321.3
495 C6F6: LCC	1.404	1.446	1.401
496 C6F6: LCF	1.346	1.365	1.325
497 C6F6: IP	10.35	10.33	10.20
498 C6F6: HF	-227.7	-207.7	-228.3
499 FCN: LCF	1.296	1.313	1.262
500 FCN: LCN	1.176	1.159	1.159
501 FCN: IP	13.23	13.00	13.65
502 FCN: M	1.77	1.50	2.17
503 FCN: HF	1.2	3.9	8.6
504 HFCO: LCO	1.205	1.203	1.188
505 HFCO: LCF	1.333	1.342	1.346
506 HFCO: WOCHF	122.1	122.2	122.3
507 HFCO: M	2.04	1.67	2.02
508 HFCO: HF	-83.4	-73.9	-90.0
509 F2CO: LCO	1.206	1.205	1.172
510 F2CO: LCF	1.325	1.335	1.316
511 F2CO: WOCHF	125.7	125.2	126.2
512 F2CO: IP	13.73	13.45	13.60
513 F2CO: M	1.12	0.63	0.95
514 F2CO: HF	-146.2	-138.9	-152.9
515 CF3CN: LCC	1.479	1.524	1.461
516 CF3CN: LCF	1.354	1.361	1.335
517 CF3CN: LCN	1.168	1.156	1.153
518 CF3CN: WCCF	111.4	111.5	111.4
519 CF3CN: IP	13.91	13.90	14.30
520 CF3CN: M	0.21	0.15	1.26
521 CF3CN: HF	-130.6	-126.7	-119.0
522 CF3OF: LCO	1.400	1.392	1.395
523 CF3OF: LOF	1.371	1.349	1.421
524 CF3OF: LCF	1.347	1.353	1.319
525 CF3OF: WCOF	105.2	107.4	104.8
526 CF3OF: WFCF	108.5	108.2	109.4
527 CF3OF: M	0.10	0.21	0.33
528 CF3OF: HF	-192.1	-195.6	-182.8

^a [123], ^b [124].

Tabelle 25: Atom- und Moleküleigenschaften der Elemente Na, Mg, Al, Si, P, S und Cl

Observable	Vers. 3.4	Vers. 3.2	Exp.	
1 NA: IP	5.04	5.14	5.14	
2 MG: IP	7.65	7.64	7.65	
3 AL: IP	5.95	5.99	5.98	
4 SI: IP	8.08	8.15	8.15	
5 P: IP	10.54	10.39	10.49	
6 S: IP	10.13	10.02	10.36	
7 CL: IP	12.60	12.62	12.97	
8 NAH: LNAH	1.851	1.778	1.887	
9 NAH: M	6.12	7.11	6.40	
10 NAH: HF	29.6	41.1	29.7	
11 NACH3: LNAC	2.210	2.250	2.337	
12 NACH3: WNACH	110.1	105.4	110.0	
13 NACH3: HF	21.2	-2.4	26.3	
14 NACN: LNAC	2.244	2.284	2.397	a
15 NACN: WNACN	77.6	86.4	67.9	a
16 NACN: HF	27.7	14.6	22.5	
17 NANH2: LNaN	2.078	2.089	2.111	a
18 NANH2: WNANH2	125.7	83.9	124.3	a
19 NANH2: HF	19.6	24.0	29.9	b
20 NAO: LNAO	2.023	1.958	2.067	a
21 NAO: HF	29.9	20.1	20.8	
22 NA2O: LNAO	1.929	1.916	1.960	
23 NA2O: HF	-2.8	-9.8	-8.6	
24 NAOH: LNAO	1.916	1.918	1.930	
25 NAOH: HF	-32.8	-53.8	-47.3	
26 NAF: LNAF	1.954	1.887	1.926	
27 NAF: M	7.44	8.03	8.16	
28 NAF: HF	-46.9	-68.7	-69.4	
29 NA2F2: LNAF	2.064	2.034	2.081	
30 NA2F2: WFNAF	88.1	84.9	94.7	
31 NA2F2: HF	-225.8	-363.5	-202.3	
32 NA2: LNANA	3.173	3.231	3.078	c
33 NA2: HF	36.1	32.2	34.0	
34 NA2CL: LNACL	2.382	2.497	2.361	
35 NA2CL: IP	9.88	8.68	9.34	
36 NA2CL: M	7.83	9.82	9.00	
37 NA2CL: HF	-39.7	-45.8	-43.4	
38 NA2CL2: LNACL	2.569	2.657	2.584	
39 NA2CL2: WCLNACL	100.7	100.1	101.4	
40 NA2CL2: HF	-139.0	-226.7	-135.3	
41 NA3CL3: HF	-223.8	-389.3	-220.4	d
42 MGH: LMGH	1.755	1.616	1.730	
43 MGH: HF	56.4	56.3	57.1	
44 MGH2: LMGH	1.726	1.573	1.700	
45 MGH2: HF	36.6	34.3	37.5	
46 MGCH3: LMGC	2.072	1.952	2.120	
47 MGCH3: HF	46.2	-11.0	44.7	
48 MG (CH3)H: LMGC	2.034	1.940	2.100	
49 MG (CH3)H: LMGH	1.727	1.579	1.710	
50 MG (CH3)H: WCMGH	180.0	180.0	180.0	
51 MG (CH3)H: HF	24.0	-32.5	28.4	
52 MG (CH3)2: LMGC	2.040	1.947	2.100	
53 MG (CH3)2: WCMGC	180.0	180.0	180.0	
54 MG (CH3)2: HF	13.6	-96.3	15.3	
55 MGHCCH: LMGC	1.719	1.576	1.700	
56 MGHCCH: LMGC	1.976	1.951	2.040	
57 MGHCCH: HF	75.4	26.3	80.3	
58 MGHC2H3: LMGC	2.027	1.987	2.090	
59 MGHC2H3: LMGH	1.724	1.583	1.700	
60 MGHC2H3: HF	55.0	-32.6	57.6	
61 MG (C5H5)2: LMGX	1.989	1.879	2.008	
62 MG (C5H5)2: LMGC	2.333	2.263	2.339	
63 MG (C5H5)2: HF	43.4	-167.3	31.2	
64 MG (CN)H: LMGC	2.011	1.964	2.060	
65 MG (CN)H: LMGH	1.717	1.575	1.690	
66 MG (CN)H: HF	45.6	7.5	51.4	
67 MG (CN)2: LMGC	2.006	1.965	2.040	
68 MG (CN)2: HF	57.0	-14.1	60.5	
69 MG (NH2)H: LMGN	1.890	1.769	1.900	
70 MG (NH2)H: LMGH	1.714	1.576	1.700	

Observable	Vers. 3.4	Vers. 3.2	Exp.	
71 MG (NH2)H: WNMGH	180.0	180.0	180.0	
72 MG (NH2)H: HF	7.0	-75.3	14.8	
73 MG (NH2)2: LMGN	1.907	1.770	1.930	
74 MG (NH2)2: HF	-9.7	-145.4	-6.2	
75 MGO: LMGO	1.698	1.678	1.749	
76 MGO: IP	10.15	9.01	9.70	
77 MGO: M	6.92	7.35	6.20	
78 MGO: HF	43.5	77.7	36.0	
79 MG2O2: LMGO	1.854	1.794	1.900	a
80 MG2O2: WOMGO	94.0	95.9	100.5	a
81 MG2O2: HF	-47.7	-64.0	-60.4	d
82 MG3O3: HF	-173.8	-223.8	-167.3	d
83 MGOH: HF	-24.4	-54.3	-28.8	
84 MG (OH)H: LMGO	1.807	1.739	1.770	
85 MG (OH)H: LMGH	1.713	1.574	1.690	
86 MG (OH)H: WOMGH	174.2	176.7	180.0	
87 MG (OH)H: HF	-47.5	-77.1	-43.5	
88 MG (OH)2: HF	-121.4	-181.5	-130.5	e
89 MGHF: LMGH	1.708	1.571	1.690	
90 MGHF: LMGF	1.764	1.689	1.770	
91 MGHF: WHMGF	180.0	180.0	180.0	
92 MGHF: HF	-69.0	-75.6	-70.3	
93 MG (CH3)F: LMGC	2.030	1.951	2.080	
94 MG (CH3)F: LMGF	1.772	1.692	1.780	
95 MG (CH3)F: WCMGF	180.0	180.0	180.0	
96 MG (CH3)F: HF	-78.8	-134.3	-74.6	
97 MGF2: LMGF	1.776	1.692	1.771	
98 MGF2: WFMGF	180.0	180.0	180.0	
99 MGF2: IP	13.82	13.35	13.50	
100 MGF2: HF	-158.6	-177.3	-173.0	
101 MG2: LMGMG	3.875	3.912	3.890	c
102 MG2: HF	69.8	67.7	68.8	
103 MGCL: LMGCL	2.226	2.256	2.199	
104 MGCL: HF	-8.3	-13.8	-11.6	
105 MGCLF: LMGCL	2.220	2.250	2.180	
106 MGCLF: LMGF	1.773	1.690	1.760	
107 MGCLF: WCLMGF	180.0	180.0	180.0	
108 MGCLF: HF	-121.2	-133.7	-138.1	
109 MGCL2: LMGCL	2.216	2.242	2.186	
110 MGCL2: WCLMGCL	180.0	180.0	180.0	
111 MGCL2: IP	11.73	11.39	11.60	
112 MGCL2: HF	-83.7	-92.7	-93.8	
113 ALH: LALH	1.664	1.560	1.648	
114 ALH: IP	8.08	8.48	8.40	
115 ALH: HF	68.1	65.4	57.7	
116 ALH3: LALH	1.583	1.550	1.568	
117 ALH3: HF	32.6	52.3	29.1	
118 AL2H6: LALAL	2.596	2.571	2.593	
119 AL2H6: LALH1	1.771	1.704	1.718	
120 AL2H6: LALH2	1.579	1.554	1.561	
121 AL2H6: WALALH	119.5	117.8	116.3	
122 AL2H6: HF	5.7	-13.0	24.6	
123 ALC3H9: LALC	1.912	1.973	1.957	
124 ALC3H9: WALCH	109.2	105.2	111.7	
125 ALC3H9: IP	9.33	10.09	9.76	
126 ALC3H9: HF	-18.3	-28.4	-19.4	
127 ALO: LALO	1.566	1.641	1.618	
128 ALO: IP	9.80	10.57	9.50	
129 ALO: HF	4.8	10.2	16.0	
130 AL2O: LALO	1.682	1.633	1.730	
131 AL2O: HF	-39.9	-142.5	-34.7	
132 ALOH: HF	-39.5	-82.4	-43.0	
133 FALO: HF	-124.1	-80.3	-139.0	
134 CLALO: HF	-79.6	-32.2	-83.2	
135 ALF: LALF	1.652	1.632	1.654	
136 ALF: IP	9.01	10.36	9.80	
137 ALF: M	0.95	0.89	1.53	
138 ALF: HF	-54.0	-77.4	-63.5	
139 ALF3: LALF	1.650	1.642	1.633	
140 ALF3: IP	15.71	14.56	16.10	

Observable	Vers. 3.4	Vers. 3.2	Exp.
141 ALF3: HF	-288.4	-288.9	-289.0
142 ALCL: LALCL	2.101	2.129	2.130
143 ALCL: IP	8.95	9.66	9.50
144 ALCL: HF	-17.8	-25.5	-12.3
145 ALCL3: LALCL	2.095	2.155	2.049
146 ALCL3: IP	12.48	11.79	12.01
147 ALCL3: HF	-147.0	-139.6	-139.7
148 ALF2C1: HF	-240.3	-239.0	-238.8
149 ALFCL2: HF	-193.3	-188.9	-189.0
150 AL2: LALAL	2.412	2.440	2.470
151 AL2: IP	6.70	5.71	6.20
152 AL2: HF	123.7	117.2	116.4
153 SIH: LSIH	1.525	1.460	1.520
154 SIH: IP	7.87	8.17	8.01
155 SIH: HF	92.7	98.9	90.0
156 SIH2: LHSI	1.526	1.458	1.514
157 SIH2: WHSIH	97.2	100.7	92.1
158 SIH2: HF	70.7	83.3	65.2
159 SIH4: LHSI	1.478	1.421	1.481
160 SIH4: IP	13.45	14.53	12.82
161 SIH4: HF	8.1	-0.8	8.2
162 SIMeH3: LSIC	1.838	1.790	1.864
163 SIMeH3: LSIH	1.484	1.423	1.482
164 SIMeH3: WCSIH	111.7	114.0	110.4
165 SIMeH3: WHSIH	107.2	104.6	108.5
166 SIMeH3: IP	12.25	13.02	11.60
167 SIMeH3: M	1.64	1.81	0.73
168 SIMeH3: HF	-9.5	-19.9	-7.0
169 SIEnH3: LSIC	1.843	1.817	1.853
170 SIEnH3: LSIH	1.482	1.424	1.478
171 SIEnH3: WHSIH	107.9	105.7	109.2
172 SIEnH3: IP	10.88	11.38	10.40
173 SIEnH3: M	1.16	1.72	0.66
174 SIEnH3: HF	25.2	13.8	1.0
175 SIMe2H2: LSIC	1.840	1.808	1.867
176 SIMe2H2: LSIH	1.489	1.425	1.483
177 SIMe2H2: WCSIC	113.5	120.2	111.0
178 SIMe2H2: WHSIH	104.8	102.2	107.8
179 SIMe2H2: M	1.91	1.79	0.71
180 SIMe2H2: HF	-27.8	-34.3	-22.6
181 SIMe3H: LSIH	1.494	1.427	1.489
182 SIMe3H: LSIC	1.845	1.832	1.868
183 SIMe3H: WHSIC	107.4	104.9	107.9
184 SIMe3H: WCSIC	111.5	113.7	111.2
185 SIMe3H: M	1.62	1.39	0.53
186 SIMe3H: HF	-45.0	-42.7	-39.1
187 SIMe4: LSIC	1.853	1.857	1.875
188 SIMe4: IP	10.16	11.03	10.23
189 SIMe4: HF	-60.3	-45.2	-55.7
190 SIH3NH2: HF	-3.4	-37.2	-10.0
191 SIO: LSIO	1.500	1.476	1.510
192 SIO: IP	12.01	11.69	11.60
193 SIO: M	2.87	1.99	3.10
194 SIO: HF	-29.0	-28.1	-24.0
195 SIH2O: HF	-18.0	-34.0	-23.5
196 HSIOOH: HF	-113.6	-147.1	-110.6
197 H2SI(OH)2: HF	-155.9	-212.7	-149.0
198 SIO2: HF	-80.0	-71.5	-73.0
199 H3SIOH: HF	-67.3	-101.0	-67.5
200 SIMeO4: LSIO	1.639	1.597	1.614
201 SIMeO4: WOSIO1	116.1	114.6	115.5
202 SIMeO4: HF	-253.0	-371.2	-281.8
203 SIF: LSIF	1.591	1.610	1.601
204 SIF: IP	7.17	7.42	7.26
205 SIF: HF	-19.4	-3.7	-14.2
206 SIH3F: LFSI	1.608	1.599	1.595
207 SIH3F: LSIH	1.479	1.410	1.476
208 SIH3F: WFSIH	108.3	110.4	108.3
209 SIH3F: IP	13.29	13.85	12.80
210 SIH3F: M	1.26	0.82	1.30

c

b

Observable	Vers. 3.4	Vers. 3.2	Exp.	
211 SIH3F: HF	-80.9	-88.4	-85.8	
212 SIF2: LFSI	1.602	1.596	1.591	
213 SIF2: WFSIF	99.7	109.4	100.8	
214 SIF2: IP	11.12	10.30	11.08	
215 SIF2: M	1.78	1.24	1.23	
216 SIF2: HF	-153.5	-128.8	-153.0	
217 SIH2F2: LFSI	1.599	1.584	1.577	
218 SIH2F2: LSIH	1.474	1.400	1.467	
219 SIH2F2: WFSIF	108.4	111.7	107.9	
220 SIH2F2: WHSIH	112.1	108.6	114.6	
221 SIH2F2: IP	13.40	13.68	12.90	
222 SIH2F2: M	1.34	0.80	1.54	
223 SIH2F2: HF	-179.6	-184.5	-186.3	
224 SIF3: HF	-240.9	-225.4	-240.7	
225 SIHF3: LHSI	1.465	1.391	1.447	
226 SIHF3: WSIF	1.593	1.576	1.562	
227 SIHF3: WFSIF	110.1	108.9	110.6	
228 SIHF3: IP	14.59	14.56	14.48	
229 SIHF3: M	1.14	0.72	1.26	
230 SIHF3: HF	-282.8	-284.7	-288.2	
231 SIF4: LFSI	1.586	1.570	1.554	
232 SIF4: IP	17.17	15.81	16.46	
233 SIF4: HF	-388.1	-386.1	-386.0	
234 SI2: LSISI	2.237	2.203	2.246	
235 SI2: IP	7.88	7.70	7.40	
236 SI2: HF	143.4	144.4	141.0	
237 SI3: HF	168.1	146.5	154.3	b
238 SI3_T: HF	163.3	143.4	156.6	b
239 SI4: HF	152.4	148.4	158.5	b
240 SI5: HF	169.2	164.9	172.2	b
241 SI2H6: LSIH	1.482	1.433	1.487	
242 SI2H6: WSISI	2.299	2.376	2.332	
243 SI2H6: LSISIH	110.6	110.3	110.7	
244 SI2H6: IP	11.47	10.92	10.60	
245 SI2H6: HF	2.9	26.3	19.2	
246 SI2Me6: LSISI	2.370	2.599	2.340	
247 SI2Me6: LSIC	1.871	1.864	1.877	
248 SI2Me6: WSISIC	110.3	107.4	108.4	
249 SI2Me6: WCSIC	108.6	111.4	110.5	
250 SI2Me6: HF	-73.1	-28.0	-83.0	
251 SI2OH6: LSIO	1.642	1.576	1.634	f
252 SI2OH6: LSIH1	1.482	1.412	1.486	g
253 SI2OH6: LSIH2	1.481	1.409	1.486	g
254 SI2OH6: WSIOSI	128.7	150.4	144.1	f
255 SI2OH6: IP	11.86	12.33	11.19	h
256 SI2OH6: M	0.83	0.07	0.24	g
257 SIH3OCH3: LSIO	1.655	1.591	1.640	f
258 SIH3OCH3: WSIOC	120.1	117.6	120.6	f
259 SI2OF6: LSIO	1.594	1.547	1.580	f
260 SI2OF6: WSIOSI	163.8	180.0	155.7	f
261 SI3H9N: LSIN	1.760	1.684	1.734	
262 SI3H9N: WSINSI	119.8	117.5	119.7	
263 SI3H9N: IP	9.88	11.27	9.70	
264 SICL: LSICL	2.010	2.091	2.058	
265 SICL: HF	23.7	38.9	37.0	
266 SICL2: LSICL	2.038	2.111	2.083	
267 SICL2: WCLSI	103.5	104.3	102.8	
268 SICL2: HF	-58.9	-29.0	-40.3	
269 SIH3CL: LSICL	2.036	2.101	2.048	
270 SIH3CL: LSIH	1.480	1.418	1.481	
271 SIH3CL: WCLSIH	108.4	110.0	108.0	
272 SIH3CL: IP	11.89	12.02	11.61	
273 SIH3CL: M	0.94	1.26	1.30	
274 SIH3CL: HF	-32.7	-37.0	-32.4	
275 SIH2CL2: LSICL	2.035	2.102	2.034	
276 SIH2CL2: LSIH	1.479	1.417	1.459	
277 SIH2CL2: WCLSI	107.6	110.2	109.8	
278 SIH2CL2: WHSIH	111.9	108.0	110.0	
279 SIH2CL2: IP	11.96	11.97	11.70	
280 SIH2CL2: M	1.14	1.47	1.13	

Observable	Vers. 3.4	Vers. 3.2	Exp.	
281 SIH2CL2: HF	-76.1	-73.9	-75.3	
282 SIHCL3: LSIH	1.476	1.416	1.464	
283 SIHCL3: LSICL	2.036	2.101	2.020	
284 SIHCL3: WHSICL	110.6	108.8	109.5	
285 SIHCL3: WCLSICL	108.4	110.1	109.4	
286 SIHCL3: IP	12.42	12.06	11.94	
287 SIHCL3: M	1.07	1.23	0.86	
288 SIHCL3: HF	-119.4	-113.2	-119.3	
289 SI(CH3)2HCL: LSICL	2.068	2.135	2.061	
290 SI(CH3)2HCL: LSIH	1.487	1.422	1.478	
291 SI(CH3)2HCL: LSIC	1.830	1.811	1.869	
292 SI(CH3)2HCL: WCLSIC	108.2	109.5	109.9	
293 SI(CH3)2HCL: WCSIH	110.4	107.8	113.8	
294 SI(CH3)2HCL: HF	-75.7	-70.9	-67.4	
295 SI(CH3)3CL: LSICL	2.086	2.154	2.022	
296 SI(CH3)3CL: LSIC	1.837	1.834	1.857	
297 SI(CH3)3CL: WCLSIC	106.0	106.0	110.5	
298 SI(CH3)3CL: HF	-94.7	-80.3	-84.6	
299 SI(CH3)HCL2: LSIH	1.481	1.418	1.442	
300 SI(CH3)HCL2: LSIC	1.818	1.795	1.844	
301 SI(CH3)HCL2: LSICL	2.050	2.115	2.041	
302 SI(CH3)HCL2: WHSIC	114.8	112.0	111.5	
303 SI(CH3)HCL2: WCSICL	111.3	114.5	109.7	
304 SI(CH3)HCL2: WCLSICL	105.8	105.5	108.7	
305 SI(CH3)HCL2: HF	-100.7	-94.3	-93.9	
306 SI(CH3)CL3: LSICL	2.050	2.113	2.026	
307 SI(CH3)CL3: LSIC	1.812	1.796	1.848	
308 SI(CH3)CL3: WCSICL	112.7	113.4	110.3	
309 SI(CH3)CL3: WCLSICL	106.1	105.3	108.6	
310 SI(CH3)CL3: M	3.59	3.59	1.91	
311 SI(CH3)CL3: HF	-145.7	-136.3	-136.0	
312 SICL4: LSICL	2.036	2.097	2.019	
313 SICL4: IP	12.81	12.19	12.03	
314 SICL4: HF	-160.9	-157.1	-158.4	
315 SI2CL6: LSICL	2.049	2.115	2.009	
316 SI2CL6: WSISI	2.349	2.441	2.324	
317 SI2CL6: WCLSICL	107.0	108.6	109.7	
318 SI2CL6: HF	-232.7	-201.8	-240.0	
319 SI2OCL6: LSIO	1.616	1.556	1.592	f
320 SI2OCL6: LSICL	2.035	2.084	2.011	f
321 SI2OCL6: WSIOSI	148.9	180.2	146.0	f
322 P2: LPP	1.875	1.977	1.893	
323 P2: IP	10.21	10.08	10.62	h
324 P2: HF	29.9	51.0	34.3	
325 P4: LPP	2.215	2.221	2.223	
326 P4: HF	15.7	-30.7	14.1	
327 PH: LPH	1.425	1.413	1.422	
328 PH: HF	56.6	54.0	56.3	
329 PH2: LPH	1.428	1.420	1.418	
330 PH2: WHPH	97.5	94.2	91.7	
331 PH2: HF	32.4	30.2	33.1	
332 PH3: LPH	1.429	1.425	1.412	
333 PH3: WHPH	97.6	95.5	93.4	
334 PH3: IP	10.92	11.25	10.58	
335 PH3: M	0.68	1.39	0.57	
336 PH3: HF	1.9	1.9	1.3	
337 HCP: LCP	1.534	1.558	1.540	
338 HCP: M	1.03	1.55	0.39	
339 HCP: HF	59.7	18.5	52.7	
340 H2CPH: LCP	1.644	1.656	1.673	
341 H2CPH: LPH	1.434	1.431	1.420	
342 H2CPH: WCPH	104.1	98.9	97.4	
343 H2CPH: HF	32.6	7.9	28.4	
344 CH3PH2: LPH	1.433	1.430	1.423	
345 CH3PH2: LPC	1.826	1.820	1.858	
346 CH3PH2: WCPH	101.8	98.8	96.5	
347 CH3PH2: IP	9.45	10.53	9.63	
348 CH3PH2: M	1.32	1.70	1.10	
349 CH3PH2: HF	-7.2	-15.4	-4.1	
350 (CH3)2PH: LPC	1.832	1.840	1.853	

Observable	Vers. 3.4	Vers. 3.2	Exp.
351 (CH3)2PH: LPH	1.435	1.434	1.418
352 (CH3)2PH: WCPC	105.6	106.1	99.8
353 (CH3)2PH: IP	8.27	9.92	9.10
354 (CH3)2PH: M	1.47	1.87	1.23
355 (CH3)3P: LPC	1.837	1.859	1.844
356 (CH3)3P: WCPC	104.9	103.2	98.8
357 (CH3)3P: IP	7.47	9.50	8.62
358 (CH3)3P: M	0.95	1.84	1.19
359 (CH3)3P: HF	-22.1	-35.4	-24.2
360 PN: LPN	1.477	1.476	1.491
361 PN: M	1.93	1.16	2.75
362 PN: HF	57.8	24.0	42.8
363 PO: LPO	1.462	1.484	1.476
364 PO: M	2.13	0.98	1.88
365 PO: HF	-6.2	-1.1	-5.6
366 P4O6: LPO	1.643	1.595	1.638
367 P4O6: WOPO	103.4	107.5	99.8
368 P4O6: IP	8.14	7.92	10.55
369 P4O6: HF	-378.3	-582.9	-375.5
370 P4O10: LPO1	1.433	1.487	1.429
371 P4O10: LPO2	1.581	1.603	1.604
372 P4O10: WOPO	99.1	101.5	101.6
373 P4O10: HF	-694.4	-614.2	-694.1
374 HPO: LPH	1.446	1.431	1.456
375 HPO: LPO	1.467	1.493	1.480
376 HPO: WHPO	107.2	105.1	103.5
377 HPO: HF	-21.3	-5.4	-20.9
378 PF3: LPF	1.587	1.579	1.561
379 PF3: WFPF	98.5	97.6	97.7
380 PF3: IP	11.65	12.08	12.23
381 PF3: M	2.49	1.79	1.02
382 PF3: HF	-228.7	-233.3	-228.8
383 PF2CL: LPF	1.587	1.585	1.571
384 PF2CL: LPCL	2.032	2.074	2.030
385 PF2CL: WFPF	97.7	98.1	97.3
386 PF2CL: WFPCL	101.5	97.3	99.2
387 PF2CL: M	2.34	1.88	0.89
388 PCL3: LPCL	2.027	2.080	2.043
389 PCL3: WCLPCL	102.5	96.3	100.1
390 PCL3: IP	10.49	10.64	10.52
391 PCL3: M	1.89	1.69	0.56
392 PCL3: HF	-88.4	-82.8	-68.4
393 PF5: LPFEQ	1.555	1.575	1.529
394 PF5: LPFAX	1.571	1.589	1.576
395 PF5: HF	-382.5	-385.1	-381.1
396 PCL5: LPCLEQ	2.039	2.089	2.017
397 PCL5: LPCLAX	2.093	2.116	2.124
398 PCL5: HF	-73.0	-79.6	-89.6
399 POF3: LPO	1.442	1.468	1.437
400 POF3: LPF	1.545	1.565	1.522
401 POF3: WOPF	117.6	118.7	116.8
402 POF3: WFPF	100.3	98.8	101.1
403 POF3: IP	14.66	14.13	13.50
404 POF3: M	1.46	0.47	1.87
405 POF3: HF	-300.9	-265.0	-299.8
406 PSF3: LPS	1.941	1.919	1.849
407 PSF3: LPF	1.560	1.569	1.538
408 PSF3: WFPF	99.5	96.8	98.5
409 PSF3: M	1.67	0.15	0.63
410 POCL3: LPO	1.462	1.488	1.445
411 POCL3: LPCL	2.012	2.079	1.988
412 POCL3: WOPCL	115.6	117.7	114.9
413 POCL3: WCLPCL	102.7	100.1	103.7
414 POCL3: IP	12.78	11.77	11.90
415 POCL3: M	1.73	0.47	2.50
416 POCL3: HF	-116.6	-79.8	-133.8
417 PSCL3: LPS	1.967	1.968	1.885
418 PSCL3: LPCL	2.023	2.088	2.011
419 PSCL3: WCLPCL	102.0	98.1	101.8
420 PSCL3: IP	10.50	10.41	10.10

Observable	Vers. 3.4	Vers. 3.2	Exp.
421 PS: LPS	1.880	1.904	1.901
422 PS: HF	40.3	22.5	42.2
423 S2: LSS	1.869	1.891	1.889
424 S2: IP	9.73	8.61	9.55
425 S2: HF	29.2	34.7	30.7
426 S6: LSS	2.059	2.055	2.068
427 S6: WSSS	108.2	103.2	102.6
428 S6: DSSSS	62.9	72.7	73.8
429 S6: HF	24.3	22.2	24.4
430 S8: LSS	2.046	2.053	2.055
431 S8: WSSS	111.1	107.2	108.2
432 S8: DSSSS	-94.9	-99.7	-98.5
433 S8: HF	21.2	28.8	24.5
434 SH: LSH	1.356	1.340	1.341
435 SH: M	0.94	1.05	0.76
436 SH: HF	36.4	33.1	33.3
437 H2S: LSH	1.355	1.347	1.336
438 H2S: WHSH	99.0	94.9	92.1
439 H2S: IP	10.78	10.58	10.47
440 H2S: M	1.49	1.45	0.97
441 H2S: HF	-1.1	-3.6	-4.9
442 CH3SH: LSC	1.779	1.780	1.814
443 CH3SH: LSH	1.358	1.352	1.335
444 CH3SH: WCSH	103.6	98.7	96.5
445 CH3SH: IP	9.35	9.70	9.41
446 CH3SH: M	1.56	1.55	1.52
447 CH3SH: HF	-7.6	-2.1	-5.4
448 (CH3)2S: LSC	1.780	1.795	1.802
449 (CH3)2S: WCSC	108.6	107.2	98.8
450 (CH3)2S: IP	8.31	9.12	8.71
451 (CH3)2S: M	1.38	1.54	1.55
452 (CH3)2S: HF	-13.9	1.9	-8.9
453 C2H4S: LCS	1.815	1.785	1.815
454 C2H4S: WCSC	47.4	49.1	48.3
455 C2H4S: IP	8.85	9.16	9.00
456 C2H4S: M	1.92	1.86	1.84
457 C2H4S: HF	14.2	3.8	19.6
458 C4H4S: LCS	1.761	1.772	1.714
459 C4H4S: WCSC	91.1	93.5	92.2
460 C4H4S: IP	9.07	8.98	8.87
461 C4H4S: M	0.66	0.68	0.55
462 C4H4S: HF	44.2	50.7	27.5
463 SO: LSO	1.462	1.463	1.481
464 SO: IP	10.54	9.37	10.34
465 SO: HF	-8.1	-25.8	1.2
466 OCS: LCS	1.607	1.630	1.563
467 OCS: IP	10.84	9.97	11.18
468 OCS: M	0.92	1.42	0.71
469 OCS: HF	-40.7	-35.9	-33.9
470 CS2: LCS	1.577	1.584	1.553
471 CS2: IP	10.02	9.04	10.06
472 CS2: HF	26.0	9.6	27.9
473 SO2: LSO	1.438	1.423	1.431
474 SO2: WOSO	125.0	135.9	119.5
475 SO2: IP	11.16	10.45	12.50
476 SO2: M	2.14	0.80	1.63
477 SO2: HF	-46.6	-79.5	-70.9
478 SSO: LSS	1.889	1.901	1.885
479 SSO: LSO	1.456	1.446	1.459
480 SSO: WSSO	122.7	127.1	118.1
481 SO3: LSO	1.420	1.463	1.417
482 SO3: HF	-100.3	-75.3	-94.6
483 H2SO4: LSO1	1.423	1.468	1.422
484 H2SO4: LSO2	1.543	1.578	1.574
485 H2SO4: WOSO1	123.0	122.3	123.3
486 H2SO4: WOSO2	102.7	102.6	101.3
487 H2SO4: M	3.79	2.96	2.73
488 H2SO4: HF	-185.2	-187.4	-177.0
489 SOF2: LSF	1.562	1.588	1.585
490 SOF2: LSO	1.446	1.438	1.413

Observable	Vers. 3.4	Vers. 3.2	Exp.
491 SOF2: WFSF	96.1	91.1	92.8
492 SOF2: WOSF	111.1	112.0	106.8
493 SOF2: IP	11.63	11.55	12.62
494 SOF2: M	2.20	1.44	1.62
495 SSF2: LSF	1.572	1.594	1.598
496 SSF2: LSS	1.925	1.913	1.860
497 SSF2: WFSF	96.8	92.2	92.5
498 SSF2: WSSF	111.6	111.7	107.5
499 SSF2: HF	-70.1	-71.9	-71.0
500 SO2F2: LSO	1.420	1.453	1.405
501 SO2F2: LSF	1.528	1.593	1.530
502 SO2F2: WOSO	123.3	126.9	124.0
503 SO2F2: WFSF	95.4	92.4	96.1
504 SO2F2: IP	14.69	13.25	13.75
505 SO2F2: M	1.14	0.20	1.11
506 SO2F2: HF	-188.9	-155.7	-181.3
507 SF2: LSF	1.574	1.591	1.587
508 SF2: WFSF	101.4	98.6	98.0
509 SF2: M	1.42	1.25	1.05
510 SF2: HF	-92.8	-89.9	-70.9
511 SF4: LSFEQ	1.562	1.585	1.545
512 SF4: LSFAX	1.583	1.600	1.646
513 SF4: WFSFEQ	104.6	100.2	101.6
514 SF4: WFSFAX	178.5	175.4	173.1
515 SF4: HF	-176.8	-182.8	-182.4
516 SOF4: LSFEQ	1.533	1.593	1.538
517 SOF4: LSFAX	1.564	1.622	1.595
518 SOF4: LSO	1.428	1.466	1.408
519 SOF4: WOSFEQ	123.8	127.8	123.6
520 SOF4: WOSFAX	97.5	96.8	97.7
521 SOF4: HF	-221.3	-191.6	-228.0
522 SF6: LSF	1.550	1.609	1.561
523 SF6: IP	17.44	15.90	15.69
524 SF6: HF	-293.0	-274.5	-291.7
525 SCL2: LSCL	1.989	2.029	2.014
526 SCL2: WCLSCL	105.1	95.7	102.7
527 SCL2: M	0.89	1.13	0.36
528 SCL2: HF	-9.2	-5.0	-4.7
529 SOCL2: LSCL	2.012	2.070	2.074
530 SOCL2: LSO	1.451	1.454	1.428
531 SOCL2: WCLSCL	100.5	90.8	97.0
532 SOCL2: WCLSO	111.1	112.1	108.0
533 SOCL2: IP	10.94	10.34	11.12
534 SOCL2: M	2.01	1.97	1.45
535 SOCL2: HF	-39.2	-30.6	-50.8
536 SO2CL2: LSO	1.433	1.451	1.418
537 SO2CL2: LSCL	2.000	2.088	2.012
538 SO2CL2: WOSO	124.9	127.4	123.5
539 SO2CL2: WOSCL	107.6	107.4	108.0
540 SO2CL2: WCLSCL	98.2	95.1	100.3
541 SO2CL2: IP	12.74	11.04	12.41
542 SO2CL2: M	0.76	0.75	1.81
543 SO2CL2: HF	-63.8	-48.3	-86.2
544 CLH: LCLH	1.306	1.291	1.275
545 CLH: IP	12.79	12.75	12.75
546 CLH: M	1.44	0.72	1.11
547 CLH: HF	-23.7	-22.1	-22.1
548 CLCH3: LCLC	1.745	1.750	1.776
549 CLCH3: IP	10.91	11.53	11.30
550 CLCH3: M	1.88	1.73	1.89
551 CLCH3: HF	-16.3	-11.6	-19.6
552 CL2CH2: LCCL	1.742	1.750	1.770
553 CL2CH2: WCLCCL	111.3	109.9	112.0
554 CL2CH2: IP	11.26	11.49	11.40
555 CL2CH2: M	1.88	1.96	1.60
556 CL2CH2: HF	-19.8	-18.7	-22.8
557 CL3CH: LCLC	1.745	1.751	1.758
558 CL3CH: WHCCL	108.5	108.9	111.3
559 CL3CH: IP	11.65	11.57	11.48
560 CL3CH: M	1.44	1.64	1.04

Observable	Vers. 3.4	Vers. 3.2	Exp.
561 CL3CH: HF	-25.0	-31.0	-27.8
562 CL4C: LCLC	1.754	1.755	1.767
563 CL4C: IP	11.99	11.53	11.64
564 CL4C: HF	-31.3	-49.4	-22.9
565 CLC2H: LCLC	1.664	1.702	1.637
566 CLC2H: HF	64.7	63.7	51.0
567 CL4C2: LCCL	1.723	1.748	1.718
568 CL4C2: WCLCCL	112.7	112.6	111.6
569 CL4C2: IP	9.55	9.53	9.51
570 CL4C2: HF	4.8	-4.6	-2.6
571 CIS-CL2C2H2: LCCL	1.719	1.746	1.718
572 CIS-CL2C2H2: WCCCL	125.4	124.8	123.8
573 CIS-CL2C2H2: IP	9.76	10.05	9.93
574 CIS-CL2C2H2: HF	9.9	12.9	1.2
575 1,1-CL2C2H2: LCCL	1.727	1.751	1.727
576 1,1-CL2C2H2: WCLCCL	111.1	110.3	113.6
577 1,1-CL2C2H2: IP	10.41	10.43	10.00
578 1,1-CL2C2H2: HF	1.2	3.9	0.6
579 CLC2H3: LCCL	1.726	1.748	1.726
580 CLC2H3: WCCCL	123.4	124.9	122.3
581 CLC2H3: IP	10.32	10.65	10.18
582 CLC2H3: HF	9.5	13.3	8.9
583 CL6C2: LCCL	1.763	1.767	1.769
584 CL6C2: WCCCL	111.5	112.0	110.0
585 CL6C2: IP	11.35	10.96	11.20
586 CL6C2: HF	-35.5	-59.1	-34.3
587 CL3C2H3: LCCL	1.769	1.774	1.771
588 CL3C2H3: WCLCCL	106.6	105.3	109.4
589 CL3C2H3: IP	11.30	11.05	11.25
590 CL3C2H3: HF	-42.1	-39.1	-34.6
591 CLC2H5: LCCL	1.763	1.771	1.802
592 CLC2H5: WCCCL	112.9	114.8	110.7
593 CLC2H5: IP	10.73	11.35	11.01
594 CLC2H5: HF	-26.2	-20.4	-26.8
595 CLC4H9: LCCL	1.821	1.822	1.828
596 CLC4H9: WCLCC	105.9	106.5	111.7
597 CLC4H9: HF	-43.9	-14.5	-43.5
598 CL6C6: LCCL	1.731	1.763	1.717
599 CL6C6: IP	9.63	9.29	9.20
600 CL6C6: HF	8.7	13.2	-8.5
601 CLCN: LCCL	1.669	1.704	1.629
602 CLCN: IP	11.85	11.84	12.37
603 CLCN: HF	37.1	39.2	32.9
604 CLNF2: LNCL	1.738	1.707	1.730
605 CLNF2: WCLNF	105.3	104.5	105.1
606 CLNF2: HF	-4.4	3.5	4.4
607 CL3N: LCLN	1.734	1.691	1.754
608 CL3N: WCLNCL	107.6	102.2	107.8
609 CL3N: M	0.05	0.44	0.39
610 CL3N: HF	46.8	28.4	49.3
611 CLNO: LNCL	1.761	1.735	1.976
612 CLNO: WCLNO	118.9	116.4	113.0
613 CLNO: IP	10.57	10.08	11.50
614 CLNO: HF	15.0	10.5	12.4
615 CLOH: LCLO	1.630	1.646	1.690
616 CLOH: WCLOH	102.2	99.8	102.4
617 CLOH: IP	11.19	11.57	11.22
618 CLOH: HF	-29.4	-10.4	-17.8
619 CL2O: LCLO	1.634	1.643	1.696
620 CL2O: WCLOCL	111.6	101.3	110.9
621 CL2O: IP	11.01	10.95	11.02
622 CL2O: HF	-8.6	21.0	21.0
623 CL2CO: LCCL	1.730	1.758	1.744
624 CL2CO: WCLCCL	111.7	111.2	111.8
625 CL2CO: IP	11.51	10.86	11.84
626 CL2CO: M	0.84	0.13	1.17
627 CL2CO: HF	-53.8	-46.8	-52.4
628 (CLCO)2: LCLC	1.745	1.777	1.738
629 (CLCO)2: WCLCC	112.6	113.6	111.7
630 (CLCO)2: IP	10.52	9.76	11.29

d

Observable	Vers. 3.4	Vers. 3.2	Exp.
631 (CLCO)2: HF	-79.3	-60.5	-80.3
632 CL3CF: LCCL	1.752	1.760	1.754
633 CL3CF: WCLCCL	110.5	109.4	111.0
634 CL3CF: IP	12.23	11.86	11.90
635 CL3CF: M	0.09	0.01	0.46
636 CL3CF: HF	-73.6	-88.0	-64.0
637 CL2CF2: LCCL	1.751	1.764	1.744
638 CL2CF2: WCLCCL	111.3	109.5	112.6
639 CL2CF2: IP	12.49	12.23	12.30
640 CL2CF2: M	0.09	0.01	0.50
641 CL2CF2: HF	-119.8	-131.6	-114.1
642 CLCF3: LCCL	1.750	1.767	1.752
643 CLCF3: IP	13.54	13.50	13.08
644 CLCF3: M	0.05	0.02	0.50
645 CLCF3: HF	-170.0	-179.8	-168.7
646 CLF: LCLF	1.585	1.609	1.628
647 CLF: IP	12.49	12.74	12.02
648 CLF: M	0.74	0.78	0.89
649 CLF: HF	-23.3	2.5	-12.0
650 CL2: LCLCL	1.992	2.000	1.988
651 CL2: IP	11.54	11.65	11.59
652 CL2: HF	13.4	3.2	0.0
653 CLO: LCLO	1.556	1.632	1.569
654 CLO: IP	11.02	11.69	10.95
655 CLO: HF	14.5	39.2	24.2
656 CLO2: LCO	1.475	1.512	1.470
657 CLO2: WOCLO	126.2	180.0	117.4
658 CLO2: IP	10.66	10.45	10.36
659 CLO2: HF	40.2	161.4	25.0
660 FCLO2: LCLO	1.460	1.413	1.420
661 FCLO2: LCLF	1.575	1.594	1.694
662 FCLO2: WOCLO	119.9	145.7	115.2
663 FCLO2: WFCLO	107.0	100.0	101.8
664 FCLO2: IP	11.91	11.62	12.41
665 FCLO2: M	1.74	0.90	1.72
666 FCLO2: HF	13.7	96.1	-8.0
667 F3CLO: LCLF1	1.573	1.584	1.603
668 F3CLO: LCLF2	1.591	1.587	1.713
669 F3CLO: LCLO	1.467	1.505	1.405
670 F3CLO: WFCLO1	115.2	112.9	108.9
671 F3CLO: WFCLO1	88.2	87.8	87.9
672 F3CLO: WFCLO2	166.2	172.0	170.5
673 F3CLO: WFCLO2	96.8	94.0	94.7
674 F3CLO: HF	-20.3	30.2	-35.4
675 FCLO3: LCLF	1.554	1.599	1.619
676 FCLO3: LCLO	1.439	1.472	1.404
677 FCLO3: WFCLO	103.4	101.6	100.8
678 FCLO3: IP	14.44	12.14	13.06
679 FCLO3: HF	5.7	157.9	-5.1
680 HCLO4: LCLO1	1.441	1.480	1.408
681 HCLO4: LCLO2	1.567	1.625	1.635
682 HCLO4: WOCLO1	104.4	103.5	105.8
683 HCLO4: WOCLO2	114.0	114.7	112.8
684 HCLO4: HF	0.1	155.4	1.2
685 CL2O7: LCLO1	1.581	1.634	1.709
686 CL2O7: LCLO2	1.438	1.480	1.405
687 CL2O7: WOCLO	114.6	114.7	115.2
688 CL2O7: HF	67.9	361.8	65.0
689 CLF3: LCLF1	1.584	1.603	1.584
690 CLF3: LCLF2	1.591	1.576	1.703
691 CLF3: WFCLO	90.5	88.6	87.0
692 CLF3: IP	12.61	12.77	12.88
693 CLF3: M	0.49	0.32	0.55
694 CLF3: HF	-43.9	-29.0	-38.0
695 CLF5: LCLF1	1.584	1.572	1.571
696 CLF5: LCLF2	1.586	1.589	1.669
697 CLF5: WFCLO	88.6	87.4	86.0
698 CLF5: HF	-58.6	-63.0	-57.0

^a CCSD(T) 6-311G* [53], ^b G2-Rechnung [51], ^c [125], ^d G2(MP2)-Rechnung [52],

^e G2-Rechnung aus [126], ^f [127], ^g [128], ^h [47].

Literaturverzeichnis

- [1] D. N. Nanda, K. Jug; *Theor. Chim. Acta* **57**, 95 (1980).
- [2] B. Ahlswede, K. Jug; *J. Comput. Chem.*, angenommen.
- [3] B. Ahlswede, K. Jug; *J. Comput. Chem.*, angenommen.
- [4] H. Primas, U. Müller-Herold; *Elementare Quantenchemie*, 2. Aufl., S. 23, B. G. Teubner, Stuttgart 1990.
- [5] H. Primas, U. Müller-Herold; *Elementare Quantenchemie*, 2. Aufl., S. 214ff, B. G. Teubner, Stuttgart 1990.
- [6] A. Szabo, N. S. Ostlund; *Modern Quantum Chemistry*, S. 232ff, Macmillan Publishing Co., Inc, New York 1982.
- [7] I. N. Levine; *Quantum Chemistry*, 4th ed., S. 403, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1991.
- [8] I. N. Levine; *Quantum Chemistry*, 4th ed., S. 404f, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1991.
- [9] A. Szabo, N. S. Ostlund; *Modern Quantum Chemistry*, S. 142ff, Macmillan Publishing Co., Inc, New York 1982.
- [10] J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal; *J. Chem. Phys.* **43**, 130 (1965).
- [11] J. Schulz, R. Iffert, K. Jug; *Int. J. Quantum Chem.* **27**, 461 (1985).
- [12] P.-O. Löwdin; *J. Chem. Phys.* **18**, 365 (1950).
- [13] M. C. Zerner; *Mol. Phys.* **23**, 963 (1972).
- [14] J. A. Pople, D. L. Beveridge; *Approximate Molecular Orbital Theory*, S. 69, McGraw-Hill Book Company, New York 1970.

- [15] M. Scholz, H. J. Köhler; Quantenchemie Bd. 3, S. 104ff, Hüthig, Heidelberg 1981.
- [16] T. Bredow, G. Geudtner, K. Jug; *J. Chem. Phys.* **105**, 6395 (1996).
- [17] K. Jug, T. Bredow in Methods and Techniques in Computational Chemistry: METECC-95, S. 89, Ed. Clementi and G. Corongiu, STEF, Cagliari 1995.
- [18] K. Jug, G. Geudtner; *Chem. Phys. Lett.* **208**, 537 (1993).
- [19] W. B. Fowler; Physics of Color Centers, Academic, New York 1968.
- [20] M. C. Böhm, R. Gleiter; *Theor. Chim. Acta* **59**, 127 (1981).
- [21] G. Karlsson, M. C. Zerner; *Int. J. Quantum Chem.* **7**, 35 (1973).
- [22] A. D. Bacon, M. C. Zerner; *Theor. Chim. Acta* **53**, 21 (1979).
- [23] R. S. Mulliken; *J. Chim. Phys.* **46**, 497 (1949).
- [24] F. E. Harris; *J. Chem. Phys.* **51**, 4770 (1969).
- [25] P. Pelikán, L. T. Nagy; *Chem. zvesti* **28** (5), 594 (1974).
- [26] K. Jug, R. Iffert, J. Schulz; *Int. J. Quantum Chem.* **32**, 265 (1987).
- [27] W. Thiel, A. A. Voityuk; *Theor. Chim. Acta* **81**, 391 (1992).
- [28] R. D. Brown, K. R. Roby; *Theor. Chim. Acta* **16**, 175 (1970).
- [29] P. Coffey, K. Jug; *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7575 (1973).
- [30] N. A. B. Gray, A. J. Stone; *Theor. Chim. Acta* **18**, 389 (1970).
- [31] G. S. Chandler, F. E. Grader; *Theor. Chim. Acta* **54**, 131 (1980).
- [32] R. H. Bartels; University of Texas, Center for Numerical Analysis, Report CNA-44, Austin, Texas (1972).
- [33] K. Levenberg; *Quart. Appl. Math.* **2**, 164 (1944).

- [34] D. W. Marquardt; *SIAM J. Appl. Math.* **11**, 431 (1963).
- [35] J. J. Moré; *Lecture Notes in Mathematics* **630**, 105 (1978).
- [36] M. Kolb, W. Thiel; *J. Comput. Chem.* **14** (7), 775 (1993).
- [37] C. G. Broyden; *Math. Comp.* **19**, 577 (1965).
- [38] E. Clementi, D. L. Raimondi; *J. Chem. Phys.* **38**, 2686 (1963).
- [39] E. Clementi, D. L. Raimondi; W. J. Reinhardt; *J. Chem. Phys.* **47**, 1300 (1967).
- [40] K. Jug, B. Ahlswede, G. Geudtner; *Int. J. Quantum Chem.* **55**, 411 (1995).
- [41] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople; *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, S. 259, John Wiley & Sons, New York 1986.
- [42] D. R. Lide; *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 72nd Edition, CRC Press, Boca Raton 1992.
- [43] K. Jug, D. N. Nanda; *Theor. Chim. Acta* **57**, 107 (1980).
- [44] K. Jug, D. N. Nanda; *Theor. Chim. Acta* **57**, 131 (1980).
- [45] M. Kolb, W. Thiel; *J. Comput. Chem.* **14** (7), 775 (1993).
- [46] M. Kolb; Dissertation, Wuppertal 1991.
- [47] S. G. Lias, R. D. Levin, S. A. Kafafi; Ion Energetics Data, in *NIST Standard Reference Database Number 69*, Eds. W.G. Mallard and P.J. Linstrom, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD 1997.
- [48] W. Thiel, A. A. Voityuk; *J. Phys. Chem.* **100**, 616 (1996).
- [49] W. Thiel, A. A. Voityuk; *J. Mol. Struct.* **313**, 141 (1994).
- [50] W. Thiel, A. A. Voityuk; *Int. J. Quantum Chem.* **44**, 807 (1992).

- [51] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople; *J. Chem. Phys.* **94**, 7221 (1991).
- [52] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, J. A. Pople; *J. Chem. Phys.* **98**, 1293 (1993).
- [53] Gaussian 94 (Revision D.2), 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. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, 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. Gonzales, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- [54] M. J. S. Dewar, W. Thiel; *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5231 (1977).
- [55] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healey, J. J. P. Stewart; *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1987).
- [56] J. J. P. Stewart; *J. Comput. Chem.* **10**, 209, 221 (1989).
- [57] W. Thiel, A. A. Voityuk; *Theor. Chim. Acta* **81**, 391 (1992).
- [58] M. Scholz, H. J. Köhler; *Quantenchemie Bd. 3*, S. 363ff, Hüthig, Heidelberg 1981.
- [59] M. Scholz, H. J. Köhler; *Quantenchemie Bd. 3*, S. 268ff, Hüthig, Heidelberg 1981.
- [60] V. A. Tikhomirov, G. Geudtner, K. Jug; *J. Phys. Chem. B* **101**, 10398 (1997).
- [61] G. Geudtner; Dissertation, Hannover 1995.
- [62] R. Fletcher; *Practical Methods of Optimization*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Chichester 1987.
- [63] M. Berrondo, J. F. Rivas-Silva; *Int. J. Quantum Chem.* **57**, 1115 (1996).

- [64] L. J. Page, E. H. Hygh; *Phys. Rev. B* **17**, 2537 (1970).
- [65] D. M. Roesler, W. C. Welker; *Phys. Rev.* **154**, 861 (1967).
- [66] J. Sadlej; *Semi-Empirical Methods of Quantum Chemistry*, S. 41f, Ellis Horwood Limited, Chichester 1985.
- [67] N. F. Mott, R. W. Gurney; *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford University Press 1950.
- [68] J. J. Markham; *F-Centers in Alkali Halides*, *Solid St. Phys. Suppl.* **8**, Academic Press, New York 1966.
- [69] N. N. Greenwood; *Ionenkristalle, Gitterdefekte und Nichtstöchiometrische Verbindungen*, S. 162ff, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- [70] M. Henzler, W. Göpel; *Oberflächenphysik des Festkörpers*, S. 593f, B. G. Teubner, Stuttgart 1991.
- [71] S. Huzinaga, C. Arnau; *J. Chem. Phys.* **54**, 1948 (1971).
- [72] J. Sauer, C. Jung, H. H. Jaffé, J. Singerman; *J. Chem. Phys.* **69**, 495 (1978).
- [73] V. Zielasek; *Dissertation*, Hannover 1997.
- [74] R. St. C. Smart; *Trans. Faraday Soc.* **67**, 1183 (1971).
- [75] R. Ahlrichs, C. Ochsenfeld; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96**, 1287 (1992).
- [76] P. Weiss, C. Ochsenfeld, R. Ahlrichs, M. M. Kappes; *J. Chem. Phys.* **97**, 2553 (1992).
- [77] C. Ochsenfeld, R. Ahlrichs; *J. Chem. Phys.* **101**, 5977 (1994).
- [78] C. Ochsenfeld, J. Gauss, R. Ahlrichs; *J. Chem. Phys.* **103**, 7401 (1995).
- [79] K.-M. Schröder; *Dissertation*, Hannover 1998.

- [80] V. E. Henrich, G. Dresselhaus, H. J. Zeiger; *Phys. Rev. B* **22**, 4764 (1980).
- [81] V. E. Henrich, R. L. Kurtz; *J. Vac. Sci. Technol.* **18**, 416 (1981).
- [82] G. P. Summers, T. W. Wilson, B. T. Jeffries, H. T. Tohver, Y. Chen, M. M. Abraham; *Phys. Rev. B* **27**, 1283 (1983).
- [83] M.-C. Wu, C. M. Truong, D. W. Goodman; *Phys. Rev B* **46**, 12688 (1992).
- [84] L. N. Kantovich, J. M. Holender, M. J. Gillian; *Surf. Sci.* **343**, 221 (1995).
- [85] A. Gibson, R. Haydock, J. P. LaFemina; *Appl. Surf. Sci.* **72**, 285 (1993).
- [86] A. Gibson, R. Haydock, J. P. LaFemina; *Phys. Rev. B* **50**, 2582 (1994).
- [87] E. Castanier, C. Noguera; *Surf. Sci.* **364**, 1 (1996).
- [88] F. Illas, G. Pacchioni; *J. Chem. Phys.* **108**, 7835 (1998).
- [89] A. M. Ferrari, G. Pacchioni; *J. Phys. Chem.* **99**, 17010 (1995).
- [90] H. J. Freund, E. Umbach; Adsorption on Ordered Surfaces of Ionic Solids and Thin Films, Springer, Berlin-Heidelberg 1993.
- [91] P. J. Ziemann, A. W. Castleman, Jr.; *J. Chem. Phys.* **94**, 718 (1991).
- [92] N. G. Phillips, C. W. S. Conover, L. A. Bloomfield; *J. Chem. Phys.* **94**, 4980 (1991).
- [93] G. Pacchioni, P. S. Bagus, F. Parmigiani, Eds.; Cluster Models for Surface and Bulk Phenomena, Plenum, New York 1992.
- [94] K. Jug; *Int. J. Quantum Chem.* **58** 283 (1996).
- [95] E. A. Colburn; *Surf. Sci. Reports* **15**, 281 (1992).
- [96] J. Baker; *J. Comput. Chem.* **7**, 385 (1985).
- [97] K. Jug, G. Geudtner; *J. Comput. Chem.* **14**, 639 (1993).

- [98] S. Fölsch, A. Stock, M. Henzler; *Surf. Sci.* **264**, 65 (1992).
- [99] S. Fölsch; Dissertation, Hannover 1991.
- [100] L. W. Bruch, A. Glebov, J. P. Toennies, H. Weiss; *J. Chem. Phys.* **103**, 5109 (1995).
- [101] J. Heidberg, W. Häser; *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **54/55**, 971 (1990).
- [102] W. Häser; Dissertation, Hannover 1992.
- [103] B. Wassermann, S. Mirbt, J. Reif, J. C. Zink, E. Matthias; *J. Chem. Phys.* **98**, 10049 (1993).
- [104] E. V. Stefanovich, T. Truong; *J. Chem. Phys.* **104**, 2946 (1996).
- [105] S. Picaud, C. Girardet; *Chem. Phys. Lett.* **209**, 340 (1993).
- [106] S. Fölsch, M. Henzler; *Surf. Sci.* **247**, 269 (1991).
- [107] U. Malaske, H. Pfnür, M. Bäßler, M. Weiß, E. Umbach; *Phys. Rev. B* **53**, 13115 (1996).
- [108] E. Knözinger, K.-H. Jacob, S. Singh, P. Hofmann; *Surf. Sci.* **290**, 388 (1993).
- [109] H. Onishi, C. Egawa, T. Aruga, Y. Iwasawa; *Surf. Sci.* **191**, 479 (1987).
- [110] C. F. Jones, R. A. Reeve, R. Rigg, R. C. Segall, R. S. C. Smart, P. S. Turner; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **80**, 2609 (1984).
- [111] J. Heidberg, B. Redlich, D. Wetter; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99**, 1333 (1995).
- [112] D. Wetter; Dissertation, Hannover 1996.
- [113] M.-C. Wu, C. A. Estrada, J. S. Corneille, D. W. Goodman; *J. Chem. Phys.* **96**, 3892 (1992).

- [114] S. Coluccia, S. Lavagnino, L. Marchese; *Mater. Chem. Phys.* **18**, 445 (1988).
- [115] D. Ferry, A. Glebov, V. Senz, J. Suzanne, J. P. Toennies, H. Weiss; *J. Chem. Phys.* **105**, 1697 (1996).
- [116] D. Ferry, A. Glebov, V. Senz, J. Suzanne, J. P. Toennies, H. Weiss; *Surf. Sci.* **377-379**, 634 (1997).
- [117] S. Picaud, P. N. M. Hoang, C. Girardet; *Surf. Sci.* **278**, 339 (1992).
- [118] M. I. McCarthy, G.K. Schanter, C. A. Scamehorn, J. B. Nicholas; *J. Phys. Chem.* **100**, 16989 (1996).
- [119] M. J. Stirniman, C. Huang, R. Scott Smith, S. A. Joyce, B. D. Kay; *J. Chem. Phys.* **105**, 1295 (1996).
- [120] J. Goniakowski, C. Noguera; *Surf. Sci.* **330**, 337 (1995).
- [121] C. A. Scamehorn, N. M. Harrison, M. I. Mc Carthy; *J. Chem. Phys.* **101**, 1547 (1994).
- [122] W. Langel, M. Parrinello; *J. Chem. Phys.* **103**, 3240 (1995).
- [123] S.G. Lias, J.E. Bartmess, J.F. Liebman, J.L. Holmes, R.D. Levin, W.G. Mallard; Ion Energetics Data, in NIST Standard Reference Database Number **69**, Eds. W.G. Mallard and P.J. Linstrom, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD 1997.
- [124] H.M. Rosenstock, K. Draxl, B.W. Steiner, J.T. Herron; Ion Energetics Data, in NIST Standard Reference Database Number **69**, Eds. W.G. Mallard and P.J. Linstrom, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD 1997.
- [125] M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, A. N. Syverud; JANAF Thermochemical Tables (Third Edition), *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**, Suppl. 1 1985.

-
- [126] P. J. Gardner, S. R. Preston, R. Siertsema, D. Steele; *J. Comput. Chem.* **14**, 1523 (1993).
- [127] W. Airley, C. Glidewell, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick; *J. Mol. Struct.* **8**, 413 (1971).
- [128] A. Almenningen, O. Bastiansen, V. Ewing, K. Hedberg, M. Tretteberg; *Acta Chem. Scand.* **17**, 2455 (1963).

Lebenslauf

Bernd Ahlswede

13. Jan. 1967	geboren in Hameln Eltern: Friedrich Wilhelm und Heide-Gret Ahlswede, geb. Ordemann
Aug. 1973 – Jun. 1977	Grundschule, Volksschule Börry
Aug. 1977 – Jun. 1986	Gymnasium, Viktoria-Luise-Gymnasium, Hameln
06. Jun. 1986	Erwerb des Abiturs
Okt. 1986 – Dez. 1987	Wehrdienst, ab Okt. 1987 beurlaubt
1987 – 1993	Chemiestudium an der Universität Hannover
Feb. 1993	Diplomprüfung
Feb. 1993 – Sep. 1993	Diplomarbeit, Thema: Untersuchung von Molekülschwingungen mit semiempirischen Molekülorbitalmethoden
seit Sep. 1993	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrgebiet für Theoretische Chemie

Publikationen

- K. Jug, B. Ahlswede, G. Geudtner; *SINDO1 Calculations of Vibrational Frequencies of Adsorbed Molecules*, Intern. J. Quant. Chem. **55**, 411 (1995).
- B. Ahlswede, K. Jug; *Consistent Modifications of SINDO1 I. Approximations and Parameters*, J. Comput. Chem., angenommen.
- B. Ahlswede, K. Jug; *Consistent Modifications of SINDO1 II. Applications to First- and Second-Row Elements*, J. Comput. Chem., angenommen.