

**Theoretische Untersuchung des Renner–Teller
Effekts in asymmetrischen vieratomigen
Molekülen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat)
der Mathematisch–Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich–Wilhelms–Universität Bonn

vorgelegt von

Boris Schäfer–Bung

aus Pforzheim

Bonn 2001

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch–Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich–Wilhelms–Universität Bonn

Diese Dissertation ist 2006 auf dem Hochschulschriftenserver http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online publiziert worden.

1. Referent: Herr Prof. Dr. Bernd Engels
2. Referentin: Frau Prof. Dr. Sigrid D. Peyerimhoff

Tag der Promotion:

Für Mona

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Die molekulare Schrödingergleichung	3
2.1	Grundsätzliches	3
2.1.1	Der Zustandsraum	3
2.1.2	Die Zustandsvektoren	3
2.2	Der molekulare Hamiltonoperator	4
2.3	Die elektronische Schrödingergleichung	4
2.4	Die Kernschrödingergleichung	5
2.5	Näherungen	7
2.5.1	Die adiabatische Näherung	7
2.5.2	Die Born–Oppenheimer Näherung	8
3	Auswahl der Koordinaten	9
3.1	Für die Problemstellung wichtige Kernkoordinaten	10
3.2	Konstruktion des Hamiltonoperators	10
4	Der Operator \hat{T}_k der kinetischen Energie der Kerne	13
4.1	Allgemeine Koordinatentransformation	13
4.1.1	Verfahren 1: Verwendung der Transformation $\vec{q}(\vec{x})$	14
4.1.2	Verfahren 2: Verwendung der inversen Transformation $\vec{x}(\vec{q})$	15
4.2	Abspalten der Translation	16
4.3	Von translationsinvarianten zu internen Koordinaten	18
4.3.1	Raumfeste und molekülfeste Koordinatensysteme	18
4.3.2	Die Transformation	21

4.3.3	Die inverse Transformation	22
4.3.4	Auswahl des Verfahrens	23
4.3.5	Der Zusammenhang von Eulerwinkeln und Drehimpulsen	23
4.4	Vorgenommene Näherungen	24
4.4.1	Beschränkung auf eine Rotation	24
4.4.2	Kopplungen mit Abstandskordinaten	25
4.5	Transformation der Torsions- und Rotationskoordinate	25
4.6	Der Operator \hat{T}_{4d} der kinetischen Energie der Kerne	28
5	Prinzipieller Weg zur Lösung des EWP	29
5.1	Die Suche nach passenden Basisfunktionen	29
5.2	Transformation der Funktionaldeterminante	31
5.3	Der Operator $\hat{T}_{4d}^{(s)}$ bezogen auf $f_2^{(s)}(\rho_1, \rho_2) = \rho_1 \cdot \rho_2$	32
5.4	Der kinetische Operator nullter Ordnung $\hat{T}_{4d}^{(s)(0)}$	33
5.4.1	Die Auswahl von $\hat{T}_{4d}^{(s)(0)}$	33
5.4.2	Die Auswahl der Basisfunktionen	34
5.4.3	Normierung	35
5.5	Der kinetische Störoperator $\hat{T}_{4d}^{(s) \prime}$	36
5.5.1	Das Aussehen des kinetischen Störoperators $\hat{T}_{4d}^{(s) \prime}$	36
5.5.2	Das Verhalten verschiedener Anteile von $\hat{T}_{4d}^{(s) \prime}$ für $\rho_1, \rho_2 \rightarrow 0$	37
5.5.3	Abschließende Umformungen	38
5.6	Berechnung der Matrixelemente von $\hat{H}_{4d}^{(s) \prime} = \hat{T}_{4d}^{(s) \prime} + \hat{V}_{4d}^{(s) \prime}$	39
5.6.1	Integration über φ_1 und φ_2	39
5.6.2	Integration über ρ_1 und ρ_2	40
6	Zur Lösung des elektronischen Problems	43
6.1	Verwendete Verfahren	43
6.1.1	Das <u>H</u> artree- <u>F</u> ock <u>S</u> elf- <u>C</u> onsistent <u>F</u> ield (<u>HFSCF</u>) Verfahren	43
6.1.2	Korrelierte Verfahren	44
6.1.2.1	Das <u>C</u> onfiguration <u>I</u> nteraction (<u>CI</u>) Verfahren	45
6.1.2.2	Das <u>M</u> øller- <u>P</u> lesset-Verfahren <u>n</u> -ter Ordnung <u>MPn</u>	45

6.1.2.3	Coupled Cluster (CC) Methoden	45
6.1.2.4	Die Coupled Electron Pair Approximation (CEPA) Methode	46
6.1.3	Multireferenzverfahren	46
6.1.3.1	Das Multiconfiguration SCF(MCSCF) Verfahren	47
6.2	Verwendete Basissätze	47
7	Der Renner–Teller Effekt	49
7.1	Was ist der Renner–Teller Effekt ?	49
7.2	Historisches	50
7.2.1	Renners Verfahren	50
7.2.2	Das Verfahren von Pople und Longuet–Higgins	51
7.2.3	Erweiterung auf vieratomige Moleküle	52
7.2.4	Das Verfahren von Petelin und Kiselev	52
7.2.5	Verbesserungen im Operator \hat{T}_k	52
7.2.6	<i>Ab initio</i> und variationell	53
7.3	In dreiatomigen Molekülen	54
7.3.1	Die wichtigen Kernkoordinaten	54
7.3.2	Winkelabhängigkeiten des elektronischen Hamiltonoperators	55
7.3.3	Kommutatorrelationen	56
7.3.3.1	Die Projektion des elektronischen Bahndrehimpulses auf die z -Achse	56
7.3.3.2	Die Spiegelung an der Molekülebene	57
7.3.3.3	Die Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die z -Achse	57
7.3.4	Folgerungen aus den Kommutatorrelationen	58
7.3.4.1	Wellenfunktion für lineare Geometrie	58
7.3.4.2	Raumfestes oder molekülfestes Koordinatensystem	59
7.3.4.3	Wellenfunktionen für eine allgemeine Lage der Kerne	59
7.3.5	Im adiabatischen Bild	60
7.3.6	Im diabatisches Bild	62
7.3.7	Separationsansatz der Wellenfunktionen von Pople und Longuet–Higgins	64
7.3.8	Vergleich der unterschiedlichen Ansätze	65

7.3.9	Der Lösungsweg	66
7.4	In vieratomigen Molekülen	67
7.4.1	Auswahlregeln	68
7.4.2	$\varphi := \varphi_1 = \varphi_2$	69
7.4.3	$\rho_i \rightarrow 0 \quad i = 1, 2$	69
7.4.4	Bestimmung von τ	70
7.4.5	Bestimmung von $H'_{1,2}$	71
7.5	Diagonalisierung	71
7.5.1	Anordnung der vibronischen Zustände	71
7.5.2	Aufstellen der Hamiltonmatrix	72
8	Das Ketenylradikal HCCO	73
8.1	Experimentelles zum HCCO–Radikal	74
8.2	Bisherige theoretische Arbeiten	74
8.3	Berechnung der Potentialflächen	75
8.3.1	Testrechnungen	75
8.3.1.1	Multireferenzeffekte	75
8.3.1.2	Auswahl des Verfahrens	76
8.3.2	Betrachtung der Koordinaten	77
8.3.2.1	Die Streckschwingungskordinaten	77
8.3.2.2	Einfluß des Torsionswinkels	77
8.3.3	Eingangsdaten für die Potentialfläche	79
8.3.4	Die „Barrierenhöhe“ als Auswahlkriterium	79
8.3.4.1	Die Behandlung der r_{CC} –Koordinate	80
8.3.4.2	Werden die Biegeschwingungen explizit betrachtet ?	80
8.3.4.3	Ist die Konstanz von r_{CH} und r_{OC} gerechtfertigt ?	81
8.3.5	Fazit	81
8.3.6	Anpassung und Darstellung der Flächen	81
8.4	Diskussion der berechneten Potentialflächen	82
8.4.1	Die untere Fläche	82

8.4.2	Die obere Fläche	84
8.5	Harmonische Frequenzen	85
8.5.1	Bestimmung der Kraftkonstanten	85
8.5.2	Vergleich der Frequenzen	86
8.5.3	Anharmonizitätseffekte	86
8.6	Basissatzeffekte	88
8.6.1	Einfluß der theoretischen Behandlung auf die Geometrien und auf die Barrierehöhe	88
8.6.1.1	Biegeschwingungskordinaten und Barrierehöhe	90
8.6.1.2	Streckschwingungskordinaten	90
8.6.2	Daraus resultierende Modellierung der Potentialfläche	91
8.7	Berechnung des vibronischen Spektrums	92
8.7.1	Didaktische Termschemata	93
8.7.1.1	Das didaktische Modell 1 für den Bereich unterhalb der Barriere	93
8.7.1.2	Das didaktische Modell 2 für den Bereich oberhalb der Barriere	96
8.7.1.3	Vergleich der didaktischen Termschemata	98
8.7.2	Vergleich mit dem Termschema für den vollen Hamiltonoperator ohne Renner–Teller Kopplung	98
8.7.3	Einfluß der Renner–Teller Kopplung	100
8.7.4	Vergleich von Termschemata für unterschiedliche Barrierehöhen und Gleichgewichtsgeometrien	102
8.7.4.1	Die Kombination „Barrierehöhe 981 cm ⁻¹ /Geometrie 2“	102
8.7.4.2	Die Kombination „Barrierehöhe 981 cm ⁻¹ /Geometrie 3“	104
8.7.4.3	Die Kombination „Barrierehöhe 643 cm ⁻¹ /Geometrie 3“	106
8.7.5	Fazit und Ausblick	108
9	Simulation des Photodetachmentspektrums	109
9.1	Grundzüge der Photodetachmentspektroskopie	109
9.1.1	Der Photodetachmentprozeß	109
9.1.2	Anionenspektroskopie und Schwingungsspektren des neutralen Moleküls .	110
9.1.3	Der Anisotropieparameter β	111
9.2	Photodetachmentspektroskopie an HCCO ⁻	113

9.2.1	Aufbau des Spektrometers	113
9.2.2	Experimentelle Ergebnisse	114
9.3	Theoretische Grundlagen zur Simulation	115
9.3.1	Relative Intensitäten und die Franck–Condon Näherung	116
9.3.2	Zerlegung der Kernwellenfunktionen	116
9.3.3	Berechnung der Franck–Condon Faktoren	117
9.3.4	Temperaturabhängigkeit	118
9.3.5	Vom einzelnen Übergang zur Intensitätsverteilung	119
9.3.6	Auflösung	119
9.4	Berechnungen zum HCCO^- -Anion	119
9.4.1	Die Potentialfläche für den X^1A' -Zustand des HCCO^- -Anions	119
9.4.2	Harmonische Frequenzen des Anions	120
9.4.3	Einfluß von Verfahren und Basissatz	120
9.4.4	Diskussion des Termschemata, Vergleich zum neutralen Molekül	122
9.5	Auf dem Weg zur Simulation	125
9.5.1	Skalierung der HCCO^- -Flächen	125
9.5.2	Skalierung der HCCO -Flächen	125
9.5.3	Berechnung der Boltzmannfaktoren	125
9.6	Simulation ohne Streckschwingungsanregung	126
9.6.1	Grundsätzliches	126
9.6.2	Kalibrierung des simulierten Spektrums	127
9.6.3	Einfluß der Geometrie	127
9.6.4	Einfluß der Barrierenhöhe	128
9.6.5	Zuordnungen im niederenergetischen Teil des Spektrums	129
9.6.5.1	Die Hauptbeiträge zu den berechneten Peaks für eine Barriere- höhe von 643 cm^{-1}	130
9.6.5.2	Die Hauptbeiträge zu den berechneten Peaks für eine Barriere- höhe von 981 cm^{-1}	132
9.6.6	Abschätzung von Kenngrößen für eine zum Experiment kongruente Si- mulation	133
9.7	Simulation mit Streckschwingungsanregungen	134

9.7.1	Eindimensionales Modell	134
9.7.2	Zweidimensionales Modell	135
9.7.3	Einfluß der Streckschwingungen auf die simulierten Photodetachmentspektren	135
9.7.4	Vergleich von ein- und zweidimensionalem Modell	136
9.7.4.1	Für eine Barrierenhöhe von 981 cm^{-1}	136
9.7.4.2	Für eine Barrierenhöhe von 643 cm^{-1}	137
9.7.5	Zuordnungen im höherenergetischen Teil des Spektrums	137
9.7.5.1	Höherenergetische Zuordnungen für Barrierenhöhe 643 cm^{-1} . .	138
9.7.5.2	Fazit	140
9.7.5.3	Höherenergetische Zuordnungen für Barrierenhöhe 981 cm^{-1} . .	140
9.7.6	Temperaturabhängigkeit	141
10	Zusammenfassung	143
A	Darstellung allgemeiner Verfahren	145
A.1	Lösung des Eigenwertproblems (EWP)	145
A.2	Variationsverfahren	146
A.3	Störungstheorie	146
B	Ergänzungen zur Koordinatentransformation	149
B.1	Die Berechnung von $\det \mathbf{V}$	149
B.2	Transformation einer Funktionaldeterminanten	150
C	Lösungen ausgewählter Differentialgleichungen	153
C.1	Der eindimensionale harmonische Oszillator	153
C.2	Der 2-dim. harmonische Oszillator in Polarkoordinaten	154
C.2.1	Eigenschaften der assoziierten Laguerreschen Polynome	155
C.2.2	Orthogonalität der Funktionen $\tilde{R}_m^{(l)}$	155
C.2.3	Ableitung der benötigten Elemente aus Rekursionsformeln	157
C.2.3.1	Das 1. Grundelement $\langle n \varrho^2 n' \rangle \cdot \delta_{l,l'}$	157
C.2.3.2	Das 2. Grundelement $\langle n \varrho \frac{\partial}{\partial \varrho} n' \rangle \cdot \delta_{l,l'}$	158

C.2.3.3	Das 3. Grundelement $\langle n \frac{1}{\varrho} n' \rangle \cdot \delta_{l,l' \pm 1}$	159
C.2.3.4	Das Element $\langle n \varrho^2 \frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} n' \rangle \cdot \delta_{l,l'}$	160
C.2.3.5	Das Element $\langle n \frac{\partial}{\partial \varrho} n' \rangle \cdot \delta_{l,l' \pm 1}$	161
C.3	Eigenwertproblem für den Operator \hat{J}^2	162
D	Grenzwerte und Abschätzungen	163
D.1	Einige Grenzwerte	163
D.2	Abschätzung von $\hat{C}_0^{(s)}$	164
D.3	Warum ist $(k_i m_i)^{\frac{1}{2}} \pi^2 = \infty$?	164
E	Ergänzungen zum Renner–Teller Effekt	167
E.1	Die Eigenfunktionen zu $\hat{H}_e^{(0)}$	167
E.2	Nachweis der Kommutatoreigenschaften	168
E.2.1	$[\hat{H}_e(\rho, \varphi), \hat{P}_{\text{mf}}] = 0$	168
E.2.2	$[\hat{H}_{2d}^{(s)}, \hat{J}_z] = 0$	170
E.2.3	$[\hat{H}_{4d}^{(s)}, \hat{J}_z] = 0$	170
E.3	Eigenschaften der Elemente $B_{q_k}^{i,j}$ und $C_{q_k, q_k}^{i,j}$	171
E.4	Außerdiagonalanteile im Pople– und Longuet–Higgins–Ansatz	173
E.5	Störungstheoretische Berechnung der Wellenfunktionen erster Ordnung	173
E.6	Der Koeffizient $\tilde{a}_{1,1,0}$	175
F	Ergänzungen zur HCCO–Potentialfläche	177
F.1	Entwicklung des Potentials	177
F.2	Koeffizienten für die Potentialflächen V_a° und V_s°	178
G	Ergänzungen zum Photodetachmentspektrum	179
G.1	Ergänzungen zur Franck–Condon Näherung	179
H	Einheiten	183
H.1	Atomare Einheiten	183

H.2 Einheitenumformungen	183
H.2.1 Massen	183
H.2.2 Energien	184
Literaturverzeichnis	192
Bezeichnungsverzeichnis	193
Abbildungsverzeichnis	198
Tabellenverzeichnis	200
Danksagung	201
Lebenslauf	203

Kapitel 1

Einleitung

Das Teilgebiet der theoretischen Chemie, welches die Berechnung von Spektren molekularer Systeme umfaßt, läßt sich als theoretische Spektroskopie bezeichnen. Dort geht es darum, Anfangs- und Endzustände eines Übergangs zu charakterisieren und Übergangswahrscheinlichkeiten zu bestimmen.

Die Untersuchung der Zustände zielt zunächst auf die Berechnung der Energie des Zustands ab. Die notwendige quantenmechanische Behandlung erfordert die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung, die sich als hochdimensionales (Kern- und Elektronenkoordinaten) Eigenwertproblem (EWP) darstellt. Da wegen der Kompliziertheit eine exakte Lösung im allgemeinen nicht möglich ist, wird das Gesamtproblem in einzelne Teilprobleme zerlegt und damit gleichzeitig Näherungen eingeführt. Eine erste Separationsmöglichkeit bietet sich in der Trennung der Kernkoordinaten von den Elektronenkoordinaten. Diese kann in die Born-Oppenheimer Näherung (siehe auch Kapitel 2) einmünden, die für die meisten zu untersuchenden Systeme eine gute Näherung darstellt.

Interessant wird es bei Systemen, für die die Voraussetzungen der Näherung nicht erfüllt sind. Hier muß vom „Hauptpfad“ abgewichen werden, und eine gesonderte Behandlung des Problems ist notwendig. Die vorliegende Arbeit betrachtet einen Ausnahmefall genauer: Systeme, bei denen die sogenannten „nichtadiabatischen Kopplungen“ nicht vernachlässigt werden können oder noch genauer Moleküle, die den sogenannten „Renner-Teller Effekt“ aufweisen. Die Definitionen und alles weitere hierzu werden in den Kapiteln 2 und 7 ausführlichst erläutert. An dieser Stelle sei nur soviel gesagt, daß für dreiatomige oder größere Moleküle für eine lineare Kerngeometrie Nicht- Σ -Zustände – charakterisiert durch eine Quantenzahl $\Lambda \neq 0$, die zum Operator \hat{L}_z der Projektion des elektronischen Bahndrehimpulses auf die Molekülachse (z -Achse) – den Effekt zeigen und die Voraussetzungen für die Born-Oppenheimer Näherung dann nicht erfüllt sind. Der Renner-Teller Effekt äußert sich in einem irregulären Termschema, das heißt die Energieeigenwerte weichen von denen ab, die man bei „normaler“ Behandlung (also in Born-Oppenheimer Näherung) erhalten würde.

Ausgehend von Renners störungstheoretischen Betrachtung [1] dreiatomiger Moleküle mit linearer Gleichgewichtsgeometrie sind in der Entwicklung in unterschiedlichen Bereichen Fortschritte erzielt worden, auf die sich wiederum diese Arbeit gründet: Zum einen wäre hier die von Carter und Handy [2, 3] entwickelte Darstellung des Hamiltonoperators zu nennen. Transformationen in den Koordinaten führen vom vorgenannten zum hier verwendeten Operator (siehe Kapitel 4). Zum anderen soll die von Perić, Peyerimhoff und Buenker [4] entwickelten Methoden zur Behandlung des Renner-Teller Effektes in symmetrischen vieratomigen Molekülen wie beispielsweise in Azetylen auf asymmetrische Moleküle ausgedehnt werden. Damit fallen

Vereinfachungen durch Symmetrie weg und die „Koordinaten der Wahl“ sind andere.

Als Modellsystem soll das Ketenylradikal HCCO untersucht werden. Es erfüllt die oben erläuterten Voraussetzungen für den Zusammenbruch der Born–Oppenheimer Näherung schon für die beiden niedrigstliegenden Zustände, die sich damit als Renner–Teller aktives Paar manifestieren. Die Grundzustandsgeometrie ist gewinkelt, wodurch sich eine weitere Verallgemeinerung der bisher untersuchten Moleküle in linearer Geometrie ergibt.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, das Energietermschema für die beiden untersten elektronischen Zustände des Ketenylradikals HCCO zu berechnen. Vergleichsrechnungen mit „abgeschaltetem“ Renner–Teller Effekt sollen dazu beitragen, den Effekt im Spektrum sichtbar zu machen.

Darüberhinaus wird durch die Simulation des Photodetachmentspektrums von HCCO^- , das Taylor und Neumark gemessen haben [5], mit der Übergangswahrscheinlichkeit (oder Intensität) eine weitere „Dimension“ untersucht und durch den Vergleich mit dem Experiment die Grenzen der verwendeten Näherung bestimmt.

Doch bevor die Zielpunkte erreicht werden, sind die unterschiedlichsten Teilprobleme zu lösen:

Im Kapitel 2 wird – wie schon angesprochen – ausgehend von der zeitunabhängigen Schrödingergleichung die Kern- und Elektronenkoordinaten voneinander separiert. Die folgenden Kapitel beschäftigen sich mit der Lösung der „Kernschrödingergleichung“ im Fall der Born–Oppenheimer Näherung. Die Frage nach den zu verwendenden Koordinaten wird im Kapitel 3 geklärt. Die Transformation des Operators der kinetischen Energie der Kerne von kartesischen Koordinaten in die ausgewählten Koordinaten ist Gegenstand von Kapitel 4. Um die Lösung des resultierenden Eigenwertproblems geht es in Kapitel 5.

Einen kurzen Abriß der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Verfahren zur Lösung des elektronischen Problems bietet Kapitel 6. Dann kommt erst der eigentliche Schritt weg vom Hauptstrom: Im Kapitel 7 geht es darum, welche Konsequenzen der „Zusammenbruch“ der Born–Oppenheimer Näherung nach sich zieht und wie möglichst einfach eine gültige Näherung erreicht werden kann.

Mit dem ausgewählten Molekül (bzw. dessen Anion) beschäftigen sich die folgenden Kapitel. Potentialflächen und resultierende Termschemata werden im Kapitel 8 berechnet. Berechnungen zum HCCO^- -Anion und die Simulation dessen Photodetachmentspektrums sind Gegenstand von Kapitel 9. Eine Zusammenfassung (Kapitel 10) rundet die vorliegende Arbeit ab.

Bevor nun mit Grundsätzlichem zur molekularen Schrödingergleichung in die doch sehr mathematisch ausgeprägte Arbeit eingestiegen werden soll, noch zwei kurze Bemerkungen: Zum einen sind nicht alle einzelnen Variablen in allen Gleichungen explizit erklärt. Es werden jedoch die „üblichen“ Bezeichnungen verwendet, so daß sich die nicht erklärten im Normalfall erschließen lassen. Im Zweifelsfall hilft ein Blick in das Bezeichnungsverzeichnis ab Seite 193, wo die gebräuchlichsten Bezeichnungen zusammengefaßt sind. Zum anderen werden in den Gleichungen meist reduzierte Größen (dimensionslos) verwendet. Werden Meßgrößen in die Gleichungen eingesetzt, so sind sie zuvor in die entsprechenden atomaren Einheiten (z.B. a_0 oder E_h) umzuwandeln.

Genug der Vorrede, jetzt geht's los !

Kapitel 2

Die molekulare Schrödingergleichung

2.1 Grundsätzliches

Gegenstand der Betrachtungen ist die nichtrelativistische, zeitunabhängige, molekulare Schrödingergleichung

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (2.1)$$

deren Lösung mit Hilfe von Näherungen zu bestimmen ist.

2.1.1 Der Zustandsraum

Der zugrunde liegende Zustandsraum \mathcal{E}^d ist ein d -facher Tensorproduktraum eines Zustandsraums \mathcal{E} eines Teilchens in einer Dimension, wobei d von der Anzahl der Elektronen N_e und der Anzahl der Kerne N_k des Moleküls bestimmt wird und gilt:

$$d = 3(N_e + N_k). \quad (2.2)$$

Die Zerlegung in den elektronischen Ortszustandsraum $\mathcal{E}_e = \mathcal{E}^{3N_e}$ und den Ortszustandsraum der Kerne $\mathcal{E}_k = \mathcal{E}^{3N_k}$ läßt sich wie folgt schreiben¹:

$$\mathcal{E}^d := \mathcal{E}_e \otimes \mathcal{E}_k \quad (2.3)$$

2.1.2 Die Zustandsvektoren

Die Zustandsvektoren in der Ortsdarstellung seien durch $|\vec{x}_e, \vec{x}_k\rangle$ gegeben mit $\vec{x}_e \in \mathbb{R}^{3N_e}$ (Vektor aller Elektronenkoordinaten) und $\vec{x}_k \in \mathbb{R}^{3N_k}$ (Vektor aller Kernkoordinaten). Sie bilden eine Basis im Zustandsraum \mathcal{E}^d . Ein Zustandsvektor in der Ortsdarstellung, ein beliebiger Zustand $|\Psi\rangle$ und die zugehörige Wellenfunktion hängen über das Skalarprodukt zusammen:

$$\langle \vec{x}_e, \vec{x}_k | \Psi \rangle = \Psi(\vec{x}_e, \vec{x}_k) \quad (2.4)$$

¹Eine „spinfreie“ Betrachtung ist gerechtfertigt, da nur spinerhaltende Operatoren verwendet werden. Näheres siehe [6].

2.2 Der molekulare Hamiltonoperator

Der molekulare Hamiltonoperator \hat{H} in Gleichung (2.1) besteht aus den Operatoren der kinetischen Energie der Elektronen \hat{T}_e und der Kerne \hat{T}_k und dem Operator der potentiellen Energie \hat{V} der Elektronen und Kerne:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V} + \hat{T}_k = \sum_{i=1}^{N_e} \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 \hat{p}_{e,3(i-1)+j}^2}_{\hat{T}_{e,i}} + V(\hat{\vec{x}}_e, \hat{\vec{x}}_k) + \sum_{i=1}^{N_k} \frac{1}{2M_i} \sum_{j=1}^3 \hat{p}_{k,3(i-1)+j}^2. \quad (2.5)$$

$$\hat{T}_{e,i} \quad (2.6)$$

Der Operator der potentiellen Energie setzt sich zusammen aus Anteilen der Elektron–Elektron–Abstoßung $\hat{V}_{e,e}$, der Elektron–Kern–Anziehung $\hat{V}_{e,k}$ und der Kern–Kern–Abstoßung $\hat{V}_{k,k}$:

$$V(\hat{\vec{x}}_e, \hat{\vec{x}}_k) = V_{e,e}(\hat{\vec{x}}_e) + V_{e,k}(\hat{\vec{x}}_e, \hat{\vec{x}}_k) + V_{k,k}(\hat{\vec{x}}_k) \quad (2.7)$$

$$= \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{1}{|\hat{\vec{x}}_{e,i} - \hat{\vec{x}}_{e,j}|} - \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_k} \frac{Z_j}{|\hat{\vec{x}}_{e,i} - \hat{\vec{x}}_{k,j}|}}_{\hat{V}_{e,k,i}} + \sum_{i=1}^{N_k} \sum_{j=i+1}^{N_k} \frac{Z_i \cdot Z_j}{|\hat{\vec{x}}_{k,i} - \hat{\vec{x}}_{k,j}|} \quad (2.8)$$

2.3 Die elektronische Schrödingergleichung

Die Strategie zur Lösung der Schrödingergleichung (2.1) sieht nun vor, die Bewegung der leichten Elektronen von der Bewegung der deutlich schwereren Kerne abzukoppeln.

Dazu faßt man alle Anteile des Hamiltonoperators, die von Elektronenkoordinaten abhängen², zum elektronischen Hamiltonoperator \hat{H}_e zusammen:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + V_{e,e}(\hat{\vec{x}}_e) + V_{e,k}(\hat{\vec{x}}_e, \hat{\vec{x}}_k). \quad (2.9)$$

Er setzt sich aus dem Operator der kinetischen Energie der Elektronen, sowie den Operatoren der Elektron–Elektron–Abstoßung und der Elektron–Kernanziehung zusammen.

Damit wird aus dem Eigenwertproblem (2.1) das folgende:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = \left(\hat{H}_e + V_{k,k}(\hat{\vec{x}}_k) + \hat{T}_k \right) |\Psi\rangle = E|\Psi\rangle. \quad (2.10)$$

Die Vereinfachung des Problems gelingt dadurch, daß man zunächst das Eigenwertproblem für den elektronischen Operator \hat{H}_e löst. Das gelingt durch Projektion mit $\langle \vec{x}_k |$ auf den Zustandsraum \mathcal{E}_e :

$$\begin{aligned} \langle \vec{x}_k | \hat{H}_e | \Psi \rangle &= E_e \langle \vec{x}_k | \Psi \rangle \\ \iff \langle \vec{x}_k | \hat{H}_e - E_e | (\psi \otimes \chi) \rangle &= 0 \\ \iff \left[\underbrace{\hat{T}_e + \hat{V}_{e,e} + V_{e,k}(\hat{\vec{x}}_e, \vec{x}_k)}_{\hat{H}_e(\vec{x}_k)} - E_e \right] |\psi\rangle \cdot \chi(\vec{x}_k) &= 0 \\ \iff \left[\hat{H}_e(\vec{x}_k) - E_e \right] |\psi\rangle &= 0 \quad \text{falls } \chi(\vec{x}_k) \neq 0, \end{aligned} \quad (2.11)$$

²In Ortsdarstellung.

was bedeutet, daß man in $V_{e,k}$ die Operatoren der Kernkoordinaten (\hat{x}_k) durch die Koordinaten selbst (\vec{x}_k) ersetzt. Der elektronische Hamiltonoperator \hat{H}_e hängt somit von \vec{x}_k ab und für jede Kerngeometrie \vec{x}_k ergibt sich damit ein Eigenwertspektrum $E_{e,j}(\vec{x}_k)$ zu den Eigenzuständen $|\psi_j(\vec{x}_k)\rangle$.

Gleichung (2.11) repräsentiert die elektronischen Schrödingergleichung in \mathcal{E}_e und es gibt eine ganze Reihe von Verfahren, die näherungsweise eine Lösung liefern. Auf die für diese Arbeit wichtigen Verfahren zur Lösung des elektronischen Problems wird in Abschnitt 6.1 eingegangen.

Abweichend von der kanonischen Betrachtungsweise soll hier nicht in der Basis der Eigenzustände von Gleichung (2.11), sondern verallgemeinernd irgendeine Basis:

$$\{|\psi_i(\vec{x}_k)\rangle\}, \quad (2.12)$$

$$\text{mit der Orthonormalitätsrelation: } \langle\psi_i(\vec{x}_k)|\psi_j(\vec{x}_k)\rangle = \delta_{i,j}, \quad (2.13)$$

$$\text{und der Vollständigkeit: } \sum_i |\psi_i(\vec{x}_k)\rangle\langle\psi_i(\vec{x}_k)| = \hat{I} \quad (2.14)$$

verwendet werden. Die Matrixdarstellung von $\hat{H}_e(\vec{x}_k)$ in dieser Basis sei:

$$\langle\psi_i(\vec{x}_k)|\hat{H}_e(\vec{x}_k)|\psi_j(\vec{x}_k)\rangle =: H_{e,i,j}(\vec{x}_k). \quad (2.15)$$

2.4 Die Kernschrödingergleichung

Mit Hilfe der in (2.12) gegebenen Basis für die Kerngeometrie \vec{x}_k läßt sich das Gesamtproblem folgendermaßen formulieren:

$$\text{Sei } |\Psi\rangle := \sum_j |\psi_j(\vec{x}_k)\rangle \otimes |\chi_j\rangle. \quad (2.16)$$

Betrachte nun $\forall i$:

$$\begin{aligned} \langle\langle\psi_i(\vec{x}_k)| \otimes \langle\vec{x}_k| \rangle \hat{H} |\Psi\rangle &= (\langle\psi_i(\vec{x}_k) \otimes \langle\vec{x}_k| | E |\Psi\rangle \\ \iff 0 &= (\langle\psi_i(\vec{x}_k) \otimes \langle\vec{x}_k| \left(\hat{H}_e + V_{k,k}(\hat{x}_k) + \hat{T}_k - E \right) \sum_j |\psi_j(\vec{x}_k)\rangle \otimes |\chi_j\rangle \\ \iff 0 &= \sum_j \langle\psi_i(\vec{x}_k) \left(\hat{H}_e(\vec{x}_k) + V_{k,k}(\vec{x}_k) + \hat{T}_k - E \right) |\psi_j(\vec{x}_k)\rangle \cdot \chi_j(\vec{x}_k) \quad (2.17) \\ \iff 0 &= (V_{k,k}(\vec{x}_k) - E) \cdot \chi_i(\vec{x}_k) \quad (2.18) \\ &+ \sum_j H_{e,i,j}(\vec{x}_k) \cdot \chi_j(\vec{x}_k) + \langle\psi_i(\vec{x}_k) | \left[\hat{T}_k |\psi_j(\vec{x}_k)\rangle \right] \cdot \chi_j(\vec{x}_k) \end{aligned}$$

Genauere Betrachtungen zur verwendeten Darstellung können in [7] und [8] nachgelesen werden. Dort wird auch die Konstruktion des zugrunde liegenden Hilbertraums und die Wirkung der einzelnen Terme auf die einzelnen Unterräume näher beleuchtet.

Ab Gleichung (2.17) ist \hat{T}_k in der Ortsdarstellung, also

$$\hat{T}_k = - \sum_{i=1}^{N_k} \frac{1}{2M_i} \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial x_{k,3(i-1)+j}^2}. \quad (2.19)$$

Weitere Betrachtungen des Anteils von (2.18), der \hat{T}_k enthält, könnten nun mit dem in (2.19) dargestellten Operator vorgenommen werden. In Kapitel 4 wird dargelegt, daß sogenannte

„interne Koordinaten“ anstelle kartesischer Koordinaten verwendet werden. Aus dem Grund soll eine Verallgemeinerung³ von (2.19) verwendet werden, die an (4.14) anlehnt:

$$\hat{T}_k = \sum_{l=1}^{3N_k} \left[\tilde{h}_l(\vec{x}_k) + \sum_{m=1}^{3N_k} \tilde{g}_{m,l}(\vec{x}_k) \frac{\partial}{\partial x_{k,m}} \right] \frac{\partial}{\partial x_{k,l}}. \quad (2.20)$$

Die hier eingeführten Funktionen $\tilde{g}_{m,l}(\vec{x}_k)$ und $\tilde{h}_l(\vec{x}_k)$ werden im Lichte der verallgemeinerten Koordinatentransformation (Kapitel 4) nach den Gleichungen (4.9), (4.11) und (4.13) mit aus der Kettenregel stammenden Termen identifiziert. So kann das Ergebnis – dargestellt durch die Gleichungen (2.25) bis (2.27) – gleich im Kapitel 7 weiterverwendet werden.

Nun wird (2.20) in (2.18) eingesetzt und die Kettenregel bemüht:

$$\begin{aligned} \hat{T}_k |\psi_j(\vec{x}_k)\rangle \cdot \chi_j(\vec{x}_k) &= \sum_{l=1}^{3N_k} \left[\tilde{h}_l(\vec{x}_k) + \sum_{m=1}^{3N_k} \tilde{g}_{m,l}(\vec{x}_k) \frac{\partial}{\partial x_{k,m}} \right] \frac{\partial}{\partial x_{k,l}} |\psi_j(\vec{x}_k)\rangle \cdot \chi_j(\vec{x}_k) \\ &= \sum_{l=1}^{3N_k} \left[\tilde{h}_l(\vec{x}_k) + \sum_{m=1}^{3N_k} \tilde{g}_{m,l}(\vec{x}_k) \frac{\partial}{\partial x_{k,m}} \right] \left[\left(\frac{\partial}{\partial x_{k,l}} |\psi_j(\vec{x}_k)\rangle \right) \cdot \chi_j(\vec{x}_k) \right. \\ &\quad \left. + |\psi_j(\vec{x}_k)\rangle \cdot \left(\frac{\partial}{\partial x_{k,l}} \chi_j(\vec{x}_k) \right) \right] \\ &= \sum_{l=1}^{3N_k} \tilde{h}_l(\vec{x}_k) \cdot \left[\left(\frac{\partial}{\partial x_{k,l}} |\psi_j(\vec{x}_k)\rangle \right) \cdot \chi_j(\vec{x}_k) + |\psi_j(\vec{x}_k)\rangle \cdot \left(\frac{\partial}{\partial x_{k,l}} \chi_j(\vec{x}_k) \right) \right] \\ &\quad + \sum_{m=1}^{3N_k} \tilde{g}_{m,l}(\vec{x}_k) \cdot \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial x_{k,m} \partial x_{k,l}} |\psi_j(\vec{x}_k)\rangle \right) \cdot \chi_j(\vec{x}_k) \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\partial}{\partial x_{k,l}} |\psi_j(\vec{x}_k)\rangle \right) \cdot \left(\frac{\partial}{\partial x_{k,m}} \chi_j(\vec{x}_k) \right) + \left(\frac{\partial}{\partial x_{k,m}} |\psi_j(\vec{x}_k)\rangle \right) \cdot \left(\frac{\partial}{\partial x_{k,l}} \chi_j(\vec{x}_k) \right) \right. \\ &\quad \left. + |\psi_j(\vec{x}_k)\rangle \cdot \left(\frac{\partial^2}{\partial x_{k,m} \partial x_{k,l}} \chi_j(\vec{x}_k) \right) \right] \\ &= |\psi_j(\vec{x}_k)\rangle \left(\hat{T}_k \chi_j(\vec{x}_k) \right) + \sum_{l=1}^{3N_k} \tilde{h}_l(\vec{x}_k) \cdot \left(\frac{\partial}{\partial x_{k,l}} |\psi_j(\vec{x}_k)\rangle \right) \cdot \chi_j(\vec{x}_k) \\ &\quad + \sum_{m=1}^{3N_k} \tilde{g}_{m,l}(\vec{x}_k) \cdot \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial x_{k,m} \partial x_{k,l}} |\psi_j(\vec{x}_k)\rangle \right) \cdot \chi_j(\vec{x}_k) \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\partial}{\partial x_{k,l}} |\psi_j(\vec{x}_k)\rangle \right) \cdot \left(\frac{\partial}{\partial x_{k,m}} \chi_j(\vec{x}_k) \right) + \left(\frac{\partial}{\partial x_{k,m}} |\psi_j(\vec{x}_k)\rangle \right) \cdot \left(\frac{\partial}{\partial x_{k,l}} \chi_j(\vec{x}_k) \right) \right] \end{aligned} \quad (2.21)$$

Mit den Abkürzungen:

$$B_{x_{k,l}}^{i,j}(\vec{x}_k) := \langle \psi_i(\vec{x}_k) | \frac{\partial}{\partial x_{k,l}} | \psi_j(\vec{x}_k) \rangle \quad (2.22)$$

$$C_{x_{k,m},x_{k,l}}^{i,j}(\vec{x}_k) := \langle \psi_i(\vec{x}_k) | \frac{\partial^2}{\partial x_{k,m} \partial x_{k,l}} | \psi_j(\vec{x}_k) \rangle \quad (2.23)$$

ergibt das Einsetzen von (2.21) in (2.18):

$$\iff 0 = \left(V_{k,k}(\vec{x}_k) + \hat{T}_k - E \right) \cdot \chi_i(\vec{x}_k) + \sum_j \left[H_{e,i,j}(\vec{x}_k) + \sum_{l=1}^{3N_k} \tilde{h}_l(\vec{x}_k) \cdot B_{x_{k,l}}^{i,j}(\vec{x}_k) \right. \quad (2.24)$$

³Aus (2.20) erhält man (2.19) dadurch, daß man $\tilde{h}_l(\vec{x}_k) \equiv 0$ und $\tilde{g}_{3i-j,3l-m}(\vec{x}_k) = -\frac{1}{2M_i} \delta_{i,l} \cdot \delta_{j,m}$ setzt.

$$+ \sum_{m=1}^{3N_k} \tilde{g}_{m,l}(\vec{x}_k) \cdot \left(C_{x_{k,m},x_{k,l}}^{i,j}(\vec{x}_k) + B_{x_{k,l}}^{i,j}(\vec{x}_k) \frac{\partial}{\partial x_{k,m}} + B_{x_{k,m}}^{i,j}(\vec{x}_k) \frac{\partial}{\partial x_{k,l}} \right) \chi_j(\vec{x}_k).$$

Da Gleichung (2.24) $\forall i$ gilt, ergibt je nach Größe der elektronischen Basis ein endliches oder unendlich große Differentialgleichungssystem:

$$\left[\mathbf{V} + \left(\hat{T}_k - E \right) \mathbf{I} + \hat{\mathbf{T}} \right] \vec{\chi}(\vec{x}_k) = \vec{0}, \quad (2.25)$$

wobei die Matrizen \mathbf{V} und $\hat{\mathbf{T}}$ durch die folgenden Matrixelemente bestimmt sind (\mathbf{I} ist die Einheitsmatrix):

$$V_{i,j} = V_{k,k}(\vec{x}_k) \cdot \delta_{i,j} + H_{e,i,j}(\vec{x}_k), \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} \hat{T}_{i,j} &= \sum_{l=1}^{3N_k} \tilde{h}_l(\vec{x}_k) \cdot B_{x_{k,l}}^{i,j}(\vec{x}_k) \\ &+ \sum_{m=1}^{3N_k} \tilde{g}_{m,l}(\vec{x}_k) \cdot \left(C_{x_{k,m},x_{k,l}}^{i,j}(\vec{x}_k) + B_{x_{k,l}}^{i,j}(\vec{x}_k) \frac{\partial}{\partial x_{k,m}} + B_{x_{k,m}}^{i,j}(\vec{x}_k) \frac{\partial}{\partial x_{k,l}} \right). \end{aligned} \quad (2.27)$$

Gleichung (2.25) ist die allgemeine Form der Bestimmungsgleichung für die Kernwellenfunktion $\chi_j(\vec{x}_k)$ und wird auch als Kernschrodingergleichung bezeichnet.

Verwendet man die Basis der Eigenzustände von \hat{H}_e als Basis der elektronischen Zustände, so gilt:

$$H_{e,i,j}(\vec{x}_k) = E_{e,i}(\vec{x}_k) \cdot \delta_{i,j} \quad (2.28)$$

$$\text{mit (2.27)} \quad \Rightarrow \quad V_{i,j} = [V_{k,k}(\vec{x}_k) + E_{e,i}(\vec{x}_k)] \cdot \delta_{i,j}, \quad (2.29)$$

also die Matrix \mathbf{V} ist dann diagonal.

2.5 Näherungen

Für die meisten der zu betrachtenden Fälle sind eine ganze Reihe der in Gleichung (2.25) auftretenden Terme vernachlässigbar und rechtfertigen weitergehende Näherungen. In [9] werden beispielsweise Abhängigkeiten einzelner Terme vom Verhältnis von Elektronen- zu (reduzierter) Kernmasse angegeben.

2.5.1 Die adiabatische Näherung

Die adiabatische Näherung erhält man daraus, wenn man neben der Verwendung der elektronischen Eigenzustandsbasis von \hat{H}_e auch alle außerdiagonalen Elemente von $\hat{\mathbf{T}}$, die auch nichtadiabatische Kopplungsterme genannt werden, vernachlässigt.

Dadurch entkoppeln die Differentialgleichungen:

$$\left(V_{i,i}(\vec{x}_k) + \hat{T}_k - E_a + \hat{T}_{i,i} \right) \cdot \chi_i(\vec{x}_k) = 0 \quad \forall i. \quad (2.30)$$

Man erhält die adiabatische Näherung auch, indem man in Gleichung (2.16) nur einen Summanden zulässt, also $|\Psi\rangle$ nur aus einem Produkt aus Kernwellenfunktion und elektronischem Zustand besteht.

Dieses Verfahren wird auch als Born–Huang adiabatische Näherung bezeichnet [10] und der Zusammenhang mit dem Begriff „adiabatisch“ läßt sich nur schwer herstellen⁴.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß es einen ganzen „Zoo“ von adiabatischen Näherungen gibt [10, 12], deren Aussehen beispielsweise abhängig von der Reihenfolge der Durchführung der adiabatischen Näherung und der Abspaltung die Translation ist.

2.5.2 Die Born–Oppenheimer Näherung

Vernachlässigt man zusätzlich auch die Diagonalelemente von \hat{T} , so ist man bei der Born–Oppenheimer Näherung angelangt:

$$\left(V_{i,i}(\vec{x}_k) + \hat{T}_k - E_{\text{BO}} \right) \cdot \chi_i(\vec{x}_k) = 0 \quad \forall i. \quad (2.31)$$

In Kapitel 4 wird die Kernschrödingergleichung im Licht der Born–Oppenheimer–Näherung untersucht. Die Einflüsse nichtadiabatischer Kopplungen, die sich in unserem speziellen Fall in der Renner–Teller–Kopplung manifestieren, werden anschließend im Kapitel 7 beleuchtet.

⁴Die Elektronen folgen den Kernen instantan, d. h. es gibt nur einen zu vernachlässigenden Wärmeaustausch (der an die Übertragung von Verschiebungsenergie gekoppelt ist). Siehe dazu auch [11].

Kapitel 3

Auswahl der Koordinaten

Die Lösung der Schrödingergleichung kann nur für kleine Dimensionalität d (d nach Gleichung (2.2)) analytisch bestimmt werden. Selbst für Moleküle, die nur aus wenigen Atomen bestehen (z. B. das Drei-Körperproblem H_2^+), ist d schon so groß, daß durch Separationsverfahren eine Aufspaltung in Teilprobleme mit geringerer Anzahl von Freiheitsgraden in den einzelnen Teilproblemen durchgeführt werden muß. In einer Matrixdarstellung erscheint die Separation in zwei Blöcke sinnvoll, wenn die Kopplungsmatrixelemente zwischen Elementen aus dem gleichen Block deutlich größer sind als die zwischen Elementen aus verschiedenen Blöcken.

Eine mögliche Separation ist die zuvor schon erläuterte Born–Oppenheimer Näherung, bei der Elektronen– und Kernkoordinaten getrennt werden. Es gibt eine ganze Reihe von Standardverfahren zur Lösung der elektronischen Schrödingergleichung; eine Auswahl der für diese Arbeit wichtigen Verfahren wird im Kapitel 6 beschrieben. Der Eigenwert E_e , den das elektronische Eigenwertproblem liefert, kann als Funktion der Kernkoordinaten \vec{x}_k betrachtet werden. Neben diesem Potential $E(\vec{x}_k)$ beinhaltet die Kernschrödingergleichung noch den Operator der kinetischen Energie der Kerne \hat{T}_k und die Kern–Kern–Abstoßung $V_{k,k}(\vec{x}_k)$. Die Lösung dieses Problems gelingt schließlich mit Hilfe eines Matrixdiagonalisierungsverfahrens, wobei eine geschickte Auswahl der Basis der Kernwellenfunktionen (und damit verbunden der Matrixdarstellung des Eigenwertproblems) zu erheblichen Vereinfachungen beitragen kann.

Untrennbar damit verknüpft ist die Auswahl passender Koordinaten. Bei der Suche nach den „richtigen“ Koordinaten gerät man schon bei der Betrachtung der beiden koordinatenabhängigen Operatoren in ein Dilemma: Betrachten wir ein raumfestes Koordinatensystem. In kartesischen Koordinaten hat der Operator der kinetischen Energie der Kerne \hat{T}_k in Ortsdarstellung seine einfachste Erscheinungsform, nämlich es treten keine gemischten zweiten Ableitungen auf. Andererseits hat die Lage und Orientierung des Moleküls im Raum keinen Einfluß auf die Größe der potentiellen Energie. Das heißt, $3N_k - 6$ interne Koordinaten sind eine passende Basis, in der die Potentialfläche dargestellt werden kann. ($N_k > 2$). Soll nun das gesamte Kernproblem mit Hilfe kartesischer Koordinaten gelöst werden, so wird zugunsten der einfachen Darstellung der kinetischen Energie die Anzahl der notwendigen Variablen für die potentielle Energie erhöht und der Ausdruck für die potentielle Energie dadurch verkompliziert.

Dem gegenüber steht eine Behandlung in internen Koordinaten, die zwar eine exakte Abspaltung der Translation und eine maximale Separation der Rotation ermöglichen soll (also eine Verminderung der Anzahl der zu betrachtenden Koordinaten) aber auf Kosten der einfachen Darstellung des Operators \hat{T}_k geht.

Da sich die Dimensionalität d des Problems als Exponent in die Dimension der zu diagonal-

sierenden Matrix d_m eingeht, mit

$$d_m = b^d, \quad (3.1)$$

wobei b die Anzahl der Basisfunktionen pro Freiheitsgrad ist, werden die Verfahren bevorzugt, in denen die Anzahl der betrachteten Freiheitsgrade klein ist.

Aus diesem Grund wurden für die folgenden Berechnungen interne Koordinaten ausgewählt.

3.1 Für die Problemstellung wichtige Kernkoordinaten

Nach der Auswahl der Koordinaten stellt sich nun die Frage, welche Kernfreiheitsgrade wichtig für die Beschreibung des Renner–Teller Effekts sind und ob die anderen Kernkoordinaten so wenig Einfluß auf die bedeutenden Freiheitsgrade haben, so daß sie bedenkenlos davon entkoppelt werden können. Dazu soll die Abfolge der Anregungsenergien von Translations-, Rotations- und Schwingungsanregung und eine Abschätzung über Kopplungsstärken zwischen den einzelnen Kernfreiheitsgraden benutzt werden.

Problemlos gestaltet sich die exakte Abspaltung der Translation. Sie wird exemplarisch im Abschnitt 4.2 vorgestellt. Zur Rotation läßt sich sagen, daß für quasilineare Moleküle¹ sich die Anregungsenergie für die Rotation um die Kernverbindungsachse von den Anregungsenergien für die Rotationen senkrecht zur Kernverbindungsachse wesentlich unterscheidet². Die Rotationsfreiheitsgrade, die zu letzteren Rotationen gehören und mit Anregungsenergien von wenigen Wellenzahlen verknüpft sind, wird ebenfalls abgekoppelt. Die Koordinate, die mit der Rotation um die Kernverbindungsachse verbunden ist, die beiden Biegeschwingungskoordinaten und die Torsionskoordinate sind die für die Problemstellung wichtigen Freiheitsgrade. Sie sind durch Anregungsenergien von typischerweise einigen hundert Wellenzahlen gekennzeichnet. Es sind die Koordinaten, die sich mittels Transformation in die vier Biegeschwingungsfreiheitsgrade verwandeln lassen, die Auslenkungen aus einer linearen Geometrie beschreiben. Näheres kann in den Abschnitten 7.3 und 7.4 nachgelesen werden. Schließlich sollen noch die Streckschwingungskoordinaten erwähnt werden, die mit Anregungsenergien von über 1000 cm^{-1} sich doch deutlich von den anderen Freiheitsgraden absetzen. Die Kopplungsstärke insbesondere zu Biegeschwingungskoordinaten kann gegebenenfalls trotzdem nicht zu vernachlässigen sein und eine Berücksichtigung – die Möglichkeiten hierzu werden im folgenden Abschnitt dargelegt – erzwingen.

3.2 Konstruktion des Hamiltonoperators

Es gibt eine ganze Reihe von Verfahren und Näherungen, die als Ergebnis einen problemangepaßten Hamiltonoperator liefern. Prinzipiell gibt es zwei Wege, vom Operator der kinetischen Energie in kartesischen Koordinaten zu den gewünschten Koordinaten zu gelangen:

1. Ausgehend vom Hamiltonoperator in kartesischen Koordinaten wird die Koordinatentransformation durchgeführt.

¹Sie sind charakterisiert durch eine weite Auslenkung einer Biegeschwingungskoordinate, welche die lineare Geometrie beinhaltet. Unter Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungsenergie liegt das niedrigste Niveau über der Barriere [13].

²Dies hängt mit den unterschiedlichen Trägheitsmomenten über $E_{\text{rot},j} \sim I_j^{-1}$ zusammen.

2. Ausgehend vom klassischen Ausdruck der kinetischen Energie in kartesischen Koordinaten wird zunächst die Koordinatentransformation durchgeführt. Danach geschieht mit Hilfe quantenmechanischer Postulate und der Podolsky–Transformation [14, 15] der Übergang zum quantenmechanischen Operator.

Der letztere Weg wurde wegen seines geringeren Zeitaufwands gegenüber der ersten Methode häufig dann eingeschlagen, wenn viele krummlinige Koordinaten einbezogen waren. Im Zuge der Entwicklung von Algebra–Computerprogrammen wurde die erste Methode – da der Computer die mühsame Arbeit übernimmt – wieder konkurrenzfähig. Je nach Verfahren zur Reduktion der zu betrachtenden Koordinaten findet die eine oder die andere Methode Anwendung.

Für Moleküle, deren Flächen der potentiellen Energie durch eine steil ansteigende Form in der Nähe der lokaler Minima charakterisiert sind, liefert ein aus der klassischen Mechanik hervorgegangenes Standardverfahren eine angemessene Beschreibung: Es geht auf einen Hamiltonoperator von Wilson und Howard [16] und Darling und Dennison [17] zurück. Durch die Wahl der Koordinaten und der Bedingungen³ nach Eckart [18] wird die Translation abgespalten und die Kopplung zwischen Rotations– und Schwingungsfreiheitsgraden minimiert. Durch Vernachlässigung der Kopplung zwischen Rotations– und Schwingungsfreiheitsgraden und einer harmonischen Näherung des Potentials gelangt man zur Summe \hat{H}_0 der Hamiltonoperatoren eines starren Rotators \hat{H}_r und eines harmonischen Oszillators \hat{H}_v (also $\hat{H}_0 = \hat{H}_r + \hat{H}_v$). Die Lösung des zu diesem Hamiltonoperator nullter Ordnung \hat{H}_0 gehörenden Eigenwertproblems gelingt mit einem Separationsansatz. Die Normalkoordinaten des Schwingungsproblems werden mit Hilfe der FG–Matrix–Methode nach Wilson [19] bestimmt. Nicht vernachlässigbare Anharmonizitäten und Kopplungen werden im Nachhinein mit Hilfe von störungstheoretischen Betrachtungen wieder eingeführt.

Für den zu betrachtenden Fall sind die Vorbedingungen für die oben beschriebene Behandlung nicht erfüllt. Äquivalente Minima sind durch relativ kleine Barrieren voneinander getrennt. Somit sind stark anharmonische Schwingungen mit großer Amplitude möglich und die Bewegung kann schon eher als eingeschränkte Rotation (hindered rotation) betrachtet werden.

In so einem Fall bietet sich an, eine Bedingung einzuführen, die die Schwingung mit großer Amplitude maximal von den Freiheitsgraden zu separieren, die in harmonischer Näherung betrachtet werden können. Eine angepaßtere Behandlung eines Biegeschwingungsfreiheitsgrads mit großer Amplitude liefern Hougen, Bunker und Johns [20] für dreiatomige Moleküle. Die Biegeschwingungskordinate wird den Rotationen „zugeschlagen“ und maximal von den Streckschwingungskordinaten getrennt. Analog zu dem Anteil \hat{H}_r des Hamiltonoperators nullter Ordnung aus dem oben beschriebenen Standardverfahren erhält man den „rigid bender“⁴ Hamiltonoperator [21]. Störungstheoretische Behandlung von Anharmonizitäten und Kopplungen führen auf den Hamiltonoperator des „nonrigid bender“ [22]. Die Verallgemeinerung auf Systeme bestehend aus vier und mehr Atomen bereitet Schwierigkeiten, so daß einfachere Modelle wie der „semirigid bender“ entwickelt wurden [23, 24]. Dabei werden Bindungslängen als Funktion der Biegeschwingungskordinate mit großer Amplitude variiert. Verallgemeinerung auf vieratomige Systeme [23, 25] wurden vorgestellt, nur ist durch die gewählte kollineare Anordnung dreier Atome die Kopplung der Biegeschwingungskordinate mit kleiner Amplitude nur in geringem Maße berücksichtigt. Dies gilt sowohl für den kinetischen Anteil als auch für den Einfluß dieser Koordinate auf die mehrdimensionale Potentialfläche und der daraus resultierenden nicht zu vernachlässigenden anharmonischen und koppelnden Potentialterme. Damit werden

³Die Einführung von Bedingungen ist für die Transformation von kartesischen zu den gewählten Koordinaten (von geringerer Anzahl) notwendig !

⁴Der Operator hieß in den ersten Veröffentlichungen ([20, 21]) rigidly bending rigid rotor Hamiltonian.

Koordinaten, die – wie oben beschrieben – eigentlich zusammengehören, durch das Modell in unterschiedliche Anteile des Operators „gepackt“ und ihre Kopplung durch Randbedingungen minimiert. Das spricht nicht dafür, daß das Modell geeignet ist.

Damit schließt sich der Kreis und eine vernünftige Möglichkeit bietet der Weg über den, nach Separation der Translation, gesamten neundimensionalen Schwingungs–Rotations–Hamiltonoperator in internen Koordinaten und mit Zuhilfenahme der Eulerwinkel. Ausgehend von diesen können die interessierenden Koordinaten behandelt werden. Je nach verwendetem Verfahren (s. o.) bedeutet die Abspaltung die Vernachlässigung der Kopplung zu den oder das Einfrieren der Gleichgewichtslagen der nichtbetrachteten Koordinaten. Die Unterschiede werden im Abschnitt 4.4.1 beleuchtet.

Kapitel 4

Der Operator \hat{T}_k der kinetischen Energie der Kerne

Ausgehend vom Operator der kinetischen Energie der Kerne \hat{T}_k , der sich für ein n -atomiges System in Ortsdarstellung mit kartesischen Koordinaten wie folgt darstellt:

$$\hat{T}_k = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2M_i} \left(\sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial x_{3(i-1)+j}^2} \right) \quad (4.1)$$

gelangt man zum verwendeten Operator nach mehreren Schritten:

1. Das Prinzip der Koordinatentransformation wird allgemein dargestellt.
2. Die Abspaltung der Translation nach [26] (inspiriert durch [27]) führt zu translationsinvarianten Koordinaten.
3. Für den Spezialfall $n=4$ erfolgt in Anlehnung an die Arbeiten von Handy und Mitarbeitern [2, 3, 27] der Übergang zu internen Koordinaten und Eulerwinkeln.
4. Die Streckschwingungskordinaten und zwei Rotationen senkrecht zur C–C Achse werden abgekoppelt.
5. Die verbleibende Rotations– und die Torsionskoordinate werden zu Rotationskoordinaten bzgl. des raumfesten Koordinatensystems transformiert.
6. Der so erhaltene Operator \hat{T}_{4d} wird explizit angegeben.

Die einzelnen Schritte werden nun nacheinander näher beleuchtet.

4.1 Allgemeine Koordinatentransformation

Bevor die Abspaltung der Translation von den übrigen Kernbewegungen vorgenommen wird, soll an dieser Stelle allgemein eine Koordinatentransformation von kartesischen zu verallgemeinerten Koordinaten und deren Auswirkung auf den vorliegenden Operator beschrieben werden.

Dabei soll exemplarisch der in (4.2) angegebene quantenmechanische Operator \hat{T} in einem n -dimensionalen Koordinatenraum transformiert werden (also Weg 1 nach Abschnitt 3.2):

$$\hat{T} = \sum_{i,j=1}^n a_{i,j} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j}. \quad (4.2)$$

Zur Vereinfachung sei die Matrix \mathbf{a} symmetrisch gewählt, und Transformation und inverse Transformation sind gegeben durch:

$$\vec{q} : \begin{cases} \mathbb{R}^n & \rightarrow \mathbb{R}^n \\ \vec{x} & \mapsto \vec{q}(\vec{x}) \end{cases}, \quad \vec{x} : \begin{cases} \mathbb{R}^n & \rightarrow \mathbb{R}^n \\ \vec{q} & \mapsto \vec{x}(\vec{q}) \end{cases}. \quad (4.3)$$

Nachfolgende Untersuchungen stützen sich auf die Kettenregel, und so scheint es sinnvoll, die Wellenfunktionen, auf die der Operator \hat{T} wirkt, in Abhängigkeit von \vec{q} und \vec{x} anzugeben:

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{x}) &= \Psi(\vec{x}(\vec{q})) = \tilde{\Psi}(\vec{q}) = \tilde{\Psi}(\vec{q}(\vec{x})), \quad \text{also} \\ \tilde{\Psi} &= \Psi \circ \vec{x} \quad \Psi = \tilde{\Psi} \circ \vec{q}, \quad (\text{da } \vec{x} \circ \vec{q} = \vec{q} \circ \vec{x} = \text{id}). \end{aligned} \quad (4.4)$$

4.1.1 Verfahren 1: Verwendung der Transformation $\vec{q}(\vec{x})$

Man betrachte also

$$\hat{T}\Psi(\vec{x}) = \hat{T}\tilde{\Psi}(\vec{q}(\vec{x})). \quad (4.5)$$

Differenziert man $\tilde{\Psi}(\vec{q}(\vec{x}))$ partiell nach x_j , so ergibt sich:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \tilde{\Psi}(\vec{q}(\vec{x})) = \sum_{l=1}^n \left(\frac{\partial \tilde{\Psi}(\vec{q})}{\partial q_l} \right) \cdot \left(\frac{\partial q_l(\vec{x})}{\partial x_j} \right). \quad (4.6)$$

Die partielle Ableitung des Ergebnisses nach x_i liefert:

$$\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \tilde{\Psi}(\vec{q}(\vec{x})) = \sum_{k,l=1}^n \left(\frac{\partial^2 \tilde{\Psi}(\vec{q})}{\partial q_k \partial q_l} \right) \cdot \left(\frac{\partial q_k(\vec{x})}{\partial x_i} \right) \cdot \left(\frac{\partial q_l(\vec{x})}{\partial x_j} \right) + \sum_{l=1}^n \left(\frac{\partial \tilde{\Psi}(\vec{q})}{\partial q_l} \right) \cdot \left(\frac{\partial^2 q_l(\vec{x})}{\partial x_i \partial x_j} \right) \quad (4.7)$$

Und damit ergibt sich mit Gleichung (4.2) insgesamt:

$$\hat{T}\tilde{\Psi}(\vec{q}(\vec{x})) = \sum_{i,j=1}^n a_{i,j} \left[\sum_{k,l=1}^n \left(\frac{\partial^2 \tilde{\Psi}(\vec{q})}{\partial q_k \partial q_l} \right) \cdot \left(\frac{\partial q_k(\vec{x})}{\partial x_i} \right) \cdot \left(\frac{\partial q_l(\vec{x})}{\partial x_j} \right) + \sum_{l=1}^n \left(\frac{\partial \tilde{\Psi}(\vec{q})}{\partial q_l} \right) \cdot \left(\frac{\partial^2 q_l(\vec{x})}{\partial x_i \partial x_j} \right) \right] \quad (4.8)$$

Durch Einführung der Abkürzungen¹ $g_{k,l}$ mit:

$$g_{k,l}(\vec{x}) := \sum_{i,j=1}^n a_{i,j} \cdot \left(\frac{\partial q_k(\vec{x})}{\partial x_i} \right) \cdot \left(\frac{\partial q_l(\vec{x})}{\partial x_j} \right), \quad (4.9)$$

die sich unter Verwendung der Ableitung $\vec{q}'(\vec{x}) = \mathbf{q}'$ (= Jacobimatrix) auch in Matrixform schreiben läßt:

$$\mathbf{g} = \mathbf{q}' \cdot \mathbf{a} \cdot (\mathbf{q}')^T, \quad (4.10)$$

und h_l mit:

$$h_l(\vec{x}) := \sum_{i,j=1}^n a_{i,j} \cdot \left(\frac{\partial^2 q_l(\vec{x})}{\partial x_i \partial x_j} \right), \quad (4.11)$$

¹Symmetrisches \mathbf{a} impliziert symmetrisches \mathbf{g} .

die sich durch die Hessesche Matrix \mathbf{H}_l zur reellwertigen Funktion $q_l(\vec{x})$ darstellt als:

$$h_l = \text{Sp}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{H}_l) . \quad (4.12)$$

Mit Hilfe der inversen Transformation $\vec{x}(\vec{q})$, die für die Elemente $g_{k,l}$ und h_l bedeutet:

$$g_{k,l}(\vec{x}) = g_{k,l}(\vec{x}(\vec{q})) = \tilde{g}_{k,l}(\vec{q}) ; \quad h_l(\vec{x}) = h_l(\vec{x}(\vec{q})) = \tilde{h}_l(\vec{q}) , \quad (4.13)$$

ergibt sich für den Operator \hat{T} die folgende, nur von den Koordinaten \vec{q} abhängige, Darstellung:

$$\hat{T} = \sum_{k,l=1}^n \tilde{g}_{k,l}(\vec{q}) \frac{\partial^2}{\partial q_k \partial q_l} + \sum_{l=1}^n \tilde{h}_l(\vec{q}) \frac{\partial}{\partial q_l} . \quad (4.14)$$

4.1.2 Verfahren 2: Verwendung der inversen Transformation $\vec{x}(\vec{q})$

Ein alternativer Weg zur Erzeugung der Matrix $\tilde{\mathbf{g}}(\vec{q})$ und des Vektors $\tilde{\mathbf{h}}(\vec{q})$ kann dann beschritten werden, wenn die inverse Transformation $\vec{x}(\vec{q})$ wesentlich einfacher als die Transformation $\vec{q}(\vec{x})$ ist. Allerdings bekommt man nichts geschenkt und muß dafür eine $n \times n$ -Matrix invertieren. Die Matrixelemente von $\tilde{\mathbf{g}}$ bestimmt man nach dem folgenden Schema:

1. Man bildet die Ableitung der inversen Koordinatentransformation $\vec{x}'(\vec{q})$
2. Die Ableitung der gesuchten Koordinatentransformation $\vec{q}'(\vec{x})$ erhält man aus der Inversen der Ableitung der inversen Koordinatentransformation:

$$\begin{aligned} \text{als Matrix:} \quad \vec{q}'(\vec{x}) &= (\vec{x}'(\vec{q}))^{-1} \iff \mathbf{q}' = (\mathbf{x}')^{-1} , \\ \text{in Komponenten:} \quad \frac{\partial q_i(\vec{x})}{\partial x_j} &=: f_{i,j}(\vec{x}) = \left[(\vec{x}'(\vec{q}))^{-1} \right]_{i,j} =: \tilde{f}_{i,j}(\vec{q}) \end{aligned} \quad (4.15)$$

3. Mit Hilfe der obigen Gleichung (4.15) und Gleichung (4.9) erhält man direkt $\tilde{\mathbf{g}}(\vec{q})$.

Um die für die Berechnung der Elemente \tilde{h}_l notwendigen zweiten partiellen Ableitungen nach den Komponenten von \vec{x} zu bekommen, differenziert man Gleichung (4.15) partiell nach t_k und erhält:

$$\frac{\partial^2 q_i(\vec{x})}{\partial x_k \partial x_j} = \frac{\partial f_{i,j}(\vec{x})}{\partial x_k} = \frac{\partial \tilde{f}_{i,j}(\vec{q})}{\partial x_k} = \sum_l \frac{\partial \tilde{f}_{i,j}(\vec{q})}{\partial q_l} \cdot \frac{\partial q_l(\vec{x})}{\partial x_k} = \sum_l \frac{\partial \tilde{f}_{i,j}(\vec{q})}{\partial q_l} \cdot \tilde{f}_{l,k}(\vec{q}) \quad (4.16)$$

Zur Lösung des Eigenwertproblems (siehe Anhang A.1) werden Matrixelemente der Form $\langle \Psi_i | \hat{T} | \Psi_j \rangle$ betrachtet. Für diese Matrixelemente erhält man aus der Substitutionsregel beim Übergang von der Koordinate \vec{x} zur Koordinate \vec{q} :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i | \hat{T} | \Psi_j \rangle &= \int d\vec{x} \Psi_i^*(\vec{x}) \hat{T} \Psi_j(\vec{x}) = \int d\vec{q} |\det \vec{x}'(\vec{q})| \Psi_i^*(\vec{x}(\vec{q})) \hat{T} \Psi_j(\vec{x}(\vec{q})) \quad (4.17) \\ &= \int d\vec{q} |\det \vec{x}'(\vec{q})| \tilde{\Psi}_i^*(\vec{q}) \hat{T} \tilde{\Psi}_j(\vec{q}) , \end{aligned}$$

also muß noch der Betrag der Funktionaldeterminante² $|\det \vec{x}'(\vec{q})|$ bestimmt werden. Damit wird ebenfalls – wenn die Matrixinvertierung keine Probleme bereitet – das Verfahren 2 favorisiert.

²Weitere gebräuchliche Ausdrücke sind: Jacobideterminante, Integrationselement, Raumelement und Volumenelement.

4.2 Abspalten der Translation

Die folgende Beschreibung der Abspaltung der Translation lehnt sich an die Arbeiten von Sutcliffe [26, 28, 29] an. Die Koordinatentransformation ist dabei nicht nur auf eine eindeutige Art und Weise durchführbar. Vielmehr gilt es, Schwerpunktskoordinaten einzuführen und den Anteil des resultierenden Hamiltonoperators, der diese Koordinaten enthält, vollständig von anderen Koordinaten zu entkoppeln.

Zur Vereinfachung wird von jedem Atom nur eine kartesische Koordinate herangezogen. Die Verallgemeinerung auf drei Freiheitsgrade pro Atom ist weniger ein prinzipielles als ein Indizierungsproblem.

Die Matrixelemente von \mathbf{a} ergeben sich damit zu

$$a_{i,j} = \frac{1}{M_i} \delta_{i,j} \quad (4.18)$$

Verwendet wird eine lineare Transformation

$$\vec{t} = \mathbf{V}\vec{x}, \quad (4.19)$$

die impliziert, daß $h_l = 0 \quad \forall \quad l = 1, \dots, n$. Die n -te Komponente von \vec{t} soll die Schwerpunktskoordinate darstellen, was bedeutet

$$V_{n,i} = \frac{M_i}{M} \quad \text{mit} \quad M = \sum_{i=1}^n M_i. \quad (4.20)$$

Eine Abspaltung der Schwerpunktskoordinate von allen anderen Koordinaten ist genau dann gegeben, wenn

$$g_{k,n} = g_{n,k} = 0 \quad \forall \quad k = 1, \dots, n-1. \quad (4.21)$$

Aus Gleichung (4.19) ergibt sich $\vec{t}'(\vec{x}) = \mathbf{V}$ und damit folgt aus Gleichung (4.21) mit (4.9), (4.18) und (4.20):

$$\begin{aligned} & g_{k,n} = 0 \\ \iff & \sum_{i,j=1}^n \frac{1}{M_i} \delta_{i,j} \cdot V_{k,i} \cdot V_{n,j} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{M_i} \cdot V_{k,i} \cdot V_{n,i} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{M_i} \cdot V_{k,i} \frac{M_i}{M} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^n V_{k,i} = 0 \\ \iff & \sum_{i=1}^n V_{k,i} = 0 \quad \forall \quad k = 1, \dots, n-1. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Die Bedingung (4.22), die die Translationsinvarianz³ widerspiegelt, kann unterschiedlichst verwirklicht werden. Weit verbreitet ist das Verfahren, die restlichen Koordinaten als $n-1$ Koordinaten bezogen auf das Koordinatensystem zu wählen, in dem der Schwerpunkt des Kerngerüsts mit dem Ursprung übereinstimmt (Schwerpunktsystem). Zum Beispiel könnte $t_k := x_k - t_n \quad \forall \quad k = 1, \dots, n-1$ gewählt werden. Eine der Koordinaten erhält damit eine Auszeichnung (hier x_n , bei Bunker [30] X_1). Inspiriert von einer Veröffentlichung von Bramley [27], fiel die Auswahl auf die „demokratischeren“ Koordinaten t_k gegeben durch die Vorschrift

$$t_k := x_k - x_{k+1} \quad \forall \quad k = 1, \dots, n-1, \quad (4.23)$$

³Aus (4.22) folgt $\vec{t} = \mathbf{V}\vec{x} = \mathbf{V}(\vec{x} + a \cdot (1, \dots, 1)^T)$.

was gleichbedeutend ist mit

$$V_{i,j} = \delta_{i,j} - \delta_{i+1,j} \quad \forall \quad i = 1, \dots, n-1; j = 1, \dots, n. \quad (4.24)$$

Damit ist die Transformation eindeutig bestimmt und nach (4.9) ergibt sich:

$$\begin{aligned} \forall \quad k, l = 1, \dots, n-1 \quad g_{k,l} &= \sum_{i=1}^n \frac{1}{M_i} \cdot V_{k,i} \cdot V_{l,i} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{M_i} \cdot (\delta_{k,i} - \delta_{k+1,i}) \cdot (\delta_{l,i} - \delta_{l+1,i}) \\ &= \sum_{i=1}^n \frac{1}{M_i} \cdot (\delta_{k,i} \cdot \delta_{l,i} - \delta_{k,i} \cdot \delta_{l+1,i} - \delta_{k+1,i} \cdot \delta_{l,i} + \delta_{k+1,i} \cdot \delta_{l+1,i}) \\ &= \frac{1}{M_k} \cdot \delta_{k,l} - \frac{1}{M_k} \delta_{l+1,k} - \frac{1}{M_{k+1}} \cdot \delta_{l,k+1} + \frac{1}{M_{k+1}} \cdot \delta_{l+1,k+1} \quad (4.25) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \forall \quad k = 1, \dots, n-1 \quad g_{k,n} &= g_{n,k} = 0 \quad \text{nach Konstruktion} \\ g_{n,n} &= \sum_{i=1}^n \frac{1}{M_i} \cdot (V_{n,i})^2 = \frac{1}{M^2} \sum_{i=1}^n M_i = \frac{1}{M}. \quad (4.26) \end{aligned}$$

Daraus folgt nach (4.14) für \hat{T} :

$$\begin{aligned} \hat{T} &= \sum_{k,l=1}^n g_{k,l} \frac{\partial^2}{\partial t_k \partial t_l} = \underbrace{\sum_{k=1}^{n-1} \left(\frac{1}{M_k} + \frac{1}{M_{k+1}} \right) \frac{\partial^2}{\partial t_k^2} - \sum_{k=1}^{n-2} \frac{2}{M_{k+1}} \frac{\partial^2}{\partial t_k \partial t_{k+1}}}_{\hat{T}_{\text{VR}}} + \underbrace{\frac{1}{M} \frac{\partial^2}{\partial t_n^2}}_{\hat{T}_{\text{SP}}}, \quad (4.27) \\ &= \hat{T}_{\text{VR}} + \hat{T}_{\text{SP}} \end{aligned}$$

was zur Separation der Schwerpunktskoordinate inspiriert. Obige Gleichung zeigt, daß der Außerdiagonalanteil von \hat{T}_{VR} (Massenpolarisation) nur die Nebendiagonalen betrifft.

Für faktorisierende Basisfunktionen $b(\vec{t}) := b_{\text{VR}}(t_1, \dots, t_{n-1}) \cdot b_{\text{SP}}(t_n)$ zerfällt nach dem Standard-Separationsansatz für den Operator $\hat{H} = \hat{T}_{\text{VR}} + \hat{T}_{\text{SP}} + \hat{V}$ das EWP $\hat{H} b(\vec{t}) = E b(\vec{t})$ in zwei Teilprobleme:

$$\left(\hat{T}_{\text{SP}} - E_{\text{SP}} \right) b_{\text{SP}}(t_n) = 0 \quad (4.28)$$

$$\left(\hat{T}_{\text{VR}} + \hat{V} - E_{\text{VR}} \right) b_{\text{VR}}(t_1, \dots, t_{n-1}) = 0, \quad \text{mit} \quad E = E_{\text{SP}} + E_{\text{VR}}. \quad (4.29)$$

Für die zur Transformation gehörende Funktionaldeterminante gilt:

$$\det \vec{x}'(\vec{t}) = 1, \quad (4.30)$$

was sich bei Betrachtung der folgenden Beziehungen verifizieren läßt:

1. Wegen der Linearität der Transformation gilt: $\vec{x}'(\vec{t}) = \mathbf{V}^{-1}$.
2. Regeln der Determinantenrechnung ergeben: $\det(\mathbf{V}^{-1}) = (\det \mathbf{V})^{-1}$.
3. Die Determinante von \mathbf{V} ist gleich eins: $\det \mathbf{V} = 1$. (Beweis im Anhang B.1)

Als Zwischenergebnis soll hier nun die Einschränkung auf ein vieratomiges System ($n = 4$) und die Erweiterung auf die drei Raumdimensionen angegeben werden. Die Vorschrift (4.23) wird

„vektoriisiert“ ($t_i \rightarrow \vec{t}_i, x_i \rightarrow \vec{x}_i$) und der vollständige translationsfreie Anteil \hat{T}_{VR} des Operators der kinetischen Energie der Kerne wird dargestellt durch die zweifachen partiellen Ableitung nach den neun Koordinaten $t_k, k = 1, \dots, 9$. Dabei gilt der folgende Zusammenhang:

$$\vec{t} = \begin{pmatrix} \vec{t}_1 \\ \vec{t}_2 \\ \vec{t}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_1 \\ \vdots \\ t_9 \end{pmatrix}, \quad \text{bzw.} \quad \vec{t}_i = \begin{pmatrix} t_{k_{i,1}} \\ t_{k_{i,2}} \\ t_{k_{i,3}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_{3(i-1)+1} \\ t_{3(i-1)+2} \\ t_{3(i-1)+3} \end{pmatrix} \quad (4.31)$$

also für die Indizes $k_{i,j} = 3(i-1) + j, i, j = 1, 2, 3$, wobei i die Nummer des Vektors im Konfigurationsraum und j die Koordinatenrichtung bezeichnet. Die Matrix \mathbf{g} ergibt sich zu:

$$g_{3(i-1)+j, 3(k-1)+l} = \left[\left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_{i+1}} \right) \delta_{i,k} - \frac{1}{M_i} \delta_{i,k+1} - \frac{1}{M_k} \delta_{i+1,k} \right] \cdot \delta_{j,l}, \quad i, j, k, l = 1, 2, 3. \quad (4.32)$$

4.3 Von translationsinvarianten Koordinaten zu internen Koordinaten und Eulerwinkeln

Als nächsten Schritt wird die Transformation von den oben eingeführten translationsinvarianten Koordinaten zu internen Koordinaten und Eulerwinkeln beleuchtet. Handy und Mitarbeiter [2, 3, 27] haben gezeigt, wie diese Transformation mit Hilfe von Computer-Algebra-Programmen bewerkstelligt werden kann. An dieser Stelle sollen deshalb nur die notwendigen Schritte erläutert werden, die zu einem vollständigen neundimensionalen Schwingungs-Rotations-Hamiltonoperator führen. Die Vor- und Nachteile der in Abschnitt 4.1 vorgestellten Wege zur Berechnung des Operators werden ebenso beschrieben wie der Zusammenhang zwischen Eulerwinkeln und Drehimpulsoperatoren.

4.3.1 Raumfeste und molekülfeste Koordinatensysteme

Als erstes sollen raumfeste und molekülfeste Koordinatensysteme (mfKs bzw. rfKS) durch die Eulerwinkel $\vec{\alpha} := (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ miteinander verbunden werden. Gegenstand der folgenden Betrachtungen ist der Konfigurationsraum. Zur Beschreibung bedient man sich eines kartesischen Koordinatensystems, das durch den Ursprung O und die Orthonormalbasis (ONB) $\{\hat{e}_i\}, i = 1, 2, 3$ bestimmt ist.

Das folgende ist zunächst sehr allgemein gehalten, was heißen soll, daß raumfestes und molekülfestes Koordinatensystem nicht im Ursprung übereinstimmen müssen.

Das raumfeste Koordinatensystem (rfKs=Ks₀ : ($O_{\text{rf}}; \hat{e}_i^{(0)}, i = 1, 2, 3$)) wird verschoben zum ersten Zwischenkoordinatensystem Ks₁ : ($O_{\text{mf}}; \hat{e}_i^{(0)}, i = 1, 2, 3$). Eine Drehung um die $\hat{e}_3^{(0)}$ -Achse um den Winkel⁴ α_1 führt zum zweiten Hilfskoordinatensystem Ks₂ : ($O_{\text{mf}}; \hat{e}_i^{(1)}, i = 1, 2, 3$). Die nachfolgende Drehung um die $\hat{e}_2^{(1)}$ -Achse um den Winkel α_2 bestimmt das dritte Zwischenkoordinatensystem Ks₃ : ($O_{\text{mf}}; \hat{e}_i^{(2)}, i = 1, 2, 3$). Das molekülfeste Koordinatensystem (mfKs=Ks₄ : ($O_{\text{mf}}; \hat{e}_i^{(3)}, i = 1, 2, 3$)) erhält man schließlich durch eine Drehung um die $\hat{e}_3^{(2)}$ -Achse um den Winkel α_3 .

⁴Der Drehwinkel sei positiv, falls bei der Drehung der \hat{e}_j -Achse um die \hat{e}_i -Achse in Richtung \hat{e}_k -Achse der zugehörige ϵ -Tensor $\epsilon_{ijk}=1$ ist.

Bezogen auf das zugrundeliegende Koordinatensystem kann der Punkt X des Konfigurationsraumes kann durch ein Element \vec{x} des Vektorraums \mathbb{R}^3 (= seine Koordinaten in diesem Koordinatensystem) eindeutig bestimmt werden. Für unterschiedliche Koordinatensysteme ergeben sich daraus für einen Punkt unterschiedliche Koordinaten, die bei bekannter Koordinatentransformation in fester Beziehung zueinander stehen. So lassen sich die Koordinaten des Punkts X im raumfesten Koordinatensystem \vec{x}_{rf} aus den Koordinaten des molekülfesten Koordinatensystems \vec{x}_{mf} und den Eulerwinkeln ($\vec{\alpha}$) nach der folgenden Gleichung berechnen:

$$\vec{x}_{\text{rf}} = \overrightarrow{O_{\text{rf}}O_{\text{mf}}} + \mathbf{S}(\vec{\alpha}) \cdot \vec{x}_{\text{mf}}, \quad (4.33)$$

wobei $\mathbf{S}(\vec{\alpha})$ die Richtungs–Cosinus–Matrix ist und sich als Verknüpfung von drei Drehmatrizen darstellt:

$$\mathbf{S}(\vec{\alpha}) = \mathbf{D}_{\hat{e}_3^{(0)}}(\alpha_1) \cdot \mathbf{D}_{\hat{e}_2^{(1)}}(\alpha_2) \cdot \mathbf{D}_{\hat{e}_3^{(2)}}(\alpha_3) \quad (4.34)$$

mit

$$\mathbf{D}_{\hat{e}_3^{(i)}}(\alpha_j) := \begin{pmatrix} \cos \alpha_j & -\sin \alpha_j & 0 \\ \sin \alpha_j & \cos \alpha_j & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{D}_{\hat{e}_2^{(1)}}(\alpha_2) := \begin{pmatrix} \cos \alpha_2 & 0 & \sin \alpha_2 \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \alpha_2 & 0 & \cos \alpha_2 \end{pmatrix} \quad (4.35)$$

und $i = 0, 2; \quad j = 1, 3$. Daraus ergibt sich für $\mathbf{S}(\vec{\alpha})$:

$$\mathbf{S}(\vec{\alpha}) = \begin{pmatrix} \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 \cos \alpha_3 - \sin \alpha_1 \sin \alpha_3 & -\cos \alpha_1 \cos \alpha_2 \sin \alpha_3 - \sin \alpha_1 \cos \alpha_3 & \cos \alpha_1 \sin \alpha_2 \\ \cos \alpha_1 \sin \alpha_3 + \sin \alpha_1 \cos \alpha_2 \cos \alpha_3 & \cos \alpha_1 \cos \alpha_3 - \sin \alpha_1 \cos \alpha_2 \sin \alpha_3 & \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \\ -\sin \alpha_2 \cos \alpha_3 & \sin \alpha_2 \sin \alpha_3 & \cos \alpha_2 \end{pmatrix}. \quad (4.36)$$

Den Zusammenhang der hier präsentierten kartesischen Koordinaten \vec{x}_{rf} und \vec{x}_{mf} mit den translationsinvarianten Koordinaten \vec{t} aus dem vorherigen Abschnitt ergibt sich aus den Gleichungen (4.23) und (4.33) zu

$$\vec{t} = \begin{pmatrix} \vec{t}_1 \\ \vec{t}_2 \\ \vec{t}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{x}_{\text{A,rf}} - \vec{x}_{\text{B,rf}} \\ \vec{x}_{\text{B,rf}} - \vec{x}_{\text{C,rf}} \\ \vec{x}_{\text{C,rf}} - \vec{x}_{\text{D,rf}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{S}(\vec{\alpha}) \cdot (\vec{x}_{\text{A,mf}} - \vec{x}_{\text{B,mf}}) \\ \mathbf{S}(\vec{\alpha}) \cdot (\vec{x}_{\text{B,mf}} - \vec{x}_{\text{C,mf}}) \\ \mathbf{S}(\vec{\alpha}) \cdot (\vec{x}_{\text{C,mf}} - \vec{x}_{\text{D,mf}}) \end{pmatrix}. \quad (4.37)$$

Man erkennt, daß die Lage des Ursprungs des molekülfesten Koordinatensystems keine Rolle spielt [27]. Aus diesem Grund bietet es sich an, den Ursprung so zu wählen, daß sich die molekülfesten Koordinaten \vec{x}_{mf} einfach durch interne Koordinaten ausdrücken lassen.

Zur Vereinheitlichung der Darstellung bezogen auf die Quellen [3, 31, 32] wird in dieser Arbeit das molekülfeste Koordinatensystem und die internen Koordinaten wie untenstehend festgelegt:

1. Die Atome werden der Reihe nach mit A , B , C und D bezeichnet.
2. Atom B stellt den Ursprung O_{mf} des molekülfesten Koordinatensystems dar. Damit gilt $\overrightarrow{O_{\text{rf}}O_{\text{mf}}} = \vec{x}_{\text{B,rf}}$ und $\vec{x}_{\text{B,mf}} = \vec{0}$.
3. $\hat{e}_3^{(3)}$ weist entlang \overrightarrow{BC} , $\hat{e}_2^{(3)}$ ist parallel zu $\overrightarrow{BA} \times \overrightarrow{BC}$ und $\hat{e}_1^{(3)} := \hat{e}_2^{(3)} \times \hat{e}_3^{(3)}$ liegt in der Ebene aufgespannt von den Atomen A , B und C , unter der Annahme, daß $\{\hat{e}_1^{(3)}, \hat{e}_2^{(3)}, \hat{e}_3^{(3)}\}$ ein Rechtssystem bilden.
4. Für die Abstandskordinaten gilt: $r_1 := |\overrightarrow{AB}|$, $r_2 := |\overrightarrow{CD}|$ und $r_3 := |\overrightarrow{BC}|$.

5. Die Winkelkoordinaten sind definiert durch: $\rho_1 := \pi - \angle(ABC)$, $\rho_2 := \pi - \angle(BCD)$ und $\gamma := -\text{Diederwinkel } ABCD$ (Definition nach [33], Die Definition von γ spiegelt Auswahl in [3] wider).

Die Abbildung 4.1 verdeutlicht die Wahl der translationsinvarianten und internen Koordinaten und des definierenden Dreibeins des mfKS.

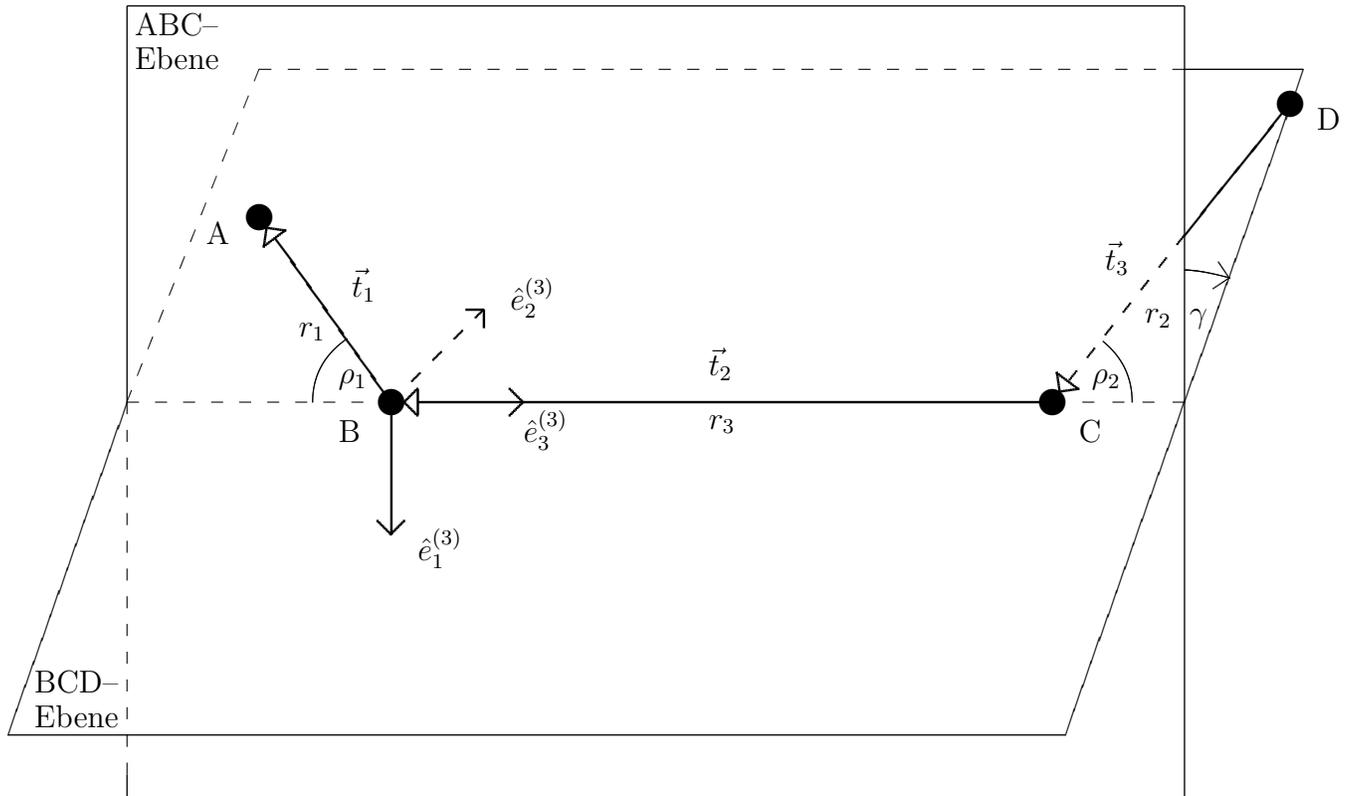


Abbildung 4.1: Translationsinvariante und interne Koordinaten für das vieratomige Molekül ABCD

4.3.2 Die Transformation

Führt man zur Vereinfachung \vec{q} wie folgt ein:

$$\vec{q} = (r_1, r_2, r_3, \rho_1, \rho_2, \gamma, \vec{\alpha}) , \quad (4.38)$$

so erhält man für die internen Koordinaten folgende Zusammenhänge zu den translationsinvarianten Koordinaten:

$$\begin{aligned} q_1 &= r_1 = |\vec{t}_1| = \sqrt{t_1^2 + t_2^2 + t_3^2} \\ q_2 &= r_2 = |\vec{t}_3| = \sqrt{t_7^2 + t_8^2 + t_9^2} \\ q_3 &= r_3 = |\vec{t}_2| = \sqrt{t_4^2 + t_5^2 + t_6^2} \\ q_4 &= \rho_1 = \arccos \left(\frac{\vec{t}_1 \cdot \vec{t}_2}{|\vec{t}_1| \cdot |\vec{t}_2|} \right) \in [0, \pi] \\ q_5 &= \rho_2 = \arccos \left(\frac{\vec{t}_2 \cdot \vec{t}_3}{|\vec{t}_2| \cdot |\vec{t}_3|} \right) \in [0, \pi] \\ q_6 &= \gamma = 2 \arctan \left(\frac{[\vec{t}_2 \times (\vec{t}_2 \times \vec{t}_1)] \cdot (\vec{t}_3 \times \vec{t}_2)}{[|\vec{t}_2 \times \vec{t}_1| \cdot |\vec{t}_3 \times \vec{t}_2| + (\vec{t}_2 \times \vec{t}_1) \cdot (\vec{t}_3 \times \vec{t}_2)] \cdot |\vec{t}_2|} \right) \in [-\pi, \pi] \end{aligned} \quad (4.39)$$

Dabei sei zur Erklärung des Zusammenhangs zwischen den Vektoren \vec{t}_i und den zugehörigen Komponenten $t_{ki,j}$ auf Gleichung (4.31) verwiesen.

Die Ableitung der Abstandskoordinaten ist nach Abbildung 4.1 einleuchtend. Die Inkompatibilität der Indizes von \vec{t}_i und dem zugehörigen r_j für $i, j=2,3$ läßt sich dadurch erklären, daß einerseits die in Gleichung (4.37) definierten translationsinvarianten Koordinaten verwendet wurden, die wiederum in Gleichung (4.23) fußt, andererseits die internen Koordinaten die von Handy [3] verwendeten sind.

Die Winkelkoordinaten werden mit Hilfe der Definition des Skalarprodukts:

$$\vec{a} \cdot \vec{b} := |\vec{a}| \cdot |\vec{b}| \cdot \cos \left[\angle (\vec{a}, \vec{b}) \right] , \quad (4.40)$$

dem Betrag des Vektorprodukts:

$$|\vec{a} \times \vec{b}| := |\vec{a}| \cdot |\vec{b}| \cdot \sin \left[\angle (\vec{a}, \vec{b}) \right] , \quad (4.41)$$

und der Beziehung:

$$\tan \frac{\gamma}{2} = \frac{1 - \cos \gamma}{\sin \gamma} = \frac{\sin \gamma}{1 + \cos \gamma} \quad (4.42)$$

bestimmt.

Abhängigkeiten der Eulerwinkel $\vec{\alpha}$ von den translationsinvarianten Koordinaten erhält man aus Gleichung (4.33), indem man für \vec{x}_{mf} Einheitsvektoren einsetzt, und sich aus den neun Gleichungen die passenden und einfachsten herausucht: Für $\vec{e}_{3,\text{mf}}^{(3)} = (0, 0, 1)$ (d. h. wir haben $\hat{e}_3^{(3)}$ ausgewählt) ergibt sich:

$$\vec{e}_{3,\text{rf}}^{(3)} - \vec{x}_{\text{B,rf}} = -\frac{\vec{t}_2}{|\vec{t}_2|} = \begin{pmatrix} \cos \alpha_1 \sin \alpha_2 \\ \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \\ \cos \alpha_2 \end{pmatrix} \quad (4.43)$$

und damit α_1 aus den ersten beiden Komponenten und α_2 aus der dritten Komponente:

$$q_7 = \alpha_1 = -2 \arctan \left[\frac{\left(t_4^2 + t_5^2 \right)^{\frac{1}{2}} + t_4}{t_5} \right] \in [-\pi, \pi] \quad (4.44)$$

$$q_8 = \alpha_2 = \arccos \left(-\frac{t_6}{|\vec{t}_2|} \right) \in [0, \pi]. \quad (4.45)$$

Analoge Rechnungen führt man für $\vec{e}_{1,\text{mf}}^{(3)} = (1, 0, 0)$ und $\vec{e}_{2,\text{mf}}^{(3)} = (0, 1, 0)$ durch. Für die dritten Komponenten erhält man:

$$\begin{aligned} \left(\vec{e}_{1,\text{rf}}^{(3)} - \vec{x}_{\text{B,rf}} \right)_3 &= \frac{(\vec{t}_2 \times [\vec{t}_2 \times \vec{t}_1])_3}{|\vec{t}_2 \times [\vec{t}_2 \times \vec{t}_1]|} = -\sin \alpha_2 \cos \alpha_3 \quad \text{und} \\ \left(\vec{e}_{2,\text{rf}}^{(3)} - \vec{x}_{\text{B,rf}} \right)_3 &= \frac{(\vec{t}_2 \times \vec{t}_1)_3}{|\vec{t}_2 \times \vec{t}_1|} = \sin \alpha_2 \sin \alpha_3 \end{aligned} \quad (4.46)$$

und daraus ergibt sich α_3 , wobei gilt:

$$\begin{aligned} q_9 = \alpha_3 &= 2 \arctan \left(\frac{|\vec{t}_2 \times \vec{t}_1| \cdot \left(t_4^2 + t_5^2 \right)^{\frac{1}{2}} + (\vec{t}_2 \times (\vec{t}_2 \times \vec{t}_1))_3}{(\vec{t}_2 \times \vec{t}_1)_3 \cdot |\vec{t}_2|} \right) \in [-\pi, \pi] \\ &= 2 \arctan \left(\frac{|\vec{t}_2 \times \vec{t}_1| \cdot \left(t_4^2 + t_5^2 \right)^{\frac{1}{2}} + (t_6 t_1 - t_4 t_3) t_4 - (t_5 t_3 - t_6 t_2) t_5}{(t_4 t_2 - t_5 t_1) |\vec{t}_2|} \right). \end{aligned} \quad (4.47)$$

Diese – wegen der Umkehrfunktionen von transzendenten Funktionen und dem Definitionsbereich – zum Teil schon recht komplizierten Funktionen können nun nach den in Abschnitt 4.1 vorgestellten Verfahren zweimal partiell nach jeder Komponente von \vec{t} abgeleitet werden. In die Ergebnisse muß dann noch die inverse Transformation $\vec{t}(\vec{q})$, die im nächsten Unterabschnitt hergeleitet wird, eingesetzt werden. Das ist das Art und Weise, nach der Handy [3] vorgegangen ist und zumindest als Zwischenergebnis wohl leicht längliche Ausdrücke erhalten haben muß. Das ebenfalls im Abschnitt 4.1.2 vorgestellte Verfahren 2 greift neben der Matrixinvertierung ebenfalls auf die inverse Transformation $\vec{t}(\vec{q})$ zurück. Aus diesem Grund wird sie nun anhand des vorliegenden Beispiels explizit vorgestellt.

4.3.3 Die inverse Transformation

Die notwendige inverse Transformation erhält man wie folgt: Zum einen setzt man in Gleichung (4.37) gemäß der Festlegung des molekülfesten Koordinatensystems $\vec{x}_{\text{B,mf}} = \vec{0}$ und erhält:

$$\vec{t} = \begin{pmatrix} \vec{t}_1 \\ \vec{t}_2 \\ \vec{t}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{x}_{\text{A,rf}} - \vec{x}_{\text{B,rf}} \\ \vec{x}_{\text{B,rf}} - \vec{x}_{\text{C,rf}} \\ \vec{x}_{\text{C,rf}} - \vec{x}_{\text{D,rf}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{S}(\vec{\alpha}) \cdot \vec{x}_{\text{A,mf}} \\ -\mathbf{S}(\vec{\alpha}) \cdot \vec{x}_{\text{C,mf}} \\ \mathbf{S}(\vec{\alpha}) \cdot (\vec{x}_{\text{C,mf}} - \vec{x}_{\text{D,mf}}) \end{pmatrix}, \quad (4.48)$$

zum anderen kann man die molekülfesten kartesischen Koordinaten mit Hilfe der internen Koordinaten ausdrücken:

$$\vec{x}_{\text{A,mf}} = \begin{pmatrix} -r_1 \sin \rho_1 \\ 0 \\ -r_1 \cos \rho_1 \end{pmatrix}, \quad \vec{x}_{\text{C,mf}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ r_3 \end{pmatrix}, \quad \vec{x}_{\text{D,mf}} = \begin{pmatrix} -r_2 \sin \rho_2 \cos \gamma \\ r_2 \sin \rho_2 \sin \gamma \\ r_3 + r_2 \cos \rho_2 \end{pmatrix}. \quad (4.49)$$

so kann man aus den Gleichungen (4.48), (4.49) und (4.38) die inverse Koordinatentransformation $\vec{t}(\vec{q})$ erhalten

$$\vec{t}(\vec{q}) = \begin{pmatrix} -r_1[(\cos \alpha_1 \cos \alpha_2 \cos \alpha_3 - \sin \alpha_1 \sin \alpha_3) \cdot \sin \rho_1 + (\cos \alpha_1 \sin \alpha_2) \cdot \cos \rho_1] \\ -r_1[(\cos \alpha_1 \sin \alpha_3 + \sin \alpha_1 \cos \alpha_2 \cos \alpha_3) \cdot \sin \rho_1 + (\sin \alpha_1 \sin \alpha_2) \cdot \cos \rho_1] \\ -r_1[(-\sin \alpha_2 \cos \alpha_3) \cdot \sin \rho_1 + \cos \alpha_2 \cdot \cos \rho_1] \\ -r_3 \cdot \cos \alpha_1 \sin \alpha_2 \\ -r_3 \cdot \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \\ -r_3 \cdot \cos \alpha_2 \\ r_2[\cos \alpha_1 \cos \alpha_2 \sin \rho_2 \cos(\alpha_3 - \gamma) - \sin \alpha_1 \sin \rho_2 \sin(\alpha_3 - \gamma) - \cos \alpha_1 \sin \alpha_2 \cos \rho_2] \\ r_2[\sin \alpha_1 \cos \alpha_2 \sin \rho_2 \cos(\alpha_3 - \gamma) + \cos \alpha_1 \sin \rho_2 \sin(\alpha_3 - \gamma) - \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \cos \rho_2] \\ -r_2[\sin \alpha_2 \sin \rho_2 \cos(\alpha_3 - \gamma) + \cos \alpha_2 \cos \rho_2] \end{pmatrix}. \quad (4.50)$$

4.3.4 Auswahl des Verfahrens

Damit sind die Elemente $\tilde{g}_{k,l}(\vec{q})$ und $\tilde{h}_l(\vec{q})$, die durch die Gleichungen (4.9), (4.11) und (4.13) definiert sind, entweder durch (4.39), (4.44) bis (4.47) und (4.50) oder aus den Gleichungen (4.15) und (4.16) mit (4.50) und einer Matrixinversion bestimmt.

Jedes Verfahren hat seine Vor- und Nachteile und es richtet sich schließlich nach den vorhandenen Ressourcen, welches zur Anwendung kommt. Im Gegensatz zu Handy haben wir uns für das Verfahren 2 entschieden, um die in [3] veröffentlichten und in [27] korrigierten Terme zu verifizieren. Dies war notwendig, da die Definition des Torsionswinkel nicht aus diesen Arbeiten hervorging.

Bei der Invertierung der 9×9 -Matrix hat dann in der Tat das verwendete Algebra-Computerprogramm (Punimax (Maxima 4.153, 1990)) „alle viere von sich gestreckt“. Die Blockstruktur der Matrix $\mathbf{t}'(\vec{q})$ hat zum sukzessiven Lösen von linearen Gleichungssystemen inspiriert. Die einzelnen Teilprobleme waren dann für das Algebraprogramm problemlos lösbar.

Das Verfahren 2 kann beispielsweise angewendet werden, um die zur Berechnung der Matrixelemente notwendige Funktionaldeterminante zu erhalten: Die Funktionaldeterminante kann als Determinante der Ableitung der der inversen Koordinatentransformation $\vec{t}'(\vec{q})$ gewonnen werden (siehe Gleichungen (4.17) und (4.50)) und deren Betrag ergibt sich zu:

$$|\det \vec{t}'(\vec{q})| = r_1^2 \cdot r_2^2 \cdot r_3^2 \cdot \sin \rho_1 \cdot \sin \rho_2 \cdot \sin \alpha_2 =: f_1(r_1, r_2, r_3) \cdot f_2(\rho_1, \rho_2) \cdot f_3(\alpha_2). \quad (4.51)$$

4.3.5 Der Zusammenhang von Eulerwinkeln und Drehimpulsen

Der Zusammenhang zwischen einer Drehachse⁵ \vec{e}_α , dem zugehörigen Drehwinkel α und Drehimpulsoperator \hat{J} ist nach [34] gegeben durch:

$$\hat{J} \cdot \vec{e}_\alpha = -i \frac{\partial}{\partial \alpha}. \quad (4.52)$$

Da im Fall der vorliegenden Arbeit der elektronische Bahndrehimpuls \hat{L} eine nicht unerhebliche Rolle spielt, soll – gemäß der Anmerkung in [27] – zwischen dem Drehimpuls \hat{R} des Kerngerüsts

⁵ \vec{e}_α als Koordinatendarstellung der Achse \hat{e}_α .

und dem rovibronischen Gesamtdrehimpuls $\hat{J} = \hat{R} + \hat{L}$ (Spin bleibt unberücksichtigt, also eigentlich \hat{N}) unterschieden werden.

In der Veröffentlichung von Handy [3] wurden in einem weiteren Schritt die Eulerwinkel $\vec{\alpha}$ durch Drehimpulsoperatoren im molekülfesten Koordinatensystem \hat{R} (Handy verwendet die Bezeichnung \hat{J}) ersetzt. Dazu werden mit Hilfe der Drehmatrizen die zu den Eulerwinkeln gehörenden Achsen in molekülfesten Koordinaten ausgedrückt. Daraus ergeben sich mit Gleichung (4.52):

$$\begin{aligned} -i \frac{\partial}{\partial \alpha_1} &= -\sin \alpha_2 \cos \alpha_3 \hat{R}_1 + \sin \alpha_2 \sin \alpha_3 \hat{R}_2 + \cos \alpha_2 \hat{R}_3 \\ -i \frac{\partial}{\partial \alpha_2} &= +\sin \alpha_3 \hat{R}_1 + \cos \alpha_3 \hat{R}_2 \\ -i \frac{\partial}{\partial \alpha_3} &= \hat{R}_3 \end{aligned} \quad (4.53)$$

Nach Ersetzen der partiellen Ableitungen durch die Drehimpulsoperatoren (man beachte die imaginäre Einheit i) und nachdem die gemischten Anteile der Drehimpulsoperatoren $\hat{R}_i \hat{R}_j$, $i \neq j$ durch deren Kommutatoren⁶ $[\hat{R}_i, \hat{R}_j] = -i \epsilon_{ijk} \hat{R}_k$ und Antikommutatoren $[\hat{R}_i, \hat{R}_j]_+$ ausgedrückt werden, erhält man den kinetischen Anteil für den exakten neundimensionalen Schwingungs–Rotations–Hamiltonoperator, der in Anhang B der Veröffentlichung von Handy [3] angegeben ist⁷, wenn man nach dem in Anhang B.2 beschriebenen Verfahren den von den Abstandskordinaten abhängigen Anteil der Funktionaldeterminante $f_1(r_1, r_2, r_3) = r_1^2 \cdot r_2^2 \cdot r_3^2$ wegtransformiert hat.

Der Clou für den resultierenden Operator der kinetischen Energie ist, daß er nach Konstruktion [3] nicht mehr von den Eulerwinkeln abhängt, falls molekülfeste Drehimpulsoperatoren verwendet wurden.

4.4 Vorgenommene Näherungen

4.4.1 Beschränkung auf eine Rotation

Die erste der verwendeten Näherungen, die zur Verringerung der zu betrachtenden Koordinaten führt, sei die in Kapitel 3 schon angesprochene Abkopplung der nicht zum Renner–Teller Effekt beitragenden Rotationen. Zum einen sind die Anregungsenergien klein, zum anderen sind die außerdiagonalen Kopplungsterme, die die Drehimpulsoperatoren \hat{R}_1 und \hat{R}_2 beinhalten, klein im Vergleich zu denen, die \hat{R}_3 beinhalten, insbesondere wenn man sich der für den Renner–Teller Effekt wichtigen linearen Geometrie nähert und nahezu einen symmetrischen Rotator vorliegen hat. Folglich gelingt die Umsetzung mittels der Vernachlässigung sämtlicher Außerdiagonalelemente der Matrix \tilde{g} , die \hat{R}_1 und \hat{R}_2 enthalten, verbunden mit der anschließenden Separation der Anteile, die nur \hat{R}_1 und \hat{R}_2 enthalten.

Damit „überlebt“ nur der Drehimpulsoperator \hat{R}_3 und für die folgenden Betrachtungen verwenden wir zum einen den zugehörigen Eulerwinkel α_3 , zum anderen vereinfacht man den Zusammenhang zwischen raumfestem und molekülfestem Koordinatensystem [35, 36] dadurch,

⁶Für molekülfeste Operatoren gelten die anomalen Kommutatorregeln.

⁷Abgesehen von der Koordinaten ρ_i anstelle θ_i .

daß die Ursprünge ($O_{\text{rf}} = O_{\text{mf}}$) und die $e_3^{(i)}$ -Achsen der Koordinatensysteme miteinander identifiziert werden. Neben der Verringerung der Anzahl an zu betrachtender Koordinaten – und damit auch in exponentieller Weise die Dimensionalität des zu lösenden Diagonalisierungsproblems erfüllt der genäherte Hamiltonoperator \hat{H}_{1rot} die Beziehung:

$$[\hat{H}_{\text{1rot}}, \hat{J}_3] = 0, \quad (4.54)$$

was in Anhang E.2 abgeleitet wird und unter anderem bedeutet, daß die zu \hat{J}_3 gehörende Quantenzahl K eine gute Quantenzahl ist⁸. Zu weiteren Auswirkungen von (4.54), die sich direkt aus Theoremen elementarer Quantenmechanik [37] ergeben, sei auf Abschnitt 7.5.1 verwiesen.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß das Einfrieren der Rotationen (hier bewerkstelligt durch $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$) zwar den oben beschriebenen Zusammenhang der Koordinatensysteme herstellen könnte (vorausgesetzt rfKS und mfKS besäßen denselben Ursprung), aber nicht den gleichen Operator liefern würde wie bei Vernachlässigung der entsprechenden Kopplung. Im erstgenannten Fall ist der Weg über die zweite Methode (d. h. klassische Hamiltonfunktion, Einführen der gewünschten Randbedingung und Quantisierung mittels Podolsky-Transformation) unerlässlich [38].

4.4.2 Kopplungen mit Abstandskoordinaten

Im zweiten Schritt werden sämtliche Außerdiagonalelemente der $\tilde{\mathbf{g}}$ -Matrix vernachlässigt, die Ableitungen nach den Abstandskoordinaten r_1, r_2, r_3 beinhalten. Das Standardseparationsverfahren liefert den kinetischen Anteil des Hamiltonoperators in Abhängigkeit von den ein- und zweifachen partiellen Ableitungen nach den Koordinaten ρ_1, ρ_2, γ und α_3 . Der Operator weist noch funktionelle Abhängigkeiten von den Abstandskoordinaten auf, die durch Einsetzen der Werte für die Gleichgewichtsgeometrien beseitigt werden.

Für das alternative Einfrieren der Bindungslängen gilt analoges zum Einfrieren der Rotationen aus dem vorherigen Unterabschnitt.

4.5 Transformation der Torsions- und Rotationskoordinate

Um eine symmetrischere Beschreibung zu ermöglichen und den Operator zu vereinfachen werden die Torsionskoordinate γ und die verbleibende Rotationskoordinate α_3 , die mfKS und rfKS aneinander koppelt, linear zu den Koordinaten φ_1 und φ_2 kombiniert. φ_i ($i = 1, 2$) beschreibt den Winkel zwischen der $\hat{e}_1\hat{e}_3$ -Ebene des raumfesten Koordinatensystems und der Ebene, die durch die Atome A, B und C (falls $i = 1$) bzw. B, C und D (falls $i = 2$) aufgespannt werden, also die Rotation der terminalen Atome um die B–C Kernverbindungsachse. Den Zusammenhang stellt Abbildung 4.2 her, wobei dort die Pfeilrichtung positives Vorzeichen der entsprechenden Winkel bedeutet.

⁸Wegen des später in die Betrachtungen einfließenden elektronischen Drehimpulses wird hier wieder $\hat{J}_3 = \hat{R}_3 + \hat{L}_3$ betrachtet.

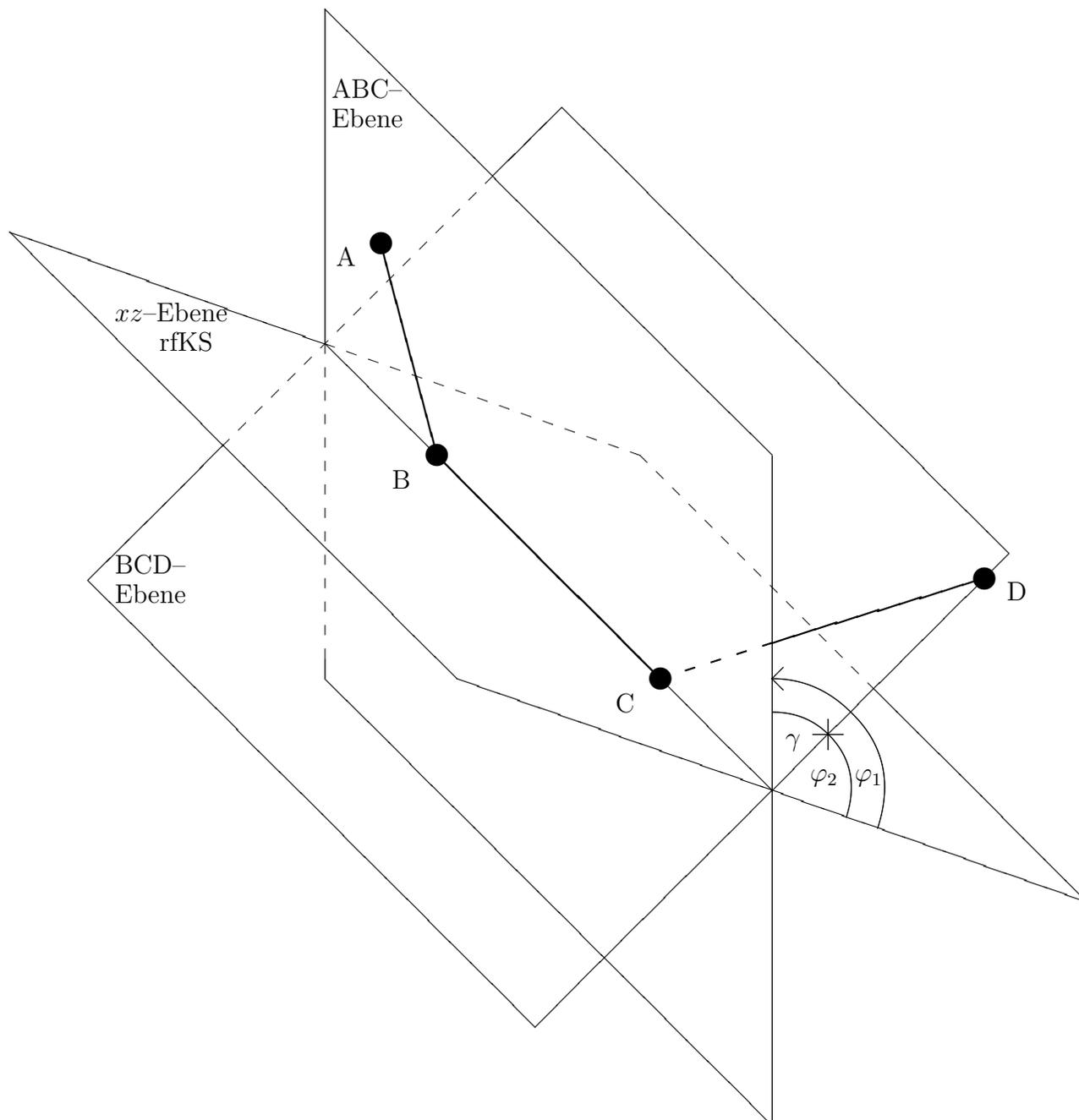


Abbildung 4.2: Die Lage unterschiedlicher Ebenen im vieratomigen Molekül ABCD und die Bedeutung der Winkel φ_1 und φ_2

Deshalb besteht zwischen den Winkeln die folgende lineare Transformation⁹:

$$\begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_3 \\ \alpha_3 - \gamma \end{pmatrix} \iff \begin{pmatrix} \alpha_3 \\ \gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_1 - \varphi_2 \end{pmatrix}. \quad (4.55)$$

Was sich für die Ableitungen nach den Koordinaten ergibt, läßt sich gemäß den Gleichungen (4.6) und (4.7) aus Abschnitt 4.1 leicht ermitteln:

⁹Daß die gewählte Transformation sinnvoll ist, hat sich schon in Gleichung (4.50) gezeigt: γ trat dort nur als Linearkombination $\alpha_3 - \gamma$ auf.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \alpha_3} &= \frac{\partial \varphi_1}{\partial \alpha_3} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi_1} + \frac{\partial \varphi_2}{\partial \alpha_3} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi_2} = \frac{\partial}{\partial \varphi_1} + \frac{\partial}{\partial \varphi_2} \\
\frac{\partial}{\partial \gamma} &= \frac{\partial \varphi_1}{\partial \gamma} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi_1} + \frac{\partial \varphi_2}{\partial \gamma} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi_2} = -\frac{\partial}{\partial \varphi_2} \\
\frac{\partial^2}{\partial \alpha_3^2} &= \frac{\partial^2}{\partial \varphi_1^2} + 2 \frac{\partial^2}{\partial \varphi_1 \partial \varphi_2} + \frac{\partial^2}{\partial \varphi_2^2} \\
\frac{\partial^2}{\partial \alpha_3 \partial \gamma} &= -\frac{\partial^2}{\partial \varphi_1 \partial \varphi_2} - \frac{\partial^2}{\partial \varphi_2^2} \\
\frac{\partial^2}{\partial \gamma^2} &= \frac{\partial^2}{\partial \varphi_2^2}
\end{aligned} \tag{4.56}$$

$$\tag{4.57}$$

Diese Koordinaten bieten den Vorteil, daß gemischte Ableitungen vom Typ

$$\frac{\partial^2}{\partial \rho_i \partial \varphi_i}, \quad \text{für } i = 1, 2 \tag{4.58}$$

verschwinden.

4.6 Der Operator \hat{T}_{4d} der kinetischen Energie der Kerne

Nachdem nun die Anzahl der Koordinaten auf vier „abgespeckt“ werden konnte, soll nun an dieser Stelle das erste Mal der so erhaltene Operator der kinetischen Energie der Kerne \hat{T}_{4d} präsentiert werden. Nach den bis jetzt vorgenommenen Transformationen, hat der Operator \hat{T}_{4d} die folgende Gestalt:

$$\begin{aligned}
-2\hat{T}_{4d} &= \left(\frac{2 \cos \rho_1}{M_B r_1 r_3} + \frac{1}{\mu_1 r_1^2} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right) \cdot \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho_1^2} + \frac{\cos \rho_1}{\sin \rho_1} \frac{\partial}{\partial \rho_1} + \frac{1}{\sin^2 \rho_1} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_1^2} \right) \\
&+ \left(\frac{2 \cos \rho_2}{M_C r_2 r_3} + \frac{1}{\mu_2 r_2^2} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right) \cdot \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho_2^2} + \frac{\cos \rho_2}{\sin \rho_2} \frac{\partial}{\partial \rho_2} + \frac{1}{\sin^2 \rho_2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_2^2} \right) \\
&- \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \varphi_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \varphi_2^2} \right) \\
&- 2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \left(\frac{\cos \rho_1}{M_B r_1 r_3} + \frac{\cos \rho_2}{M_C r_2 r_3} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2} \\
&- 2 \sin(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{1}{\sin \rho_2} \left(\frac{\cos \rho_1 \cos \rho_2}{M_B r_1 r_3} + \frac{1}{M_C r_2 r_3} + \frac{\cos \rho_2}{\mu_3 r_3^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \varphi_2} \\
&+ 2 \sin(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{1}{\sin \rho_1} \left(\frac{1}{M_B r_1 r_3} + \frac{\cos \rho_1 \cos \rho_2}{M_C r_2 r_3} + \frac{\cos \rho_1}{\mu_3 r_3^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \rho_2 \partial \varphi_1} \\
&- 2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{1}{\sin \rho_1 \sin \rho_2} \left(\frac{\cos \rho_2}{M_B r_1 r_3} + \frac{\cos \rho_1}{M_C r_2 r_3} + \frac{\cos \rho_1 \cos \rho_2}{\mu_3 r_3^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \varphi_1 \partial \varphi_2} \\
&+ 2 \left(-\frac{\sin \rho_1}{M_B r_1 r_3} + \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\sin \rho_2}{M_C r_2 r_3} \right) \frac{\partial}{\partial \rho_1} \\
&+ 2 \left(\cos(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\sin \rho_1}{M_B r_1 r_3} - \frac{\sin \rho_2}{M_C r_2 r_3} \right) \frac{\partial}{\partial \rho_2} \\
&- 2 \sin(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{1}{\sin \rho_1} \left(\frac{\cos \rho_1 \sin \rho_2}{M_C r_2 r_3} \right) \frac{\partial}{\partial \varphi_1} \\
&+ 2 \sin(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{1}{\sin \rho_2} \left(\frac{\sin \rho_1 \cos \rho_2}{M_B r_1 r_3} \right) \frac{\partial}{\partial \varphi_2} \\
&- 2 \left(\frac{\cos \rho_1}{M_B r_1 r_3} + \frac{\cos \rho_2}{M_C r_2 r_3} \right), \quad \text{mit} \\
\frac{1}{\mu_1} &= \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}; \quad \frac{1}{\mu_2} = \frac{1}{M_C} + \frac{1}{M_D}; \quad \frac{1}{\mu_3} = \frac{1}{M_B} + \frac{1}{M_C}.
\end{aligned} \tag{4.59}$$

$$\tag{4.60}$$

Anzumerken ist, daß sich nach Gleichung (4.17) bei Berechnungen der Matrixelemente der Betrag der reduzierten Funktionaldeterminante

$$f_2(\rho_1, \rho_2) = \sin \rho_1 \cdot \sin \rho_2 \tag{4.61}$$

zu berücksichtigen ist.

Der in Gleichung (4.59) angegebene Operator stellt noch nicht die entgültige Form dar, die weiter unten schließlich zur Lösung des Eigenwertproblems herangezogen wird. Es bietet sich aber die Möglichkeit, innezuhalten und unterschiedliche Lösungsstrategien zu diskutieren. Insbesondere stellt sich nun erstmals die Frage nach dem Basissatz, der zur Lösung des Problems herangezogen werden soll. Die Auseinandersetzung mit dieser Frage und daraus resultierende weitere Transformationen des Hamiltonoperators werden im folgenden Kapitel dargelegt.

Kapitel 5

Prinzipieller Weg zur Lösung des EWP

Der Hamiltonoperator

$$\hat{H}_{4d} = \hat{T}_{4d} + \hat{V}_{4d} \quad (5.1)$$

wird in einen Anteil nullter Ordnung

$$\hat{H}_{4d}^{(0)} = \hat{T}_{4d}^{(0)} + \hat{V}_{4d}^{(0)} \quad (5.2)$$

und in einen Störanteil¹

$$\hat{H}'_{4d} = \hat{T}'_{4d} + \hat{V}'_{4d} \quad (5.3)$$

zerlegt unter der Maßgabe, daß die Störung klein zu wählen ist. Man löst das Eigenwertproblem in nullter Ordnung und bestimmt die Basis der Eigenfunktionen (indem man $\hat{H}_{4d}^{(0)}$ so wählt, daß sich daraus eine Differentialgleichung mit bekannter Lösung konstruieren läßt). Dann ermittelt man den Beitrag der Störung in der Basis der Eigenfunktionen zu $\hat{H}_{4d}^{(0)}$.

Das Potential \hat{V}_{4d} , auf dessen Entwicklung im Anhang F.1 noch genauer eingegangen wird, soll aus berechneten Daten als Funktion der Koordinaten ρ_1 , ρ_2 und $\gamma = \varphi_1 - \varphi_2$ angefitet werden. Gegenstand der Betrachtung sei aber weiterhin hauptsächlich der Operator \hat{T}_{4d} der kinetischen Energie der Kerne, dem wir uns nun wieder zuwenden:

5.1 Die Suche nach passenden Basisfunktionen

Die ersten beiden Zeilen von Gleichung (4.59) beinhalten die Darstellung des Quadrats eines Drehimpulsoperators \hat{J}^2 in Kugelkoordinaten [39] und legen eine Behandlung des Problems mit Hilfe einer Basis aus Kugel(flächen)funktionen bzw. assoziierten (=zugeordneten) Legendrefunktionen nahe. (Siehe dazu Anhang C.3).

Vorteilhaft ist die Wahl dieser Basis, weil nach Konstruktion die funktionelle Abhängigkeit (abgesehen von einem \cos -Term) für die ersten beiden Zeilen des Operators \hat{T}_{4d} in Gleichung (4.59) voll getroffen wurde. Schwierigkeiten treten bei der Betrachtung des Potentials auf, da es überhaupt nicht im Operator nullter Ordnung integriert ist. Zum einen müsste das Potential in eine mehrdimensionale Fourierreihe entwickelt werden, zum anderen – und wesentlich

¹ „/'“ bedeutet in diesem Zusammenhang nicht Ableitung nach der unabhängigen Variable.

gewichtiger – haben nach Anhang D.2 die reinquadratischen Terme des Potentials einen um Größenordnungen gewaltigeren Vorfaktor als er im kinetischen Anteil auftaucht. Das bedeutet, daß außerdiagonale Elemente im Störanteil \hat{H}'_{4d} ziemlich groß werden können, was sich wiederum negativ auf das Diagonalisierungsverfahren auswirkt.

Betrachtet man nahezu lineare Geometrien (ρ_i klein), und entwickelt man die Winkel ρ_i um 0, so zeigt sich, daß die ersten beiden Zeilen der Gleichung (4.59) gegen die Differentialgleichung zweier unabhängiger zweidimensionaler harmonischer Oszillatoren konvergiert (unter Hinzunahme zweier ungekoppelter harmonischer Potentialterme). Dies beseitigt das oben angesprochene Problem mit großen Störanteilen und legt nahe, dieses Problem – da die lineare Geometrie ein großes Gewicht besitzt – mit Hilfe einer Basis von assoziierten Laguerreschen Polynomen zu lösen (siehe auch Anhang C.2). Aber nichts ist umsonst, und so zieht die Behandlung mit assoziierten Laguerreschen Polynomen einige anderweitig gelagerte Probleme nach sich:

1. Zur Lösung des Problems müssen Matrixelemente der Form:

$$\begin{aligned} \langle \psi_i | \hat{H}_{4d} | \psi_j \rangle &= \int_0^\pi \sin \rho_1 d\rho_1 \int_0^\pi \sin \rho_2 d\rho_2 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \\ &\times \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \psi_i^*(\rho_1, \rho_2, \varphi_1, \varphi_2) \hat{H}_{4d} \psi_j(\rho_1, \rho_2, \varphi_1, \varphi_2) \end{aligned} \quad (5.4)$$

behandelt werden. Falls Kugelfunktionen verwendet werden, passen sowohl die Funktionaldeterminante als auch die Integrationsgrenzen und mit Hilfe von Rekursionsformeln können diese Integrale leicht gelöst werden. Bei Verwendung von assoziierten Laguerrepolynomen als Basis würde es sich als vorteilhaft erweisen, das aus der Funktionaldeterminante stammende Element

$$\begin{aligned} f_2(\rho_1, \rho_2) &= \sin \rho_1 \cdot \sin \rho_2 \quad \text{durch} \\ f_2^{(s)}(\rho_1, \rho_2) &:= \rho_1 \cdot \rho_2 \end{aligned}$$

zu ersetzen. Durch die unten beschriebene Transformation wird der vorhandene Operator dem passenden ähnlicher und auch hier fällt die zur Berechnung der Matrixelemente notwendige Integration nach den Variablen ρ_1 und ρ_2 ins Wasser, denn die notwendigen Elemente ergeben sich auch in diesem Fall aus Rekursionsformeln (siehe Anhang C.2.1). Als Folge der Transformation des Integrationselements treten weitere Terme auf und der kinetische Anteil des Operators wird unübersichtlicher. Desweiteren sind die Integrationsgrenzen für die Integration über ρ_i unpassend für die Behandlung mit assoziierten Laguerreschen Polynomen (π anstelle ∞). Wie allerdings Anhang D.3 zeigt, führt das nur zu vernachlässigbaren Fehlern.

2. Nachteilig wirkt sich (nach Konstruktion) auch ein Auftreten größerer Winkel ρ_i aus. Dann müssen mehr Basisfunktionen zur Beschreibung verwendet werden und das Problem bläht sich auf.

Es soll – wie oben schon angedeutet – trotz der Einschränkungen eine Behandlung mit Hilfe von assoziierten Laguerreschen Polynomen nun näher beleuchtet werden.

5.2 Transformation der Funktionaldeterminante

Die Transformation der Funktionaldeterminante bewerkstelligt man mit einem Verfahren, dessen ausführliche Darstellung (für eine Veränderliche) in Anhang B.2 wiedergegeben ist und das zu folgendem Ergebnis führt:

Die Abbildung der Funktionaldeterminante $f(\rho)$ auf das Integrationselement $f(\rho) \cdot s(\rho)$:

$$f(\rho) \rightarrow f(\rho) \cdot s(\rho) \quad (5.5)$$

ist mit einer Transformation der folgenden Operatoren verbunden, wobei die untenstehenden Abbildungsvorschriften gelten:

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \rightarrow \frac{s'(\rho)}{2s(\rho)} + \frac{\partial}{\partial \rho} \quad (5.6)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \rightarrow -\left(\frac{s'(\rho)}{2s(\rho)}\right)^2 + \frac{s''(\rho)}{2s(\rho)} + \frac{s'(\rho)}{s(\rho)} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{\partial^2}{\partial \rho^2}. \quad (5.7)$$

In unserem Fall gilt:

$$\begin{aligned} f(\rho_i) &= \sin \rho_i; & f(\rho_i) \cdot s(\rho_i) &= \rho_i \\ \iff s(\rho_i) &= \frac{\rho_i}{\sin \rho_i}, & i &= 1, 2, \end{aligned} \quad (5.8)$$

was zu der unten angegebenen Transformation der partiellen Ableitungen nach ρ_i führt:

$$\frac{\partial}{\partial \rho_i} \rightarrow \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\rho_i} - \frac{\cos \rho_i}{\sin \rho_i} \right) + \frac{\partial}{\partial \rho_i} \quad (5.9)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \rho_i^2} &\rightarrow -\frac{\cos \rho_i}{\sin \rho_i} \left(\frac{1}{\rho_i} - \frac{1}{\sin \rho_i} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{1 - \cos \rho_i}{\sin \rho_i} \right)^2 - \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\rho_i} - \frac{\cos \rho_i}{\sin \rho_i} \right)^2 \\ &\quad + \left(\frac{1}{\rho_i} - \frac{\cos \rho_i}{\sin \rho_i} \right) \frac{\partial}{\partial \rho_i} + \frac{\partial^2}{\partial \rho_i^2}. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Gemäß Anhang B.2 sind nun folgende Matrixelemente zu betrachten:

$$\begin{aligned} \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle &= \langle \psi_i^{(s)} | \hat{H}^{(s)} | \psi_j^{(s)} \rangle \\ &= \int_0^\pi \rho_1 d\rho_1 \int_0^\pi \rho_2 d\rho_2 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \left(\psi_i^{(s)} \right)^* (\rho_1, \rho_2, \varphi_1, \varphi_2) \hat{H}^{(s)} \psi_j^{(s)} (\rho_1, \rho_2, \varphi_1, \varphi_2). \end{aligned} \quad (5.11)$$

5.3 Der Operator $\hat{T}_{4d}^{(s)}$ bezogen auf das Integrationselement $f_2^{(s)}(\rho_1, \rho_2) = \rho_1 \cdot \rho_2$

Nach dem im vorherigen Unterabschnitt gesagten, erhält man mit Hilfe der Abbildungen (5.9) und (5.10) aus (4.59) dem im folgenden verwendeten Operator, der sich auf das Volumenelement $f_2^{(s)}(\rho_1, \rho_2) = \rho_1 \cdot \rho_2$ bezieht:

$$\begin{aligned}
-2\hat{T}_{4d}^{(s)} &= \left(\frac{2 \cos \rho_1}{M_B r_1 r_3} + \frac{1}{\mu_1 r_1^2} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \rho_1^2} \\
&+ \left(\frac{2 \cos \rho_2}{M_C r_2 r_3} + \frac{1}{\mu_2 r_2^2} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \rho_2^2} \\
&+ \left[\frac{1}{\sin^2 \rho_1} \left(\frac{2 \cos \rho_1}{M_B r_1 r_3} + \frac{1}{\mu_1 r_1^2} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right) - \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right] \frac{\partial^2}{\partial \varphi_1^2} \\
&+ \left[\frac{1}{\sin^2 \rho_2} \left(\frac{2 \cos \rho_2}{M_C r_2 r_3} + \frac{1}{\mu_2 r_2^2} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right) - \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right] \frac{\partial^2}{\partial \varphi_2^2} \\
&- 2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \left(\frac{\cos \rho_1}{M_B r_1 r_3} + \frac{\cos \rho_2}{M_C r_2 r_3} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2} \\
&- 2 \sin(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{1}{\sin \rho_2} \left(\frac{\cos \rho_1 \cos \rho_2}{M_B r_1 r_3} + \frac{1}{M_C r_2 r_3} + \frac{\cos \rho_2}{\mu_3 r_3^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \varphi_2} \\
&+ 2 \sin(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{1}{\sin \rho_1} \left(\frac{1}{M_B r_1 r_3} + \frac{\cos \rho_1 \cos \rho_2}{M_C r_2 r_3} + \frac{\cos \rho_1}{\mu_3 r_3^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \rho_2 \partial \varphi_1} \\
&- 2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{1}{\sin \rho_1 \sin \rho_2} \left(\frac{\cos \rho_2}{M_B r_1 r_3} + \frac{\cos \rho_1}{M_C r_2 r_3} + \frac{\cos \rho_1 \cos \rho_2}{\mu_3 r_3^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \varphi_1 \partial \varphi_2} \\
&+ \left\{ \frac{1}{\rho_1} \left(\frac{2 \cos \rho_1}{M_B r_1 r_3} + \frac{1}{\mu_1 r_1^2} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right) - \frac{2 \sin \rho_1}{M_B r_1 r_3} - \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \right. \\
&\quad \times \left[\left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{\cos \rho_2}{\sin \rho_2} \right) \left(\frac{\cos \rho_1}{M_B r_1 r_3} + \frac{\cos \rho_2}{M_C r_2 r_3} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right) - \frac{2 \sin \rho_2}{M_C r_2 r_3} \right] \left. \right\} \frac{\partial}{\partial \rho_1} \\
&+ \left\{ \frac{1}{\rho_2} \left(\frac{2 \cos \rho_2}{M_C r_2 r_3} + \frac{1}{\mu_2 r_2^2} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right) - \frac{2 \sin \rho_2}{M_C r_2 r_3} - \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \right. \\
&\quad \times \left[\left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{\cos \rho_1}{\sin \rho_1} \right) \left(\frac{\cos \rho_1}{M_B r_1 r_3} + \frac{\cos \rho_2}{M_C r_2 r_3} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right) - \frac{2 \sin \rho_1}{M_B r_1 r_3} \right] \left. \right\} \frac{\partial}{\partial \rho_2} \\
&+ \sin(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{1}{\sin \rho_1} \\
&\quad \times \left[\left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{\cos \rho_2}{\sin \rho_2} \right) \left(\frac{1}{M_B r_1 r_3} + \frac{\cos \rho_1 \cos \rho_2}{M_C r_2 r_3} + \frac{\cos \rho_1}{\mu_3 r_3^2} \right) - \frac{2 \cos \rho_1 \sin \rho_2}{M_C r_2 r_3} \right] \frac{\partial}{\partial \varphi_1} \\
&- \sin(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{1}{\sin \rho_2} \\
&\quad \times \left[\left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{\cos \rho_1}{\sin \rho_1} \right) \left(\frac{\cos \rho_1 \cos \rho_2}{M_B r_1 r_3} + \frac{1}{M_C r_2 r_3} + \frac{\cos \rho_2}{\mu_3 r_3^2} \right) - \frac{2 \sin \rho_1 \cos \rho_2}{M_B r_1 r_3} \right] \frac{\partial}{\partial \varphi_2} \\
&+ \hat{C}_0^{(s)},
\end{aligned} \tag{5.12}$$

mit $\mu_i, i = 1, 2, 3$ gemäß Gleichung (4.60).

Dieser Operator ist auch in den Gleichungen (6) bis (8) in der Veröffentlichung von Perić und Mitarbeitern [31] angegeben.

Für den Anteil $\hat{C}_0^{(s)}$, der keine partiellen Ableitungen enthält ergibt sich nach wenigen Umformungen:

$$\begin{aligned}
\hat{C}_0^{(s)} &= -2 \left(\frac{\cos \rho_1}{M_B r_1 r_3} + \frac{\cos \rho_2}{M_C r_2 r_3} \right) \\
&+ \left(-\frac{\sin \rho_1}{M_B r_1 r_3} + \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\sin \rho_2}{M_C r_2 r_3} \right) \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{\cos \rho_1}{\sin \rho_1} \right) \\
&+ \left(\cos(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\sin \rho_1}{M_B r_1 r_3} - \frac{\sin \rho_2}{M_C r_2 r_3} \right) \left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{\cos \rho_2}{\sin \rho_2} \right) \\
&- \frac{1}{2} \left(\frac{\cos \rho_1}{M_B r_1 r_3} + \frac{\cos \rho_2}{M_C r_2 r_3} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right) \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{\cos \rho_1}{\sin \rho_1} \right) \left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{\cos \rho_2}{\sin \rho_2} \right) \\
&+ \frac{1}{4} \left(\frac{2 \cos \rho_1}{M_B r_1 r_3} + \frac{1}{\mu_1 r_1^2} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right) \cdot \left(1 + \frac{1}{\sin^2 \rho_1} - \frac{1}{\rho_1^2} \right) \\
&+ \frac{1}{4} \left(\frac{2 \cos \rho_2}{M_C r_2 r_3} + \frac{1}{\mu_2 r_2^2} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right) \cdot \left(1 + \frac{1}{\sin^2 \rho_2} - \frac{1}{\rho_2^2} \right)
\end{aligned} \tag{5.13}$$

Dieser Anteil kann als Beitrag zum Potential verstanden werden. Im Endeffekt ist nach Anhang D.2 eine Vernachlässigung von $\hat{C}_0^{(s)}$ möglich (und schlägt sich deshalb auch nicht in $\hat{T}_{4d}^{(s)(0)}$ nieder). In den folgenden Betrachtungen bis hin zum Abschnitt 5.5.2 wird $\hat{C}_0^{(s)}$ weiterhin mitgenommen (da die dort gegebene Gleichung (5.29) zur Begründung der Vernachlässigbarkeit herangezogen wird).

Durch kleinere Umformungen erreicht man, daß der Anteil nullter Ordnung ($\hat{T}_{4d}^{(s)(0)}$) sichtbar wird:

5.4 Der kinetische Operator nullter Ordnung $\hat{T}_{4d}^{(s)(0)}$

5.4.1 Die Auswahl von $\hat{T}_{4d}^{(s)(0)}$

Die Diskussion zur Auswahl der Basis (Abschnitt 5.1), ein Blick auf die Ausführungen in Anhang C.2 (mit dem Wunsch die dort auftretende reduzierte Masse μ unabhängig von Integrationsvariablen zu wählen) und die Betrachtung von Gleichung (5.12) legt nahe, den folgenden Anteil $\hat{T}_{4d}^{(s)(0)}$ des Operators $\hat{T}_{4d}^{(s)}$ als den Anteil nullter Ordnung anzusehen:

$$\begin{aligned}
-2\hat{T}_{4d}^{(s)(0)} &= \underbrace{\left(\frac{2}{M_B r_1 r_3} + \frac{1}{\mu_1 r_1^2} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right)}_{\frac{1}{m_1}} \cdot \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho_1^2} + \frac{1}{\rho_1} \frac{\partial}{\partial \rho_1} + \frac{1}{\rho_1^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_1^2} \right) \\
&+ \underbrace{\left(\frac{2}{M_C r_2 r_3} + \frac{1}{\mu_2 r_2^2} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right)}_{\frac{1}{m_2}} \cdot \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho_2^2} + \frac{1}{\rho_2} \frac{\partial}{\partial \rho_2} + \frac{1}{\rho_2^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_2^2} \right).
\end{aligned} \tag{5.14}$$

Der zugehörige Potentialanteil $\hat{V}_{4d}^{(0)}$ sollte wie folgt gewählt werden:

$$-2\hat{V}_{4d}^{(0)} = - (k_1 \rho_1^2 + k_2 \rho_2^2), \tag{5.15}$$

damit $\hat{H}_{4d}^{(s)(0)} = \hat{T}_{4d}^{(s)(0)} + \hat{V}_{4d}^{(0)}$ zwei ungekoppelte zweidimensionale isotrope harmonische Oszillatoren beschreibt.

Es sei hier noch angemerkt, daß m_1 und m_2 so gewählt wurden, daß im Operator $\hat{T}_{4d}^{(s)}$ die Anteile der reinen Ableitungen nach ρ_i für $\rho_i \rightarrow 0$ verschwinden (Siehe Gleichung (5.29)). Die Kraftkonstanten k_1 und k_2 sind hingegen nicht festgelegt. Als günstig erweisen sich Werte der diagonalen Kraftkonstanten des Potential an der Minimumsgeometrie. Nach [40] und nach eigenen Erfahrungen haben Veränderungen der k_i keinen bedeutenden Einfluß auf die Lösung des Problems, sofern der Basissatz groß genug gewählt wurde, sie legen (siehe unten) allerdings die verwendete Basis fest.

5.4.2 Die Auswahl der Basisfunktionen

Zu berechnen sind nun Matrixelemente, die die in (5.11) gegebene Struktur besitzen. Die in $\hat{H}_{4d}^{(s)(0)}$ fehlende Kopplung von unterschiedlich indizierten Koordinaten impliziert eine Faktorisierung der Basisfunktionen. In Anhang C.2, wo die Lösung des EWPs eines isotropen, zweidimensionalen harmonischen Oszillators nachgezeichnet ist, werden nach Gleichung (C.13) die Koordinaten ρ und φ separiert. Ein nochmaliger Blick auf (5.11) inspiriert zur Verwendung der von φ abhängigen Funktionen f_n mit:

$$f_n(\varphi) := e^{in\varphi}, \quad n \in \mathbb{Z} \quad (5.16)$$

(ebenen Wellen), deren Orthogonalität sich in der Beziehung

$$\int_0^{2\pi} d\varphi f_m^*(\varphi) f_n(\varphi) = 2\pi \cdot \delta_{m,n} \quad (5.17)$$

widerspiegelt. Danach ist die Integration nach φ_1 und φ_2 mehr eine Verwaltung von Indizes als eine „richtige“ Integration.

Die verbleibenden Radialgleichungen vom Typ (C.14) (siehe Anhang C.2, insbesondere auch die Fußnote auf Seite 154) werden von Funktionen $R_n^{(l)}(\rho)$ nach Gleichung (C.27) gelöst. Das bedeutet, daß die Anwendung von $\hat{H}_{4d}^{(s)(0)}$ auf die Funktionen:

$$\psi_{n_1, l_1, n_2, l_2}(\rho_1, \varphi_1, \rho_2, \varphi_2) := R_{n_1}^{(l_1)}(\rho_1) \cdot f_{l_1}(\varphi_1) \cdot R_{n_2}^{(l_2)}(\rho_2) \cdot f_{l_2}(\varphi_2), \quad (5.18)$$

nach den Ausführungen in Anhang C.2 die Eigenwertgleichung

$$\left(\hat{H}_{4d}^{(s)(0)} - E_{\nu_1, \nu_2} \right) \psi_{n_1, l_1, n_2, l_2}(\rho_1, \varphi_1, \rho_2, \varphi_2) = 0 \quad \text{mit} \quad (5.19)$$

$$E_{\nu_1, \nu_2} = [(\nu_1 + 1)\omega_1 + (\nu_2 + 1)\omega_2] \quad \text{und} \quad (5.20)$$

$$\omega_i = \left(\frac{k_i}{m_i} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad \nu_i = 2n_i - l_i, \quad i = 1, 2 \quad (5.21)$$

liefert².

²Solange noch keine Abfolge für die Matrixelemente der Basisfunktionen festgelegt ist, werden die Basisfunktionen (da einfacher) mit n_i , die Energieeigenwerte mit ν_i indiziert (Zusammenhang gegeben durch (5.21)).

5.4.3 Normierung

Von den Eigenfunktionen $\psi_{n_1, l_1, n_2, l_2}$ gelangt man durch Normierung zu den gesuchten Basisfunktionen. Gemäß (5.11), (5.17) und mit:

$$N_\varphi := \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.22)$$

gilt:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{n_1, l_1, n_2, l_2} | \psi_{n'_1, l'_1, n'_2, l'_2} \rangle &= \quad (5.23) \\ & \int_0^\pi \rho_1 d\rho_1 \int_0^\pi \rho_2 d\rho_2 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 (\psi_{n_1, l_1, n_2, l_2}(\rho_1, \varphi_1, \rho_2, \varphi_2))^* \psi_{n'_1, l'_1, n'_2, l'_2}(\rho_1, \varphi_1, \rho_2, \varphi_2) \\ &= \int_0^\pi \rho_1 d\rho_1 R_{n_1}^{(l_1)}(\rho_1) \cdot R_{n'_1}^{(l'_1)}(\rho_1) \int_0^\pi \rho_2 d\rho_2 R_{n_2}^{(l_2)}(\rho_2) \cdot R_{n'_2}^{(l'_2)}(\rho_2) \\ & \times \int_0^{2\pi} d\varphi_1 f_{l_1}^*(\varphi_1) f_{l'_1}(\varphi_1) \int_0^{2\pi} d\varphi_2 f_{l_2}^*(\varphi_2) f_{l'_2}(\varphi_2) \\ &= \frac{1}{(N_\varphi)^4} \int_0^\pi \rho_1 d\rho_1 R_{n_1}^{(l_1)}(\rho_1) \cdot R_{n'_1}^{(l'_1)}(\rho_1) \int_0^\pi \rho_2 d\rho_2 R_{n_2}^{(l_2)}(\rho_2) \cdot R_{n'_2}^{(l'_2)}(\rho_2) \delta_{l_1, l'_1} \delta_{l_2, l'_2}. \end{aligned}$$

Die Substitution nach (C.15) führt zu:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{n_1, l_1, n_2, l_2} | \psi_{n'_1, l'_1, n'_2, l'_2} \rangle &= \quad (5.24) \\ & \frac{1}{(N_\varphi)^4} \int_0^{(k_1 m_1)^{\frac{1}{2}} \pi^2} d\tilde{\rho}_1 \frac{1}{2(k_1 m_1)^{\frac{1}{2}}} \tilde{R}_{n_1}^{(l_1)}(\tilde{\rho}_1) \cdot \tilde{R}_{n'_1}^{(l'_1)}(\tilde{\rho}_1) \int_0^{(k_2 m_2)^{\frac{1}{2}} \pi^2} d\tilde{\rho}_2 \frac{1}{2(k_2 m_2)^{\frac{1}{2}}} \tilde{R}_{n_2}^{(l_2)}(\tilde{\rho}_2) \cdot \tilde{R}_{n'_2}^{(l'_2)}(\tilde{\rho}_2) \delta_{l_1, l'_1} \delta_{l_2, l'_2}. \end{aligned}$$

Im Anhang D.3 wird gezeigt, daß es für die Matrixelemente unwichtig ist, ob an der oberen Integrationsgrenze $(k_i m_i)^{\frac{1}{2}} \pi^2$ oder ∞ steht. Mit (C.38) und (C.39) ergibt sich dann:

$$\langle \psi_{n_1, l_1, n_2, l_2} | \psi_{n'_1, l'_1, n'_2, l'_2} \rangle = \frac{1}{4(k_1 m_1 k_2 m_2)^{\frac{1}{2}} (N_\varphi)^4 N_{n_1}^{(l_1)} N_{n'_1}^{(l'_1)} N_{n_2}^{(l_2)} N_{n'_2}^{(l'_2)}} \delta_{n_1, n'_1} \delta_{l_1, l'_1} \delta_{n_2, n'_2} \delta_{l_2, l'_2}, \quad (5.25)$$

und man definiert die Basisfunktionen zu:

$$\begin{aligned} \langle \rho_1, \varphi_1, \rho_2, \varphi_2 | n_1, l_1, n_2, l_2 \rangle &:= 2(k_1 m_1 k_2 m_2)^{\frac{1}{4}} (N_\varphi)^2 N_{n_1}^{(l_1)} N_{n_2}^{(l_2)} \psi_{n_1, l_1, n_2, l_2}(\rho_1, \varphi_1, \rho_2, \varphi_2) \quad (5.26) \\ &= 2(k_1 m_1 k_2 m_2)^{\frac{1}{4}} (N_\varphi)^2 N_{n_1}^{(l_1)} N_{n_2}^{(l_2)} R_{n_1}^{(l_1)}(\rho_1) \cdot f_{l_1}(\varphi_1) \cdot R_{n_2}^{(l_2)}(\rho_2) \cdot f_{l_2}(\varphi_2). \end{aligned}$$

Die Berechnung der Matrixelemente von $\hat{H}_{4d}^{(s)(0)}$ in dieser Basisdarstellung ergibt somit den folgenden einfachen Ausdruck:

$$\langle n_1, l_1, n_2, l_2 | \hat{H}_{4d}^{(s)(0)} | n'_1, l'_1, n'_2, l'_2 \rangle = [(\nu_1 + 1)\omega_1 + (\nu_2 + 1)\omega_2] \delta_{n_1, n'_1} \delta_{l_1, l'_1} \delta_{n_2, n'_2} \delta_{l_2, l'_2}, \quad (5.27)$$

mit ω_i und ν_i gemäß Gleichung (5.21).

5.5 Der kinetische Störoperator $\hat{T}_{4d}^{(s)}$

5.5.1 Das Aussehen des kinetischen Störoperators $\hat{T}_{4d}^{(s)}$

Aus Gleichung (5.12) und der Wahl von $\hat{T}_{4d}^{(s)(0)}$ nach (5.14) ergibt sich der verbleibende Operator $\hat{T}_{4d}^{(s)}$ zu:

$$\begin{aligned}
-2\hat{T}_{4d}^{(s)} &= -2 \left(\frac{1 - \cos \rho_1}{M_B r_1 r_3} \right) \frac{\partial^2}{\partial \rho_1^2} \\
&- 2 \left(\frac{1 - \cos \rho_2}{M_C r_2 r_3} \right) \frac{\partial^2}{\partial \rho_2^2} \\
&+ \left[\left(\frac{\cos \rho_1}{\sin^2 \rho_1} - \frac{1}{\rho_1^2} \right) \frac{2}{M_B r_1 r_3} + \left(\frac{1}{\sin^2 \rho_1} - \frac{1}{\rho_1^2} \right) \frac{1}{\mu_1 r_1^2} + \left(\frac{\cos^2 \rho_1}{\sin^2 \rho_1} - \frac{1}{\rho_1^2} \right) \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right] \frac{\partial^2}{\partial \varphi_1^2} \\
&+ \left[\left(\frac{\cos \rho_2}{\sin^2 \rho_2} - \frac{1}{\rho_2^2} \right) \frac{2}{M_C r_2 r_3} + \left(\frac{1}{\sin^2 \rho_2} - \frac{1}{\rho_2^2} \right) \frac{1}{\mu_2 r_2^2} + \left(\frac{\cos^2 \rho_2}{\sin^2 \rho_2} - \frac{1}{\rho_2^2} \right) \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right] \frac{\partial^2}{\partial \varphi_2^2} \\
&- 2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \left(\frac{\cos \rho_1}{M_B r_1 r_3} + \frac{\cos \rho_2}{M_C r_2 r_3} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2} \\
&- 2 \sin(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{1}{\sin \rho_2} \left(\frac{\cos \rho_1 \cos \rho_2}{M_B r_1 r_3} + \frac{1}{M_C r_2 r_3} + \frac{\cos \rho_2}{\mu_3 r_3^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \varphi_2} \\
&+ 2 \sin(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{1}{\sin \rho_1} \left(\frac{1}{M_B r_1 r_3} + \frac{\cos \rho_1 \cos \rho_2}{M_C r_2 r_3} + \frac{\cos \rho_1}{\mu_3 r_3^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \rho_2 \partial \varphi_1} \\
&- 2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{1}{\sin \rho_1 \sin \rho_2} \left(\frac{\cos \rho_2}{M_B r_1 r_3} + \frac{\cos \rho_1}{M_C r_2 r_3} + \frac{\cos \rho_1 \cos \rho_2}{\mu_3 r_3^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \varphi_1 \partial \varphi_2} \\
&- \left\{ \left(\frac{1 - \cos \rho_1}{\rho_1} + \sin \rho_1 \right) \frac{2}{M_B r_1 r_3} + \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \right. \\
&\quad \times \left[\left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{\cos \rho_2}{\sin \rho_2} \right) \left(\frac{\cos \rho_1}{M_B r_1 r_3} + \frac{\cos \rho_2}{M_C r_2 r_3} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right) - \frac{2 \sin \rho_2}{M_C r_2 r_3} \right] \left. \right\} \frac{\partial}{\partial \rho_1} \\
&- \left\{ \left(\frac{1 - \cos \rho_2}{\rho_2} + \sin \rho_2 \right) \frac{2}{M_C r_2 r_3} + \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \right. \\
&\quad \times \left[\left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{\cos \rho_1}{\sin \rho_1} \right) \left(\frac{\cos \rho_1}{M_B r_1 r_3} + \frac{\cos \rho_2}{M_C r_2 r_3} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right) - \frac{2 \sin \rho_1}{M_B r_1 r_3} \right] \left. \right\} \frac{\partial}{\partial \rho_2} \\
&+ \sin(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{1}{\sin \rho_1} \\
&\quad \times \left[\left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{\cos \rho_2}{\sin \rho_2} \right) \left(\frac{1}{M_B r_1 r_3} + \frac{\cos \rho_1 \cos \rho_2}{M_C r_2 r_3} + \frac{\cos \rho_1}{\mu_3 r_3^2} \right) - \frac{2 \cos \rho_1 \sin \rho_2}{M_C r_2 r_3} \right] \frac{\partial}{\partial \varphi_1} \\
&- \sin(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{1}{\sin \rho_2} \\
&\quad \times \left[\left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{\cos \rho_1}{\sin \rho_1} \right) \left(\frac{\cos \rho_1 \cos \rho_2}{M_B r_1 r_3} + \frac{1}{M_C r_2 r_3} + \frac{\cos \rho_2}{\mu_3 r_3^2} \right) - \frac{2 \sin \rho_1 \cos \rho_2}{M_B r_1 r_3} \right] \frac{\partial}{\partial \varphi_2} \\
&+ \hat{C}_0^{(s)},
\end{aligned} \tag{5.28}$$

mit μ_i , $i = 1, 2, 3$ gemäß Gleichung (4.60) und $\hat{C}_0^{(s)}$ nach Gleichung (5.13).

5.5.2 Das Verhalten verschiedener Anteile von $\hat{T}_{4d}^{(s) \prime}$ für $\rho_1, \rho_2 \rightarrow 0$

An dieser Stelle solle anhand von Gleichung (5.28) das asymptotische Verhalten von $-2\hat{T}_{4d}^{(s) \prime}$ für $\rho_1, \rho_2 \rightarrow 0$ betrachtet werden. Dazu werden auftretende trigonometrische Funktionen in Potenzreihen entwickelt und in den Termen nur die erste nichtverschwindende Ordnung betrachtet. Einen Überblick über das asymptotische Verhalten wichtiger Terme gibt Anhang D.1 und damit erhält man aus $-2\hat{T}_{4d}^{(s) \prime}$ für $\rho_1, \rho_2 \rightarrow 0$:

$$\begin{aligned}
-2\hat{T}_{4d}^{(s) \prime} &\asymp -\left(\frac{\rho_1^2}{M_B r_1 r_3}\right) \frac{\partial^2}{\partial \rho_1^2} \\
&- \left(\frac{\rho_2^2}{M_C r_2 r_3}\right) \frac{\partial^2}{\partial \rho_2^2} \\
&+ \frac{1}{3} \left(-\frac{1}{M_B r_1 r_3} + \frac{1}{\mu_1 r_1^2} - \frac{2}{\mu_3 r_3^2}\right) \frac{\partial^2}{\partial \varphi_1^2} \\
&+ \frac{1}{3} \left(-\frac{1}{M_C r_2 r_3} + \frac{1}{\mu_2 r_2^2} - \frac{2}{\mu_3 r_3^2}\right) \frac{\partial^2}{\partial \varphi_2^2} \\
&- 2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \left(\frac{1}{M_B r_1 r_3} + \frac{1}{M_C r_2 r_3} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2}\right) \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2} + \frac{1}{\rho_1 \rho_2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_1 \partial \varphi_2}\right) \\
&+ 2 \sin(\varphi_1 - \varphi_2) \left(\frac{1}{M_B r_1 r_3} + \frac{1}{M_C r_2 r_3} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2}\right) \left(\frac{1}{\rho_1} \frac{\partial^2}{\partial \rho_2 \partial \varphi_1} - \frac{1}{\rho_2} \frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \varphi_2}\right) \\
&- \left[\frac{3\rho_1}{M_B r_1 r_3} + \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\rho_2}{3} \left(\frac{1}{M_B r_1 r_3} - \frac{5}{M_C r_2 r_3} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2}\right)\right] \frac{\partial}{\partial \rho_1} \\
&- \left[\frac{3\rho_2}{M_C r_2 r_3} + \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\rho_1}{3} \left(-\frac{5}{M_B r_1 r_3} + \frac{1}{M_C r_2 r_3} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2}\right)\right] \frac{\partial}{\partial \rho_2} \\
&+ \sin(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\rho_2}{3\rho_1} \left(\frac{1}{M_B r_1 r_3} - \frac{5}{M_C r_2 r_3} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2}\right) \frac{\partial}{\partial \varphi_1} \\
&- \sin(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\rho_1}{3\rho_2} \left(-\frac{5}{M_B r_1 r_3} + \frac{1}{M_C r_2 r_3} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2}\right) \frac{\partial}{\partial \varphi_2} \\
&+ \frac{1}{3} \left(-\frac{4}{M_B r_1 r_3} - \frac{4}{M_C r_2 r_3} + \frac{1}{\mu_1 r_1^2} + \frac{1}{\mu_2 r_2^2} + \frac{2}{\mu_3 r_3^2}\right) \\
&- \frac{1}{3} \left\{ \frac{\rho_1^2}{M_B r_1 r_3} + \rho_1 \rho_2 \left[\left(\frac{1}{6} - \cos(\varphi_1 - \varphi_2)\right) \left(\frac{1}{M_B r_1 r_3} + \frac{1}{M_C r_2 r_3}\right) + \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right] + \frac{\rho_2^2}{M_C r_2 r_3} \right\}
\end{aligned} \tag{5.29}$$

mit $\mu_i, i = 1, 2, 3$ gemäß Gleichung (4.60).

Das bedeutet, daß es Beiträge gibt, die quadratisch $\left(\frac{\partial^2}{\partial \rho_1^2}, \frac{\partial^2}{\partial \rho_2^2}, \text{Anteile von } \hat{C}_0^{(s)}\right)$ oder linear $\left(\frac{\partial}{\partial \rho_1} \text{ und } \frac{\partial}{\partial \rho_2}\right)$ gegen Null gehen. Die fehlenden Anteile von $\hat{C}_0^{(s)}$ und die Terme, die entweder zu den zweifachen Ableitungen nach φ_1 und φ_2 oder zu den gemischten Ableitungen aus ρ_1 und ρ_2 gehören, konvergieren gegen einen konstanten Wert. Andererseits divergieren die Terme zu den gemischten Ableitungen aus ρ_i und φ_j ($i, j = 1, 2; i \neq j$) in der Koordinate ρ_j , die Terme der einfachen partiellen Ableitungen nach φ_j zeigen in ρ_j dasselbe Verhalten – allerdings gehen sie in ρ_i linear gegen Null. Schließlich divergiert der Term der gemischten Ableitungen aus φ_1 und φ_2 in beiden Koordinaten ρ_1 und ρ_2 . Auf die von $\hat{C}_0^{(s)}$ herrührende Anteile wird ab jetzt verzichtet (Begründung siehe Anhang D.2). Im Gegensatz dazu wird auf die oben erwähnten divergierenden Anteile im Abschnitt 5.6.2 näher eingegangen.

5.5.3 Abschließende Umformungen

Im Hinblick auf Berechnung der Matrixelemente von $\hat{H}_{4d}^{(s)'}$ werden an dieser Stelle nochmals Funktionen eingeführt und deren Abhängigkeit von ρ_1 und ρ_2 genauer betrachtet. Grundlage sei $\hat{T}_{4d}^{(s)'}$ gemäß (5.28) und nach (teilweiser) Umordnung und Zusammenfassung der Terme vor den partiellen Ableitungen ergibt sich daraus:

$$\begin{aligned}
-2\hat{T}_{4d}^{(s)'} &= \left(T'_{11}{}^g(\rho_1) \frac{\partial^2}{\partial \rho_1^2} + T'_{1l}{}^u(\rho_1) \frac{\partial}{\partial \rho_1} + T'_{33}{}^g(\rho_1) \frac{\partial^2}{\partial \varphi_1^2} \right) \\
&+ \left(T'_{22}{}^g(\rho_2) \frac{\partial^2}{\partial \rho_2^2} + T'_{2l}{}^u(\rho_2) \frac{\partial}{\partial \rho_2} + T'_{44}{}^g(\rho_2) \frac{\partial^2}{\partial \varphi_2^2} \right) \\
&+ 2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) T_{12}^{gg}(\rho_1, \rho_2) \frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2} + 2 \sin(\varphi_1 - \varphi_2) T_{14}^{gu}(\rho_1, \rho_2) \frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \varphi_2} \\
&+ 2 \sin(\varphi_1 - \varphi_2) T_{23}^{ug}(\rho_1, \rho_2) \frac{\partial^2}{\partial \rho_2 \partial \varphi_1} + 2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) T_{34}^{uu}(\rho_1, \rho_2) \frac{\partial^2}{\partial \varphi_1 \partial \varphi_2} \\
&+ \cos(\varphi_1 - \varphi_2) T_{1l\pm 1}^{gu}(\rho_1, \rho_2) \frac{\partial}{\partial \rho_1} + \cos(\varphi_1 - \varphi_2) T_{2l\pm 1}^{ug}(\rho_1, \rho_2) \frac{\partial}{\partial \rho_2} \\
&+ \sin(\varphi_1 - \varphi_2) T_3^{uu}(\rho_1, \rho_2) \frac{\partial}{\partial \varphi_1} + \sin(\varphi_1 - \varphi_2) T_4^{uu}(\rho_1, \rho_2) \frac{\partial}{\partial \varphi_2}, \quad \text{mit:}
\end{aligned} \tag{5.30}$$

$$T'_{11}{}^g(\rho_1) = -2 \left(\frac{1 - \cos \rho_1}{M_B r_1 r_3} \right)$$

$$T'_{1l}{}^u(\rho_1) = - \left(\frac{1 - \cos \rho_1}{\rho_1} + \sin \rho_1 \right) \frac{2}{M_B r_1 r_3}$$

$$T'_{33}{}^g(\rho_1) = \left[\left(\frac{\cos \rho_1}{\sin^2 \rho_1} - \frac{1}{\rho_1^2} \right) \frac{2}{M_B r_1 r_3} + \left(\frac{1}{\sin^2 \rho_1} - \frac{1}{\rho_1^2} \right) \frac{1}{\mu_1 r_1^2} + \left(\frac{\cos^2 \rho_1}{\sin^2 \rho_1} - \frac{1}{\rho_1^2} \right) \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right]$$

$$T'_{22}{}^g(\rho_2) = -2 \left(\frac{1 - \cos \rho_2}{M_C r_2 r_3} \right)$$

$$T'_{2l}{}^u(\rho_2) = - \left(\frac{1 - \cos \rho_2}{\rho_2} + \sin \rho_2 \right) \frac{2}{M_C r_2 r_3}$$

$$T'_{44}{}^g(\rho_2) = \left[\left(\frac{\cos \rho_2}{\sin^2 \rho_2} - \frac{1}{\rho_2^2} \right) \frac{2}{M_C r_2 r_3} + \left(\frac{1}{\sin^2 \rho_2} - \frac{1}{\rho_2^2} \right) \frac{1}{\mu_2 r_2^2} + \left(\frac{\cos^2 \rho_2}{\sin^2 \rho_2} - \frac{1}{\rho_2^2} \right) \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right]$$

$$T_{12}^{gg}(\rho_1, \rho_2) = - \left(\frac{\cos \rho_1}{M_B r_1 r_3} + \frac{\cos \rho_2}{M_C r_2 r_3} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right)$$

$$T_{14}^{gu}(\rho_1, \rho_2) = - \frac{1}{\sin \rho_2} \left(\frac{\cos \rho_1 \cos \rho_2}{M_B r_1 r_3} + \frac{1}{M_C r_2 r_3} + \frac{\cos \rho_2}{\mu_3 r_3^2} \right)$$

$$T_{23}^{ug}(\rho_1, \rho_2) = \frac{1}{\sin \rho_1} \left(\frac{1}{M_B r_1 r_3} + \frac{\cos \rho_1 \cos \rho_2}{M_C r_2 r_3} + \frac{\cos \rho_1}{\mu_3 r_3^2} \right)$$

$$T_{34}^{uu}(\rho_1, \rho_2) = - \frac{1}{\sin \rho_1 \sin \rho_2} \left(\frac{\cos \rho_2}{M_B r_1 r_3} + \frac{\cos \rho_1}{M_C r_2 r_3} + \frac{\cos \rho_1 \cos \rho_2}{\mu_3 r_3^2} \right)$$

$$T_{1l\pm 1}^{gu}(\rho_1, \rho_2) = - \left[\left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{\cos \rho_2}{\sin \rho_2} \right) \left(\frac{\cos \rho_1}{M_B r_1 r_3} + \frac{\cos \rho_2}{M_C r_2 r_3} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right) - \frac{2 \sin \rho_2}{M_C r_2 r_3} \right]$$

$$T_{2l\pm 1}^{ug}(\rho_1, \rho_2) = - \left[\left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{\cos \rho_1}{\sin \rho_1} \right) \left(\frac{\cos \rho_1}{M_B r_1 r_3} + \frac{\cos \rho_2}{M_C r_2 r_3} + \frac{1}{\mu_3 r_3^2} \right) - \frac{2 \sin \rho_1}{M_B r_1 r_3} \right]$$

$$T_3^{uu}(\rho_1, \rho_2) = \frac{1}{\sin \rho_1} \left[\left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{\cos \rho_2}{\sin \rho_2} \right) \left(\frac{1}{M_B r_1 r_3} + \frac{\cos \rho_1 \cos \rho_2}{M_C r_2 r_3} + \frac{\cos \rho_1}{\mu_3 r_3^2} \right) - \frac{2 \cos \rho_1 \sin \rho_2}{M_C r_2 r_3} \right]$$

$$T_4^{uu}(\rho_1, \rho_2) = - \frac{1}{\sin \rho_2} \left[\left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{\cos \rho_1}{\sin \rho_1} \right) \left(\frac{\cos \rho_1 \cos \rho_2}{M_B r_1 r_3} + \frac{1}{M_C r_2 r_3} + \frac{\cos \rho_2}{\mu_3 r_3^2} \right) - \frac{2 \sin \rho_1 \cos \rho_2}{M_B r_1 r_3} \right]$$

und μ_i , $i = 1, 2, 3$ gemäß Gleichung (4.60). Die mit einem ' versehenen Funktionen, sind diejenigen die durch die Wahl von $\hat{T}_{4d}^{(s)(0)}$ betroffen sind. Die Indizierung wurde weitestgehend von [31] übernommen. Die Symmetrie der Funktion wurde im Gegensatz zu [31] nicht durch ein + bzw. - im Exponenten der jeweiligen Variable, sondern - um die Indexeskalation voranzubringen - durch hochgestellte g (=gerade) bzw. u (=ungerade) an den Funktionen angezeigt. Hängt die Funktion von zwei Variablen ab, so bezieht sich der erste Exponent auf ρ_1 und der zweite auf ρ_2 . Die Reihenfolge wurde so gewählt, daß zunächst die nur von ρ_1 abhängigen Terme ($T'_{11}{}^g, T'_{1l}{}^u$ und $T'_{33}{}^g$) und dann die von ρ_2 abhängigen Terme ($T'_{22}{}^g, T'_{2l}{}^u$ und $T'_{44}{}^g$) aufgeführt sind. Davon sind die zu den zweifachen Ableitungen gehörenden Funktionen gerade in der jeweiligen unabhängigen Variablen die zu den einfachen Ableitungen gehörenden ungerade.

Alle nachfolgenden Funktionen hängen von beiden ρ -Winkelkoordinaten ab. Die Symmetrie ist von Funktion zu Funktion sehr unterschiedlich und kann aus (5.30) entnommen werden.

5.6 Berechnung der Matrixelemente von

$$\hat{H}_{4d}^{(s)'} = \hat{T}_{4d}^{(s)'} + \hat{V}_{4d}^{(s)'}$$

Nun sollen die verbleibenden Matrixelemente von $\hat{H}_{4d}^{(s)'}$ unter Verwendung der in (5.26) definierten Basis berechnet werden. Gegenstand der Betrachtung sind also die Elemente

$$\langle n_1, l_1, n_2, l_2 | \hat{H}_{4d}^{(s)'} | n'_1, l'_1, n'_2, l'_2 \rangle, \quad (5.31)$$

die Schritt für Schritt integriert werden:

5.6.1 Integration über φ_1 und φ_2

Analog zu Bestimmung der Matrixelemente von $\hat{H}_{4d}^{(s)(0)}$ ist die Integration nach den Koordinaten φ_1 und φ_2 leicht durchführbar. In den Basisfunktionen tritt nach (5.26) und (5.16) der von den Koordinaten abhängige Anteil nur in Form von $e^{il_1\varphi_1}$ bzw. $e^{il_2\varphi_2}$ auf, so daß partielle Ableitungen nach diesen Koordinaten den Anteil (mit einem Faktor il_1 bzw. il_2 versehen) reproduzieren. Die im Operator $\hat{H}_{4d}^{(s)'}$ auftretenden $\sin(\varphi_1 - \varphi_2)$ - und $\cos(\varphi_1 - \varphi_2)$ -Terme werden nach der Eulerschen Formel³ in Exponentialterme zerlegt:

$$\begin{aligned} \cos(\varphi_1 - \varphi_2) &= \frac{1}{2} (e^{i\varphi_1} e^{-i\varphi_2} + e^{-i\varphi_1} e^{i\varphi_2}), \\ \sin(\varphi_1 - \varphi_2) &= -\frac{i}{2} (e^{i\varphi_1} e^{-i\varphi_2} - e^{-i\varphi_1} e^{i\varphi_2}). \end{aligned} \quad (5.32)$$

Als Vorgriff auf Anhang F.1 sei an dieser Stelle erwähnt, daß das Potential günstigerweise in der Koordinate $\gamma = \varphi_1 - \varphi_2$ als Fourierreihe angefitet wird. Die Symmetrie des Problems impliziert, daß nur \cos -Terme auftreten. Wenn das Potential die folgende Form hat:

$$\hat{V}' = \hat{V}'_{01}{}^g(\rho_1) + \hat{V}'_{02}{}^g(\rho_2) + \hat{V}'_{12}{}^{gg}(\rho_1, \rho_2) + \hat{V}'_1{}^{uu}(\rho_1, \rho_2) \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \quad (5.33)$$

(Siehe auch Anhang F.1), kann mit Hilfe der Orthogonalitätsrelation für φ nach Gleichung (5.17) die Integration nach diesen Koordinaten leicht ausgeführt und nach den Anmerkungen

³ $e^{i\alpha} = \cos \alpha + i \sin \alpha$

in Abschnitt 5.4.2 erhält man nun jede Menge Kronecker- δ : Für die Anteile im Operator, die nur von einer ρ -Koordinate abhängen, wurde die Intergration über die andere Koordinaten ebenfalls gleich ausgeführt (liefert noch ein Kronecker- δ). Somit ergibt sich für (5.34) aus (5.30) und (5.33):

$$\begin{aligned}
& \langle n_1, l_1, n_2, l_2 | -2\hat{H}_{4d}^{(s)'} | n'_1, l'_1, n'_2, l'_2 \rangle = \tag{5.34} \\
& \langle n_1 | \left(T_{11}^g(\rho_1) \frac{\partial^2}{\partial \rho_1^2} + T_{1l}^u(\rho_1) \frac{\partial}{\partial \rho_1} - (l'_1)^2 T_{33}^g(\rho_1) - 2\hat{V}_{01}^g(\rho_1) \right) | n'_1 \rangle \cdot \delta_{l_1, l'_1} \delta_{n_2, n'_2} \delta_{l_2, l'_2} \\
& + \langle n_2 | \left(T_{22}^g(\rho_2) \frac{\partial^2}{\partial \rho_2^2} + T_{2l}^u(\rho_2) \frac{\partial}{\partial \rho_2} - (l'_2)^2 T_{44}^g(\rho_2) - 2\hat{V}_{02}^g(\rho_2) \right) | n'_2 \rangle \cdot \delta_{n_1, n'_1} \delta_{l_1, l'_1} \delta_{l_2, l'_2} \\
& - 2\langle n_1, n_2 | \hat{V}_{12}^{gg}(\rho_1, \rho_2) | n'_1, n'_2 \rangle \cdot \delta_{l_1, l'_1} \delta_{l_2, l'_2} \\
& + \langle n_1, n_2 | \left[T_{12}^{gg}(\rho_1, \rho_2) \frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2} + \frac{1}{2} \left(T_{1l\pm 1}^{gu}(\rho_1, \rho_2) \frac{\partial}{\partial \rho_1} + T_{2l\pm 1}^{ug}(\rho_1, \rho_2) \frac{\partial}{\partial \rho_2} \right) \right. \\
& \quad \left. - l'_1 l'_2 T_{34}^{uu}(\rho_1, \rho_2) - 2\hat{V}_1^{uu}(\rho_1, \rho_2) \right] | n'_1, n'_2 \rangle \cdot (\delta_{l_1, l'_1+1} \delta_{l_2, l'_2-1} + \delta_{l_1, l'_1-1} \delta_{l_2, l'_2+1}) \\
& + \langle n_1, n_2 | \left[l'_2 T_{14}^{gu}(\rho_1, \rho_2) \frac{\partial}{\partial \rho_1} + l'_1 T_{23}^{ug}(\rho_1, \rho_2) \frac{\partial}{\partial \rho_2} + \frac{1}{2} (l'_1 T_3^{uu}(\rho_1, \rho_2) + l'_2 T_4^{uu}(\rho_1, \rho_2)) \right] | n'_1, n'_2 \rangle \\
& \quad \times (\delta_{l_1, l'_1+1} \delta_{l_2, l'_2-1} - \delta_{l_1, l'_1-1} \delta_{l_2, l'_2+1})
\end{aligned}$$

Zu Gleichung (5.34) sei angemerkt, daß $\langle n_i | \hat{H} | n'_i \rangle$ wie folgt definiert ist

$$\langle n_i | \hat{H} | n'_i \rangle := 4(km)^{\frac{1}{2}} N_{n_i}^{(l_i)} N_{n'_i}^{(l'_i)} \int_0^\pi \rho_i d\rho_i R_{n_i}^{(l_i)}(\rho_i) \hat{H} R_{n'_i}^{(l'_i)}(\rho_i), \tag{5.35}$$

und die l_i bzw. l'_i –obwohl in den Bra und Kets nicht sichtbar – bei der Berechnung der Matrixelemente eine Rolle spielen.

5.6.2 Integration über ρ_1 und ρ_2

Zur noch ausstehenden Integration nach den ρ -Koordinaten entwickelt man zunächst die in (5.30) definierten Funktionen in gerade oder ungerade Potenzreihen in den ρ -Koordinaten um $\rho_{1,0} = \rho_{2,0} = 0$.

Für diejenigen Elemente, die sich gemäß (5.29) als divergent herausgestellt haben, werden Reihenentwicklungen der folgenden Terme⁴ durchgeführt:

$$\begin{aligned}
& \rho_2^2 \cdot T_{14}^{gu}(\rho_1, \rho_2), \quad \rho_1^2 \cdot T_{23}^{ug}(\rho_1, \rho_2), \quad \rho_1^2 \cdot \rho_2^2 \cdot T_{34}^{uu}(\rho_1, \rho_2), \\
& \rho_1^2 \cdot T_3^{uu}(\rho_1, \rho_2) \quad \text{und} \quad \rho_2^2 \cdot T_4^{uu}(\rho_1, \rho_2), \tag{5.36}
\end{aligned}$$

um die erhaltenen Reihen durch die in (5.36) angegebenen Vorfaktoren zu dividieren und damit die entsprechende Reihe mit $\frac{1}{\rho_i}$ beginnen zu lassen.

Danach führt man die lineare Transformation bzw. Substitution

$$\varrho := (km)^{\frac{1}{4}} \cdot \rho \tag{5.37}$$

⁴In [31] und im Programm werden $\rho_2^2 \cdot T_{1l\pm 1}^{gu}(\rho_1, \rho_2)$ anstelle $T_{1l\pm 1}^{gu}(\rho_1, \rho_2)$, $\rho_1^2 \cdot T_{2l\pm 1}^{ug}(\rho_1, \rho_2)$ anstelle $T_{2l\pm 1}^{ug}(\rho_1, \rho_2)$, $\rho_1^2 \cdot \rho_2^2 \cdot T_3^{uu}(\rho_1, \rho_2)$ anstelle $\rho_1^2 \cdot T_3^{uu}(\rho_1, \rho_2)$ und $\rho_1^2 \cdot \rho_2^2 \cdot T_4^{uu}(\rho_1, \rho_2)$ anstelle $\rho_2^2 \cdot T_4^{uu}(\rho_1, \rho_2)$ entwickelt. Die Auswirkungen sind als gering einzustufen.

aus. Der Vorteil, dieser dimensionslosen Koordinaten besteht darin, daß der Zusammenhang zu den Koordinaten $\tilde{\rho}$ sehr einfach ist ($\tilde{\rho} = \varrho^2$) und daß in den unten beschriebenen Grundelementen die Korrekturfaktoren $(km)^{\frac{1}{4}}$ nicht mehr auftauchen (sie sind in die Koeffizienten vor den entsprechenden Elementen sublimeriert). Ob eine ausreichende Genauigkeit erreicht ist, überprüft man anhand der Konvergenz der erhaltenen Reihen.

Man hat nun jede Menge Summanden des Typs

$$\langle n_1, n_2 | a_{j_1, j_2} \varrho_1^{j_1} \varrho_2^{j_2} \frac{\partial^{i_1+i_2}}{\partial \varrho_1^{i_1} \partial \varrho_2^{i_2}} | n'_1, n'_2 \rangle$$

zu behandeln, aber für jeden einzelnen Summanden kann jetzt die folgende Faktorisierung vorgenommen werden:

$$\langle n_1, n_2 | a_{i_1, i_2} \varrho_1^{j_1} \varrho_2^{j_2} \frac{\partial^{i_1+i_2}}{\partial \varrho_1^{i_1} \partial \varrho_2^{i_2}} | n'_1, n'_2 \rangle = a_{j_1, j_2} \langle n_1 | \varrho_1^{j_1} \frac{\partial^{i_1}}{\partial \varrho_1^{i_1}} | n'_1 \rangle \cdot \langle n_2 | \varrho_2^{j_2} \frac{\partial^{i_2}}{\partial \varrho_2^{i_2}} | n'_2 \rangle \quad (5.38)$$

Unter Ausnutzung der Symmetrie der Funktionen liefert uns ein Blick auf (5.34) die für die Integration nach ρ_1 und ρ_2 nötigen Typen der Matrixelemente:

$$\begin{aligned} & \langle n | \varrho^{2j} | n' \rangle \cdot \delta_{l, l'} , \quad \langle n | \varrho^{2j-1} \frac{\partial}{\partial \varrho} | n' \rangle \cdot \delta_{l, l'} , \quad \langle n | \varrho^{2j} \frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} | n' \rangle \cdot \delta_{l, l'} , \\ & \langle n | \varrho^{2j} \frac{\partial}{\partial \varrho} | n' \rangle \cdot \delta_{l, l' \pm 1} \quad \text{und} \quad \langle n | \varrho^{2j-1} | n' \rangle \cdot \delta_{l, l' \pm 1} . \end{aligned} \quad (5.39)$$

Diese Elemente werden mit Hilfe zweier Verfahren bestimmt:

1. Rekursionsformeln (Anhang C.2.1)
2. Einschleiben des Einheitsoperators \hat{I} .

Von zentraler Bedeutung ist das erste Grundelement $\langle n | \varrho^2 | n' \rangle \cdot \delta_{l, l'}$. Es kann mit Hilfe der Rekursionsformeln (C.24) und (C.25) berechnet werden. Die genaue Herleitung ist in Anhang C.2.3 dargelegt und ergibt:

$$\begin{aligned} \left(\mathbf{R}^{(l, l')} \right)_{n, n'} \cdot \delta_{l, l'} &= \langle n | \varrho^2 | n' \rangle \cdot \delta_{l, l'} \\ &= \left[(2n' + 1 - l) \delta_{n, n'} - (n'(n' - l))^{\frac{1}{2}} \delta_{n, n'-1} - ((n' + 1 - l)(n' + 1))^{\frac{1}{2}} \delta_{n, n'+1} \right] \cdot \delta_{l, l'} . \end{aligned} \quad (5.40)$$

Das ist genau das Ergebnis, welches in Gleichung (5) von [41] aufgeführt ist und sich in den Tabellen von [42] befindet⁵.

⁵Dort wurden ν_i anstelle n_i verwandt. Ein Blick auf (5.21) offenbart die Äquivalenz (für $l = l'$).

Unter Zuhilfenahme der Vollständigkeitsrelation

$$\sum_{\tilde{n}=0}^{\infty} |\tilde{n}\rangle \langle \tilde{n}| = \hat{I}, \quad \tilde{l} \text{ beliebig, aber fest} \quad (5.41)$$

ergibt sich z. B. aus dem ersten Element von (5.39):

$$\begin{aligned} \langle n | \varrho^{2j} | n' \rangle \cdot \delta_{l,l'} &= \sum_{\tilde{l}, \tilde{n}=0}^{\infty} \langle n | \varrho^{2j} | \tilde{n} \rangle \cdot \delta_{l,\tilde{l}} \cdot \langle \tilde{n} | \varrho^{2j-2} | n' \rangle \cdot \delta_{\tilde{l},l'} = \sum_{\tilde{l}, \tilde{n}=0}^{\infty} \left(\mathbf{R}^{(l,\tilde{l})} \right)_{n,\tilde{n}} \cdot \delta_{l,\tilde{l}} \cdot \langle \tilde{n} | \varrho^{2j-2} | n' \rangle \cdot \delta_{\tilde{l},l'} \\ &= \sum_{\tilde{l}, \tilde{n}, \check{n}=0}^{\infty} \left(\mathbf{R}^{(l,\tilde{l})} \right)_{n,\tilde{n}} \cdot \delta_{l,\tilde{l}} \cdot \langle \tilde{n} | \varrho^2 | \check{n} \rangle \cdot \delta_{\tilde{l},l'} \cdot \langle \check{n} | \varrho^{2j-4} | n' \rangle \cdot \delta_{\check{n},l'} \\ &= \sum_{\check{l}, \check{n}, \check{n}=0}^{\infty} \left(\mathbf{R}^{(l,l)} \right)_{n,\check{n}} \left(\mathbf{R}^{(l,\check{l})} \right)_{\check{n},\check{n}} \cdot \delta_{l,\check{l}} \cdot \langle \check{n} | \varrho^{2j-4} | n' \rangle \cdot \delta_{\check{l},l'} = \dots \end{aligned} \quad (5.42)$$

$$= \left(\left[\mathbf{R}^{(l,l)} \right]^j \right)_{n,n'} \cdot \delta_{l,l'}. \quad (5.43)$$

Die Matrixelemente der $2j$ -ten Potenzen von ϱ werden also auf eine Matrixmultiplikation von (theoretisch) unendlich großen, aber sehr dünn besetzten Matrizen zurückgeführt⁶ und damit berechnen sich die restlichen Elemente aus (5.39) nach:

$$\begin{aligned} \langle n | \varrho^{2j-1} \frac{\partial}{\partial \varrho} | n' \rangle \cdot \delta_{l,l'} &= \sum_{\tilde{n}=0}^{\infty} \left(\left[\mathbf{R}^{(l,l)} \right]^{j-1} \right)_{n,\tilde{n}} \langle \tilde{n} | \varrho \cdot \frac{\partial}{\partial \varrho} | n' \rangle \cdot \delta_{l,l'}, \\ \langle n | \varrho^{2j-1} | n' \rangle \cdot \delta_{l,l' \pm 1} &= \sum_{\tilde{n}=0}^{\infty} \left(\left[\mathbf{R}^{(l,l)} \right]^j \right)_{n,\tilde{n}} \langle \tilde{n} | \frac{1}{\varrho} | n' \rangle \cdot \delta_{l,l' \pm 1}, \\ \langle n | \varrho^{2j} \frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} | n' \rangle \cdot \delta_{l,l'} &= \sum_{\tilde{n}=0}^{\infty} \left(\left[\mathbf{R}^{(l,l)} \right]^{j-1} \right)_{n,\tilde{n}} \langle \tilde{n} | \varrho^2 \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} | n' \rangle \cdot \delta_{l,l'} \quad \text{und} \\ \langle n | \varrho^{2j} \frac{\partial}{\partial \varrho} | n' \rangle \cdot \delta_{l,l' \pm 1} &= \sum_{\tilde{n}=0}^{\infty} \left(\left[\mathbf{R}^{(l,l)} \right]^j \right)_{n,\tilde{n}} \langle \tilde{n} | \frac{\partial}{\partial \varrho} | n' \rangle \cdot \delta_{l,l' \pm 1}. \end{aligned} \quad (5.44)$$

Die rechten Seiten der oberen beiden Gleichungen aus (5.44) beinhalten das zweite und dritte Grundelement. Aus den Grundelementen lassen sich die noch unbekanntenen Elemente in den unteren beiden Gleichungen von (5.44) ableiten. All das ist genauer im Anhang C.2.3 nachzulesen und sämtliche Elemente sind dort angegeben. Die Elemente finden sich auch verteilt über [40, 41, 42, 43].

Damit ist – zumindest theoretisch – fast alles notwendige für die Lösung des Eigenwertproblems $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ angegeben. Was fehlt, ist die Anordnung der Matrixelemente und einige Aussagen über die programmtechnische Umsetzung der in diesem Kapitel dargestellten Theorie. Bevor die Anordnung der Zustände und damit der Matrixelemente im letzten Abschnitt des Kapitels 7 thematisiert werden kann, wird im selben Kapitel der Renner–Teller Effekt und seine Auswirkungen auf das vorliegende Problem näher beleuchtet werden. Doch zuvor soll dem elektronischen Problem die Aufmerksamkeit gewidmet werden.

⁶In Praxis hat man es mit endlichen Matrizen zu tun. Wie die Umsetzung erfolgt, wird im Abschnitt über die Anordnung der vibronischen Zustände (Abschnitt 7.5.1) beschrieben.

Kapitel 6

Zur Lösung des elektronischen Problems

6.1 Verwendete Verfahren

Nun sollen die zur Berechnung des elektronischen Problems verwendeten Verfahren kurz erläutert werden.

6.1.1 Das Hartree-Fock Self-Consistent Field (HFSCF) Verfahren

In dem grundlegenden Verfahren, das den Ausgangspunkt der meisten korrelierten Verfahren bildet, wird der elektronische Zustand als antisymmetrisiertes Tensorprodukt von Eielektronenspinzuständen angesetzt¹:

$$|\psi^{(0)}\rangle := (N_e!)^{\frac{1}{2}} \cdot \hat{A}|\psi_{n_1}, \psi_{n_2}, \dots, \psi_{n_{N_e}}\rangle, \quad \text{mit} \quad (6.1)$$

$$\hat{A} := \frac{1}{N_e!} \sum_{\alpha} \text{sgn}(\hat{P}_{\alpha}) \hat{P}_{\alpha}, \quad (6.2)$$

$$|\psi_{n_i}\rangle \in \mathcal{E}_e \otimes \mathcal{S} \quad \text{und} \quad \langle \vec{x}_j, \omega | \psi_{n_i} \rangle = \psi_{n_i}(\vec{x}_j, \omega) = \psi_{n_i}(\vec{x}_j) \cdot s(\omega), \quad (6.3)$$

wobei \hat{A} der idempotente² Antisymmetrisierungsoperator, \hat{P}_{α} der Permutationsoperator zur α -ten Permutation (α läuft über alle möglichen Permutationen) und $\psi_{n_i}(\vec{x}_j, \omega)$ das n_i -te Eielektronenspinorbital des j -ten Elektrons mit Spin ω ist. Die zu bestimmenden N_e (=Anzahl der Elektronen) Eielektronenspinzustände $|\psi_{n_1}\rangle \dots |\psi_{n_{N_e}}\rangle$ sind aus einem Satz von N_b Spinzuständen $\{|\psi_1\rangle \dots |\psi_{N_b}\rangle\}$ zu besetzen, wobei die Zustandsnumerierung, die prinzipiell willkürlich ist, irgendwelchen Ordnungsprinzipien (zum Beispiel nach energetischer Reihenfolge) folgt.

Mit diesem Ansatz ergeben sich variationell unter der Nebenbedingung, daß alle $|\psi_{n_i}\rangle$ orthonormal sind (macht den Satz im entsprechenden Zustandsraum zur Basis), die Hartree-Fock-Gleichungen als effektive Eielektronengleichung:

$$\hat{f}_i |\psi_i\rangle = \sum_j^{N_e} \lambda_{i,j} |\psi_j\rangle, \quad \text{für } i = 1, \dots, N_e \quad \text{wobei} \quad (6.4)$$

¹Ein äquivalenter Ausdruck zur zugehörigen Wellenfunktion ist Slaterdeterminante.

²Ein Operator ist idempotent, wenn gilt $\hat{A}^2 = \hat{A}$.

$$\hat{f}_i := \hat{h}_i + \hat{J} - \hat{K} = \hat{h}_i + \sum_j^{N_e} \hat{J}_j - \hat{K}_j, \quad (6.5)$$

Fockoperator (zum i -ten Elektron) heißt und ein effektiver Eielektronenoperator darstellt. Dabei ist \hat{h}_i der Eielektronenteil aus \hat{H}_e zum i -ten Elektron (genauer $\hat{h}_i = \hat{T}_{e,i} - \hat{V}_{e,k,i}$ nach den Gleichungen (2.6) und (2.8)), \hat{J} der Coulomboperator und \hat{K} der Austauschoperator:

$$\hat{J}_j := \langle \psi_j | \hat{V}_{e,e,k,l} | \psi_j \rangle, \quad (6.6)$$

$$\hat{K}_j := |\psi_j\rangle \langle \psi_j | \hat{V}_{e,e,k,l}. \quad (6.7)$$

Durch unitäre Transformation kann man λ auf Diagonalform bringen.

Da die Eielektronenzustände auch implizit in \hat{J} und \hat{K} drinstecken, können die Hartree–Fock–Gleichungen nur iterativ gelöst werden. Das Verfahren trägt das Eigenschaftswort selbstkonsistent, weil (je nach Betrachtungsweise) Zustand oder Potential (hier \hat{J} und \hat{K}) im Endeffekt so bestimmt werden, daß die aus dem Zustand entwickelten Hartree–Fock–Gleichungen (6.4) mit demselben Zustand gelöst werden kann oder andersherum daß der mit dem Potential entwickelte Zustand (= Lösung der Hartree–Fock–Gleichungen) dasselbe Potential (Gleichung (6.5)) liefert.

Für offenschalige Systeme können für beide möglichen Spineinstellungen die gleichen Raumorbitale (das nennt sich dann **R**estricted **H**artree–**F**ock = **RHF**) oder unterschiedliche Raumorbitale (dafür gibt es die Bezeichnung **U**nrestricted **H**artree–**F**ock = **UHF**) verwendet werden. Im letzteren Fall ist der elektronische Zustand kein Spineigenzustand und es können deshalb durch Spinkontamination induzierte Probleme auftreten.

Für den Raumanteil der Eielektronenfunktionen setzt man eine Linearkombination von Atomorbitalen an (**L**inear **C**ombination of **A**tomical **O**rbitalen = **LCAO**–Ansatz). Als günstig erweisen sich Gaußfunktionen. Für einen vollständigen Satz von Basisfunktionen erhält man für die Energie das „Hartree–Fock limit“ (E_{HF}^∞), d. h. die niedrigstliegende Energie, die mit einem Ein–Determinanten Ansatz erreicht werden kann. Da man mit endlichen Basissätzen arbeitet, wird diese Grenze nicht erreicht.

Andererseits gilt – bedingt durch die Verwendung einer einzigen Determinante – selbst für die hypothetische Verwendung des vollständigen Basissatzes von Eielektronenfunktionen, daß sich der exakte Energieeigenwert des nichtrelativistischen Problems E_{nichtrel} von der Energie des Hartree–Fock limits um die Korrelationsenergie E_{korr} unterscheidet:

$$E_{\text{nichtrel}} = E_{\text{HF}}^\infty + E_{\text{korr}}. \quad (6.8)$$

6.1.2 Korrelierte Verfahren

Die nun vorgestellten Verfahren zur Berechnung des Anteils der Korrelationsenergie gehen allesamt von der Lösung der Hartree–Fock–Gleichungen (6.4) aus. Sie wird nun **H**artree–**F**ock (**HF**) Zustand oder Referenzzustand genannt und mit $|\psi^{(0)}\rangle$ bezeichnet. Zunächst sollen nur die Anregungen aus einem einzigen Referenzzustand heraus betrachtet werden.

6.1.2.1 Das Configuration Interaction (CI) Verfahren

Für dieses Verfahren sieht der (Full)–CI–Ansatz wie folgt aus:

$$|\psi\rangle := c^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle + \sum_{i_1} c_{i_1}^{(1)}|\psi_{i_1}^{(1)}\rangle + \sum_{i_2} c_{i_2}^{(2)}|\psi_{i_2}^{(2)}\rangle + \dots + \sum_{i_m} c_{i_m}^{(m)}|\psi_{i_m}^{(m)}\rangle, \quad \text{wobei} \quad (6.9)$$

$$m = \min\{N_e, N_b - N_e\}. \quad (6.10)$$

Die Summen laufen über alle möglichen k –fachen Anregungen (i_k) der HF–Wellenfunktion und eine Lösung des elektronischen Problems erhält man durch Diagonalisierung der Matrix mit den Elementen $\langle\psi_{i_j}^{(j)}|\hat{H}_e|\psi_{i_l}^{(l)}\rangle$. Das Full–CI Verfahren kann nur für kleine Systeme verwendet werden, da ansonsten der Aufwand explosionsartig ansteigt.

CI Verfahren, bei denen die Summation nach der k –fachen Anregung abgebrochen wird (z. B. $k = 1 \iff$ nur die Einfachanregungen, d. h. **CI** with **S**ingles = **CIS** oder $k = 2 \iff$ die Einfach– und Doppelanregungen, d. h. **CI** with **S**ingles and **D**oubles = **CISD**) haben den Nachteil, nicht größenkonsistent³ zu sein. Im folgenden werden größenkonsistente Methoden näher betrachtet.

6.1.2.2 Das Møller–Plesset–Verfahren n–ter Ordnung MPn

Zugrunde liegt hier – im Gegensatz zum zuvor beleuchteten Verfahren – kein variationelles, sondern ein störungstheoretisches Verfahren, dessen Grundlagen in Anhang A.3 zu finden sind. Das Møller–Plesset–Verfahren ist nun dadurch definiert, daß der Operator nullter Ordnung als die Summe der Fockoperatoren \hat{f}_i aus Gleichung (6.5) angesetzt wird⁴. Es können nun sukzessiv Energien und Wellenfunktionen der höheren Ordnungen berechnet werden. Die Ordnung n bezeichnet die berücksichtigte Energiekorrektur n –ter Ordnung. Der erste Beitrag zur Korrelationsenergie liefert die Korrektur zweiter Ordnung, also **MP2**.

Die Verwendung von **RHF**– oder alternativ **UHF**–Wellenfunktionen und dem **MPn** führt auf die Verfahrensbezeichnung **RMPn** bzw. **UMPn**.

6.1.2.3 Coupled Cluster (CC) Methoden

Diese ursprünglich aus der Kernphysik [44, 45] stammende Methode wurde von Čížek [46, 47] auf quantenchemische Probleme übertragen. Es handelt sich dabei um einen exponentiellen Ansatz, um den korrelierten elektronischen Zustand aus dem HF Zustand zu erhalten:

$$|\psi\rangle := e^{\hat{T}}|\psi^{(0)}\rangle = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} \hat{T}^j |\psi^{(0)}\rangle, \quad \text{wobei} \quad (6.11)$$

$$\hat{T} := \sum_{i=1}^m \hat{T}_i \quad (6.12)$$

die Summe aus den i –Elektronen Anregungsoperatoren \hat{T}_i und m gemäß Gleichung (6.10) gegeben ist. So wie oben beschrieben, erhält man auf nicht–variationellem Wege einen Zustand, der

³Größenkonsistent bedeutet, daß für ein System S mit der Energie E_s , welches aus m baugleichen nichtwechselwirkenden Systemen U mit der Energie E_u zusammengesetzt ist, gilt: $E_s = m \cdot E_u$.

⁴Genau dadurch wird dieses Verfahren größenkonsistent.

dem des Full-CI äquivalent ist. Dieses Verfahren ist aber ebensowenig wie Full-CI durchführbar, ein trunkiertes Coupled-Cluster-Verfahren hat aber gegenüber den trunkierten CI-Verfahren einen entscheidenden Vorteil:

Selbst wenn \hat{T} nach beliebigem i abgebrochen wird, ist die Größenkonsistenz gewährleistet, denn durch den exponentiellen Ansatz sind auch dann Anregungen bis zur höchsten möglichen Ordnung eingeschlossen. Bricht man \hat{T} nach $i = 2$ ab, so erhält man $\hat{T}_{\text{SD}} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ und somit das **Coupled Cluster with Singles and Doubles = CCSD**-Verfahren. Der Hauptunterschied des CCSD-Verfahren gegenüber dem CISD-Verfahren besteht im zusätzlich vorhandenen \hat{T}_2^2 -Operator, der eine nicht unerhebliche Korrektur in der Energie und größtenteils auch die Größenkonsistenz bewirkt.

Für offenschalige Systeme bieten das partially restricted open shell **CCSD (=RCCSD)** oder das **unrestricted CCSD** unter Verwendung einer **RHF**-Wellenfunktion (**=RHF-UCCSD**) – beide von Knowles *et al.* [48] – eine effektive Behandlungsmöglichkeit, wenn man nicht auf **UHF**-Wellenfunktionen und ein komplett spingekoppeltes Verfahren (**=UHF-CCSD**) wie zum Beispiel von Purvis und Bartlett [49] zurückgreifen möchte. Über Fehler und Kompatibilitäten gibt die jüngst erschienene Literatur [50] Aufschluß.

Die zusätzliche Berücksichtigung von \hat{T}_3 (CCSDT) ist oftmals zu teuer. Die größten Beiträge höherer Ordnung liefern die verknüpften Dreifachsubstitutionen. Sie können störungstheoretisch berücksichtigt werden. Als gebräuchlichstes dieser Verfahren ist der Ansatz von Raghavachari *et al.* [51] zu nennen. Er wird mit dem Akronym **CCSD(T)** bezeichnet und erfuhrt von Watts *et al.* [52] und Deegan und Knowles [53] Erweiterungen. Die für CCSD eingeführten Bezeichnungen zur Unterscheidung einzelner Verfahren, die zur Behandlung von offenschaligen Systemen in Frage kommen (siehe oben), können analog durch Anhängen von **(T)** auf CCSD(T)-Verfahren übertragen werden. Sie heißen dann **RCCSD(T)**, **RHF-UCCSD(T)** und **UHF-CCSD(T)**.

6.1.2.4 Die Coupled Electron Pair Approximation (CEPA) Methode

Dieses von Meyer [54] vorgeschlagene Verfahren erweitert die CISD-Routine, indem zusätzlich der Effekt der Vierfchanregungen abgeschätzt wird. So kann – wie im vorhergehenden Unterabschnitt angedeutet – ein CCSD-Verfahren approximiert werden. Die Korrelationsenergie wird als Summe aus Paarkorrelationsenergien angegeben, daher der Name. Die häufig verwendete Version 1 (**=CEPA-1**)⁵ benötigt weniger Ressourcen als CCSD, liefert für die Energie Ergebnisse zwischen CCSD und CCSD(T) und wird meist dann angewandt, wenn CCSD(T) zu zeitaufwendig wäre.

6.1.3 Multireferenzverfahren

Alle bisher beschriebenen Verfahren bauen auf einem einzigen HF-Zustand als Referenzzustand auf. Für homolytische Bindungsbrüche, angeregte Zustände und oft auch für offenschalige Systeme reicht ein Referenzzustand zur Beschreibung nicht aus. Der zugehörige HF-Zustand liefert, – sofern eine konvergierte Lösung existiert – keinen adäquaten Ausgangszustand für nachfolgende korrelierte Rechnungen.

⁵Sie ist gekennzeichnet durch einen bestimmten Ansatz für einen Korrekturterm. Näheres siehe [13].

6.1.3.1 Das Multiconfiguration SCF (MCSCF) Verfahren

Hier werden Linearkombinationen von HF-Zuständen betrachtet, die Eigenzustände des \hat{S}^2 - und des \hat{S}_z -Operators sind (**C**onfigurational **S**tate **F**unctions = **CSF**). Das Verfahren erfasst die Anteile der Korrelationsenergie, die aus Nahe-Entartungseffekten zwischen zwei oder mehreren elektronischen Konfigurationen entstehen (Nichtdynamische Korrelation). Der Unterschied zum CI-Verfahren besteht hauptsächlich darin, daß beim MCSCF-Verfahren neben den Koeffizienten vor den Determinanten auch die Molekülorbitale durch Variation optimiert werden – also ein SCF-Verfahren für mehrere Referenzzustände.

Oftmals unterteilt man die Raumorbitale in den inaktiven (doppelt besetzten), aktiven (jede Besetzung ist möglich) und virtuellen (unbesetzten) Raum und erzeugt die zu verwendenden CSF dadurch, daß man innerhalb des aktiven Raums ein Full-CI durchführt. So ein Verfahren heißt **[n, m]-Complete Active Space SCF** (= **[n, m]-CASSCF**), wobei $[n, m]$ angibt, daß sich n Elektronen in einem m Raumorbitale umfassenden aktiven Raum befinden.

6.2 Verwendete Basissätze

Neben den Verfahren charakterisieren die verwendeten Basissätze die Güte einer Berechnung. Hier sollen die im folgenden verwendeten Akronyme erklärt werden. Als erstes findet Erwähnung, daß **Gaussian Type Orbitals** (= **GTO**) verwendet werden, die durch eine Gaußfunktion im Radialteil gekennzeichnet sind. Mehrere solcher Orbitale mit unterschiedlichen Exponenten werden durch eine feste Auswahl von Koeffizienten linear kombiniert und stellen dann ein **contracted GTO** (= **cGTO**) dar. Die folgenden Bezeichnungen beziehen sich immer auf die kontrahierten Orbitale, was deshalb eine verallgemeinerte Beschreibung ist, da eine Linearkombination bestehend aus einem Orbital auch eine (besonders einfache) Linearkombination ist.

Der verwendete Basissatztyp soll nach der Vielfachheit der zugehörigen minimalen Basis⁶ mit n -tuple **Zeta** (= **X_nZ**) bezeichnet werden, also für zweifach **Double Zeta** (= **DZ**), für dreifach **Triple Zeta** (= **TZ**) und für vierfach **Quadruple Zeta** (= **QZ**). Zeta bedeutet in diesem Zusammenhang der Exponent. Wird den Bezeichnungen ein **Valence** vorangestellt, so bedeutet das, daß die Basissätze zur Beschreibung der Valenzelektronen in der beschriebenen Vielfachheit vorkommt (z. B. **Valence Triple Zeta** (= **VTZ**) Basissatz).

Sind Funktionen höherer Drehimpulse ebenfalls wichtig, so wird dem Akronym (m -tuple) **Polarisation** (= (**m**)**P**) nachgestellt, wobei für $m=1$ dieses m in der Bezeichnung weggelassen wird. Dann besitzen Wasserstoffatome m zusätzliche cGTO aus p-Funktionen und schwerere Atome m zusätzliche cGTO aus d-Funktionen. So hat beispielsweise ein **Double Zeta with Polarisation** (= **DZP**)-Basissatz cGTO nach dem Schema $[4s2p1d/2s1p]$ für Atome der 2./1. Periode und ein **Triple Zeta with Double Polarisation** (= **TZ2P**)-Basissatz besitzt für diese Atome das cGTO-Schema $[6s3p2d/3s2p]$.

Werden die Basissätze so konstruiert, daß alle Funktionen berücksichtigt werden, die ähnliche Beiträge zur Korrelationsenergie liefern, so bezeichnet die energieoptimierten Basissätze die Vorsilbe **correlation consistent polarized Valence** (= **cc-pV**). Für $n=3$, also den **cc-pVTZ**-Basissatz bedeutet dies für die cGTO der 2./1. Periode: $[4s3p2d1f/3s2p1d]$. Analog gilt für $n=4$,

⁶Es werden pro Atom so viele cGTO gewählt, daß alle in diesem Atom vorhandenen Elektronen darin „Platz“ finden.

also den **cc-pVQZ**-Basissatz: [5s4p3d2f1g/4s3p2d1f].

Diese Basissätze können einerseits mit diffusen Funktionen (mit kleinem Exponent) erweitert werden, um Polarisierungseffekten Rechnung zu tragen. Jedes vorhandene cGTO wird dabei um eins vermehrt und die Erweiterung durch die Vorsilbe **augmented** angezeigt. Für einen **augmented cc-pVTZ** (= **aug-cc-pVTZ**)-Basissatz erhält man beispielsweise das Schema [5s4p3d2f/4s3p2d].

Für die Basisfunktionen, die das **V** für **V**alence in sich tragen, sind im **Core**-Anteil (eben wegen der für den Bereich minimalen Basis) nicht richtig flexibel. Deshalb empfiehlt es sich, in korrelierten Rechnungen mit solchen Basissätzen nur die Valenzelektronen zu korrelieren, da sonst Artefakte entstehen. Wider besseren Wissens erstellte Rechnungen, die alle Elektronen korrelieren können allerdings – wie bei den Anwendungen gezeigt wird – durch Fehlerkompensation Rechnungen mit größeren Basissätzen simulieren.

Sollen alle Elektronen korreliert werden, so können zu den bis jetzt erhaltenen Basisfunktionen auch ausgeprägte Funktionen (mit großem Exponent) hinzugefügt werden, um Kern-Kern- und Kern-Valenz-Elektronenkorrelation einzubeziehen. Für den X_nZ -Basissatztyp werden $(n-1)s(n-1)p(n-2)d\dots$ -Funktionen hinzugefügt und das zugehörige Akronym erhält ein zusätzliches **Core** zwischen Vorsilbe und Basissatztyp. Ein **cc-p Core VQZ** (= **cc-pCVQZ**)-Basissatz besitzt demnach das Schema [8s7p5d3f1g/4s3p2d1f] (da die Erweiterung keine Anwendung auf Wasserstoffatome findet). Weitere Details können Lehrbüchern wie [55] entnommen werden.

Kapitel 7

Der Renner–Teller Effekt

Irreguläre Strukturen in der energetischen Abfolge von Schwingungsniveaus infolge eines nicht-verschwindenden elektronischen Bahndrehimpulses \hat{L} bei linearen dreiatomigen Molekülen wurden in einem allgemeineren Zusammenhang 1933 von Herzberg und Teller [56] vorhergesagt. Eine detaillierte Untersuchung für elektronische Π -Zustände mittels eines störungstheoretischen Ansatzes nahm Renner [1] 1934 vor. Eine erste experimentelle Bestätigung gelang Ramsay und Mitarbeiter [57, 58] erst 25 Jahre später. Zur Würdigung Renners (und je nachdem wieviel Gewicht der Autor der Arbeit seines Betreuers Teller zuweist) werden heute alle Auswirkungen des elektronischen Drehimpulses in dreiatomigen Molekülen¹ mit Renner Effekt oder Renner–Teller Effekt bezeichnet.

7.1 Was ist der Renner–Teller Effekt ?

Man bezeichnet die Aufspaltung der Potentialflächen eines entarteten elektronischen Zustandes beim Übergang von linearer zu gewinkelter Kerngeometrie und die sich daraus ergebende Wechselwirkung der elektronischen Zustände als Renner–Teller Effekt [59]. Zur eingehenderen Erklärung dieser Aussage sei zunächst angemerkt, daß es für die Lösung des EWPs²

$$\hat{H}_{\text{RT}}|\Psi\rangle = \left(\hat{H}_e + \hat{T}_{k, \text{RT}}\right)|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (7.1)$$

nicht ausreichend ist, einen adiabatischen Ansatz für den Eigenzustand

$$|\Psi\rangle = |\psi(\vec{x}_k)\rangle \otimes |\chi\rangle \quad (7.2)$$

zu wählen. Dazu wenden wir uns dem elektronischen Problem in linearer Molekülgeometrie zu:

Die elektronischen Zustände, die durch die Quantenzahl $\Lambda \neq 0$ (gehört zum Operator \hat{L}_z) charakterisiert werden, sind energetisch zweifach entartet (siehe dazu auch Abschnitt 7.3.3):

$$\hat{H}_e(\vec{x}_k)|\psi_i(\vec{x}_k)\rangle = E_e(\vec{x}_k)|\psi_i(\vec{x}_k)\rangle; \quad i = 1, 2 \quad (7.3)$$

Geht man von einer linearen zu einer gewinkelten Geometrie über (Erniedrigung der Symmetrie), so wird die Entartung aufgehoben. Dies ist die „erste Hälfte“ des Renner–Teller Effekts,

¹Und zwar nicht nur, wenn die entarteten Zustände in linearer Geometrie auch die Gleichgewichtsgeometrien repräsentieren, was schwacher Renner–Teller Effekt genannt wird.

²Alle nicht Renner–Teller relevanten Freiheitsgrade seien bereits abgekoppelt.

quasi ein Jahn–Teller Effekt für lineare Moleküle. Nur liegt im Falle des Jahn–Teller Effekts immer eine nichtentartete Gleichgewichtsgeometrie vor³, wohingegen beim Renner–Teller Effekt die lineare Anordnung der Atome die Gleichgewichtsgeometrie repräsentieren kann.

Die „zweite Hälfte“ des Renner–Teller Effekts resultiert aus der folgenden Aussage:

Kopplungen zwischen elektronischen Zuständen durch den Operator der kinetischen Energie der Kerne sind nicht mehr zu vernachlässigen, wenn die elektronischen Zustände sich energetisch nahe kommen (was hier unzweifelhaft der Fall ist). Es wird beispielsweise im Abschnitt 1.4.1 von [9] gezeigt, daß

$$B_{x_{k,l}}^{i,j}(\vec{x}_k) \sim \frac{1}{E_{e,i}(\vec{x}_k) - E_{e,j}(\vec{x}_k)} \quad \text{ist.} \quad (7.4)$$

Das „Nicht–Vernachlässigen–Können“ von Kopplungen zwischen gleichen elektronischen Zuständen bedeutet, daß die Born–Oppenheimer Näherung nach Gleichung (2.31) „zusammenbricht“ (also nicht mehr gilt). Die erste Hälfte des Renner–Teller Effekts impliziert, daß in linearer Geometrie beide Zustände $|\psi_i(\vec{x}_k)\rangle$, $i = 1, 2$ für eine vollständige Beschreibung des Problems benötigt werden. Zusammen mit der Notwendigkeit der Kopplung von $|\psi_1(\vec{x}_k)\rangle$ und $|\psi_2(\vec{x}_k)\rangle$ über den Operator der kinetischen Energie der Kerne wird ein Hinausgehen über die adiabatische Näherung nach Gleichung (2.30) unumgänglich.

Das zugehörige Problem ergibt sich dann, wenn man in Gleichung (2.24) den Summationsindex j nur von eins bis zwei laufen läßt. Damit geht (2.25) in eine 2×2 Matrix über:

$$\begin{pmatrix} V_{1,1}(\vec{x}_k) + \hat{T}_k - E + \hat{T}_{1,1} & V_{1,2}(\vec{x}_k) + \hat{T}_{1,2} \\ V_{2,1}(\vec{x}_k) + \hat{T}_{2,1} & V_{2,2}(\vec{x}_k) + \hat{T}_k - E + \hat{T}_{2,2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \chi_1(\vec{x}_k) \\ \chi_2(\vec{x}_k) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (7.5)$$

wobei

$$\begin{aligned} \hat{T}_{i,j} &= \sum_{l=1}^{3N_k} \tilde{h}_l(\vec{x}_k) \cdot B_{x_{k,l}}^{i,j}(\vec{x}_k) \\ &+ \sum_{m=1}^{3N_k} \tilde{g}_{m,l}(\vec{x}_k) \cdot \left(C_{x_{k,m},x_{k,l}}^{i,j}(\vec{x}_k) + B_{x_{k,l}}^{i,j}(\vec{x}_k) \frac{\partial}{\partial x_{k,m}} + B_{x_{k,m}}^{i,j}(\vec{x}_k) \frac{\partial}{\partial x_{k,l}} \right). \end{aligned} \quad (7.6)$$

die adiabatischen (für $i = j$) bzw. nichtadiabatischen (für $i \neq j$) Kopplungsmatrixelemente oder Korrekturen sind [10, 12].

7.2 Historisches

7.2.1 Renners Verfahren

An dieser Stelle soll kurz und grob der Weg und die Annahmen Renners skizziert werden. Renner hat in seinem Verfahren für dreiatomige Moleküle die folgenden Annahmen gemacht:

- Es werden elektronische Π –Zustände ($|\Lambda| = 1$) betrachtet und
- beide Potentiale seien harmonisch.

³Verzerren des hochsymmetrischen, energetisch entarteten Zustands entlang einer nicht totalsymmetrischen

Das bedeutet für die Potentiale in Gleichung (7.5):

$$\begin{pmatrix} V_1(\vec{x}_k) = V_1(\rho) = \frac{1}{2}k_1\rho^2 \\ V_2(\vec{x}_k) = V_2(\rho) = \frac{1}{2}k_2\rho^2 \end{pmatrix} \iff \begin{pmatrix} \bar{V}(\rho) = \frac{V_1(\rho) + V_2(\rho)}{2} = \frac{1}{2}\frac{k_1 + k_2}{2}\rho^2 =: \frac{1}{2}k\rho^2 \\ \Delta V(\rho) = \frac{V_1(\rho) - V_2(\rho)}{2} = \frac{1}{2}\frac{k_1 - k_2}{2}\rho^2 =: \epsilon\bar{V}(\rho) \end{pmatrix}$$

mit dem Renner-Parameter $\epsilon := \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}$ (7.7)

und der Matrix $\mathbf{H}_{0,\text{RT}} := \begin{pmatrix} \bar{V}(\rho) + \hat{T}_k + \hat{T}_{1,1} & \hat{T}_{1,2} \\ \hat{T}_{2,1} & \bar{V}(\rho) + \hat{T}_k + \hat{T}_{2,2} \end{pmatrix}$ (7.8)

ergibt sich aus (7.5) das folgende EWP:

$$\left[\mathbf{H}_{0,\text{RT}} + \epsilon \cdot \bar{V}(\rho) \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} - E \cdot \mathbf{I} \right] \cdot \begin{pmatrix} \chi_1(\rho, \varphi) \\ \chi_2(\rho, \varphi) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (7.9)$$

welches durch eine Standardstörungstheorie wie in Anhang A.3 angedeutet mit dem Störparameter ϵ anstelle λ bearbeitet werden kann. Unter Verwendung der elektronischen Wellenfunktionen, die sich für $\rho \rightarrow 0$ ergeben (z. B. Gleichungen (7.40) und (7.41)), kann nach [1] das Problem nullter Ordnung $\mathbf{H}_{0,\text{RT}}\vec{\chi} = E\vec{\chi}$ auf das Problem des isotropen zweidimensionalen harmonischen Oszillators (siehe auch Anhang C.2) zurückgeführt werden. Das soll zur Beschreibung Renners Verfahren genügen, jedoch werden weiter unten in der theoretischen Entwicklung vereinzelt Eckpunkte des Verfahrens gestreift.

Vom Ansatz von Renner 1934 bis hin zu dieser Arbeit hat es Entwicklungen in unterschiedlichen Bereichen gegeben:

- Anharmonizitäten der Potentiale
- Anzahl der Atome
- Aussehen des Operators der kinetischen Energie der Kerne
- Bestimmen der potentiellen Energie
- Verfahren zur Lösung der Kernschrodingergleichung

Im weiteren werden die einzelnen Entwicklungsstationen chronologisch durchgegangen.

7.2.2 Das Verfahren von Pople und Longuet-Higgins

Pople und Longuet-Higgins[60] entwickelten 1958 ein vereinfachtes Modell in dem nur ein einziger elektronischer Freiheitsgrad (Azimutwinkel θ bezogen aufs raumfeste Koordinatensystem) berücksichtigt ist, aber ein äquivalentes Problem zu dem von Renner liefert [36]. Zusätzlich werden anharmonische Korrekturen $g \cdot \rho^4$ und $h \cdot \rho^4$ der Potentiale eingeführt, und die molekulspezifischen Parameter f (gehört zum harmonischen Term der unteren Potentialfläche), g und h mit Hilfe spektroskopischer Daten von NH_2 bestimmt, die das Experiment von Dressler und Ramsay [58] geliefert hatte. Damit konnte dem experimentellen Spektrum ein theoretisches gegenübergestellt werden.

Die prinzipielle Vorgehensweise ist anders: Probleme, die durch die Abhängigkeit der Born–Oppenheimer Wellenfunktionen von den Kernkoordinaten entstehen, werden dadurch umgangen, daß in nullter Näherung $V_{e,k}(\hat{x}_e, \hat{x}_k)$ in Gleichung (2.7) vernachlässigt wird. Dann können die elektronischen Koordinaten exakt von den Kernkoordinaten separiert werden, also $\Psi(\vec{x}_e, \vec{x}_k) = \psi(\vec{x}_e) \cdot \chi(\vec{x}_k)$. Anschließend wird die Kopplung $V_{e,k}(\hat{x}_e, \hat{x}_k)$ mit Hilfe einer symmetrie–motivierten dimensionsreduzierten Reihenentwicklung (z. B. $V'(\rho, \theta - \varphi)$) angenähert. Aussagen über die Qualität der Näherung und die Entwicklungskoeffizienten von V' erhält man durch Diagonalisierung von \mathbf{V}' mit $V'_{i,j} = \langle \psi_i, \chi_i | \hat{V}' | \psi_j, \chi_j \rangle$ und Vergleich der erhaltenen Eigenzustände und –werte mit den Born–Oppenheimer Potentialen und Wellenfunktionen.

Auf diese Vorgehensweise kommen wir im Abschnitt 7.3.7 zurück.

7.2.3 Erweiterung auf vieratomige Moleküle

Auch auf Moleküle mit mehr als drei Atomen zeigt ein $\hat{L} \neq \vec{0}$ seine Wirkung, wenn man elektronische Zustände in der „Umgebung“ der linearen Geometrie untersucht. Im Falle von vieratomigen Molekülen hatte 1963 die experimentelle Seite die Nase vorn: Herzberg [61] entdeckte in den Spektren von C_2H_2 und C_2D_2 erste Hinweise auf einen Renner–Teller Effekt. Eine theoretische Behandlung durch Petelin und Kiselev [62] (siehe nächster Unterabschnitt) ließ noch neun Jahre auf sich warten.

7.2.4 Das Verfahren von Petelin und Kiselev

Diese Autoren [62] erweitern den Störoperator von Pople und Longuet–Higgins dahingehend, daß in niedrigster Ordnung weitere Terme (zwei für symmetrische und drei für asymmetrische vieratomige Moleküle) Eingang in die störungstheoretische Beschreibung finden (siehe unten). Die Matrixgleichung sieht in diesem Fall wie folgt aus:

$$\begin{aligned} & \left[\mathbf{H}_{0,PK} + \begin{pmatrix} 0 & V_{1,2} \\ V_{2,1} & 0 \end{pmatrix} - E \cdot \mathbf{I} \right] \cdot \vec{\chi}(\rho_1, \varphi_1, \rho_2, \varphi_2) = \vec{0}, \quad \text{mit (7.10)} \\ V_{1,2}(\rho_1, \varphi_1, \rho_2, \varphi_2) &= (V_{2,1}(\rho_1, \varphi_1, \rho_2, \varphi_2))^* \quad (7.11) \\ &= \frac{1}{2} \left[\epsilon_1 \cdot \alpha_1 \rho_1^2 e^{2i\varphi_1} + \epsilon_2 \cdot \alpha_2 \rho_2^2 e^{2i\varphi_2} + \epsilon_3 \cdot (\alpha_1 \cdot \alpha_2)^{\frac{1}{2}} \cdot \rho_1 \cdot \rho_2 e^{i(\varphi_1 + \varphi_2)} \right] \end{aligned}$$

Die abgeleiteten Gleichungen für unterschiedliche Kopplungsfälle sind zumeist – dann wenn nur eine Biegeschwingung als angeregt angesehen wird – denen im dreiatomigen Fall analog. Colin *et al.* [63] haben das Verfahren von Petelin und Kiselev verwendet, um im Spektrum von C_2H_2 vibronische Banden zuzuordnen.

7.2.5 Verbesserungen im Operator \hat{T}_k

Weiterhin gab es Veränderungen am Operator der kinetischen Energie der Kerne: Barrow *et al.* [64], Duxbury und Dixon [65] oder auch Jungen *et al.* [66, 67] berücksichtigen Kopplungen zwischen den am Renner–Teller Effekt beteiligten und nicht beteiligten Freiheitsgraden über das (semi–)rigid bender Modell (vgl. Abschnitt 3.2). Hier kommen Methoden der numerischen

Integration zum Einsatz und es wird versucht, durch Anpassen der verwendeten Parameter das experimentelle Spektrum möglichst genau wiederzugeben.

Diese Modelle verwendeten Parameter, die aus experimentellen Daten abgeleitet wurden. Die sich daraus ergebenden Nachteile sind:

- Es können nur Systeme untersucht werden, von denen alle nötigen experimentellen Daten bekannt sind. Vorhersagen sind schlecht möglich.
- Aufgrund von Fehlerkompensation kann man nicht sicher sein, daß man die richtigen Parameter ermittelt hat, selbst wenn durch sie hervorragende experimentelle Daten reproduziert werden können.

7.2.6 *Ab initio* und variationell

Das Manko, welches durch die Parameter verursacht wird, kann durch Verwendung von *ab initio* Verfahren zur Berechnung der Potentialflächen beseitigt werden. Als Alternative zu störungstheoretischen Verfahren und Berechnungen mit Hilfe numerischer Integrationen bieten sich variationelle Verfahren an, wie zum Beispiel in [68] dargestellt. Die Vorteile dieser Verfahren sind darin zu sehen, daß sämtliche gewünschten Energieniveaus und zugehörigen Kernwellenfunktionen berechnet werden können.

Seit dem Anfang der achtziger Jahre konnten Perić *et al.* somit die Auswirkungen des Renner-Teller Effekts auf Π -Zustände⁴ dreiatomiger Moleküle, wie beispielsweise C_3 [69], PH_2 [41], NH_2 [70, 43] und HNO^+ [71] untersuchen. Δ -Zustände (z. B. in CH_2 [72]) werden von diesen Autoren ebenfalls betrachtet und auch Carter und Handy [73] verwenden variationelle Verfahren und *ab initio* Potentialflächen, um im Falle von CH_2^+ mit „ihrem“ Operator der kinetischen Energie der Kerne rovibronische Energieniveaus zu berechnen.

Eine erste variationelle und *ab initio* Behandlung des Renner-Teller Effektes in symmetrischen vieratomigen Molekülen anhand des Acetylen haben Perić *et al.* [4] entwickelt. Es stützt sich auf die von Petelin und Kiselev [62] verwendeten Koordinaten und Basisfunktionen für die Kernwellenfunktionen. Der verallgemeinerte Ansatz ermöglicht sowohl eine Betrachtung von Π - als auch von Δ -Zuständen, geht über die harmonische Näherung hinaus und ist – wie oben schon erwähnt – variationell anstelle störungstheoretisch. Berechnungen für Π -Zustände von $C_2H_2^+$ [74] und $B_2H_2^+$ [35, 75] folgten. Zusammenfassend wurde das in [35] und [76] dargestellt. Desweiteren wurden vor kurzem auch Δ -Zustände von $B_2H_2^+$ [77, 78] behandelt.

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit richtet sich auf eine weitere Verallgemeinerung: Von den bisher betrachteten symmetrischen vieratomigen Molekülen wird zu asymmetrischen übergegangen. Das bedeutet, daß – im Gegensatz zu [4, 74, 75] – nicht symmetrisierte *trans* und *cis* Koordinaten (mit den Indizes *T* bzw. *C*), sondern sich auf die terminalen Atome beziehende Koordinaten (mit den Indizes 1 und 2) verwendet werden⁵. Die Ableitung des Operators der kinetischen Energie der Kerne ist in Kapitel 4 und [31] zu finden, die Anwendung auf das Ketenylradikal HCCO in Kapitel 8 und [5, 32].

Im weiteren wird nun auf den Renner-Teller Effekt in dreiatomigen Molekülen eingegangen. Gegenstand der Betrachtung sind die Unterschiede, die sich aus der Wahl des Koordinatensy-

⁴Es werden die Bezeichnungen der elektronischen Zustände in linearer Kerngeometrie verwendet, wenn auch die Gleichgewichtsgeometrie gewinkelt sein kann.

⁵[4] und [62] verwenden die Indizes 1 und 2, meinen aber nach unserer Definition *T* bzw. *C*.

stems oder der Basisfunktionen ergeben. Um die Übersicht zu behalten, werden beim Übergang zu vieratomigen Molekülen hier nur Koordinaten mit den Indizes 1 und 2 verwendet. Das ist gegebenenfalls weniger intuitiv und folgt nicht der Historie, kann aber die Verwirrung begrenzen.

7.3 In dreiatomigen Molekülen

Begonnen werden soll mit den Annahmen, die zur einfachen Berechnung gemacht wurden, um aus dem grundsätzlichen Problem (7.5) ein beherrschbares zu machen: Die einzelnen Terme in Gleichung (7.5) werden – wie im Abschnitt 7.1 erwähnt – rekursiv aus (2.24) und (2.25) berechnet, was schließlich und endlich zur Betrachtung der einzelnen Terme in (2.9) und (2.10) führt:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{e,k} + \hat{V}_{k,k} + \hat{T}_k. \quad (7.12)$$

Als erste Maßnahme wäre analog zu Kapitel 3 und 4 die Auswahl und Reduktion auf die für das Problem relevanten Koordinaten zu nennen.

7.3.1 Die wichtigen Kernkoordinaten

Neben den Schwerpunktskoordinaten werden interne Koordinaten verwandt und im Operator der kinetischen Energie der Kerne die folgenden Freiheitsgrade abgekoppelt:

1. Die Translation,
2. die Streckschwingungsfreiheitsgrade
3. und die Rotationen um die x - und die y -Achse.

Das bedeutet, die Anzahl der Kernfreiheitsgrade im kinetischen Operator, nach denen partiell abgeleitet wird, ist beschränkt auf ganze zwei, und sie werden mit ρ (= Auslenkung aus der Linearität) und φ (= Drehwinkel zwischen raumfestem und molekülfestem Koordinatensystem) bezeichnet. Elektronische Zustände und Kernwellenfunktionen werden damit zu $|\psi(\rho, \varphi)\rangle$ bzw. $\chi(\rho, \varphi)$.

Der sich ergebende kinetische Operator $\hat{T}_{k,2d}^{(s)}$ wird in Gleichung (7.54) explizit angegeben.

Der Operator der Kern–Kern–Abstoßung berechnet sich zu:

$$\begin{aligned} V_{k,k}(\vec{x}_k) &= \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^3 \frac{Z_i \cdot Z_j}{|\vec{x}_{k,i} - \vec{x}_{k,j}|} \\ &= \frac{Z_1 \cdot Z_2}{r_1} + \frac{Z_1 \cdot Z_3}{(r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos \rho)^{\frac{1}{2}}} + \frac{Z_2 \cdot Z_3}{r_2} \\ &= V_{k,k}(r_1, r_2, \rho) \end{aligned} \quad (7.13)$$

und hängt somit nicht von φ ab.

7.3.2 Winkelabhängigkeiten des elektronischen Hamiltonoperators

Da die lineare Kerngeometrie für den Renner–Teller Effekt von großer Bedeutung ist, bietet es sich, die kartesischen Elektronenkoordinaten durch Polarkoordinaten zu ersetzen:

$$\vec{x}_{e,i} = \begin{pmatrix} x_{e,3(i-1)+1} \\ x_{e,3(i-1)+2} \\ x_{e,3(i-1)+3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{e,i} \cdot \cos \theta_i \\ r_{e,i} \cdot \sin \theta_i \\ z_{e,i} \end{pmatrix} \quad (7.14)$$

Der Operator für die kinetische Energie der Elektronen ergibt sich zu:

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_{e,i}^2} + \frac{1}{r_{e,i}} \cdot \frac{\partial}{\partial r_{e,i}} + \frac{1}{r_{e,i}^2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \theta_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_{e,i}^2} \right). \quad (7.15)$$

Der Operator der Elektron–Elektron–Abstoßung liefert:

$$\begin{aligned} V_{e,e}(\vec{x}_e) &= \sum_{i=1}^{N_e-1} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{1}{|\vec{x}_{e,i} - \vec{x}_{e,j}|} \\ &= \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{1}{[r_{e,i}^2 + r_{e,j}^2 - 2r_{e,i} \cdot r_{e,j} \cdot \cos(\theta_i - \theta_j) + (z_{e,i} - z_{e,j})^2]^{\frac{1}{2}}} \\ &= V_{e,e}(\vec{r}_e, \vec{\theta}, \vec{z}_e), \end{aligned} \quad (7.16)$$

ist also nur abhängig von der Differenz $\theta_i - \theta_j$ der elektronischen Winkelkoordinaten.

Der Operator der Elektron–Kern–Anziehung ergibt:

$$\begin{aligned} V_{e,k}(\vec{x}_e, \vec{x}_k) &= - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_k=3} \frac{Z_j}{|\vec{x}_{e,i} - \vec{x}_{k,j}|} \\ &= - \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{Z_1}{[r_{e,i}^2 + r_1^2 - 2r_1 r_{e,i} \sin \rho \cos(\theta_i - \varphi) + z_{e,i}^2 - 2r_1 z_{e,i} \cos \rho]^{\frac{1}{2}}} \right. \\ &\quad \left. + \frac{Z_2}{(r_{e,i}^2 + z_{e,i}^2)^{\frac{1}{2}}} + \frac{Z_3}{(r_{e,i}^2 + (z_{e,i} - r_2)^2)^{\frac{1}{2}}} \right) \\ &= V_{e,k}(\vec{r}_e, \vec{\theta}, \vec{z}_e, r_1, r_2, \rho, \varphi), \end{aligned} \quad (7.17)$$

und ist abhängig von der Differenz $\theta_i - \varphi$, falls $\rho \neq 0$.

Eine eindimensionale Taylorentwicklung von $V_{e,k}(\vec{r}_e, \vec{\theta}, \vec{z}_e, r_1, r_2, \rho, \varphi)$ um $\rho_0 = 0$ bis zum ersten Taylorpolynom ergibt:

$$\begin{aligned}
V_{e,k}^{(T1)}(\vec{r}_e, \vec{\theta}, \vec{z}_e, r_1, r_2, \rho, \varphi) &= V_{e,k}(\vec{r}_e, \vec{\theta}, \vec{z}_e, r_1, r_2, \rho = 0, \varphi) + \left. \frac{\partial V_{e,k}(\vec{r}_e, \vec{\theta}, \vec{z}_e, r_1, r_2, \rho, \varphi)}{\partial \rho} \right|_{\rho=0} \cdot \rho \\
&= - \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{Z_1}{[r_{e,i}^2 + (z_{e,i} - r_1)^2]^{\frac{1}{2}}} + \frac{Z_2}{(r_{e,i}^2 + z_{e,i}^2)^{\frac{1}{2}}} + \frac{Z_3}{(r_{e,i}^2 + (z_{e,i} - r_2)^2)^{\frac{1}{2}}} \right) \\
&\quad - \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{Z_1 r_1 r_{e,i} \cos(\theta_i - \varphi)}{[r_{e,i}^2 + (z_{e,i} - r_1)^2]^{\frac{3}{2}}} \right) \cdot \rho \\
&=: V_{e,k}^{(0)}(\vec{r}_e, \vec{z}_e, r_1, r_2) + V_{e,k}^{(1)}(\vec{r}_e, \vec{\theta}, \vec{z}_e, r_1, \varphi) \cdot \rho
\end{aligned} \tag{7.18}$$

Für $\rho = 0$ ist $V_{e,k}$ unabhängig von φ und von den elektronischen Winkelkoordinaten.

Da die Koordinaten r_1 und r_2 für die weiteren Betrachtungen keine Rolle spielen, werden sie ab jetzt in den Argumenten der Funktionen nicht mehr aufgeführt.

7.3.3 Kommutatorrelationen

Es sollen nun nicht das gesamte elektronische Problem gelöst werden, sondern mit Hilfe von Kommutatorrelationen die Abhängigkeit der elektronischen Wellenfunktion von ausgewählten Koordinaten (hier die zur Projektion des elektronischen Bahndrehimpulses auf die z -Achse konjugierte Variable) bestimmt werden.

7.3.3.1 Die Projektion des elektronischen Bahndrehimpulses auf die z -Achse

Der Operator \hat{L}_z der Projektion des elektronischen Bahndrehimpulses auf die z -Achse, der sich wie folgt ergibt:

$$\hat{L}_z = -i \sum_{j=1}^{N_e} \frac{\partial}{\partial \theta_j}, \tag{7.19}$$

kommutiert nicht mit dem elektronischen Hamiltonoperator für nichtlineare Kerngeometrie $\hat{H}_e(\rho \neq 0, \varphi)$, wohl aber für lineare Kerngeometrie $\hat{H}_e(\rho = 0, \varphi) = \hat{H}_e(\rho = 0) =: \hat{H}_e^{(0)}$.

Zunächst soll aber ein Satz Koordinaten eingeführt werden, mit dem Ziel, dem Operator \hat{L}_z nur eine Koordinate zuzuordnen. Das gelingt mit:

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_{N_e} \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} \theta_1 - \varphi \\ \theta_2 - \theta_1 \\ \vdots \\ \theta_{N_e} - \theta_{N_e-1} \end{pmatrix} \iff \vec{\theta} = \begin{pmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \vdots \\ \theta_{N_e} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi + \alpha_1 \\ \varphi + \alpha_1 + \alpha_2 \\ \vdots \\ \varphi + \sum_{i=1}^{N_e} \alpha_i \end{pmatrix}. \tag{7.20}$$

Damit ergibt sich:

$$\hat{L}_z = -i \frac{\partial}{\partial \alpha_1} \tag{7.21}$$

$$V_{e,e}(\vec{r}_e, \vec{\theta}, \vec{z}_e) = V_{e,e}(\vec{r}_e, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_{N_e}, \vec{z}_e) \Rightarrow [V_{e,e}, \hat{L}_z] = 0 \tag{7.22}$$

$$V_{e,k}(\vec{r}_e, \vec{\theta}, \vec{z}_e, \rho \neq 0, \varphi) = V_{e,k}(\vec{r}_e, \vec{\alpha}, \vec{z}_e, \rho \neq 0) \text{ kommutiert nicht mit } \hat{L}_z \tag{7.23}$$

$$V_{e,k}(\vec{r}_e, \vec{\theta}, \vec{z}_e, \rho = 0, \varphi) = V_{e,k}^{(0)}(\vec{r}_e, \vec{z}_e) \text{ hängt nicht von } \vec{\alpha} \text{ ab} \Rightarrow [V_{e,k}^{(0)}, \hat{L}_z] = 0 \quad (7.24)$$

$$\text{außerdem gilt: } [\hat{T}_e, \hat{L}_z] = 0, \quad (7.25)$$

da sowohl \hat{T}_e , als auch \hat{L}_z nur von Ableitungen nach Winkelkoordinaten abhängen. Insgesamt folgt daraus, daß:

$$[\hat{T}_e + V_{e,e} + V_{e,k}^{(0)}, \hat{L}_z] =: [\hat{H}_e^{(0)}, \hat{L}_z] = 0 \quad (7.26)$$

$$\Rightarrow \exists \psi(\rho = 0, \vec{r}_e, \vec{\alpha}, \vec{z}_e) =: \psi^{(0)}(\vec{r}_e, \vec{\alpha}, \vec{z}_e), \quad (7.27)$$

die sowohl Eigenfunktion zu \hat{L}_z , als auch zu $\hat{H}_e^{(0)}$ ist. Der Separationsansatz für die Eigenfunktionen von $\hat{H}_e^{(0)}$

$$\psi_{\pm}^{(0)}(\vec{r}_e, \vec{\alpha}, \vec{z}_e, \vec{\omega}) := f_{\pm}(\vec{r}_e, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_{N_e}, \vec{z}_e, \vec{\omega}) \cdot e^{\pm i\Lambda \cdot \alpha_1} \quad (7.28)$$

liefert denselben Energieeigenwert

$$\hat{H}_e^{(0)}\psi_{\pm}^{(0)}(\vec{r}_e, \vec{\alpha}, \vec{z}_e, \vec{\omega}) = V^{(0)}\psi_{\pm}^{(0)}(\vec{r}_e, \vec{\alpha}, \vec{z}_e, \vec{\omega}), \quad (7.29)$$

also für jede Linearkombination

$$\psi^{(0)}(\vec{r}_e, \vec{\alpha}, \vec{z}_e, \vec{\omega}) := a_+ \cdot \psi_+^{(0)}(\vec{r}_e, \vec{\alpha}, \vec{z}_e, \vec{\omega}) + a_- \cdot \psi_-^{(0)}(\vec{r}_e, \vec{\alpha}, \vec{z}_e, \vec{\omega}) \quad (7.30)$$

gilt:

$$\hat{H}_e^{(0)}\psi^{(0)}(\vec{r}_e, \vec{\alpha}, \vec{z}_e, \vec{\omega}) = V^{(0)}\psi^{(0)}(\vec{r}_e, \vec{\alpha}, \vec{z}_e, \vec{\omega}). \quad (7.31)$$

(Beweisskizze siehe Anhang E.1.)

7.3.3.2 Die Spiegelung an der Molekülebene

Für den Operator \hat{P}_{mf} , der die Spiegelung an der Molekülebene bewirkt, gilt:

$$[\hat{H}_e(\rho, \varphi), \hat{P}_{mf}] = 0 \quad (7.32)$$

$$\Rightarrow \exists \psi_s(\vec{\alpha}), \psi_a(\vec{\alpha}) \text{ mit}$$

$$\hat{H}_e(\rho, \varphi)\psi_s(\vec{\alpha}) = V_s(\rho)\psi_s(\vec{\alpha}), \quad \hat{P}_{mf}\psi_s(\vec{\alpha}) = \psi_s(-\vec{\alpha}) = \psi_s(\vec{\alpha}), \quad (7.33)$$

$$\hat{H}_e(\rho, \varphi)\psi_a(\vec{\alpha}) = V_a(\rho)\psi_a(\vec{\alpha}), \quad \hat{P}_{mf}\psi_a(\vec{\alpha}) = \psi_a(-\vec{\alpha}) = -\psi_a(\vec{\alpha}). \quad (7.34)$$

Der Beweis zu (7.32) ist in Anhang E.2.1 nachzusehen.

7.3.3.3 Die Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die z-Achse

Der Operator \hat{J}_z der Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die z-Achse

$$\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{R}_z = -i \left(\sum_{j=1}^{N_e} \frac{\partial}{\partial \theta_j} + \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (7.35)$$

kommutiert mit dem Gesamthamiltonoperator \hat{H} nach Gleichung (7.12), also

$$[\hat{H}, \hat{J}_z] = 0, \quad (7.36)$$

was im Anhang E.2.2 gezeigt wird.

Dabei wird mit Hilfe der Linearitätseigenschaft der Kommutatoren eine Zerlegung in kleinere Einheiten vorgenommen und bewiesen, daß jeder der erhaltenen Kommutatoren verschwindet.

Zur Vereinfachung wird $\alpha_0 := \varphi$ eingeführt und die lineare Transformation eines N_e+1 -dimensionalen Vektors:

$$\begin{pmatrix} \varphi \\ \vec{\theta} \end{pmatrix} \mapsto \begin{pmatrix} \alpha_0 \\ \vec{\alpha} \end{pmatrix} = \mathbf{M} \begin{pmatrix} \varphi \\ \vec{\theta} \end{pmatrix} \quad (7.37)$$

betrachtet und es ergeben sich mit (7.20) und (7.21) die Operatoren \hat{R}_z und \hat{J}_z bzgl. der Koordinaten $(\alpha_0, \vec{\alpha})$ zu:

$$\hat{R}_z = -i \frac{\partial}{\partial \varphi} = -i \sum_{j=0}^{N_e} \frac{\partial \alpha_j}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial}{\partial \alpha_j} = -i \left(\frac{\partial}{\partial \alpha_0} - \frac{\partial}{\partial \alpha_1} \right) \quad (7.38)$$

$$\Rightarrow \hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{R}_z = -i \frac{\partial}{\partial \alpha_0}. \quad (7.39)$$

Daraus folgt, daß ein gemeinsamer Satz von Eigenfunktionen existiert und daß sich das Gesamtproblem in voneinander unabhängige Teilprobleme zerlegen läßt, die für feste Quantenzahlen K zum Operator \hat{J}_z einzeln zu lösen sind.

7.3.4 Folgerungen aus den Kommutatorrelationen

7.3.4.1 Wellenfunktion für lineare Geometrie

Aus Stetigkeitsgründen erhält man aus (7.31), (7.33) und (7.34)

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \psi_s(\vec{r}_e, \vec{\alpha}, \vec{z}_e, \vec{\omega}, \rho) = \psi_s^{(0)}(\vec{r}_e, \vec{\alpha}, \vec{z}_e, \vec{\omega}) \quad \text{bzw.} \quad (7.40)$$

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \psi_a(\vec{r}_e, \vec{\alpha}, \vec{z}_e, \vec{\omega}, \rho) = \psi_a^{(0)}(\vec{r}_e, \vec{\alpha}, \vec{z}_e, \vec{\omega}). \quad (7.41)$$

Aus (7.28), (7.30), (E.14) und (E.15) folgt schließlich:

$$\psi_s^{(0)}(\vec{r}_e, \vec{\alpha}, \vec{z}_e, \vec{\omega}) = (a_+ + a_-) \cdot \left(\frac{\psi_+^{(0)}(\vec{r}_e, \vec{\alpha}, \vec{z}_e, \vec{\omega}) + \psi_-^{(0)}(\vec{r}_e, \vec{\alpha}, \vec{z}_e, \vec{\omega})}{2} \right) \quad (7.42)$$

$$\begin{aligned} &= (a_+ + a_-) \cdot \left(\frac{1}{N_e!} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\vec{n}} \text{sgn}(\hat{P}_{\vec{n}}) f_{\vec{n}}(\vec{r}_e, \vec{z}_e, \vec{\omega}) \\ &\quad \times \cos \left(\Lambda \cdot \alpha_1 + l_{\vec{\lambda}_{\vec{n}}}(\alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_{N_e}) \right) \quad \text{bzw.} \end{aligned}$$

$$\psi_a^{(0)}(\vec{r}_e, \vec{\alpha}, \vec{z}_e, \vec{\omega}) = (a_+ - a_-) \cdot \left(\frac{\psi_+^{(0)}(\vec{r}_e, \vec{\alpha}, \vec{z}_e, \vec{\omega}) - \psi_-^{(0)}(\vec{r}_e, \vec{\alpha}, \vec{z}_e, \vec{\omega})}{2} \right) \quad (7.43)$$

$$\begin{aligned} &= (a_+ - a_-) \cdot \left(\frac{1}{N_e!} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\vec{n}} \text{sgn}(\hat{P}_{\vec{n}}) f_{\vec{n}}(\vec{r}_e, \vec{z}_e, \vec{\omega}) \\ &\quad \times \sin \left(\Lambda \cdot \alpha_1 + l_{\vec{\lambda}_{\vec{n}}}(\alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_{N_e}) \right). \end{aligned}$$

Konzentriert man sich auf die zu \hat{L}_z konjugierte Koordinate α_1 so erhält man mit Hilfe trigonometrischer Umformungen aus (7.42) und (7.43):

$$\psi_s^{(0)}(\alpha_1) \sim \cos(\Lambda_1 \cdot \alpha_1 + \phi_s(\vec{r}_e, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_{N_e}, \vec{z}_e, \vec{\omega})) \quad \text{bzw.} \quad (7.44)$$

$$\psi_a^{(0)}(\alpha_1) \sim \sin(\Lambda_1 \cdot \alpha_1 + \phi_a(\vec{r}_e, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_{N_e}, \vec{z}_e, \vec{\omega})) . \quad (7.45)$$

Gleichung (7.44) und (7.45) verdeutlichen den Unterschied von N_e -Elektronen-Ansatz zum Ein-Elektronen-Ansatz ([1, 60]), der in die Phasenfaktor ϕ_s bzw. ϕ_a sublimeren werden kann (siehe auch [36]). Für den Ein-Elektronen-Ansatz gilt $\phi = 0$ (mangels nicht vorhandener Koordinaten). Somit bestätigt sich die Aussage in [60], daß θ_1 , φ (bzw. α_1 , α_0) und ρ die wichtigen Koordinaten für die theoretische Beschreibung sind, und daß ab jetzt von allen anderen Koordinaten ($\vec{r}_e, \alpha_2, \dots, \alpha_{N_e}, \vec{z}_e, \vec{\omega}, r_1, r_3$ und damit auch von ϕ_s bzw. ϕ_a) abgesehen werden soll.

7.3.4.2 Raumfestes oder molekülfestes Koordinatensystem

Die Betrachtung der Projektion des elektronischen Bahn- und des Gesamtdrehimpulses auf die z -Achse und die Reduktion auf zwei Koordinaten führt uns von raumfesten Koordinaten (φ, θ_1) zu molekülfesten Koordinaten (α_0, α_1) . Aus (7.35) erhält man im Einelektronenansatz die folgende Operatoridentität:

$$\begin{aligned} \hat{J}_z &= \hat{L}_z + \hat{R}_z \\ &= \overbrace{\left(-i \frac{\partial}{\partial \theta_1}\right)} + \overbrace{\left(-i \frac{\partial}{\partial \varphi}\right)} = -i \left(\frac{\partial}{\partial \theta_1} + \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \end{aligned} \quad (7.46)$$

was bedeutet, daß θ_1 die zur Projektion des elektronischen Bahndrehimpulses auf die z -Achse korrespondierende Koordinate, φ die zur Projektion des Drehimpuls des Kerngerüsts auf die z -Achse gehörende Koordinate ist. Die Kopplung wird in diesen Koordinaten durch φ , also durch \hat{R}_z bzw. \hat{R}_z^2 verursacht. Im molekülfesten Koordinatensystem⁶ ergibt sich nach (7.38) und (7.39):

$$\begin{aligned} \hat{J}_z &= \hat{L}_z + \hat{R}_z \\ &= \overbrace{\left(-i \frac{\partial}{\partial \alpha_1}\right)} + \overbrace{\left(-i \left[\frac{\partial}{\partial \alpha_0} - \frac{\partial}{\partial \alpha_1} \right]\right)} = -i \frac{\partial}{\partial \alpha_0}, \end{aligned} \quad (7.47)$$

was in dem Fall bedeutet, daß α_1 die zu \hat{L}_z zugeordnete Koordinate ist, während α_0 die Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die z -Achse \hat{J}_z repräsentiert. Hier wird die Kopplung der Zustände durch Operator \hat{L}_z vermittelt, der nach (7.47) implizit in $\hat{R}_z = \hat{J}_z - \hat{L}_z$ versteckt ist. Das bedeutet, daß es vom Koordinatensystem abhängt, hinter welchem Operator sich die Kopplung der Zustände verbirgt. Das Ergebnis sollte jedenfalls unabhängig vom verwendeten Koordinatensystem sein.

Im folgenden werden beide Koordinatensysteme nebeneinander verwandt und die Ableitung wird immer in dem Koordinatensystem gegeben, indem sie einfacher ist.

7.3.4.3 Wellenfunktionen für eine allgemeine Lage der Kerne

Unter Berücksichtigung von (7.33), (7.34), (7.44) und (7.45) erhält man als Ansatz für die Eigenfunktionen zu $\hat{H}_e(\rho, \varphi)$ durch Polynomentwicklung nach ρ und Fourierreihenentwicklung

⁶Gilt nur unter Verwendung des ein-Elektronen-Ansatzes. Werden alle Elektronen betrachtet, so muß man vom Koordinatensystem sprechen, indem die Projektion des gesamten elektronischen Drehimpulses auf die z -Achse durch die Koordinaten α_1 repräsentiert wird.

des Arguments α_1 :

$$\psi_s(\rho, \alpha_1) = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left[\cos(\Lambda \cdot \alpha_1) + \rho \cdot \sum_{j,k=0} a_{j,k} \rho^j \cos(k\alpha_1) \right], \quad (7.48)$$

$$\psi_a(\rho, \alpha_1) = i \cdot \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left[\sin(\Lambda \cdot \alpha_1) + \rho \cdot \sum_{j,k=0} b_{j,k} \rho^j \sin(k\alpha_1) \right], \quad \text{wobei} \quad (7.49)$$

$$\langle \psi_{s/a}(\rho) | \psi_{s/a}(\rho) \rangle = 1, \quad (7.50)$$

also die Wellenfunktionen normiert und $\psi_s(\rho, \alpha_1) \in \mathbb{R}$ und $\psi_a(\rho, \alpha_1)$ rein imaginär ist.

Auf die in Gleichung (7.48) und (7.49) definierten elektronischen Wellenfunktionen hat \hat{J}_z nach (7.47) keine Auswirkung. Damit müssen die Kernwellenfunktionen die Quantenzahl K „in sich tragen“ was mittels folgender Zerlegung bewerkstelligt werden kann:

$$\begin{aligned} \chi_{K,j}(\rho, \alpha_0) &= \underbrace{\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{iK\alpha_0}}_{\chi_K^{(0)}(\alpha_0)} \cdot \underbrace{[1 + \mathcal{O}(\rho)]}_{\chi'_j(\rho)} \\ &= \chi_K^{(0)}(\alpha_0) \cdot \chi'_j(\rho). \end{aligned} \quad (7.51)$$

Man kann sich leicht davon überzeugen, daß

$$\hat{J}_z \chi_{K,j}(\rho, \alpha_0) = K \chi_{K,j}(\rho, \alpha_0) \quad (7.52)$$

gilt. Die Basisfunktionen für den K -Unterraum und $j = s, a$ sehen dann so aus:

$$\begin{aligned} \Psi_{K,j}(\rho, \alpha_0, \alpha_1) &= \psi_j(\rho, \alpha_1) \cdot \chi_{K,j}(\rho, \alpha_0) \quad \text{in molekülfesten Koordinaten bzw.} \\ \Psi_{K,j}(\theta_1, \rho, \varphi) &= \psi_j(\rho, \theta_1 - \varphi) \cdot \chi_{K,j}(\rho, \varphi) \quad \text{in raumfesten Koordinaten.} \end{aligned} \quad (7.53)$$

7.3.5 Im adiabatischen Bild

Nun werden die Erkenntnisse der letzten Abschnitte zusammengeführt. Wir lehnen uns an [43] an, befinden uns dazu im raumfesten Koordinatensystem und verzichten auf die Indizierung von θ ($:= \theta_1$). Der Operator der kinetischen Energie der Kerne sieht folgendermaßen aus:

$$\hat{T}_{k,2d}^{(s)} = h_\rho(\rho) \frac{\partial}{\partial \rho} + g_{\rho,\rho}(\rho) \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + g_{\varphi,\varphi}(\rho) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}, \quad (7.54)$$

wobei die Funktionen g und h für $\rho \rightarrow 0$ verhalten wie:

$$g_{\varphi,\varphi}(\rho) \sim \frac{1}{\rho^2} \quad (7.55)$$

$$h_\rho(\rho) \sim \frac{1}{\rho} \quad (7.56)$$

$$g_{\rho,\rho}(\rho) \sim 1. \quad (7.57)$$

Nach (7.6) ergibt sich damit $\hat{T}_{i,j}$ zu⁷:

$$\begin{aligned} \hat{T}_{i,j} &= h_\rho(\rho) \cdot B_\rho^{i,j}(\rho) + g_{\rho,\rho}(\rho) \cdot \left(C_{\rho,\rho}^{i,j}(\rho) + 2B_\rho^{i,j}(\rho) \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \\ &\quad + g_{\varphi,\varphi}(\rho) \cdot \left(C_{\varphi,\varphi}^{i,j}(\rho) + 2B_\varphi^{i,j}(\rho) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right). \end{aligned} \quad (7.58)$$

⁷Da φ untrennbar mit θ im Argument trigonometrischer Funktionen verbunden ist, läßt die Integration über θ die Abhängigkeit der Kopplungsmatrixelemente $B_{q_k}^{i,j}$ und $C_{q_k,q_k}^{i,j}$ von φ verschwinden.

Mit den in (7.48) und (7.49) definierten elektronischen Wellenfunktionen lassen sich mit Hilfe deren (A)symmetrie bezüglich α_1 (und damit θ) für $i, j = s, a$ die folgenden Aussagen herleiten:

$$B_{\rho}^{i,j}(\rho) = C_{\rho,\rho}^{i,j}(\rho) = C_{\varphi,\varphi}^{i,j}(\rho) = 0, \quad \text{falls } i \neq j \quad (7.59)$$

$$B_{\varphi}^{i,j}(\rho) = 0, \quad \text{falls } i = j \quad (7.60)$$

Obige und alle folgende Ableitungen zu den Elementen $B_{q_k}^{i,j}(\rho)$ und $C_{q_k,q_k}^{i,j}(\rho)$ sind in Anhang E.3 zu finden.

Mit diesen Beziehungen und den Gesamtwellenfunktionen gemäß (7.53) ergibt sich (7.5) zu:

$$\begin{pmatrix} V_s(\rho) + \hat{T}_{2d}^{(s)} + \hat{T}_{1,1} & 2g_{\varphi,\varphi}(\rho)B_{\varphi}^{s,a}(\rho)\frac{\partial}{\partial\varphi} \\ 2g_{\varphi,\varphi}(\rho)B_{\varphi}^{a,s}(\rho)\frac{\partial}{\partial\varphi} & V_a(\rho) + \hat{T}_{2d}^{(s)} + \hat{T}_{2,2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \chi_{K,s}(\rho, \varphi) \\ \chi_{K,a}(\rho, \varphi) \end{pmatrix} = E \cdot \begin{pmatrix} \chi_{K,s}(\rho, \varphi) \\ \chi_{K,a}(\rho, \varphi) \end{pmatrix}. \quad (7.61)$$

Im Hinblick auf die Betrachtung der führenden Terme für $\rho \rightarrow 0$ und mit

$$B_{\rho}^{s,s/a,a} = \mathcal{O}(\rho) \quad (7.62)$$

nach den Gleichungen (E.43) und (E.44) wird nun aus der 2×2 -Matrix in obigem Eigenwertproblem $g_{\varphi,\varphi}(\rho)$ ausgeklammert:

$$E \cdot \begin{pmatrix} \chi_{K,s}(\rho, \varphi) \\ \chi_{K,a}(\rho, \varphi) \end{pmatrix} = \quad (7.63)$$

$$g_{\varphi,\varphi}(\rho) \cdot \begin{pmatrix} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + C_{\varphi,\varphi}^{s,s}(\rho) + \mathcal{O}(\rho^2) & 2B_{\varphi}^{s,a}(\rho)\frac{\partial}{\partial\varphi} \\ 2B_{\varphi}^{a,s}(\rho)\frac{\partial}{\partial\varphi} & \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + C_{\varphi,\varphi}^{a,a}(\rho) + \mathcal{O}(\rho^2) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \chi_{K,s}(\rho, \varphi) \\ \chi_{K,a}(\rho, \varphi) \end{pmatrix}.$$

Mit

$$C_{\varphi,\varphi}^{s,s/a,a}(\rho) = -\Lambda^2 + \mathcal{O}(\rho^2) \quad (7.64)$$

$$B_{\varphi}^{s,a/a,s}(\rho, \varphi) = i(-\Lambda + \mathcal{O}(\rho^2)) \quad (7.65)$$

und die Ausführung der partiellen Ableitungen nach φ (die jeweils einen Faktor iK liefern) ergibt sich:

$$g_{\varphi,\varphi}(\rho) \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} -(K^2 + \Lambda^2) + \mathcal{O}(\rho^2) & 2K(\Lambda - \mathcal{O}(\rho^2)) \\ 2K(\Lambda - \mathcal{O}(\rho^2)) & -(K^2 + \Lambda^2) + \mathcal{O}(\rho^2) \end{pmatrix}}_{\mathbf{M}_{\text{adia}}} \cdot \begin{pmatrix} \chi_{K,s}(\rho, \varphi) \\ \chi_{K,a}(\rho, \varphi) \end{pmatrix} = E \cdot \begin{pmatrix} \chi_{K,s}(\rho, \varphi) \\ \chi_{K,a}(\rho, \varphi) \end{pmatrix}. \quad (7.66)$$

Auffällig ist, daß – sowohl diagonal, als auch außerdiagonal – für $\rho \rightarrow 0$ Terme der Ordnung ρ^{-2} führend sind und diese von den Wellenfunktionen nullter Ordnung herrühren.

Desweiteren sei angemerkt, daß sich der Unterschied zur Born–Oppenheimer Näherung (adiabatischen Näherung) dadurch manifestiert, daß im raumfesten Koordinatensystem die Kopplung durch Elemente verursacht werden, die Ableitungen der elektronischen Wellenfunktionen nach den Kernkoordinaten beinhalten.

Die Darstellung in (7.66) zeigt, daß die Kopplung dann groß wird, wenn ρ gegen Null geht. Nach Konstruktion erhält man bei Verwendung der Gesamtwellenfunktionen nullter Ordnung

$$\Psi_{K,j}^{(0)}(\rho, \alpha_0, \alpha_1) = \Psi_{K,j}(\rho = 0, \alpha_0, \alpha_1) = \psi_j^{(0)}(\alpha_1) \cdot \chi_K^{(0)}(\alpha_0) \quad (7.67)$$

im Eigenwertproblem (7.61) als Matrix genau den Grenzwert der Matrix \mathbf{M}_{adia} für $\rho \rightarrow 0$.

Die Lösung des angegebenen Matrixproblems ist aus zwei Gründen schwierig:

1. Für $\rho \rightarrow 0$ divergieren die Diagonal- und Außerdiagonalelemente von (7.66).
2. Selbst wenn mit Hilfe des Integrationselements sich dieses Problem in den Griff bekommen läßt, so sind die Elemente in allen Blöcken von gleicher Größenordnung, was die Diagonalisierung verlangsamt.

7.3.6 Im diabatisches Bild

Eine Vereinfachung des Problems bietet sich durch die sogenannte „Diabatisierung“: Durch eine Transformation der zu betrachtenden Basis (für festes K) erreicht man, daß der führende außerdiagonale Term im adiabatischen Bild verschwindet.

Betrachtet werden jetzt die elektronischen Wellenfunktionen:

$$\psi_{1/2}(\theta, \rho, \varphi) := \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{\pm i\Lambda\varphi} [\psi_s(\rho, \theta - \varphi) \pm \psi_a(\rho, \theta - \varphi)], \quad (7.68)$$

woraus sich die Elemente $B_{\rho/\varphi}^{i,j}$ und $C_{\rho/\varphi,\varphi}^{i,j}$ für die hochgestellte Indizes $i, j = 1, 2$ aus den entsprechenden Elementen für $i, j = s, a$ nach Anhang E.3 wie folgt ergeben:

$$B_{\rho}^{i,i}(\rho) = \frac{1}{2} [B_{\rho}^{s,s}(\rho) + B_{\rho}^{a,a}(\rho)], \quad \text{für } i = 1, 2 \quad (7.69)$$

$$B_{\rho}^{1,2}(\rho) = [B_{\rho}^{2,1}(\rho)]^* = \frac{1}{2} \cdot e^{-2i\Lambda\varphi} \cdot [B_{\rho}^{s,s}(\rho) - B_{\rho}^{a,a}(\rho)], \quad (7.70)$$

$$C_{\rho,\rho}^{i,i}(\rho) = \frac{1}{2} [C_{\rho,\rho}^{s,s}(\rho) + C_{\rho,\rho}^{a,a}(\rho)], \quad \text{für } i = 1, 2 \quad (7.71)$$

$$C_{\rho,\rho}^{1,2}(\rho) = [C_{\rho,\rho}^{2,1}(\rho)]^* = \frac{1}{2} \cdot e^{-2i\Lambda\varphi} \cdot [C_{\rho,\rho}^{s,s}(\rho) - C_{\rho,\rho}^{a,a}(\rho)], \quad (7.72)$$

$$B_{\varphi}^{1,1}(\rho) = [B_{\varphi}^{2,2}(\rho)]^* = i\Lambda + \frac{1}{2} [B_{\varphi}^{s,a}(\rho) + B_{\varphi}^{a,s}(\rho)], \quad (7.73)$$

$$B_{\varphi}^{i,j}(\rho) = 0 \quad \text{für } i, j = 1, 2, \quad \text{falls } i \neq j, \quad (7.74)$$

$$C_{\varphi,\varphi}^{i,i}(\rho) = -\Lambda^2 + i\Lambda [B_{\varphi}^{s,a}(\rho) + B_{\varphi}^{a,s}(\rho)] + \frac{1}{2} [C_{\varphi,\varphi}^{s,s}(\rho) + C_{\varphi,\varphi}^{a,a}(\rho)], \quad \text{für } i = 1, 2 \quad (7.75)$$

$$C_{\varphi,\varphi}^{1,2}(\rho) = [C_{\varphi,\varphi}^{2,1}(\rho)]^* = \frac{1}{2} \cdot e^{-2i\Lambda\varphi} \cdot [C_{\varphi,\varphi}^{s,s}(\rho) - C_{\varphi,\varphi}^{a,a}(\rho)]. \quad (7.76)$$

Da die gewählten elektronischen Wellenfunktionen nicht mehr Eigenfunktionen von \hat{H}_e sind, treten nun Terme der potentiellen Energie in den Kopplungsblöcken auf. Mit:

$$\hat{H}_e |\psi_{s/a}(\rho, \varphi)\rangle = V_{s/a}(\rho) |\psi_{s/a}(\rho, \varphi)\rangle \quad \text{und} \quad (7.77)$$

$$H_{e,i,j} := \langle \psi_i(\rho, \varphi) | \hat{H}_e | \psi_j(\rho, \varphi) \rangle, \quad \text{für } i = 1, 2 \quad (7.78)$$

ergibt sich daraus:

$$\mathbf{H}_e = \frac{1}{2} \cdot \begin{pmatrix} V_s(\rho) + V_a(\rho) & e^{-2i\Lambda\varphi} (V_s(\rho) - V_a(\rho)) \\ e^{2i\Lambda\varphi} (V_s(\rho) - V_a(\rho)) & V_s(\rho) + V_a(\rho) \end{pmatrix}. \quad (7.79)$$

Die Kernwellenfunktionen ergeben sich unter der Prämisse, daß die Gesamtwellenfunktion den Eigenwert K bezüglich des \hat{J}_z -Operators besitzt, zu:

$$\chi_{1/2}(\rho, \varphi) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{i(K \mp \Lambda)\varphi} \cdot \chi_{1/2}(\rho) \quad (7.80)$$

Analog zu den Betrachtungen im vorherigen Abschnitt erhält man als führende Terme für $\rho \rightarrow 0$:

$$E \cdot \begin{pmatrix} \chi_{K,1}(\rho, \varphi) \\ \chi_{K,2}(\rho, \varphi) \end{pmatrix} = g_{\varphi, \varphi}(\rho) \cdot \hat{\mathbf{M}}_{\text{dia}} \cdot \begin{pmatrix} \chi_{K,1}(\rho, \varphi) \\ \chi_{K,2}(\rho, \varphi) \end{pmatrix}, \quad \text{wobei} \quad (7.81)$$

$$\hat{\mathbf{M}}_{\text{dia}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + C_{\varphi, \varphi}^{1,1}(\rho) + 2B_{\varphi}^{1,1}(\rho) \frac{\partial}{\partial \varphi} + \mathcal{O}(\rho^2) & C_{\varphi, \varphi}^{1,2}(\rho) + \mathcal{O}(\rho^2) \\ C_{\varphi, \varphi}^{2,1}(\rho) + \mathcal{O}(\rho^2) & \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + C_{\varphi, \varphi}^{2,2}(\rho) + 2B_{\varphi}^{2,2}(\rho) \frac{\partial}{\partial \varphi} + \mathcal{O}(\rho^2) \end{pmatrix}.$$

Mit

$$C_{\varphi, \varphi}^{j,j}(\rho) = -\Lambda^2 + \mathcal{O}(\rho^2) \quad j = 1, 2, \quad (7.82)$$

$$B_{\varphi}^{1,1}(\rho) = (B_{\varphi}^{2,2}(\rho))^* = i[-\Lambda + \mathcal{O}(\rho^2)] \quad \text{und} \quad (7.83)$$

$$C_{\varphi, \varphi}^{1,2}(\rho) = (C_{\varphi, \varphi}^{2,1}(\rho))^* = \frac{1}{2} \cdot e^{-2i\Lambda\varphi} \cdot \mathcal{O}(\rho^2) \quad (7.84)$$

ergibt sich

$$g_{\varphi, \varphi}(\rho) \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} -(K - \Lambda)^2 + \mathcal{O}(\rho^2) & \mathcal{O}(\rho^2) \\ \mathcal{O}(\rho^2) & -(K + \Lambda)^2 + \mathcal{O}(\rho^2) \end{pmatrix}}_{\mathbf{M}_{\text{dia}}} \cdot \begin{pmatrix} \chi_{K,1}(\rho, \varphi) \\ \chi_{K,2}(\rho, \varphi) \end{pmatrix} = E \cdot \begin{pmatrix} \chi_{K,1}(\rho, \varphi) \\ \chi_{K,2}(\rho, \varphi) \end{pmatrix}. \quad (7.85)$$

Demnach hat das diabatische Bild gegenüber dem adiabatischen Bild die folgenden Vorteile:

1. die Außerdiagonalelemente divergieren nicht mehr für $\rho \rightarrow 0$,
2. für kleine ρ sind die Diagonalelemente betragsmäßig größer als die Außerdiagonalelemente.

Eingehendere Betrachtungen erfordern eine Erfassung der Abhängigkeiten der elektronischen Wellenfunktionen jenseits der ersten Ordnung, was zunehmend schwieriger wird.

Sowohl das diabatische, als auch das adiabatische Bild benötigen – wenn nicht ganz grobe Näherungen angenommen werden sollen – die Bestimmung von sogenannten „ $\frac{\partial}{\partial q}$ -Elementen“, deren Berechnung sehr aufwendig ist. In [70] wurden solche $C_{\varphi, \varphi}^{s,s/a,a}(\rho)$ -Elemente berechnet, die eine quadratische Abhängigkeit von ρ aufweisen (was (7.64) vermuten läßt).

Im diabatischen Bild weisen die elektronischen Wellenfunktionen für $\rho \rightarrow 0$ nach Konstruktion keinerlei Abhängigkeit von Kernkoordinaten auf. Das zeigt, wohin der Hase eigentlich läuft. Deshalb soll nun eine Annäherung von der anderen Seite geschehen, mit einem Separationsansatz für die Wellenfunktionen und einem angenäherten Potential.

7.3.7 Separationsansatz der Wellenfunktionen von Pople und Longuet–Higgins

Wie gelangt man nun zu einer handhabbaren Lösungsmöglichkeit für das Problem, ohne in langwierige Berechnungen von Ableitungen elektronischer Wellenfunktionen nach Kernkoordinaten zu verfallen? Pople und Longuet–Higgins [60] haben den Weg vorgezeichnet: Sie verwenden einen Ansatz der Gesamtwellenfunktion in der Form:

$$\Psi_{1/2,K}(\theta, \rho, \varphi) = \underbrace{\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\pm i\Lambda\theta}}_{\psi_{1/2}(\theta)} \cdot \underbrace{\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{i(K\mp\Lambda)\varphi} \cdot \chi_{1/2}(\rho)}_{\chi_{K,1/2}(\rho, \varphi)} \quad (7.86)$$

Mit diesem Ansatz reduziert sich (7.5) auf:

$$\begin{pmatrix} V_{1,1}(\vec{x}_k) + \hat{T}_k - E & V_{1,2}(\vec{x}_k) \\ V_{2,1}(\vec{x}_k) & V_{2,2}(\vec{x}_k) + \hat{T}_k - E \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \chi_1(\vec{x}_k) \\ \chi_2(\vec{x}_k) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (7.87)$$

da die elektronischen Wellenfunktionen nach (7.86) nicht von den Kernkoordinaten abhängen.

Außerdiagonale Elemente liefern nur⁸ $V_{e,k}(\rho, \theta - \varphi)$, daher bietet sich die folgende Zerlegung an:

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{T}_e + V_{e,e} + V_{k,k}(\rho)}_{\hat{H}_{e,\text{oK}}} + \hat{T}_k + V_{e,k}(\rho, \theta - \varphi) \quad (7.88)$$

$$= \underbrace{\hat{H}_{e,\text{oK}} + V_{k,k}(\rho) + \hat{T}_k}_{\hat{H}_0} + \underbrace{V_{e,k}(\rho, \theta - \varphi)}_{\hat{H}'}, \quad (7.89)$$

$$= \hat{H}_0 + \hat{H}'. \quad (7.90)$$

Die Zusammenfassung derjenigen Elemente der Fourierreihenentwicklung von \hat{H}' nach dem Argument $(\theta - \varphi)$,

$$\hat{H}' = \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_{|n|}(\rho) \cdot e^{in(\theta-\varphi)} \quad \text{für die ein} \quad (7.91)$$

$$H'_{i,j} := \langle \psi_i | \hat{H}' | \psi_j \rangle \quad \text{für } i, j = 1, 2 \quad (7.92)$$

nicht verschwindet, ergibt den Restoperator \hat{H}'_R :

$$\hat{H}'_R = V_0(\rho) + V_{2\Lambda}(\rho) \cdot 2 \cos[2\Lambda(\theta - \varphi)]. \quad (7.93)$$

Die Matrix \mathbf{H}' ergibt sich daraus zu:

$$\mathbf{H}' = \mathbf{H}'_R = \begin{pmatrix} V_0(\rho) & V_{2\Lambda}(\rho) \cdot e^{-2i\Lambda\varphi} \\ V_{2\Lambda}(\rho) \cdot e^{2i\Lambda\varphi} & V_0(\rho) \end{pmatrix}. \quad (7.94)$$

Die gesuchte Verbindung zu den Born–Oppenheimer Potentialflächen ergibt sich aus der Betrachtung des elektronischen Problems mit anschließender Diagonalisierung. Nach Anhang E.1 ist das ungestörte elektronische Problem energetisch zweifach entartet:

$$\hat{H}_{e,\text{oK}}|\psi_{1/2}\rangle = V_{e,\text{oK}}|\psi_{1/2}\rangle. \quad (7.95)$$

⁸Der Nachweis dafür wird in Anhang E.4 gegeben.

Mit Hilfe eines Standardverfahrens zur Lösung des Eigenwertproblems eines Zwei-Zustands-Systems wie beispielsweise in [79] erhält man aus:

$$\left(\hat{H}_e - E_e\right) |\psi\rangle = 0 \iff \mathbf{H}_{e,\text{oK}} + \mathbf{H}' - E\mathbf{I} = 0 \quad (7.96)$$

$$\iff \begin{pmatrix} V_{e,\text{oK}} + V_0(\rho) - E & V_{2\Lambda}(\rho) \cdot e^{-2i\Lambda\varphi} \\ V_{2\Lambda}(\rho) \cdot e^{2i\Lambda\varphi} & V_{e,\text{oK}} + V_0(\rho) - E \end{pmatrix} = 0 \quad (7.97)$$

(Matrixdarstellung mit der in (7.86) gegebenen Basis) die folgenden Zustände und Eigenwerte:

$$\begin{pmatrix} |\psi_s\rangle = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} [e^{-i\Lambda\varphi}|\psi_1\rangle + e^{i\Lambda\varphi}|\psi_2\rangle] \\ |\psi_a\rangle = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} [e^{-i\Lambda\varphi}|\psi_1\rangle - e^{i\Lambda\varphi}|\psi_2\rangle] \end{pmatrix} \text{ mit } \begin{pmatrix} E_s = V_{e,\text{oK}} + V_0(\rho) + |V_2(\rho)| \\ E_a = V_{e,\text{oK}} + V_0(\rho) - |V_2(\rho)| \end{pmatrix} \quad (7.98)$$

$$\iff \begin{pmatrix} \psi_s(\theta - \varphi) = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos[\Lambda(\theta - \varphi)] \\ \psi_a(\theta - \varphi) = i \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin[\Lambda(\theta - \varphi)] \end{pmatrix} \text{ mit } \begin{pmatrix} V_0(\rho) = \frac{E_s + E_a}{2} - V_{e,\text{oK}} \\ |V_2(\rho)| = \frac{E_s - E_a}{2} \end{pmatrix}$$

(= Umkehrung der Diabatisierung)

Es bleibt zu sagen, daß durch den Ansatz die Quantenzahl Λ festgelegt, dafür aber dann auch exakt ist. Streng genommen ist Λ nur für lineare Geometrien gute Quantenzahl.

Im nächsten Abschnitt werden nochmal die Unterschiede der einzelnen Verfahren herausgearbeitet. Die Eigenwerte $E_{s/a}$ werden dabei mit den adiabatischen Potentialflächen $V_{s/a} \approx E_{s/a} = V_{e,\text{oK}} + V_0(\rho) \pm |V_2(\rho)|$ identifiziert, was bewirkt, daß durch den Ansatz tatsächlich eine Näherungslösung des Problems ohne Berechnung von $\frac{\partial}{\partial q}$ -Elementen gefunden werden kann.

7.3.8 Vergleich der unterschiedlichen Ansätze

Verglichen werden sollen adiabatisches, diabatisches Bild und der Ansatz von Pople und Longuet-Higgins. Im adiabatischen Bild ist die elektronische Wellenfunktion Eigenfunktion des elektronischen Hamiltonoperators. Man kann sie als Potenzreihe in ρ entwickeln. Die Funktion nullter Ordnung beschreibt die lineare Geometrie und ist allein durch die Quantenzahl Λ charakterisiert. Der φ -abhängige Anteil des Terms erster Ordnung in ρ beinhaltet die Quantenzahlen $\Lambda + 1$ und $\Lambda - 1$ (siehe auch Anhang E.5). Ab der zweiten Ordnung in ρ treten in der Fourierentwicklung des φ -abhängigen Anteils wieder Koeffizienten $c_\Lambda \neq 0$ auf:

$$\psi_s(\rho, \alpha_1) = b_{0,\Lambda} \cdot \cos(\Lambda\alpha_1) \quad (7.99)$$

$$+ \rho \cdot \left\{ b_{1,\Lambda+1} \cos[(\Lambda + 1)\alpha_1 + \eta_{1,\Lambda+1}] + b_{1,\Lambda-1} \cos[(\Lambda - 1)\alpha_1 + \eta_{1,\Lambda-1}] \right\}$$

$$+ \rho^2 \cdot \left\{ b_{2,\Lambda} \cdot \cos(\Lambda\alpha_1 + \eta_{2,\Lambda}) + \dots \right\} + \mathcal{O}(\rho^3) \quad \text{bzw.}$$

$$(7.100)$$

$$\begin{aligned} \psi_a(\rho, \alpha_1) = & i \left(a_{0,\Lambda} \cdot \sin(\Lambda\alpha_1) \right. \\ & + \rho \cdot \left\{ a_{1,\Lambda+1} \sin[(\Lambda+1)\alpha_1 + \zeta_{1,\Lambda+1}] + a_{1,\Lambda-1} \sin[(\Lambda-1)\alpha_1 + \zeta_{1,\Lambda-1}] \right\} \\ & \left. + \rho^2 \cdot \left\{ a_{2,\Lambda} \cdot \sin(\Lambda\alpha_1 + \zeta_{2,\Lambda}) + \dots \right\} + \mathcal{O}(\rho^3) \right). \end{aligned} \quad (7.101)$$

Da sich die Wellenfunktionen beim Übergang zum diabatischen Bild dadurch ergeben, daß die Summe bzw. Differenz der adiabatischen Wellenfunktionen ψ_s und ψ_a gebildet wird, bleiben die oben beschriebenen Abhängigkeiten bezüglich der die Variable α_1 charakterisierende Quantenzahl erhalten. Man muß nur die trigonometrischen Funktionen durch ebene Wellen ersetzen:

$$\begin{aligned} \psi_{1/2}(\rho, \alpha_1) = & c_{0,\Lambda} \cdot e^{\pm i(\Lambda\alpha_1)} + \rho \cdot \left(c_{\pm 1,\Lambda+1} e^{\pm i[(\Lambda+1)\alpha_1]} + c_{\pm 1,\Lambda-1} e^{\pm i[(\Lambda-1)\alpha_1]} \right) \\ & + \rho^2 \cdot \left(c_{\pm 2,\Lambda} \cdot e^{\pm i(\Lambda\alpha_1)} + \dots \right) + \mathcal{O}(\rho^3). \end{aligned} \quad (7.102)$$

Pople und Longuet–Higgins hingegen haben – damit sich ein Produktansatz nach Gleichung (7.86) ergibt – für den von α_1 abhängigen Anteil⁹ der Wellenfunktion nur $\pm\Lambda$ als charakterisierende Quantenzahl zugelassen. Mit dieser Einschränkung in der Wellenfunktion werden gegenüber dem diabatischen Bild beispielsweise die erste Ordnung in ρ völlig vernachlässigt. Das hat natürlich Auswirkungen auf die Lösung des elektronischen Problems: Die zugehörigen Eigenwerte (d. h. die Potentiale) werden sich bei Verwendung des Ansatzes von Pople und Longuet–Higgins gegenüber dem diabatischen Bild unterscheiden. Nur – von welcher Größenordnung ist dieser Unterschied?

1. Für lineare Geometrie ($\rho = 0$) sind beide Verfahren äquivalent.
2. Unterschiede im Potential können allenfalls der Ordnung ρ^2 sein, was bedeutet, daß sie für kleine Werte von ρ vernachlässigt werden können.
3. Die Korrekturen der ersten Ordnung in der Wellenfunktion weisen nach den Gleichungen (E.62) und (E.63) Differenzen von Energien zu unterschiedlichen Λ -Werten auf. Es ist anzunehmen, daß diese Differenzen groß sind¹⁰, was ebenfalls nur zu kleinen Korrekturen führt.

Alles in allem deutet dies darauf hin, daß die Einschränkung der Wellenfunktion auf $\pm\Lambda$ als charakterisierende Quantenzahl gerechtfertigt ist, oder anders herum formuliert, die Potentiale des diabatischen Bildes auch zusammen mit den Wellenfunktionen nach dem Ansatz von Pople und Longuet–Higgins verwendet werden können.

7.3.9 Der Lösungsweg

Man kann nun folgendermaßen vorgehen:

1. Das elektronische Problem für die beteiligten Zustände lösen und die Potentialflächen $V_s(\rho)$ und $V_a(\rho)$ bestimmen.

⁹Genau genommen sollte man in diesem Fall von θ als der unabhängigen Variable sprechen. Um den erneuten Koordinatensystemwechsel zu vermeiden, wird an dieser Stelle α_1 und θ synonym verwendet.

¹⁰Für $\Delta\Lambda = 2$ würde das einen entsprechenden Zustand mit veränderter \hat{L}_z -Quantenzahl bedeuten.

2. Daraus mit Hilfe von (7.98) und der Annahme $E_{s/a} \approx V_{s/a}$ die diabatischen Potentiale $V_0(\rho)$ und $|V_2(\rho)|$ ermitteln.

Danach bieten sich unterschiedliche Weiterbehandlungsmöglichkeiten an:

1. Wie im Originalpaper eine störungstheoretische Behandlung oder
2. für jedem K -Unterraum durch Diagonalisierung der Hamiltonmatrix

$$H_{i,j} = \langle \Psi_{i,K} | \hat{H}_0 + \hat{H}' | \Psi_{j,K} \rangle$$

in der Darstellung der Gesamtwellenfunktionen nach (7.86) das EWP lösen.

Bevor die Anzahl der Atome um eins erhöht wird, seien die Leser, die noch tiefere Einblicke in den Renner–Teller Effekt in dreiatomigen Molekülen gewinnen möchten, auf die Übersichtsartikel von Duxbury [80], Jungen und Merer [81], Brown und Jørgensen [36] und Köppel und Mitarbeiter [82] verwiesen.

7.4 In vieratomigen Molekülen

Gegenüber dreiatomigen Molekülen ergibt sich die Veränderung, daß vier (ρ_1 , φ_1 , ρ_2 und φ_2) anstelle zwei (ρ und φ ohne Indizes) Kernkoordinaten von Bedeutung sind. Die Existenz der Winkel φ_1 und φ_2 führt zur Verkomplizierung: Schwierigkeiten treten hier deshalb auf, weil – im Gegensatz zu dreiatomigen Molekülen – für die allgemeine Lage eines vieratomigen Moleküls sich kein molekülfestes Koordinatensystem unmittelbar aufdrängt¹¹.

Eine analoge Behandlungsweise zum dreiatomigen Fall ermöglicht die Einführung des Winkels τ , der eine molekülfeste Ebene in Abhängigkeit der Molekülgeometrie definiert. Der Winkel τ ist abhängig von den Kernkoordinaten und von der Aufspaltung der adiabatischen Potentialflächen, hat aber keine offensichtliche geometrische Bedeutung. Er definiert lediglich die Ebene, zu der die Eigenfunktionen des elektronischen Hamiltonoperators symmetrisch oder antisymmetrisch sind.

Diese pseudo–dreiatomige Betrachtungsweise, bei der τ implizit die Koordinaten φ_1 und φ_2 (und auch ρ_1 und ρ_2) enthält, wird ganz formal auf Abschnitt 7.3.7 übertragen, indem φ durch τ ersetzt wird, was letztlich bedeutet, daß $V_{e,k}$ wie folgt entwickelbar ist:

$$V_{e,k}(\rho_1, \rho_2, \theta, \tau) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_{|n|}(\rho_1, \rho_2) \cdot e^{in(\theta-\tau)}. \quad (7.103)$$

Somit ergibt sich analog zu (7.93) und (7.94) für vieratomige Moleküle

$$\hat{H}'_R = V_0(\rho_1, \rho_2) + V_{2\Lambda}(\rho_1, \rho_2) \cdot 2 \cos[2\Lambda(\theta - \tau)] \quad \text{und:} \quad (7.104)$$

$$H'_{1,2} = V_{2\Lambda}(\rho_1, \rho_2) \cdot e^{-2i\Lambda\tau}. \quad (7.105)$$

¹¹Im dreiatomigen Molekül zwei Koordinatenrichtungen innerhalb der Molekülebene und eine senkrecht dazu.

Dem gegenüber steht ein Ansatz, in dem φ_1 und φ_2 explizit auftauchen: So kann man analog zu (7.86) die Gesamtwellenfunktion wie folgt ansetzen:

$$\Psi_{1/2,K}(\theta, \rho_1, \rho_2, \varphi_1, \varphi_2) = \underbrace{\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\pm i\Lambda\theta}}_{\psi_{1/2}(\theta)} \cdot \underbrace{\frac{1}{2\pi} e^{il_{1,1/2}\varphi_1} \cdot e^{il_{2,1/2}\varphi_2} \cdot \chi_{1/2}(\rho_1, \rho_2)}_{\chi_{K,1/2}(\rho_1, \rho_2, \varphi_1, \varphi_2)}, \quad (7.106)$$

$$\text{wobei } \hat{J}_z \Psi_{1/2,K}(\theta, \rho_1, \rho_2, \varphi_1, \varphi_2) = K \Psi_{1/2,K}(\theta, \rho_1, \rho_2, \varphi_1, \varphi_2) \quad (7.107)$$

$$\text{Mit}^{12} \quad \hat{J}_z = -i \left(\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial}{\partial\varphi_1} + \frac{\partial}{\partial\varphi_2} \right) \quad \text{gilt} \quad K = \pm\Lambda + l_{1,1/2} + l_{2,1/2}. \quad (7.108)$$

$H'_{1,2}$ kann dann ganz allgemein dargestellt werden:

$$H'_{1,2} = \sum_{n_1, n_2, m_1, m_2} a_{n_1, n_2, m_1, m_2} \cdot \rho_1^{n_1} \cdot \rho_2^{n_2} \cdot e^{im_1\varphi_1} \cdot e^{im_2\varphi_2}. \quad (7.109)$$

Durch einen Vergleich beider Ansätze kann man den analytischen Ausdruck von τ in Abhängigkeit von ρ_1 , ρ_2 , φ_1 und φ_2 gewinnen. Da die Verwendung dieses analytischen Ausdrucks für τ utopisch ist, sollen auch Entwicklungen für τ aufgestellt werden, die durch Betrachtungen ebener Molekülgeometrien motiviert sind.

Die Entwicklung von τ bedient sich der Betrachtung der folgenden Bedingungen und Spezialfälle:

7.4.1 Auswahlregeln

Speziell sind hier solche Auswahlregeln gemeint, die dadurch resultieren, daß für ein Außerdiagonalelement beispielsweise gilt:

$$\langle \Psi_{1,K} | \hat{H}' | \Psi_{2,K'} \rangle \neq 0. \quad (7.110)$$

Weil K nach Anhang E.2.3 gute Quantenzahl ist, wird (7.110) nur erfüllt, wenn

$$K = K' \quad \text{und mit (7.108) folgt} \quad (7.111)$$

$$\iff \Lambda + l_1 + l_2 = -\Lambda + l'_1 + l'_2. \quad (7.112)$$

Nach Ausführen der Integration über die Elektronenkoordinaten bleibt nun

$$\langle \chi_{K,1} | H'_{1,2} | \chi_{K,2} \rangle \neq 0 \quad (7.113)$$

zu betrachten. Unter Verwendung von (7.106) und (7.109) erhält man nach Integration über φ_1 und φ_2 nur dann einen Wert ungleich Null, wenn gilt:

$$-l_1 + m_1 + l'_1 = 0 \quad \text{und} \quad (7.114)$$

$$-l_2 + m_2 + l'_2 = 0. \quad (7.115)$$

Einsetzen von (7.112) in die Summe der Gleichungen (7.114) und (7.115) liefert die Bedingung:

$$m_1 + m_2 = -2\Lambda. \quad (7.116)$$

¹²Analog zu Gleichung (7.46).

Mit den Identitäten:

$$m_1\varphi_1 + m_2\varphi_2 = \frac{1}{2}[(m_1 + m_2) \cdot (\varphi_1 + \varphi_2) + (m_1 - m_2) \cdot (\varphi_1 - \varphi_2)] \quad (7.117)$$

$$\text{und } m := m_1 + \Lambda \quad (7.118)$$

wird aus (7.109):

$$\begin{aligned} H'_{1,2} &= e^{-i\Lambda(\varphi_1+\varphi_2)} \sum_{n_1, n_2, m_1} a_{n_1, n_2, m_1, -2\Lambda - m_1} \cdot \rho_1^{n_1} \cdot \rho_2^{n_2} \cdot e^{i(m_1+\Lambda)(\varphi_1-\varphi_2)} \\ &= e^{-i\Lambda(\varphi_1+\varphi_2)} \sum_{n_1, n_2, m} \underbrace{a_{n_1, n_2, -(\Lambda-m), -(\Lambda+m)}}_{\tilde{a}_{n_1, n_2, m}} \cdot \rho_1^{n_1} \cdot \rho_2^{n_2} \cdot e^{im(\varphi_1-\varphi_2)}. \end{aligned} \quad (7.119)$$

7.4.2 $\varphi := \varphi_1 = \varphi_2$

In diesem Fall liegen alle vier Kerne in einer Ebene (*cis* Geometrie; $\gamma = \varphi_1 - \varphi_2 = 0$) und diese Ebene bietet sich auch dazu an, eine der benötigten Ebenen zur Definition eines molekülfesten Koordinatensystems zu sein. Analoges gilt für die *trans* Geometrie ($\gamma = \varphi_1 - \varphi_2 = \pi$). Aus (7.119) ergibt sich dann:

$$H'_{1,2} = e^{-i\Lambda(\varphi_1+\varphi_2)} \sum_{n_1, n_2} \left(\sum_m \tilde{a}_{n_1, n_2, m} \right) \cdot \rho_1^{n_1} \cdot \rho_2^{n_2} \quad (7.120)$$

$$\implies \tau_0 := \tau(\varphi_1 - \varphi_2 = 0) = \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2} = \varphi, \quad (7.121)$$

was bedeutet, daß quasi wieder ein dreiatomiges Problem vorliegt.

Betrachtet man nun nur die Veränderung des Torsionswinkels γ , so mutiert τ_0 vom Winkel zwischen raumfester und molekülfester xz -Ebene zu einem mittleren Winkel, wenn γ Werte ungleich Null annimmt. Gleichzeitig kann der Einfluß von γ auf $H'_{1,2}$ mit einer Fourierreihe beschrieben werden. Im einfachsten Fall nimmt man an, daß die Glieder $e^{i\gamma}$ und $e^{-i\gamma}$ eine ausreichend genaue Beschreibung liefern.

7.4.3 $\rho_i \rightarrow 0 \quad i = 1, 2$

Läßt man andererseits die Geometrie eines Fragments, das aus den beiden mittleren und einem terminalen Atom besteht, linear werden ($\rho_i \rightarrow 0$), so ergibt sich:

$$\lim_{\rho_1 \rightarrow 0} H'_{1,2} = e^{-i\Lambda(\varphi_1+\varphi_2)} \sum_{n_2, m} \tilde{a}_{0, n_2, m} \cdot \rho_2^{n_2} \cdot e^{im(\varphi_1-\varphi_2)}, \quad (7.122)$$

$$\lim_{\rho_2 \rightarrow 0} H'_{1,2} = e^{-i\Lambda(\varphi_1+\varphi_2)} \sum_{n_1, m} \tilde{a}_{n_1, 0, m} \cdot \rho_1^{n_1} \cdot e^{im(\varphi_1-\varphi_2)}. \quad (7.123)$$

Da es sich dabei um quasi-dreiatomige Fälle handelt, muß gelten:

$$\lim_{\rho_1 \rightarrow 0} H'_{1,2} = V_2(\rho_2) e^{-2i\Lambda\varphi_2} \quad \text{bzw.} \quad (7.124)$$

$$\lim_{\rho_2 \rightarrow 0} H'_{1,2} = V_1(\rho_1) e^{-2i\Lambda\varphi_1}. \quad (7.125)$$

Koeffizientenvergleich von (7.122) und (7.124) beziehungsweise (7.123) und (7.125) liefert:

$$\tilde{a}_{0,n_2,m} = 0 \quad \forall \quad m \neq \Lambda, \quad (7.126)$$

$$\tilde{a}_{n_1,0,m} = 0 \quad \forall \quad m \neq -\Lambda. \quad (7.127)$$

Für den Fall linearer Geometrie ($\rho_1 = \rho_2 = 0$) sind die Betrachtungen von Pople und Longuet–Higgins und dem diabatischen Bild äquivalent, was dann wiederum auf die quasi–dreiatomigen Fälle übertragbar ist und somit gilt:

$$\lim_{\rho_1, \rho_2 \rightarrow 0} H'_{1,2} = 0 \quad \iff \quad \tilde{a}_{0,0,\Lambda} = \tilde{a}_{0,0,-\Lambda} = 0. \quad (7.128)$$

Da die V_i $i = 1, 2$ gerade Funktionen in ρ sind (vgl. Gleichung (F.7) in Anhang F.1), sind sie wie folgt darstellbar:

$$V_1(\rho_1) = \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{a}_{2n,0,-\Lambda} \rho_1^{2n}, \quad (7.129)$$

$$V_2(\rho_2) = \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{a}_{0,2n,\Lambda} \rho_2^{2n}. \quad (7.130)$$

7.4.4 Bestimmung von τ

Möchte man zur Bestimmung von τ die in (7.109) gegebene Darstellung von $H'_{1,2}$ vereinfachen, jedoch die in den Abschnitten 7.4.2 und 7.4.3 behandelten Spezialfälle eingeschlossen haben, so bietet sich an, die Fourierentwicklung in γ von $-\Lambda$ bis Λ laufen zu lassen (o.B.d.A. $\Lambda > 0$):

$$H'_{1,2} = e^{-i\Lambda(\varphi_1 + \varphi_2)} \sum_{m=-\Lambda}^{\Lambda} \left(\sum_{n_1, n_2} \tilde{a}_{n_1, n_2, m} \cdot \rho_1^{n_1} \cdot \rho_2^{n_2} \right) \cdot e^{im(\varphi_1 - \varphi_2)}. \quad (7.131)$$

Setzt man $|\Lambda| = 1$ und nimmt in den von ρ_1 und ρ_2 abhängigen Termen jeweils nur den ersten nichtverschwindenden mit, so erhält man schließlich als Näherung niedrigster Ordnung den Außerdiagonalterm von Petelin und Kiselev [62]:

$$H'_{1,2}{}^{(0)} = \tilde{a}_{2,0,-1} \cdot \rho_1^2 \cdot e^{-2i\varphi_1} + \tilde{a}_{0,2,1} \cdot \rho_2^2 \cdot e^{-2i\varphi_2} + \tilde{a}_{1,1,0} \cdot \rho_1 \cdot \rho_2 \cdot e^{-i(\varphi_1 + \varphi_2)}. \quad (7.132)$$

Sie liefert eine adäquate Beschreibung nahe der linearen Molekülgeometrie. Mit Gleichung (7.105) hängt das zugehörige $\tau^{(0)}$ somit von den drei Koeffizienten $\tilde{a}_{2,0,-1}$, $\tilde{a}_{0,2,1}$ und $\tilde{a}_{1,1,0}$ ab. Die Bestimmung der Koeffizienten aus *ab initio*–Potentialflächen wird dadurch erschwert, daß diese nicht den Phasenfaktor $e^{-2i\tau}$ enthalten. Aus Gleichung (7.132) kann man zwar sehr leicht der Betrag von $H'_{1,2}{}^{(0)}$ errechnet werden:

$$\begin{aligned} |H'_{1,2}{}^{(0)}| &= \left[\tilde{a}_{2,0,-1}^2 \rho_1^4 + \tilde{a}_{0,2,1}^2 \rho_2^4 + \tilde{a}_{1,1,0}^2 \rho_1^2 \rho_2^2 \right. \\ &\quad \left. + 2\tilde{a}_{1,1,0} \rho_1 \rho_2 (\tilde{a}_{2,0,-1} \rho_1^2 + \tilde{a}_{0,2,1} \rho_2^2) \cos \gamma + 2\tilde{a}_{2,0,-1} \tilde{a}_{0,2,1} \rho_1^2 \rho_2^2 \cos 2\gamma \right]^{\frac{1}{2}}, \end{aligned} \quad (7.133)$$

und Betrachtungen für $\rho_2 \rightarrow 0$ bzw. $\rho_1 \rightarrow 0$ liefern die Koeffizienten $\tilde{a}_{2,0,-1}$ und $\tilde{a}_{0,2,1}$ eindeutig aus $|H'_{1,2}{}^{(0)}|$, aber wie erhält man $\tilde{a}_{1,1,0}$ aus $|H'_{1,2}{}^{(0)}|$? Genauere Betrachtungen (siehe Anhang E.6) inspirieren zur Übernahme der Koeffizienten aus der Entwicklung von $|H'_{1,2}|$:

$$|H'_{1,2}| = c_1 \rho_1^2 + c_2 \rho_2^2 + c_3 \rho_1 \rho_2 \cos \gamma + \mathcal{O}(\rho_{1,2}^4). \quad (7.134)$$

Die Koeffizienten c_i mit $i = 1, 2, 3$ erhält man dann mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

Problematisch ist, daß dieser Ansatz nur quadratisch in den Koordinaten ρ_1 und ρ_2 ist, was für eine genügend genaue Betrachtung der Differenzen der adiabatischen Potentialflächen nicht ausreicht. Andererseits müßten für die Näherung, die quartisch in den ρ -Koordinaten ist, sechs weitere Koeffizienten bestimmt werden, was wiederum nicht eindeutig möglich ist.

7.4.5 Bestimmung von $H'_{1,2}$

Ein Ausweg aus dem Dilemma bietet eine Hybridlösung: Unter der Annahme, daß die ρ -Abhängigkeit von τ durch die Näherung niedrigster Ordnung ausreichend berücksichtigt ist, wird $H'_{1,2}$ wie folgt bestimmt:

$$\begin{aligned} H'_{1,2} &= V_2(\rho_1, \rho_2) \cdot e^{-2i\tau} = \frac{V_s - V_a}{2} \cdot e^{-2i\tau} \\ &\approx \frac{V_s - V_a}{2} \cdot e^{-2i\tau^{(0)}} = \frac{V_s - V_a}{2} \cdot \frac{H'_{1,2}{}^{(0)}}{|H'_{1,2}{}^{(0)}|} = \underbrace{\frac{V_s - V_a}{2|H'_{1,2}{}^{(0)}|}}_{V_q(\rho_1, \rho_2, \gamma)} \cdot H'_{1,2}{}^{(0)}. \end{aligned} \quad (7.135)$$

Gemäß dem vorherigen Abschnitt werden die Koeffizienten $\tilde{a}_{2,0,-1}$, $\tilde{a}_{0,2,1}$ und $\tilde{a}_{1,1,0}$ und damit $H'_{1,2}{}^{(0)}$ und $|H'_{1,2}{}^{(0)}|$ bestimmt. V_q wird bis zur gewünschten Ordnung in die folgende Reihe entwickelt:

$$V_q(\rho_1, \rho_2, \gamma) = \sum_{i,j,k} c_{i,j,k} \rho_1^i \rho_2^j \cos(k\gamma), \quad (7.136)$$

wobei nach Anhang F.1 einige Koeffizienten nach Konstruktion zu Null werden und die restlichen Koeffizienten durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepaßt werden.

7.5 Diagonalisierung

7.5.1 Anordnung der vibronischen Zustände

Im letzten Abschnitt wurde erklärt, wie man an die fehlenden Potentialterme kommt. Nun soll beschrieben werden, welche vibronischen Wellenfunktionen verwendet werden und nach welchen Quantenzahlen sie geordnet sind.

Aus den Gleichungen (5.26) und (7.106) kann man erkennen, wie vibronischen Wellenfunktionen gewählt werden: Als Produkt aus der Kernwellenfunktion nach (5.26) und der elektronischen Wellenfunktion $e^{im\theta}$ – wie schon in (7.106) angegeben.

Als charakterisierende Quantenzahlen für den Kernanteil sollen anstelle n_1 und n_2 im folgenden die Quantenzahlen ν_1 und ν_2 verwendet werden. Den Zusammenhang zwischen den Quantenzahlen stellt Gleichung (5.21) her. Der zur Wellenfunktion gehörende Zustand ist demnach durch

$$|m, \nu_1, l_1, \nu_2, l_2\rangle \quad (7.137)$$

gegeben.

Einschränkungen der zwar abzählbaren, aber trotzdem unendlichen Anzahl von Zuständen erhält man dadurch, daß man:

1. für m nur den Eigenwert des \hat{L}_z -Operators für lineare Kerngeometrie zugeläßt, also $m = \Lambda$ und
2. die maximale Größe von ν_1 und ν_2 (und damit auch l_1 und l_2) werden durch $\nu_{1,\max}$ und $\nu_{2,\max}$ festlegt.

Da \hat{J}_z mit \hat{H} kommutiert, wird bei Verwendung der zu \hat{J}_z gehörenden Quantenzahl K als Ordnungsmerkmal der vibronischen Wellenfunktionen die zugehörige Hamiltonmatrix K -blockdiagonal. Das bedeutet, man stellt für verschiedene fest vorgegebene K -Werte die zugehörigen Matrizen (= K -Block) auf und diagonalisiert diese nacheinander. Innerhalb eines K -Blocks wird das folgende Ordnungsprinzip angewandt:

1. Alle Zustände $|m = |\Lambda|, \nu_1, l_1, \nu_2, l_2\rangle$,
dann die restlichen Zustände $|m = -|\Lambda|, \nu_1, l_1, \nu_2, l_2\rangle$,
2. Alle Zustände $|m_0, \nu_1, l_1 = \nu_{1,\max}, \nu_2, l_2 = K - m_0 - l_1\rangle$,
absteigend in l_1 bis $|m_0, \nu_1, l_1 = -\nu_{1,\max}, \nu_2, l_2 = K - m_0 - l_1\rangle$,
3. Alle Zustände $|m_0, \nu_1 = |l_{1,0}|, l_{1,0}, \nu_2, l_{2,0}\rangle$,
aufsteigend in Zweierschritten in ν_1 bis $|m_0, \nu_1 = \nu_{1,\max} \text{ oder } \nu_{1,\max} - 1, l_{1,0}, \nu_2, l_{2,0}\rangle$,
4. Alle Zustände $|m_0, \nu_{1,0}, l_{1,0}, \nu_2 = |l_{2,0}|, l_{2,0}\rangle$,
aufsteigend in Zweierschritten in ν_2 bis $|m_0, \nu_{1,0}, l_{1,0}, \nu_2 = \nu_{2,\max} \text{ oder } \nu_{2,\max} - 1, l_{2,0}\rangle$,

mit $l_{2,0} = K - m_0 - l_{1,0}$.

7.5.2 Aufstellen der Hamiltonmatrix

Nun wird für jeden Summand der nach ρ_1 und ρ_2 entwickelten Anteile der kinetischen Energie und des Potentials berechnet, ob und gegebenenfalls wie groß der Beitrag dieses Summanden zu jedem einzelnen Matrixelement ist. Abschnitt 5.6 und Anhang C.2.3 zeigen, daß es sich dabei hauptsächlich um ein Indexverwaltungsproblem handelt.

Um sich keine zusätzlichen Fehler durch die endliche Basis bei Berechnung von Elementen der Form $\langle \nu'_i | \rho_i^{2j} | \nu_i \rangle$ einzuhandeln, erweitert man die Basis entsprechend über $\nu_{i,\max}$ hinaus, multipliziert gemäß (5.42) diese Matrizen und betrachtet nach durchgeführter Matrixmultiplikation nur die $(\nu_{i,\max} \times \nu_{i,\max})$ -Untermatrix (bzw. deren Spur).

Die einzelnen Anteile werden aufsummiert und man erhält die zu diagonalisierende Hamiltonmatrix.

Den Rest erledigt ein Diagonalisierungsprogramm. Wir verwendeten das Programm „deigen“. Prinzipiell kann die Genauigkeit durch Erhöhen von $\nu_{i,\max}$ solange gesteigert werden, bis der verfügbare Hauptspeicherplatz des Rechners erschöpft ist.

Kapitel 8

Das Ketenylradikal HCCO

An welchen asymmetrischen vieratomigen Moleküle sollen nun die Auswirkungen des Renner–Teller Effekts auf das Spektrum untersucht werden ? Als mit einem logischen und zu verknüpfende Kriterien bieten sich an:

1. Atome, mit möglichst wenigen Elektronen
2. offenschaliges System, damit schon der Grundzustand ein Renner–Teller aktiver ist,
3. quasilineares Molekül (azetylenartige Struktur) mit nicht allzu großer Barriere zur Linearität,
4. experimentell zugängliches Molekül.

Das Ketenylradikal HCCO erfüllt diese Kriterienkette nahezu optimal, denn

1. ist gut erfüllt
2. HCCO besitzt $1+6+6+8 = 21$ Elektronen, in linearer Struktur ergibt sich ein zweifach energetisch entarteter Zustand mit der Besetzung $(1 - 7)\sigma^2 1\pi^4 2\pi^3 = X^2\Pi$ [83].
3. Das zeigen die Rechnungen
4. Da HCCO das wichtigste Zwischenprodukt bei der Oxidation kleiner Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Azetylen ist, kann es zum Beispiel durch Einbringen von einem Gemisch von Azetylen, Sauerstoff und einem inerten Trägergas (z. B. Neon) in eine Entladungsdüse mit anschließender Überschallexpansion erzeugt werden [84]. Andererseits kann HCCO auch in interstellarer Materie nachgewiesen und untersucht werden [85, 86].

An dieser Stelle sei eine Bemerkung erlaubt, wie in den nächsten beiden Kapiteln Indizierungen von Größen vorgenommen werden. Die Zugehörigkeit zum neutralen Molekül HCCO wird durch ein hochgestelltes „o“ angezeigt, das entsprechende Anion mit hochgestelltem „–“ gekennzeichnet. Potentialflächen und zugehörige Minimalabstände erhalten zusätzlich den Index „a“ oder „s“, je nachdem ob der entsprechende elektronische Zustand antisymmetrisch bzw. symmetrisch bezüglich der Spiegelung an der „Molekülebene“ ist (siehe auch Unterabschnitt 7.3.3.2). So wird beispielsweise aus den Bezeichnungen V^- und V^+ aus [32] in dieser Arbeit V_a^- bzw. V_s^+ .

8.1 Experimentelles zum HCCO–Radikal

Weitere experimentelle Ergebnisse sind im folgenden angegeben:

Endo und Hirota [87] haben die gewinkelte Grundzustandsgeometrie mit Hilfe eines Mikrowellenspektrums im Submillimeterbereich ermittelt. Die anomale K -Abhängigkeit der Spin-Bahn Aufspaltung bestätigt das Vorhandensein einer energetisch dichtliegenden zweiten Renner-Teller Komponente. Ohshima und Endo [88] charakterisierten den Grundzustand von HCCO dadurch, daß sie die Hyperfeinkopplungskonstanten des Wasserstoffkerns mittels Mikrowellenspektroskopie („fourier transform microwave spectroscopy“) bestimmten.

Im Absorptionsspektrum des C_2H -Radikals haben Jacox und Olsen [89] den Übergang bei 2020 cm^{-1} dem HCCO–Radikal zugeordnet, denn wenn Wasser in der Entladungsröhre eindringt, wird die Produktion von HCCO in der Argon-Matrix möglich. Auch einige andere nicht zugeordneten Übergänge in diesem Spektrum könnten zu HCCO gehören. Curl und Mitarbeiter [90, 91] bestätigten dieses Ergebnis mittels Infrarotspektroskopie („infrared flash kinetic spectroscopy“) und ordneten dem Übergang die ν_2° -Streckschwingungsmode zu.

Auch der angeregte $B^2\Pi$ -Zustand wurde genauer beleuchtet: Osborn *et al.* [92] untersuchten den $B^2\Pi \leftarrow X^2A''$ Übergang per Photodissoziationsspektroskopie („photofragment translational spectroscopy“) und schlossen daraus, daß der $B^2\Pi$ -Zustand ebenfalls Renner-Teller aktiv ist. Brock *et al.* [93, 94] stellten Untersuchungen der gleichen Bande mittels laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie (LIF) an. Sie konnten die Spin-Bahnkomponenten des $B^2\Pi$ -Zustands charakterisieren und ordneten einer beobachteten heißen Bande von 494 cm^{-1} die ν_6° -Mode (CCH-Biegeschwingung) zu.

Auch die Photodetachmentspektroskopie des $HCCO^-$ -Anions kann zur Aufklärung des Grundzustands von HCCO beitragen. Die Gründe hierfür werden im Abschnitt 9.1 näher beschrieben.

Oakes *et al.* [95] haben solche Spektren mit niedriger Auflösung bei Laserenergien von 2.540 eV bzw. 2.707 eV aufgenommen. Sie konnten fünf Schwingungszustände beobachten, aber keine Zuordnungen daraus ableiten. Den Wert der Elektronenaffinität gaben die Autoren mit $2.350 \pm 0.020\text{ eV}$ an. Mit dieser Information und anderen, aus der Literatur verfügbaren, thermodynamischen Größen konnten sie die Bildungsenthalpie des Anions und des neutralen Moleküls bestimmen. Taylor und Neumark nahmen ebenfalls ein Photodetachmentspektrum von $HCCO^-$ auf¹. Als Photonenenergie des Lasers wählten sie 3.493 eV . Damit konnten gegenüber den Spektren von Oakes *et al.* wesentlich mehr Übergänge für das niedrigstliegende Renner-Teller Zustandspaar beobachtet werden. Die Auflösung erlaubt einen Vergleich mit den derzeit machbaren Rechnungen.

8.2 Bisherige theoretische Arbeiten

In zahlreichen theoretischen Untersuchungen wurde das HCCO–Radikal eingehender betrachtet: Die Struktur der beiden niedrigstliegenden Zustände wurden von Goddard[96], Kim und Shavitt[97], Nguyen *et al.* [98] und Szalay *et al.* [99, 100] in Augenschein genommen. Die Gleichgewichtsstruktur des X^2A'' -Grundzustands stellte sich dabei als transplanar gewinkelt heraus, wohingegen für den ersten angeregten Zustand eine lineare Gleichgewichtsgeometrie vorhergesagt wurde. Für lineare Kerngeometrie sind die beiden Zustände energetisch entartet (wie sich

¹Die Ergebnisse werden in einer Veröffentlichung des Autors[5] und in der vorliegenden Arbeit präsentiert.

das nach den theoretischen Betrachtungen aus Kapitel 7 auch gehört) und bilden die beiden Komponenten des zugehörigen ${}^2\Pi$ -Zustands.

Während qualitativ die gewinkelte, transplanare Struktur des X^2A'' -Zustands unstrittig ist, hängt der berechnete Wert der Barrierenhöhe zur Linearität stark von verwendeter Methode und Basissatz ab. So verschiebt sich beispielsweise die Barrierenhöhe von 1302 cm^{-1} zu 643 cm^{-1} , wenn man anstelle des DZP-Basissatzes einen PVTZ-Basissatz verwendet. Näheres dazu im Abschnitt 8.6.1.

Untersuchungen zum Schwingungsspektrum von HCCO mit Hilfe eines harmonischen Ansatzes wurden von Szalay[99, 100] erstellt. Darüber hinausgehende Rechnungen des niedrigerenergetischen Teils des rovibronischen Spektrums, die den Renner-Teller Effekt einschließen und anharmonische Effekte berücksichtigen, wurden vom Autor dieser Arbeit veröffentlicht[5, 32] und sind ebenfalls Gegenstand dieser Arbeit.

Die beabsichtigte Simulation des Photodetachmentexperiments macht die Berechnung der Potentialfläche des Grundzustands von HCCO^- notwendig. Sie wurde von Botschwina und Mitarbeitern[13, 101] mit unterschiedlichen Verfahren durchgeführt und dabei eine gewinkelte, transplanare X^1A' Grundzustandsgleichgewichtsgeometrie gefunden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9.2 zusammengetragen und werden im Kapitel 9 diskutiert. Die Höhe der Barriere zur Linearität liegt zwischen 227 cm^{-1} und 523 cm^{-1} – je nach Verfahren und Basissatz – und harmonische Schwingungsfrequenzen wurden ebenfalls berechnet.

8.3 Berechnung der Potentialflächen

Wie schon im Kapitel 3 erwähnt, wird keine komplette sechsdimensionale Potentialfläche berechnet. Die beiden Biegeschwingungskordinaten ρ_1 und ρ_2 sind die einzigen, die im Endeffekt explizit betrachtet werden. Alle anderen Koordinaten, also die Torsionskoordinate $\gamma = \varphi_1 - \varphi_2$ und die Streckschwingungskordinaten r_{CH} , r_{CC} und r_{OC} , finden indirekt Eingang in die Potentialfläche. Die Art und Weise wird in Unterabschnitt 8.3.3 beschrieben.

Den Abschnitt 6.1 noch im Gedächtnis – stellt sich die Frage welches Verfahren zur Berechnung der Potentialflächen angewendet werden soll:

8.3.1 Testrechnungen

8.3.1.1 Multireferenzeffekte

Um sicherzugehen, daß Multireferenzeffekte unbedeutend sind, wurden für die beiden niedrigstliegenden elektronischen Zustände X^2A'' und A^2A' in C_s -Symmetrie [7, 8]-CASSCF-Rechnungen [102, 103] mit dem MOLPRO94-Programmpaket durchgeführt.

Für die grundlegenden RHF-Rechnungen sind in beiden Zuständen die Orbitale (1 – 8) a' und 1 a'' doppelt besetzt. Für lineare Geometrie sind die Orbitale 9 a' und 2 a'' energetisch entartet, was bedeutet, daß für den X^2A'' das 9 a' -Orbital doppelt und das 2 a'' -Orbital einfach besetzt sind und daß für den A^2A' -Zustand die umgekehrte Besetzung zum Tragen kommt. Damit bietet sich für die [7, 8]-CASSCF-Rechnungen an, die Orbitale (1 – 7) a' in den inaktiven Raum zu packen und den aktiven Raum mit jeweils vier a' - und a'' -Orbitalen, nämlich (8 – 11) a' und (1 – 4) a'' zu bestücken, indem dann die verbleibenden sieben Elektronen korreliert werden.

Die Ergebnisse der Geometrieoptimierung unter Verwendung eines DZP–AO–Basissatzes [104, 105] sind in Tabelle 8.1 dargestellt.

Autor	diese Arbeit	Kim und Shavitt
HF–Wellenfunktion	RHF	UHF
Verfahren	[7,8]–CASSCF	MCSCF
Basissatz	DZP	DZP
Gleichgewichtsgeometrie		
r_{OC}	1.1715	1.178
r_{CC}	1.3217	1.311
r_{CH}	1.0787	1.075
ρ_1 in $^\circ$	16.4	13.1
ρ_2 in $^\circ$	51.7	47.1
$E + 151 E_h$	-0.210989	
Lineare Geometrie		
r_{OC}	1.1874	1.189
r_{CC}	1.2636	1.264
r_{CH}	1.0660	1.065
$E + 151 E_h$	-0.203656	
Barriere in cm^{-1}	1609	

Tabelle 8.1: Vergleich der Geometrien, Energien und Barrierenhöhen von MCSCF–Rechnungen dieser Arbeit mit den Ergebnissen von Kim und Shavitt (zitiert in [99]) für HCCO.

Der Vergleich der [7,8]–CASSCF–Rechnungen dieser Arbeit und der MCSCF–Rechnungen von Kim und Shavitt (zitiert in [99]) zeigen für die Gleichgewichtsgeometrien bei den Streck-schwingungskoodinaten $\Delta r_{CH,a,[7,8]-CASSCF,MCSCF}^\circ \approx 0.004 \text{ \AA}$, $\Delta r_{CC,a,[7,8]-CASSCF,MCSCF}^\circ \approx 0.01 \text{ \AA}$ und $\Delta r_{OC,a,[7,8]-CASSCF,MCSCF}^\circ$ liegt zwischen 0.006 \AA und 0.007 \AA . Die Biegeschwingungskoodinaten warten mit Differenzen von $\Delta \rho_{1,a,[7,8]-CASSCF,MCSCF}^\circ = 3.3^\circ$ und $\Delta \rho_{2,a,[7,8]-CASSCF,MCSCF}^\circ = 4.6^\circ$ auf. Für die lineare Geometrie liegt die Abweichung in allen Streck-schwingungskoodinaten unter 0.002 \AA . Die Berechnungen zeigten, daß für beide Zustände die elektronischen Wellenfunktionen von einer einzigen Referenzkonfiguration dominiert sind, wobei jeweils der Koeffizient der Referenzkonfiguration $c_{ref} \geq 0.956$ ist.

8.3.1.2 Auswahl des Verfahrens

Folglich wurde das auf einer Referenz basierende korrelierte „partially–spin restricted open shell coupled cluster“–Verfahren mit störungstheoretischer Betrachtung der Dreifachanregungen [RCCSD(T)] [48, 52] vom MOLPRO94–Programm-paket verwendet.

Da in der verwendeten Version die offenschalige Variante des CCSD(T)–Verfahrens ohne Geometrieoptimierung implementiert war, ist es notwendig, Einzelpunkt-rechnungen für einen drei-dimensionalen Koordinatenraum (weswegen der Koordinatenraum dreidimensional ist, wird im folgenden Abschnitt erläutert) durchzuführen. Aufgrund der Vielzahl der Punkte wurde der im Programm-paket standardmäßig implementierte DZP–AO–Basissatz verwendet.

8.3.2 Betrachtung der Koordinaten

In diesem Unterabschnitt soll erklärt werden, wie und weswegen welche Koordinaten explizit als unabhängige Variablen eingehen, für festgehaltene andere Koordinaten nachoptimiert oder einfach konstant gehalten werden. Eine Idee liefert Abschnitt 3.1, wo die Trennung der Kernkoordinaten nach zugehörigen Anregungsenergien erläutert ist. Obligatorisch sind die beiden Renner–Teller relevanten Biegeschwingungskordinaten ρ_1 und ρ_2 . Nur wie stark sind die restlichen internen Koordinaten an diese gekoppelt? Die gemischten zweifachen partiellen Ableitungen des Potentials nach den Koordinaten, also die Außerdiagonalelemente der Kraftkonstantenmatrix \mathbf{F} , geben Aufschluß darüber, wie stark die Kopplung der betrachteten Koordinaten ist, vorausgesetzt die zugehörige Potentialfläche wurde berechnet. Gerade das soll aber vermieden werden. Globale Betrachtungen kann man umgehen, indem man sich auf den interessierenden Teil der Potentialfläche konzentriert. Im vorliegenden Fall bietet es sich an, für die Potentialfläche des X^2A'' -Zustands im (ρ_1, ρ_2) -Raum den **Minimumenergiepfad** (=Mep) zwischen linearer Geometrie und Gleichgewichtsgeometrie in Augenschein zu nehmen. Für ungekoppelte Koordinaten verändert sich eine Koordinate beim Entlangwandern des Mep nicht. Das gilt analog für höherdimensionale Betrachtungen. Umgekehrt kann man daraus schließen, daß die Änderung einer dritten Koordinate entlang des Meps ein Maß für die Kopplung dieser Koordinate an die Biegeschwingungskordinaten ist (immer vorausgesetzt, die dritte Koordinate wurde relaxiert).

8.3.2.1 Die Streckschwingungskordinaten

Obiges wird nun angewandt, indem die optimierten Streckschwingungskordinaten für die lineare und die Gleichgewichtsgeometrie verglichen werden. Für die [7, 8]-CASSCF-Rechnungen ändert sich die C–C Streckkoordinate deutlich ($\Delta r_{CC,a,min,lin,[7,8]-CASSCF}^\circ = 0.0581 \text{ \AA}$). Im Gegensatz dazu verändern sich die anderen beiden Streckschwingungskordinaten r_{CH} und r_{OC} nur gering ($\Delta r_{CH,a,min,lin,[7,8]-CASSCF}^\circ = 0.0127 \text{ \AA}$, $\Delta r_{OC,a,min,lin,[7,8]-CASSCF}^\circ = 0.0159 \text{ \AA}$, aus Tabelle 8.1 abzulesen), so daß eine adiabatische Abspaltung der H–C und C–O Streckschwingungskordinaten von den Biegeschwingungsfreiheitsgraden möglich ist und diese Koordinaten in den folgenden Rechnungen die festen Werte $r_{CH,a,min,[7,8]-CASSCF}^\circ = 1.0787 \text{ \AA}$ und $r_{OC,a,min,[7,8]-CASSCF}^\circ = 1.1715 \text{ \AA}$, also die Werte der CASSCF-Gleichgewichtsgeometrie annehmen.

8.3.2.2 Einfluß des Torsionswinkels

Die Abhängigkeit vom Torsionswinkel für die oben angegebenen festen r_{CH} - und r_{OC} -Werten bei r_{CC} -Abständen von 1.2636 \AA und 1.3508 \AA für den Grundzustand und variiertem ρ_1 (20° und 40°) und ρ_2 von 20° in 20° -Schritten bis 100°) auf RCCSD(T)-Niveau berechnet. Zusätzlich wurde die CASSCF-Gleichgewichtsgeometrie untersucht. In beiden Fällen wurden in C_1 -Symmetrie RCCSD(T)-Energien für Torsionswinkel von 0° (=cis-Geometrie) in 30° -Schritten bis 180° (=trans-Geometrie) bestimmt, was insgesamt 163 Einzelpunktrechnungen bedeutete.

Wie in Abbildung 8.1 dargestellt, kann die Abhängigkeit der Potentialfläche zum X^2A'' -Zustand vom Torsionswinkel γ bei festgehaltenen Biege- und Streckschwingungskordinaten durch die folgende Funktion beschrieben werden:

$$V(\gamma) = a_V + b_V \cos \gamma. \quad (8.1)$$

Abweichungen davon, die eine Berücksichtigung des mindestens nächsten Glieds der Fourierreihenentwicklung in γ erzwingen, treten in Bereichen der Potentialfläche auf, die geometrisch und

energetisch weit weg von der Gleichgewichtsgeometrie bzw. zugehörigen Energie sind. Deshalb sind diese Korrekturen unwichtig für den unteren Teil des vibronischen Spektrums.

Das bedeutet wiederum, daß auf die Berechnungen in C_1 -Symmetrie verzichtet und so mit Hilfe der Einzelpunktrechnungen in trans- und cisplanarer Geometrie (C_s -Symmetrie) und dem geeigneten Ansatz für den Fit nach Gleichung (8.2) der Einfluß des Torsionswinkels mit ausreichender Genauigkeit simuliert werden kann. Die Übertragbarkeit auf den A^2A' -Zustand ist gegeben.

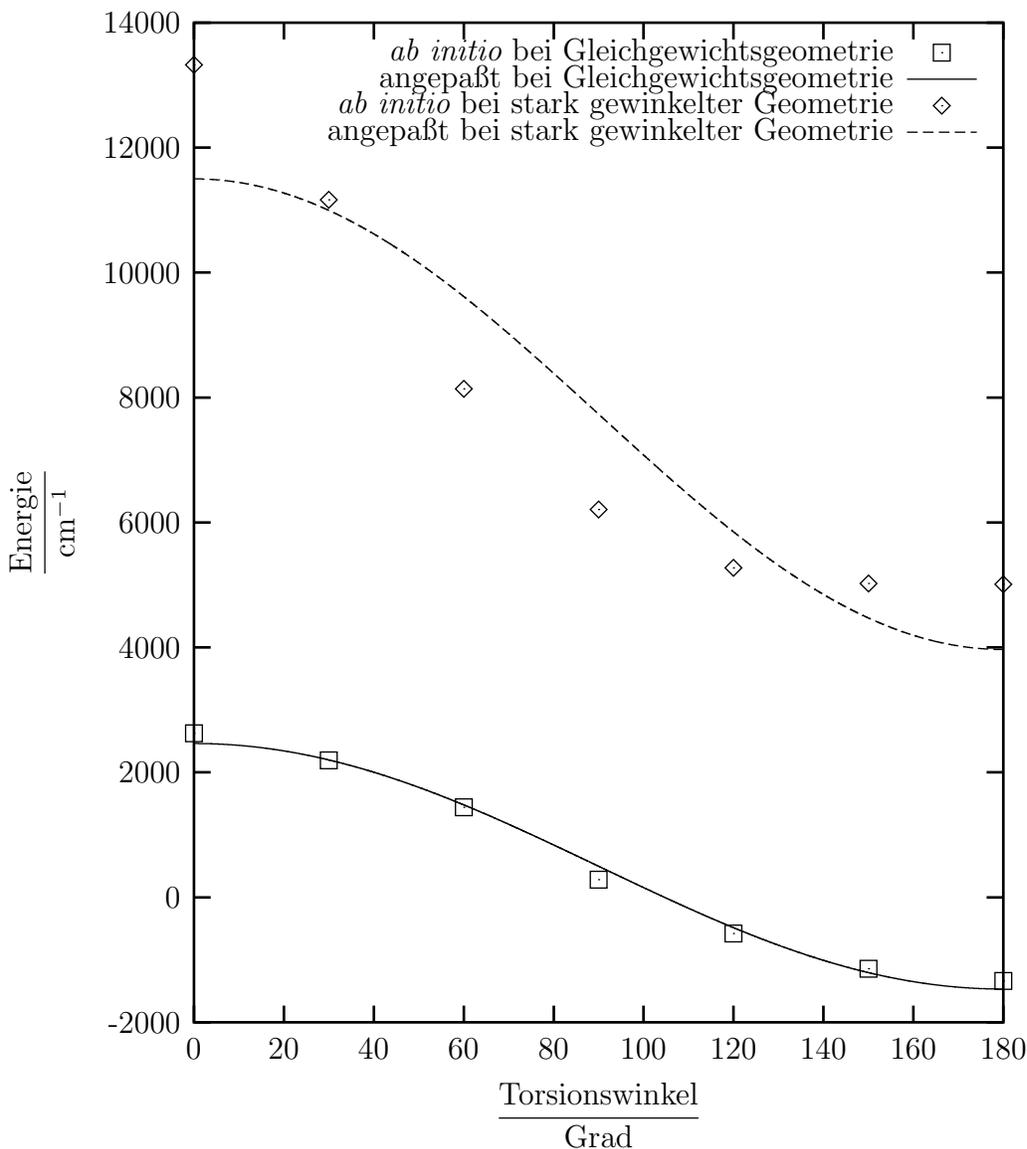


Abbildung 8.1: Einfluß der Torsionskoordinate γ auf die Form der RCCSD(T)-Potentialhyperfläche des X^2A'' -Grundzustands von HCCO. Vergleich zwischen berechneten *ab initio* Punkten und den nach Gleichung (8.1) daran angepaßten Kurven für die CASSCF-Gleichgewichtsgeometrie und einer Stark gewinkelten Geometrie ($\rho_1 = 40^\circ$, $\rho_2 = 80^\circ$). Der Nullpunkt auf der Ordinate (Energieachse) bezeichnet die RCCSD(T)-Energie für lineare Geometrie.

8.3.3 Eingangsdaten für die Potentialfläche

Folglich werden als Grundlage zur Erstellung der Potentialfläche für cis- und trans-Geometrie jedes Zustands ein dreidimensionales Raster² angelegt: Die unabhängigen Variablen sind die Biegeschwingungskordinaten ρ_1 und ρ_2 und die Streckschwingungskordinate r_{CC} . Unterschieden werden soll zum einen die grobe Rasterung, welche die globale Fläche erfaßt und zum anderen die Feinraasterung rund um das Minimum.

Für die Grobrasterung wurden in jede Richtung der Biegeschwingungskordinaten die Rasterpunkte im 20°-Abstand gesetzt. Anhand der CASSCF-Rechnungen konnte festgestellt werden, daß bei Betrachtung von cis-Geometrien für große ρ_1 -Werte die RCCSD(T)-Energien weit über der Minimummarke liegen. Deshalb werden für die ρ_1 -Richtung im Falle der cis-Geometrie die Werte 0°, 20° und 40° (also drei Rasterpunkte), für die trans-Geometrie die Werte 0° bis 80° (also fünf Rasterpunkte) angesetzt. Für die ρ_2 -Richtung werden unabhängig von der Orientierung Werte von 0° bis 100° (also sechs Rasterpunkte) verwendet. In Richtung der r_{CC} -Koordinate wurden bis zu acht Rasterpunkte gesetzt (1.2000 Å, 1.2345 Å, 1.2636 Å, 1.2927 Å, 1.3217 Å, 1.3508 Å, 1.4000 Å, 1.5000 Å). Wie oben schon erwähnt, wurden für die anderen Streckkoordinaten r_{CH} und r_{OC} die Werte der CASSCF-Gleichgewichtsgeometrie verwendet und nicht verändert. Das bedeutet:

Zustand	γ / Geometrie	Anzahl der Einzelpunktrechnungen
a''	0° / cis	144
a'	0° / cis	144
a''	180° / trans	207
a'	180° / trans	205
insgesamt:		700

Tabelle 8.2: Anzahl der Einzelpunktrechnungen pro Zustand und Molekülausrichtung für die grobe Rasterung.

also sind 700 Einzelpunktrechnungen für die Erstellung des groben Rasters erforderlich.

Die Feinraasterung rund um die Minimumsgeometrie des X^2A'' -Zustands erfaßt Zwischenpunkte der Grobrasterung, die für ρ_1 und ρ_2 bis hin zu 1°-Schritten und für r_{CC} bis zu 0.005 Å-Abständen verfeinert werden. Das sind insgesamt weitere 231 Einzelpunktrechnungen.

Aus diesem Datenwust sollen nun erste Schlüsse gezogen werden.

8.3.4 Die „Barrierrhöhe“ als Auswahlkriterium

Gegenstand der Betrachtung soll wiederum der in Abschnitt 8.3.2 eingeführte Minimumenergiepfad (Mep) sein bzw. genauer die Differenz der RCCSD(T)-Energien zwischen linearer Geometrie und Gleichgewichtsgeometrie. Die Größe soll fortan Barrierrhöhe zur Linearität genannt werden.

Für optimiertes ρ_1 , ρ_2 und r_{CC} und bei konstantem r_{CH} und r_{OC} erhält man eine Barrierrhöhe von 1428 cm⁻¹. Jede der Koordinaten beeinflusst die Höhe der Barriere deutlich, was auf eine

²Eigentlich ist die Torsionskoordinate die vierte Koordinate, allerdings sind in dieser Koordinatenrichtung nur zwei Punkte (cis- und trans-Geometrie) vertreten.

Kopplung unter den Schwingungsbewegungen hinweist.

Das ist analog zu den Beschreibungen in Abschnitt 8.3.2 ein indirekter Hinweis, denn die Veränderung der Barrierenhöhe beim Übergang z. B. vom einem konstanten zu einem optimierten Wert hat Auswirkungen auf die Lage des Meps, was nach Abschnitt 8.3.2 ein Maß für die Kopplung ist.

8.3.4.1 Die Behandlung der r_{CC} -Koordinate

Wenn beispielsweise die C–C Bindungslänge konstant den zum Grundzustand gehörenden Gleichgewichtsabstand $r_{CC,a,min}^{\circ} = 1.331 \text{ \AA}$ annimmt, erhöht sich die Barriere zur Linearität auf 2036 cm^{-1} . Von der Veränderung des C–C-Abstands bei Durchlaufen des Meps bezogen auf die Koordinaten ρ_1 und ρ_2 (also gekoppelte Veränderung der Biegeschwingungskordinaten), kann nach Abschnitt 8.3.2 eine Kopplung der C–C-Streckschwingungs- an die Biegeschwingungsmoden erwartet werden.

Für den unteren Teil des vibronischen Spektrums ist es ausreichend, den führenden Anteil der Kopplung zwischen den Biegeschwingungs- und der C–C-Streckschwingungsmode dadurch zu berücksichtigen, daß r_{CC} für jeden Punkt des (ρ_1, ρ_2) -Rasters optimiert wird (eine Art semirigid bender Modell (SRB) [24, 25] für die Streckschwingungskordinate), da die zugehörige Streckschwingungsfrequenz deutlich höher als die Biegeschwingungsfrequenzen liegen³.

Genauer betrachtet werden eindimensionale Schnitte entlang der r_{CC} -Koordinate, wobei alle anderen Koordinaten festgehalten werden. Mit Hilfe des am Institut vorhandenen Splineprogramms „spline.x“ von Stefan Grimme (basierend auf einer Akima-Routine) wurde für die einzelnen eindimensionale Schnitte der r_{CC} -Wert ermittelt, an dem die RCCSD(T)-Energie ihr Minimum annimmt. Durch diese Optimierung der r_{CC} -Koordinaten wurde die Anzahl der weiterzuverwendenden Rasterpunkte für den A^2A' -Zustand auf 48 und für den X^2A'' -Zustand auf 82 verringert.

8.3.4.2 Werden die Biegeschwingungen explizit betrachtet ?

Im Abschnitt 8.3.2 wurden beide Biegeschwingungskordinaten ρ_1 und ρ_2 von vorneherein als obligatorisch erklärt. ρ_2 ist die Biegeschwingungskordinate, die beim Durchlaufen des Meps von Sattelpunkt zu Minimum die größte Amplitude aufweist, also ist sie wirklich obligatorisch. Den Einfluß von ρ_1 auf die Barrierenhöhe erkennt man an dem Schnitt durch die Potentialfläche, der sich für ein lineares O–C–C Fragment ($\rho_{1,SRB} \equiv 0^\circ$) ergibt. Man erhält in diesem Fall eine Barrierenhöhe von 667 cm^{-1} , was nach oben gesagtem bedeutet, daß beide Biegeschwingungskordinaten stark koppeln. Es ist zu vermuten, daß eine ähnliche Näherung wie diejenige, die für die C–C Streckschwingungen verwendet wird, zu ungenau ist, weil beide Biegeschwingungsfrequenzen in der gleichen Größenordnung sind. Das bedeutet, daß das „semirigid bender Modell“, wie z. B. von Bunker *et al.* [25], nicht auf das Ketenylradikal HCCO angewendet werden kann, ohne bedeutsame Effekte zu unterschlagen.

³Näheres zu den Frequenzen kann dem Abschnitt 8.5 entnommen werden.

8.3.4.3 Ist die Konstanz von r_{CH} und r_{OC} gerechtfertigt ?

Neben den in Abschnitt 8.3.3 angegebenen Einzelpunktrechnungen wurden jeweils für die Minimumswerte $\rho_{1,\text{a},\text{min}}^\circ$, $\rho_{2,\text{a},\text{min}}^\circ$ und $r_{\text{CC},\text{a},\text{min}}^\circ$ der RCCSD(T)-Rechnungen (Toleranz 0.1° bzw. 0.001 \AA) und dem r_{CC} -Wert der [7,8]-CASSCF-Rechnung für lineare Geometrie RCCSD(T)-Rechnungen bei je vier unterschiedlichen r_{CH} - und r_{OC} -Abständen („Maschenbreite“ 0.1 \AA) vorgenommen. Mit einem Polynomfit konnte auf einfachste Weise eine erste Abschätzung über die optimierten r_{CH} - und r_{OC} -Abstände und die damit einhergehende Veränderung der Barrierenhöhe gewonnen werden. Man erhält eine Barrierenhöhe von 1264 cm^{-1} und erkennt, daß die Differenz zur Barrierenhöhe 1428 cm^{-1} wesentlich weniger dramatisch ist als in den beiden vorhergehenden Unterabschnitten. Näheres zu den ergänzenden Rechnungen kann der Tabelle 8.5 und Abschnitt 8.6.1 entnommen werden.

8.3.5 Fazit

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß in der vorliegenden Näherung ein effektives zweidimensionales Potential als Funktion der Biegeschwingungskordinaten verwendet wurde. Das bedeutet, daß die Kopplung zwischen den Biegeschwingungskordinaten explizit berücksichtigt, während die Kopplung mit der C-C Streckschwingungsbewegung auf die oben beschriebene Art betrachtet wurde.

An dieser Stelle soll noch einmal betont werden, daß neben dem in Unterabschnitt 8.3.4.3 beschriebenen geringeren Einfluß auf die Barrierenhöhe auch wegen der fehlenden Implementierung der Geometrieoptimierung innerhalb des benutzten Programms und aus Konsistenzgründen die Koordinaten r_{CH} und r_{OC} konstant gehalten wurden. Das bedeutet, daß Größen, die aus der Potentialfläche abgeleitet wurden, (wie zum Beispiel die Barrierenhöhe zur Linearität) neben dem Verfahren und dem Basissatz auch das Erkennungsmerkmal „ r_{CH} und r_{OC} sind konstant“ benötigen, denn sie unterscheiden sich von den Größen, die nur Verfahren und Basissatz als Erkennungsmerkmal besitzen. Daß die Verwendung dieser Potentialfläche gerechtfertigt ist und wie die Unzulänglichkeiten des Basissatzes (die wiederum durch die Globalität der Potentialfläche gerechtfertigt sind) eliminiert werden können, zeigt Abschnitt 8.6.2.

8.3.6 Anpassung und Darstellung der Flächen

Durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate werden nun die Koeffizienten, die in Gleichung (F.10) (Anhang F.1) auftauchen und hier nochmal dargestellt werden:

$$V(\rho_1, \rho_2, \gamma) = \sum_{i=1}^2 b_{2i,0,0} \rho_1^{2i} + \sum_{j=1}^3 b_{0,2j,0} \rho_2^{2j} + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=0}^1 b_{i,j,k} \cdot \rho_1^i \cdot \rho_2^j \cdot \cos(k\gamma) \quad (8.2)$$

$$\text{mit } (-1)^k = (-1)^j = (-1)^i, \quad (8.3)$$

an die am Ende von Unterabschnitt 8.3.4.1 erhaltenen Daten angepaßt. Die dadurch erhaltenen Funktionen lassen sich als Höhenlinienbilder über die Koordinaten ρ_1 und ρ_2 auftragen und sind in den Abbildungen 8.2 (Fläche V_a° für den unteren Zustand X^2A'') bzw. 8.4 (Fläche V_s° für den oberen Zustand A^2A') für planare Molekülgeometrie wiedergegeben. Der Ursprung des Koordinatensystems bedeutet die lineare Geometrie, transplanare Geometrien finden sich im ersten und dritten Quadranten der Abbildung, während der zweite und vierte Quadrant von cisplanaren Anordnungen belegt ist⁴.

⁴Die Belegung der Quadranten ist mit einer gewissen Willkür verbunden. Genausogut hätte sich die transplanaren Geometrien im 2. und 4. Quadranten und die cisplanaren Anordnungen im 1. und 3. Quadranten befinden können.

Obwohl eine Halbebene bereits die gesamte Information über die Potentialfläche enthält, wurde aus Bequemlichkeitsgründen diese Art der Darstellung gewählt: Man erkennt leichter was passiert, wenn eine Koordinate „ihr Vorzeichen ändert“, und das Molekül damit von der cis-Geometrie über eine Struktur mit einem dreiatomigen linearen Fragment in die trans-Position wechselt oder umgekehrt.

8.4 Diskussion der berechneten Potentialflächen

8.4.1 Die untere Fläche

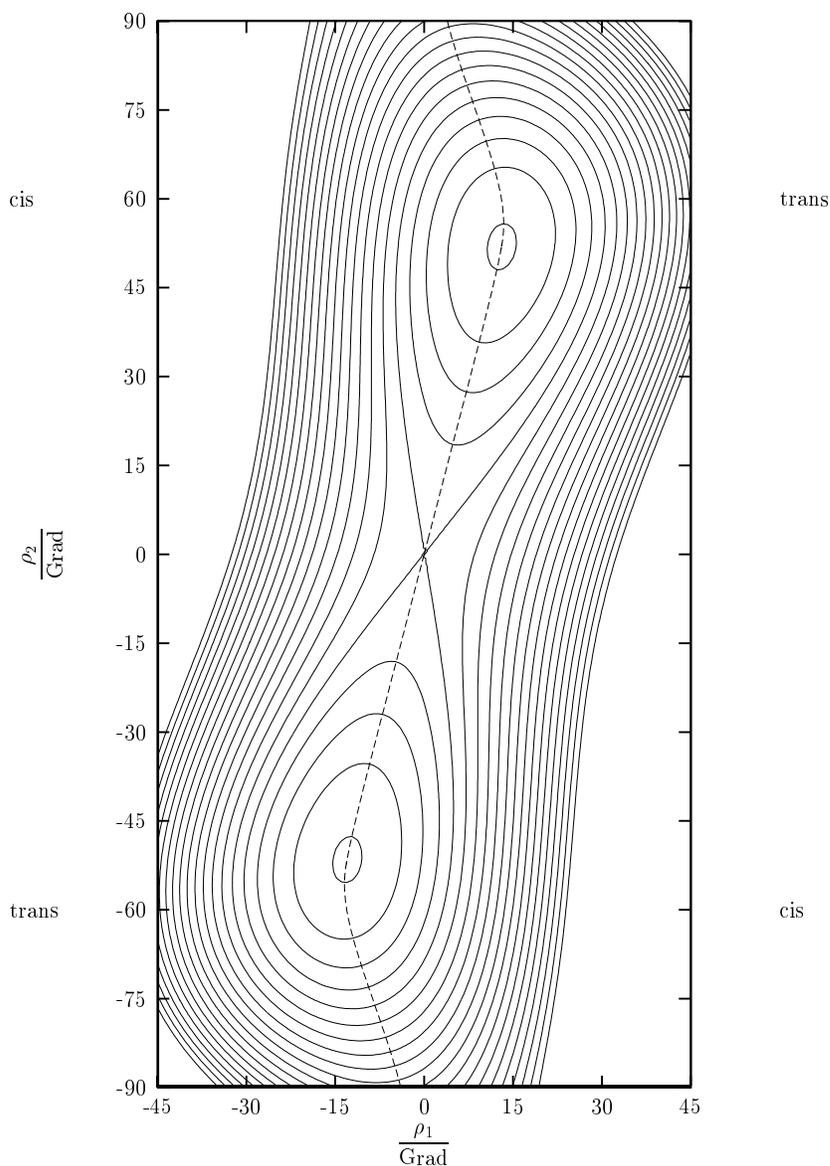


Abbildung 8.2: Höhenlinienbild des Schnitts entlang der (ρ_1, ρ_2) -Ebene durch die untere Potentialhyperfläche V_a^o . Benachbarte Höhenlinien unterscheiden sich energetisch um 350 cm^{-1} . Die gestrichelte Linie markiert den Minimumenergiepfad.

Die untere Potentialfläche, die in Abbildung 8.2 wiedergegeben wird, besitzt ein Minimum an der Stelle $(\rho_{1,a,\min}^\circ, \rho_{2,a,\min}^\circ) = (13.1^\circ, 51.9^\circ)$ auf der (ρ_1, ρ_2) -Fläche und einen Sattelpunkt im Ursprung, also bei linearer Geometrie. Die Differenz zwischen den RCCSD(T)-Energien im Minimum und am Sattelpunkt (die Barrierenhöhe) beträgt 1428 cm^{-1} . Die gestrichelte Linie in Abbildung 8.2 stellt den Mep auf dieser Fläche dar. Zwischen Sattelpunkt und Minimum verläuft er nahezu geradlinig. Nach Durchlaufen des Minimums knickt der Pfad ab. Die maximale Auslenkung des O-C-C Fragments aus der Linearität von $\rho_{1,a,\maxaus1}^\circ = 13.5^\circ$ wird im Mep bei einem C-C-H Winkel von 124° ($\rho_{2,a,\maxaus1}^\circ = 56^\circ$) angenommen. Dem Mep hin zu höheren Energien folgend, sinken die ρ_1 -Werte wieder für wachsende ρ_2 ; die Geometrie eines Moleküls, welches den Minimumenergiepfad „nicht verläßt“, bleibt für stumpfe C-C-H Winkel transplanar.

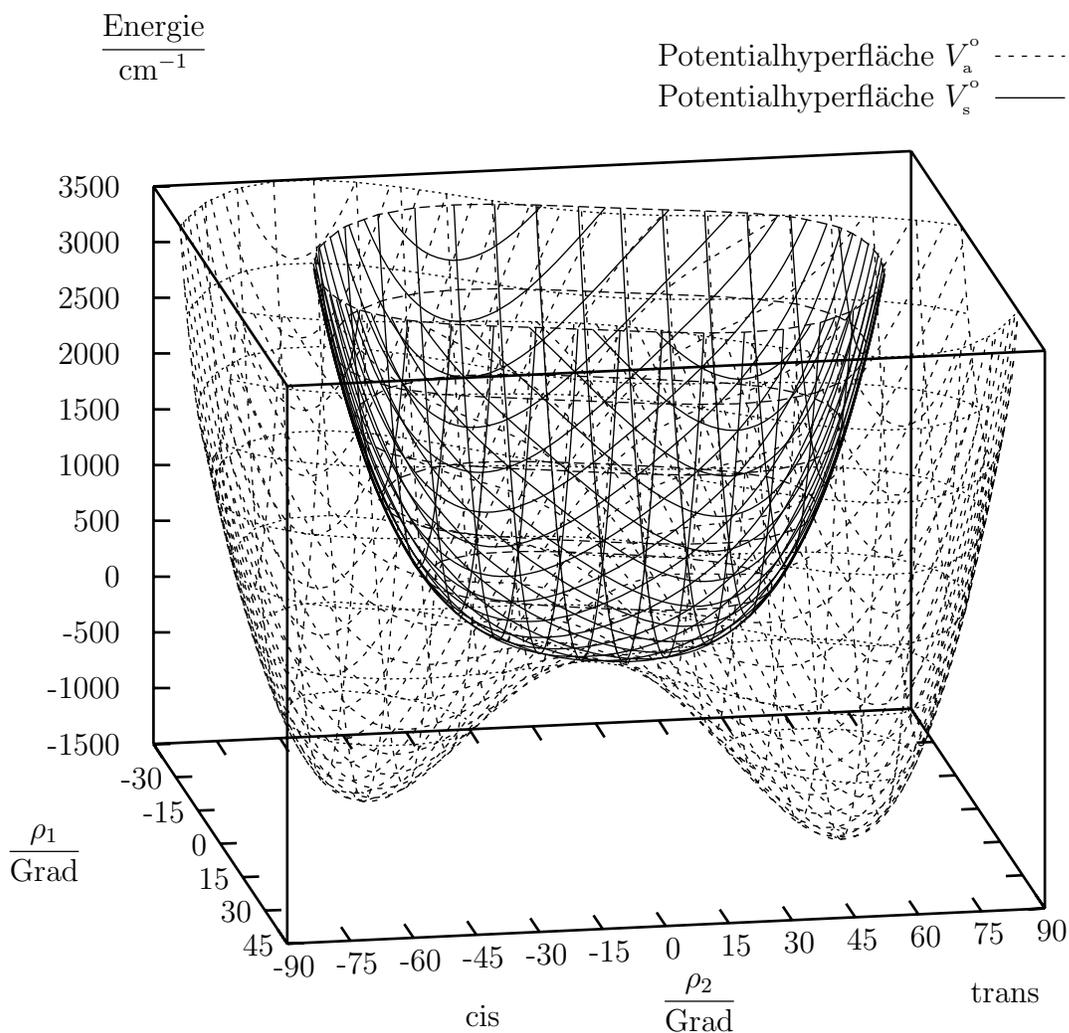


Abbildung 8.3: Dreidimensionales Bild der Potentialhyperflächen V_a° und V_s° über den Koordinaten ρ_1 und ρ_2 . Der Ursprung der Energieachse bezeichnet die Energie der linearen Geometrie.

8.4.2 Die obere Fläche

Wie in Abbildung 8.4 dargestellt, erhält man für den A^2A' -Zustand die minimale Energie bei linearer Geometrie. Beide Potentialflächen berühren sich im Ursprung, was in Abbildung 8.3 veranschaulicht wird.

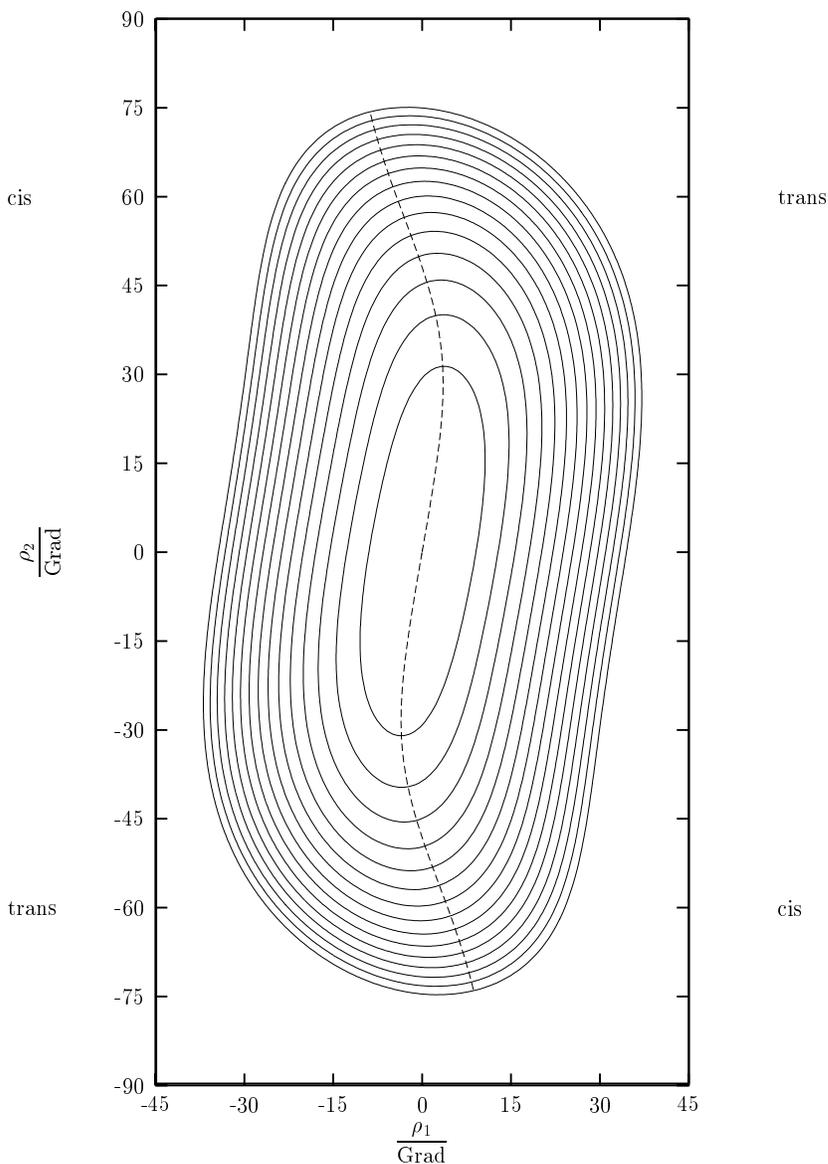


Abbildung 8.4: Höhenlinienbild des Schnitts entlang der (ρ_1, ρ_2) -Ebene durch die obere Potentialhyperfläche V_s^o . Benachbarte Höhenlinien unterscheiden sich energetisch um 350 cm^{-1} . Die gestrichelte Linie markiert den Minimumenergiepfad.

Der Mep in der oberen Fläche V_s^o verhält sich analog zum Pfad auf der unteren Fläche V_a^o : Nahe der linearen Geometrie wächst ρ_1 proportional zu ρ_2 , erreicht den maximalen Wert von $\rho_{1,s,\text{maxaus1}}^o = 3.5^\circ$ allerdings schon für $\rho_{2,s,\text{maxaus1}}^o = 28^\circ$. Für $\rho_{2,s,\text{linOCC}}^o = 48^\circ$ ist besitzt das Molekül auf dem Minimumenergiepfad ein lineares O–C–C Fragment, für noch größere ρ_2 ist der Mep durch eine cisplanare Geometrie charakterisiert.

8.5 Harmonische Frequenzen

Zur Berechnung der harmonischen Frequenzen kann man bei bekannter Kraftkonstantenmatrix \mathbf{F} den wohlbekannten „ \mathbf{F} – \mathbf{G} –Formalismus“ [19] anwenden. Szalay *et al.* [99, 100] berechneten die \mathbf{F} –Matrix mittels numerischer Ableitung.

Falls für die Kraftkonstanten keine Kopplungen zwischen der Torsionskoordinate und anderen Koordinaten bestehen, kann das Problem „blockdiagonal“ gelöst werden, weil die Kopplungsfreiheit innerhalb der \mathbf{G} –Matrix gilt. Dies führt auf die eindimensionale Betrachtung der Torsion und der fünfdimensionalen Betrachtung der restlichen Koordinaten. In der \mathbf{G} –Matrix wurden diese Koordinaten aneinander gekoppelt.

Der Vergleich der von anderen Autoren ermittelten Frequenzen mit denen, die aus den in den Abbildungen 8.2 und 8.4 gegebenen Potentialflächen stammen, ist deshalb interessant, weil damit eine Aussage darüber getroffen werden kann, ob der Einfluß der C–C–Streckbewegung in dieser Arbeit (implizit im effektiv–zweidimensionalen Potential als Funktion der Biegeschwinkungs koordinaten) auf adäquate Weise beschrieben ist.

8.5.1 Bestimmung der Kraftkonstanten

Die Bestimmung dieser Kraftkonstanten gelingt auf verhältnismäßig einfache Weise: Taylorentwicklung des Potentials um den entsprechenden stationären Punkt. Für das Minimum der unteren Fläche ($\rho_{1,a,\min}^\circ, \rho_{2,a,\min}^\circ, \gamma = 180^\circ$) ergeben sich damit die Kraftkonstanten zu:

$$F_{a,q_i,q_j}^\circ := \left. \frac{\partial^2 V_a^\circ(\rho_1, \rho_2, \gamma)}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{(\rho_{1,a,\min}^\circ, \rho_{2,a,\min}^\circ, \gamma=180^\circ)} \quad \text{für } q_i, q_j = \rho_1, \rho_2, \gamma. \quad (8.4)$$

Die Kraftkonstante $F_{a,r_{CC},r_{CC}}^\circ$ kann mittels eines eindimensionalen Schnitt entlang der r_{CC} –Koordinate und anschließendem Polynomfit bestimmt werden.

Die im Unterabschnitt 8.3.4.3 angesprochenen zusätzlichen Rechnungen für je vier unterschiedliche r_{OC} – und r_{CH} –Werte für die Gleichgewichtsgeometrie in den Koordinaten ρ_1, ρ_2 und r_{CC} , liefern die Kraftkonstanten $F_{a,r_{OC},r_{OC}}^\circ, F_{a,r_{OC},r_{CH}}^\circ$ und $F_{a,r_{CH},r_{CH}}^\circ$. Damit ergibt sich die folgende Kraftkonstantenmatrix \mathbf{F}_a° mit den Elementen $F_{a,i,j}^\circ$ für die Gleichgewichtsgeometrie des X^2A'' –Zustands in den Einheiten $E_h \cdot a_0^{-2}$ für die Streckkoordinaten und $E_h \cdot \text{Å}^2 \cdot a_0^{-2}$ für die Winkelkoordinaten:

$i \setminus j$	r_{OC}	r_{CC}	r_{CH}	ρ_1	ρ_2	γ
r_{OC}	0.965635					
r_{CC}		0.552391				
r_{CH}	–0.002273		0.393085			
ρ_1		implizit		0.039197		
ρ_2		implizit		–0.004314	0.015891	
γ		implizit		0.000000	0.000000	0.002023

Die Lücken unterhalb der Diagonalen in Matrix (8.5) weisen auf nichtberücksichtigte Kopplungen hin. Die daraus berechneten harmonischen Frequenzen sind in der ersten Zeile von Tabelle 8.3 wiedergegeben.

Autor	Verfahren/Basis	Streckschwingungen			Biegeschwingungen		Torsion
		$\omega_{1,a}^{\circ}$	$\omega_{2,a}^{\circ}$	$\omega_{1,a}^{\circ}$	$\omega_{4,a}^{\circ}$	$\omega_{6,a}^{\circ}$	$\omega_{5,a}^{\circ}$
Diese Arbeit (1)	RCCSD(T)/DZP	3349.7	2180.4	1177.1	648.3	524.0	467.8
Diese Arbeit (2)	RCCSD(T)/DZP	3349.3	2050.1	1239.9	650.7	524.4	467.8
Kim	UMP2/TZP	3372	2433	1284	636	611	538
Szalay	UCCSD(T)/DZP	3322	2082	1199	631	528	479
Szalay	UCCSD(T)/TZ2P	3323.9	2054.4	1209.5	611.8	528.0	539
Szalay	UCCSD(T)/PVTZ	3371	2099	1249	568	511	

Tabelle 8.3: Vergleich der harmonischen Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) für Rechnungen unterschiedlicher Autoren mit unterschiedlichen Basissätzen.

8.5.2 Vergleich der Frequenzen

Im Vergleich zu Szalays Berechnungen unter Verwendung eines DZP-Basissatzes weist die mittlere Streckschwingungsfrequenz den größten absoluten und relativen Fehler auf. Schätzt man für unsere Berechnung die Kopplung zwischen C–C– und O–C–Streckschwingungskoodinaten durch den von Szalay gegebenen Wert für seine UCCSD(T)/TZ2P Rechnung von $F_{a,r_{\text{CC}},r_{\text{OC}}}^{\circ} = 0.093277 E_{\text{h}} \cdot a_0^{-2}$ ab, so erhält man mit der zweiten Zeile von Tabelle 8.3 Werte, die sich gut ins Gesamtbild einpassen.

Desweiteren erkennt man, daß die C–H–Streckschwingungskoodinate nur sehr schwach an ihr O–C–Gegenstück gekoppelt ist (Der Wert $F_{a,r_{\text{CH}},r_{\text{OC}}}^{\circ} = -0.002273 E_{\text{h}} \cdot a_0^{-2}$ nimmt nicht einmal 0.6 % der kleineren diagonalen Kraftkonstante $F_{a,r_{\text{CH}},r_{\text{CH}}}^{\circ} = 0.393085 E_{\text{h}} \cdot a_0^{-2}$ an). Die Kopplung der C–H– mit der C–C–Streckschwingungskoodinate ergibt sich bei Szalay zu 1.9 % im Vergleich mit der kleineren diagonalen Kraftkonstante. So kann man insgesamt sagen, daß die höchste Streckschwingungsfrequenz quasi nur durch die diagonale Kraftkonstante $F_{a,r_{\text{CH}},r_{\text{CH}}}^{\circ}$ bestimmt ist.

Für den DZP-Basissatz liegt unsere obere Biegeschwingungsfrequenz mit 650.7 cm^{-1} um 19.7 cm^{-1} über der von Szalay *et al.* [99] mit 631 cm^{-1} angegebenen. Die unteren Biegeschwingungsfrequenz wurde in dieser Arbeit mit 524 cm^{-1} gut getroffen. Abweichungen liegen im Bereich von 5 cm^{-1} . Basissatzeffekte werden erst bei Verwendung einer cc-pVTZ-Basis deutlich. Da sich die Barrieren aber schon bei kleineren Basen deutlich ändern, ohne auf die Biegeschwingungsfrequenzen durchzuschlagen, kann eine Fehlerkompensation angenommen werden: Die Änderung der Frequenzen, die durch die kleinere Barrierenhöhe (und damit der kleineren Kraftkonstanten) verursacht wird, wird durch die Minimumlage näher hin zur Linearität (und damit größere Kraftkonstante) kompensiert.

8.5.3 Anharmonizitätseffekte

Um den Einfluß von Anharmonizitätseffekten auf die von den Biegeschwingungskoodinaten abhängigen Potentialflächen auf eine bequeme Art zu behandeln, werden neue Koordinaten eingeführt: Die Biegeschwingungskoodinate mit großer Amplitude $\rho_{\text{Mep},\parallel}$, die mit dem Mep überstimmt und die in jedem Punkt des Minimalpfads senkrecht zum Pfad verlaufende Biegeschwingungskoodinate mit kleiner Amplitude $\rho_{\text{Mep},\perp}$, also $\tilde{V}_{s/a}^{\circ}(\rho_{\text{Mep},\perp}, \rho_{\text{Mep},\parallel}) = V_{s/a}^{\circ}(\rho_1, \rho_2)$. Für beide Potentialflächen zeigt $\rho_{\text{Mep},\perp}$ nur vernachlässigbare Abweichungen von der Harmonizität.

Darüberhinaus bleibt die Krümmung in Richtung $\rho_{\text{Mep},\perp}$ entlang des Meps nahezu konstant, also:

$$\left. \frac{\partial^2 \tilde{V}_{s/a}^{\circ}}{\partial \rho_{\text{Mep},\perp}^2} \right|_{(\rho_{\text{Mep},\perp}, \rho_{\text{Mep},\parallel}=0)} \approx \kappa_{\perp}, \quad (8.6)$$

so daß $\tilde{V}_{s/a}^{\circ}$ in zwei Summanden aufgeteilt werden kann, von denen jeder nur von einer der oben definierten Koordinaten $\rho_{\text{Mep},\perp}$ und $\rho_{\text{Mep},\parallel}$ abhängt. Das bedeutet, daß diese Koordinaten mit den Normalkoordinaten identifiziert werden können, ohne daß ein großer Fehler gemacht wird. Im Grenzfall eines symmetrischen vieratomigen Moleküls entspricht $\rho_{\text{Mep},\perp}$ der cis-Biegeschwingungskordinate während $\rho_{\text{Mep},\parallel}$ mit der trans-Biegeschwingungskordinate verbunden ist.

In Abbildung 8.5 werden eindimensionale Schnitte entlang der Minimumenergiepfade für beide Flächen dargestellt (durchgezogene Linien). Auf der Abszisse ist die Weglänge ($\int_{\text{Mep}} ds$) in Grad

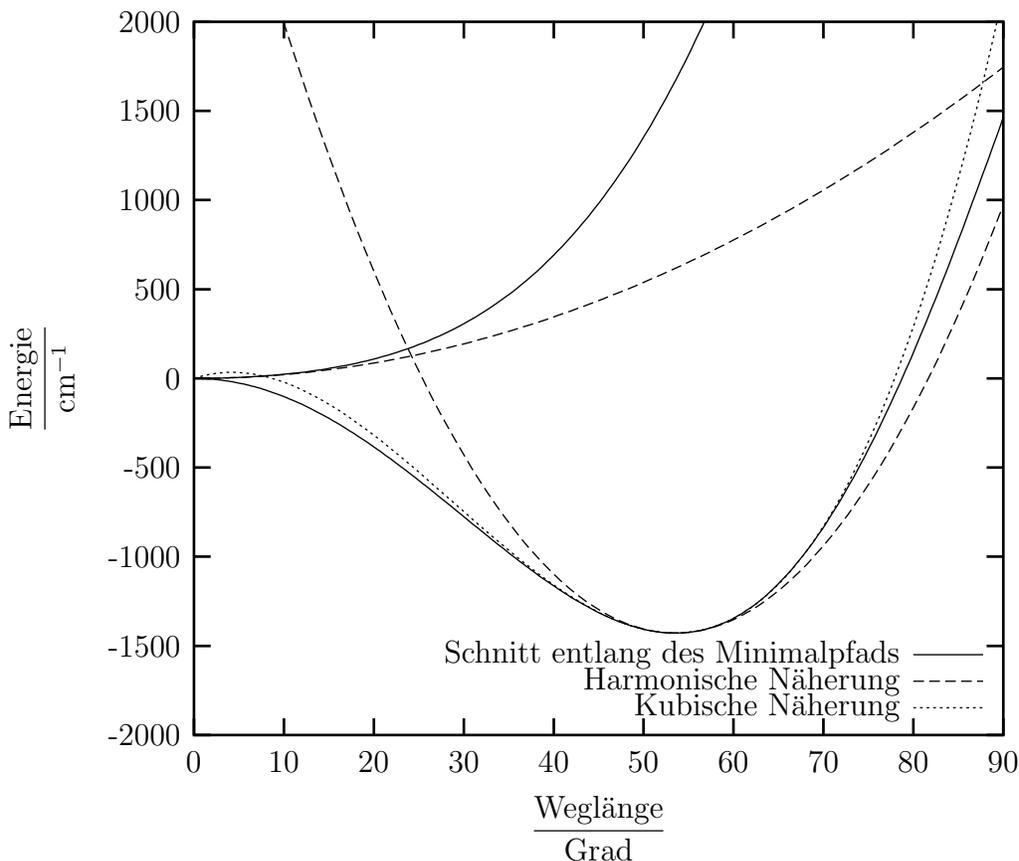


Abbildung 8.5: Für beide Potentialflächen werden Schnitte entlang des Minimumenergiepfads dargestellt und verglichen mit den zugehörigen harmonischen Näherungen. Auf der Abszisse ist die Weglänge von der linearen Geometrie entlang des Meps (in Grad) aufgetragen. Auf der Ordinate ist die potentielle Energie aufgetragen und der Nullpunkt bezeichnet die potentielle Energie der linearen Geometrie.

aufgetragen (Nullpunkt ist die lineare Geometrie). Die zugehörigen harmonischen (gestrichelte Linien) und kubischen (nur für den unteren Zustand, gepunktete Linie) Näherungen sind ebenfalls enthalten.

Für die harmonische Näherung wurde der $\mathbf{F}\text{-}\mathbf{G}$ -Formalismus ausschließlich für die Biegeschwingungen (also effektiv-zweidimensional) verwendet. In Tabelle 8.4 sind die zu der „Normalkoordinate“ $\rho_{\text{Mep},\parallel}$ gehörenden harmonische Frequenzen $\omega_{\parallel}^{\circ}$ mit 672 cm^{-1} für den Grundzustand X^2A'' und mit 237 cm^{-1} für den ersten angeregten Zustand A^2A' gegeben.

Zustand	$\omega_{\perp,a/s}^{\circ}$	$\omega_{\parallel,a/s}^{\circ}$	
	harmonisch	harmonisch	kubisch
X^2A''	527	672	629
A^2A'	512	237	

Tabelle 8.4: Für ein effektives zweidimensionales Problem berechnete Biegeschwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) für die Gleichgewichtsgeometrie der beiden niedrigstliegenden Zustände von HCCO.

Um die anharmonischen Effekte zu quantifizieren, wurde mittels einer stationärer Störungstheorie [106] die Korrekturen zur Fundamentalen berechnet. Die Schwingungsfrequenz, die zum X^2A'' -Zustand gehört, senkt sich dabei 43 cm^{-1} auf 629 cm^{-1} ab, was die Wichtigkeit der anharmonischen Effekte bei Betrachtung der Koordinate entlang des Meps unterstreicht.

In Abbildung 8.5 ist zu erkennen, daß für den unteren Zustand die harmonische Näherung nur im Bereich von 5° um die Minimallage herum gültig ist. In Richtung linearer Geometrie nimmt der Wert der Krümmung aufgrund der vorhandenen Potentialbarriere schnell ab. Für größere Weglängen übersteigt die Krümmung den Wert des harmonischen Falls.

Die obere Potentialfläche ist entlang des Meps wesentlich flacher. Da der Minimumenergiepfad grob gesehen in Richtung der ρ_2 -Koordinate läuft, ist folglich die zu dieser Koordinate gehörige diagonale Kraftkonstante $F_{s,\rho_2,\rho_2}^{\circ}$ um einen Faktor 5.6 kleiner als die entsprechende der unteren Potentialfläche. In diesem Fall liefert die harmonische Näherung innerhalb von 10° um die lineare Geometrie verlässliche Werte, für größere Weglängen wird die Anharmonizität allerdings auch hier spürbar.

8.6 Basissatzeffekte

8.6.1 Einfluß der theoretischen Behandlung auf die Geometrien und auf die Barrierenhöhe

Schließlich muß noch der Einfluß, den die Auswahl von Berechnungsverfahren und Basissatz auf die Barrierenhöhe hat, diskutiert werden. Nach den Aussagen in Abschnitt 8.2 sollen hier die Diskrepanzen, die aufgrund von Basissatzeffekten für CCSD(T)-Verfahren auftreten, anhand der Tabelle 8.5 näher beleuchtet werden.

Vorweg noch wenige Erläuterungen zur Tabelle. Zunächst ist in der fünften Zeile (die Überschriftszeile wird nicht mitgezählt) die Spaltennummer angegeben, die das Verweisen erleichtern soll. Die Spalten 1 und 2 geben Ergebnisse dieser Arbeit bei gleichem Verfahren und Basissatz wieder, aber unterscheiden sich – wie schon im Unterabschnitt 8.3.5 erwähnt – dadurch, daß sich Spalte 1 auf das Erkennungsmerkmal „ r_{CH} und r_{OC} sind konstant“ (und zwar die Werte der [7,8]-CASSCF-Rechnungen) und Spalte 2 sich auf „ r_{CH} und r_{OC} sind optimiert“ bezieht.

Autor Verfahren korrelierte Elektronen Basissatz Anzahl cGTO Spaltennummer	diese Arbeit		Szalay <i>et al.</i>			Kim und Shavitt		Botschwina					
	RCCSD(T) valenz DZP 50	2	DZP 50	alle TZ2P 84	4	cc-pVTZ 104	5	UMP2 TZP 66	aug-cc-pVTZ 161	valenz cc-pVQZ 195	8	alle cc-pCVQZ 282	9
Gleichgewichtsgeometrie													
r_{OC}	1.1715	1.1920	1.182	1.1716	1.1728	1.167	1.1764	1.1725	1.1710				
r_{CC}	1.3310	1.3300	1.330	1.3103	1.2972	1.314	1.3080	1.3031	1.2975				
r_{CH}	1.0787	1.0951	1.086	1.0733	1.0660	1.071	1.0748	1.0729	1.0709				
ρ_1 in $^\circ$	13.1	13.0	12.9	11.8	10.6	10.1	11.5	11.1	10.7				
ρ_2 in $^\circ$	51.9	52.0	52.8	49.8	45.4	51.8	48.3	47.3	45.9				
$E + 151 E_h$ Hartree	-0.537925	-0.538862	-0.599168	-0.696104	-0.723749		-0.691494	-0.724907	-0.895655				
Lineare Geometrie													
r_{OC}	1.1715	1.2090	1.196	1.1863	1.1847	1.172	1.1901	1.1856	1.1834				
r_{CC}	1.2839	1.2636	1.279	1.2642	1.2609	1.269	1.2659	1.2628	1.2600				
r_{CH}	1.0787	1.0828	1.071	1.0626	1.0560	1.058	1.0625	1.0616	1.0604				
$E + 151 E_h$	-0.531418	-0.533104	-0.593232	-0.691106	-0.720818		-0.687805	-0.721663	-0.892751				
Barriere in cm^{-1}	1428	1264	1302	1096	643	981 ⁵	810	712	637				

Tabelle 8.5: Vergleich der Geometrien, Energien und Barrierenhöhen von Coupled-Cluster Rechnungen mit unterschiedlichen Basissätzen von unterschiedlichen Autoren für das Ketenylradikal HCCO.

⁵Aus MRCI-Rechnungen.

Eine ganze Reihe von Autoren haben Coupled-Cluster-Rechnungen mit unterschiedlichen Basissätzen erstellt. Außer den Rechnungen des Autors dieser Arbeit, die eine dreidimensionale Potentialfläche abdecken, konzentrieren sich die anderen Autoren auf die Bestimmung der Gleichgewichtsgeometrie von X^2A'' - und A^2A' -Zustand. Unser Augenmerk soll sich nun zunächst auf den Basissatzeinfluß auf ρ_1 , ρ_2 und die Barrierenhöhe richten.

8.6.1.1 Biegeschwingungskoordinaten und Barrierenhöhe

Die Rechnungen mit DZP-Basisätzen von Szalay *et al.* [99] (Spalte 3) und dieser Arbeit (r_{CH} , r_{OC} optimiert nach Spalte 2) liefern $\rho_{1,\text{a},\text{min},\text{DZP}}^\circ \approx 13^\circ$, $\rho_{2,\text{a},\text{min},\text{DZP}}^\circ \approx 52^\circ$ bis 53° und Barrierenhöhen von 1264 cm^{-1} beziehungsweise 1302 cm^{-1} .

Der Übergang zur TZ2P-Basis in den Rechnungen von Szalay *et al.* [100] (Spalte 4) erniedrigt ρ_1 und ρ_2 um $\Delta\rho_{1,\text{a},\text{DZP},\text{TZ2P}}^\circ \approx 1^\circ$ bzw. um $\Delta\rho_{2,\text{a},\text{DZP},\text{TZ2P}}^\circ \approx 2^\circ$ bis 3° auf $\rho_{1,\text{a},\text{min},\text{TZ2P}}^\circ = 11.8^\circ$ bzw. $\rho_{2,\text{a},\text{min},\text{TZ2P}}^\circ = 49.8^\circ$. Die Barriere sinkt um etwa 200 cm^{-1} auf $E_{\text{Barr},\text{TZ2P}}^\circ = 1096 \text{ cm}^{-1}$.

Die UMP2-Rechnung mit TZP-Basissatz von Kim und Shavitt (Spalte 6), die in Referenz [99] wiedergegeben sind, bringen hauptsächlich eine Verringerung von ρ_1 um $\Delta\rho_{1,\text{a},\text{DZP},\text{TZP}}^\circ \approx 3^\circ$ gegenüber den Rechnungen DZP-Basisätzen. Als Barrierenhöhe, die aus MRCI-Rechnungen stammen soll und von Osborn *et al.* [92] zitiert wird, ergibt sich 981 cm^{-1} .

Mit der Reihe der drei Rechnungen von Botschwina, bei denen für die Basissätze von aug-cc-pVTZ- und cc-pVQZ-Qualität die Valenzelektronen (die Spalten 7 und 8) und für den cc-pCVQZ-Basissatz entsprechend alle Elektronen korreliert wurden (Spalte 9), sollten die Geometrieparameter ausreichend genau bestimmt sein. Die beiden Winkelkoordinaten fallen weiter ab: ρ_1 von $\rho_{1,\text{a},\text{min},\text{aug-cc-pVTZ}}^\circ = 11.5^\circ$ über $\rho_{1,\text{a},\text{min},\text{cc-pVQZ}}^\circ = 11.1^\circ$ auf $\rho_{1,\text{a},\text{min},\text{cc-pCVQZ}}^\circ = 10.7^\circ$ und ρ_2 von $\rho_{2,\text{a},\text{min},\text{aug-cc-pVTZ}}^\circ = 48.3^\circ$ über $\rho_{2,\text{a},\text{min},\text{cc-pVQZ}}^\circ = 47.3^\circ$ auf $\rho_{2,\text{a},\text{min},\text{cc-pCVQZ}}^\circ = 45.9^\circ$. Auch die Barrierenhöhe wird kleiner: ausgehend von $E_{\text{Barr},\text{aug-cc-pVTZ}}^\circ = 810 \text{ cm}^{-1}$ über $E_{\text{Barr},\text{cc-pVQZ}}^\circ = 712 \text{ cm}^{-1}$ wird schließlich $E_{\text{Barr},\text{cc-pCVQZ}}^\circ = 637 \text{ cm}^{-1}$ erreicht.

Die Rechnung mit dem cc-pVTZ-Basissatz von Szalay *et al.*, in der trotz der zu erwartenden Inflexibilität des Coreanteils der Basis alle Elektronen korreliert wurden (Spalte 5), liefert aufgrund von Fehlerkompensation nahezu schon das beste Ergebnis von Botschwina: Es werden die Werte $\rho_{1,\text{a},\text{min},\text{cc-pVTZ}}^\circ = 10.6^\circ$ und $\rho_{2,\text{a},\text{min},\text{cc-pVTZ}}^\circ = 45.4^\circ$ und eine Barriere zur Linearität von 643 cm^{-1} erreicht. Starke Änderungen gegenüber der Verwendung des TZ2P-Basissatzes ergeben sich beim Winkel ρ_2 ($\Delta\rho_{2,\text{a},\text{TZ2P},\text{cc-pVTZ}}^\circ = 4.4^\circ$) und beim r_{CC} -Abstand ($\Delta r_{\text{CC},\text{a},\text{TZ2P},\text{cc-pVTZ}}^\circ = 0.0131 \text{ \AA}$). Szalay *et al.* [100] führen dies auf die bessere Konvergenz des *spd*-Anteils im cc-pVTZ-Basissatz zurück.

8.6.1.2 Streckschwingungskoordinaten

Betrachtet man nochmal die Änderungen der Bindungslängen eingehender, so stellt man für den X^2A'' -Zustand fest, daß

1. sich der r_{CC} -Abstand vom DZP- zum TZ2P-Basissatz um $\Delta r_{\text{CC},\text{a},\text{DZP},\text{TZ2P}}^\circ = 0.02 \text{ \AA}$ ändert,
2. r_{CH} - und r_{OC} -Abstand beim Übergang von der Rechnung dieser Arbeit übers Szalays Rechnung mit DZP-Basissatz zu dessen Rechnung mit TZ2P-Basissatz (die Spalten 2 bis 4) sich jeweils um rund 0.01 \AA erniedrigen.

3. sich für Basissätze ab TZ2P-Qualität der r_{OC} -Abstand mit Ausnahme von Botschwinas Rechnung mit dem aug-cc-pVTZ-Basissatz in einem Intervall von $\Delta r_{\text{CO,a,cc-pVTZ,cc-pCVQZ}}^{\circ} = 0.0018 \text{ \AA}$ befindet und der r_{CH} -Abstand sich auf das Intervall $\Delta r_{\text{CH,a,aug-cc-pVTZ,cc-pCVQZ}}^{\circ} = 0.0039 \text{ \AA}$ beschränkt, wobei Szalays cc-pVTZ-Rechnung einen r_{CH} -Wert um 0.005 \AA unterhalb des Intervalls liefert.

Für den A^2A' -Zustand (lineare Geometrie) sind die Änderungen bei Rechnungen mit Basissätzen ab TZ2P-Qualität analog zu denen für den X^2A'' -Zustand.

8.6.2 Daraus resultierende Modellierung der Potentialfläche

Der letzte Abschnitt hat noch einmal deutlich vor Augen geführt, wie empfindlich Barrierenhöhe und Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands vom verwendeten Basissatz abhängen. Eine Berechnung der Potentialfläche – wie im Abschnitt 8.3 beschrieben – mit einer Genauigkeit von wenigen Wellenzahlen erscheint nicht praktikabel. Vielmehr sollen die in Abschnitt 8.4 diskutierten Potentialflächen skaliert werden. Dazu konstruieren wir das skalierte Potential \tilde{V} wie folgt:

$$\tilde{V}(\rho_1, \rho_2) := s_0 \cdot V(\bar{\rho}_1, \bar{\rho}_2) \quad \text{mit} \quad \rho_i = s_i \cdot \bar{\rho}_i, \quad i = 1, 2 \quad (8.7)$$

und wählen die Skalierungsfaktoren s_0 , s_1 und s_2 so, daß Barrierenhöhe und Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands übereinstimmende Werte zu Rechnungen mit adäquaten Basissätzen aus Tabelle 8.5 liefern.

Dabei können Barrierenhöhen und Gleichgewichtsgeometrien zusammengebracht werden, die als Paar sowohl konsistente (= zu einer Rechnung gehörende), als auch inkonsistente (= zu verschiedenen Rechnungen gehörende) Betrachtungen ergeben. An inkonsistenten Zusammensetzungen können dann – im Vergleich mit den konsistenten – Effekte der Veränderung der Barrierenhöhe vom Einfluß der Geometrieänderungen (oder umgekehrt) isoliert werden. Um die Idee weiterzuspinnen, könnten auch Einflüsse der einzelnen Biegeschwingungen separiert werden, was im Endeffekt auf Veränderung des entsprechenden Skalierungsfaktors hinausläuft.

Um dies zu berücksichtigen, ein breites Barrierenspektrum abzudecken, und neben konsistenten auch inkonsistente Zusammensetzungen zu ermöglichen, wurden außer der in dieser Arbeit berechneten Potentialfläche (RCCSD(T)/DZP) nahezu an die stationären Punkte aus Kim und Shavitts UMP2-Rechnungen mit TZP-Basissatz und an die in [92] angegebene Barrierenhöhe von 981 cm^{-1} und exakt an Szalays *et al.* UHF-CCSD(T)-Rechnungen mit dem cc-pVTZ-Basissatz angepaßt. Die Skalierungsfaktoren sind in Tabelle 8.6 angegeben, die nun genauer erklärt werden soll:

Die Zeilen 1 und 2 (Überschriften zählen nicht mit) beleuchten die Simulation der unterschiedlichen Barrierenhöhen und geben den entsprechenden Skalierungsfaktor s_0 an. Die Zuordnung zu verschiedenen Verfahren und Basissätzen unterschiedlicher Autoren gelingt über die Spalten der Tabelle.

Die Zeilen 3 bis 8 behandeln die Gleichgewichtsgeometrien. Die Zeilen 5 und 7 geben die Minimalstellen ($\rho_{1,\text{a,min}}^{\circ}, \rho_{2,\text{a,min}}^{\circ}$) der skalierten unteren Potentialfläche an, die durch die Skalierungsfaktoren s_1 (Zeile 6) und s_2 (Zeile 8) gemäß Gleichung (8.7) erzeugt werden. Zeile 3 stellt die Namenszuweisungen dar, die von jetzt an verwendet werden sollen. Über die Spalten ist eine eindeutige Zuordnung der Geometrie 1 zum Minimum der in dieser Arbeit berechneten unteren Potentialfläche (RCCSD(T)/DZP) und der Geometrie 3 zu dem von Szalay *et al.*

Autor Verfahren/Basis	diese Arbeit RCCSD(T)/DZP	Kim und Shavitt UMP2/TZP		Szalay <i>et al.</i> UHF-CCSD(T)/cc-pVTZ
Barriere in cm^{-1}	1428	981		643
s_0	1.000	0.687		0.450
Geometrie Genauigkeit	Geometrie 1 exakt	Geometrie 2 nahezu exakt	exakt	Geometrie 3 exakt
$\rho_{1,a,\min}^\circ$ in $^\circ$	13.1	10.6	10.1	10.6
s_1	1.000	0.809	0.770	0.809
$\rho_{2,a,\min}^\circ$ in $^\circ$	51.9	51.9	51.8	45.4
s_2	1.000	1.000	0.998	0.875
Spaltennummer	1	2	3	4

Tabelle 8.6: Skalierungsfaktoren, die aus der unteren Potentialfläche dieser Arbeit die Kenngrößen (Lage des Minimums, Barrierenhöhe) der UMP2/TZP-Rechnung von Kim und Shavitt und der UHF-CCSD(T)/cc-pVTZ-Rechnung von Szalay *et al.* reproduzieren. Weitere Erläuterungen im Text.

(UHF-CCSD(T)/cc-pVTZ) berechneten stationären Punkt möglich. Geometrie 2 stimmt nahezu exakt (deshalb Zeile 4) mit dem von Kim und Shavitt (UMP2/TZP) berechneten Minimum überein. Deshalb sind beide (also Geometrie 2 als nahezu exakte und die wirklich exakte Geometrie von Kim und Shavitt) nebeneinander in den Spalten 2 und 3 (Spaltennumerierung aus Zeile 9) unter dem Autor „Kim und Shavitt“ aufgelistet.

Mit dieser Auswahl und Definition der Geometrien bedeutet der Übergang von Geometrie 1 zu Geometrie 2 nur eine Skalierung von ρ_1 (mit dem Faktor $s_1(1 \rightarrow 2) = 0.809$) und der Übergang von Geometrie 2 zu Geometrie 3 nur eine Skalierung von ρ_2 (mit dem Faktor $s_2(2 \rightarrow 3) = 0.875$). Die jeweiligen anderen Koordinaten (ρ_2 bzw. ρ_1) werden nicht (also $s_2(1 \rightarrow 2) = s_1(2 \rightarrow 3) = 1.000$) skaliert.

Für die obere Potentialfläche wird eine Skalierung der Geometrie (mit s_1 und s_2) entsprechend der zugehörigen unteren Potentialfläche vorgenommen.

8.7 Berechnung des vibronischen Spektrums

Nun finden zur Berechnung des vibronischen Spektrums alle zuvor erläuterten Schritte ihre Anwendung:

1. Der Operator der kinetischen Energie der Kerne wird gemäß Kapitel 4 konstruiert.
2. Aus den Potentialflächen V_a° und V_s° in den Abbildungen 8.2 und 8.4 bzw. ihren analytischen Darstellungen nach Gleichung (8.2) mit den Koeffizienten aus den Tabellen F.1 und F.2 aus Anhang F.2 und ihren skalierten Gegenstücken wird gemäß Abschnitt 7.4 jeweils
 - (a) das mittlere Potential V_0 nach Abschnitt 7.3.9 und Gleichung (7.98),
 - (b) die Koeffizienten $\tilde{a}_{2,0,-1}$, $\tilde{a}_{0,2,1}$ und $\tilde{a}_{1,1,0}$ nach Anhang E.6 und den Gleichungen (E.65), (E.66) und (E.71) direkt aus c_1 , c_2 und c_3 und
 - (c) diese nach Gleichung (7.134) im Abschnitt 7.4.4 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus der Differenz der adiabatischen Potentialflächen,

- (d) den Quotienten V_q der in Gleichung (7.135) im Abschnitt 7.4.5 definiert ist, ebenfalls nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und
- (e) schließlich und endlich aus dem Vorhergehenden nach Gleichung (7.135) der außerdiagonale Kopplungsterm $H'_{1,2}$ bestimmt.

Das alles bewerkstelligt das Hilfsprogramm „VBq“.

3. Dann kann nach wenigen Zwischenschritten, die das Hilfsprogramm „V-exakt“ vornimmt, die Aufstellung der Hamiltonmatrix und die anschließende Diagonalisierung zur Bestimmung des vibronischen Spektrums mit dem Hauptprogramm „pi434“ vorgenommen werden.

Die Größe der Basis der Kernwellenfunktionen wird durch die maximale ν_i -Quantenzahl $\nu_{i,\max}$ bestimmt. In den Rechnungen wurde $\nu_{i,\max} := 10$ für $i = 1, 2$ gesetzt, da sich in Testrechnungen gezeigt hat, daß für den unteren Teil des Spektrums damit Konvergenz erzielt werden kann. Die Gesamtzahl der Basisfunktionen beträgt dann – je nach K -Quantenzahl, die ab jetzt für das neutrale Molekül mit K° bezeichnet wird – bis zu 500. Wegen der gewinkelten Gleichgewichtsgeometrie ist es zumindest für $i = 2$ (gehört also zur ρ_2 -Koordinate) kaum möglich, einen kleineren $\nu_{2,\max}$ -Wert zu verwenden.

Wie schon im Abschnitt 7.5 beschrieben, wird nun für jede K° -Quantenzahl von null bis drei einzeln das zugehörige Spektrum bestimmt⁶. Bevor nun die sich ergebenden, sehr irregulären Strukturen diskutiert werden sollen, wird das, was man erwarten kann in vereinfachten Modellen im folgenden dargestellt (nur für den Grundzustand).

8.7.1 Didaktische Termschemata

Es sollen harmonische Modelle und damit vereinfachte Hamiltonoperatoren betrachtet werden, um den Zugang zu den Spektren zu erleichtern. Aus der Potentialfläche für den Grundzustand (in den Abbildungen 8.2, 8.3 und 8.5) ergibt sich, daß für negative Energiewerte (unterhalb der Energie für die lineare Geometrie) ein Potentialtopf mit „gewinkelter $\rho_{\text{Mep},\parallel}$ -Koordinate“ ($\rho_{\text{Mep},\parallel} \neq 0$) angenähert werden muß, was im didaktischen Modell 1 für den Bereich unterhalb der Barriere geschieht.

Für positive Energiewerte sind Schwingungen über die lineare Geometrie hinaus möglich und die Charakteristik des Potentialtopfs entlang der $\rho_{\text{Mep},\parallel}$ -Koordinate (sprich harmonische Kraftkonstante) ändert sich deutlich. Diese Verhältnisse werden im didaktischen Modell 2 für den Bereich oberhalb der Barriere simuliert.

Es ist nicht zu erwarten, daß der Übergang von einem zum anderen Modell schlagartig vor sich geht, sondern es wird eine mehr oder minder große Übergangszone geben, die in den unten angegebenen Termschemata nach Möglichkeit auch quantifiziert werden soll.

8.7.1.1 Das didaktische Modell 1 für den Bereich unterhalb der Barriere

Für dieses abzuleitende didaktische Termschema werden die Erkenntnisse aus Abschnitt 8.5.3 benutzt. Das HCCO-Molekül wird als „Kombination“ aus zwei dreiatomigen Molekülen betrachtet. Eines der Fragmente (charakterisierende Biegeschwingungskordinate: $\rho_{\text{Mep},\perp}$) besitzt

⁶Ein Spektrum für die Werte $|K^\circ|$ beinhaltet alle Informationen. Der Nachweis funktioniert nach dem Prinzip „gleiche Hamiltonmatrix \implies gleicher Energieeigenwert“.

eine lineare Gleichgewichtsgeometrie, das andere (charakterisierende Biegeschwingungskordinate: $\rho_{\text{Mep},\parallel}$) eine gewinkelte, wobei Kopplungen zwischen beiden Biegeschwingungskordinaten vernachlässigt werden.

In diesem Modell setzt sich der angenäherte Hamiltonoperator für die Renner–Teller relevanten Moden als Summe von Operatoren eines zweidimensionalen harmonischen Oszillators, der das lineare dreiatomige Fragment beschreibt, und eines eindimensionalen harmonischen Oszillators mit zusätzlichem Rotationsbeitrag (um die Achse des kleinsten Trägheitsmoments) für das gewinkelte Fragment zusammen. Das bedeutet, daß ein Hamiltonoperator nullter Ordnung eines „semirigid bender“-Modells [24, 25] mit Berücksichtigung der Verhältnisse der unteren Potentialfläche in Minimumnähe (also effektives Potential) verwendet wird.

Die Energie des Niveaus, das durch das Quantenzahlenquadrupel $(\nu_{\perp}, l_{\perp}, \nu_{\parallel}, l_{\parallel})$ beschrieben wird, berechnet sich nach:

$$\begin{aligned} E_{\nu_{\perp}, l_{\perp}, \nu_{\parallel}, l_{\parallel}}^{\text{MI}} &= \tilde{V}(\rho_{\text{Mep},\perp} = 0, \rho_{\text{Mep},\parallel, \text{min}}) + (\nu_{\perp} + 1) \cdot \omega_{\perp} + \left(\nu_{\parallel} + \frac{1}{2}\right) \cdot \omega_{\parallel} + \frac{1}{2I} \cdot l_{\parallel}^2, \quad \text{mit} \\ V(\rho_{1, \text{min}}, \rho_{2, \text{min}}) &= \tilde{V}(\rho_{\text{Mep},\perp} = 0, \rho_{\text{Mep},\parallel, \text{min}}), \end{aligned} \quad (8.8)$$

wobei ω_{\perp} und ω_{\parallel} die harmonischen Biegeschwingungsfrequenzen und I das kleinste Trägheitsmoment des gewinkelten Molekülfragments sind.

Für feste ν_{\perp} - und ν_{\parallel} -Quantenzahlen verursacht der Rotationsbeitrag der $\rho_{\text{Mep},\parallel}$ -Koordinate eine Rotationsleiter. Es bietet sich an, die Rotationsleitern durch das Zahlenpaar $(\nu_s := \nu_{\perp} + \nu_{\parallel}, l_{\perp})$ zu charakterisieren. Die Zuordnung ist bei Betrachtungen von $\nu_s \leq 2$ nur für $(2,0)$ nicht eindeutig. Für $\nu_s = 0$ ergibt sich eine, für $\nu_s = 1$ drei und für $\nu_s = 2$ sechs Rotationsleitern. Der niederenergetische Teil des Spektrums ($\nu_s \leq 2$), der mittels Gleichung (8.8) unter Verwendung der harmonischen Biegeschwingungsfrequenzen $\omega_{\perp, \text{a}}^{\circ} = 527 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_{\parallel, \text{a}}^{\circ} = 672 \text{ cm}^{-1}$ für den Grundzustand (aus Tabelle 8.4) und einem Wert von $(2I_{\text{a}}^{\circ})^{-1} = 22 \text{ cm}^{-1}$ (für I wurde das entsprechende Trägheitsmoment für die Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands verwendet) berechnet wurde, ist in Abbildung 8.6 dargestellt.

Man erkennt, daß

1. die durch $(\nu_s^{\circ}, l_{\perp}^{\circ}) = (0,0)$ bezeichnete Leiter für $K^{\circ} = 0$ bis $K^{\circ} = 3$ eine typische K° -Rotationsleiter für ein nahezu „symmetric top“ Molekül ist,
2. sich die $(\nu_s^{\circ}, l_{\perp}^{\circ}) = (1,0), (2,0)$ -Leitern aus der in 1. beschriebenen durch eine energetische Verschiebung um $\nu_s \cdot 672 \text{ cm}^{-1}$ ergeben,
3. man die mit $(\nu_s^{\circ}, l_{\perp}^{\circ}) = (1, \pm 1)$ bezeichneten aus der in 1. beschriebenen Leiter durch energetische Verschiebung um 527 cm^{-1} bei einer gleichzeitigen Änderung von K° um ΔK° mit $|\Delta K^{\circ}| = 1$ erhält. Dies impliziert, daß für $K^{\circ} = 0$ die Termwerte entartet sind, ebenso treten für K° -Quantenzahlen, die sich um zwei unterscheiden, ebenfalls entartete Termwerte auf;
4. sich die $(\nu_s^{\circ}, l_{\perp}^{\circ}) = (2, \pm 1)$ -Leitern aus 3. durch eine energetische Verschiebung um 672 cm^{-1} ergeben,
5. man die durch $(\nu_s^{\circ}, l_{\perp}^{\circ}) = (2,0), (2,2)$ gekennzeichneten Leitern aus 3. durch eine energetische Verschiebung um 527 cm^{-1} bei einer gleichzeitigen Erhöhung von K° um 1 erhält und
6. schließlich die $(\nu_s^{\circ}, l_{\perp}^{\circ}) = (2, -2)$ -Rotationsleiter aus der $(\nu_s^{\circ}, l_{\perp}^{\circ}) = (1, -1)$ -Leiter durch eine energetische Verschiebung um ebenfalls 527 cm^{-1} bei gleichzeitiger Erniedrigung von K° um 1 konstruierbar ist.

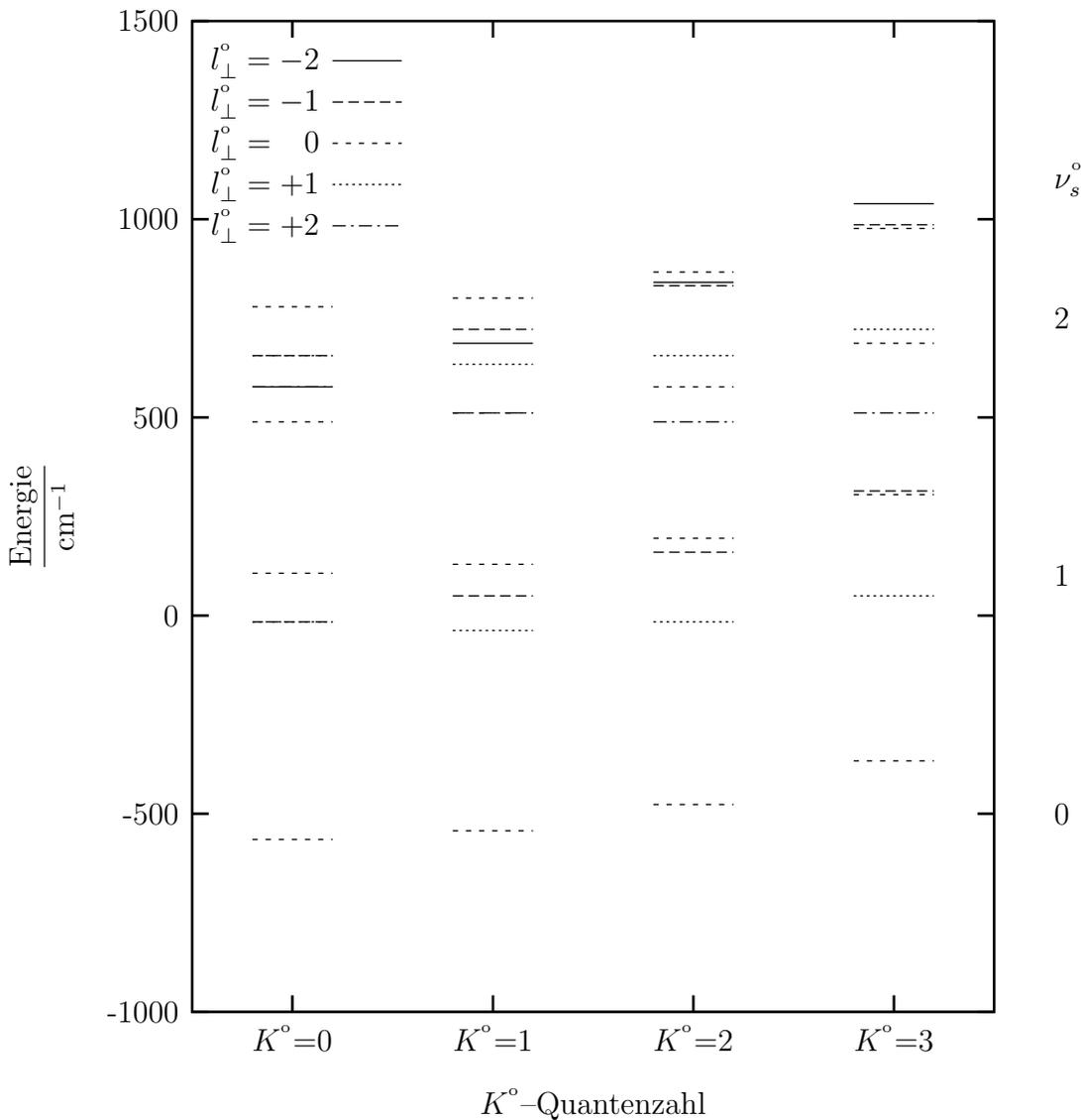


Abbildung 8.6: Niedrigliegende Energieniveaus, die mit Hilfe von Gleichung (8.8) für einen Σ -Zustand für die Biegeschwingungsfrequenzen $\omega_{\perp,a}^\circ = 527 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{\parallel,a}^\circ = 672 \text{ cm}^{-1}$ und $(2I_a^\circ)^{-1} = 22 \text{ cm}^{-1}$ in Abhängigkeit von der Quantenzahl $K^\circ = l_\perp^\circ + l_\parallel^\circ$ bestimmt wurden. Der Ursprung der Energieskala bezeichnet die Energie für lineare Kerngeometrie.

Innerhalb einer Rotationsleiter ergibt sich aus (8.8) die Vorschrift:

$$E_{l_\parallel} = E_{\nu_\perp, \nu_\parallel} + \frac{1}{2I} \cdot l_\parallel^2, \quad (8.9)$$

also eine quadratische Abhängigkeit von l_\parallel und damit von K .

Inwieweit die Leitern ineinander verstrickt sind, hängt auch von der energetischen Nähe der Biegeschwingungsfrequenzen untereinander ab. Beim Übergang zu den Berechnungen mit dem vollen Hamiltonoperator ist zu berücksichtigen, daß anharmonische Effekte und Kopplungen das oben erläuterte, streng harmonische Spektrum stören.

8.7.1.2 Das didaktische Modell 2 für den Bereich oberhalb der Barriere

Aus der Aussage über die Konstanz der Krümmung der Potentialfläche in Richtung $\rho_{\text{Mep},\perp}$ nach Gleichung (8.6) aus Abschnitt 8.5.3 kann man schließen, daß sich in Bezug auf die Koordinate $\rho_{\text{Mep},\perp}$ nichts ändert.

Entlang der $\rho_{\text{Mep},\parallel}$ -Koordinate können nach Überschreiten der Barriere auch die lineare Geometrie überstrichen werden, und damit ist der Potentialtopf wesentlich weiter geworden.

Aus diesen Gründen kann das vieratomige Molekül in diesem Fall in zwei dreiatomige Fragmente mit linearer Gleichgewichtsgeometrie aufgeteilt werden; der angenäherte Hamiltonoperator ist der zweier zweidimensionaler harmonischer Oszillatoren (vergleichbar dem Hamiltonoperator nullter Ordnung, der in Gleichung (5.14) gegeben ist).

Analog zu Gleichung (5.20) berechnet sich nun die Energie der Niveaus nach:

$$E_{\nu_{\perp},l_{\perp},\nu_l,l_l}^{\text{M2}} = V_{\text{min}} + (\nu_{\perp} + 1) \cdot \omega_{\perp} + (\nu_l + 1) \cdot \omega_l. \quad (8.10)$$

Wegen der linearen Abhängigkeit von $E_{\nu_{\perp},l_{\perp},\nu_l,l_l}^{\text{M2}}$ von ν_{\perp} und ν_l und der Korrelation von ν zum zugehörigen l , treten im Termschema Leitern mit linearer Abhängigkeit von K° auf.

Die Frage ist nun, wie sind ω_l und V_{min} vernünftig zu wählen? Eine Antwort gibt Abbildung 8.5 und ein einfaches Modell, das jeweils den rechten Ast der harmonischen Näherung für die gewinkelte Geometrie (Minimallage $\rho_{\text{Mep},\parallel,\text{min}}$, gestrichelte Linie in Abbildung 8.5) und für den erweiterten Potentialtopf (Minimallage $\rho_{\text{min},l} = 0^{\circ}$) an einer ausgewählten Stelle $\rho_{0,l}$ in Funktionswert und erster Ableitung übereinstimmen. Dieses Modell liefert dann die folgenden Variablen:

$$k_l = \frac{1}{a(\rho_{0,l})} \cdot k_b \quad (8.11)$$

$$V_{\text{min}} = \tilde{V}(\rho_{\text{Mep},\perp} = 0, \rho_{\text{Mep},\parallel,\text{min}}) + \frac{1}{2} \cdot k_b \cdot (\rho_{0,l} - \rho_{\text{Mep},\parallel,\text{min}})^2 \cdot [1 - a(\rho_{0,l})], \text{ mit} \quad (8.12)$$

$$a(\rho_{0,l}) := \frac{\rho_{0,l}}{\rho_{0,l} - \rho_{\text{Mep},\parallel,\text{min}}}, \quad \rho_{0,l} > \rho_{\text{Mep},\parallel,\text{min}}. \quad (8.13)$$

Somit kann die Kraftkonstante k_l für den erweiterten Potentialtopf über $a(\rho_{0,l})$ mit der Kraftkonstante k_b für die harmonische Näherung des gewinkelten Potentialtopfs in Beziehung gesetzt werden und in niedrigster Näherung die Biegeschwingungsfrequenzen ω_{\parallel} und ω_l durch die folgende Gleichung miteinander verknüpft werden:

$$\omega_l = \left(\frac{1}{a(\rho_{0,l})} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \omega_{\parallel}. \quad (8.14)$$

Wird die Stelle $\rho_{0,l}$ so ausgewählt, daß die Funktionswerte der harmonischen Näherungen dort verschwinden, so liefert die Verwendung der harmonischen Näherung aus Abbildung 8.5 die Werte:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{Mep},\parallel,\text{a},\text{min}}^{\circ} &= 53.53^{\circ} \\ \rho_{0,l} &= 81.66^{\circ} \quad \text{und daraus:} \\ a(\rho_{0,l}) &= 2.903 \quad \text{und} \\ V_{\text{min}} &= -4145 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \quad (8.15)$$

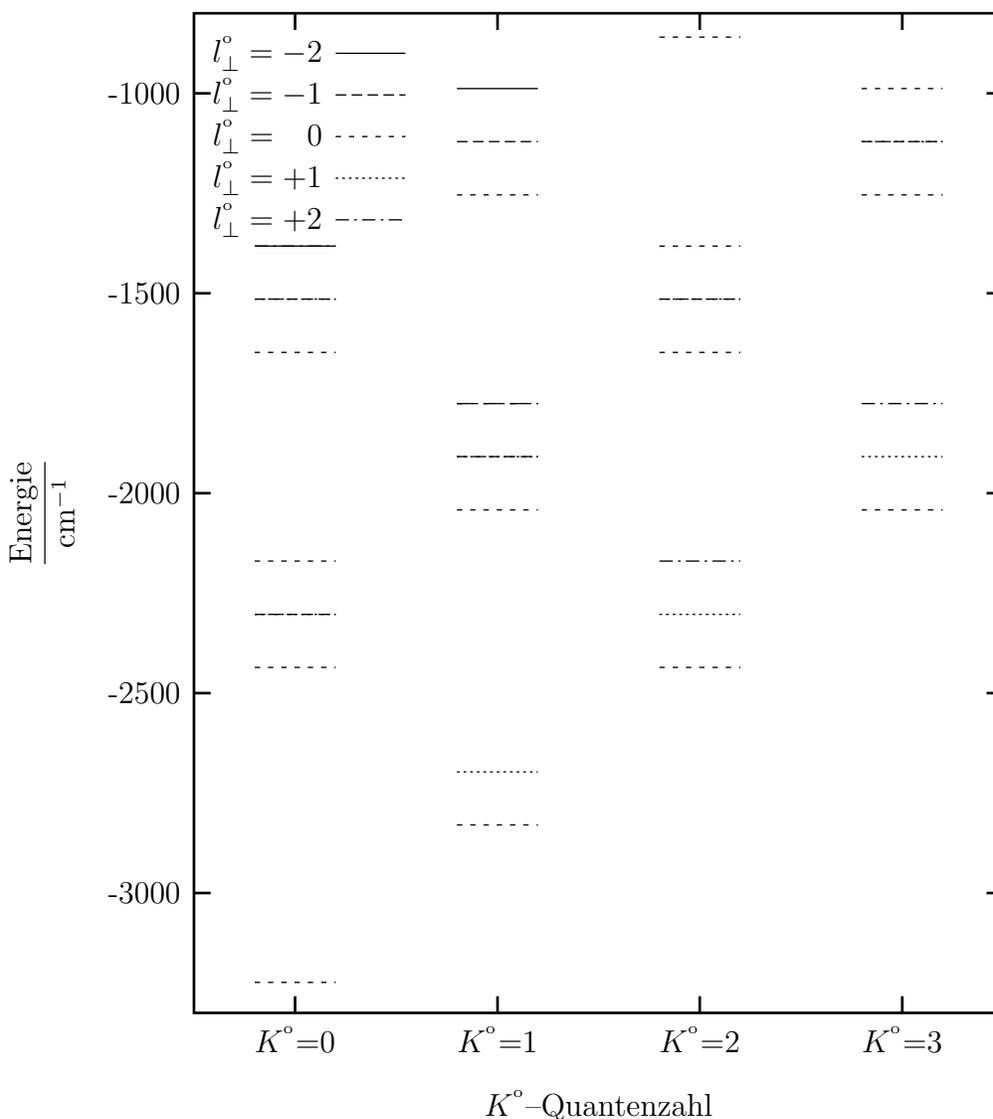


Abbildung 8.7: Niedrigliegende Energieniveaus, die mit Hilfe von Gleichung (8.10) für einen Σ -Zustand für die Biegeschwingungsfrequenzen $\omega_{\perp,a}^\circ = 527 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_l^\circ = 394 \text{ cm}^{-1}$ und $V_{\min} = -4145 \text{ cm}^{-1}$ in Abhängigkeit von der Quantenzahl $K^\circ = l_\perp^\circ + l_l^\circ$ bestimmt wurden. Der (nichtsichtbare) Ursprung der Energieskala bezeichnet die Energie für lineare Kerngeometrie.

Mit Gleichung (8.14) erhält man daraus für $\omega_l^\circ = 394 \text{ cm}^{-1}$. Mit dem unveränderten ω_\perp° kann nun das didaktische Termschema gemäß Gleichung (8.10) berechnet werden. Es ist in Abbildung 8.7 dargestellt.

Analog zu Modell 1 sind auch hier Leitern zu erkennen, nur ist gegebenenfalls die Reihenfolge anders, und es liegt – wie oben beschrieben – eine lineare Abhängigkeit von K° vor.

An dieser Stelle sei noch Anmerkungen über die Abhängigkeiten von ω_l und V_{\min} erlaubt: Aus den Gleichungen (8.12), (8.13) und (8.14) folgt, daß mit steigendem $\rho_{0,l}$ und damit ansteigendem Funktionswert sich ω_l und V_{\min} immer mehr von unten an ω_\parallel bzw. $\tilde{V}(\rho_{\text{Mep},\perp} = 0, \rho_{\text{Mep},\parallel, \min})$ annähern. Diese Überlegung für die Frequenzen wird bestätigt in Untersuchungen von dreiatomigen Molekülen wie in [41, 70, 107]. Die Größe von V_{\min} ergibt sich aus der oben angegebenen Vorschrift zur Konstruktion und ist eigentlich von untergeordneter Bedeutung.

8.7.1.3 Vergleich der didaktischen Termschemata

Was haben nun die Termschemata in Abbildung 8.6 und 8.7 miteinander zu tun und wie kann man sie ineinander überführen? Im ersten Moment scheint die Verbindung sehr dubios zu sein, doch geht man von der diskreten Darstellung der Termschemata zu einer kontinuierlichen in der Form $E(K^\circ)$ über, so werden die Rotationsleitern im Modell 1 zu Parabeln gleicher Krümmung, die an unterschiedlichen Scheitelpunkten aufgehängt sind, und im Modell 2 entstehen daraus Beträge linearer Funktionen mit gleicher Steigung. Durch Verschieben und „Verbiegen“ kann man erreichen, daß eine Zuordnung möglich wird. Insbesondere erscheint es bei Betrachtung der Energiebereiche um die Barriere wichtig, für das Modell 2 die Steigungen doch stark zu vermindern, andererseits ist die starke Aufspaltung der $(1, \pm 1)$ -Leitern für $K^\circ=1$ und die Mischung der $(\nu_s^\circ=2)$ -Bande in und durch die $(\nu_s^\circ=1)$ -Bande ein starkes Indiz dafür, daß sich Modell 2 „bemerktbar“ macht.

Nachdem die didaktischen Termschemata erläutert wurden, soll als erstes mit einem Termschema ohne Renner–Teller Kopplung (betrachtet als Σ -Zustand) verglichen werden.

8.7.2 Vergleich mit dem Termschema für den vollen Hamiltonoperator ohne Renner–Teller Kopplung

Beim Übergang von den didaktischen Modellen in harmonischer Näherung mit Hamiltonoperatoren nullter Ordnung zum Modell, das den in dieser Arbeit verwendeten Gesamthamiltonoperator \hat{H}_{4d} (vergleiche Gleichung (5.1)) berücksichtigt, jedoch die Kopplung der elektronischen Zustände komplett ignoriert, werden Anharmonizitätseffekte und Effekte aufgrund der Kopplungen der Koordinaten zutage treten. Das zugehörige Termschema ist in Abbildung 8.8 dargestellt.

Auf den ersten Blick ist das didaktische Modell 1 bis in die $(\nu_s=2)$ -Bande gut reproduziert. Sind Ähnlichkeiten vorhanden, so müßte man Parameter ω_\perp , ω_\parallel und $(2I)^{-1}$ finden können, mit denen man mit Modell 1 nahe an Abbildung 8.8 kommen kann.

Nach einer Identifikation der wenig aufgespaltenen Niveaus (es werden Werte zwischen 8 cm^{-1} und 14 cm^{-1} angenommen) mit den entarteten Niveaus aus dem didaktischen Modell 1 kann man durch Differenzbildung von Termwerten obige Parameter bestimmen:

Parameter	Beteiligte Niveaus (K_i°, i°) (K_j°, j°)		Wert in cm^{-1} $E_{K_i^\circ, i^\circ} - E_{K_j^\circ, j^\circ}$	Übergang der Rotationsleitern
$\omega_{\perp, a, 0}^\circ$	(1,2)	(0,1)	542	(0,0) \rightarrow (1,1)
$\omega_{\perp, a, 1}^\circ$	(2,5)	(1,2)	543	(1,1) \rightarrow (2,2)
$\omega_{\parallel, a, 0}^\circ$	(0,2)	(0,1)	558	(0,0) \rightarrow (1,0)
$\omega_{\parallel, a, 1}^\circ$	(0,6)	(0,2)	558	(1,0) \rightarrow (2,0)
$(2I_a^\circ)^{-1}$	(1,1)	(0,1)	30	
$E_{\Delta l_\perp^\circ=2, K^\circ=0}$	(0,4)	(0,3)	14	(1,1) \rightarrow (1, -1)
$E_{\Delta l_\perp^\circ=2, K^\circ=1}$	(1,4)	(1,2)	134	(1,1) \rightarrow (1, -1)

Tabelle 8.7: Parameter, die mit Hilfe von Abbildung 8.8 für das unskalierte Potential ohne Renner–Teller Kopplung abgeleitet wurden.

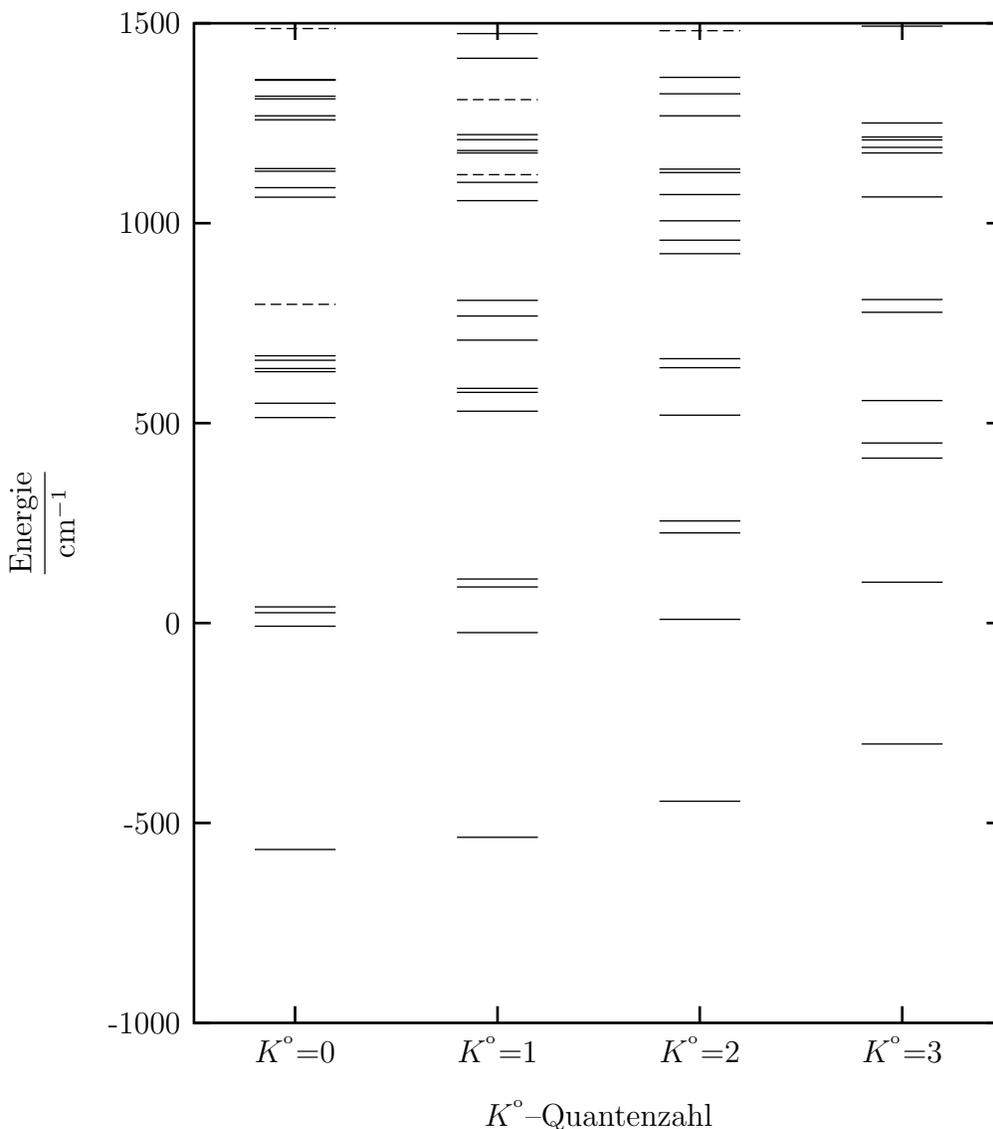


Abbildung 8.8: Niedrigliegende vibronische Energieniveaus der ungekoppelten elektronischen Zustände X^2A'' und A^2A' von HCCO in Abhängigkeit von der Quantenzahl $K^\circ = l_1^\circ + l_2^\circ$ bei unskalierten Potentialflächen. Die Zustände werden einzeln behandelt, so, als ob es sich um Σ -Zustände handeln würde. Durchgezogene Niveaus bezeichnen Beiträge der Fläche V_a° , gestrichelte Niveaus die Beiträge der Fläche V_s° . Der Ursprung der Energieskala bezeichnet die Energie für lineare Kerngeometrie.

Mit der in Tabelle 8.8 eingeführten verkürzten Indizierung der Energie E_{K°, i° , die als ersten Index die Quantenzahl K° und als zweiten Index die Nummer i° des Niveaus (nach der energetischen Reihenfolge, beginnend mit dem kleinsten Wert) enthält, ergeben sich daraus die in Tabelle 8.7 dargestellten Parameter: Beim Vergleich der Fundamentalen mit dem ersten Oberton fällt das „harmonische“ Verhalten beider Biegeschwingungsfrequenzen auf. Überraschend ist, daß gegenüber der harmonischen Näherung sich $\omega_{||,a}^\circ$ drastisch verkleinert (um 114 cm^{-1}), so daß nun beide Biegeschwingungsfrequenzen dicht beieinander liegen. Summiert man die Einflüsse von Anharmonizität (43 cm^{-1} nach Abschnitt 8.5.3) und harmonische Kopplung der berücksichtigten Koordinaten (24 cm^{-1} nach Abschnitt 8.5.1) auf, so bringt der volle Hamiltonoperator nochmal 47 cm^{-1} Korrektur.

Als ein weiterer Effekt scheint die $(1, -1)$ -Leiter die $(1, 0)$ -Leiter „mitzunehmen“, denn ge-

8.7.3 Einfluß der Renner–Teller Kopplung

Nun sollen die Auswirkungen des Renner–Teller Effekts auf Spektrum betrachtet werden. Das Termschema ist in Abbildung 8.9 wiedergegeben, und die zugehörigen Termwerte sind in Tabelle 8.8 zusammengefaßt.

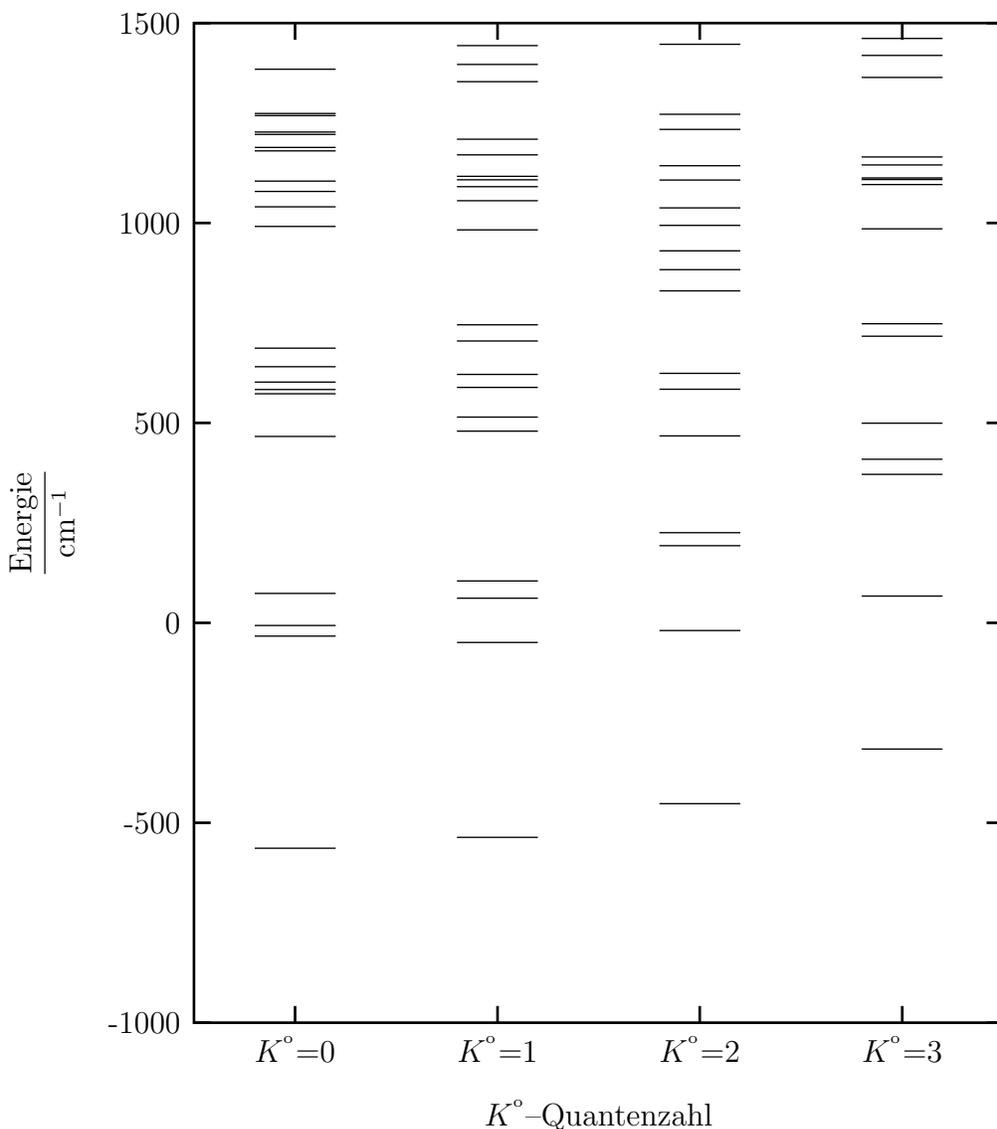


Abbildung 8.9: Niedrigliegende vibronische Energieniveaus der Renner–Teller gekoppelten elektronischen Zustände X^2A'' und A^2A' von HCCO in Abhängigkeit von der Quantenzahl $K^\circ = l_1^\circ + l_2^\circ \pm 1$ bei unskalierten Potentialflächen. Der Ursprung der Energieskala bezeichnet die Energie für lineare Kerngeometrie.

Auch hier erkennt man das in Modell 1 vorgestellte Muster wieder, aber es ergibt sich schon dadurch ein Unterschied, daß die Quantenzahl $\Lambda^\circ = \pm 1$ ist. Daraus läßt sich die Erwartung ableiten, daß nun für $K^\circ = 1$ das niedrigste Niveau zu finden ist. Durch die Renner–Teller Kopplung wird – wie beispielsweise auch für dreiatomige Renner–Teller aktive Moleküle mit gewinkelter Gleichgewichtsgeometrie – ein durch $|l| = 1$ (jetzt für vieratomige Moleküle entsprechend $l^\circ = l_1^\circ + l_2^\circ$) charakterisierte Niveau zum tiefstliegenden.

Aus der Sicht des Kapitels 7 kann sich für die niedrigsten Niveaus im Potentialtopf, wo ρ_2 oder $\rho_{||}$ sich deutlich von Null unterscheidet bei Betrachtung des adiabatischen Bildes davon ausgehen,

Nummer des Niveaus i°	$K^\circ=0$ $E_{K^\circ=0,i^\circ}$	$K^\circ=1$ $E_{K^\circ=1,i^\circ}$	$K^\circ=2$ $E_{K^\circ=2,i^\circ}$	$K^\circ=3$ $E_{K^\circ=3,i^\circ}$
1	-564	-536	-452	-316
2	-33	-49	-19	67
3	-7	62	193	371
4	74	104	225	409
5	466	479	467	500
6	573	515	584	717
7	584	589	624	748
8	602	621	830	986
9	641	705	883	1096
10	687	746	930	1109
11	991	983	994	1113
12	1041	1056	1038	1145
13	1079	1091	1107	1165
14	1105	1108	1143	1364
15	1180	1117	1234	1419
16	1189	1170	1272	1461
17	1222	1209	1447	
18	1227	1353		
19	1268	1396		
20	1274	1444		
21	1384			

Tabelle 8.8: Niedrigliegende vibronische Niveaus der Renner–Teller gekoppelten elektronischen Zustände X^2A'' und A^2A' von HCCO für die K° -Quantenzahlen mit $K^\circ = l_1^\circ + l_2^\circ \pm 1 = 0, \dots, 3$ bei unskalierten Potentialflächen. Die Termwerte sind in cm^{-1} angegeben und beziehen sich auf die Energie der linearen Geometrie.

daß außerdiagonale Kopplungen verschwindend gering sind. Deshalb sollen sich das Termschema im gekoppelten vom dem der unteren Fläche im ungekoppelten Fall wenig unterscheiden.

Auch in diesem Fall soll eine Zuordnung der wenig aufgespaltenen Niveaus zu den entarteten im didaktischen Modell gefunden werden. Sie sind größer als im Fall ohne Kopplung (zwischen 11 cm^{-1} und 36 cm^{-1}) und damit ergeben sich die Tabelle 8.9 angegebenen Parameter:

Parameter	Beteiligte Niveaus ($K_{i^\circ}^\circ, i^\circ$) ($K_{j^\circ}^\circ, j^\circ$)		Wert in cm^{-1} $E_{K_{i^\circ}^\circ, i^\circ}^\circ - E_{K_{j^\circ}^\circ, j^\circ}^\circ$	Übergang der Rotationsleitern
$\omega_{\perp,0}^\circ$	(1,2)	(0,1)	515	(0,0) \rightarrow (1,1)
$\omega_{\perp,1}^\circ$	(2,5)	(1,2)	516	(1,1) \rightarrow (2,2)
$\omega_{\parallel,0}^\circ$	(0,4)	(0,1)	638	(0,0) \rightarrow (1,0)
$\omega_{\parallel,1}^\circ$	(0,10)	(0,4)	613	(1,0) \rightarrow (2,0)
$(2I^\circ)^{-1}$	(1,1)	(0,1)	28	
$E_{\Delta l^\circ=2, K^\circ=0}$	(0,3)	(0,2)	26	(1,1) \rightarrow (1,-1)
$E_{\Delta l^\circ=2, K^\circ=1}$	(1,3)	(1,2)	111	(1,1) \rightarrow (1,-1)

Tabelle 8.9: Parameter, die mit Hilfe von Abbildung 8.9 für das unskalierte Potential mit Renner–Teller Kopplung abgeleitet wurden.

Demnach bleibt ω_{\perp}° harmonisch. Der Renner–Teller Effekt bewirkt eine Aufspaltung der Biege-

schwingungsniveaus. Am stärksten wird die Fundamentale $\omega_{||,0}^\circ$ verändert (um 80 cm^{-1}), und der erste Oberton weist eine Abweichung von 25 cm^{-1} vom Grundton auf. Dies kann entweder als Anharmonizität gedeutet werden oder bedeuten, daß der Renner–Teller Effekt auf höherliegende Niveaus geringeren Einfluß hat. Der nachhaltige Effekt auf Spektrum ist eine deutliche Aufweitung der Banden, vor allem für $K^\circ = 0$.

Gegenüber dem ungekoppelten Fall folgt die (1,0)–Leiter für $K^\circ < 3$ den Erwartungen des didaktischen Modells 1.

Die Analyse der vibronischen Eigenfunktionen zeigt für jedes vibronische Niveau eine starke Mischung von einigen Basisfunktionen. Das ist deshalb verständlich, weil die Gleichgewichtsgeometrie im Grundzustand gewinkelt ist und die Basisfunktionen als Eigenfunktionen zweier ungekoppelter zweidimensionaler harmonischer Oszillatoren mit linearer Gleichgewichtsgeometrie ausgewählt wurden. Im Gegensatz zur Behandlung des Renner–Teller Effekts in vieratomigen Molekülen mit linearer Gleichgewichtsgeometrie [76, 35, 31] ist der Beitrag mehrerer Basisfunktionen mit höheren ν_2° - und l_2° -Quantenzahlen sogar in niedrigliegenden vibronischen Niveaus recht groß, so daß diese Niveaus nicht eindeutig einem Quadrupel ($\nu_1^\circ, l_1^\circ, \nu_2^\circ, l_2^\circ$) zugeordnet werden können.

8.7.4 Vergleich von Termschemata für unterschiedliche Barrierenhöhen und Gleichgewichtsgeometrien

Nun sollen jeweils die vibronischen Spektren (also inklusive Renner–Teller Kopplung) mit dem vollen Hamiltonoperator \hat{H}_{ad} für unterschiedliche Barrierenhöhen und Geometrien berechnet werden. Im letzten Unterabschnitt wurde schon die unskalierte Potentialfläche behandelt, die sich nach Tabelle 8.6 durch die Kombination „Barrierenhöhe 1428 cm^{-1} /Geometrie 1“ charakterisieren läßt. Drei weitere Kombinationen – ebenfalls nach Tabelle 8.6 folgen. Es soll versucht werden, aus den Skalierungsfaktoren für die einzelnen Kombinationen die zu erwartende Veränderung zu prognostizieren und mit dem berechneten Termschema zu vergleichen. Mit Hilfe der Skalierungsfaktoren und Gleichung (8.7) ergibt sich für die Kraftkonstanten der skalierten Potentialfläche:

$$\tilde{F}_{\rho_i, \rho_j} := \frac{s_0}{s_i \cdot s_j} F_{\bar{\rho}_i, \bar{\rho}_j} \quad \text{für} \quad \rho_i = s_i \cdot \bar{\rho}_i. \quad (8.16)$$

Wie man bereits sehen konnte, ergeben sich beim Übergang von der harmonischen zu Renner–Teller gekoppelten Betrachtung starke Veränderungen in den Frequenzen, so daß es sich wohl nicht lohnt, daraus die Korrekturen für die harmonische Näherung abzuleiten. Vielmehr soll ein „Daumenwert“ gegeben werden, der als Faktor gleich mit den Renner–Teller gekoppelten Biegeschwingungsfrequenzen multipliziert wird.

8.7.4.1 Die Kombination „Barrierenhöhe 981 cm^{-1} /Geometrie 2“

Tabelle 8.6 liefert für diesen Fall $s_0 = 0.687$, $s_1 = 0.809$ und $s_2 = 1.000$. Mit (8.16) ergibt sich die folgende Korrekturmatrix, deren Komponenten mit den entsprechenden Kraftkonstanten multipliziert werden müssten:

$$\mathbf{K}_{981, \text{Geo } 2} = \begin{pmatrix} 1.050 & 0.849 \\ 0.849 & 0.687 \end{pmatrix} \quad (8.17)$$

Demnach ist eine von der Änderung der Barrierenhöhe herrührende Veränderung der zu ρ_2 gehörenden Biegeschwingungsfrequenz (Faktor $0.828 = \sqrt{0.687}$) zu prognostizieren, die sich hauptsächlich in der Frequenz $\omega_{\parallel}^{\circ}$ wiederfinden sollte. Die vorhergesagten Frequenzen (ausgehend von den Fundamentalen aus Abschnitt 8.7.3) betragen demnach $\omega_{\perp, \text{prog}}^{\circ} = 528 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_{\parallel, \text{prog}}^{\circ} = 529 \text{ cm}^{-1}$, sind also nahezu identisch. Das berechnete Termschema ist in Abbildung 8.10 zu finden.

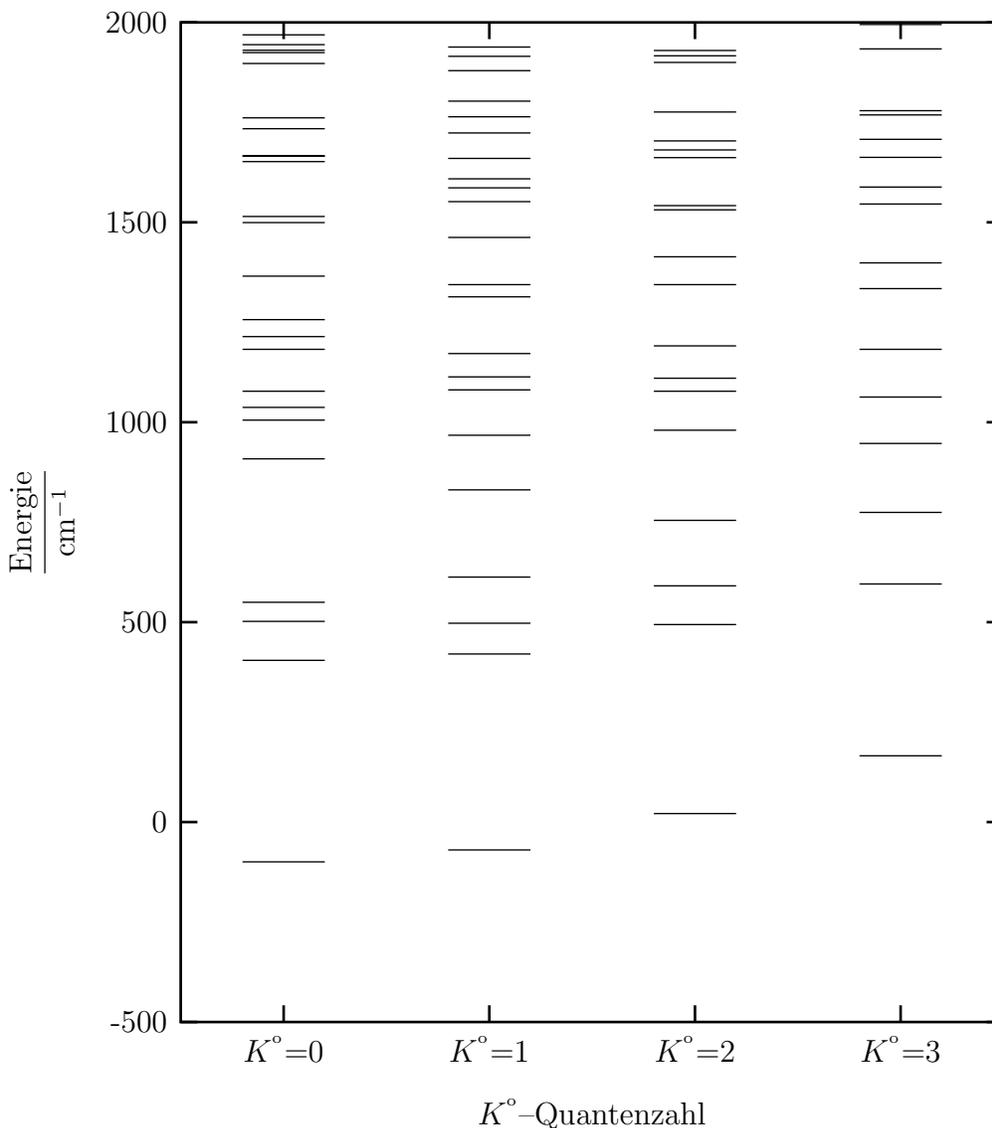


Abbildung 8.10: Niedrigliegende vibronische Energieniveaus der Renner–Teller gekoppelten elektronischen Zustände X^2A' und A^2A' von HCCO in Abhängigkeit von der Quantenzahl $K^{\circ} = l_1^{\circ} + l_2^{\circ} \pm 1$. Die Potentialflächen wurden so skaliert, daß sich für die untere Fläche die Kombination „Barrierenhöhe 981 cm^{-1} /Geometrie 2“ ergibt. Der Ursprung der Energieskala bezeichnet die Energie für lineare Kerengeometrie.

Wegen der geringeren Barrierenhöhe rutschen sämtliche Leitern nach oben, so daß die $(0,0)$ -Leiter jetzt bei Energien um 0 cm^{-1} (vorher um -500 cm^{-1}) zu finden ist. Für größere K° -Werte nähern sich die $(\nu_s^{\circ}=1)$ - und $(\nu_s^{\circ}=2)$ -Banden an und die $(\nu_s^{\circ}=3)$ -Bande ist praktisch nicht mehr von der $(\nu_s^{\circ}=2)$ -Bande zu trennen. Die Zuordnung wenig aufgespaltener Niveaus zu entarteten Niveaus vom didaktischen Modell wird schwieriger, da die Aufspaltungen größer werden (zwischen 32 cm^{-1} und 58 cm^{-1}). Somit erhält man die in Tabelle 8.10 angegebenen Parameter:

Parameter	Beteiligte Niveaus		Wert in cm^{-1} $E_{K_i^\circ, i^\circ} - E_{K_j^\circ, j^\circ}$	Übergang der Rotationsleitern
	(K_i°, i°)	(K_j°, j°)		
$\omega_{\perp,0}^\circ$	(1,2)	(0,1)	520	$(0,0) \rightarrow (1,1)$
$\bar{\omega}_{\perp,1}^\circ$	(0,5), (2,5)	(1,2)	524	$(1,1) \rightarrow (2,0), (2,2)$
$\omega_{\parallel,0}^\circ$	(0,2)	(0,1)	504	$(0,0) \rightarrow (1,0)$
$\omega_{\parallel,1}^\circ =: 2\omega_i^\circ$	(0,8)	(0,2)	673	$(1,0) \rightarrow (2,0)$
$(2I^\circ)^{-1}$	(1,1)	(0,1)	30	
$E_{\Delta l_\perp^\circ=2, K^\circ=0}$	(0,3)	(0,2)	48	$(1,1) \rightarrow (1,-1)$
$E_{\Delta l_\perp^\circ=2, K^\circ=1}$	(1,3)	(1,2)	192	$(1,1) \rightarrow (1,-1)$
$E_{\Delta K^\circ=2, i^\circ=5}$	(2,5)	(0,5)	72	$(2,0) \rightarrow (2,2)$

Tabelle 8.10: Parameter, die mit Hilfe von Abbildung 8.10 für das auf die Kombination „Barrierehöhe 981 cm^{-1} /Geometrie 2“ skalierte Potential mit Renner–Teller Kopplung abgeleitet wurden.

Damit liegt man mit ω_{\perp}° um wenige und mit ω_{\parallel}° um 20 cm^{-1} unter den erwarteten Werten. Die eindeutige Zuordnung von Obertönen wird deshalb schwieriger, weil in der ($\nu_s^\circ=2$)–Bande das didaktische Modell 1 seine Gültigkeitsgrenzen erreicht:

1. Die Entartung der Niveaus in den (2,0)– und (2,2)–Leitern für $K^\circ = 0, 2$ ist mit 72 cm^{-1} deutlich angehoben (siehe auch letzte Zeile von Tabelle 8.10). Damit kann $\omega_{\perp,1}^\circ$ nur als Mittelwert $\bar{\omega}_{\perp,1}^\circ$ bestimmt werden.
2. Das bisherige Vorgehen zur Zuordnung und der Vergleich mit dem nachfolgenden Unterabschnitt bedeutet für den anderen Biegeschwingungsoberton 673 cm^{-1} (Zeile 4 in Tabelle 8.10), was weit über der entsprechenden Fundamentalen liegt. Dies kann dadurch erklärt werden, daß sich hier der erweiterte Potentialtopf und das didaktische Modell 2 bemerkbar machen.
3. In dieselbe Richtung weist die starke Aufspaltung der $(1, \pm 1)$ – und $(2, \pm 1)$ –Leitern. Die nichtquantifizierte Aufspaltung der letztgenannten zeigt sich durch die starke Absenkung (um 77 cm^{-1}) des mit $(K^\circ = 1, i^\circ = 5)$ bezeichneten Niveaus unter das entsprechende Niveau für $K^\circ = 0$.

8.7.4.2 Die Kombination „Barrierehöhe 981 cm^{-1} /Geometrie 3“

Gegenüber der letzten Kombination ändert sich nur s_2 auf $s_2 = 0.875$, was bedeutet, daß wiederum die zu ρ_2 gehörende Biegeschwingungsfrequenz die leidtragende ist. Die Änderung geht diesmal allerdings in die andere Richtung, der Daumenfaktor beträgt 1.069 und bedeutet (ausgehend von der Fundamentalen aus Unterabschnitt 8.7.4.1) $\omega_{\parallel, \text{prog}}^\circ = 539 \text{ cm}^{-1}$.

Durch die Verschiebung hin zu höheren Frequenzen erwartet man eine klarere Strukturierung des Spektrums. Das Termschema ist in Abbildung 8.11 dargestellt. Die Aufspaltungen sind geringer (zwischen 16 cm^{-1} und 42 cm^{-1}) und daher ist die Zuordnung einfacher. Die Parameter sind in Tabelle 8.11 gegeben.

Die Frequenzen liegen mit 561 cm^{-1} höher als die Erwartungen. Analoges zur Aufzählung im vorherigen Unterabschnitt 8.7.4.1 kann auch hier festgestellt werden mit mehr oder weniger starker Ausprägung, je nachdem in welche Richtung die Veränderung wirkt; genauer:

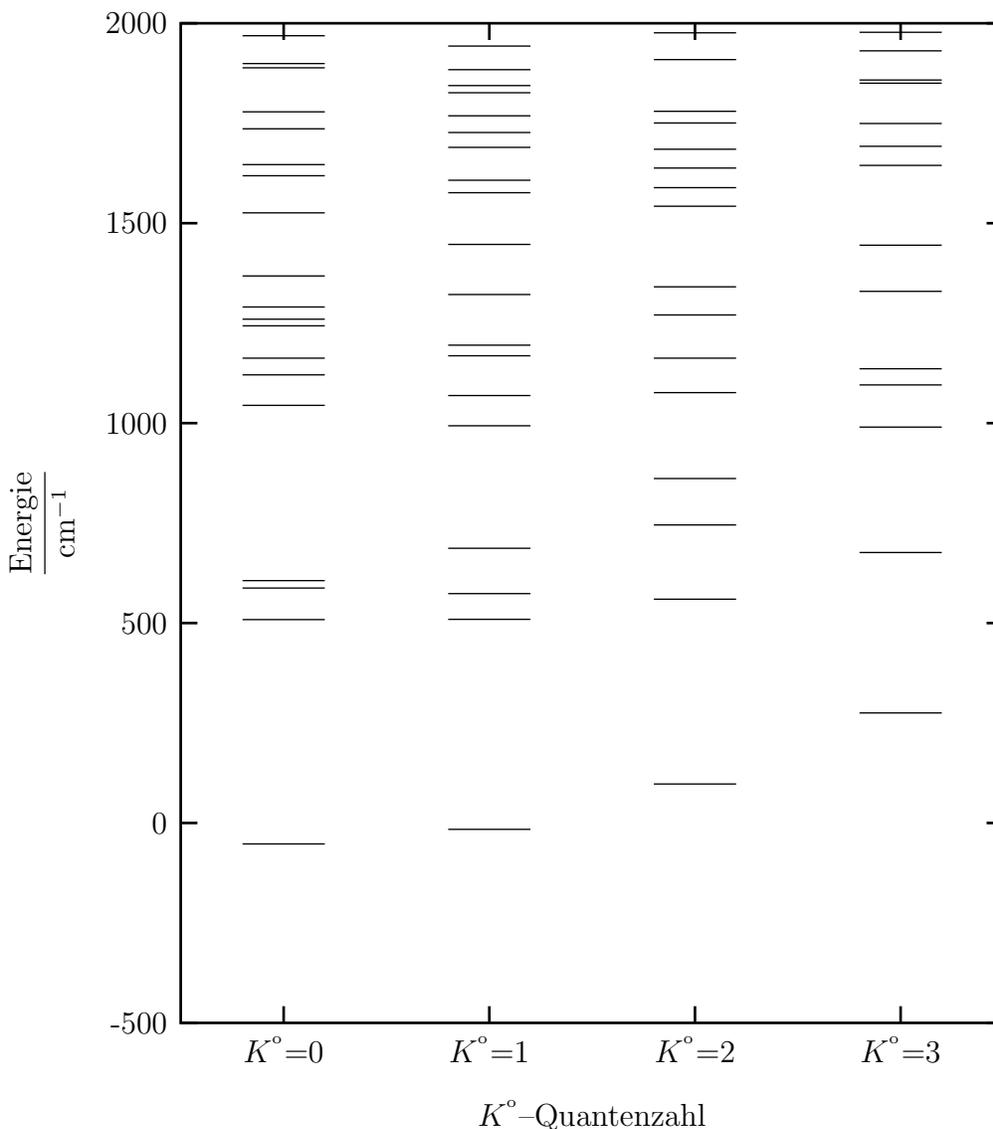


Abbildung 8.11: Niedrigliegende vibronische Energieniveaus der Renner–Teller gekoppelten elektronischen Zustände X^2A' und A^2A' von HCCO in Abhängigkeit von der Quantenzahl $K^o = l_1^o + l_2^o \pm 1$. Die Potentialflächen wurden so skaliert, daß sich für die untere Fläche die Kombination „Barrierrhöhe 981 cm^{-1} /Geometrie 3“ ergibt. Der Ursprung der Energieskala bezeichnet die Energie für lineare Kerngeometrie.

1. Die Energiedifferenz sich entsprechender Termwerte (siehe letzte Zeile von Tabelle 8.11) beträgt hier 32 cm^{-1} , also kann $\bar{\omega}_{\perp,1}^o$ mit geringerem Fehlerbalken bestimmt werden.
2. ω_l^o wächst entsprechend dem größeren $\omega_{\parallel,0}^o$.
3. Mit 51 cm^{-1} ist das mit $(K^o=1, i^o=5)$ bezeichnete Niveau weniger vom entsprechenden Niveau für $K^o=0$ abgesetzt als im vorherigen Unterabschnitt 8.7.4.1. Auch die $(1, \pm 1)$ -Aufspaltungen sind geringer.

Für größere K^o -Werte kann man eine Annäherung an das didaktische Modell 2 erkennen, charakterisiert durch den linearen $E(K^o)$ -Zusammenhang und die äquidistanten Leitern.

Parameter	Beteiligte Niveaus		Wert in cm^{-1} $E_{K_i^\circ, i^\circ} - E_{K_j^\circ, j^\circ}$	Übergang der Rotationsleitern
	(K_i°, i°)	(K_j°, j°)		
$\omega_{\perp,0}^\circ$	(1,2)	(0,1)	561	$(0,0) \rightarrow (1,1)$
$\bar{\omega}_{\perp,1}^\circ$	(0,5), (2,5)	(1,2)	551	$(1,1) \rightarrow (2,0), (2,2)$
$\omega_{\parallel,0}^\circ$	(0,2)	(0,1)	561	$(0,0) \rightarrow (1,0)$
$\omega_{\parallel,1}^\circ =: 2\omega_i^\circ$	(0,10)	(0,2)	781	$(1,0) \rightarrow (2,0)$
$(2I^\circ)^{-1}$	(1,1)	(0,1)	37	
$E_{\Delta l_\perp^\circ=2, K^\circ=0}$	(0,4)	(0,3)	19	$(1,1) \rightarrow (1,-1)$
$E_{\Delta l_\perp^\circ=2, K^\circ=1}$	(1,4)	(1,2)	178	$(1,1) \rightarrow (1,-1)$
$E_{\Delta K^\circ=2, i^\circ=5}$	(2,5)	(0,5)	32	$(2,0) \rightarrow (2,2)$

Tabelle 8.11: Parameter, die mit Hilfe von Abbildung 8.10 für das auf die Kombination „Barrierrhöhe 981 cm^{-1} /Geometrie 3“ skalierte Potential mit Renner–Teller Kopplung abgeleitet wurden.

8.7.4.3 Die Kombination „Barrierrhöhe 643 cm^{-1} /Geometrie 3“

Jetzt wieder um ändert sich nur die Barrierrhöhe, was einer globalen Skalierung der Frequenzen mit dem Faktor 0.809 (das ist nur zufällig genauso groß wie s_1). Bezogen auf Unterabschnitt 8.7.4.2 bedeutet das, daß die vorhergesagten Frequenzen bei $\omega_{\perp, \text{prog}}^\circ = \omega_{\parallel, \text{prog}}^\circ = 454 \text{ cm}^{-1}$ liegen. Damit wird zum einen, analog zum Unterabschnitt 8.7.4.1, das gesamte Spektrum zu höheren Energien verschoben, zum anderen rücken die Niveaus wieder zusammen und die Unübersichtlichkeit steigt. Das Termschema ist in Abbildung 8.12 dargestellt und zeigt in den Niveaus mit den Nummern $i^\circ = 2$ bis $i^\circ = 4$ eine Struktur, die nicht ganz so einfach zu erklären ist.

Der Vergleich mit sämtlichen bisher betrachteten HCCO–Spektren und dem Spektrum von HCCO^- in Abschnitt 9.4.4 legt nahe, für $K^\circ = 0$ die zu den $(1, \pm 1)$ –Leitern gehörenden Niveaus den Niveaunummer $i^\circ = 3, 4$ zuzuordnen und somit eine sehr große Aufspaltung zuzulassen.

Damit können die in Tabelle 8.12 bestimmten Parameter und die folgenden Besonderheiten angegeben werden:

Parameter	Beteiligte Niveaus		Wert in cm^{-1} $E_{K_i^\circ, i^\circ} - E_{K_j^\circ, j^\circ}$	Übergang der Rotationsleitern
	(K_i°, i°)	(K_j°, j°)		
$\omega_{\perp,0}^\circ$	(1,2)	(0,1)	450	$(0,0) \rightarrow (1,1)$
$\bar{\omega}_{\perp,1}^\circ$	(0,6), (2,6)	(1,2)	480	$(1,1) \rightarrow (2,0), (2,2)$
$\omega_{\parallel,0}^\circ$	(0,2)	(0,1)	441	$(0,0) \rightarrow (1,0)$
$\omega_{\parallel,1}^\circ$	(0,5)	(0,2)	401	$(1,0) \rightarrow (2,0)$
$(2I^\circ)^{-1}$	(1,1)	(0,1)	30	
$E_{\Delta l_\perp^\circ=2, K^\circ=0}$	(0,3)	(0,2)	152	$(1,1) \rightarrow (1,-1)$
$E_{\Delta l_\perp^\circ=2, K^\circ=1}$	(1,4)	(1,2)	281	$(1,1) \rightarrow (1,-1)$
$E_{\Delta K^\circ=2, i^\circ=6}$	(2,6)	(0,6)	33	$(2,0) \rightarrow (2,2)$

Tabelle 8.12: Parameter, die mit Hilfe von Abbildung 8.10 für das auf die Kombination „Barrierrhöhe 643 cm^{-1} /Geometrie 3“ skalierte Potential mit Renner–Teller Kopplung abgeleitet wurden.

Die beiden vorhergesagten Frequenzen treffen die Fundamentalen recht gut. Der Oberton $\omega_{\perp,1}^\circ$ liegt um 30 cm^{-1} über dem entsprechenden Grundton, für den anderen Oberton ergibt sich eine Absenkung um 40 cm^{-1} . Das bedeutet, das $\omega_{\parallel, j}^\circ$ für $j = 0, 1$ ein Verhalten wie das unskalierte

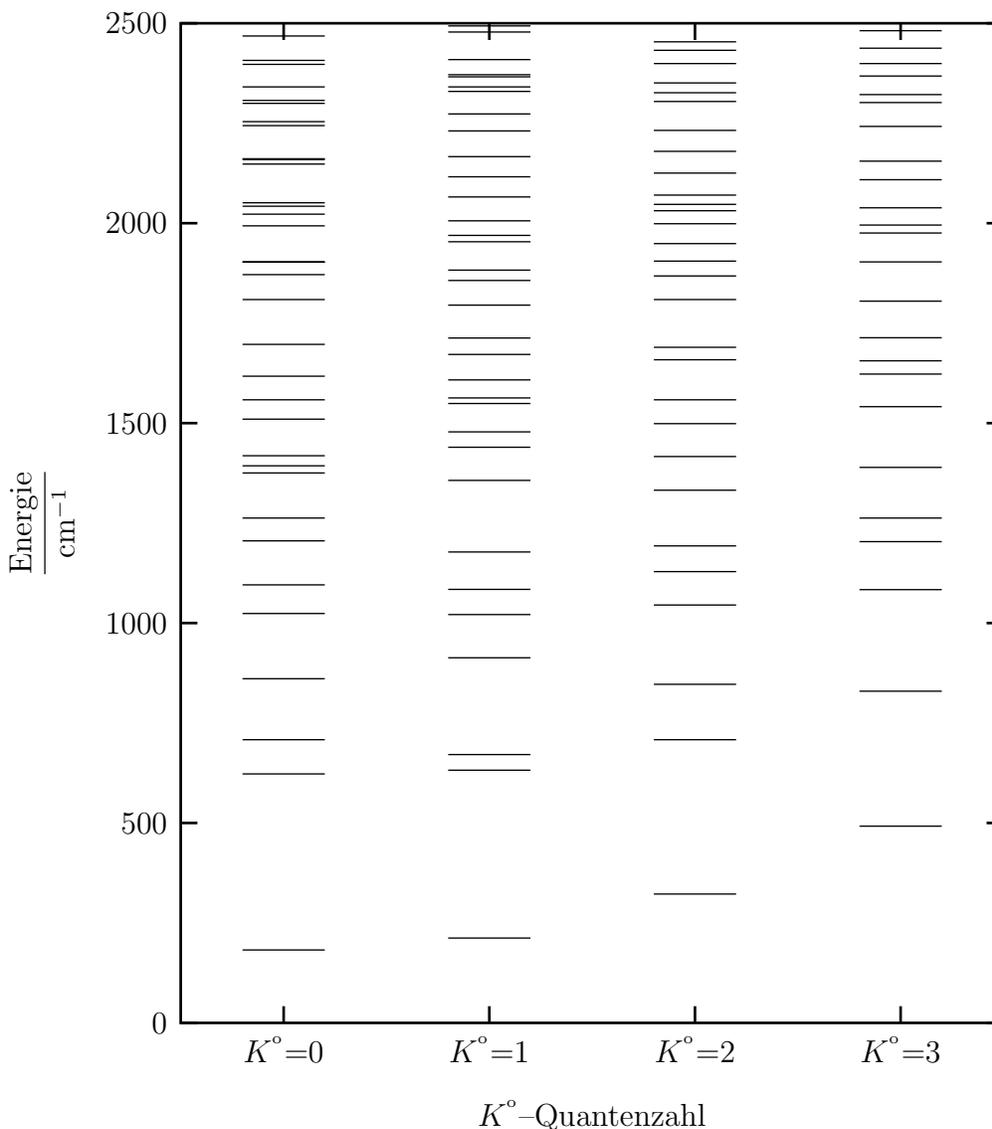


Abbildung 8.12: Niedrigliegende vibronische Energieniveaus der Renner–Teller gekoppelten elektronischen Zustände X^2A' und A^2A' von HCCO in Abhängigkeit von der Quantenzahl $K^o = l_1^o + l_2^o \pm 1$. Die Potentialflächen wurden so skaliert, daß sich für die untere Fläche die Kombination „Barrierehöhe 643 cm^{-1} /Geometrie 3“ ergibt. Der Ursprung der Energieskala bezeichnet die Energie für lineare Kerngeometrie.

Potential zeigt. Ruft man sich alle behandelten Spektren ins Gedächtnis, so ist nicht an einer Größe allein festzumachen, ob sich $\omega_{\parallel,1}^o$ „gewinkelt“ oder „linear“ verhält (dann eher mit $2\omega_i^o$ bezeichnet werden sollte).

Analog zu den beiden vorhergehenden Unterabschnitten sind die niedrigstliegenden Niveaus der (2,2)– und (2,0)–Leiter um 33 cm^{-1} aufgespalten. Wie schon zuvor erwähnt, ist die Aufspaltung der (1, ± 1)–Leitern für $K^o = 0$ mit 152 cm^{-1} gewaltig und pflanzt sich auch für größere K^o –Werte fort.

Gegenüber der vorherigen Spektren ist für $K^o = 3$ festzustellen, daß die Abfolge und Abstände der Niveaus besser mit dem im didaktischen Modell 2 entsprechend simulierten Spektrum übereinstimmen.

Wegen der Unübersichtlichkeit des Spektrum soll nun auf alternative Zuordnungsmöglichkeiten eingegangen werden.: Die Zuordnung des Niveaus ($K^\circ = 0, i^\circ = 3$) oder ($K^\circ = 0, i^\circ = 4$) zur (1,0)–Leiter bedeutet:

1. Unter diesen Annahmen ist $\omega_{\parallel,0}^\circ$ beziehungsweise ω_l° größer, als man es bei Vergleichen mit den vorherigen Unterabschnitten erwarten darf. Damit würde das didaktische Modell 1 nicht einmal mehr für die ($\nu_s^\circ = 1$)–Bande gelten.
2. Die Aufspaltung der (1, ± 1)–Leitern für $K^\circ = 0$ wäre mit 243 cm^{-1} maximal bzw. mit 85 cm^{-1} minimal gewählt.
3. Interessant ist auch die dann folgende Absenkung der (1,0)–Leiter für $K^\circ = 1$; sie tritt aber beispielsweise bei Spektren dreiatomiger Moleküle mit gewinkelter Gleichgewichtsgeometrie auf, ist also nicht völlig unnatürlich.
4. Gegen diese Annahmen spricht Abschnitt 9.4.4. Die Potentialfläche des dort diskutierten HCCO^- –Anions hat eine kleinere Barriere, die Gleichgewichtsgeometrie ist linearer und trotzdem tritt dort $\omega_{\parallel,0}^-$ als „gewinkelte“ Frequenz auf.

Das bedeutet, daß durch die große Aufspaltungen im Spektrum nun der Punkt erreicht ist, wo eine eindeutige Zuordnung kaum mehr möglich ist.

8.7.5 Fazit und Ausblick

Zusammenfassend läßt sich sagen:

1. bezieht man den Renner–Teller Effekt in die Betrachtungen mit ein, so erhöht sich die l° – und ν° –Aufspaltung vor allem für $K^\circ = 0$. Für diese Fälle können die Niveaus deutlich verschoben werden (80 cm^{-1}), womit Änderungen von Charakteristika der Spektren wie $\omega_{\parallel,0}^\circ$ einhergehen.
2. Veränderungen der Kraftkonstanten der anharmonischen Koordinate verhalten sich umgekehrt zu den Veränderungen der l° –Aufspaltung
3. die Barrierenhöhe ist Indikator, inwieweit für $K^\circ = 3$ die Abfolge der Niveaus nach dem Modell 2 geschieht: je kleiner die Barriere, desto mehr nähert sich das untersuchte Spektrum dem Modell an.

Was kann man darüberhinaus (die Lage der Niveaus) noch herausfinden ? Intensitäten würden aus dem eindimensionalen Bild ein zweidimensionales machen. Als experimenteller Anhaltspunkt wären die von Taylor und Neumark aufgenommenen, schon in Abschnitt 8.1 erwähnten HCCO^- –Photodetachmentspektren zu nennen. Im folgenden Kapitel sollen sie genauer betrachtet und anschließend die Möglichkeiten der Simulation in Augenschein genommen werden.

Kapitel 9

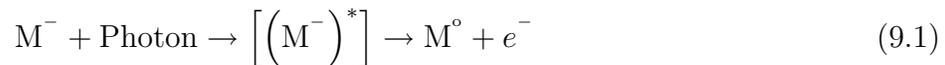
Simulation des Photodetachmentspektrums

9.1 Grundzüge der Photodetachmentspektroskopie

Nachfolgend werden die Grundzüge der Photodetachmentspektroskopie näher beleuchtet und erklärt, weswegen die Spektroskopie eines Anions zur Aufklärung von Zuständen des zugehörigen neutralen Moleküls beitragen kann. Desweiteren werden differentieller Wirkungsquerschnitt und Anisotropieparameter β in Beziehung gesetzt und dessen Bedeutung erklärt.

9.1.1 Der Photodetachmentprozeß

Beim Photodetachmentprozeß trifft Laserlicht mit definierter Energie ω_{Laser} auf das zu untersuchende einfach negativ geladene Anion M^- und erzeugt daraus ein Elektron e^- und das neutrale Molekül M° :



Der in der Reaktion (9.1) in eckigen Klammern angegebene hochangeregte Anionen-Übergangszustand ist als virtueller Zustand anzusehen, dem zur einfacheren Energiebilanzierung die in Gleichung (9.5) definierte Energie $E_{\nu_i}^*$ zugeordnet wird. Gibt es den Zustand wirklich, was bedeutet, daß man eine passende Laserenergie erwischt hat, so wird durch Reaktion (9.1) ohne die eckigen Klammern ein Autodetachmentprozeß beschrieben. Gegenüber dem direkten Photodetachmentprozeß schlägt er sich in veränderten Strukturen und Intensitäten im Spektrum nieder. Näheres siehe [108].

Im Experiment werden nun die abgelösten Elektronen nach ihrer kinetischen Energie (electron kinetic energy = eKE) selektiert. Graphisch dargestellt wird die Anzahl der abgelösten Elektronen über der kinetischen Energie eKE oder über der „electron binding energy“ = eBE , die folgendermaßen definiert ist [109]:

$$eBE := \omega_{\text{Laser}} - eKE \quad (9.2)$$

und Bindungsenergie genannt wird.

Mit der Anzahl der im Experiment abgelösten Elektronen pro Energieintervall

$$N'(E, t) = \frac{dN_{e,\text{detach}}(E, t)}{dE} \quad \text{ist die Rate} \quad (9.3)$$

$$I_{N_{e,\text{detach}}} = \frac{dN'(E, t)}{dt}, \quad (\text{in atomaren Einheiten zugleich der Photoelektronenstrom}) \quad (9.4)$$

und der differentielle Photodetachmentwirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{dI_{N_{e,\text{detach}}}}{d\Omega} \cdot \frac{1}{F_{N_{\text{HCCO}^-},\text{erz}}} \quad (F = \text{Fluß der erzeugten HCCO}^- \text{-Anionen}) \text{ verbunden.}$$

Quantenmechanisch kann damit die Übergangswahrscheinlichkeit $P_{if} = |\langle \Psi_f | \Psi(t) \rangle|^2$ identifiziert werden.

9.1.2 Anionenspektroskopie und Schwingungsspektren des neutralen Moleküls

Genauere energetische Betrachtungen, die auch den Zusammenhang zwischen Experiment und Theorie herstellen können, werden mit Hilfe der folgenden Schemata in den Abbildungen 9.1 und 9.2 angestellt.

Zunächst nehmen wir an, daß sich das Anion M^- zu Beginn des Prozesses in einem Zustand befindet, der durch die Schwingungsquantenzahl ν_i^- und die zugehörige Energie $E_{\nu_i^-}^-$ charakterisiert ist. Nach Ablösung des Elektrons befinde sich das neutrale Restmolekül M^o in einem durch ν_j^o und $E_{\nu_j^o}^o$ spezifizierten Zustand. Unter der Voraussetzung einer isoenergetischen Prozeßrealisierung ergibt sich die Energie $E_{\nu_i^-}^*$ des virtuellen hochangeregten Übergangszustands zu:

$$E_{\nu_i^-}^* := \omega_{\text{Laser}} + E_{\nu_i^-}^- \quad (9.5)$$

und das abgelöste Elektron besitzt dann die kinetische Energie:

$$e\text{KE}_{\nu_i^-, \nu_j^o} = \omega_{\text{Laser}} - e\text{BE}_{\nu_i^-, \nu_j^o} = \omega_{\text{Laser}} - \left(E_{\nu_j^o}^o - E_{\nu_i^-}^- \right). \quad (9.6)$$

Nun soll davon ausgegangen werden, daß sich die Anionen alle im gleichen Schwingungszustand (ν_i^- fest) befinden. Werden nun unterschiedliche Schwingungszustände (ν_j^o läuft) im neutralen Molekül erreicht, so ergibt sich zu jedem solchen Zustand eine charakteristische kinetische Energie beziehungsweise Bindungsenergie der Elektronen. Das Photodetachmentspektrum des Anions spiegelt also dann exakt die Termwerte des neutralen Moleküls wider, für die der Übergang vom Ausgangszustand des Anions spürbare Intensität liefert. Also kann man aus dem Photodetachmentspektrum des Anions Rückschlüsse auf das Schwingungsspektrum des zugehörigen neutralen Moleküls ziehen, was in Abbildung 9.2 verdeutlicht wird.

Befindet sich das Anion im Schwingungsgrundzustand (ν_0^-), so ist die niedrigste auftretende Bindungsenergie $e\text{BE}_{\nu_0^-, \nu_0^o}$ mit der adiabatischen Elektronenaffinität des neutralen Moleküls gleichzusetzen.

Die Präparation der Anionen im Schwingungsgrundzustand kann man durch tiefliegende Schwingungstemperaturen erreichen. Inwieweit dies durch die Konstruktion des Spektrometers erreicht werden kann und experimentelle Unzulänglichkeiten in der Simulation Eingang finden können, soll in den Abschnitten 9.2 und 9.3.4 beleuchtet werden.

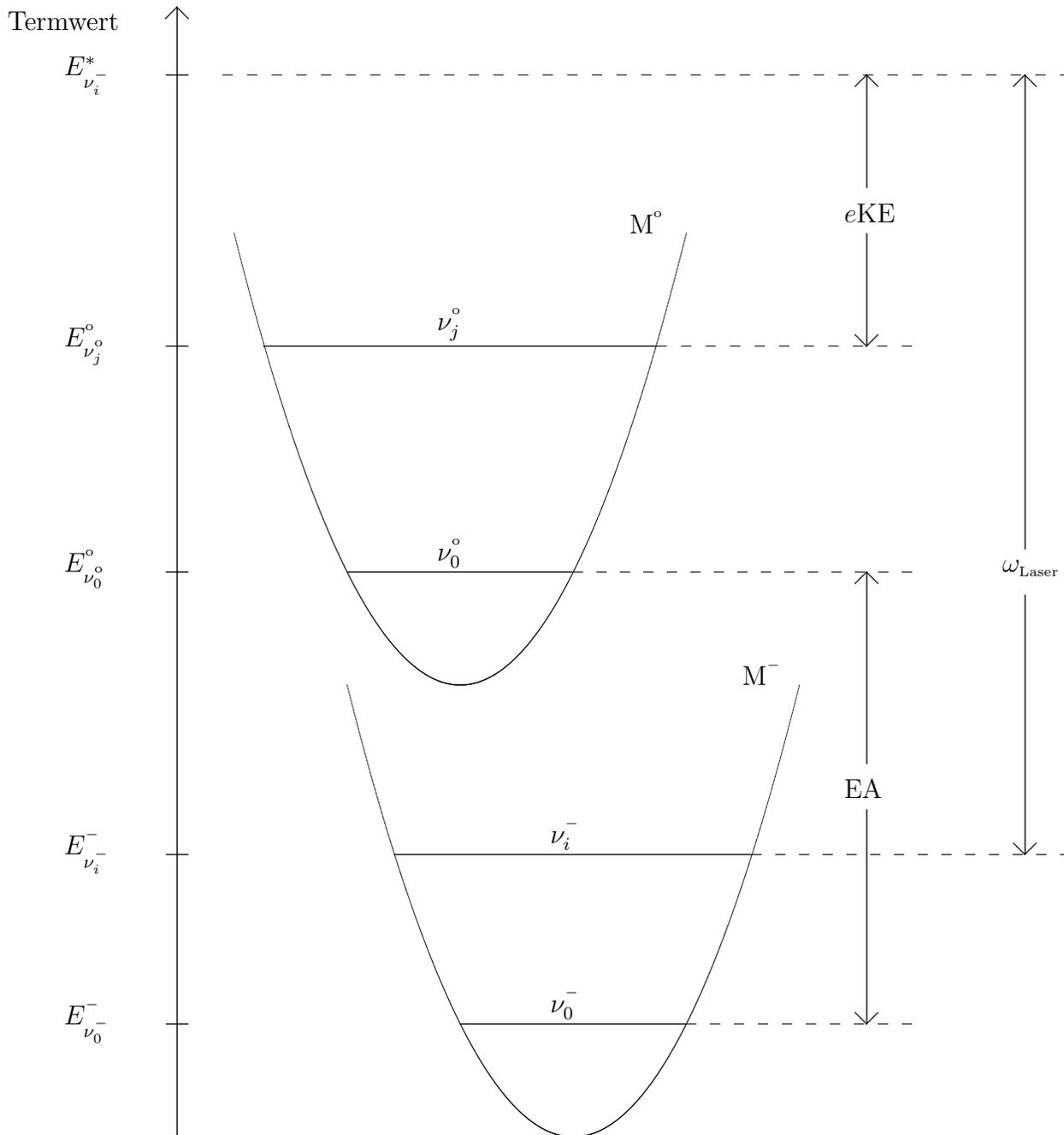


Abbildung 9.1: Energieschema, mit dessen Hilfe die Zusammenhänge der Elektronenaffinität (EA), der eingestrahlichten Laserenergie (ω_{Laser}) und der kinetischen Energie des abgelösten Elektrons (eKE) mit einzelnen Termwerten hergestellt werden.

9.1.3 Der Anisotropieparameter β

Der differentielle Wirkungsquerschnitt des Photodetachmentprozesses ist durch die folgende Gleichung gegeben[110, 111, 112]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma_{\text{total}}}{4\pi} \left[1 + \frac{\beta(E)}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right], \quad (9.7)$$

wobei θ der Winkel zwischen Laserpolarisationsrichtung und Elektronenflugrichtung (siehe auch Abschnitt 9.2) und β der sogenannte „Anisotropieparameter“ ist. β stellt – wie der Name schon sagt – ein Parameter dar, der die (An)isotropie in Gleichung (9.7) quantifiziert und kann

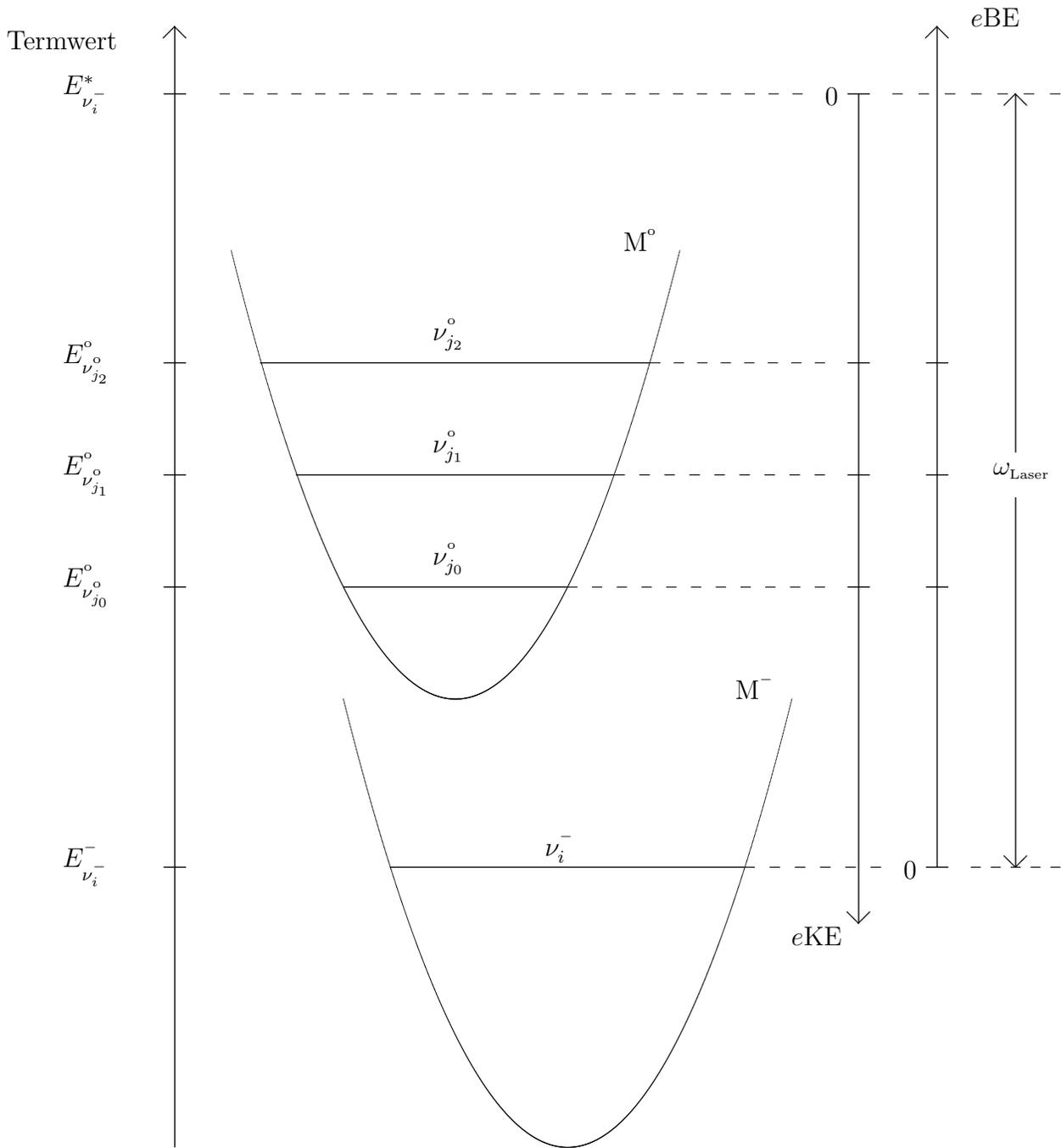


Abbildung 9.2: Energieschema, mit dessen Hilfe die Zusammenhänge der Energieskalen der kinetischen Energie des abgelösten Elektrons (eKE) der Bindungsenergie (eBE) mit einzelnen Termwerten hergestellt werden.

Werte zwischen -1 und $+2$ annehmen (damit bleibt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ nichtnegativ), wobei der Wert $\beta=0$ Isotropie bedeutet. Näheres zur Theorie und Ableitung der Gleichung kann [112] entnommen werden. Beim Blick auf Gleichung (9.7) erkennt man, daß der differentielle Wirkungsquerschnitt unabhängig von β wird, wenn

$$3 \cos^2 \theta_m - 1 = 0 \iff \cos^2 \theta_m = \frac{1}{3} \quad (9.8)$$

$$\iff \cos \theta_m = \left(\frac{1}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \text{ bzw. } \theta_m = 54.7^\circ$$

gilt. Diesen Winkel $\theta_m = 54.7^\circ$ nennt man den „magischen Polarisationswinkel“, und die Messung eines Spektrum bei diesem Polarisationswinkel birgt den Vorteil in sich, daß der Parameter eliminiert wurde, und man den totalen Wirkungsquerschnitt σ_{total} erhält. So zeigt Abbildung 9.4 ein Spektrum, das bei magischem Polarisationswinkel aufgenommen wurde.

Dadurch daß man für unterschiedliche Polarisationswinkel (meist $\theta_1 = 0^\circ$, $\theta_2 = 90^\circ$ und θ_m) Spektren aufnimmt, kann aus zwei sich entsprechenden Peakhöhen der zu diesem Peak¹ gehörende Anisotropieparameter β erhalten werden.

Peaks, bei denen sich die zugehörigen β -Werte unterscheiden, sind Übergängen zu unterschiedlichen elektronischen Zuständen des neutralen Moleküls zugeordnet. Aus diesem Grund ist es wichtig, den β -Parameter zu bestimmen, denn aus ihm kann man im Falle sich überlappender elektronischer Bänder feststellen, welcher Peak zu welchem Band gehört.

Im nächsten Abschnitt soll das für diese Arbeit relevante Anion, nämlich das HCCO^- -Anion Gegenstand der Betrachtung sein.

9.2 Photodetachmentspektroskopie an HCCO^-

9.2.1 Aufbau des Spektrometers

Im folgenden soll der Aufbau des von Taylor und Neumark verwendeten Spektrometers zur Untersuchung von HCCO^- erklärt werden.

Ein Gasgemisch, welches zur Erzeugung von HCCO^- -Anionen aus 1% C_2H_2 , 3% N_2O , 6% O_2 und zu 90 % aus dem Trägergas Neon besteht, wird durch eine piezoelektrisch gesteuerte Düse bei einem Hintergrunddruck von 40 psi (= 2757.9 hPa) gepulst in die evakuierte Entladungskammer eingebracht. Dort werden mit einem gepulsten Elektronenstrahl eine Reihe von Anionen erzeugt. Mit einem gepulsten elektrischen Feld werden die negativ geladenen Ionen senkrecht zu ihrer ursprünglichen Flugrichtung abgelenkt und gelangen in das Flugzeitmassenspektrometer.

Unter thermodynamischen Gesichtspunkten findet durch die gewählten Druckverhältnisse [113] eine adiabatische Überschallexpansion statt. Durch inelastische Stöße wird Schwingungs- und Rotationsenergie in Translationsenergie umgewandelt und die entsprechenden Temperaturen sinken. Die Schwingungstemperatur wird auf 200 K geschätzt.

Die HCCO^- -Anionen werden mit dem Laserstrahl eines gepulsten Nd:YAG-Lasers der Wellenlänge 355 nm (= 3.493 eV) senkrecht zur Flugrichtung der Anionen bestrahlt. Mit Hilfe eines Halbwellenlängenplättchens kann der Polarisationswinkel θ zwischen Laserpolarisation und Elektronenflugrichtung verändert werden.

Senkrecht zur Ionenstrahl- und Laserstrahlrichtung ist der ein Meter lange, feldfreie Flugzeit-elektronendetektor ausgerichtet.

Die Auflösung $a(e\text{KE})$, die mit diesem Spektrometer erreicht wird, kann mit der folgenden Gleichung angegeben werden[113]:

$$a(e\text{KE}) = 10^{-3} \cdot [25 + 180 \cdot (e\text{KE})^3]^{\frac{1}{2}}, \quad (9.9)$$

¹Nur an den Peaks macht es Sinn, β experimentiell zu bestimmen.

wobei eKE und $a(eKE)$ die Einheit eV tragen. In Abbildung 9.3 ist die sich ergebende Auflösung über der Bindungsenergie eBE aufgetragen.

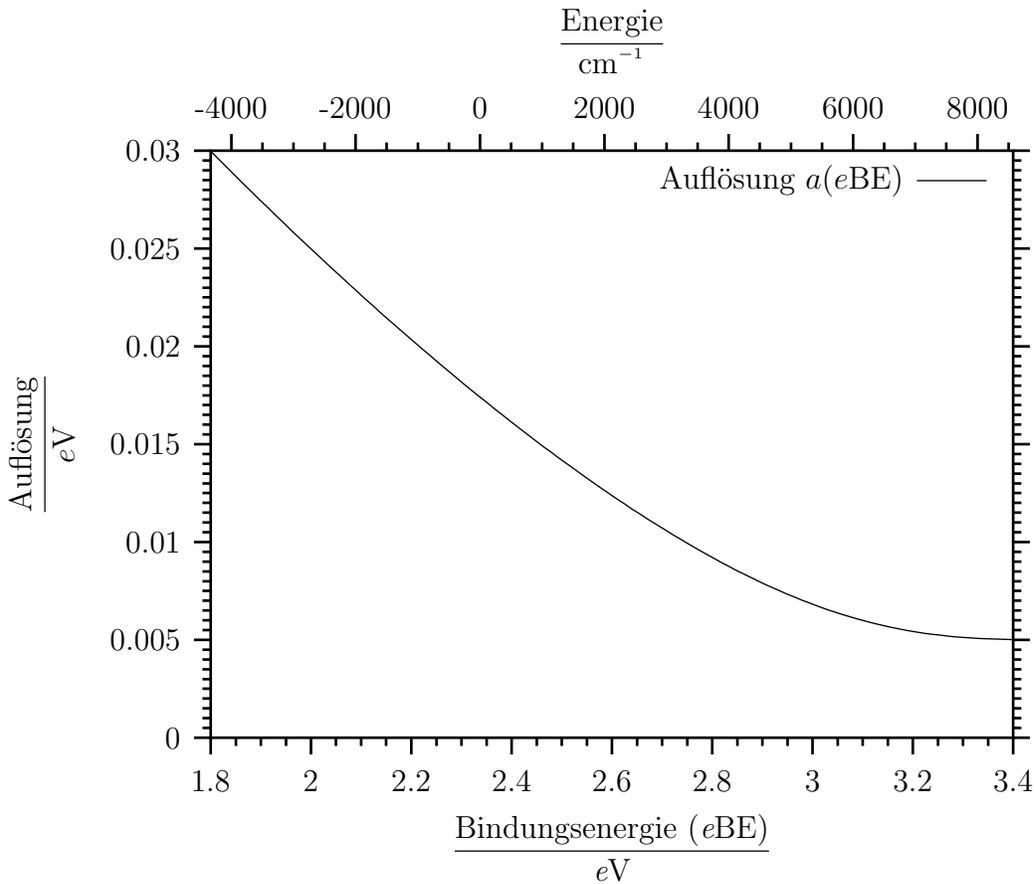


Abbildung 9.3: Erwartete experimentelle Auflösung (in eV) über der Bindungsenergie (eBE), die sich nach Gleichung (9.9) ergibt

Weitere Einzelheiten zum Aufbau des Spektrometers kann aus [5, 113, 114] entnommen werden.

9.2.2 Experimentelle Ergebnisse

Das Photodetachmentspektrum, das Taylor und Neumark für das eingestrahelte Laserlicht der Wellenlänge 355 nm und den magischen Polarisationswinkel $\theta_m = 54.7^\circ$ erhalten, ist in Abbildung 9.4 dargestellt.

Auf der unteren Abszisse ist die Bindungsenergie eBE , auf der oberen Energieskala sind Wellenzahlen aufgetragen, wobei dort Peak A als Ursprung gewählt wurde. Bei $\theta_1 = 0^\circ$ und $\theta_2 = 90^\circ$ wurden ebenfalls Spektren aufgenommen. Sich entsprechende Peaks zeigten dieselbe Polarisationsabhängigkeit, was zu einem Anisotropieparameter $\beta = -0.18 \pm 0.06$ führt.

Die Peaks werden nach ihrer energetischen Reihenfolge mit Peak A bis Peak I bezeichnet. Die theoretischen Betrachtungen haben dazu geführt, daß zusätzlich zu den ursprünglichen experimentellen Bezeichnungen noch Peak B' eingeführt wurde. Peak A , der Peak mit der niedrigsten Bindungsenergie ist gleichzeitig der intensivste des Spektrums. Für $eBE > 3.0\text{ eV}$ erkennt man einen Untergrund niedriger Energie, der sich bis zum Ende des Spektrums erstreckt. Da anzunehmen ist, daß sich der Untergrund auch zu niedrigen Bindungsenergien hin ausdehnt, kann er dafür verantwortlich gemacht werden, daß die Intensität zwischen Peak A und Peak B nicht

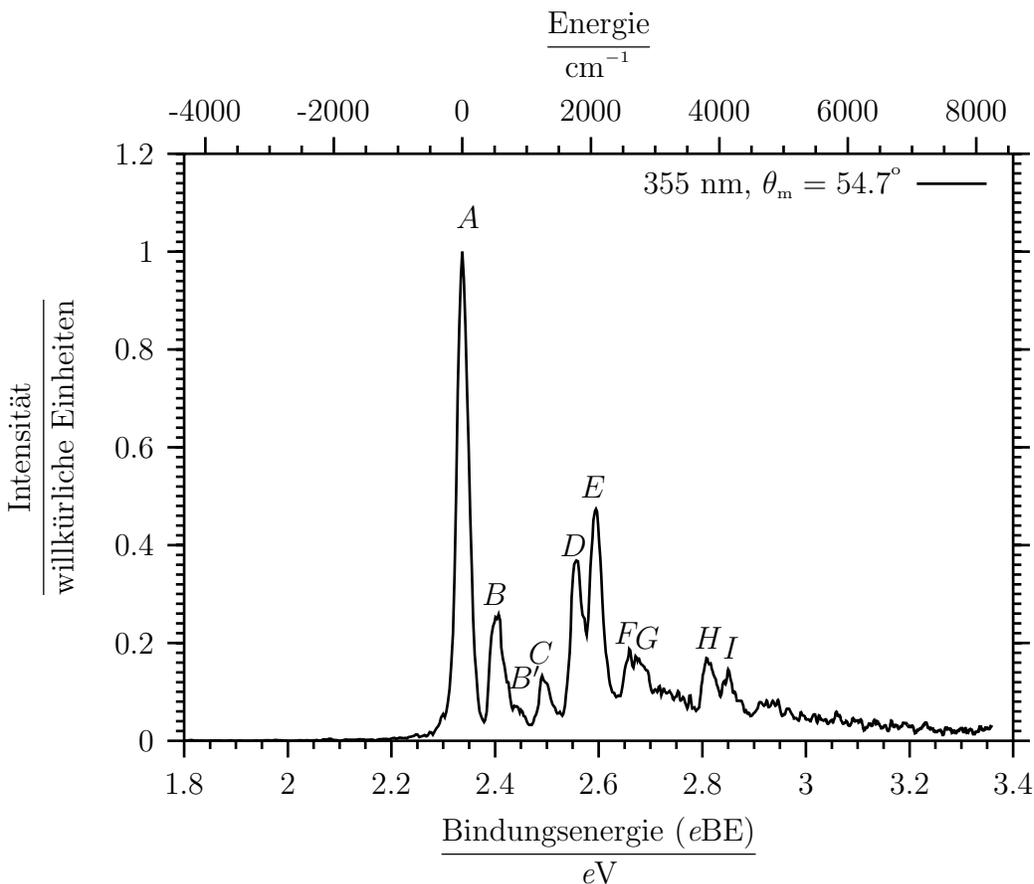


Abbildung 9.4: Photoelektronenspektrum von HCCO^- bei einer Wellenlänge von 355 nm des einstrahlenden Lasers und beim magischen Polarisationswinkel ($\theta_m = 54.7^\circ$). Auf den Abszissen sind Energien aufgetragen; auf der unteren die Bindungsenergie (eBE) in eV und auf der oberen in Wellenzahlen, wobei Peak A den Ursprung bezeichnet.

auf Null abfällt.

Betrachtet man Peak A als Übergang zwischen den Schwingungsgrundzuständen der elektronischen Grundzustände von HCCO^- und HCCO , so erhält man eine Elektronenaffinität von $2.338 \pm 0.008 \text{ eV}$, was mit zuvor ermittelten Ergebnissen von $2.350 \pm 0.020 \text{ eV}$ [95] übereinstimmt. Die restlichen Peaks stellen Übergänge zu vibronisch angeregten Zuständen von HCCO dar. Das Spektrum ist besser aufgelöst als das von Oakes *et al.*, so daß ein detaillierter Vergleich mit theoretischen Simulationen des Photodetachmentspektrums vorgenommen werden kann. Dies wird in den folgenden Abschnitten beschrieben.

9.3 Theoretische Grundlagen zur Simulation

Wie kann nun das in Abbildung 9.4 dargestellte experimentelle Spektrum simuliert werden? Auf der Abszisse sind Energiedifferenzen aufgetragen. Nach dem im Abschnitt 9.1 erläuterten sind sie für die Anregung aus einem einzigen Schwingungszustand des Anions ein direktes Abbild des Termschemas für HCCO . Da aber zu erwarten ist, daß dies nicht vollständig erfüllt ist (näheres dazu im Unterabschnitt 9.3.4), müssen auch die Energien der Schwingungszustände bestimmt werden, aus denen angeregt wird.

9.3.1 Relative Intensitäten und die Franck–Condon Näherung

Nach dem in Abschnitt 9.1.1 dargelegten möglichen Auftragungen auf der Ordinate, soll nun dazu eine passende, berechenbare Größe bestimmt werden. Wir finden sie in der Übergangswahrscheinlichkeit P_{if} von einem Anfangszustand Ψ_i durch die „Störung“ elektromagnetisches Feld \hat{W} in einen (kontinuierlichen) Endzustand Ψ_f . Nach Fermis goldener Regel [115, 82] ergibt sich für die Übergangswahrscheinlichkeit:

$$P_{if} \sim |\langle \Psi_f | \hat{W} | \Psi_i \rangle|^2 \quad \text{mit} \quad E_f = E_i + \omega. \quad (9.10)$$

Nach einer größeren Anzahl von Umformungen, die im Anhang G.1 skizziert sind, wird so für die Simulation der relativen Intensitäten I des Photodetachmentspektrums von HCCO^- die allgemein akzeptierte Franck–Condon Näherung erreicht [82, 116, 117]:

$$I \sim f = \left| \langle l^\circ, \chi_\nu^\circ | l^-, \chi_\nu^- \rangle \right|^2. \quad (9.11)$$

Es wird also angenommen, daß der elektronische Anteil der Übergangswahrscheinlichkeit konstant ist und sich für die beiden betrachteten elektronischen Zustände von HCCO nicht wesentlich unterscheidet. Weitere Einzelheiten sind den Referenzen [118, 119] zu entnehmen.

9.3.2 Zerlegung der Kernwellenfunktionen

Einmal mehr sollen an dieser Stelle Kernfreiheitsgrade voneinander separiert werden. Allgemeine (vergleiche die Abschnitte 3.1, 4.4 und 7.4) aber auch speziell auf das HCCO –Radikal zutreffende (vergleiche die Abschnitte 8.3.2 und 8.5) Aussagen wurden bereits behandelt. Die speziell für das HCCO^- –Anion geltenden Zusammenhänge werden in Abschnitt 9.4.2 diskutiert. Es erscheint sinnvoll, für neutrales Molekül und Anion die gleiche Zerlegung vorzunehmen und dafür nach dem „kleinsten gemeinsamen Nenner“ zu suchen.

Weil Renner–Teller aktiven Zustände von HCCO eine Rolle spielen, sind die vier Kernkoordinaten ρ_1 , ρ_2 , φ_1 und φ_2 gemeinsam zu betrachten. Die Kopplung an die durch höhere Schwingungsfrequenzen charakterisierte Streckschwingungen geschieht wie in den Abschnitten 8.3 und 9.4.2 beschrieben: Für HCCO^- werden alle Streckschwingungskordinaten, für HCCO nur r_{CC} (die anderen werden konstant gehalten) indirekt berücksichtigt.

So können die Kernwellenfunktionen in den Anteil der Biegeschwingungen $\chi_b(\rho_1, \rho_2, \varphi_1, \varphi_2)$ und der Streckschwingungen $\chi_s(r_{\text{OC}}, r_{\text{CC}}, r_{\text{CH}})$ aufgespalten werden:

$$\langle \vec{q} | l, \chi_\nu \rangle = \chi(\vec{q}) = \chi_b(\rho_1, \rho_2, \varphi_1, \varphi_2) \cdot \chi_s(r_{\text{OC}}, r_{\text{CC}}, r_{\text{CH}}). \quad (9.12)$$

Übergänge in schwingungsangeregte Zustände der O–C– und C–C–Streckschwingungen von HCCO tragen nur zum höherenergetischen Teil des Spektrums bei. Aufgrund dessen können im beobachtbaren Teil des experimentellen Spektrums nur die untersten Streckschwingungszustände angeregt sein. Diese können vernünftigerweise in harmonischer Näherung betrachtet werden. Der Einfluß der Kopplung der beiden Koordinaten auf das Spektrum kann durch die Verwendung von ein– und zweidimensionalen Ansätzen untersucht werden.

Nach den Ausführungen in den Abschnitten 8.5.2 und 9.4.2 koppelt die C–H–Streckschwingungsmode nicht signifikant an andere Freiheitsgrade und wird deshalb vollständig von den restlichen Koordinaten entkoppelt. Übergänge in schwingungsangeregte Zustände der C–H–Streckschwingung werden dennoch betrachtet.

Das in diesem Abschnitt diskutierte Modell führt zu folgenden Kernwellenfunktion:

$$\chi(\vec{q}) = \chi_b(\rho_1, \rho_2, \varphi_1, \varphi_2) \cdot \chi_{\text{CH}}(r_{\text{CH}}) \cdot \chi_{\text{OC,CC}}(r_{\text{OC}}, r_{\text{CC}}), \quad \text{mit} \quad (9.13)$$

$$\chi_{\text{OC,CC}}(r_{\text{OC}}, r_{\text{CC}}) = \chi_{\text{OC}}(r_{\text{OC}}) \cdot \chi_{\text{CC}}(r_{\text{CC}}) \quad \text{für den eindimensionalen Ansatz.} \quad (9.14)$$

Für die so separierten Kernwellenfunktionen ergibt sich eine Summation der zugehörigen Energieanteile zu:

$$E = E_b + E_{\text{CH}} + E_{\text{OC,CC}}, \quad \text{mit} \quad (9.15)$$

$$E_{\text{OC,CC}} = E_{\text{OC}} + E_{\text{CC}} \quad \text{im eindimensionalen Fall.} \quad (9.16)$$

Um den Zusammenhang zwischen den soeben definierten Energien und der durch Gleichung (9.6) bestimmten Bindungsenergie $e\text{BE}_{\nu^-, \nu^\circ} = (E_{\nu^\circ}^\circ - E_{\nu^-}^-)$ herstellen zu können, wird die Energiedifferenz $E_{\text{lin,lin}}$ zwischen den beiden Nullpunkten der Energieskalen (lineare Geometrie) von neutralem Molekül und Anion eingeführt:

$$\begin{aligned} e\text{BE}_{\nu^-, \nu^\circ} &= (E_{\nu^\circ}^\circ - E_{\nu^-}^-) = E_{\text{lin,lin}} + (E^\circ - E^-) \\ &= E_{\text{lin,lin}} + (E_b^\circ - E_b^-) + (E_{\text{CH}}^\circ - E_{\text{CH}}^-) + (E_{\text{OC,CC}}^\circ - E_{\text{OC,CC}}^-), \end{aligned} \quad (9.17)$$

Die in Gleichung (9.17) angegebenen Terme und die Quintupel ν^- und ν° werden im Abschnitt 9.3.3 genauer bestimmt.

Aus den Gleichungen (9.13) und (9.11) ergibt sich, daß der Franck–Condon Faktor sich in weitere Faktoren zerlegen läßt, wobei gilt:

$$\begin{aligned} \underbrace{|\langle l^\circ, \chi^\circ | l^-, \chi^- \rangle|^2}_f &= \underbrace{|\langle \chi_b^\circ | \chi_b^- \rangle|^2}_{f_b} \cdot \underbrace{|\langle \chi_{\text{CH}}^\circ | \chi_{\text{CH}}^- \rangle|^2}_{f_{\text{CH}}} \cdot \underbrace{|\langle \chi_{\text{OC,CC}}^\circ | \chi_{\text{OC,CC}}^- \rangle|^2}_{f_{\text{OC,CC}}} \quad \text{mit} \\ |\langle \chi_{\text{OC,CC}}^\circ | \chi_{\text{OC,CC}}^- \rangle|^2 &= |\langle \chi_{\text{OC}}^\circ | \chi_{\text{OC}}^- \rangle|^2 \cdot |\langle \chi_{\text{CC}}^\circ | \chi_{\text{CC}}^- \rangle|^2 = f_{\text{OC}} \cdot f_{\text{CC}} \quad \text{im eindimensionalen Fall.} \end{aligned} \quad (9.18)$$

9.3.3 Berechnung der Franck–Condon Faktoren

Den Franck–Condon Faktor f_b erhält man aus dem Betragsquadrat des Überlappintegrals der Biegeschwingungswellenfunktionen χ_b° und χ_b^- . Die Berechnung des rovibronischen bzw. Schwingungs–Rotationspektrum von HCCO (Abschnitt 8.7) und HCCO⁻ (Abschnitt 9.4.4) liefern diese Wellenfunktionen, wobei in beiden Fällen der gleiche Basissatz des Schwingungs–Rotationsanteils der Kernwellenfunktionen verwendet wird.

Damit gestaltet sich die Berechnung von f_b relativ einfach: Es sind sich entsprechende Koeffizienten b° und b^- zur gleichen Basisfunktion für das neutrale Molekül bzw. Anion zu multiplizieren, diese Produkte aufzusummieren und vom Ergebnis das Betragsquadrat zu bilden. Das größte Problem dabei ist die Indexverwaltung. Für die Berechnung von f_b wurde das Programm „fcf“ erstellt.

Für die Differenzen der Energieanteile zur Biegeschwingung ergibt sich der folgende Zusammenhang:

$$E_b^\circ - E_b^- = E_{K^\circ, i^\circ} - E_{K^-, i^-}, \quad (9.19)$$

und die entsprechenden Werte E_{K°, i° und E_{K^-, i^-} können zum Beispiel aus den Tabellen 8.8 und 9.3 entnommen werden.

Für den eindimensionalen Fall können die Franck–Condon Faktoren f_{CH} , f_{OC} und f_{CC} analytisch aus den Kraftkonstanten (oder Frequenzen), der reduzierten Masse und dem Abstand der Minimallagen durch direkte Berechnung des Überlappintegrals der zugehörigen Eigenfunktionen zum eindimensionalen harmonischen Oszillator (Hermiteische Polynome) bestimmt werden (beispielsweise mit dem Programm „1dfcf“). Alternative Berechnungsmöglichkeiten bestehen in der Bestimmung der Eigenfunktionen eines Zustands in der Basis des anderen Zustands (Programm „sig“) oder auch mit wesentlich allgemeiner gehaltenen Programmen zur Berechnung des Spektrums wie z. B. „hotfcht“ [120].

Für den zweidimensionalen Fall werden die harmonischer Näherung berechneten zugehörigen Normalkoordinaten wichtig. Sie werden für das neutrale Molekül und das zugehörige Anion bestimmt. Unter der Annahme, daß die Normalkoordinatenräume durch eine Drehung und eine nachfolgende Verschiebung ineinander übergeführt werden können, liefert das oben erwähnte Programm „hotfcht“ von Berger *et al.* [120] nach Eingabe von Frequenzen, Drehmatrix, reduzierte Masse und Verschiebungsvektor die zum Quantenzahlenpaar $(\nu_2^\circ, \nu_3^\circ)$ gehörenden Franck–Condon Faktor $f_{\text{OC,CC},\nu_2^\circ, \nu_3^\circ}$.

Für beide Fälle ergeben sich die Differenzen der Energieanteile zu den Streckschwingungen zu:

$$(E_{\text{CH}}^\circ - E_{\text{CH}}^-) = (E_{\text{CH},\nu_1^\circ}^\circ - E_{\text{CH},\nu_1^-}^-) = \left(\nu_1^\circ + \frac{1}{2}\right) \cdot \omega_{\text{CH}}^\circ - \left(\nu_1^- + \frac{1}{2}\right) \cdot \omega_{\text{CH}}^- \quad (9.20)$$

$$\begin{aligned} (E_{\text{OC,CC}}^\circ - E_{\text{OC,CC}}^-) &= (E_{\text{OC},\nu_2^\circ}^\circ - E_{\text{OC},\nu_2^-}^-) + (E_{\text{CC},\nu_3^\circ}^\circ - E_{\text{CC},\nu_3^-}^-) \\ &= \left[\left(\nu_2^\circ + \frac{1}{2}\right) \cdot \omega_{\text{OC}}^\circ - \left(\nu_2^- + \frac{1}{2}\right) \cdot \omega_{\text{OC}}^- \right] \\ &\quad + \left[\left(\nu_3^\circ + \frac{1}{2}\right) \cdot \omega_{\text{CC}}^\circ - \left(\nu_3^- + \frac{1}{2}\right) \cdot \omega_{\text{CC}}^- \right]. \end{aligned} \quad (9.21)$$

Damit ergibt sich aus (9.17) und (9.19) bis (9.21):

$$\begin{aligned} e\text{BE}_{\nu^-, \nu^\circ} &= E_{\text{lin,lin}} + (E_{K^\circ, i^\circ} - E_{K^-, i^-}) + \left[\left(\nu_1^\circ + \frac{1}{2}\right) \cdot \omega_{\text{CH}}^\circ - \left(\nu_1^- + \frac{1}{2}\right) \cdot \omega_{\text{CH}}^- \right] \\ &\quad + \left[\left(\nu_2^\circ + \frac{1}{2}\right) \cdot \omega_{\text{OC}}^\circ - \left(\nu_2^- + \frac{1}{2}\right) \cdot \omega_{\text{OC}}^- \right] + \left[\left(\nu_3^\circ + \frac{1}{2}\right) \cdot \omega_{\text{CC}}^\circ - \left(\nu_3^- + \frac{1}{2}\right) \cdot \omega_{\text{CC}}^- \right] \end{aligned} \quad (9.22)$$

$$\text{mit } \nu^\circ := (\nu_1^\circ, \nu_2^\circ, \nu_3^\circ, K^\circ, i^\circ) \quad \text{bzw.} \quad \nu^- := (\nu_1^-, \nu_2^-, \nu_3^-, K^-, i^-) \quad (9.23)$$

9.3.4 Temperaturabhängigkeit

Der Einfluß der Temperatur auf das Photodetachmentspektrum wird unter der Annahme simuliert, daß die Energieniveaus des Anions gemäß einer Boltzmannverteilung

$$N_{\nu^-} = e^{-\frac{E_{\nu^-}^- - E_{\nu_0^-}^-}{kT}}, \quad \text{mit } \nu_0^- = (0, 0, 0, 0, 1) \quad (9.24)$$

besetzt sind. Die Franck–Condon Faktoren werden mit den zugehörigen Boltzmannfaktoren N_{ν^-} gewichtet:

$$I \sim N_{\nu^-} \cdot f. \quad (9.25)$$

9.3.5 Vom einzelnen Übergang zur Intensitätsverteilung

Bisher wurde nur der Übergang von einem definierten Zustand des Anions zu einem definierten Zustand des neutralen Moleküls betrachtet. Am Spektrum nach Abbildung 9.4 sind Übergänge von und zu unterschiedlichen Zuständen beteiligt. Eine Intensitätsverteilung über der Bindungsenergie $e\text{BE}$ erhält man deshalb durch „Normierung“ der nach Gleichung (9.25) gegebenen Intensitäten für einen einzelnen Übergang mit der entsprechenden δ -Funktion (ordnet der Intensität den richtigen Platz im Spektrum zu) und Summation über die möglichen Anfangs- und Endzustände:

$$I(e\text{BE}) \sim \sum_{i,f} N_{\nu_i^-} \cdot f_{\nu_i^-, \nu_f^{\circ}} \cdot \delta \left(e\text{BE} - \left[E_{\nu_f^{\circ}}^{\circ} - E_{\nu_i^-}^- \right] \right). \quad (9.26)$$

9.3.6 Auflösung

Gleichung (9.26) liefert nur ein Strichspektrum. Um den Vergleich mit dem experimentellen Spektrum nach Abbildung 9.4 zu erleichtern, wird die in Gleichung (9.9) gegebene experimentelle Auflösung mit der Halbwertsbreite einer Gaußverteilung identifiziert und so eine Verbreiterung des Strichspektrums simuliert. Dazu wurde das von Marcus Gastreich entwickelte Programm „gauss“ zur Berechnung einer konstanten Gaußverbreiterung dahingehend erweitert, daß auch variable Gaußverbreiterungen bestimmt werden können. Eine Auflösung, die nach Gleichung (9.9) gegeben ist und als Halbwertsbreite verstanden werden kann, wurde im Programm „gauss“ implementiert. Formal ergibt sich dann die Intensitätsverteilung zu:

$$I(e\text{BE}) \sim \sum_{i,f} N_{\nu_i^-} \cdot f_{\nu_i^-, \nu_f^{\circ}} \cdot \underbrace{\frac{1}{a \left(E_{\nu_f^{\circ}}^{\circ} - E_{\nu_i^-}^- \right)} \cdot e^{-4 \ln 2 \cdot \left[\frac{e\text{BE} - \left(E_{\nu_f^{\circ}}^{\circ} - E_{\nu_i^-}^- \right)}{a \left(E_{\nu_f^{\circ}}^{\circ} - E_{\nu_i^-}^- \right)} \right]^2}}_{g_{\nu_i^-, \nu_f^{\circ}}(e\text{BE})}. \quad (9.27)$$

9.4 Berechnungen zum HCCO^- -Anion

Nachdem im vorherigen Abschnitt die Theorie und damit die notwendigen Größen und Parameter zusammengestellt wurden, geht es nun darum, die fehlenden für das HCCO^- -Anion in diesem Abschnitt zu bestimmen.

9.4.1 Die Potentialfläche für den X^1A' -Zustand des HCCO^- -Anions

Seeger [13] führte in ihrer Dissertation Berechnungen zum HCCO^- -Anion durch. In C_s -Symmetrie wurde von ihr eine fünfdimensionale Potentialfläche $V_s^- (\rho_1, \rho_2, r_{\text{OC}}, r_{\text{CC}}, r_{\text{CH}})$ mit dem CEPA-1 Verfahren und unter Verwendung eines aug-cc-pVTZ Basissatzes (ohne d -Funktionen am Wasserstoff) bestimmt. Die Potentialfläche ist durch die in Tabelle 8.19 in [13] gegebenen Koeffizienten charakterisiert.

Das Höhenlinienbild des Schnitts entlang der (ρ_1, ρ_2) -Ebene liefert qualitativ ein zu Abbildung 8.2 ähnliches Bild: Die projizierte Potentialfläche besitzt ein Minimum an der Stelle $(\rho_{1,s,\min}^-, \rho_{2,s,\min}^-) = (7.5^\circ, 41.6^\circ)$ (transplanare Geometrie) und bei linearer Geometrie ein Sattelpunkt. Die Barrierenhöhe zwischen diesen beiden stationären Punkten beträgt 227 cm^{-1} .

9.4.2 Harmonische Frequenzen des Anions

Mittels einer fünfdimensionalen Taylorentwicklung um die Minimalstelle der Potentialfläche V_s^- (1. Spalte in Tabelle 9.2) kann man die Kraftkonstantenmatrix mit den Elementen $F_{s,i,j}^-$ für das HCCO^- -Anion für diese Stelle erhalten:

$i \setminus j$	r_{OC}	r_{CC}	r_{CH}	ρ_1	ρ_2
r_{OC}	0.718724				
r_{CC}	0.076692	0.794498			
r_{CH}	0.000288	-0.005220	0.386344		
ρ_1	-0.001239	-0.022638	-0.002837	0.048233	
ρ_2	0.014175	-0.036348	-0.009894	-0.003620	0.008933

(9.28)

Dabei besitzen die Elemente die Einheiten $E_h \cdot a_0^{-2}$ für die Abstandskordinaten und $E_h \cdot \text{Å}^2 \cdot a_0^{-2}$ für die Winkelkoordinaten. Analog zu Abschnitt 8.5.2 ist zu erkennen, daß die $F_{s,i,r_{\text{CH}}}^-$ -Kraftkonstanten mehr als alle anderen diagonal dominant sind.

Aus Matrix 9.28 lassen sich die harmonischen Frequenzen berechnen, die in Tabelle 9.1 angegeben sind.

Autor	Streckschwingungen			Biegeschwingungen	
	$\omega_1^- = \omega_{\text{CH}}^-$	$\omega_2^- = \omega_{\text{OC}}^-$	$\omega_3^- = \omega_{\text{CC}}^-$	ω_4^-	ω_5^-
Diese Arbeit	3336.9	2107.4	1266.3	591.2	402.0

Tabelle 9.1: Für die Gleichgewichtsgeometrie berechnete harmonische Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) basierend auf der Potentialfläche von Seeger [13].

Im Vergleich zu den UCCSD(T)/cc-pVTZ Rechnungen von Szalay *et al.* zum neutralen Molekül ändert sich von den Streckschwingungsfrequenzen ω_2 mit 8 cm^{-1} am wenigsten. Die zur C–H-Koordinate gehörende Frequenz ω_1 verringert sich um 34 cm^{-1} , was nach dem oben erwähnten nahezu ausschließlich auf die kleinere diagonale Kraftkonstante $F_{s,r_{\text{CH}},r_{\text{CH}}}^-$ zurückzuführen ist. Die niedrigste Streck- und die höchste Biegeschwingungsfrequenz erhöhen sich um 17 cm^{-1} bzw. 23 cm^{-1} und die massivste Änderung widerfährt der niedrigsten Biegeschwingungsfrequenz, die um 109 cm^{-1} kleiner wird. Das ist auf die verringerte Barrierenhöhe zurückzuführen.

9.4.3 Einfluß von Verfahren und Basissatz

Neben der Potentialfläche für das HCCO^- -Anion mit dem CEPA-1 Verfahren wurde von der Botschwina-Gruppe die Gleichgewichts- und die lineare Geometrie mit Hilfe von CCSD(T)-Rechnungen bei Verwendung von unterschiedlichen Basissätzen eingehender untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9.2 zusammengetragen und beinhalten die CEPA-1- und CCSD(T)-Ergebnisse aus der Dissertation von Seeger[13], sowie neuere CCSD(T)-Rechnungen

Autor	Seeger		Botschwina		
Verfahren	CEPA-1	CCSD(T)	CCSD(T)		
korrelierte Elektronen	alle		valenz		alle
Basissatz	aug-cc-pVTZ ²		aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVQZ	aug-cc-pCVQZ
Anzahl cGTO	151		161	286	352
Spaltennummer	1	2	3	4	5
Gleichgewichtsgeometrie					
r_{OC}	1.2192	1.2226	1.2279	1.2249	1.2224
r_{CC}	1.2591	1.2635	1.2711	1.2664	1.2635
r_{CH}	1.0676	1.0694	1.0724	1.0709	1.0695
ρ_1 in $^\circ$	7.5	7.9	8.4	8.1	7.9
ρ_2 in $^\circ$	41.6	41.1	43.4	42.1	41.5
$E + 151 E_{\text{h}}$			-0.775070	-0.813815	-0.982187
Lineare Geometrie					
r_{OC}	1.2283	1.2310	1.2376	1.2338	1.2315
r_{CC}	1.2375	1.2426	1.2468	1.2437	1.2409
r_{CH}	1.0581	1.0600	1.0602	1.0598	1.0585
$E + 151 E_{\text{h}}$			-0.772686	-0.811864	-0.980433
Barriere in cm^{-1}	227	272	523	428	385

Tabelle 9.2: Vergleich der Geometrien, Energien und Barrierenhöhen von CEPA-1 und Coupled-Cluster Rechnungen mit unterschiedlichen Basissätzen für das HCCO^- -Anion.

²Ohne d -Funktionen am Wasserstoff.

von Botschwina [5]. Der Tabellenaufbau entspricht dem der Tabelle 8.5 und die Erläuterungen sollen hier nicht wiederholt werden, sondern können im Abschnitt 8.6.1 nachgeschlagen werden.

Vergleicht man die Geometrien, so stellt man fest, daß Seegers CCSD(T)-Rechnung (Spalte 2) für die Gleichgewichtsgeometrie nahezu perfekt die Ergebnisse von Botschwinas Rechnung mit dem größten Basissatz (aug-cc-pCVQZ, Spalte 5) vorgegeben hat: Die Abstandskordinaten unterscheiden sich maximal um $\Delta r_{\text{OC},s,\text{aug-cc-pVTZ},\text{aug-cc-pCVQZ}}^- = 0.0002 \text{ \AA}$, der Wert von ρ_1 stimmt in beiden Fällen überein und der ρ_2 -Wert unterscheidet sich um $\Delta \rho_{2,s,\text{aug-cc-pVTZ},\text{aug-cc-pCVQZ}}^- = 0.4^\circ$. Für die lineare Geometrie sind die Abweichungen der Bindungslängen etwas größer und betragen: $\Delta r_{\text{OC},s,\text{aug-cc-pVTZ},\text{aug-cc-pCVQZ}}^- = 0.0005 \text{ \AA}$, $\Delta r_{\text{CC},s,\text{aug-cc-pVTZ},\text{aug-cc-pCVQZ}}^- = 0.0017 \text{ \AA}$ und $\Delta r_{\text{CH},s,\text{aug-cc-pVTZ},\text{aug-cc-pCVQZ}}^- = 0.0015 \text{ \AA}$. Für Seegers CCSD(T)-Rechnung würde der verwendete Basissatz implizieren, nur die Valenzelektronen zu korrelieren. Die Korrelation aller Elektronen simuliert für die Geometrien eine solche Rechnung für einen aug-cc-pCVQZ-Basissatz (also ausreichende Flexibilität für die Core-Elektronen).

Die Rechnungen von Botschwina (Spalten 3 bis 5), zeigen für alle Größen eine monotonen Verhalten. Stellt man ihnen die Rechnungen von Seeger gegenüber, so daß Spalte 1 und Spalte 3 bzw. Spalte 2 und Spalte 5 sich entsprechen, so erkennt man ein gegenläufiges Verhalten der entsprechenden Größen.

Der Vergleich von Seegers CEPA-1- und CCSD(T)-Rechnung liefert für die Gleichgewichtsgeometrie und für die lineare Geometrie bei sich entsprechenden Bindungslängen nahezu identische Abweichungen: $\Delta r_{\text{OC},s,\text{CEPA-1},\text{CCSD(T)}}^- \approx 0.003 \text{ \AA}$, $\Delta r_{\text{CC},s,\text{CEPA-1},\text{CCSD(T)}}^- \approx 0.005 \text{ \AA}$ und $\Delta r_{\text{CH},s,\text{CEPA-1},\text{CCSD(T)}}^- \approx 0.002 \text{ \AA}$. Die Winkelkoordinaten (Gleichgewichtsgeometrie) unterscheiden sich um $\Delta \rho_{1,s,\text{CEPA-1},\text{CCSD(T)}}^- = 0.4^\circ$ und $\Delta \rho_{2,s,\text{CEPA-1},\text{CCSD(T)}}^- = 0.5^\circ$.

Bei Betrachtung der Barrierenhöhe erkennt man an Botschwinas Rechnungen, daß mit sich vergrößerndem Basissatz bis hin zum aug-cc-pCVQZ-Basissatz (dann auch entsprechender Korrelation der Core-Elektronen) die Barrierenhöhe monoton von

$$\begin{aligned} E_{\text{Barr, aug-cc-pVTZ, valenz, CCSD(T)}}^- &= 523 \text{ cm}^{-1} && \text{zunächst um } 95 \text{ cm}^{-1} \text{ auf} \\ E_{\text{Barr, aug-cc-pVQZ, valenz, CCSD(T)}}^- &= 428 \text{ cm}^{-1} && \text{und schließlich um } 43 \text{ cm}^{-1} \text{ auf} \\ E_{\text{Barr, aug-cc-pCVQZ}}^- &= 385 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

abnimmt. Damit ergeben sich – im Gegensatz zur Geometrie – deutliche Unterschiede zwischen den CCSD(T)-Rechnung von Seeger und Botschwinas Rechnung mit der größten Basis (Spalte 2 bzw. Spalte 5). Die Korrelation aller Elektronen senkt die Barriere bei Seegers CCSD(T)-Rechnung auf $E_{\text{Barr, aug-cc-pVTZ, alle, CCSD(T)}}^- = 272 \text{ cm}^{-1}$ also um 113 cm^{-1} gegenüber der Rechnung dargestellt in Spalte 5. Das Absenken der Barrierenhöhe durch das unangebrachte Korrelieren aller Elektronen führt in diesem Fall zu einer zu tiefen Barriere. Bei Vergleich von Seegers Rechnungen untereinander liefert die CEPA-1-Rechnung (Spalte 1) eine nochmal um 45 cm^{-1} auf $E_{\text{Barr, aug-cc-pVTZ, alle, CEPA-1}}^- = 227 \text{ cm}^{-1}$ verringerte Barrierenhöhe gegenüber der CCSD(T)-Rechnung (Spalte 2).

9.4.4 Diskussion des Termschemata, Vergleich zum neutralen Molekül

Für die nun folgende Berechnung des Schwingungs-Rotationsspektrum für den X^1A' -Grundzustand des HCCO^- wurde die mit dem CEPA-1 Verfahren in C_s -Symmetrie berechnete fünfdimensionale Potentialfläche $V_s^-(\rho_1, \rho_2, r_{\text{OC}}, r_{\text{CC}}, r_{\text{CH}})$ verwendet. Um die in Abschnitt 8.7 beschriebenen Verfahren anwenden zu können, wurde eine Projektion auf eine dreidimensionale Fläche $\tilde{V}_s^-(\rho_1, \rho_2, \gamma)$ durchgeführt, indem alle Streckschwingungskordinaten relaxiert wurden. Die Abhängigkeit vom Torsionswinkel $\gamma = \varphi_1 - \varphi_2$ erhält man durch Zuordnung gemäß Gleichung (8.2) in Unterabschnitt 8.3.6.

Das berechnete Termschema für den elektronischen Grundzustand von HCCO^- ist in Abbildung 9.5 dargestellt, die zugehörigen Termwerte sind in Tabelle 9.3 zusammengefaßt.

Außer der im vorherigen Abschnitt 9.4.1 erläuterten Dimensionsreduzierung wurden keine weiteren Skalierungen der Potentialfläche vorgenommen. Gegenüber dem neutralen Molekül hat sich die Barrierenhöhe abgesenkt und die Gleichgewichtsgeometrie (siehe auch Tabelle 9.2) ist näher an die Linearität herangerückt. Dadurch

1. wird das Spektrum weiter zu höheren Energien hin verschoben,
2. ist die Biegeschwingungsfrequenz ω_{\parallel}^- in harmonischer Näherung kleiner als für HCCO und
3. durch die fehlende Renner-Teller Kopplung ist das Spektrum wesentlich klarer strukturiert.

Auf den ersten Blick ist es mit dem in Abbildung 8.11 in Unterabschnitt 8.7.4.2 dargestellten Schema zu vergleichen. Die aus dem berechneten Spektrum ableitbaren Parameter, die man verwenden könnte, um das im Abschnitt 8.7.1.1 vorgestellte didaktische Modell 1 an das Termschema von HCCO^- anzupassen, sind in Tabelle 9.4 zusammengefaßt.

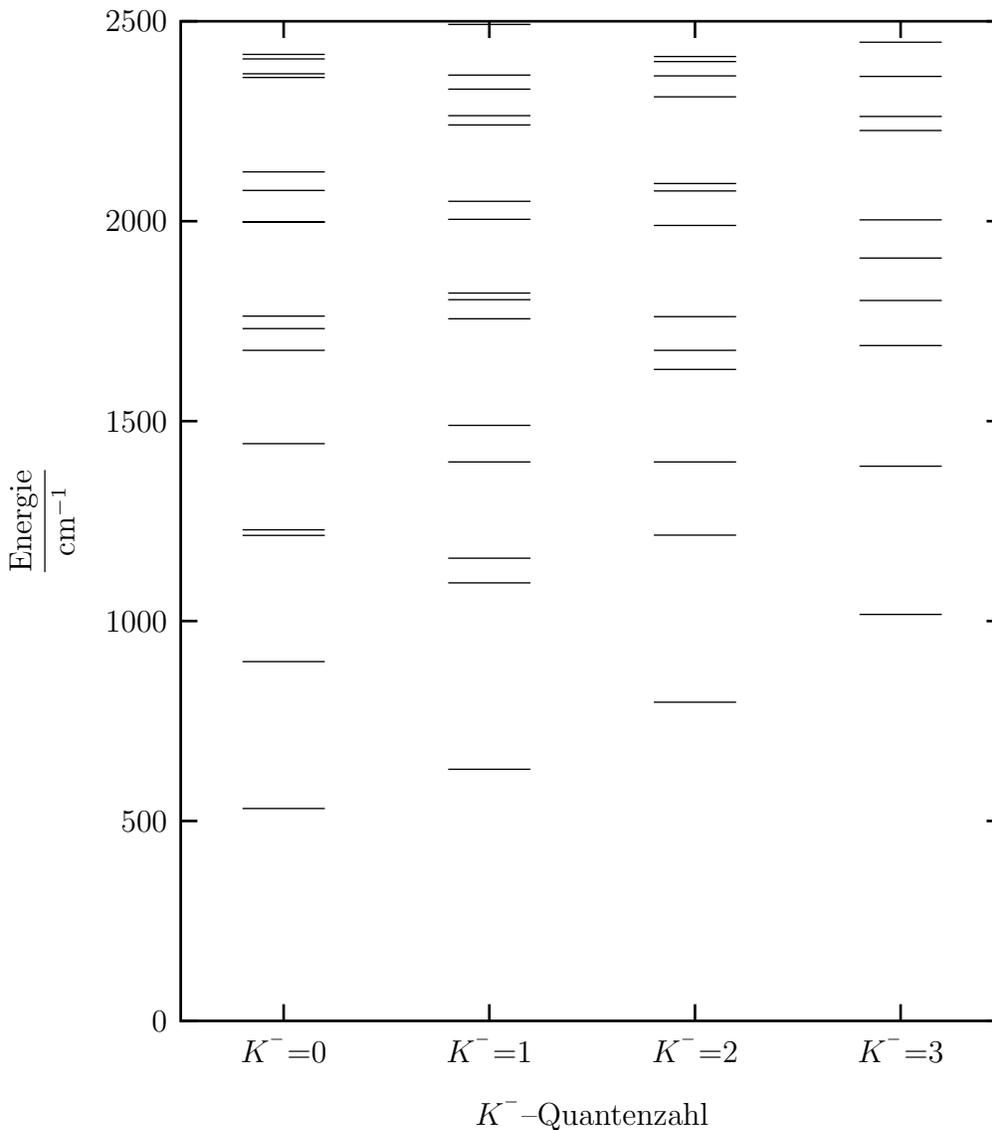


Abbildung 9.5: Niedrigliegende Schwingungs-Rotationsniveaus für den elektronischen X^1A' -Zustand von HCCO^- in Abhängigkeit von der Quantenzahl $K^- = l_1^- + l_2^-$. Der Ursprung der Energieskala bezeichnet die Energie für lineare Kerngeometrie.

Der deutlichste Unterschied zu den HCCO -Spektren ist der, daß der Parameter $(2I^-)^{-1}$ über dreimal so groß ist wie im Falle von HCCO . Damit schließt sich die Lücke zwischen der $(\nu_s^- = 1)$ -Bande und der $(\nu_s^- = 2)$ -Bande schon ab $K^- = 1$, um sich dann ab $K^- = 3$ zu überlappen. Die energetisch tiefstliegenden Niveaus der $(2,0)$ - und der $(2,2)$ -Leiter sind entartet, woraus zu schließen ist, daß die im Abschnitt 8.7.4 aufgetretene Aufhebung der Entartung durch den Renner-Teller Effekt verursacht wird.

Die Biegeschwingungsfundamentalen liegen mit 565 cm^{-1} um 26 cm^{-1} beziehungsweise mit 367 cm^{-1} um 35 cm^{-1} unter ihren in harmonischer Näherung berechneten Gegenstücken (siehe auch Tabelle 9.1).

Während sich die Frequenz des $\rho_{\text{Mep},\perp}$ -Obertons im Vergleich zur zugehörigen Fundamentalen kaum ändert, liegt sie für die $\rho_{\text{Mep},\parallel}$ -Koordinate deutlich höher als der Grundton. Das bedeutet, daß sich hier das Überschwingen der linearen Geometrie bemerkbar macht.

Nummer des Niveaus i^-	$K^- = 0$ $E_{K^- = 0, i^-}$	$K^- = 1$ $E_{K^- = 1, i^-}$	$K^- = 2$ $E_{K^- = 2, i^-}$	$K^- = 3$ $E_{K^- = 3, i^-}$
1	531	630	797	1017
2	898	1096	1215	1387
3	1214	1157	1398	1689
4	1228	1398	1629	1802
5	1443	1489	1677	1908
6	1677	1756	1761	2004
7	1732	1804	1989	2227
8	1763	1820	2075	2262
9	1997	2005	2094	2362
10	1998	2049	2311	2447
11	2077	2241	2363	
12	2124	2264	2399	
13	2360	2330	2412	
14	2369	2365		
15	2406	2492		
16	2417			

Tabelle 9.3: Niedrigliegende Schwingungs–Rotationsniveaus für den elektronischen X^1A' -Zustand von HCCO^- in Abhängigkeit von der Quantenzahl $K^- = l_1^- + l_2^- = 0, \dots, 3$. Die Termwerte E_{K^-, i^-} sind in Wellenzahlen angegeben und beziehen sich auf die Energie der linearen Geometrie. In der verkürzten Indizierung der Energie E_{K^-, i^-} bezeichnet der erste Index die Quantenzahl K^- und der zweite Index die Nummer des i^- des Niveaus (für jedes K^- in energetischer Reihenfolge, beginnend mit dem kleinsten Wert).

Parameter	Beteiligte Niveaus ($K_{i^-}^-, i^-$) ($K_{j^-}^-, j^-$)		Wert in cm^{-1} $E_{K_{i^-}^-, i^-} - E_{K_{j^-}^-, j^-}$	Übergang der Rotationsleitern
$\omega_{\perp, 0}^-$	(1,2)	(0,1)	565	(0, 0) \rightarrow (1, 1)
$\omega_{\perp, 1}^-$	(2,6)	(1,2)	581	(1, 1) \rightarrow (2, 2)
$\omega_{\parallel, 0}^-$	(0,2)	(0,1)	367	(0, 0) \rightarrow (1, 0)
$\omega_{\parallel, 1}^- =: 2\omega_l^-$	(0,5)	(0,2)	545	(1, 0) \rightarrow (2, 0)
$(2I^-)^{-1}$	(1,1)	(0,1)	99	
$E_{\Delta l_{\perp}^- = 2, K^- = 0}$	(0,4)	(0,3)	14	(1, 1) \rightarrow (1, -1)
$E_{\Delta l_{\perp}^- = 2, K^- = 1}$	(1,4)	(1,2)	302	(1, 1) \rightarrow (1, -1)

Tabelle 9.4: Parameter, die mit Hilfe von Abbildung 9.5 für das unskalierte Potential für den X^1A' -Zustand von HCCO^- abgeleitet wurden.

Hauptsächlich durch die steiler verlaufenden Leitern wird das Spektrum näher an das didaktische Modell 2 herangeführt. Das zeigt sich auch an deren Abfolge für $K^- = 3$.

Gesamt gesehen liegt das Spektrum von HCCO^- näher beim idealisierten Modell 2 als die Spektren von HCCO ; jedoch läßt sich darin die gewinkelte Gleichgewichtsstruktur immer noch ablesen.

9.5 Auf dem Weg zur Simulation

Nun kann die Simulation auf den Weg gebracht werden. Zunächst sollen die zu behandelnden Potentialflächen ausgewählt werden.

9.5.1 Skalierung der HCCO^- -Flächen

Für HCCO^- wird die in Spalte 1 von Tabelle 9.2 angegebene Geometrie verwendet (also für die Biegeschwingungskordinaten $\rho_{1,s,\min}^- = 7.5^\circ$ und $\rho_{2,s,\min}^- = 41.6^\circ$). Wegen der geringen Abweichungen in den Winkelkoordinaten, die sich für das Anion ergeben, wurde auf die Skalierung der Geometrie verzichtet. Für HCCO^- ist der Einfluß der Barrierenhöhe auf die betrachteten Niveaus (siehe Abschnitt 9.5.3) als gering anzusehen, denn schon aus den vibronischen Spektren für das neutrale Molekül hat sich ergeben, daß sich die Differenz der Termwerte der (0,0)-Leiter nur in geringem Maße ändert, selbst wenn heftig an der Barrierenhöhe und der Geometrie geschraubt wird. Darüberhinaus ist festzustellen, daß sich auch die Charaktere der χ_b^- -Funktionen nur unwesentlich verändern. Aus diesem Grund wird die Barrierenhöhe ebenfalls nicht skaliert und damit findet die von Seeger mit dem CEPA-1-Verfahren berechnete Potentialfläche von HCCO^- unskaliert Eingang in das Photodetachmentspektrum.

9.5.2 Skalierung der HCCO -Flächen

Für das HCCO -Molekül haben Barrierenhöhe und Geometrie hingegen einen gewichtigen Einfluß, was die folgenden Abschnitte zeigen werden, denn es sind Übergänge zu beliebigen und nicht nur den untersten Niveaus möglich. Folglich werden die Kombinationen von „Barrierenhöhe/Geometrie“ gewählt, für die schon die vibronischen Spektren ausführlich diskutiert wurden (Abschnitt 8.7.4). Betrachtet man die Methoden und Basissatzgröße, so erwartet man, daß die Kombination „Barrierenhöhe 643 cm^{-1} /Geometrie 3“ die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment liefert.

Andersherum kann das experimentelle Spektrum für eine genauere Bestimmung der Gleichgewichtsgeometrie und der Barrierenhöhe zur Linearität beim HCCO -Radikal (bei fest vorgegebenen Werten für HCCO^-) verwendet werden. Dies wird in Abschnitt 9.6.6 genauer untersucht.

9.5.3 Berechnung der Boltzmannfaktoren

Nach Gleichung 9.24 können nun unter der Annahme der Schwingungs-Rotationstemperatur $T_{\text{SR}} = 200 \text{ K}$ (vergleiche Abschnitt 9.2.1) für die niedrigliegenden Niveaus des HCCO^- -Termschemas (siehe auch Abbildung 9.5 und Tabelle 9.3) die zugehörigen Boltzmannfaktoren berechnet werden. Sie sind in Tabelle 9.5 angegeben.

Im folgenden betrachten wir deshalb nur Franck-Condon Faktoren für Übergänge von den für $K^- = 0, 1, 2$ jeweils niedrigstliegenden Zuständen (zugehöriger Termwert $E_{K^-,1}$). Nur für diese Zustände ist der zugehörige Franck-Condon Faktor groß genug, um einen nicht vernachlässigbaren Beitrag zum Spektrum zu induzieren.

Das bedeutet aber auch, daß keine der Streckschwingungen angeregt sein kann, denn durch die hohe Differenz der Energien in Gleichung (9.24) wäre der zugehörige Boltzmannfaktor $N_{\nu_i}^-$

Nummer i^- des Niveaus	K^- -Quantenzahl	Termwert E_{K^-,i^-}	Boltzmannfaktor $N_{\nu_i^-}$
1	0	531	1.0000
1	1	630	0.4916
1	2	797	0.1475
2	0	898	0.0711

Tabelle 9.5: Boltzmannfaktoren für die niedrigsten vier Niveaus des Termschemas von HCCO^- . Die Termwerte sind in Wellenzahlen angegeben. Zur Indizierung von E_{K^-,i^-} und Bedeutung von i^- siehe Unterschrift zu Tabelle 9.3.

entsprechend vernachlässigbar klein. Damit haben die zu betrachtenden ν_i^- das folgende Aussehen:

$$\nu_i^- = (0, 0, 0, K^-, i^-). \quad (9.29)$$

9.6 Simulation ohne Streckschwingungsanregung

9.6.1 Grundsätzliches

Zunächst soll es um den unteren Teil des Photoelektronenspektrums gehen. Es findet demnach kein Übergang zu einem Zustand des neutralen Moleküls statt, indem auch nur eine Streck-schwingung angeregt ist. Analog zu Gleichung (9.29) gilt also entsprechend für ν_f° :

$$\nu_f^\circ = (0, 0, 0, K^\circ, i^\circ). \quad (9.30)$$

Damit folgt aus Gleichung (9.22) für die auf der Abszisse aufgetragene Energiedifferenz:

$$e\text{BE}_{\nu_i^-, \nu_f^\circ} = \underbrace{E_{\text{lin,lin}} + \frac{1}{2} \left[\left(\omega_{\text{CH}}^\circ - \omega_{\text{CH}}^- \right) + \left(\omega_{\text{OC}}^\circ - \omega_{\text{OC}}^- \right) + \left(\omega_{\text{CC}}^\circ - \omega_{\text{CC}}^- \right) \right]}_{E_{\text{const}}} + (E_{K^\circ, i^\circ} - E_{K^-, i^-}). \quad (9.31)$$

Also ergibt sich nur eine Abhängigkeit von der Differenz der Biegeschwingungsenergien. Analog ist für die Intensität dann nur der Franck–Condon Faktor f_b maßgeblich. Gleichung (9.18) führt zu:

$$\begin{aligned} f_{\nu_i^-, \nu_f^\circ} &= f_b(K^-, i^- \rightarrow K^\circ, i^\circ) \cdot \underbrace{f_{\text{CH}}(\nu_1^- = 0 \rightarrow \nu_1^\circ = 0) \cdot f_{\text{OC,CC}}(\nu_2^- = \nu_3^- = 0 \rightarrow \nu_2^\circ = \nu_3^\circ = 0)}_{f_{\text{const}}} \\ &= f_b(K^-, i^- \rightarrow K^\circ, i^\circ) \cdot f_{\text{const}} \end{aligned} \quad (9.32)$$

Damit folgt aus Gleichung (9.27):

$$I(e\text{BE}) \sim \sum_{i,f} N_{\nu_i^-} \cdot f_{\nu_i^-, \nu_f^\circ} \cdot g_{\nu_i^-, \nu_f^\circ}(e\text{BE}) \quad (9.33)$$

$$\sim \sum_{i,f} N_{\nu_i^-} \cdot f_b(K^-, i^- \rightarrow K^\circ, i^\circ) \cdot g_{\nu_i^-, \nu_f^\circ}(e\text{BE}). \quad (9.34)$$

9.6.2 Kalibrierung des simulierten Spektrums

Um einen Vergleich zwischen dem experimentellen und dem simulierten Spektrum zu ermöglichen, wird letzteres entlang der Energieachse verschoben und gleichzeitig entlang der Intensitätsachse skaliert, so daß das Maximum des intensivsten Peaks (=Peak 0) mit dem experimentellen Peak *A* übereinstimmt.

Wie soll jetzt die Übereinstimmung von experimentellem und simuliertem Spektrum quantifiziert werden? Als Indikator für die Übereinstimmung richten wir unser Augenmerk auf die Kongruenz des Peaks *B* aus dem Experiment mit dem ersten Peaks (=Peak 1) rechts vom Referenzpeak in der Simulation.

Im folgenden werden die unterschiedlichen Einflüsse auf das simulierte Spektrum nacheinander betrachtet.

9.6.3 Einfluß der Geometrie

In Abbildung 9.6 sind gaußverbreiterte Strichspektren für die Barrierenhöhe 981 cm^{-1} und drei unterschiedliche Gleichgewichtsgeometrien von HCCO (Geometrie 1, Geometrie 2 und Geometrie 3 nach Tabelle 8.6) dargestellt und werden mit dem experimentellen Spektrum verglichen.

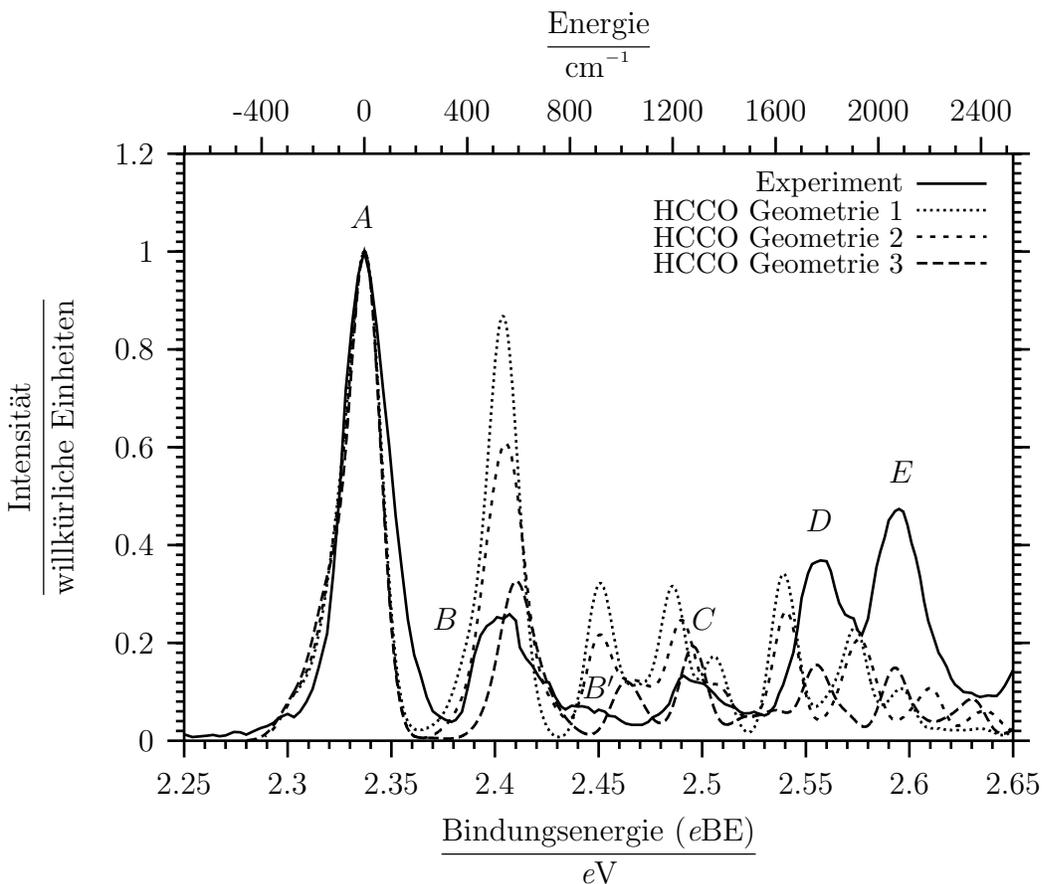


Abbildung 9.6: Gaußverbreitertes Strichspektrum für die feste Barrierenhöhe von 981 cm^{-1} und unterschiedliche Gleichgewichtsgeometrien von HCCO (die Spalten 1, 2 und 4 in Tabelle 8.6) im Vergleich mit dem Experiment.

Die Intensität von Peak 1 verändert sich stark mit den beiden Biegeschwingungskordinaten. Je linearer die Gleichgewichtsgeometrie von HCCO ist, desto kleiner ist die Intensität von Peak 1. Die beste Übereinstimmung mit der experimentellen Intensität wird für die „linearste“ Geometrie erhalten (=Geometrie 3).

Betrachtet man die Lage der Peaks, so scheint nur die Änderung der Koordinate ρ_2 wichtig zu sein, und Geometrie 2 zeigt unter diesem Aspekt die beste Übereinstimmung mit dem Experiment. Für die meisten anderen, in Abbildung 9.6 dargestellten Peaks bleiben die oben angegebenen Aussagen gültig. Demnach beeinflusst die Geometrie sowohl die Intensität, als auch die Lage der Peaks.

Dadurch daß

1. die Termwerte des vibronischen Spektrums von HCCO und
2. die Intensitäten, die zu den Übergängen in die entsprechenden Zustände gehören,

von der Gleichgewichtsgeometrie von HCCO abhängen, wird eine Verschiebung der Peaks entlang der Energieachse bewirkt: Das geschieht folgendermaßen: Einerseits wird die Verschiebung der Lage der Peaks durch die Veränderung der HCCO–Termwerte mit der Gleichgewichtsgeometrie verursacht. Andererseits beeinflussen Veränderungen der Intensitätsverteilung innerhalb eines „Pakets“ von Übergängen, die sich schließlich zu einem Peak summieren, ebenfalls die Lage des Peakmaximums.

9.6.4 Einfluß der Barrierenhöhe

Wie in Abschnitt 8.7.4 dargelegt ist, schlägt sich die Barrierenhöhe in nicht zu vernachlässigender Art und Weise im Spektrum nieder. Um diesen Effekt zu untersuchen, wurde die Barrierenhöhe für eine fest vorgegebene Geometrie (Geometrie 3 wurde ausgewählt) variiert. In Abbildung 9.7 werden dem experimentellen Ergebnissen berechnete gaußverbreiterte Spektren bei Barrierenhöhen von 643 cm^{-1} bzw. 981 cm^{-1} gegenübergestellt.

Betrachtet man die zwei niedrigstenergetischen Peaks des berechneten Spektrums rechts vom Referenzpeak (also Peak 1 und 2), so hat die Barrierenhöhe zwar kaum Einfluß auf die Intensität, wohl aber auf die Lage der Peaks. In diesem Fall ist eine höhere Barriere für größere Kraftkonstanten und folglich auch für einen größeren HCCO–Termwert des Hauptbeitrags der entsprechenden Peaks verantwortlich (näheres ist den Tabellen 9.6 und 9.7 zu entnehmen. Die dort bezeichneten Niveaus finden sich in den Tabelle 9.3 und den Abbildungen 8.12 und 8.11). Für Peak 1 werden in beiden Fällen die HCCO–Termwerte der Hauptbeiträge mit ($K^\circ = 1, i^\circ = 3$) bezeichnet. Bei Peak 2 ist für eine Barrierenhöhe von 643 cm^{-1} der Termwert mit der Bezeichnung ($K^\circ = 0, i^\circ = 7$) und für eine Barrierenhöhe von 981 cm^{-1} der Termwert mit der Bezeichnung ($K^\circ = 1, i^\circ = 5$) dominant.

Für die Simulation, die eine Barrierenhöhe von 981 cm^{-1} verwendet, wird eine gute Übereinstimmung mit dem Peak *C* aus dem Experiment erreicht. Die Peaks *C* bis *E* werden gegenüber der Rechnung bei 643 cm^{-1} Barrierenhöhe intensiver simuliert und passen somit zunächst besser zum Experiment.

Andererseits ist Peak *B'* besser mit der Simulation unter Verwendung einer Barrierenhöhe von 643 cm^{-1} zu vereinbaren und die in Tabelle 8.5 zusammengefaßten Ergebnisse preferieren eindeutig eine Barrierenhöhe von ungefähr 640 cm^{-1} .

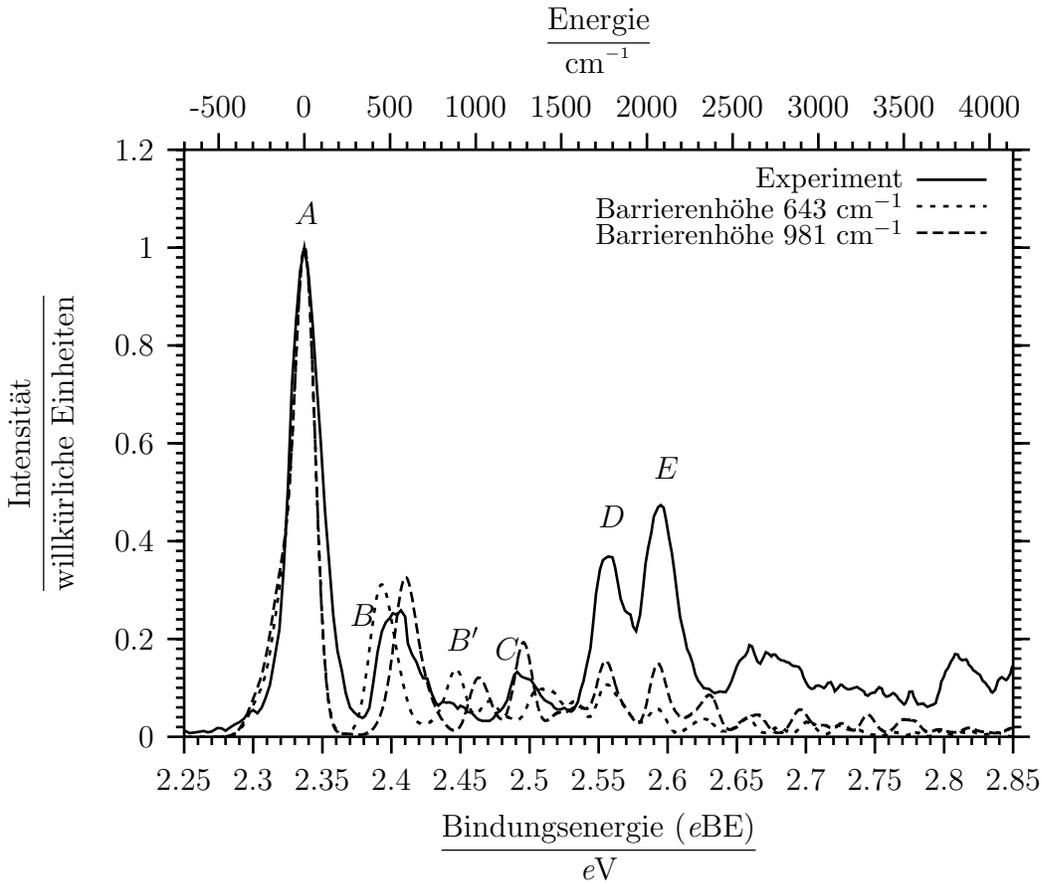


Abbildung 9.7: Gaußverbreitertes Strichspektrum für die Geometrie 3 (Spalte 4 in Tabelle 8.6) und unterschiedliche Barrierenhöhen im Vergleich mit dem Experiment.

So ist kaum zu entscheiden, für welche Barrierenhöhe die Simulation nun besser mit dem Experiment übereinstimmt. Die Untersuchungen werden deshalb hier für beide Barrierenhöhen fortgesetzt.

9.6.5 Zuordnungen im niederenergetischen Teil des Spektrums

Nun sollen die Zuordnungen diskutiert werden, die wir aus der Betrachtung des alleinig durch Biegeschwingungen geprägten Teil des Spektrums erhalten.

Um die experimentellen von den berechneten Peaks unterscheiden zu können, wird eine Peakbezeichnung $b = 0, 1, \dots$ (in energetischer Reihenfolge) für die Biegeschwingungen im simulierten Spektrum eingeführt. Diese Bezeichnungen unterscheiden sich nicht von den angedeuteten Peakbezeichnungen im theoretischen Spektrum, solange nur der biegeschwingungsgeprägte Teil des Spektrums betrachtet wird. Zum Tragen kommt die Bezeichnung erst, wenn zusätzlich Streckschwingungen (siehe auch Abschnitt 9.7.5) ins Spiel kommen.

9.6.5.1 Die Hauptbeiträge zu den berechneten Peaks für eine Barrierenhöhe von 643 cm^{-1}

Im folgenden werden nun für eine Barrierenhöhe von 643 cm^{-1} die in Tabelle 9.6 angegebenen Hauptbeiträge zu den acht energetisch niedrigstliegenden Peaks des theoretischen Spektrum genauer analysiert.

Peakbezeichnung		zugeordneter Übergang					
Theorie	Experiment	Energie	Intensität	HCCO ⁻ -Zustand		HCCO-Zustand	
				K^-	i^-	K^o	i^o
0	A	-267	0.070	2	1	1	1
		-130	0.266	1	1	0	1
		-1	0.574	0	1	1	1
		10	0.311	1	1	2	1
		12	0.095	2	1	3	1
1	B	418	0.086	0	1	1	2
		457	0.174	0	1	1	3
		534	0.075	1	1	2	3
2	B'	893	0.101	1	1	0	7
3		1081	0.034	1	1	0	10
4		1335	0.026	0	1	1	11
		1349	0.026	0	1	1	12
		1394	0.021	0	1	1	13
		1458	0.052	0	1	1	14
5		1581	0.032	0	1	1	16
		1593	0.019	1	1	2	15
6	D	1738	0.020	1	1	0	23
		1758	0.035	1	1	2	20
		1846	0.019	1	1	0	25
7	E	2084	0.018	1	1	0	32

Tabelle 9.6: Zuordnungen für den Anteil des Spektrums, wo hauptsächlich Biegeschwingungen wichtig sind. Für HCCO wurde die dritte Geometrie und eine Barrierenhöhe von 643 cm^{-1} ausgewählt. Die Schwingungstemperatur beträgt 200 K. i^- und i^o numerieren die zur entsprechenden K^- -Quantenzahl zugehörigen Niveaus in energetischer Reihenfolge.

Das zugehörige Strichspektrum und das daraus abgeleitete gaußverbreiterte Spektrum sind in Abbildung 9.8 dargestellt.

Peak 0 stellt eine Kombination von fünf Übergängen ausgehend von den drei betrachteten Niveaus des HCCO⁻-Anions zu den vier niedrigstliegenden Niveaus des neutralen Moleküls dar.

Peak 1 setzt sich aus Beiträgen von drei Übergängen zusammen: Zwei von ihnen führen vom niedrigsten Zustand für die Quantenzahl $K^- = 0$ zum zweiten bzw. dritten Niveau für $K^o = 1$, der dritte Übergang entspricht dem zweiten, wobei die zugehörigen K^- -Quantenzahlen um eins erhöht sind. Peak 1 kann dem experimentellen Peak B zugeordnet werden, da sowohl Lage, als auch Intensität gut übereinstimmen.

Die Peaks mit den Nummern 2 und 3 werden von einem Übergang vom niedrigsten Zustand mit der Quantenzahl $K^- = 1$ zum siebten bzw. zehnten Energieniveau für $K^o = 0$ dominiert. Peak 2 zeigt in der Lage eine gute Übereinstimmung mit dem Peak B' im experimentellen Spektrum,

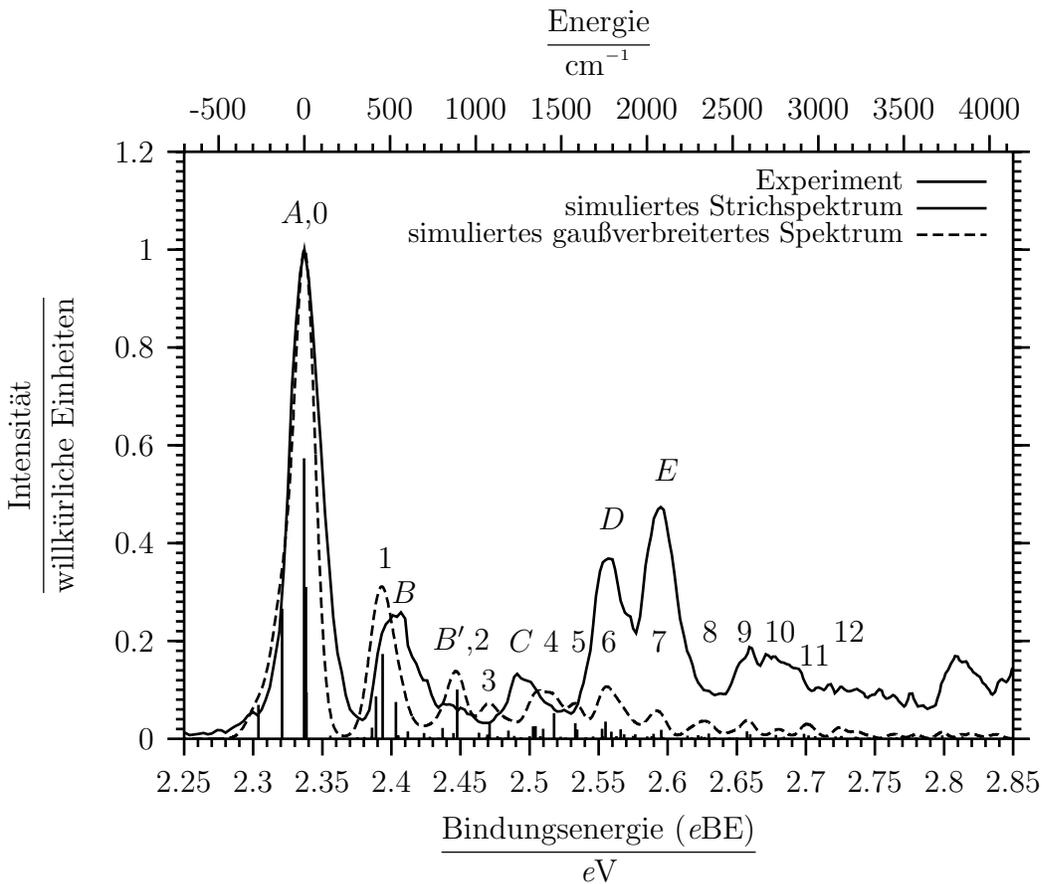


Abbildung 9.8: Für den niederenergetischen Bereich sind ein simuliertes Strichspektrum und das zugehörige gaußverbreiterte Spektrum für die Geometrie 3 (Spalte 4 in Tabelle 8.6) und eine Barrierenhöhen von 643 cm^{-1} dargestellt. Um die Zuordnung zu vereinfachen, ist ebenfalls das experimentelle Spektrum abgebildet.

die Intensität ist in der Simulation zu hoch. Peak 3 kann hingegen keinem experimentellem Gegenstück zugeordnet werden.

Die Anzahl der nennenswerten Beiträge nimmt für die Peaks mit den Nummern 4 bis 6 wieder zu, wobei die Intensität der einzelnen Übergänge abnimmt. Peak 4 und 5 spiegeln die Ausläufer auf der hochenergetischen Seite des experimentellen Peak *C* wider, die Peaks 6 und 7 tragen in geringem Maße zu den mit *D* und *E* bezeichneten experimentellen Peaks bei. Es ist eine weitere Abnahme in der Intensitäten der in Abbildung 9.8 angegebenen Peaks 8 bis 12 zu verzeichnen. Diese werden, wenn sie nicht explizit wie in den Tabellen 9.10 oder 9.11 angegeben sind, als „Biegeschwingungshintergrund“ bezeichnet.

9.6.5.2 Die Hauptbeiträge zu den berechneten Peaks für eine Barrierenhöhe von 981 cm^{-1}

Entsprechend finden sich in Tabelle 9.7 die Hauptbeiträge zu den sieben energetisch niedrigstliegenden Peaks des theoretischen Spektrums für eine Barrierenhöhe von 981 cm^{-1} .

Peakbezeichnung		zugeordneter Übergang					
Theorie	Experiment	Energie	Intensität	HCCO ⁻ -Zustand		HCCO-Zustand	
				K^-	i^-	K^o	i^o
0	A	-270	0.080	2	1	1	1
		-140	0.286	1	1	0	1
		-4	0.564	0	1	1	1
		10	0.324	1	1	2	1
		21	0.102	2	1	3	1
1	B	585	0.249	0	1	1	3
2	B'	1005	0.087	0	1	1	5
3	C	1281	0.126	1	1	0	11
4		1472	0.016	2	1	1	14
		1514	0.014	2	1	1	15
		1587	0.016	0	1	1	11
		1619	0.022	0	1	1	12
5	D	1738	0.054	0	1	1	14
		1780	0.059	0	1	1	15
6	E	2022	0.032	0	1	1	20
		2075	0.030	1	1	2	19
		2075	0.044	1	1	0	23

Tabelle 9.7: Zuordnungen für den Anteil des Spektrums, wo hauptsächlich Biegeschwingungen wichtig sind. Für HCCO wurde die dritte Geometrie und eine Barrierenhöhe von 981 cm^{-1} ausgewählt. Die Schwingungstemperatur beträgt 200 K. i^- und i^o numerieren die zur entsprechenden K^- -Quantenzahl zugehörigen Niveaus in energetischer Reihenfolge.

Das zugehörige Strich- und gaußverbreiterte Spektrum ist in Abbildung 9.9 wiedergegeben.

Für Peak 0 ergeben sich kaum Veränderungen. Peak 1 wird im vorliegenden Fall durch nur einen Übergang vom Schwingungsgrundzustand des Anions zu dem durch ($K^o = 1, i^o = 3$) charakterisierten Zustand des neutralen Moleküls dominiert.

Ausgehend von den Peaks 2 bis 5 für die Barrierenhöhe von 643 cm^{-1} gelangt man durch Intensitätstransfer von den Hauptbeiträgen von Peak 2 und Peak 4 zu Peak 3 qualitativ zu den Peaks 2 bis 4 für die 981 cm^{-1} Barrierenhöhe. Durch unterschiedliche Termwerte für die HCCO-Schwingungszustände ergeben sich im Strichspektrum Verschiebungen entlang der Energieachse (siehe Abschnitt 9.6.3). Die für die niedrigere Barrierenhöhe getrennten Peaks 4 und 5 können im Fall der höheren Barrierenhöhe nicht mehr aufgelöst werden. Deshalb entsprechen den Peaks 6 und 7 für eine Barriere von 643 cm^{-1} die Peaks 5 und 6 für 981 cm^{-1} Barrierenhöhe, wobei die letztgenannten Peaks deutlich mehr Intensität tragen.

Gut zu erkennen sind die in Abschnitt 9.6.3 beschriebenen Einflüsse der Intensitätsverteilung unter einem Peak auf das Aussehen desselben.

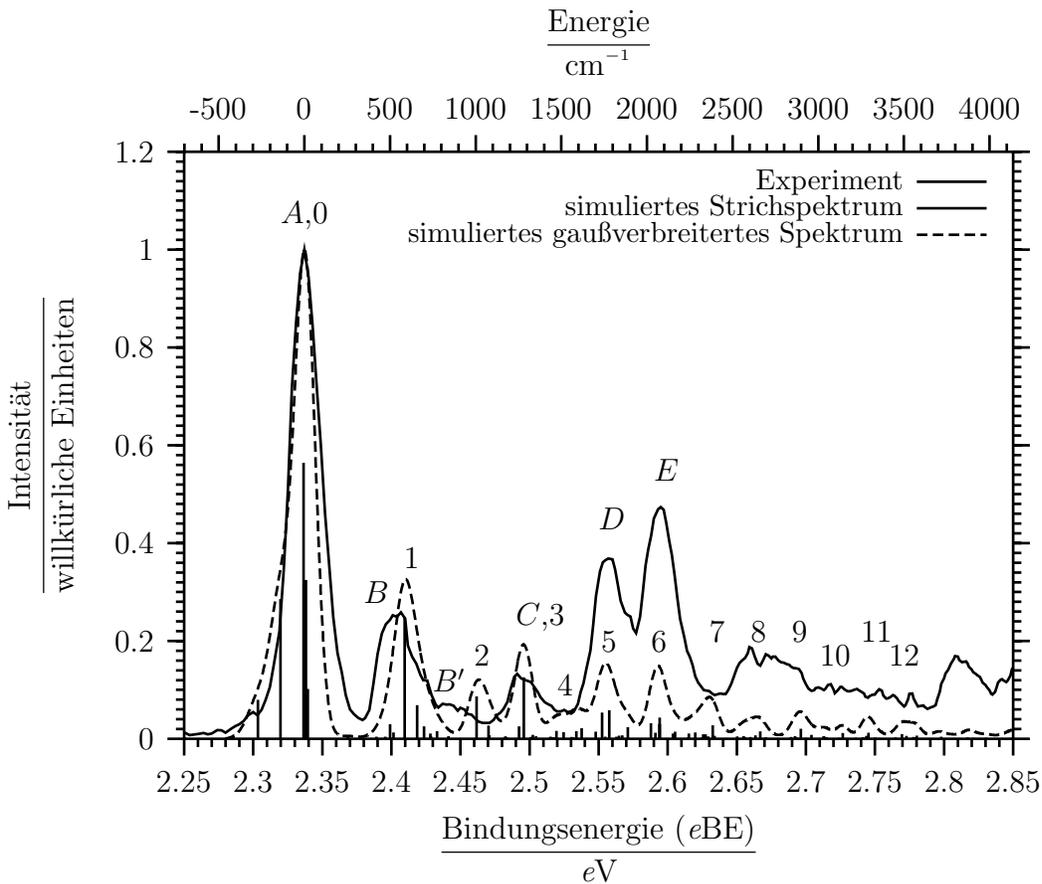


Abbildung 9.9: Für den niederenergetischen Bereich sind ein simuliertes Strichspektrum und das zugehörige gaußverbreiterte Spektrum für die Geometrie 3 (Spalte 4 in Tabelle 8.6) und eine Barrierenhöhen von 981 cm^{-1} dargestellt. Um die Zuordnung zu vereinfachen, ist ebenfalls das experimentelle Spektrum abgebildet.

9.6.6 Abschätzung von Kenngrößen für eine zum Experiment kongruente Simulation

Aus den Abbildungen 9.7, 9.8 und 9.9 kann nun – wie im Abschnitt 9.5.2 bereits angesprochen – Werte für die Barrierenhöhe und Geometrie so eingegrenzt werden, so daß unter den gegebenen Näherungen die Simulation mit diesen Werten das experimentelle Spektrum kongruent wiedergeben könnte. Als Indikatoren treten die Lage und Höhe der Peaks 1 bis 4 auf. Aus der Höhe von Peak 1 kann geschlossen werden, daß die Winkelkoordinaten für die Gleichgewichtslagen $\rho_{1,s,\min}^-$ und $\rho_{1,a,\min}^0$ bzw. $\rho_{2,s,\min}^-$ und $\rho_{2,a,\min}^0$ geringfügig näher beieinander liegen müssten, damit noch etwas Intensität von Peak 1 auf Peak 0 übergehen kann. Die Lage der Peaks 1 und 3 läßt vermuten, daß die Barrierenhöhe zwischen den beiden ausgewählten Werten liegt, also etwa bei 800 cm^{-1} – jedenfalls zwischen 700 cm^{-1} und 900 cm^{-1} .

9.7 Simulation mit Streckschwingungsanregungen

Die theoretische Untersuchung des energetisch höherliegenden Teil des Spektrums bedarf einiger Vorbemerkungen:

9.7.1 Eindimensionales Modell

Um eine Zuordnung zu vereinfachen, werden zunächst die Franck–Condon Faktoren für alle Streckschwingungskordinaten in einer eindimensionalen Näherung bestimmt. Also sind f_{CH} , f_{OC} und f_{CC} (siehe auch Gleichung (9.18)) zu berechnen. Die unterschiedlichen Möglichkeiten zur Berechnung der Franck–Condon Faktoren sind in Abschnitt 9.3.3 zusammengetragen.

Um den Vergleich mit dem zweidimensionalen Modell zu erleichtern, gingen Frequenzen aus den Tabellen 8.3 und 9.1 ein, die Ergebnisse mehrdimensionaler Rechnungen waren. Damit verbunden wäre eine diagonale Kraftkonstantenmatrix, wobei die darin vorhandenen von Null verschiedenen Elemente nichts mit den Elementen aus den Matrizen (8.5) und (9.28) zu tun haben (außer daß beide Rechnungen zum gleichen Ergebnis führen).

Die sich für unterschiedliche Rechnungen und damit Geometrien ergebenden Faktoren sind in Tabelle 9.8 zusammengefaßt.

Methode/AO Basissatz	RCCSD(T)/DZP	UMP2/TZP [97]	UHF-CCSD(T)/cc-pVTZ [100]
r_{CH} -Koordinate, ν_1° Progression			
Frequenz ω_1°	3349	3372	3371
$\nu_1^- \rightarrow \nu_1^\circ$			
0 \rightarrow 1	0.006	0.000	0.000
0 \rightarrow 2	0.000	0.000	0.000
r_{OC} -Koordinate, ν_2° Progression			
Frequenz ω_2°	2050	2433	2099
$\nu_2^- \rightarrow \nu_2^\circ$			
0 \rightarrow 1	0.497	0.577	0.453
0 \rightarrow 2	0.117	0.210	0.102
0 \rightarrow 3	0.017	0.060	0.015
r_{CC} -Koordinate, ν_3° Progression			
Frequenz ω_3°	1240	1284	1249
$\nu_3^- \rightarrow \nu_3^\circ$			
0 \rightarrow 1	0.584	0.341	0.163
0 \rightarrow 2	0.164	0.060	0.012
0 \rightarrow 3	0.030	0.007	0.001

Tabelle 9.8: Relative eindimensionale Franck–Condon Faktoren in harmonischer Näherung für den Übergang $\text{HCCO}^- \rightarrow \text{HCCO}$. Die Franck–Condon Faktoren für den Übergang $(\nu_i^- = 0) \rightarrow (\nu_i^\circ = 0)$ sind auf eins gesetzt. Die angegebenen Methoden, Basissätze und Frequenzen beziehen sich auf HCCO .

Betrachtet man die der C–H–Streckschwingung entsprechende ν_1° –Progression, so erkennt man, daß nur der $(\nu_1^- = 0) \rightarrow (\nu_1^\circ = 0)$ Übergang eine nichtverschwindende Intensität zeigt. So sind alle Übergänge mit nicht zu vernachlässigenden Beiträgen durch $\nu_1^\circ = 0$ für den HCCO –Zustand charakterisiert und diese Quantenzahl ist für die nachfolgenden Betrachtungen irrelevant. Anders

hingegen ist die Situation für die ν_2^- und ν_3^- -Quantenzahlen, die der asymmetrischen bzw. symmetrischen Kombination der O–C– und C–C–Streckschwingungen entsprechen. Die Gleichgewichtsabstände des Anions verglichen mit neutralen Molekül haben sich so stark verändert (siehe auch die Tabellen 8.5 und 9.2), daß mindestens die ($\nu_i^- = 0$) \rightarrow ($\nu_i^0 = 1$) Übergänge für $i = 2, 3$ signifikante Intensitäten erhalten.

9.7.2 Zweidimensionales Modell

Desweiteren werden auch zweidimensionale Franck–Condon Faktoren für die r_{OC^-} und r_{CC} -Koordinaten berechnet. Verwendet wurde dazu das Programm „hotfcht“ von Berger *et al.* [120], daß die in diesem Feld üblichen Vereinfachung (z. B. Winkel zwischen den Eigenvektoren ist für beide Zustände gleich) benutzt. Um den Effekt der Kopplung der Streckschwingungskordinaten sichtbar zu machen, werden in Tabelle 9.9 die zweidimensionalen Franck–Condon Faktoren $f_{OC,CC}$ mit dem Produkt der eindimensionalen $f_{OC} \cdot f_{CC}$ verglichen.

Übergang		Frequenz cm^{-1}	UHF-CCSD(T)/cc-pVTZ [100]	
ν_2^-, ν_3^-	$\rightarrow \nu_2^0, \nu_3^0$		eindimensional $f_{OC} \cdot f_{CC}$	zweidimensional $f_{OC,CC}$
0,0	\rightarrow 0,1	1249	0.1627	0.0087
0,0	\rightarrow 1,0	2099	0.4535	0.4721
0,0	\rightarrow 0,2	2498	0.0121	0.0007
0,0	\rightarrow 1,1	3348	0.0738	0.0007
0,0	\rightarrow 0,3	3747	0.0005	0.0000
0,0	\rightarrow 2,0	4198	0.1019	0.1293
0,0	\rightarrow 1,2	4597	0.0055	0.0009
0,0	\rightarrow 2,1	5497	0.0166	0.0029
0,0	\rightarrow 3,0	6297	0.0151	0.0266

Tabelle 9.9: Relative zweidimensionale Franck–Condon Faktoren in harmonischer Näherung für den Übergang $\text{HCCO}^- \rightarrow \text{HCCO}$. Der Franck–Condon Faktor für den Übergang ($\nu_2^- = 0, \nu_3^- = 0$) \rightarrow ($\nu_2^0 = 0, \nu_3^0 = 0$) ist auf eins gesetzt.

Der Vergleich führt zu dem Schluß, daß ein erheblicher Unterschied zwischen der ein- und zweidimensionalen Behandlung der Koordinaten r_{OC} und r_{CC} besteht. Die Berechnung zeigt, daß die Franck–Condon Faktoren, die zu den durch die Vorschrift ($\nu_2^0 = 0, \nu_3^0 > 0$) charakterisierten Übergängen gehören, merklich kleiner werden, wenn das zweidimensionale Modell verwendet wird. Andererseits vergrößern sich geringfügig die Faktoren, die zu den durch die Vorschrift ($\nu_2^0 > 0, \nu_3^0 = 0$) bezeichneten Übergängen gehören.

9.7.3 Einfluß der Streckschwingungen auf die simulierten Photodetachmentspektren

Jetzt soll der Einfluß der Streckschwingungen betrachtet werden. Um eine kurze und prägnante Zuordnung zu erhalten, werden die Zahlentripel ($\nu_2^0, \nu_3^0; b$) eingeführt. Sie bestehen aus den Streckschwingungs-Quantenzahlen ν_2^0 und ν_3^0 und der Bezeichnung für die Biegeschwingungspeaks b . Daß es sich bei b nicht um eine Quantenzahl, sondern um eine Bezeichnung für einen Peak handelt, wird durch das Trennungszeichen „;“ verdeutlicht. Um den Vergleich mit den berechneten Spektren ohne Streckschwingungsanregung so einfach wie möglich zu gestalten,

wurde der Franck–Condon Faktor $f_{OC,CC}$ auf den Übergang ($\nu_2^- = \nu_3^- = 0 \rightarrow \nu_2^0 = \nu_3^0 = 0$) normiert. In den Tabellen 9.8 und 9.9 sind schon die normierten Faktoren angegeben.

9.7.4 Vergleich von ein- und zweidimensionalem Modell

Zunächst sollen für beide zu betrachtende Barrierenhöhen ein- und zweidimensionales Modell verglichen werden.

9.7.4.1 Für eine Barrierenhöhe von 981 cm^{-1}

In Abbildung 9.10 ist das simulierte Spektrum für ungekoppelte Streckschwingungsmoden dargestellt (eindimensionales Modell), wohingegen das simulierte Spektrum mit zweidimensionaler Behandlung der r_{OC} - und r_{CC} -Koordinaten in Abbildung 9.13 gezeigt wird.

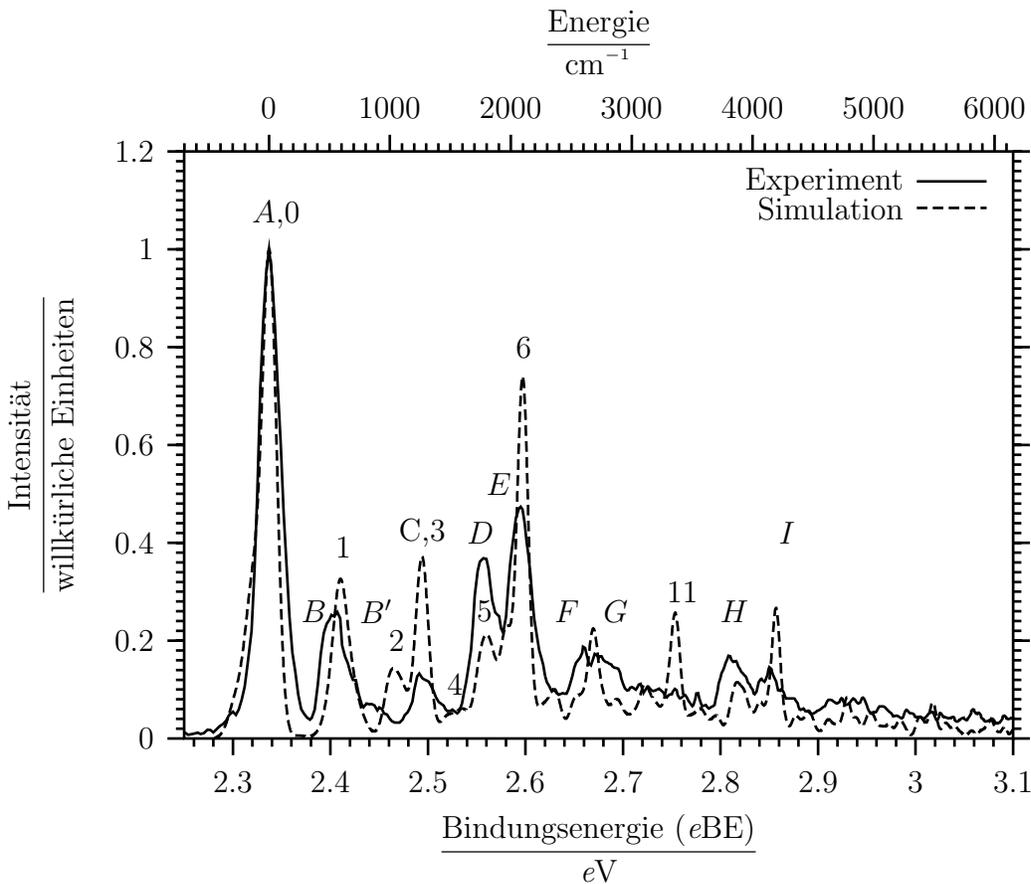


Abbildung 9.10: Einfluß der Streckschwingungsmoden: Ein eindimensionales Modell wird verglichen mit dem Experiment. Das simulierte gaußverbreitete Spektrum wurde für die Geometrie 3 (Spalte 4 in Tabelle 8.6) und eine Barrierenhöhe von 981 cm^{-1} berechnet.

Der in Tabelle 9.9 klar zutage getretene Unterschied in den Franck–Condon Faktoren spiegelt sich auch in den Spektren wider. Die Intensität der Peaks 2 und 3 ist in der eindimensionalen Behandlung höher als im zweidimensionalen Fall. Hierfür ist der im eindimensionalen Modell nicht zu vernachlässigende Übergang zum $(0,1;0)$ -Zustand verantwortlich. Die analoge Begründung rechtfertigt die erhöhte Intensität von Peak 11. Der verursachende Zustand wird mit $(1,1;0)$ bezeichnet.

9.7.4.2 Für eine Barrierenhöhe von 643 cm^{-1}

In Abbildung 9.11 ist das eindimensional simulierte Spektrum dargestellt, die zweidimensionale Variante zeigt Abbildung 9.12.

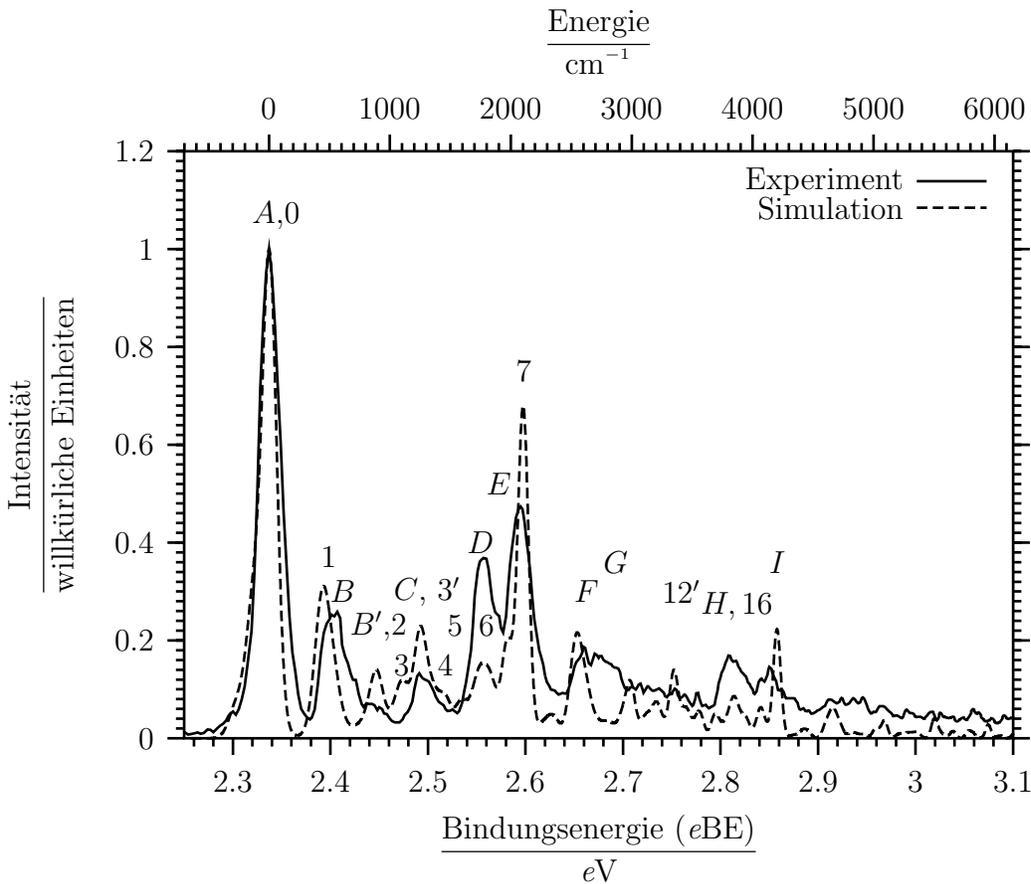


Abbildung 9.11: Einfluß der Streckschwingungsmoden: Ein eindimensionales Modell wird verglichen mit dem Experiment. Das simulierte gaußverbreiterte Spektrum wurde für die Geometrie 3 (Spalte 4 in Tabelle 8.6) und eine Barrierenhöhe von 643 cm^{-1} berechnet.

Im Gegensatz zum Fall der höheren Barrierenhöhe verstecken sich die Unterschiede in den Franck–Condon Faktoren (Tabelle 9.9) etwas in den Spektren, können aber bei genauerem Hinsehen erkannt werden: In Abbildung 9.11 tritt ein zusätzlicher, mit $3'$ bezeichneter Peak auf. Er rührt von dem nicht zu vernachlässigenden Franck–Condon Faktor für den Übergang zum $(0,1;0)$ -Zustand im niedrigerdimensionalen Modell her. Aus dem gleichen Grund tritt ein weiterer Peak bei einer Energie von 3348 cm^{-1} auf, der mit $12'$ bezeichnet wird. Er wird dem $(1,1;0)$ -Zustand zugeordnet. Als einen sekundären Effekt erhöhen sich die Intensitäten von Peak 6 und 16 aufgrund eines zusätzlichen Beitrags des $(0,1;1)$ - bzw. $(1,1;1)$ -Zustands.

Prinzipiell gibt es keinen Unterschied für die beiden betrachteten Barrierenhöhen. Für die Auf- bzw. Unauffälligkeit beim Vergleich von ein- und zweidimensionalen Modell kann die Überlagerung der Peaks aus den Zuständen $(0,0;3)$ und $(0,1;0)$ verantwortlich gemacht werden.

9.7.5 Zuordnungen im höherenergetischen Teil des Spektrums

Nun wird für beide Barrierenhöhen das simulierte Spektrum betrachtet, das das zweidimensionale Modell für die Streckschwingungen beinhaltet.

9.7.5.1 Höherenergetische Zuordnungen für Barrierenhöhe 643 cm^{-1}

Die Zuordnung ist in Abbildung 9.12 dargestellt und die zugehörigen Werte sind in Tabelle 9.10 zusammengefaßt.

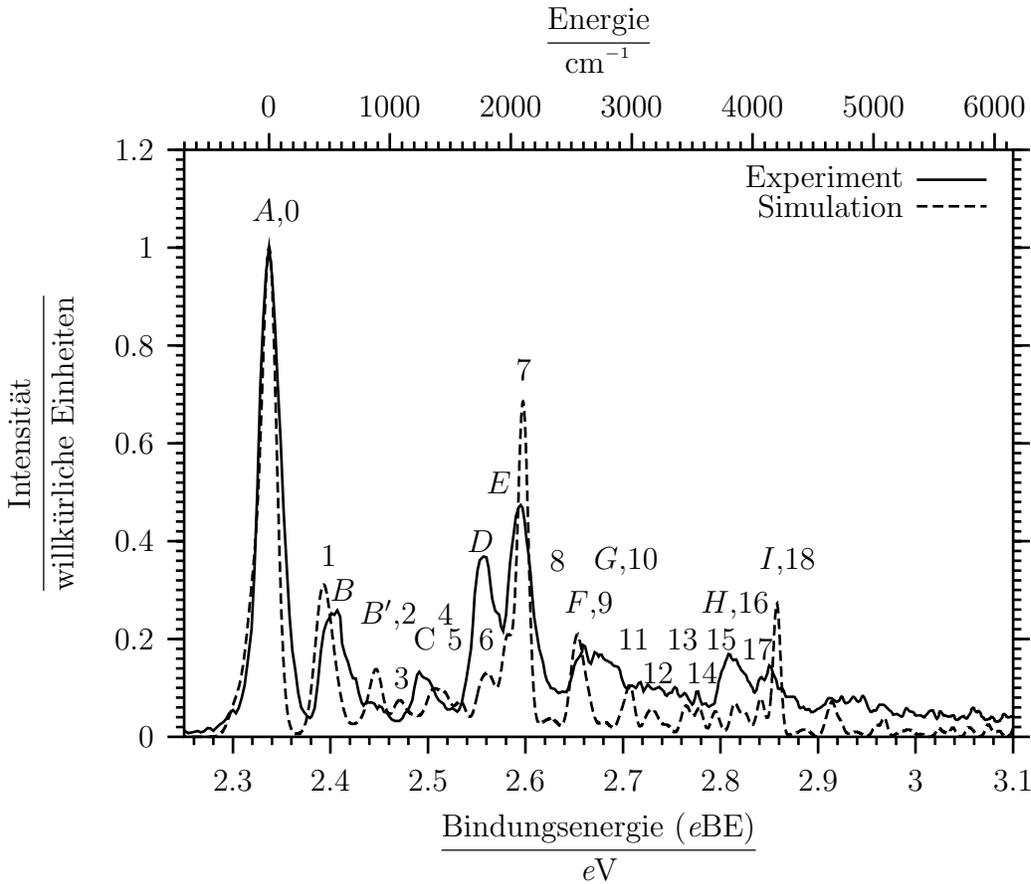


Abbildung 9.12: Das experimentelle Spektrum wird verglichen mit dem gaußverbreiterten Spektrum (für die Geometrie 3 (Spalte 4 in Tabelle 8.6) und eine Barrierenhöhe von 643 cm^{-1}), das sich unter Verwendung eines zweidimensionalen Modells zur Berücksichtigung der Streckschwingungsmoden ergibt.

Da es bis zu einer Energie von 1800 cm^{-1} keine nennenswerten Beiträge von Streckschwingungen gibt, treten hier im Vergleich zu Abbildung 9.8 (außer dem veränderten Maßstab entlang der Abszisse) keine signifikanten Änderungen auf.

Die Peaks 6 und 7 der letztgenannten Abbildung werden jetzt durch Überlagerungen von Übergängen in die Zustände $(0,0;6)$ bzw. $(0,0;7)$ (reine Biegeschwingungszustände) mit dem Übergang in den Zustand $(1,0;0)$ (reiner Streckschwingungszustand) dargestellt. In Tabelle 9.10 gibt die Reihenfolge den angegebenen Zuordnungen innerhalb eines Peaks den jeweiligen Anteil an der Intensität (der größte zuerst) wieder. So hat beispielsweise Peak 6 seinen größeren Intensitätsanteil vom Übergang in den Zustand $(0,0;6)$ mit einer kleinen Beimischung vom Übergang in den Zustand $(1,0;0)$, wohingegen in Peak 7 der Intensitätsanteil vom Übergang in den Zustand $(1,0;0)$ klar dominiert. Die Simulation überschätzt die Höhe des experimentellen Peaks E mit einem Faktor 1.4. Die folgenden Peaks bis hin zu einer Energie von 4200 cm^{-1} stellen eine Biegeschwingungsprogression mit dem Ursprung beim $(1,0;0)$ -Zustand dar, die durch den Biegeschwingungshintergrund überlagert wird.

So stellt Peak 9 eine Kombination aus dem Übergang zum Zustand $(1,0;1)$ (aus der Progression)

Simulation		Termwert	Zuordnung ($\nu_2^\circ, \nu_3^\circ; b$)	Experiment		
Peak- bezeichnung	höhe			Peak- bezeichnung	höhe	Termwert
6	0.130	1804	(0,0;6),(1,0;0)	<i>D</i>	0.368	1742
7	0.686	2100	(1,0;0),(0,0;7)	<i>E</i>	0.474	2057
8	0.037	2330	(0,0;8)			
9	0.208	2550	(1,0;1),(0,0;9)	<i>F</i>	0.187	2613
10	0.030	2776	(0,0;10)	<i>G</i>	0.173	2750
11	0.105	2982	(1,0;2),(0,0;11)			
12	0.057	3166	(1,0;3),(0,0;12)			
13	0.064	3448	(1,0;4)			
14	0.058	3556	(1,0;4)			
15	0.052	3690	(1,0;5)			
16	0.069	3853	(1,0;6)	<i>H</i>	0.169	3807
17	0.078	4067	(2,0;0)			
18	0.272	4200	(2,0;0),(1,0;7)	<i>I</i>	0.146	4121

Tabelle 9.10: Zuordnung der Hauptbeiträge, gekennzeichnet durch die Tripel ($\nu_2^\circ, \nu_3^\circ; b$) zu den simulierten Peaks für den Teil des Spektrums, in dem Streckschwingungen wichtig werden. Für HCCO wurde die Geometrie 3 (Spalte 4 in Tabelle 8.6) und eine Barrierenhöhe von 643 cm^{-1} ausgewählt. Die Schwingungstemperatur beträgt 200 K. ν_2° und ν_3° bezeichnen die Streckschwingungsquantenzahlen und b die in Tabelle 9.6 und Abbildung 9.8 eingeführten Biegeschwingungspeaks.

und dem Übergang zum Hintergrundzustand (0,0;9). Peak *F* stellt hierzu das experimentelle Gegenstück dar. Sowohl die Lage, als auch die Intensität stimmen gut überein. Der experimentelle Peak *G* besitzt kaum eine theoretische Entsprechung. An der erwarteten Stelle bietet die Simulation nur den Hintergrundzustand (0,0;10) (also Peak 10) mit sehr geringer Intensität an. Unter der sich im experimentellen Spektrum anschließenden und bis Peak *H* reichenden uneinheitlichen Struktur finden sich im berechneten Spektrum die Peaks 11 bis 15 wieder. Sie stellen hauptsächlich die Progression von (1,0;2) zu (1,0;5) dar. Nur in den Peaks 11 und 12 befinden sich die weiter abgefallenen Anteile der entsprechenden Biegeschwingungshintergrundzustände. In den Peaks 13 und 14 spiegelt sich die für diesen Energiebereich geltende bessere Auflösung wider (siehe auch Abbildung 9.3). Beide gehören zum Kombinationston (1,0;4). Während die einzelnen Beiträge zum zugrunde liegenden reinen Biegeschwingungston (0,0;4) aufgrund der für diesen Energiebereich geltenden Auflösung nicht voneinander getrennt werden können, ist die Auflösung im Energiebereich des Kombinationstons soweit abgesunken, daß er in zwei getrennte Peaks (mit der Nummer 13 und 14) zerfällt. Peak 16 kann dem Zustand (1,0;6) zugeordnet werden. Die Peakhöhe beträgt nur ein Drittel des Werts, der vom zugehörigen experimentellen Peaks *H* erreicht wird. Für die Peaks 17 und 18 gilt das gleiche wie für die Peaks 13 und 14. Beide gehören zum reinen ω_2° -Streckschwingungston (2,0;0), also dem Ursprung der folgenden Biegeschwingungsprogression. Während der (0,0;0)-Zustand, der in Peak 0 wiedergegeben wird, noch keine Aufspaltung zeigt, ist auf der linken Seite des zum (1,0;0)-Zustand gehörenden Peak 7 eine Schulter zu erkennen. Diese wächst sich beim (2,0;0)-Zustand zu den getrennten Peaks 17 und 18 aus. Zu Peak 18 trägt darüberhinaus der Zustand (1,0;7) bei. Diesem Peak kann Peak *I* als experimentelles Gegenstück zugeordnet werden. Seine Peakhöhe wird von der Simulation um 75% überschossen.

9.7.5.2 Fazit

Die Intensität der experimentellen Peaks B' , E und I wird von der Simulation deutlich überschätzt. Hingegen treten für die Peaks D , G und H wesentliche Unterschätzung auf. Um das Experiment noch besser annähern zu können, ist es nötig, die Biege- und die Streckschwingungsmoden zu koppeln. Dies könnte einen Intensitätsübertrag von Peak 7 zu Peak 6 ermöglichen. Da Peak 6 und Peak 16 dieselbe Bezeichnung für den Biegeschwingsungsanteil besitzen, würde dann auch ein Übertrag von Intensität Peak 16 begünstigen. Um die fehlende Intensität zu Peak G erklären zu können, sollte man berücksichtigen, daß Peak 1 nur die linke Seite von Peak B gut simuliert, und sich dies auch auf die um ω_2^0 verschobene Progression auswirken kann. Als spekulativ wäre ein höherer $f_{oc,cc}$ -Faktor für den Übergang zu $(\nu_2^0 = 0, \nu_3^0 = 2)$ anzusehen. Jedenfalls reicht der Biegeschwingungshintergrundzustand $(0,0;10)$ nicht zur Erklärung aus.

9.7.5.3 Höherenergetische Zuordnungen für Barrierenhöhe 981 cm^{-1}

Dieses Spektrum ist in Abbildung 9.13 dargestellt und die zugehörigen Werte sind in Tabelle 9.11 zusammengefaßt.

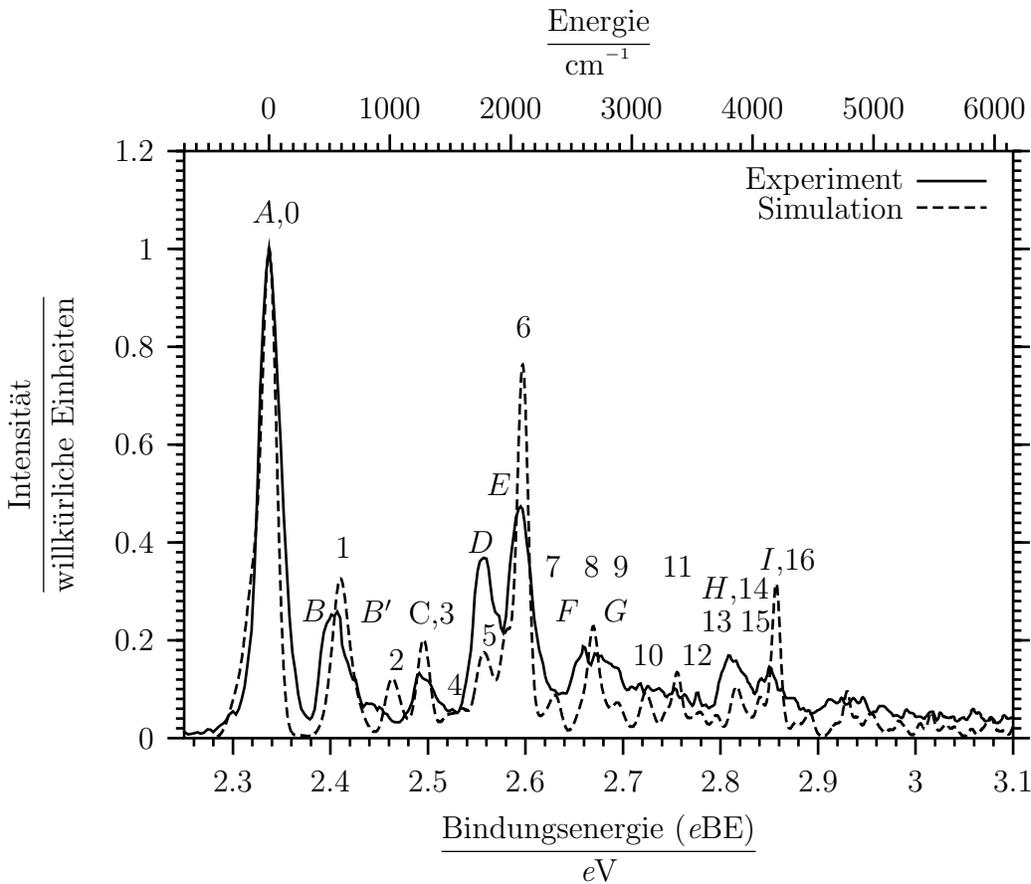


Abbildung 9.13: Das experimentelle Spektrum wird verglichen mit dem gaußverbreiterten Spektrum (für die Geometrie 3 (Spalte 4 in Tabelle 8.6) und eine Barrierenhöhe von 981 cm^{-1}), das sich unter Verwendung eines zweidimensionalen Modells zur Berücksichtigung der Streckschwingungsmoden ergibt.

Da der prinzipielle Aufbau analog zur niedrigeren Barrierenhöhe ist, soll hier nur noch auf signifikante Unterschiede eingegangen werden. Besonders auffällig ist das Vorhandensein von

Simulation		Termwert	Zuordnung ($\nu_2^\circ, \nu_3^\circ; b$)	Experiment		
Peak- bezeichnung	höhe			Peak- bezeichnung	höhe	Termwert
5	0.175	1778	(0,0;5),(1,0;0)	<i>D</i>	0.368	1742
6	0.764	2097	(1,0;0),(0,0;6)	<i>E</i>	0.474	2057
7	0.088	2364	(0,0;7)			
8	0.229	2681	(1,0;1),(0,0;8)	<i>F</i>	0.187	2613
9	0.073	2879	(0,0;9)	<i>G</i>	0.173	2750
10	0.093	3115	(1,0;2)			
11	0.135	3376	(1,0;3),(0,0;10)			
12	0.054	3563	(0,0;11),(1,0;4)			
13	0.047	3700	(1,0;4),(0,0;12)			
14	0.105	3866	(1,0;5)	<i>H</i>	0.169	3807
15	0.084	4061	(2,0;0)			
16	0.316	4195	(2,0;0)	<i>I</i>	0.146	4121

Tabelle 9.11: Zuordnung der Hauptbeiträge, gekennzeichnet durch die Tripel ($\nu_2^\circ, \nu_3^\circ; b$) zu den simulierten Peaks für den Teil des Spektrums, in dem Streckschwingungen wichtig werden. Für HCCO wurde die Geometrie 3 (Spalte 4 in Tabelle 8.6) und eine Barrierenhöhe von 981 cm^{-1} ausgewählt. Die Schwingungstemperatur beträgt 200 K. ν_2° und ν_3° bezeichnen die Streckschwingungsquantenzahlen und b die in Tabelle 9.7 und Abbildung 9.9 eingeführten Biegeschwingungspeaks.

mehr Intensität im höherenergetischen Bereich des Spektrums. Das bedeutet einerseits, daß die Überschätzungen (hier gegenüber den experimentellen Peaks *C*, *E* und *I* mit den Faktoren 1.5, 1.6 und 2) größer sind, andererseits sind die Lücken speziell bei den Peaks *D*, *G* und *H* und auch allgemein besser gefüllt. Der Grund hierfür ist in den höheren Intensitäten der Peaks 3, 5 und 6 für die höhere Barrierenhöhe gegenüber den entsprechenden Peaks 3, 6 und 7 bei der niedrigeren Barrierenhöhe und deren energetische Verschiebung als Biegeschwingungsprogression durch entsprechende Anregung von Streckschwingungen zu sehen.

9.7.6 Temperaturabhängigkeit

Betrachtet man die Veränderung der Form des Photodetachmentspektrums mit der Temperatur, so treten zwei gegenläufige Mechanismen auf: So verursacht eine steigende Temperatur ein Kleinerwerden von Peak 1 (Peak 0 ist auf eins gesetzt). Andererseits muß das zweite Niveau für $K^- = 0$ in die Berechnungen mit einbezogen werden und kompensiert den oben genannten Effekt. Aus diesem Grund ist das betrachtete Spektrum gegenüber Temperaturänderungen von der Größenordnung 50 K nicht empfindlich.

Kapitel 10

Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, vibronische Termschemata für die beiden untersten, Renner–Teller gekoppelten elektronischen Zustände des Ketenylradikals HCCO zu berechnen und das Photodetachmentspektrum des zugehörigen Anions zu simulieren.

Als erster Schritt wurde in der molekularen Schrödingergleichung die Trennung von Kern- und Elektronenkoordinaten allgemein formuliert.

Ausgehend vom Operator der kinetischen Energie der Kerne in kartesischen Koordinaten wurden dieser durch Transformationen und Separationen auf den für das Problem wichtigen Anteil reduziert. Die beiden Biegeschwingungskordinaten, die Torsionskoordinate und die Rotationskoordinate, die zur Drehung um die C–C–Achse gehört, waren fortan die betrachteten Koordinaten. Als Basis der Kernwellenfunktionen wurden die Eigenfunktionen zweier unabhängiger zweidimensionaler harmonischer Oszillatoren gewählt. Die günstige Zerlegung des Hamiltonoperators und die Berechnung der Matrixelemente in der oben angegebenen Basis mit Hilfe von Rekursionsformeln und Einschieben der Identität waren die nachfolgenden Wegabschnitte, bevor das EWP durch Diagonalisierung gelöst werden konnte.

Daneben wurden die für diese Arbeit verwendeten Verfahren zur Lösung des elektronischen Problems kurz angerissen.

Im Kapitel 7 über den Renner–Teller Effekt laufen die bisher unabhängig voneinander entwickelten Stränge zusammen. Anhand eines historischen Abrisses beginnend mit der Idee von Renner wurde der Hintergrund entwickelt, der zur Lösung des vorliegenden Problems notwendig war. Neben der Erläuterung der „brute force“ Vorgehensweise im adiabatischen und diabatischen Bild, die die Bestimmung von $\frac{\partial}{\partial q}$ -Elementen – also Ableitungen der elektronischen Wellenfunktionen nach Kernkoordinaten – impliziert, wurde aus dem Ansatz von Pople und Longuet–Higgins schließlich das später verwendete Verfahren für asymmetrische vieratomige Moleküle entwickelt. Es beruht auf dem Ansatz, daß die Λ -Quantenzahl von vorneherein festgelegt ist, was einer Entwicklung in der Koordinate ρ um die lineare Geometrie gleichkommt, wobei aber gleichzeitig die diabatischen Potentiale verwendet werden können. Damit wird die Kopplung in die Differenz adiabatischer Potentiale geschoben, was eine wesentliche Vereinfachung mit sich bringt. Leicht gelingt die Übertragbarkeit auf vieratomige Moleküle; dennoch wird die Anschauung auf die Probe gestellt, insbesondere für die Entsprechung τ im vieratomigen Fall zum Winkel φ im dreiatomigen. Damit ergaben sich schließlich die Wellenfunktionen, Matrixelemente und Anordnung der Matrixelemente als eine Erweiterung des oben beschriebenen ungekoppelten Falls.

Anwendung fand die Theorie in der Betrachtung des HCCO–Radikals. Mehrdimensionale Potentialflächen und die Barrierenhöhe von der Gleichgewichtsgeometrie zu linearer Geometrie bei unterschiedlicher Basissatzqualität wurden berechnet. Sowohl die harmonische Näherung um die Minimallage, als auch Abschätzungen zur Anharmonizität wurden betrachtet. Mit dem im letzten Abschnitt beschriebenen Modell wurden daraus Energietermschemata entwickelt. Verglichen wurden die Termschemata, die charakterisiert sind durch die Kombination von unterschiedlichen Barrierenhöhen und Geometrien der unteren Potentialfläche, – mit und ohne Renner–Teller Kopplung – mit zwei didaktischen Termschemata unter harmonischen Bedingungen. Die grobe Struktur des didaktischen Modells 1 (eine Biegeschwingungskordinate mit linearer eine mit gewinkelter Gleichgewichtsgeometrie) bleibt zwar in allen Fällen erkennbar, zum einen nähert sich aber die Struktur mit verschwindender Barrierenhöhe immer mehr dem Modell 2 (beide Biegeschwingungskordinaten mit linearer Gleichgewichtsgeometrie) an, zum anderen stört die Kopplung der elektronischen Zustände massiv das Aussehen des Spektrums. Im vibronischen Spektrum zeigen sich die Auswirkungen des Renner–Teller Effekts durch l° - und ν° -Niveaufspaltungen (vor allem für $K^\circ = 0$) und durch deutliche Niveauverschiebungen (um 80 cm^{-1}). Damit sind auch signifikante Änderungen von Kenngrößen (z.B. Frequenzen der Biegeschwingungsgrundtöne) verbunden.

Eine weitere Dimension eröffnete sich durch die Simulation von Photodetachmentspektren von HCCO^- auf der Basis einer Franck–Condon Näherung. Die meisten der experimentellen Peaks konnten Übergängen zu Schwingungszuständen von HCCO zugeordnet und damit das Photodetachmentspektrum von HCCO^- verstanden werden. Die Untersuchungen des niederenergetischen Teils des Photodetachmentspektrums haben dazu geführt, daß unter den beschriebenen Voraussetzungen eine obere Schranke für die Abweichungen der Barrierenhöhe und für die Gleichgewichtsgeometrie von HCCO gefunden werden konnte. Die Analyse der Peakhöhen zeigt, daß bezüglich der Winkelkoordinaten die Strukturen von HCCO und HCCO^- näher beieinander liegen, als die zugrundeliegende Rechnungen vorhersagen. Mit Hilfe der Lage der Peaks kann die Barrierenhöhe beim HCCO–Molekül auf einen Wert zwischen 700 cm^{-1} und 900 cm^{-1} eingeschränkt werden. Die Betrachtung des Teils des Spektrums, der von den Streckschwingungen dominiert wird, zeigen eine gute Übereinstimmung in der Lage der Peaks, wohingegen die zugehörigen Franck–Condon Faktoren für ν_2 zu hoch und für ν_3 zu niedrig zu sein scheinen. In wenigen Bereichen des Spektrums unterschätzt das Intensitätsprofil der Simulation das experimentelle Ergebnis, was von vernachlässigten Kopplungen zwischen den Biege- und Streckschwingungsbewegungen herrühren könnte.

Damit wird klar, in welche Richtung weiterführende Untersuchungen sich anschließen können: Die Kopplungen von Streck- und Biegeschwingungsbewegung sind einzubeziehen. Natürlich sollte zunächst die wichtigste Streckschwingungskordinate an die Renner–Teller relevanten Koordinaten angeschlossen werden, denn schon Gleichung (3.1) zeigt, wie sich im Erweiterungsfall der Aufwand erhöht. Programmtechnisch gesehen ist pro Koordinate eine Schleife mehr einzurichten. Ebenso fallen mehr Terme im Operator der kinetischen Energie der Kerne und pro zusätzlichem Koordinatenwert eine Vielzahl von zu berechnenden Punkten auf den Potentialflächen an. Es ergibt sich die Dimension der resultierenden Hamiltonmatrix aus der Dimension der hier betrachteten Hamiltonmatrix multipliziert mit der Anzahl von passenden Basisfunktionen für die neue Koordinate. Prinzipiell gibt es keine Einschränkung. Nur geben Hauptspeicherplatz und Effizienz der Diagonalisierungsroutine die momentanen Rahmenbedingungen vor. Sie sind an die Entwicklung der Hard- und Software geknüpft und erfordern – je nach Lage des „bottleneck“ – die entsprechende (Neu)entwicklung.

Der Teufel liegt – wie so häufig – im Detail.

Anhang A

Darstellung allgemeiner Verfahren

A.1 Lösung des Eigenwertproblems (EWP)

Voraussetzung:

Man betrachte einen n -dimensionalen Hilbertraum mit der Orthonormalbasis (ONB) $\{|q_i\rangle\}$, $i = 1, \dots, n$. In diesem Raum gilt:

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= \sum_{i=1}^n |q_i\rangle \cdot \underbrace{\langle q_i|\Psi\rangle}_{c_i} \\ &= \sum_{i=1}^n |q_i\rangle \cdot c_i \end{aligned} \tag{A.1}$$

Gesucht ist die Lösung des Eigenwertproblems $\hat{H}\Psi = E\Psi$. Man betrachte:

$$\begin{aligned} \langle q_i|\hat{H}|\Psi\rangle &= \sum_{j=1}^n \underbrace{\langle q_i|\hat{H}|q_j\rangle}_{H_{i,j}} \cdot c_j = \langle q_i|E \sum_{j=1}^n c_j|q_j\rangle \\ &\iff \sum_{j=1}^n H_{i,j} \cdot c_j = E \sum_{j=1}^n \delta_{i,j} \cdot c_j \\ &\iff \sum_{j=1}^n (H_{i,j} - E \cdot \delta_{i,j}) \cdot c_j = 0. \end{aligned} \tag{A.2}$$

Für alle möglichen Indizes i ergibt sich ein lineares Gleichungssystem, daß sich mit Hilfe von Matrizen wie folgt darstellen läßt:

$$(\mathbf{H} - E \cdot \mathbf{I}) \vec{c} = \vec{0}, \quad \text{mit} \quad \vec{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}. \tag{A.3}$$

\mathbf{I} stellt die Einheitsmatrix dar und die Lösung der Matrixgleichung (A.3) läßt sich beispielsweise durch Matrixdiagonalisierungsverfahren bestimmen.

A.2 Variationsverfahren

Im folgenden soll gezeigt werden, daß die Bestimmung der Extrema des Energieerwartungswerts $W = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle$ unter der Nebenbedingung $\langle \phi | \phi \rangle = 1$ äquivalent zur Lösung des Eigenwertproblems (A.3) ist. Dies erklärt auch, warum dieses Verfahren zur Lösung der Schrödingergleichung als variationelles Verfahren deklariert wird.

Zur Vereinfachung nehmen wir an, daß

1. $c_i, H_{i,j} \in \mathbb{R}$,
2. \hat{H} hermitesch,

also insbesondere $H_{i,j} = H_{j,i}$ gilt. Für $|\phi\rangle = \sum_{i=1}^n c_i |q_i\rangle$ ergibt sich mit obigen Vereinfachungen für W als Funktion von \vec{c} :

$$W(\vec{c}) = \sum_{i,j=1}^n c_i \cdot c_j \cdot H_{i,j}. \quad (\text{A.4})$$

Die Nebenbedingung $\langle \phi | \phi \rangle = 1$ bedeutet:

$$\langle \phi | \phi \rangle = \sum_{i,j=1}^n c_i \cdot c_j \cdot \langle q_i | q_j \rangle = \sum_{i,j=1}^n c_i \cdot c_j \cdot \delta_{i,j} = \sum_{i=1}^n c_i^2 = 1. \quad (\text{A.5})$$

Die Extrema unter der Nebenbedingung erhält man über die Extrema der Funktion F (Stichwort Lagrangesche Multiplikatoren):

$$F(\vec{c}, E) = W(\vec{c}) + E \cdot \left(1 - \sum_{i=1}^n c_i^2 \right). \quad (\text{A.6})$$

Die notwendige Bedingung bedeutet:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(\vec{c}, E)}{\partial c_k} = 0, \quad k = 1, \dots, n; \quad \frac{\partial F(\vec{c}, E)}{\partial E} = 0 \\ \iff \sum_{i,j=1}^n \left(\frac{\partial c_i}{\partial c_k} \cdot c_j \cdot H_{i,j} + c_i \cdot \frac{\partial c_j}{\partial c_k} \cdot H_{i,j} \right) - 2E \sum_{i=1}^n c_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial c_k} = 0; \quad (\text{A.7}) \\ \langle \phi | \phi \rangle = \sum_{i=1}^n c_i^2 = 1. \end{aligned}$$

Zusätzlich zur Nebenbedingung erhält man aus (A.7) nach Berücksichtigung der Symmetrie von \mathbf{H} , Vertauschen von Indizes und Division durch 2 das lineare Gleichungssystem (A.2) des Eigenwertproblems aus dem vorherigen Abschnitt.

A.3 Störungstheorie

In diesem Abschnitt sollen wiederholend die Grundzüge störungstheoretischer Betrachtungen wiedergegeben werden. Anwendung finden sie im Abschnitt E.3, wo mit Hilfe von Wellenfunktionen in erster Ordnung Störungstheorie Eigenschaften der Elemente $B_{q_k}^{i,j}$ und $C_{q_k, q_k}^{i,j}$ ermittelt werden.

Gesucht ist die Lösung des Eigenwertproblems¹

$$\hat{H}(\lambda)|\Psi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\Psi(\lambda)\rangle \quad \text{mit} \quad (\text{A.8})$$

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \lambda \cdot \hat{W}, \quad (\text{A.9})$$

$$E(\lambda) = \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j \cdot \epsilon_j \quad \text{und} \quad (\text{A.10})$$

$$|\Psi(\lambda)\rangle = \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j \cdot |\psi_j\rangle. \quad (\text{A.11})$$

Einsetzen von (A.9) bis (A.11) in (A.8) und Koeffizientenvergleich liefern:

$$(\hat{H}_0 - \epsilon_0)|\psi_j\rangle + \sum_{i=\max\{0, j-1\}}^{j-1} (\hat{W} - \epsilon_1)|\psi_{j-1}\rangle - \sum_{i=0}^{j-2} \epsilon_{j-i}|\psi_i\rangle = 0, \quad j \in \mathbb{N}_0 \quad (\text{A.12})$$

für die j -te Ordnung.

Aus der Normierung von $|\psi_0\rangle$ und $|\Psi(\lambda)\rangle$ folgt:

$$\langle\psi_0|\psi_0\rangle = \langle\Psi(\lambda)|\Psi(\lambda)\rangle = 1 \implies \langle\psi_0|\psi_j\rangle = \langle\psi_j|\psi_0\rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{j-1} \langle\psi_{j-i}|\psi_i\rangle, \quad j \in \mathbb{N}. \quad (\text{A.13})$$

Es wird weiterhin angenommen, daß zu \hat{H}_0 ein Satz Eigenzustände $\{|\psi_{0,n}\rangle, n \in \mathbb{N}\}$ und die dazugehörigen Eigenwerte $\epsilon_{0,n}$ bekannt sind. Die Energien ϵ_i und Zustände ψ_i höherer Ordnung erhält man sukzessiv durch Projektion der Eigenzustände von \hat{H}_0 auf Gleichung (A.12). Näheres findet man in den Lehrbüchern, beispielsweise in [121]. Eine Anwendung findet sich bei der Berechnung der Wellenfunktionen 1. Ordnung in dreiatomigen Molekülen, wie sie in Abschnitt E.5 aufgezeigt wird.

¹Unter der Annahme, daß die Reihen in den Gleichungen (A.10) und (A.11) konvergieren.

Anhang B

Ergänzungen zur Koordinatentransformation

B.1 Die Berechnung von $\det V$

Es sei gegeben die $n \times n$ -Matrix V_n durch:

$$V_{i,j} = \begin{cases} \delta_{i,j} - \delta_{i+1,j} & \forall i = 1, \dots, n-1; j = 1, \dots, n \\ \frac{M_j}{n} & \forall i = n; j = 1, \dots, n \\ \sum_{k=1} M_k & \end{cases} . \quad (\text{B.1})$$

Gezeigt werden soll:

$$\det V_n = 1 \quad \forall n \in \mathbb{N} \setminus \{1\} \quad (\text{B.2})$$

Zum Beweis betrachten wir die Matrix \tilde{V}_n mit:

$$\tilde{V}_{i,j} = \begin{cases} \delta_{i,j} - \delta_{i+1,j} & \forall i = 1, \dots, n-1; j = 1, \dots, n \\ M_j & \forall i = n; j = 1, \dots, n \end{cases} . \quad (\text{B.3})$$

Die Determinanten von V_n und \tilde{V}_n hängen durch die Beziehung

$$\det V_n = \frac{1}{\sum_{k=1} M_k} \cdot \det \tilde{V}_n \quad (\text{B.4})$$

zusammen. Damit ist die Behauptung bewiesen, wenn gezeigt werden kann, daß

$$\det \tilde{V}_n = \sum_{k=1}^n M_k \quad \forall n \in \mathbb{N} \setminus \{1\} \quad (\text{B.5})$$

Der Beweis dieser Behauptung gelingt beispielsweise durch vollständige Induktion nach n .

Induktionsanfang:

Sei $n = 2$. Damit sieht die Matrix $\tilde{\mathbf{V}}_2$ wie folgt aus:

$$\tilde{\mathbf{V}}_2 = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ M_1 & M_2 \end{pmatrix} \quad (\text{B.6})$$

$$\Rightarrow \det \tilde{\mathbf{V}}_2 = 1 \cdot M_2 - (-1) \cdot M_1 = \sum_{k=1}^2 M_k. \quad (\text{B.7})$$

Induktionsschluß:

Angenommen, es gilt:

$$\det \tilde{\mathbf{V}}_n = \sum_{k=1}^n M_k \quad (\text{B.8})$$

Man entwickelt nun $\det \tilde{\mathbf{V}}_{n+1}$ nach dem Laplaceschen Entwicklungssatz nach der $n + 1$ -ten Spalte:

$$\begin{aligned} \det \tilde{\mathbf{V}}_{n+1} &= \begin{vmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 1 & -1 \\ M_1 & M_2 & M_3 & M_4 & \cdots & M_{n-2} & M_{n-1} & M_n & M_{n+1} \end{vmatrix} \\ &= (-1)^{2(n+1)} \cdot M_{n+1} \cdot \begin{vmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \\ &\quad + (-1)^{2n+1} \cdot (-1) \cdot \begin{vmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & -1 \\ M_1 & M_2 & M_3 & M_4 & \cdots & M_{n-2} & M_{n-1} & M_n \end{vmatrix} \\ &= M_{n+1} \cdot 1 + 1 \cdot \det \tilde{\mathbf{V}}_n = M_{n+1} + \sum_{k=1}^n M_k = \sum_{k=1}^{n+1} M_k \quad \text{q. e. d.} \quad (\text{B.9}) \end{aligned}$$

B.2 Transformation einer Funktionaldeterminanten

Möchte man die Funktionaldeterminante $f(\rho)$ durch $f(\rho) \cdot s(\rho)$ ersetzen, so gehe man beispielsweise (siehe auch [3, 27, 40, 122]) wie folgt vor: Sei

$$\psi_i^{(s)}(\rho) = s^{-\frac{1}{2}}(\rho) \cdot \psi_i(\rho) \quad \Longleftrightarrow \quad \psi_i(\rho) = s^{\frac{1}{2}}(\rho) \cdot \psi_i^{(s)}(\rho). \quad (\text{B.10})$$

Damit ergibt sich aus

$$\begin{aligned}
 \int d\rho f(\rho) \psi_i^*(\rho) \hat{H} \psi_j(\rho) &= \int d\rho f(\rho) s^{\frac{1}{2}}(\rho) \left(\psi_i^{(s)} \right)^* (\rho) \hat{H} s^{\frac{1}{2}}(\rho) \psi_j^{(s)}(\rho) \\
 &= \int d\rho f(\rho) s(\rho) \left(\psi_i^{(s)} \right)^* (\rho) s^{-\frac{1}{2}}(\rho) \hat{H} s^{\frac{1}{2}}(\rho) \psi_j^{(s)}(\rho) \quad (\text{B.11}) \\
 &= \int d\rho f(\rho) s(\rho) \left(\psi_i^{(s)} \right)^* (\rho) \hat{H}^{(s)} \psi_j^{(s)}(\rho), \quad \text{mit:} \\
 \hat{H}^{(s)} &= s^{-\frac{1}{2}}(\rho) \hat{H} s^{\frac{1}{2}}(\rho).
 \end{aligned}$$

Für die Anteile \hat{H}_{kom} von \hat{H} , die mit $s^{\frac{1}{2}}$ kommutieren ($[\hat{H}_{\text{kom}}, s^{\frac{1}{2}}] = 0$), ergibt sich aus (B.11):

$$\int d\rho f(\rho) \psi_i^*(\rho) \hat{H}_{\text{kom}} \psi_j(\rho) = \int d\rho f(\rho) s(\rho) \left(\psi_i^{(s)} \right)^* (\rho) \hat{H}_{\text{kom}} \psi_j^{(s)}(\rho), \quad (\text{B.12})$$

für nicht kommutierende Anteile (das sind in unserem Fall Terme, die einfache und zweifache partielle Ableitungen nach ρ beinhalten) gilt:

$$\begin{aligned}
 \int d\rho f(\rho) \psi_i^*(\rho) \frac{\partial}{\partial \rho} \psi_j(\rho) &= \int d\rho f(\rho) s(\rho) \left(\psi_i^{(s)} \right)^* (\rho) s^{-\frac{1}{2}}(\rho) \frac{\partial}{\partial \rho} s^{\frac{1}{2}}(\rho) \psi_j^{(s)}(\rho) \\
 &= \int d\rho f(\rho) s(\rho) \left(\psi_i^{(s)} \right)^* (\rho) s^{-\frac{1}{2}}(\rho) \left(\frac{s'(\rho)}{2s^{\frac{1}{2}}(\rho)} + s^{\frac{1}{2}}(\rho) \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \psi_j^{(s)}(\rho) \\
 &= \int d\rho f(\rho) s(\rho) \left(\psi_i^{(s)} \right)^* (\rho) \left(\frac{s'(\rho)}{2s(\rho)} + \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \psi_j^{(s)}(\rho), \quad (\text{B.13})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \int d\rho f(\rho) \psi_i^*(\rho) \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \psi_j(\rho) &= \int d\rho f(\rho) s(\rho) \left(\psi_i^{(s)} \right)^* (\rho) s^{-\frac{1}{2}}(\rho) \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{s'(\rho)}{2s^{\frac{1}{2}}(\rho)} + s^{\frac{1}{2}}(\rho) \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \psi_j^{(s)}(\rho) \\
 &= \int d\rho f(\rho) s(\rho) \left(\psi_i^{(s)} \right)^* (\rho) \\
 &\quad \times \left[- \left(\frac{s'(\rho)}{2s(\rho)} \right)^2 + \frac{s''(\rho)}{2s(\rho)} + \frac{s'(\rho)}{s(\rho)} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \right] \psi_j^{(s)}(\rho). \quad (\text{B.14})
 \end{aligned}$$

Zusammenfassend bedeutet dies, daß innerhalb von Matrixelementen ein Übergang zwischen den Funktionaldeterminanten

$$f(\rho) \rightarrow f(\rho) \cdot s(\rho) \quad (\text{B.15})$$

mit einer Transformation der folgenden Operatoren verbunden ist, so daß die untenstehenden Abbildungsvorschriften gelten:

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \rightarrow \frac{s'(\rho)}{2s(\rho)} + \frac{\partial}{\partial \rho} \quad (\text{B.16})$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \rightarrow - \left(\frac{s'(\rho)}{2s(\rho)} \right)^2 + \frac{s''(\rho)}{2s(\rho)} + \frac{s'(\rho)}{s(\rho)} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{\partial^2}{\partial \rho^2}. \quad (\text{B.17})$$

Für die Matrixelemente ändert sich an den Integrationsgrenzen nichts.

Anhang C

Lösungen ausgewählter Differentialgleichungen

C.1 Der eindimensionale harmonische Oszillator

Gesucht seien Lösungen zum Eigenwertproblem:

$$\left(\frac{1}{2\mu} \hat{p}_x^2 + \frac{1}{2} k \hat{x}^2 \right) |\psi\rangle = E |\phi\rangle. \quad (\text{C.1})$$

In Ortsdarstellung ergibt sich daraus die Differentialgleichung:

$$\left(-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 - E \right) \psi(x) = 0. \quad (\text{C.2})$$

Mit Hilfe der Substitutionen

$$\begin{aligned} \tilde{x} &:= (k\mu)^{\frac{1}{4}} x, \\ \tilde{\psi}(\tilde{x}) &:= e^{-\frac{\tilde{x}^2}{2}} H(\tilde{x}) = e^{-\frac{(k\mu)^{\frac{1}{2}} x^2}{2}} H\left((k\mu)^{\frac{1}{4}} x\right) = \psi(x) \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

gelangt man zur Hermiteschen Differentialgleichung

$$\frac{d^2}{d\tilde{x}^2} H(\tilde{x}) - 2\tilde{x} \frac{d}{d\tilde{x}} H(\tilde{x}) + \left(2E \left(\frac{\mu}{k} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right) H(\tilde{x}) = 0. \quad (\text{C.4})$$

Lösungen dieser Differentialgleichung sind die Hermiteschen Polynome $H_n(\tilde{x})$, falls gilt [123]:

$$\lambda := \left(2E_n \left(\frac{\mu}{k} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right) = 2n, n \in \mathbb{N}_0. \quad (\text{C.5})$$

Die die ersten Hermiteschen Polynome sind:

$$\begin{aligned} H_0(\tilde{x}) &= 1, \\ H_1(\tilde{x}) &= 2\tilde{x}, \\ H_2(\tilde{x}) &= 4\tilde{x}^2 - 2, \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

oder allgemein:

$$H_n(\tilde{x}) = \left(2\tilde{x} - \frac{d}{d\tilde{x}} \right)^n 1, \quad (\text{C.7})$$

und die Energieeigenwerte berechnen sich nach

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \left(\frac{k}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad n \in \mathbb{N}_0. \quad (\text{C.8})$$

C.2 Der zweidimensionale harmonische Oszillator in Polarkoordinaten

Für den isotropen, zweidimensionalen harmonischen Oszillator ergibt sich in Ortsdarstellung (im Vergleich zum EWP (C.1) eine Dimension mehr) die Differentialgleichung:

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) + \frac{1}{2}k(x^2 + y^2) - E\right] \psi(x, y) = 0. \quad (\text{C.9})$$

Nach dem Übergang zu den Polarkoordinaten

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho \cdot \cos \varphi \\ \rho \cdot \sin \varphi \end{pmatrix} \iff \begin{pmatrix} \rho \\ \varphi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}} \\ \arctan\left(\frac{y}{x}\right) \end{pmatrix}, \quad (\text{C.10})$$

$$\psi(x, y) = \tilde{\psi}(x(\rho, \varphi), y(\rho, \varphi)) = \tilde{\psi}(\rho, \varphi) \quad (\text{C.11})$$

und unter Anwendung von (4.6) und (4.7) auf das vorliegende Problem erhält man die Differentialgleichung des (isotropen) zweidimensionalen harmonischen Oszillators in Polarkoordinaten:

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right) + \frac{1}{2}k\rho^2 - E\right] \tilde{\psi}(\rho, \varphi) = 0. \quad (\text{C.12})$$

Als erstes wird der Winkelanteil absepariert:

$$\tilde{\psi}_l(\rho, \varphi) := e^{il\varphi} \cdot R^{(l)}(\rho). \quad (\text{C.13})$$

Dies führt auf die Radialgleichung¹:

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \left(\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \frac{l^2}{\rho^2}\right) + \frac{1}{2}k\rho^2 - E\right] R^{(l)}(\rho) = 0. \quad (\text{C.14})$$

In ähnlicher Weise zu (C.3) setzen wir:

$$\tilde{\rho} := (k\mu)^{\frac{1}{2}} \rho^2, \quad (\text{C.15})$$

$$\tilde{R}^{(l)}(\tilde{\rho}) := e^{-\frac{\tilde{\rho}}{2}} \tilde{\rho}^{\frac{l}{2}} \cdot L^{(l)}(\tilde{\rho}) = e^{-\frac{(k\mu)^{\frac{1}{2}} \rho^2}{2}} \left((k\mu)^{\frac{1}{4}} \rho\right)^l \cdot L^{(l)}\left((k\mu)^{\frac{1}{2}} \rho^2\right) = R^{(l)}(\rho), \quad (\text{C.16})$$

$$\tilde{E} := 2E \left(\frac{\mu}{k}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{C.17})$$

¹Sowohl $\tilde{\psi}_l$, als auch $\tilde{\psi}_{-l}$ führen auf dieselbe Radialgleichung. Deshalb sollte besser $|l|$ anstelle (l) die Radialfunktion kennzeichnen. Da es aber vorerst nicht auf das Vorzeichen von l ankommt, soll weiterhin (l) verwendet werden.

und erhalten

$$\tilde{\rho} \frac{d^2}{d\tilde{\rho}^2} L^{(l)}(\tilde{\rho}) + (l+1 - \tilde{\rho}) \frac{d}{d\tilde{\rho}} L^{(l)}(\tilde{\rho}) + \left(\frac{\tilde{E}}{4} - \frac{1}{2}(l+1) \right) L^{(l)}(\tilde{\rho}) = 0. \quad (\text{C.18})$$

Diese Differentialgleichung wird von den assoziierten Laguerreschen Polynomen $L_n^{(l)}(\tilde{\rho})$ für $0 \leq l \leq n$, $n \in \mathbb{N}_0$ gelöst, falls gilt [124]:

$$\tilde{E} = 2(\underbrace{2n - l + 1}) \quad (\text{C.19})$$

$$= 2(\nu + 1), \quad (\text{C.20})$$

und für die Energieeigenwerte gilt:

$$E_\nu = (\nu + 1) \cdot \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{C.21})$$

C.2.1 Eigenschaften der assoziierten Laguerreschen Polynome

Im folgenden werden einige Eigenschaften von den assoziierten Laguerreschen Polynomen zusammengestellt, die sich zum Beispiel in [124] finden:

Die assoziierten Laguerreschen Polynome berechnen sich nach

$$L_n^{(l)}(x) = (-1)^l \sum_{k=0}^{n-l} (-1)^k \frac{n!}{k!} \binom{n}{l+k} x^k, \quad (\text{C.22})$$

(= explizite Darstellung) und die erzeugende Funktion dieser Polynome lautet:

$$\frac{(-1)^l t^l}{(1-t)^{l+1}} e^{-\frac{xt}{1-t}} = \sum_{n=l}^{\infty} \frac{L_n^{(l)}(x)}{n!} t^n, \quad x \in \mathbb{R}, \quad |t| < 1 \quad \text{und} \quad l \in \mathbb{N}_0. \quad (\text{C.23})$$

Rekursionsformeln sind gegeben durch:

$$L_{n+1}^{(l)}(x) + (x - 2n - 1)L_n^{(l)}(x) + l L_n^{(l-1)}(x) + n^2 L_{n-1}^{(l)}(x) = 0 \quad (\text{C.24})$$

$$L_n^{(l)}(x) - n L_{n-1}^{(l)}(x) + n L_{n-1}^{(l-1)}(x) = 0. \quad (\text{C.25})$$

C.2.2 Orthogonalität der Funktionen $\tilde{R}_m^{(l)}$

Mit Hilfe der erzeugenden Funktionen der assoziierten Laguerreschen Polynome (Gleichung (C.23)) läßt sich die folgende Orthogonalitätsrelation für die Radialfunktion $\tilde{R}_n^{(l)}$ ableiten und die Normierungskonstante $N_n^{(l)}$ bestimmen [42, 40]:

$$\int_0^\infty dx \left(N_m^{(l)} \tilde{R}_m^{(l)}(x) \right)^* N_n^{(l)} \tilde{R}_n^{(l)}(x) = \delta_{m,n}, \quad \text{mit} \quad (\text{C.26})$$

$$\tilde{R}_n^{(l)}(x) := e^{-\frac{x}{2}} x^{\frac{l}{2}} \cdot L_n^{(l)}(x) = \left(\tilde{R}_n^{(l)}(x) \right)^*. \quad (\text{C.27})$$

Vorab werden nun Gleichungen angegeben, die zur Vereinfachung benötigt werden:

$$\int_{b_u}^{b_o} dx e^{-ax} x^l = -\frac{1}{a} e^{-ax} x^l \Big|_{b_u}^{b_o} + \frac{l}{a} \int_{b_u}^{b_o} dx e^{-ax} x^{l-1} = \dots \quad (\text{C.28})$$

$$= \frac{1}{a} \sum_{k=0}^l \frac{l!}{k!} \left(\frac{1}{a}\right)^{l-k} \left(e^{-ab_u} b_u^k - e^{-ab_o} b_o^k\right) = \frac{l!}{a^{l+1}} \sum_{k=0}^l \frac{a^k}{k!} \left(e^{-ab_u} b_u^k - e^{-ab_o} b_o^k\right),$$

mit $l \in \mathbb{N}_0$, $a, b \in \mathbb{R}^+$, insbesondere

$$\int_0^\infty dx e^{-ax} x^l = \frac{l!}{a^{l+1}} \quad \text{und} \quad (\text{C.29})$$

$$\frac{t^l}{(1-t)^{l+1}} = \sum_{n=0}^\infty \binom{n}{l} t^n, \quad |t| < 1, \quad l \in \mathbb{N}_0. \quad (\text{C.30})$$

Die Gleichung (C.30) erhält man z. B. durch l -fache Differentiation der geometrischen Reihe.

Zum Nachweis der Orthogonalität bastelt man sich mit Hilfe von Gleichung (C.23) eine Beziehung, dessen eine Seite der linken Seite von Gleichung (C.26) nahe kommt:

$$\begin{aligned} \sum_{m,n=l}^\infty \frac{s^m t^n}{m!n!} \int_0^\infty dx e^{-x} x^l L_m^{(l)}(x) L_n^{(l)}(x) &= \frac{(-1)^l s^l}{(1-s)^{l+1}} \frac{(-1)^l t^l}{(1-t)^{l+1}} \int_0^\infty dx e^{-x \left(\frac{s}{1-s} + \frac{t}{1-t} + 1\right)} x^l \\ &= \frac{(st)^l}{((1-s)(1-t))^{l+1}} \int_0^\infty dx e^{-x \left(\frac{1-st}{(1-s)(1-t)}\right)} x^l. \end{aligned} \quad (\text{C.31})$$

Nach der expliziten Darstellung der assoziierten Laguerreschen Polynome nach Gleichung (C.22) gilt:

$$L_n^{(l)}(x) = 0 \quad \text{für} \quad l > n. \quad (\text{C.32})$$

Deshalb können auf der linken Seite von Gleichung (C.31) die Indizes m und n bei Null beginnen, ohne daß sich etwas ändert. Unter Verwendung von Gleichung (C.29) vereinfacht sich die rechte Seite von (C.31) und man erhält:

$$\begin{aligned} \sum_{m,n=0}^\infty \frac{s^m t^n}{m!n!} \int_0^\infty dx e^{-x} x^l L_m^{(l)}(x) L_n^{(l)}(x) &= \frac{(st)^l l! ((1-s)(1-t))^{l+1}}{((1-s)(1-t))^{l+1} (1-st)^{l+1}} \\ &= \frac{l!(st)^l}{(1-st)^{l+1}}. \end{aligned} \quad (\text{C.33})$$

Die Anwendung von (C.30) und die Definition des Binomialkoeffizienten auf die rechte Seite von (C.33) liefert²:

$$\sum_{m,n=0}^\infty \frac{s^m t^n}{m!n!} \int_0^\infty dx e^{-x} x^l L_m^{(l)}(x) L_n^{(l)}(x) = l! \sum_{n=0}^\infty \binom{n}{l} (st)^n = \sum_{n=0}^\infty \frac{n!}{(n-l)!} (st)^n. \quad (\text{C.34})$$

Die Orthogonalitätsrelation erreicht man nun schnell, zur Einsparung von Toner wird folgende Abkürzung verwandt:

$$A_{m,n}^{(l)} := \int_0^\infty dx e^{-x} x^l L_m^{(l)}(x) L_n^{(l)}(x). \quad (\text{C.35})$$

Aus Gleichung (C.34) ergibt sich somit:

$$\sum_{n=0}^\infty t^n \left[\frac{n!}{(n-l)!} s^n - \frac{1}{n!} \sum_{m=0}^\infty \frac{s^m}{m!} A_{m,n}^{(l)} \right] = 0. \quad (\text{C.36})$$

²Die Benennung des Summationsindexes ist willkürlich.

Damit Gleichung (C.36) für alle t mit $|t| < 1$ gelten kann, müssen gezwungenermaßen alle Koeffizienten gleich Null sein, also:

$$\begin{aligned}
& \frac{n!}{(n-l)!} s^n - \frac{1}{n!} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{s^m}{m!} A_{m,n}^{(l)} = 0 \\
\iff & \frac{n!}{(n-l)!} \sum_{m=0}^{\infty} \delta_{m,n} s^m - \frac{1}{n!} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{s^m}{m!} A_{m,n}^{(l)} = 0 \\
\iff & \sum_{m=0}^{\infty} s^m \left[\delta_{m,n} \frac{n!}{(n-l)!} - \frac{1}{m!n!} A_{m,n}^{(l)} \right] = 0. \tag{C.37}
\end{aligned}$$

Die Argumentation für t gilt analog für s und somit folgt:

$$\begin{aligned}
& \delta_{m,n} \frac{n!}{(n-l)!} - \frac{1}{m!n!} A_{m,n}^{(l)} = 0 \\
\iff & A_{m,n}^{(l)} = \int_0^{\infty} dx e^{-x} x^l L_m^{(l)}(x) L_n^{(l)}(x) = \int_0^{\infty} dx \tilde{R}_m^{(l)}(x) \cdot \tilde{R}_n^{(l)}(x) \\
& = \delta_{m,n} \frac{m!(n!)^2}{(n-l)!} = \delta_{m,n} \frac{(n!)^3}{(n-l)!}. \tag{C.38}
\end{aligned}$$

Die Wahl:

$$\frac{(n!)^3}{(n-l)!} =: \left(\frac{1}{N_n^{(l)}} \right)^2 \iff N_n^{(l)} = \left(\frac{(n-l)!}{(n!)^3} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{C.39}$$

führt somit auf Gleichung (C.26).

C.2.3 Ableitung der benötigten Elemente aus Rekursionsformeln

C.2.3.1 Das 1. Grundelement $\langle n | \varrho^2 | n' \rangle \cdot \delta_{l,l'}$

Zur Berechnung des 1. Grundelements $\langle n | \varrho^2 | n' \rangle \cdot \delta_{l,l'}$ geht man folgendermaßen vor:

1. Auflösen von (C.24) nach $x L_n^{(l)}(x)$:

$$x L_n^{(l)}(x) = (2n+1) L_n^{(l)}(x) - n^2 L_{n-1}^{(l)}(x) - L_{n+1}^{(l)}(x) - l L_n^{(l-1)}(x). \tag{C.40}$$

2. Auflösen von (C.25) nach $L_{n-1}^{(l-1)}(x)$:

$$n \cdot L_{n-1}^{(l-1)}(x) = n \cdot L_{n-1}^{(l)}(x) - L_n^{(l)}(x). \tag{C.41}$$

3. Einsetzen von (C.41) in (C.40), wobei in (C.41) n durch $n+1$ ersetzt wurde:

$$x L_n^{(l)}(x) = (2n+1-l) L_n^{(l)}(x) - n^2 L_{n-1}^{(l)}(x) - \frac{n+1-l}{n+1} L_{n+1}^{(l)}(x). \tag{C.42}$$

4. Grundelement aufstellen:

$$\langle n | \varrho^2 | n' \rangle \cdot \delta_{l,l'} = \left(2(km)^{\frac{1}{2}} N_n^{(l)} N_{n'}^{(l)} \int_0^{\pi} \rho d\rho R_n^{(l)}(\rho) \varrho^2 R_{n'}^{(l)}(\rho) \right) \cdot \delta_{l,l'}. \tag{C.43}$$

5. Substitution nach (C.15), ($x := \tilde{\rho}$) und (C.42) einsetzen:

$$\begin{aligned} \langle n|\varrho^2|n'\rangle \cdot \delta_{l,\nu} &= \left(N_n^{(l)} N_{n'}^{(l)} \int_0^{(km)^{\frac{1}{2}} \pi^2} dx \tilde{R}_n^{(l)}(x) x \tilde{R}_{n'}^{(l)}(x) \right) \cdot \delta_{l,\nu} \\ &= \left[N_n^{(l)} N_{n'}^{(l)} \int_0^{(km)^{\frac{1}{2}} \pi^2} dx \tilde{R}_n^{(l)}(x) \left((2n' + 1 - l) \tilde{R}_{n'}^{(l)}(x) - (n')^2 \tilde{R}_{n'-1}^{(l)}(x) - \frac{n' + 1 - l}{n' + 1} \tilde{R}_{n'+1}^{(l)}(x) \right) \right] \cdot \delta_{l,\nu}. \end{aligned} \quad (\text{C.44})$$

6. Normierungsfaktor $N_{n'}^{(l)}$ unter das Integral ziehen, unter Ausnutzen der Definition (C.39) an die entsprechende Radialfunktion $\tilde{R}_{n\pm 1}^{(l)}(x)$ anpassen und Integration ausführen:

$$\begin{aligned} \langle n|\varrho^2|n'\rangle \cdot \delta_{l,\nu} &= \left\{ (2n' + 1 - l) \delta_{n,n'} - [n'(n' - l)]^{\frac{1}{2}} \delta_{n,n'-1} \right. \\ &\quad \left. - [(n' + 1 - l)(n' + 1)]^{\frac{1}{2}} \delta_{n,n'+1} \right\} \delta_{l,\nu}. \end{aligned} \quad (\text{C.45})$$

C.2.3.2 Das 2. Grundelement $\langle n|\varrho \frac{\partial}{\partial \varrho}|n'\rangle \cdot \delta_{l,\nu}$

Die Verfahrensweise zur Berechnung des 2. Grundelements $\langle n|\varrho \frac{\partial}{\partial \varrho}|n'\rangle \cdot \delta_{l,\nu}$ erfolgt analog:

1. Aus den Definitionen der Radialfunktion (C.27) und der assoziierten Laguerreschen Polynome über die Laguerreschen Polynome bzw. über deren explizite Darstellung nach (C.22) erhält man:

$$x \frac{d}{dx} \tilde{R}_n^{(l)}(x) = \left(-\frac{1}{2}x + \frac{l}{2} \right) \tilde{R}_n^{(l)}(x) + e^{-\frac{x}{2}} x^{\frac{l}{2}} \cdot x \cdot L_n^{(l+1)}(x). \quad (\text{C.46})$$

2. Umschreiben von (C.40) läßt Anteile von (C.41) sichtbar werden, so daß durch Polynome, die durch (l) gekennzeichnet sind, auf durch $(l-1)$ bezeichnete zurückgeführt werden:

$$\begin{aligned} x L_n^{(l)}(x) &= \underbrace{(n+1)L_n^{(l)}(x) - L_{n+1}^{(l)}(x)}_{(n+1) \cdot L_n^{(l-1)}(x)} - n \cdot \underbrace{\left(n L_{n-1}^{(l)}(x) - L_n^{(l)}(x) \right)}_{-n^2 \cdot L_{n-1}^{(l-1)}(x) - l L_n^{(l-1)}(x)} - l L_n^{(l-1)}(x) \\ &= (n+1) \cdot L_n^{(l-1)}(x) - n^2 \cdot L_{n-1}^{(l-1)}(x) - l L_n^{(l-1)}(x) \\ &= (n+1-l) \cdot L_n^{(l-1)}(x) - n^2 \cdot L_{n-1}^{(l-1)}(x). \end{aligned} \quad (\text{C.47})$$

3. Einsetzen von (C.47) und (C.42) in (C.46) inklusive Indexverschiebung liefert:

$$\begin{aligned} x \frac{d}{dx} \tilde{R}_n^{(l)}(x) &= -\frac{1}{2} \left((2n+1-l) \tilde{R}_n^{(l)}(x) - n^2 \tilde{R}_{n-1}^{(l)}(x) - \frac{n+1-l}{n+1} \tilde{R}_{n+1}^{(l)}(x) \right) + \frac{l}{2} \tilde{R}_n^{(l)}(x) \\ &\quad + e^{-\frac{x}{2}} x^{\frac{l}{2}} \cdot \left((n+1-l-1) \cdot L_n^{(l)}(x) - n^2 \cdot L_{n-1}^{(l)}(x) \right) \\ &= -\frac{1}{2} \left[\tilde{R}_n^{(l)}(x) + n^2 \tilde{R}_{n-1}^{(l)}(x) - \frac{n+1-l}{n+1} \tilde{R}_{n+1}^{(l)}(x) \right]. \end{aligned} \quad (\text{C.48})$$

4. Daraus ergibt sich für das 2. Grundelement:

$$\begin{aligned}
\langle n | \varrho \frac{\partial}{\partial \varrho} | n' \rangle \cdot \delta_{l,l'} &= \left(N_n^{(l)} N_{n'}^{(l)} \int_0^{(km)^{\frac{1}{2}} \pi^2} dx \tilde{R}_n^{(l)}(x) 2x \frac{d\tilde{R}_{n'}^{(l)}(x)}{dx} \right) \cdot \delta_{l,l'} \quad (\text{C.49}) \\
&= - \left[N_n^{(l)} N_{n'}^{(l)} \int_0^{(km)^{\frac{1}{2}} \pi^2} dx \tilde{R}_n^{(l)}(x) \left(\tilde{R}_{n'}^{(l)}(x) + (n')^2 \tilde{R}_{n'-1}^{(l)}(x) - \frac{n'+1-l}{n'+1} \tilde{R}_{n'+1}^{(l)}(x) \right) \right] \cdot \delta_{l,l'} \\
&= \left\{ -\delta_{n,n'} - [n'(n'-l)]^{\frac{1}{2}} \delta_{n,n'-1} + [(n'+1-l)(n'+1)]^{\frac{1}{2}} \delta_{n,n'+1} \right\} \cdot \delta_{l,l'}.
\end{aligned}$$

C.2.3.3 Das 3. Grundelement $\langle n | \frac{1}{\varrho} | n' \rangle \cdot \delta_{l,l' \pm 1}$

Bei der Berechnung des dritten Grundelements $\langle n | \frac{1}{\varrho} | n' \rangle \cdot \delta_{l,l' \pm 1}$ verwendet man die Definition der Radialfunktion (C.27) und wendet (C.41) mit dem Ziel der Verkleinerung der n -Quantenzahl solange an, bis $n < l$ (und damit per Definition (C.22) $L_n^{(l)}(x) = 0$) ist:

$$\begin{aligned}
x^{-\frac{1}{2}} \tilde{R}_n^{(l)}(x) &= e^{-\frac{x}{2}} x^{\frac{l-1}{2}} \cdot x \cdot L_n^{(l)}(x) \\
&= e^{-\frac{x}{2}} x^{\frac{l-1}{2}} \cdot n \left(L_{n-1}^{(l)}(x) - L_{n-1}^{(l-1)}(x) \right) \\
&= e^{-\frac{x}{2}} x^{\frac{l-1}{2}} \cdot n \left[(n-1) \left(L_{n-2}^{(l)}(x) - L_{n-2}^{(l-1)}(x) \right) - L_{n-1}^{(l-1)}(x) \right] \\
&= \dots = -e^{-\frac{x}{2}} x^{\frac{l-1}{2}} \sum_{k=l-1}^{n-1} \frac{n!}{k!} L_k^{(l-1)}(x) \\
&= - \sum_{k=l-1}^{n-1} \frac{n!}{k!} \tilde{R}_k^{(l-1)}(x). \quad (\text{C.50})
\end{aligned}$$

Für eines der 3. Grundelemente gilt demnach:

$$\begin{aligned}
\langle n | \frac{1}{\varrho} | n' \rangle \cdot \delta_{l,l'-1} &= \left(N_n^{(l)} N_{n'}^{(l')} \int_0^{(km)^{\frac{1}{2}} \pi^2} dx \tilde{R}_n^{(l)}(x) x^{-\frac{1}{2}} \tilde{R}_{n'}^{(l')}(x) \right) \cdot \delta_{l,l'-1} \\
&= - \sum_{k=l'-1}^{n'-1} \frac{n'!}{k!} \left(N_n^{(l)} N_{n'}^{(l')} \int_0^{(km)^{\frac{1}{2}} \pi^2} dx \tilde{R}_n^{(l)}(x) \tilde{R}_k^{(l'-1)}(x) \right) \cdot \delta_{l,l'-1} \\
&= - \sum_{k=l'-1}^{n'-1} \left(\frac{k!(n'-l')!}{n'!(k-l'+1)!} \right)^{\frac{1}{2}} \left(N_n^{(l)} N_k^{(l'-1)} \int_0^{(km)^{\frac{1}{2}} \pi^2} dx \tilde{R}_n^{(l)}(x) \tilde{R}_k^{(l'-1)}(x) \right) \cdot \delta_{l,l'-1} \\
&= - \sum_{k=l'-1}^{n'-1} \left(\frac{k!(n'-l')!}{n'!(k-l'+1)!} \right)^{\frac{1}{2}} \delta_{n,k} \cdot \delta_{l,l'-1}, \quad \text{also}
\end{aligned}$$

$$\langle n | \frac{1}{\varrho} | n' \rangle \cdot \delta_{l, \nu-1} = \begin{cases} - \left(\frac{n!(n'-l)!}{n!(n-l)!} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{l, \nu-1} & (l \leq) n < n' \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} . \quad (\text{C.51})$$

Analog erhält man:

$$\langle n | \frac{1}{\varrho} | n' \rangle \cdot \delta_{l, \nu+1} = \begin{cases} - \left(\frac{n'!(n-l)!}{n!(n'-l)!} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{l, \nu+1} & (l' \leq) n' < n \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} . \quad (\text{C.52})$$

C.2.3.4 Das Element $\langle n | \varrho^2 \frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} | n' \rangle \cdot \delta_{l, \nu}$

Das Element $\langle n | \varrho^2 \frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} | n' \rangle \cdot \delta_{l, \nu}$ wird mit Hilfe des 2. Grundelements und der Matrixmultiplikation gewonnen:

$$\begin{aligned} \langle n | \varrho \frac{\partial}{\partial \varrho} \varrho \frac{\partial}{\partial \varrho} | n' \rangle &= \langle n | \varrho \frac{\partial}{\partial \varrho} + \varrho^2 \frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} | n' \rangle \iff \\ \langle n | \varrho^2 \frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} | n' \rangle \delta_{l, \nu} &= \langle n | \left(\varrho \frac{\partial}{\partial \varrho} - \hat{I} \right) \hat{I} \varrho \frac{\partial}{\partial \varrho} | n' \rangle \delta_{l, \nu} \quad (\text{C.53}) \\ &= \sum_{\tilde{n}=l?}^{\infty} \langle n | \left(\varrho \frac{\partial}{\partial \varrho} - \hat{I} \right) | \tilde{n} \rangle \langle \tilde{n} | \varrho \frac{\partial}{\partial \varrho} | n' \rangle \delta_{l, \nu} \\ &= \sum_{\tilde{n}=l}^{\infty} \left\{ -2\delta_{n, \tilde{n}} - [\tilde{n}(\tilde{n}-l)]^{\frac{1}{2}} \delta_{n, \tilde{n}-1} + [(\tilde{n}+1-l)(\tilde{n}+1)]^{\frac{1}{2}} \delta_{n, \tilde{n}+1} \right\} \\ &\quad \times \left\{ -\delta_{\tilde{n}, n'} - [n'(n'-l)]^{\frac{1}{2}} \delta_{\tilde{n}, n'-1} + [(n'+1-l)(n'+1)]^{\frac{1}{2}} \delta_{\tilde{n}, n'+1} \right\} \delta_{l, \nu} \\ &= \left\{ [2 - n'(n'-l) - (n'+1)(n'+1-l)] \delta_{n, n'} + 3 [n'(n'-l)]^{\frac{1}{2}} \delta_{n, n'-1} \right. \\ &\quad - 3 [(n'+1)(n'+1-l)]^{\frac{1}{2}} \delta_{n, n'+1} + [n'(n'-1)(n'-l)(n'-1-l)]^{\frac{1}{2}} \delta_{n, n'-2} \\ &\quad \left. + [(n'+1)(n'+2)(n'+1-l)(n'+2-l)]^{\frac{1}{2}} \delta_{n, n'+2} \right\} \delta_{l, \nu} . \quad (\text{C.54}) \end{aligned}$$

C.2.3.5 Das Element $\langle n | \frac{\partial}{\partial \varrho} | n' \rangle \cdot \delta_{l, l' \pm 1}$

Das Element $\langle n | \frac{\partial}{\partial \varrho} | n' \rangle \cdot \delta_{l, l' \pm 1}$ erhält man durch Matrixmultiplikation des 2. und 3. Grundelements:

$$\langle n | \frac{\partial}{\partial \varrho} | n' \rangle \cdot \delta_{l, l' - 1} = \langle n | \frac{1}{\varrho} \hat{I} \frac{\partial}{\partial \varrho} | n' \rangle \cdot \delta_{l, l' - 1} \quad (\text{C.55})$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{\tilde{n}=0}^{\infty} \langle n | \frac{1}{\varrho} | \tilde{n} \rangle \langle \tilde{n} | \varrho \frac{\partial}{\partial \varrho} | n' \rangle \delta_{l, l' - 1} \\ &= \sum_{\tilde{l}, \tilde{n}=0}^{\infty} \langle n | \frac{1}{\varrho} | \tilde{n} \rangle \cdot \delta_{l, \tilde{l} - 1} \cdot \langle \tilde{n} | \varrho \frac{\partial}{\partial \varrho} | n' \rangle \cdot \delta_{\tilde{l}, l'} \\ &= - \sum_{\tilde{l}, \tilde{n}=0}^{\infty} \sum_{k=\tilde{l}-1}^{\tilde{n}-1} \left(\frac{k!(\tilde{n}-\tilde{l})!}{\tilde{n}!(k-l)!} \right)^{\frac{1}{2}} \delta_{n, k} \cdot \delta_{l, \tilde{l}-1} \\ &\quad \times \left\{ -\delta_{\tilde{n}, n'} - [n'(n' - \tilde{l})]^{\frac{1}{2}} \delta_{\tilde{n}, n'-1} + [(n'+1 - \tilde{l})(n'+1)]^{\frac{1}{2}} \delta_{\tilde{n}, n'+1} \right\} \delta_{\tilde{l}, l'} \\ &= \delta_{l, l' - 1} \cdot \begin{cases} l' \cdot \left(\frac{(n' - l')! n!}{n'!(n - l)!} \right)^{\frac{1}{2}} & (l \leq) n \leq n' - 2 \\ -(n' - l') \left(\frac{1}{n'} \right)^{\frac{1}{2}} & n = n' - 1 \\ -(n' + 1 - l')^{\frac{1}{2}} & n = n' \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{C.56}) \end{aligned}$$

Analog erhält man hier:

$$\langle n | \frac{\partial}{\partial \varrho} | n' \rangle \cdot \delta_{l, l' + 1} = \delta_{l, l' + 1} \cdot \begin{cases} -l' \cdot \left(\frac{n!(n-l)!}{n!(n'-l')!} \right)^{\frac{1}{2}} & (l' \leq) n' \leq n - 2 \\ (n+1-l) \left(\frac{1}{n} \right)^{\frac{1}{2}} & n' = n - 1 \\ (n+1-l)^{\frac{1}{2}} & n' = n \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{C.57})$$

C.3 Eigenwertproblem für den Operator \hat{J}^2

Je nach Zugang und Normierung nennt man die zum EWP $\hat{J}^2 \psi = E\psi$ gehörenden Eigenfunktionen Kugelfunktionen oder assoziierte Legendrefunktionen. An dieser Stelle sei der Zusammenhang zwischen der Darstellung von \hat{J}^2 in Kugelkoordinaten und der zugeordneten Legendreschen Differentialgleichung aufgezeigt.

Wir betrachten also die Differentialgleichung:

$$\left[-\frac{1}{2I} \hat{J}^2 - E \right] \psi(\theta, \varphi) = \left[-\frac{1}{2I} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_1^2} \right) - E \right] \psi(\theta, \varphi) = 0. \quad (\text{C.58})$$

Analog zu Gleichung (C.13) wird auch hier zunächst der Winkelanteil absepariert und man erhält:

$$\psi(\theta, \varphi) := e^{il\varphi} \cdot P^{(l)}(\theta). \quad (\text{C.59})$$

So ist im folgenden die gewöhnliche Differentialgleichung:

$$\left[-\frac{1}{2I} \left(\frac{d^2}{d\theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} - \frac{l^2}{\sin^2 \theta} \right) - E \right] P^{(l)}(\theta) = 0 \quad (\text{C.60})$$

zu betrachten. Mit der Substitution:

$$\begin{aligned} x(\theta) &:= \cos \theta, \\ \tilde{P}^{(l)}(x) &:= \tilde{P}^{(l)}(x(\theta)) = P^{(l)}(\theta) \\ \tilde{E} &:= 2IE \end{aligned} \quad (\text{C.61})$$

ergibt sich unter Anwendung von (4.6) und (4.7) auf (C.61) die untenstehende Differentialgleichung:

$$(1-x^2) \frac{d^2 \tilde{P}^{(l)}(x)}{dx^2} - 2x \frac{d\tilde{P}^{(l)}(x)}{dx} + \left(\tilde{E} - \frac{l^2}{1-x^2} \right) \tilde{P}^{(l)}(x) = 0, \quad (\text{C.62})$$

Die zugeordneten Legendrefunktionen $P_n^{(l)}(x)$ lösen die Differentialgleichung (C.62) für $0 \leq l \leq n$ und $n \in \mathbb{N}_0$ falls gilt [125]:

$$\tilde{E} = n(n+1) \iff E = \frac{n(n+1)}{2I}. \quad (\text{C.63})$$

Anhang D

Grenzwerte und Abschätzungen

D.1 Einige Grenzwerte

Es sollen einige benötigte Grenzwerte und Asymptoten berechnet werden. Ausgangspunkt sind die Reihenentwicklungen für $\sin \rho$ und $\cos \rho$ um $\rho_0 = 0$:

$$\sin \rho = \rho - \frac{1}{6}\rho^3 + \mathcal{O}(\rho^5), \quad (\text{D.1})$$

$$\cos \rho = 1 - \frac{1}{2}\rho^2 + \mathcal{O}(\rho^4). \quad (\text{D.2})$$

Daraus folgt sofort:

$$1 - \cos \rho = 1 - \left(1 - \frac{1}{2}\rho^2 + \mathcal{O}(\rho^4)\right) \asymp \frac{1}{2}\rho^2 \quad \text{für } \rho \rightarrow 0, \quad (\text{D.3})$$

$$\frac{1 - \cos \rho}{\rho} + \sin \rho = \frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{2}\rho^2 + \mathcal{O}(\rho^4)\right) + \rho + \mathcal{O}(\rho^3) \asymp \frac{3}{2}\rho \quad \text{für } \rho \rightarrow 0, \quad (\text{D.4})$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho} - \frac{\cos \rho}{\sin \rho} &= \frac{\sin \rho - \rho \cos \rho}{\rho \sin \rho} = \frac{\rho - \frac{1}{6}\rho^3 + \mathcal{O}(\rho^5) - \left\{\rho \left[1 - \frac{1}{2}\rho^2 + \mathcal{O}(\rho^4)\right]\right\}}{\rho \left[\rho - \frac{1}{6}\rho^3 + \mathcal{O}(\rho^5)\right]} \\ &= \frac{\rho^3 \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{6}\right) + \mathcal{O}(\rho^5)}{\rho^2 + \mathcal{O}(\rho^4)} \asymp \frac{1}{3}\rho \quad \text{für } \rho \rightarrow 0. \end{aligned} \quad (\text{D.5})$$

Für Terme, die für $\rho \rightarrow 0$ nicht verschwinden, ergibt sich:

$$\begin{aligned} \lim_{\rho \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\sin^2 \rho} - \frac{1}{\rho^2} \right) &= \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{\rho^2 - \sin^2 \rho}{\rho^2 \sin^2 \rho} = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{\rho^2 - \left[\rho - \frac{1}{6}\rho^3 + \mathcal{O}(\rho^5)\right]^2}{\rho^2 \left[\rho - \frac{1}{6}\rho^3 + \mathcal{O}(\rho^5)\right]^2} \\ &= \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{\rho^2 - \left[\rho^2 - \frac{1}{3}\rho^4 + \mathcal{O}(\rho^6)\right]}{\rho^2 \left[\rho^2 + \mathcal{O}(\rho^4)\right]} = \frac{1}{3}, \end{aligned} \quad (\text{D.6})$$

$$\begin{aligned} \lim_{\rho \rightarrow 0} \left(\frac{\cos \rho}{\sin^2 \rho} - \frac{1}{\rho^2} \right) &= \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{\rho^2 \cos \rho - \sin^2 \rho}{\rho^2 \sin^2 \rho} = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{\rho^2 \left[1 - \frac{1}{2}\rho^2 + \mathcal{O}(\rho^4)\right] - \left[\rho - \frac{1}{6}\rho^3 + \mathcal{O}(\rho^5)\right]^2}{\rho^4 + \mathcal{O}(\rho^6)} \\ &= \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{\rho^2 - \frac{1}{2}\rho^4 + \mathcal{O}(\rho^6) - \left[\rho^2 - \frac{1}{3}\rho^4 + \mathcal{O}(\rho^6)\right]}{\rho^4 + \mathcal{O}(\rho^6)} = -\frac{1}{6}, \end{aligned} \quad (\text{D.7})$$

$$\begin{aligned} \lim_{\rho \rightarrow 0} \left(\frac{\cos^2 \rho}{\sin^2 \rho} - \frac{1}{\rho^2} \right) &= \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{\rho^2 \cos^2 \rho - \sin^2 \rho}{\rho^2 \sin^2 \rho} = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{\rho^2 \left[1 - \frac{1}{2}\rho^2 + \mathcal{O}(\rho^4)\right]^2 - \left[\rho - \frac{1}{6}\rho^3 + \mathcal{O}(\rho^5)\right]^2}{\rho^4 + \mathcal{O}(\rho^6)} \\ &= \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{\rho^2 - \rho^4 + \mathcal{O}(\rho^6) - \left[\rho^2 - \frac{1}{3}\rho^4 + \mathcal{O}(\rho^6)\right]}{\rho^4 + \mathcal{O}(\rho^6)} = -\frac{2}{3}. \end{aligned} \quad (\text{D.8})$$

D.2 Abschätzung von $\hat{C}_0^{(s)}$

In Abschnitt 5.3 tritt der Anteil $\hat{C}_0^{(s)}$ des Operators $\hat{T}_{\text{ad}}^{(s)}$ auf, der in Gleichung (5.13) genauer spezifiziert ist. Um vernünftige Abschätzungen über seine Größe machen zu können, sei als erstes erwähnt, daß für das Intervall $[-1, 1]$ ρ_i^2 die dominante Ordnung ist. Da sich der relevante Bereich für ρ_i zwischen -2 und 2 bewegt, sind nur kleinere Abweichungen davon zu erwarten. Das bedeutet, in erster Näherung reichen die Abschätzung bis zur 2. Ordnung in ρ_i , wie sie in (5.29) gegeben sind, aus, um herauszubekommen, wie gewichtig der Beitrag von $\hat{C}_0^{(s)}$ ist. Die konstanten Anteile von $\hat{C}_0^{(s)}$ in (5.29) werden nicht betrachtet, da sie nur einen additiven Anteil zum Energieeigenwert liefern und daher für Energiedifferenzen unerheblich sind. Die diagonalen quadratischen Anteile besitzen einen Vorfaktor von

$$c_1^{(2)} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{M_B r_1 r_3} \quad \text{für } \rho_1^2 \quad \text{bzw.} \quad (\text{D.9})$$

$$c_2^{(2)} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{M_C r_2 r_3} \quad \text{für } \rho_2^2. \quad (\text{D.10})$$

Mit $M_B = M_C = 12.0 \text{ u} \cdot \hbar^{-2} = 12.0 \text{ u} \cdot \hbar^{-2} \cdot 1822.888 m_e \cdot \text{u}^{-1} = 21874.656 m_e \cdot \hbar^{-2}$ und

$$r_1 = r_{\text{OC}} = 1.17 \text{ \AA} = 2.21 a_0, \quad (\text{D.11})$$

$$r_2 = r_{\text{CH}} = 1.07 \text{ \AA} = 2.02 a_0 \quad \text{und} \quad (\text{D.12})$$

$$r_3 = r_{\text{CC}} = 1.30 \text{ \AA} = 2.46 a_0 \quad (\text{D.13})$$

ergibt sich

$$c_1^{(2)} = -2.8 \cdot 10^{-6} E_h \quad \text{bzw.} \quad c_2^{(2)} = -3.0 \cdot 10^{-6} E_h. \quad (\text{D.14})$$

Im Vergleich dazu liegen die diagonalen quadratischen Anteile des Potentials bei:

$$v_1^{(2)} = 6.8 \cdot 10^{-2} E_h \quad \text{bzw.} \quad v_2^{(2)} = -2.3 \cdot 10^{-3} E_h, \quad (\text{D.15})$$

also um Größenordnungen darüber, was die Bedeutungslosigkeit von $\hat{C}_0^{(s)}$ unterstreicht. Die Hinzunahme von Termen quartischer Ordnung führt zu keiner qualitativen Änderung.

D.3 Warum ist $(k_i m_i)^{\frac{1}{2}} \pi^2 = \infty$?

Oder genauer formuliert: Warum kann man die obere Integrationsgrenze in Gleichung (5.24) gegen unendlich gehen lassen, ohne nennenswerte Fehler zu machen ? Die Antwort ist verhältnismäßig einfach: es liegt am Faktor e^{-x} im Integrand und daran, daß $(k_i m_i)^{\frac{1}{2}} \pi^2$ in atomaren Einheiten schon beachtliche Werte ($\gg 1$) liefert, sodaß $e^{-(k_i m_i)^{\frac{1}{2}} \pi^2}$ alles andere – insbesondere jede Potenz –, „totschlägt“. Betrachtet werden soll der Betrag der Differenz zwischen exakter Orthogonalitätsrelation (C.26) und dem Integral

$$D_{m,n}^{(l)} := N_m^{(l)} \cdot N_n^{(l)} \int_0^{(k_i m_i)^{\frac{1}{2}} \pi^2} dx \tilde{R}_m^{(l)}(x) \cdot \tilde{R}_n^{(l)}(x), \quad \text{also} \quad (\text{D.16})$$

$$\begin{aligned}
B_{m,n}^{(l)} &:= |\delta_{m,n} - D_{m,n}^{(l)}| = N_m^{(l)} \cdot N_n^{(l)} \left| \int_{b_i=(k_i m_i)^{\frac{1}{2}} \pi^2}^{\infty} dx \tilde{R}_m^{(l)}(x) \cdot \tilde{R}_n^{(l)}(x) \right| \\
&= N_m^{(l)} \cdot N_n^{(l)} \left| \int_{b_i}^{\infty} dx e^{-x} x^l \cdot L_m^{(l)}(x) \cdot L_n^{(l)}(x) \right| = N_m^{(l)} \cdot N_n^{(l)} \left| \int_{b_i}^{\infty} dx I_{m,n}^{(l)}(x) \right|.
\end{aligned} \tag{D.17}$$

Im folgenden wird mit Hilfe der expliziten Darstellung der Laguerreschen Polynome nach Gleichung (C.22) der Integrand $I_{m,n}^{(l)}(x)$ grob nach oben abgeschätzt (o.B.d.A. $m \geq n$):

$$I_{m,n}^{(l)}(x) = e^{-x} x^l \cdot L_m^{(l)}(x) \cdot L_n^{(l)}(x) \tag{D.18}$$

$$= e^{-x} x^l \cdot \left[(-1)^l \sum_{j=0}^{m-l} (-1)^j \frac{m!}{j!} \binom{m}{l+j} x^j \right] \cdot \left[(-1)^l \sum_{k=0}^{n-l} (-1)^k \frac{n!}{k!} \binom{n}{l+k} x^k \right]. \tag{D.19}$$

Zunächst werden die Minuszeichen eliminiert und x^l in den ersten Faktor hineingezogen:

$$|I_{m,n}^{(l)}(x)| \leq e^{-x} \cdot \left[m! \sum_{j=0}^{m-l} \frac{1}{j!} \binom{m}{l+j} x^{j+l} \right] \cdot \left[n! \sum_{k=0}^{n-l} \frac{1}{k!} \binom{n}{l+k} x^k \right]. \tag{D.20}$$

Im zweiten Faktor wird $j! \geq 1$ abgeschätzt, der Summationsindex $\tilde{j} := j + l$ eingeführt und die entstehende Summation bis auf $\tilde{j} = 0$ nach unten fortgesetzt; im dritten Faktor wird durch Erweiterung mit $(n-l)!$ der Binomialkoeffizient $\binom{n-l}{k}$ erzeugt und $(l+k)! \geq l!$ abgeschätzt und auf beide wird schließlich der binomische Satz angewandt:

$$\begin{aligned}
|I_{m,n}^{(l)}(x)| &\leq e^{-x} \cdot \left[m! \sum_{j=0}^{m-l} \binom{m}{l+j} x^{j+l} \right] \cdot \left[n! \sum_{k=0}^{n-l} \frac{n!}{k!(l+k)!(n-l-k)!} \cdot \frac{(n-l)!}{(n-l)!} x^k \right] \\
&= e^{-x} \cdot \left[m! \sum_{\tilde{j}=l}^m \binom{m}{\tilde{j}} x^{\tilde{j}} \right] \cdot \left[\frac{(n!)^2}{(n-l)!} \sum_{k=0}^{n-l} \frac{1}{(l+k)!} \binom{n-l}{k} \cdot x^k \right] \\
&\leq e^{-x} \cdot \left[m! \sum_{\tilde{j}=0}^m \binom{m}{\tilde{j}} x^{\tilde{j}} \right] \cdot \left[\frac{(n!)^2}{(n-l)!l!} \sum_{k=0}^{n-l} \binom{n-l}{k} \cdot x^k \right] \\
&= e^{-x} \cdot [m!(1+x)^m] \cdot \left[\frac{(n!)^2}{(n-l)!l!} (1+x)^{n-l} \right] = e^{-x} \cdot \frac{m!(n!)^2}{(n-l)!l!} (1+x)^{m+n-l}
\end{aligned} \tag{D.21}$$

Aus (D.17) und (C.28) folgt:

$$\begin{aligned}
B_{m,n}^{(l)} &\leq \left(\frac{(m-l)!(n-l)!}{(m!n!)^3} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{m!(n!)^2}{(n-l)!l!} \int_{b_i}^{\infty} dx e^{-x} \cdot (1+x)^{m+n-l} \\
&= \left(\frac{(m-l)!}{m!} \cdot \frac{n!}{(n-l)!} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{e}{l!} \int_{b_i+1}^{\infty} d\tilde{x} e^{-\tilde{x}} \cdot \tilde{x}^{m+n-l} \\
&= \left(\frac{(m-l)!}{m!} \cdot \frac{n!}{(n-l)!} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{e}{l!} \sum_{k=0}^{m+n-l} \frac{(m+n-l)!}{k!} e^{-b_i-1} (b_i+1)^k.
\end{aligned} \tag{D.22}$$

Die Abschätzung

$$k \leq m+n-l < b_i+1 \implies \frac{(m+n-l)!}{k!} < (b_i+1)^{m+n-l-k} \tag{D.23}$$

und weitere ergeben:

$$\begin{aligned}
 B_{m,n}^{(l)} &\leq \left(\frac{(m-l)!}{m!} \cdot \frac{n!}{(n-l)!} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{e^{-b_i}}{l!} \sum_{k=0}^{m+n-l} (b_i+1)^{m+n-l-k} \cdot (b_i+1)^k \\
 &\leq e^{-b_i} \cdot (b_i+1)^{m+n-l} \sum_{k=0}^{m+n-l} 1 \\
 &= (m+n-l+1) \cdot e^{-b_i} \cdot (b_i+1)^{m+n-l}.
 \end{aligned} \tag{D.24}$$

Mit der Abkürzung¹

$$\nu = m + n - l \tag{D.25}$$

ergibt sich aus (D.24)

$$B_{m,n}^{(l)} \leq (\nu + 1) \cdot e^{-b_i} \cdot (b_i + 1)^\nu =: S_\nu(b_i). \tag{D.26}$$

Um S transparenter darzustellen verwendet man:

$$\begin{aligned}
 S_\nu(b_i) = 10^x &\iff x = \frac{\ln S_\nu(b_i)}{\ln 10} \\
 &= \frac{\ln(\nu + 1) - b_i + \nu \cdot \ln(b_i + 1)}{\ln 10},
 \end{aligned} \tag{D.27}$$

also mit wachsendem ν wird die Ungenauigkeit größer. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die folgenden Werte verwandt:

$$\begin{aligned}
 \nu &\leq 15 \\
 k_1 &= 1.27 \cdot 10^{-1} E_n \\
 k_2 &= 1.59 \cdot 10^{-2} E_n \\
 m_1 &= 1.16 \cdot 10^1 \text{ u. } a_0^2 \cdot \hbar^{-2} \\
 m_2 &= 3.15 \cdot 10^0 \text{ u. } a_0^2 \cdot \hbar^{-2}, \quad \text{was} \\
 b_1 &= 512 \quad \text{und} \\
 b_2 &= 94.2
 \end{aligned}$$

nach sich zieht.

Selbst mit dieser groben Abschätzung erhalten wir

$$\begin{aligned}
 S_{15}(b_1) &= S_{15}(512) \approx 10^{-180.50} \quad \text{bzw.} \\
 S_{15}(b_2) &= S_{15}(94.2) \approx 10^{-10.03},
 \end{aligned}$$

was gegenüber der Rechengenauigkeit und anderer Fehler vernachlässigt werden kann.

¹Für $m = n$ ist das (5.21) !

Anhang E

Ergänzungen zum Renner–Teller Effekt

E.1 Die Eigenfunktionen zu $\hat{H}_e^{(0)}$

Der Einelektronenansatz für die Wellenfunktionen gemäß

$$\psi_{n_j}^{(0)}(r_{e,j}, \theta_j - \varphi, z_{e,j}, \omega_j) := f_{n_j}(r_{e,j}, z_{e,j}) \cdot e^{i\lambda_{n_j} \cdot (\theta_j - \varphi)} \cdot s_{n_j}(\omega_j) \quad (\text{E.1})$$

führt nach den Gleichungen (6.1) und (6.2) zur folgenden antisymmetrisierten Gesamtwellenfunktion:

$$\psi^{(0)}(\vec{r}_e, \vec{\theta}_e, \vec{z}_e, \vec{\omega}, \varphi) = \left(\frac{1}{N_e!} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\vec{n}} \text{sgn}(\hat{P}_{\vec{n}}) \underbrace{\left(\prod_{j=1}^{N_e} f_{n_j}(r_{e,j}, z_{e,j}) \cdot s_{n_j}(\omega_j) \right)}_{f_{\vec{n}}(\vec{r}_e, \vec{z}_e, \vec{\omega})} \cdot \underbrace{e^{i \sum_{j=1}^{N_e} \lambda_{n_j} \cdot (\theta_j - \varphi)}}_{e^{i \vec{\lambda}_{\vec{n}}^T \cdot \vec{\theta} - \Lambda \cdot \varphi}}. \quad (\text{E.2})$$

mit $\Lambda := \sum_{j=1}^{N_e} \lambda_{n_j}.$

Mit der linearen Transformation aus den Gleichungen (7.37) und (7.20) und $\lambda_0 := 0$ gilt:

$$\begin{aligned} \vec{\lambda}_{\vec{n}}^T \cdot \vec{\theta} - \Lambda \cdot \varphi &= (\lambda_0, \vec{\lambda}_{\vec{n}}^T) \cdot \mathbf{M}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \alpha_0 \\ \vec{\alpha} \end{pmatrix} - \Lambda \cdot \alpha_0 \\ &= (\alpha_0 + \alpha_1) \cdot \Lambda + l_{\vec{\lambda}_{\vec{n}}}(\alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_{N_e}) - \Lambda \cdot \alpha_0 \\ &= \Lambda \cdot \alpha_1 + l_{\vec{\lambda}_{\vec{n}}}(\alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_{N_e}). \end{aligned}$$

unabhängig davon, welche Permutation \vec{n} gerade aktuell ist. Somit ergibt sich die Gesamtwellenfunktion zu:

$$\psi_+^{(0)}(\vec{r}_e, \vec{\alpha}, \vec{z}_e, \vec{\omega}) := f_+(\vec{r}_e, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_{N_e}, \vec{z}_e, \vec{\omega}) \cdot e^{+i\Lambda \cdot \alpha_1} \quad \text{mit} \quad (\text{E.3})$$

$$f_+(\vec{r}_e, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_{N_e}, \vec{z}_e, \vec{\omega}) = \left(\frac{1}{N_e!} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\vec{n}} \text{sgn}(\hat{P}_{\vec{n}}) f_{\vec{n}}(\vec{r}_e, \vec{z}_e, \vec{\omega}) \cdot e^{+i l_{\vec{\lambda}_{\vec{n}}}(\alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_{N_e})}. \quad (\text{E.4})$$

Ersetzt man in (E.1) jedes λ_i durch sein negatives, so erhält man die folgende Gesamtwellenfunktion:

$$\psi_-^{(0)}(\vec{r}_e, \vec{\alpha}, \vec{z}_e, \vec{\omega}) := f_-(\vec{r}_e, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_{N_e}, \vec{z}_e, \vec{\omega}) \cdot e^{-i\Lambda \cdot \alpha_1} \quad \text{mit} \quad (\text{E.5})$$

$$f_-(\vec{r}_e, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_{N_e}, \vec{z}_e, \vec{\omega}) = \left(\frac{1}{N_e!} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\vec{n}} \text{sgn}(\hat{P}_{\vec{n}}) f_{\vec{n}}(\vec{r}_e, \vec{z}_e, \vec{\omega}) \cdot e^{-i l_{\vec{\lambda}_{\vec{n}}}(\alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_{N_e})}. \quad (\text{E.6})$$

Nach Abschnitt 7.3.3 ist nun zu zeigen, daß das elektronische Problem

$$\left(\hat{H}_e^{(0)} - V^{(0)}\right) \psi_{\pm}^{(0)}(\vec{r}_e, \vec{\alpha}, \vec{z}_e, \vec{\omega}) = 0 \quad (\text{E.7})$$

(vgl. Gleichung (7.28)) für jeden der Indizes „+“ und „-“ auf denselben Ausdruck führt:

$$\begin{aligned} 0 &= \left(\hat{H}_e^{(0)} - V^{(0)}\right) \psi_{\pm}^{(0)}(\vec{r}_e, \vec{\alpha}, \vec{z}_e, \vec{\omega}) \\ &= \left[\hat{T}_e + V_{e,e}(\vec{r}_e, \alpha_2, \dots, \alpha_{N_e}, \vec{z}_e) + V_{e,k}^{(0)}(\vec{r}_e, \vec{z}_e) - V^{(0)}\right] f_{\pm}(\vec{r}_e, \alpha_2, \dots, \alpha_{N_e}, \vec{z}_e, \vec{\omega}) \cdot e^{\pm i\Lambda \cdot \alpha_1} \\ &= e^{\pm i\Lambda \cdot \alpha_1} \cdot \left[\left(\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{\partial^2}{\partial r_{e,j}^2} + \frac{1}{r_{e,j}} \cdot \frac{\partial}{\partial r_{e,j}} + \frac{\partial^2}{\partial z_{e,j}^2} \right) + V_{e,e}(\vec{r}_e, \alpha_2, \dots, \alpha_{N_e}, \vec{z}_e) + V_{e,k}^{(0)}(\vec{r}_e, \vec{z}_e) \right. \\ &\quad \left. - V^{(0)} \right] \cdot f_{\pm}(\vec{r}_e, \alpha_2, \dots, \alpha_{N_e}, \vec{z}_e, \vec{\omega}) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{1}{r_{e,j}^2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \theta_j^2} \left(e^{\pm i\Lambda \cdot \alpha_1} \cdot f_{\pm}(\vec{r}_e, \alpha_2, \dots, \alpha_{N_e}, \vec{z}_e, \vec{\omega}) \right). \end{aligned} \quad (\text{E.8})$$

Mit

$$\frac{\partial^2}{\partial \theta_j^2} = \sum_{k,l=1}^{N_e} M_{k,j} \cdot M_{l,j} \frac{\partial^2}{\partial \alpha_k \cdot \partial \alpha_l} \quad (\text{E.9})$$

ergibt sich aus den Linearitätseigenschaften der Anteile, die die Variablen α_i beinhalten, daß die durch Anwendung des Operators aus Gleichung (E.9) entstehenden Terme unabhängig von den unterschiedlichen Vorzeichen in den Wellenfunktionen sind.

Die Multiplikation von links mit einem Produkt von Einteilchenwellenfunktionen (und Integration über die entsprechenden Variablen) liefert für jeden der Indizes „+“ und „-“ das gleiche Matrixelement. Damit ist das gewünschte skizziert.

Zur expliziten Rechnung würde man eines der Verfahren in Kapitel 6 nehmen, den Spinzustand und Basis der Ortswellenfunktionen quantifizieren, den Computer arbeiten lassen und das gleiche Ergebnis erhalten.

E.2 Nachweis der Kommutatoreigenschaften

E.2.1 $[\hat{H}_e(\rho, \varphi), \hat{P}_{mf}] = 0$

$$\text{Aus } \alpha_i = \theta_i - \theta_{i-1} = (\theta_i - \varphi) - (\theta_{i-1} - \varphi) \quad i = 2, \dots, N_e \quad (\text{E.10})$$

$$\text{folgt: } \hat{P}_{mf} \vec{\alpha} = -\vec{\alpha}. \quad (\text{E.11})$$

Mit Hilfe der Transformation (7.20) erkennt man zunächst, daß sowohl $\theta_i - \theta_j$ für $1 \leq i < j \leq N_e$, als auch $\theta_i - \varphi$ für $1 \leq i \leq N_e$ sich als Linearkombination der Komponenten von $\vec{\alpha}$ darstellen lassen. Damit bewirkt die Anwendung von \hat{P}_{mf} ein Vorzeichenwechsel. Gemäß den Gleichungen (7.16) und (7.17) tauchen die obengenannten Differenzen im Argument der Cosinusfunktion auf und deshalb ergibt sich:

$$\hat{P}_{mf} V_{e,e}(\vec{\alpha}) = V_{e,e}(-\vec{\alpha}) = V_{e,e}(\vec{\alpha}) \quad \text{und} \quad (\text{E.12})$$

$$\hat{P}_{mf} V_{e,k}(\vec{\alpha}) = V_{e,k}(-\vec{\alpha}) = V_{e,k}(\vec{\alpha}). \quad (\text{E.13})$$

Die Wellenfunktion ψ wird in eine symmetrische Funktion ψ_s und eine antisymmetrische Funktion ψ_a aufgeteilt:

$$\psi_s(\vec{\alpha}) := \frac{\psi(\vec{\alpha}) + \psi(-\vec{\alpha})}{2} \quad (\text{E.14})$$

$$\psi_a(\vec{\alpha}) := \frac{\psi(\vec{\alpha}) - \psi(-\vec{\alpha})}{2}, \quad \text{also} \quad (\text{E.15})$$

$$\psi(\vec{\alpha}) = \psi_s(\vec{\alpha}) + \psi_a(\vec{\alpha}) \quad (\text{E.16})$$

und ψ_s bzw. ψ_a die in den Gleichungen (7.33) und (7.34) beschriebenen Eigenschaften besitzen. Mit der Definition

$$\vec{\alpha}' := -\vec{\alpha} \quad (\text{E.17})$$

ergibt sich daraus:

$$\frac{\partial^2 \psi_{s/a}(\vec{\alpha}')}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} = (-1)^2 \frac{\partial^2 \psi_{s/a}(\vec{\alpha}')}{\partial \alpha'_i \partial \alpha'_j} =: \psi_{s/a,ij}(\vec{\alpha}') \quad \text{und} \quad (\text{E.18})$$

$$\frac{\partial^2 \psi_{s/a}(\vec{\alpha})}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} = =: \psi_{s/a,ij}(\vec{\alpha}), \quad (\text{E.19})$$

$$\Rightarrow \psi_{s,ij}(\vec{\alpha}') = \psi_{s,ij}(\vec{\alpha}) \quad \text{und} \quad (\text{E.20})$$

$$\psi_{a,ij}(\vec{\alpha}') = -\psi_{a,ij}(\vec{\alpha}), \quad (\text{E.21})$$

also die partiellen zweiten Ableitungen einer bzgl. dieser Variablen geraden Funktion liefert eine gerade Funktion und analoges gilt für ungerade Funktionen.

Den Kommutator zerlegen wir folgendermaßen:

$$[\hat{H}_e(\rho, \varphi), \hat{P}_{\text{mf}}] = [\hat{T}_e, \hat{P}_{\text{mf}}] + [V_{e,e}(\vec{\alpha}) + V_{e,k}(\vec{\alpha}), \hat{P}_{\text{mf}}] \quad (\text{E.22})$$

Vom Operator \hat{T}_e ist einzig und allein der Anteil

$$\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{r_{e,i}^2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \theta_i^2} \quad (\text{E.23})$$

von Bedeutung, denn auf alle anderen Anteile wirkt sich \hat{P}_{mf} nicht aus und die entsprechende Kommutatorrelation ist erfüllt. Mit (E.9), (E.16), (7.16) und (7.17) folgt:

$$\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{r_{e,i}^2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \theta_i^2} \hat{P}_{\text{mf}} \psi(\vec{\alpha}) = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{r_{e,i}^2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \theta_i^2} (\psi_s(\vec{\alpha}) - \psi_a(\vec{\alpha})) \quad (\text{E.24})$$

$$= \sum_{i=1}^{N_e-1} \frac{1}{r_{e,i}^2} \cdot \{\psi_{ii}(\vec{\alpha}') - 2\psi_{ii+1}(\vec{\alpha}') + \psi_{i+1i+1}(\vec{\alpha}')\} + \frac{1}{r_{e,N_e}^2} \cdot \psi_{N_e N_e}(\vec{\alpha}')$$

$$\hat{P}_{\text{mf}} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{r_{e,i}^2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \theta_i^2} \psi(\vec{\alpha}) = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{r_{e,i}^2} \hat{P}_{\text{mf}} \frac{\partial^2}{\partial \theta_i^2} (\psi_s(\vec{\alpha}) + \psi_a(\vec{\alpha})) \quad (\text{E.25})$$

$$= \sum_{i=1}^{N_e-1} \frac{1}{r_{e,i}^2} \hat{P}_{\text{mf}} \{\psi_{ii}(\vec{\alpha}) - 2\psi_{ii+1}(\vec{\alpha}) + \psi_{i+1i+1}(\vec{\alpha})\} + \frac{1}{r_{e,N_e}^2} \hat{P}_{\text{mf}} \psi_{N_e N_e}(\vec{\alpha})$$

$$= \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{r_{e,i}^2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \theta_i^2} \hat{P}_{\text{mf}} \psi(\vec{\alpha}) \quad (\text{E.26})$$

$$\Leftrightarrow \left[\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{r_{e,i}^2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \theta_i^2}, \hat{P}_{\text{mf}} \right] = 0, \quad \text{also} \quad [\hat{T}_e, \hat{P}_{\text{mf}}] = 0 \quad (\text{E.27})$$

Einfacher gestaltet sich die Betrachtung des zweiten Term auf der rechten Seite von Gleichung (E.22):

$$\{V_{e,e}(\vec{\alpha}) + V_{e,k}(\vec{\alpha})\} \hat{P}_{\text{mf}} \psi(\vec{\alpha}) = \{V_{e,e}(\vec{\alpha}) + V_{e,k}(\vec{\alpha})\} (\psi_s(\vec{\alpha}) - \psi_a(\vec{\alpha})) \quad (\text{E.28})$$

$$\begin{aligned} \hat{P}_{\text{mf}} \{V_{e,e}(\vec{\alpha}) + V_{e,k}(\vec{\alpha})\} \psi(\vec{\alpha}) &= \{V_{e,e}(-\vec{\alpha}) + V_{e,k}(-\vec{\alpha})\} (\psi_s(\vec{\alpha}) - \psi_a(\vec{\alpha})) \\ &= \{V_{e,e}(\vec{\alpha}) + V_{e,k}(\vec{\alpha})\} (\psi_s(\vec{\alpha}) - \psi_a(\vec{\alpha})) , \end{aligned} \quad (\text{E.29})$$

womit die Behauptung bewiesen wäre.

E.2.2 $[\hat{H}_{2\text{d}}^{(s)}, \hat{J}_z] = 0$

$$\begin{aligned} [\hat{H}_{2\text{d}}^{(s)}, \hat{J}_z] &= [\hat{T}_e + V_{e,e}(\alpha_2, \dots, \alpha_{N_e}) + V_{e,k}(\vec{\alpha}) + V_{k,k}(r_1, r_2, \rho) + \hat{T}_{2\text{d}}^{(s)}, \hat{J}_z] \\ &= [\hat{T}_e, \hat{L}_z] + [\hat{T}_e, \hat{R}_z] + [V_{e,e}(\alpha_2, \dots, \alpha_{N_e}) + V_{e,k}(\vec{\alpha}), \hat{J}_z] + [V_{k,k}(r_1, r_2, \rho), \hat{J}_z] \\ &\quad + [\hat{T}_{2\text{d}}^{(s)}, \hat{L}_z] + [\hat{T}_{2\text{d}}^{(s)}, \hat{R}_z] \end{aligned} \quad (\text{E.30})$$

Für die einzelnen Bestandteile gilt:

1. $[\hat{T}_e, \hat{L}_z] = 0$ nach Gleichung (7.25)
2. $[\hat{T}_e, \hat{R}_z] = 0$, $[V_{k,k}(r_1, r_2, \rho), \hat{J}_z] = 0$ und $[\hat{T}_{2\text{d}}^{(s)}, \hat{L}_z] = 0$, da die Operatoren von disjunkten Koordinaten oder Ableitungen nach Koordinaten abhängen
3. $[\hat{T}_{2\text{d}}^{(s)}, \hat{R}_z] = 0$, da nach Abspalten der Rotationen um die x - und y -Achse nach [3, 126] in $\hat{T}_{2\text{d}}^{(s)}$ nur Ableitungen nach φ auftauchen.
4. Nach (7.47) ist bei Verwendung der Koordinaten $(\alpha_0, \vec{\alpha})$ der Operator \hat{J}_z konjugiert zur Koordinate α_0 . Da weder $V_{e,e}(\vec{r}_e, \alpha_2, \dots, \alpha_{N_e}, \vec{z}_e)$ noch $V_{e,k}(r_1, r_2, \rho, \vec{r}_e, \vec{\alpha}, \vec{z}_e)$ von α_0 abhängen, gilt:

$$[V_{e,e}(\alpha_2, \dots, \alpha_{N_e}) + V_{e,k}(\vec{\alpha}), \hat{J}_z] = 0, \quad (\text{E.31})$$

womit auch diese Behauptung bewiesen wäre.

E.2.3 $[\hat{H}_{4\text{d}}^{(s)}, \hat{J}_z] = 0$

Gemäß dem vorherigen Abschnitt ist der zu (E.30) analoge Term zu untersuchen. Als erste Frage drängt sich auf, in welchen Teiloperatoren beim Übergang vom dreiatomigen zum vieratomigen Molekül zusätzliche Abhängigkeiten von Koordinaten auftreten, die sich auch in \hat{J}_z wiederfinden? Dem Abschnitt 7.3 entsprechendes Ableiten der Teiloperatoren liefert:

$$\begin{aligned} V_{e,k} &= \sum_{j=1}^{n_e} f_{e,k,j} \left(\cos \left[\sum_{i=1}^j \alpha_i + \gamma \right] \right), \\ V_{k,k} &= f_{k,k}(\cos \gamma), \\ \hat{T}_{4\text{d}}^{(s)} &= \hat{f}(\gamma). \end{aligned} \quad (\text{E.32})$$

Es bietet sich deshalb an, die Betrachtungen im „erweiterten“ molekülfesten Koordinatensystem (vergleiche Unterabschnitt 7.3.4.2) mit den Koordinaten $(\alpha_{-1} := \gamma, \alpha_0, \alpha_1)$ anzustellen. Dann gilt nämlich weiterhin Gleichung (7.47), also $\hat{J}_z = -i \frac{\partial}{\partial \alpha_0}$. Dies bedeutet wiederum, daß alle Kommutatoren von \hat{J}_z mit den in Gleichung (E.32) benannten Operatoren deshalb verschwinden, weil sie von disjunkten Koordinaten abhängen. So ist auch in diesem Fall die Behauptung bewiesen.

E.3 Eigenschaften der Elemente $B_{q_k}^{i,j}$ und $C_{q_k, q_k}^{i,j}$

Als erstes soll gezeigt werden, daß für beliebige elektronische Wellenfunktion, die symmetrisch (ψ_s) bzw. asymmetrisch ($\tilde{\psi}_a$) bezüglich der Anwendung des Operators \hat{P}_{mf} gilt:

$$\langle \psi_s | \tilde{\psi}_a \rangle = 0. \quad (\text{E.33})$$

Das hängt damit zusammen, daß Gleichung (E.33) auf die Integration einer ungeraden Funktion über eine ganze Periode zurückgeführt werden kann. Aus¹

$$\langle \psi_s | \tilde{\psi}_a \rangle = \int_0^{2\pi} d\alpha_1 (\psi_s(\rho, \alpha_1))^* \tilde{\psi}_a(\rho, \alpha_1) \quad (\text{E.34})$$

soll mit den Gleichungen (7.48) und (7.49) stellvertretend nur ein einzelner der vorkommenden Summanden betrachtet werden:

$$\begin{aligned} & i f_{k_1, k_2}(\rho) \cdot \int_0^{2\pi} d\alpha_1 (\cos(k_1 \alpha_1))^* \cdot \sin(k_2 \alpha_1) \quad (\text{E.35}) \\ &= i f_{k_1, k_2}(\rho) \cdot \int_{-\pi}^{\pi} d\alpha_1 \cos(k_1 \alpha_1) \cdot \sin(k_2 \alpha_1) \\ &= i f_{k_1, k_2}(\rho) \cdot \left(\int_{-\pi}^0 d\alpha_1 \cos(k_1 \alpha_1) \cdot \sin(k_2 \alpha_1) + \int_0^{\pi} d\alpha_1 \cos(k_1 \alpha_1) \cdot \sin(k_2 \alpha_1) \right) \\ &= i f_{k_1, k_2}(\rho) \cdot \left(\int_{\pi}^0 -d\alpha'_1 \cos(-k_1 \alpha'_1) \cdot \sin(-k_2 \alpha'_1) + \int_0^{\pi} d\alpha_1 (\cos(k_1 \alpha_1) \cdot \sin(k_2 \alpha_1)) \right) \\ &= i f_{k_1, k_2}(\rho) \cdot \left(- \int_0^{\pi} d\alpha'_1 \cos(k_1 \alpha'_1) \cdot \sin(k_2 \alpha'_1) + \int_0^{\pi} d\alpha_1 \cos(k_1 \alpha_1) \cdot \sin(k_2 \alpha_1) \right) \\ &= 0 \end{aligned}$$

Die partielle Ableitung nach ρ läßt die Symmetrie der elektronischen Wellenfunktionen unverändert, wohingegen die partielle Ableitung nach φ die Symmetrie von „s“ nach „a“ und umgekehrt ändert woraus mit (E.33) sofort (7.59) und (7.60) folgt.

Zur Ableitung der von Null verschiedenen Elementen sollen die elektronischen Wellenfunktionen in der folgenden Form betrachtet werden:

$$\psi_s(\rho, \alpha_1) = \left(\frac{1}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot [\cos(\Lambda \alpha_1) + \rho \cdot f_{s,1}(\alpha_1) + \mathcal{O}(\rho^2)], \quad (\text{E.36})$$

$$\psi_a(\rho, \alpha_1) = i \cdot \left(\frac{1}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot [\sin(\Lambda \alpha_1) + \rho \cdot f_{a,1}(\alpha_1) + \mathcal{O}(\rho^2)]. \quad (\text{E.37})$$

¹Molekülfeste Koordinaten sparen eine Substitution.

Damit ergibt sich:

$$\frac{\partial \psi_{s/a}(\rho, \alpha_1)}{\partial \rho} = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot [f'_{s/a,1}(\alpha_1) + \mathcal{O}(\rho)] \quad (\text{E.38})$$

$$\frac{\partial \psi_s(\rho, \alpha_1)}{\partial \varphi} = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot [\Lambda \cdot \sin(\Lambda \alpha_1) - \rho \cdot f'_{s,1}(\alpha_1) + \mathcal{O}(\rho^2)] \quad (\text{E.39})$$

$$\frac{\partial^2 \psi_s(\rho, \alpha_1)}{\partial \varphi^2} = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot [-\Lambda^2 \cdot \cos(\Lambda \alpha_1) + \rho \cdot f''_{s,1}(\alpha_1) + \mathcal{O}(\rho^2)] \quad (\text{E.40})$$

$$\frac{\partial \psi_a(\rho, \alpha_1)}{\partial \varphi} = i \cdot \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot [-\Lambda \cdot \cos(\Lambda \alpha_1) - \rho \cdot f'_{a,1}(\alpha_1) + \mathcal{O}(\rho^2)] \quad (\text{E.41})$$

$$\frac{\partial^2 \psi_a(\rho, \alpha_1)}{\partial \varphi^2} = i \cdot \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot [-\Lambda^2 \cdot \sin(\Lambda \alpha_1) + \rho \cdot f''_{a,1}(\alpha_1) + \mathcal{O}(\rho^2)] , \quad \text{also} \quad (\text{E.42})$$

$$B_\rho^{s,s}(\rho) = \frac{1}{\pi} \cdot \left(\int_0^{2\pi} d\theta [\cos(\Lambda \alpha_1) + \rho \cdot f_{s,1}(\alpha_1)] \cdot f_{s,1}(\alpha_1) \right) + \mathcal{O}(\rho^2) \quad (\text{E.43})$$

$$B_\rho^{a,a}(\rho) = \frac{1}{\pi} \cdot \left(\int_0^{2\pi} d\theta [\sin(\Lambda \alpha_1) + \rho \cdot f_{a,1}(\alpha_1)] \cdot f_{a,1}(\alpha_1) \right) + \mathcal{O}(\rho^2) \quad (\text{E.44})$$

$$C_{\varphi,\varphi}^{s,s}(\rho) = -\Lambda^2 + \frac{\rho}{\pi} \cdot \left(\int_0^{2\pi} d\theta \cos(\Lambda \alpha_1) \cdot [f''_{s,1}(\alpha_1) - \Lambda^2 f_{s,1}(\alpha_1)] \right) + \mathcal{O}(\rho^2) \quad (\text{E.45})$$

$$C_{\varphi,\varphi}^{a,a}(\rho) = -\Lambda^2 + \frac{\rho}{\pi} \cdot \left(\int_0^{2\pi} d\theta \sin(\Lambda \alpha_1) \cdot [f''_{a,1}(\alpha_1) - \Lambda^2 f_{a,1}(\alpha_1)] \right) + \mathcal{O}(\rho^2) \quad (\text{E.46})$$

$$B_\varphi^{s,a}(\rho) = i \left\{ -\Lambda - \frac{\rho}{\pi} \cdot \left(\int_0^{2\pi} d\theta \cos(\Lambda \alpha_1) \cdot [f'_{a,1}(\alpha_1) + \Lambda f_{s,1}(\alpha_1)] \right) + \mathcal{O}(\rho^2) \right\} \quad (\text{E.47})$$

$$B_\varphi^{a,s}(\rho) = i \left\{ -\Lambda + \frac{\rho}{\pi} \cdot \left(\int_0^{2\pi} d\theta \sin(\Lambda \alpha_1) \cdot [f'_{s,1}(\alpha_1) - \Lambda f_{a,1}(\alpha_1)] \right) + \mathcal{O}(\rho^2) \right\} . \quad (\text{E.48})$$

Aus der Orthogonalitätsrelation trigonometrischer Funktionen bzw. der Orthogonalität der Wellenfunktionen nullter und erster Ordnung folgt, daß $B_\rho^{s,s/a,a}$ von der Ordnung ρ ist und bei allen anderen hier aufgeführten B - und C -Elementen die in ρ linearen Terme verschwinden, woraus sich (7.62), (7.64) und (7.65) ergeben.

Aus der Definition (7.68) der diabatischen Wellenfunktionen ergeben sich die folgenden Elemente, sofern der Operator \hat{O} nicht auf $e^{\pm i\Lambda\varphi}$ wirkt:

$$\langle \psi_1 | \hat{O} | \psi_1 \rangle = \frac{1}{2} \cdot \left(\langle \psi_s | \hat{O} | \psi_s \rangle + \langle \psi_s | \hat{O} | \psi_a \rangle + \langle \psi_a | \hat{O} | \psi_s \rangle + \langle \psi_a | \hat{O} | \psi_a \rangle \right) \quad (\text{E.49})$$

$$\langle \psi_1 | \hat{O} | \psi_2 \rangle = \frac{1}{2} e^{-2i\Lambda\varphi} \cdot \left(\langle \psi_s | \hat{O} | \psi_s \rangle - \langle \psi_s | \hat{O} | \psi_a \rangle + \langle \psi_a | \hat{O} | \psi_s \rangle - \langle \psi_a | \hat{O} | \psi_a \rangle \right)$$

$$\langle \psi_2 | \hat{O} | \psi_1 \rangle = \frac{1}{2} e^{2i\Lambda\varphi} \cdot \left(\langle \psi_s | \hat{O} | \psi_s \rangle + \langle \psi_s | \hat{O} | \psi_a \rangle - \langle \psi_a | \hat{O} | \psi_s \rangle - \langle \psi_a | \hat{O} | \psi_a \rangle \right)$$

$$\langle \psi_2 | \hat{O} | \psi_2 \rangle = \frac{1}{2} \cdot \left(\langle \psi_s | \hat{O} | \psi_s \rangle - \langle \psi_s | \hat{O} | \psi_a \rangle - \langle \psi_a | \hat{O} | \psi_s \rangle + \langle \psi_a | \hat{O} | \psi_a \rangle \right)$$

Weil ψ_s und ψ_a normiert sind folgt aus (E.49) (für $\hat{O} = \hat{I}$):

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{i,j}, \quad i, j = 1, 2, \quad (\text{E.50})$$

und aus

$$0 = \frac{\partial(\langle \psi_s | \psi_a \rangle)}{\partial \varphi} = \int_0^{2\pi} d\theta \left[\frac{\partial \psi_s^*}{\partial \varphi} \psi_a + \psi_s^* \frac{\partial \psi_a}{\partial \varphi} \right] \quad (\text{E.51})$$

$$= (B_\varphi^{a,s})^* + B_\varphi^{s,a} \quad (\text{E.52})$$

$$= -B_\varphi^{a,s} + B_\varphi^{s,a} \quad \text{da } B_\varphi^{a,s} \text{ rein imaginär ist,} \quad (\text{E.53})$$

können die Gleichungen (7.69) bis (7.76) abgeleitet werden.

E.4 Außerdiagonalanteile im Pople- und Longuet-Higgins-Ansatz

Um die Außerdiagonalbeiträge aus Gleichung (7.87) zu bestimmen, ist gemäß den Gleichungen (2.11), (2.15) und (2.26) zu prüfen, ob Matrixelemente von \hat{T}_e , $\hat{V}_{e,e}$ und $\hat{V}_{e,k}$ mit den elektronischen Wellenfunktionen aus Gleichung (7.86) verschwinden oder nicht.

\hat{T}_e hängt nach Gleichung (7.15) nur von den Ableitungen nach den elektronischen Winkelkoordinaten ab. Somit bewirkt \hat{T}_e keine Änderung der elektronischen Wellenfunktionen und damit verschwindet $\langle \psi_1 | \hat{T}_e | \psi_2 \rangle$.

Zur Betrachtung von $\hat{V}_{e,e}$ sollen nochmals alle elektronischen Winkelkoordinaten $\vec{\theta}$ einbezogen werden. Mit der Transformation zum Koordinatensatz $(\theta_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_{N_e})$, der das raumfeste Gegenstück zu $\vec{\alpha}$ ist, erkennt man nach Gleichung (7.22), daß in dieser Basis $\hat{V}_{e,e}$ nicht von θ_1 abhängt, und somit die Elemente $\langle \psi_1 | \hat{V}_{e,e} | \psi_2 \rangle$ ebenfalls verschwinden.

E.5 Störungstheoretische Berechnung der Wellenfunktionen erster Ordnung

Es sollen die in Gleichung (7.48) und (7.49) angegebenen Wellenfunktionen für die allgemeine Lage der Kerne bis zur ersten Ordnung in ρ entwickelt werden. Anhang A.3 zeigt den Weg: Als Hamiltonoperator nullter Ordnung wird $\hat{H}_e^{(0)}$ verwendet, der Störoperator ist der Gleichung (7.18) entnommen:

$$\hat{W} = - \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{Z_1 r_1 r_{e,i} \cos(\theta_i - \varphi)}{[r_{e,i}^2 + (z_{e,i} - r_1)^2]^{\frac{3}{2}}} \right) \quad (\text{E.54})$$

$$= - \sum_{n=1}^{N_e} w_n(r_{e,n}, z_{e,n}, r_1) \cdot \left[\frac{\prod_{j=1}^n e^{i\alpha_j} + \prod_{j=1}^n e^{-i\alpha_j}}{2} \right] \quad \text{mit} \quad (\text{E.55})$$

$$w_n(r_{e,n}, z_{e,n}, r_1) = \frac{Z_1 \cdot r_1 \cdot r_{e,n}}{[r_{e,n}^2 + (z_{e,n} - r_1)^2]^{\frac{3}{2}}} \quad (\text{E.56})$$

Als Basissatz der Eigenfunktionen sollen die ebenen Wellen $\{\langle \alpha_1 | \psi_{0,k} \rangle = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{ik\alpha_1}, k \in \mathbb{Z}\}$ verwendet werden. Von der Betrachtung von f_{\pm} nach den Gleichungen (E.4) und (E.6) wird abgesehen, da sich außer einer Verkomplizierung in den folgenden Gleichungen prinzipiell nichts ändert. Die zugehörigen Energieeigenwerte $\epsilon_{0,k}$ sind außer für $k = 0$ zweifach entartet. Die angenommenen Werte sind zunächst von untergeordnetem Interesse. Inspiriert durch [121] bzw. durch Projektion der Eigenzustände $\psi_{0,\pm\Lambda}$ auf Gleichung (A.12) für $j = 1$:

$$\langle \psi_{0,\pm\Lambda} | (\hat{H}_e^{(0)} - \epsilon_{0,\Lambda}) | \psi_1 \rangle + \langle \psi_{0,\pm\Lambda} | (\hat{W} - \epsilon_1) | \psi_{0,\pm\Lambda} \rangle = 0 \quad (\text{E.57})$$

sind zur Bestimmung der Energiekorrekturen erster Ordnung die Matrixelemente

$$\begin{pmatrix} \langle \psi_{0,\Lambda} | \hat{W} | \psi_{0,\Lambda} \rangle & \langle \psi_{0,\Lambda} | \hat{W} | \psi_{0,-\Lambda} \rangle \\ \langle \psi_{0,-\Lambda} | \hat{W} | \psi_{0,\Lambda} \rangle & \langle \psi_{0,-\Lambda} | \hat{W} | \psi_{0,-\Lambda} \rangle \end{pmatrix} \quad (\text{E.58})$$

zu betrachten. Mit Hilfe der Orthogonalitätsrelation für ebene Wellen erkennt man, daß jedes Element von (E.58) sich zu Null ergibt. Somit verschwindet ebenfalls die Energiekorrektur erster Ordnung ($\epsilon_1 = 0$) und Renners Ansatz ist verifiziert.

Verwendet man in (E.57) $\langle \psi_{0,k \neq \pm\Lambda} |$, Gleichung (E.54) und die Erkenntnis, daß $\epsilon_1 = 0$, so kann man $|\psi_1\rangle$ durch die folgende Entwicklung nach den ebenen Wellen erhalten:

$$\begin{aligned} 0 &= \langle \psi_{0,k} | (\hat{H}_e^{(0)} - \epsilon_{0,\Lambda}) | \psi_1 \rangle + \langle \psi_{0,k} | \hat{W} | \psi_{0,\pm\Lambda} \rangle \\ \iff (\epsilon_{0,k \neq \Lambda} - \epsilon_{0,\Lambda}) \langle \psi_{0,k} | \psi_1 \rangle &= \langle \psi_{0,k} | \sum_{n=1}^{N_e} w_n \cdot \left[\frac{e^{i\alpha_1} \cdot \prod_{j=2}^n e^{i\alpha_j} + e^{-i\alpha_1} \cdot \prod_{j=2}^n e^{-i\alpha_j}}{2} \right] | \psi_{0,\pm\Lambda} \rangle \\ \iff (\epsilon_{0,k \neq \Lambda} - \epsilon_{0,\Lambda}) \langle \psi_{0,k} | \psi_1 \rangle &= \sum_{n=1}^{N_e} w_n \cdot \left[\frac{\delta_{k,\pm\Lambda+1} \cdot \prod_{j=2}^n e^{i\alpha_j} + \delta_{k,\pm\Lambda-1} \cdot \prod_{j=2}^n e^{-i\alpha_j}}{2} \right] \end{aligned} \quad (\text{E.59})$$

Da $\langle \psi_{0,k} | \psi_1 \rangle$ nur Koeffizient von $|\psi_1\rangle$ bezüglich des Basiszustands $|\psi_{0,k}\rangle$ ist, ergibt sich aus (E.59):

$$|\psi_{1,1}\rangle = \sum_{n=1}^{N_e} w_n \cdot \frac{\prod_{j=2}^n e^{i\alpha_j}}{2(\epsilon_{0,\Lambda+1} - \epsilon_{0,\Lambda})} |\psi_{0,\Lambda+1}\rangle + \sum_{n=1}^{N_e} w_n \cdot \frac{\prod_{j=2}^n e^{-i\alpha_j}}{2(\epsilon_{0,\Lambda-1} - \epsilon_{0,\Lambda})} |\psi_{0,\Lambda-1}\rangle, \quad (\text{E.60})$$

$$|\psi_{1,2}\rangle = \sum_{n=1}^{N_e} w_n \cdot \frac{\prod_{j=2}^n e^{i\alpha_j}}{2(\epsilon_{0,\Lambda-1} - \epsilon_{0,\Lambda})} |\psi_{0,-\Lambda+1}\rangle + \sum_{n=1}^{N_e} w_n \cdot \frac{\prod_{j=2}^n e^{-i\alpha_j}}{2(\epsilon_{0,\Lambda+1} - \epsilon_{0,\Lambda})} |\psi_{0,-\Lambda-1}\rangle. \quad (\text{E.61})$$

Summe und Differenz von (E.60) und (E.61) liefern Wellenfunktionen, die Eigenfunktionen von \hat{P}_{mf} sind und somit mit den Bezeichnungen „s“ und „a“ versehen werden können:

$$\psi_s^{(1)}(\vec{\alpha}) = \frac{\sum_{n=1}^{N_e} w_n \cos \left[(\Lambda + 1)\alpha_1 + \sum_{j=2}^n \alpha_j \right]}{(\epsilon_{0,\Lambda+1} - \epsilon_{0,\Lambda})} + \frac{\sum_{n=1}^{N_e} w_n \cos \left[(\Lambda - 1)\alpha_1 - \sum_{j=2}^n \alpha_j \right]}{(\epsilon_{0,\Lambda-1} - \epsilon_{0,\Lambda})}, \quad (\text{E.62})$$

$$\psi_a^{(1)}(\vec{\alpha}) = \frac{i \cdot \sum_{n=1}^{N_e} w_n \sin \left[(\Lambda + 1)\alpha_1 + \sum_{j=2}^n \alpha_j \right]}{(\epsilon_{0,\Lambda+1} - \epsilon_{0,\Lambda})} + \frac{i \cdot \sum_{n=1}^{N_e} w_n \sin \left[(\Lambda - 1)\alpha_1 - \sum_{j=2}^n \alpha_j \right]}{(\epsilon_{0,\Lambda-1} - \epsilon_{0,\Lambda})}. \quad (\text{E.63})$$

E.6 Der Koeffizient $\tilde{a}_{1,1,0}$

Zur Bestimmung von $\tilde{a}_{1,1,0}$ werden zunächst (7.133) und (7.134) quadriert und davon die niedrigste Ordnung in ρ ($= \rho^4$) gleichgesetzt:

$$\begin{aligned} & \tilde{a}_{2,0,-1}^2 \rho_1^4 + \tilde{a}_{0,2,1}^2 \rho_2^4 + \tilde{a}_{1,1,0}^2 \rho_1^2 \rho_2^2 + 2\tilde{a}_{1,1,0} \rho_1 \rho_2 (\tilde{a}_{2,0,-1} \rho_1^2 + \tilde{a}_{0,2,1} \rho_2^2) \cos \gamma + 2\tilde{a}_{2,0,-1} \tilde{a}_{0,2,1} \rho_1^2 \rho_2^2 \cos 2\gamma \\ & = c_1^2 \rho_1^4 + c_2^2 \rho_2^4 + c_3^2 \rho_1^2 \rho_2^2 \cos^2 \gamma + 2c_3 \rho_1 \rho_2 (c_1 \rho_1^2 + c_2 \rho_2^2) \cos \gamma + 2c_1 c_2 \rho_1^2 \rho_2^2. \end{aligned} \quad (\text{E.64})$$

Das Gleichsetzen von

$$\tilde{a}_{2,0,-1} = c_1 \quad \text{und} \quad (\text{E.65})$$

$$\tilde{a}_{0,2,1} = c_2 \quad \text{führt zu:} \quad (\text{E.66})$$

$$\begin{aligned} 0 & = [\tilde{a}_{1,1,0}^2 + 2c_1 c_2 (\cos 2\gamma - 1) - c_3^2 \cos^2 \gamma] \rho_1^2 \rho_2^2 \\ & \quad + 2\rho_1 \rho_2 (\tilde{a}_{1,1,0} - c_3) \cdot (c_1 \rho_1^2 + c_2 \rho_2^2) \cos \gamma. \end{aligned} \quad (\text{E.67})$$

Für $\rho_{1,2} \neq 0$ erhält man mit Hilfe der quadratischen Ergänzung und den Additionstheoremen für trigonometrische Funktionen:

$$\left[\tilde{a}_{1,1,0} + \left(c_1 \frac{\rho_1}{\rho_2} + c_2 \frac{\rho_2}{\rho_1} \right) \cos \gamma \right]^2 = \left[c_3 + \left(c_1 \frac{\rho_1}{\rho_2} + c_2 \frac{\rho_2}{\rho_1} \right) \cos \gamma \right]^2 + (4c_1 c_2 - c_3^2) \cdot \sin^2 \gamma. \quad (\text{E.68})$$

Unter der Annahme, daß

$$|4c_1 c_2 - c_3^2| \cdot \sin^2 \gamma \ll \left[c_3 + \left(c_1 \frac{\rho_1}{\rho_2} + c_2 \frac{\rho_2}{\rho_1} \right) \cos \gamma \right]^2, \quad (\text{E.69})$$

was zumindest nahe der planaren Geometrien, für $|c_3| \approx 2(c_1 \cdot c_2)^{\frac{1}{2}}$ oder für stark unterschiedliche ρ_i -Werte ($i = 1, 2$) der Fall ist, gilt

$$\left[\tilde{a}_{1,1,0} + \left(c_1 \frac{\rho_1}{\rho_2} + c_2 \frac{\rho_2}{\rho_1} \right) \cos \gamma \right]^2 \approx \left[c_3 + \left(c_1 \frac{\rho_1}{\rho_2} + c_2 \frac{\rho_2}{\rho_1} \right) \cos \gamma \right]^2, \quad (\text{E.70})$$

$$\text{woraus sich eine Lösung zu: } \tilde{a}_{1,1,0} \approx c_3 \quad \text{ergibt.} \quad (\text{E.71})$$

Anhang F

Ergänzungen zur HCCO–Potentialfläche

F.1 Entwicklung des Potentials

Mit Hilfe geometrischer Betrachtungen und Erweiterung des Wertebereich der ρ_1 und ρ_2 auf ganz \mathbb{R} soll die Anzahl der Koeffizienten für die Entwicklung eines *ab initio*-Potentials nach Potenzen von ρ_1 und ρ_2 und als Fourierreihe nach dem Torsionswinkel γ eingeschränkt werden.

Der allgemeinste Ansatz lautet:

$$V(\rho_1, \rho_2, \gamma) = \sum_{i,j,k=0}^{\infty} \rho_1^i \cdot \rho_2^j \cdot [a_{i,j,k} \sin(k\gamma) + b_{i,j,k} \cos(k\gamma)] . \quad (\text{F.1})$$

Im folgenden werden spezielle Bereiche der Potentialfläche mit gleicher Energie betrachtet und die sich daraus ergebenden Konsequenzen aufgezeigt:

1. Enanomere besitzen die gleiche Energie, was bedeutet, daß $V(\rho_1, \rho_2, \gamma) = V(\rho_1, \rho_2, -\gamma)$, also V ist symmetrisch in γ , also

$$a_{i,j,k} \equiv 0 \quad \forall i, j, k \quad (\text{F.2})$$

$$\implies V(\rho_1, \rho_2, \gamma) = \sum_{i,j,k=0}^{\infty} b_{i,j,k} \cdot \rho_1^i \cdot \rho_2^j \cdot \cos(k\gamma) . \quad (\text{F.3})$$

2. Für $\rho_i = 0$ ist V unabhängig von γ , also

$$b_{0,j,k} = b_{i,0,k} = 0 \quad \forall k \in \mathbb{N} \quad \text{und es gilt:} \quad (\text{F.4})$$

$$V(0, \rho_2, \gamma) = V(0, -\rho_2, \gamma) \quad \text{und} \quad V(\rho_1, 0, \gamma) = V(-\rho_1, 0, \gamma) \quad \text{und damit:} \quad (\text{F.5})$$

$$V(\rho_1, \rho_2, \gamma) = b_{0,0,0} + \sum_{i=1}^{\infty} b_{2i,0,0} \rho_1^{2i} + \sum_{j=1}^{\infty} b_{0,2j,0} \rho_2^{2j} + \sum_{i,j=1;k=0}^{\infty} b_{i,j,k} \cdot \rho_1^i \cdot \rho_2^j \cdot \cos(k\gamma) . \quad (\text{F.6})$$

Für dreiatomige Moleküle ergibt sich das Potential daher zu:

$$V_{\text{3at}}(\rho) = V(\rho_1 = \rho, 0, \gamma) = \sum_{i=0}^{\infty} b_{2j,0,0} \rho^{2i} . \quad (\text{F.7})$$

3. Für die planare Anordnung wird mit Hilfe von unterschiedlichen Vorzeichen der ρ_i , $i = 1, 2$ und mit $\gamma = 0, \pi$ die gleiche Molekülgeometrie dargestellt:

$$V(\rho_1, \rho_2, \gamma = \pi) = V(\rho_1, -\rho_2, \gamma = 0) = V(-\rho_1, \rho_2, \gamma = 0) \quad (\text{F.8})$$

$$\iff (-1)^k = (-1)^j = (-1)^i, \quad (\text{F.9})$$

also i, j und k sind entweder alle gerade oder alle ungerade

Setzt man noch zusätzlich $b_{0,0,0} := 0$, so gilt:

$$V(\rho_1, \rho_2, \gamma) = \sum_{i=1}^{\infty} b_{2i,0,0} \rho_1^{2i} + \sum_{j=1}^{\infty} b_{0,2j,0} \rho_2^{2j} + \sum_{i,j=1;k=0}^{\infty} b_{i,j,k} \cdot \rho_1^i \cdot \rho_2^j \cdot \cos(k\gamma) \quad (\text{F.10})$$

$$\text{mit } (-1)^k = (-1)^j = (-1)^i. \quad (\text{F.11})$$

F.2 Koeffizienten für die Potentialflächen V_a° und V_s°

Die in Abschnitt 8.7 angesprochenen Koeffizienten für die beiden HCCO-Potentialflächen sollen an dieser Stelle angegeben werden. Für die Fläche V_a° sind sie in Tabelle F.1 zusammengefasst, die entsprechenden Werte für V_s° liefert Tabelle F.2.

		$b_{2i,2j,0}$			
$i \setminus j$	0	1	2	3	
0		-0.0096273	0.0083944	-0.0011816	
1	0.0723009	-0.0048051	0.0011774		
2	0.0057045	0.0019834			

		$b_{2i+1,2j+1,1}$		
$i \setminus j$	0	1	2	
0	0.0457042	-0.0129881	-0.0003025	
1	0.0019062	0.0005401		

Tabelle F.1: Koeffizienten $b_{i,j,k}$ (in E_h), aus denen sich die unskalierte V_a° -Potentialfläche berechnen läßt.

		$b_{2i,2j,0}$			
$i \setminus j$	0	1	2	3	
0		0.0050556	0.0036669	0.0009169	
1	0.0635860	0.0012537	-0.0000069		
2	0.0069111	-0.0020679			

		$b_{2i+1,2j+1,1}$		
$i \setminus j$	0	1	2	
0	0.0210313	-0.0217789	0.0039824	
1	0.0012810	0.0013343		

Tabelle F.2: Koeffizienten $b_{i,j,k}$ (in E_h), aus denen sich die unskalierte V_s° -Potentialfläche berechnen läßt.

Mit den dort angegebenen Koeffizienten lassen sich mit Gleichung F.10 die in den Abbildungen 8.2 und 8.4 dargestellten Potentialflächen erzeugen.

Anhang G

Ergänzungen zum Photodetachmentspektrum

G.1 Ergänzungen zur Franck–Condon Näherung

Ausgehend von Gleichung (9.10), also

$$P_{if} \sim |\langle \Psi_f | \hat{W} | \Psi_i \rangle|^2 \quad \text{mit} \quad E_f = E_i + \omega, \quad (\text{G.1})$$

sollen hier die Schritte dargestellt werden, die zur Franck–Condon Näherung führen.

Für die Wechselwirkung eines Elektrons im Potential $\hat{V}_{e,k}$ mit einer elektromagnetischen Welle geht der ungestörte Hamiltonoperator

$$\hat{H}_{e,1} = \frac{1}{2} \cdot \hat{p}_{e,1}^2 + \hat{V}_{e,k}(\vec{x}_{e,1}, \vec{x}_k) \quad (\text{G.2})$$

zum Hamiltonoperator mit Wechselwirkung

$$\hat{H}_{e,1} + \hat{W} = \frac{1}{2} \cdot \left(\hat{p}_{e,1} - \vec{A}(\hat{x}_{e,1}, t) \right)^2 + \hat{V}_{e,k}(\vec{x}_{e,1}, \vec{x}_k) + \hat{V}_\phi(\vec{x}_{e,1}) \quad (\text{G.3})$$

über (ohne Berücksichtigung des Spins).

Die üblichen Näherungen erster Ordnung [127, 128] führen dazu, daß der Störoperator \hat{W} mit dem Hamiltonoperator des elektrischen Dipols

$$\hat{W} \approx \hat{m}_{e,1} = -\hat{p}_{e,1} \cdot \vec{A}(\hat{x}_{e,1}, t) \quad (\text{G.4})$$

identifiziert wird, also

$$P_{if} \sim |\langle \Psi_f | \hat{m}_{e,1} | \Psi_i \rangle|^2 \quad (\text{G.5})$$

ergibt.

Die Übertragung auf das vorliegende Problem liefert für die auf der Ordinate aufgetragenen relativen Intensitäten I

$$I \sim \left| \langle \psi_e^- | \langle \Psi^o | \hat{A} \hat{m}_e | \Psi^- \rangle \right|^2, \quad \text{mit} \quad \hat{m}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{m}_{e,i}. \quad (\text{G.6})$$

(\hat{A} bedeutet jetzt Antisymmetrisierungsoperator und nicht Vektorpotential) wobei ψ_e^- den Zustand des abgelösten Elektrons, Ψ^- und Ψ^0 den Zustand des Anions bzw. neutralen Moleküls bedeutet.

Die in den vorherigen Kapiteln erläuterten Notwendigkeit einer Vereinfachung des exakten Ausdrucks ist auch hier nicht zu umgehen.

Zunächst sollen Spezifikationen der Wellenfunktionen nach Abhängigkeiten und Quantenzahlen vorgenommen werden. Ein besonderes Augenmerk gilt dabei der Projektion des Gesamtdrehimpulses bzw. dessen einzelne Anteile auf die z -Achse. Die entsprechenden Eigenzustände werden durch die zugehörigen Quantenzahlen bezeichnet. Für den Zustand $|\Psi^i\rangle$ gilt:

$$|\Psi^i\rangle = \sum_j \underbrace{|\psi_{oR,e}^i, \Lambda_j^i\rangle}_{|\psi\rangle} \underbrace{|l_j^i = K^i - \Lambda_j^i, \chi_\nu^i\rangle}_{|\chi\rangle}, \quad (\text{G.7})$$

wobei

- $|\chi_\nu^i\rangle$ den Schwingungszustand des Kerngerüsts,
- $|l_j^i\rangle$ der Eigenzustand zur Projektion des Drehimpulses des Kerngerüsts auf die z -Achse,
- $|\Lambda_j^i\rangle$ der Eigenzustand zur Projektion des elektronischen Bahndrehimpulses auf die z -Achse und
- $|\psi_{oR,e}^i\rangle$ der Zustand, der die Abhängigkeiten von den restlichen Elektronenkoordinaten beschreibt.

Λ^i und l^i sind separat genommen keine guten Quantenzahlen, wohl aber deren Summe $K^i = \Lambda^i + l^i$, deshalb diese Wahl der in Gleichung (G.7) dargestellte Zerlegung des Zustands. Aus Übersichtlichkeitsgründen soll im folgenden auf die Summation über j (und damit auch auf den Index) verzichtet werden.

Als nächstes soll ausgenutzt werden, daß \hat{m}_e ein symmetrischer Einteilchenoperator ist. Aus diesem Grund liegt es nahe, aus $|\Psi^- \rangle$ – analog zu Anhang E.1 – einen Zustand $|\psi_{e,\lambda_e}^-, \lambda_e^- \rangle$ herauszuschälen, unter der Voraussetzung, daß \hat{m}_e nur auf diesen Zustand wirkt¹. Nach der Theorie zur Addition von Drehimpulsen führt das Einfügen des Einheitsoperators \hat{I} auf die geeigneten Elektronenzustände und zugehörige Clebsch–Gordon–Koeffizienten:

$$|\Psi^- \rangle = \sum_{\lambda_e^-, \Lambda_r^-} |\psi_{e,\lambda_e}^-, \lambda_e^-, \psi_{oR,r,e,\Lambda_r}^-, \Lambda_r^- \rangle \underbrace{\langle \psi_{e,\lambda_e}^-, \lambda_e^-, \psi_{oR,r,e,\Lambda_r}^-, \Lambda_r^- | \psi_{oR,e}^-, \Lambda^- \rangle}_{c_{\lambda_e^-, \Lambda_r^-}} |l^-, \chi_\nu^- \rangle. \quad (\text{G.8})$$

Wegen den Auswahlregeln für Clebsch–Gordon–Koeffizienten kann die Summation über Λ_r^- direkt ausgeführt, bzw.

$$\Lambda_r^- := \Lambda^- - \lambda_e^- \quad \text{und} \quad c_{\lambda_e^-} := c_{\lambda_e^-, \Lambda_r^- = \Lambda^- - \lambda_e^-} \quad (\text{G.9})$$

ersetzt werden. Der Antisymmetrisierungsoperator \hat{A} vertauscht analog zu Anhang E.1 wegen der Auswahl des Zustands bzw. der Koordinaten mit $|\psi_{e,\lambda_e}^-, \lambda_e^- \rangle$ und mit den Gleichungen (G.8) und (G.9) ergibt sich:

$$\begin{aligned}
|\Psi^-\rangle &= (N_e!)^{\frac{1}{2}} \hat{A} \sum_{\lambda_e^-} c_{\lambda_e^-} \cdot |\psi_{e,\lambda_e^-}^-, \lambda_e^-\rangle |\psi_{oR,r,e,\Lambda^- - \lambda_e^-}^-, \Lambda^- - \lambda_e^-\rangle |l^-, \chi_\nu^-\rangle \\
&= (N_e!)^{\frac{1}{2}} \sum_{\lambda_e^-} c_{\lambda_e^-} \cdot |\psi_{e,\lambda_e^-}^-, \lambda_e^-\rangle |\psi_{oR,r,e,\Lambda^- - \lambda_e^-}^-, \Lambda^- - \lambda_e^-\rangle |l^-, \chi_\nu^-\rangle. \quad (\text{G.10})
\end{aligned}$$

Aus den Gleichungen (G.7) und (G.10) ergibt sich die relative Intensität I aus Gleichung (G.6) damit proportional zu (\hat{A} verschwindet analog zu Gleichung (G.10)):

$$\begin{aligned}
I &\sim \left| \langle \psi_{e^-, \lambda_e^-}^-, \lambda_e^- | \langle \psi_{oR,e}^\circ, \Lambda^\circ, l^\circ, \chi_\nu^\circ | \hat{A} \hat{m}_e \sum_{\lambda_e^-} c_{\lambda_e^-} \cdot |\psi_{e,\lambda_e^-}^-, \lambda_e^-\rangle |\psi_{oR,r,e,\Lambda^- - \lambda_e^-}^-, \Lambda^- - \lambda_e^-\rangle |l^-, \chi_\nu^-\rangle \right|^2 \\
&\sim \left| \sum_{\lambda_e^-} c_{\lambda_e^-} \cdot \langle l^\circ, \chi_\nu^\circ | \underbrace{\left(\langle \psi_{e^-, \lambda_e^-}^-, \lambda_e^- | \hat{m}_e | \psi_{e,\lambda_e^-}^-, \lambda_e^- \rangle \right)}_{m_{\lambda_e^-,1}(\vec{q})} \underbrace{\left(\langle \psi_{oR,e}^\circ, \Lambda^\circ | \psi_{oR,r,e,\Lambda^- - \lambda_e^-}^-, \Lambda^- - \lambda_e^-\rangle |l^-, \chi_\nu^-\rangle \right)}_{m_{\lambda_e^-,r}(\vec{q})} \right|^2 \quad (\text{G.11})
\end{aligned}$$

Soweit sind die Betrachtungen noch exakt. Koppelt nun für das ausgewählte λ_e^- das Matrixelement $m_{\lambda_e^-}(\vec{q})$ nicht an die Rotationen des neutralen Restmoleküls (sprich Bra und Kets links bzw. rechts davon), so ergibt sich nur dann ein nichtverschwindender Beitrag, wenn entsprechende K -Quantenzahlen übereinstimmen. Das bedeutet, daß beim Übergang weder vom Photon noch vom beteiligten Elektron etwas von der z -Komponente des Drehimpulses auf das Restmolekül übergeht, und damit für Gleichung (G.11):

$$\Lambda^\circ + l^\circ = \Lambda^- - \lambda_e^- + l^- \iff K^\circ = K^- - \lambda_e^- \quad (\text{G.12})$$

gilt.

Jetzt kommt es auf das Aussehen der Einteilchenzustands $|\psi_{e,\lambda_e^-}^-, \lambda_e^-\rangle$ an.

Im einfachsten Fall findet man den Einteilchenzustand durch den Vergleich der elektronischen Zustände für das neutrale Molekül und das zugehörige Anion und verwendet nur diesen (also eliminiert die Summe aus Gleichung (G.11)). Im vorliegenden Fall handelt es sich um das $2a''$ -Orbital. Zugehörige λ_e^- -Quantenzahlen sind in der niedrigsten Näherung ± 1 , was wiederum für die zugehörigen K -Quantenzahlen bedeutet, daß nach Gleichung (G.12)

$$K^- = K^\circ \pm 1 \quad (\text{G.13})$$

gilt. Dies steht in Einklang mit den Untersuchungen zum Anisotropieparameter β . Die in Abschnitt 9.2.2 gefundene Abschätzung schließt ein $\lambda_e^- = 0$ aus.

Im vorliegenden Fall ($\Lambda^- = 0$, $\Lambda^\circ = \pm 1$) treten für die Rotationsquantenzahlen nach Gleichung (G.12) die folgenden Kombinationsmöglichkeiten auf:

$$\Lambda^\circ = -\lambda_e^- = \pm 1 \implies l^\circ = l^- \quad (\text{G.14})$$

$$\Lambda^\circ = \lambda_e^- = \pm 1 \implies l^\circ = l^- \mp 2 \quad (\text{G.15})$$

Für Relaxationsprozesse nach (G.15), in denen – nachdem das Elektron abgelöst wurde – Drehimpuls in z -Richtung von den elektronischen Wellenfunktionen zu den Kernwellenfunktionen

übertragen wurden, müssen Fourierkoeffizienten aus $m_{\lambda_e^-,1}(\vec{q}) \cdot m_{\lambda_e^-,r}(\vec{q})$ als Gewichtungsfaktoren in die Rechnung einbezogen werden.

Sie sollen vernachlässigt werden (also Franck–Condon Näherung), was bedeutet, daß die Projektion des Bahndrehimpulses des Kerngerüsts auf die z -Achse während des Photodetachmentprozesses erhalten bleibt. Für die zugehörigen Quantenzahlen gilt deshalb Gleichung (G.14) und in Gleichung (G.11) beeinflusst $m_{\lambda_e^-,r}$ die Kernanteile nicht.

Damit wird aus Gleichung (G.11) die Franck–Condon Näherung :

$$I \sim f = \left| \langle l^{\circ}, \chi_{\nu}^{\circ} | l^-, \chi_{\nu}^- \rangle \right|^2 . \quad (\text{G.16})$$

Anhang H

Einheiten

H.1 Atomare Einheiten

In der folgenden Tabelle sind die Zusammenhänge der vier Basisgrößen „Ladung, Masse, Länge und Wirkung“ und der abgeleiteten Größe „Energie“ in atomaren und SI-Einheiten dargestellt. Die Werte sind den Referenzen [129, 130, 131] entnommen.

Größenbezeichnung		atomare Einheiten	SI-Einheiten
e	Elementarladung	$1 e$	$= 1.60218 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
m_e	Ruhemasse des Elektrons	$1 m_e$	$= 9.10939 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
a_0	Bohrscher Radius	$1 a_0$	$= 5.29177 \cdot 10^{-11} \text{ m}$
\hbar	Plancksches Wirkungsquantum	$1 \hbar$	$= 1.05457 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
E_h	Hartree Energie	$1 E_h = 1 \hbar^2 \cdot m_e^{-1} \cdot a_0^{-2}$	$= 4.35975 \cdot 10^{-18} \text{ J}$

Tabelle H.1: Der Umrechnungsfaktor von vier Basisgrößen und einer abgeleiteten Größe von atomaren Einheiten zu SI-Einheiten

H.2 Einheitenumformungen

H.2.1 Massen

Der Zusammenhang zwischen der atomaren Masseneinheit ($u =$ ein Zwölftel der Masse eines ^{12}C -Isotops.), der Elektronenmasse und der SI-Einheit Kilogramm ist Tabelle H.2 angegeben.

=	u	m_e	kg
1 u	1	$1.822889 \cdot 10^3$	$1.660540 \cdot 10^{-27}$
1 m_e	$5.485799 \cdot 10^{-4}$	1	$9.109390 \cdot 10^{-31}$
1 kg	$6.022137 \cdot 10^{26}$	$1.097768 \cdot 10^{30}$	1

Tabelle H.2: Einheitenumformung zwischen der atomaren Masseneinheit (u), Elektronenmasse (m_e) und SI-Einheit Kilogramm (kg)

H.2.2 Energien

In diesem Unterabschnitt wird der Zusammenhang zwischen den Energieeinheiten Hartree (E_h), Elektronenvolt (eV), Wellenzahlen (cm^{-1}) und Joule (J) hergestellt.

=	E_h	eV	cm^{-1}	J
1 E_h	1	$2.721138 \cdot 10^1$	$2.194746 \cdot 10^5$	$4.359744 \cdot 10^{-18}$
1 eV	$3.674933 \cdot 10^{-2}$	1	$8.065545 \cdot 10^3$	$1.602177 \cdot 10^{-19}$
1 cm^{-1}	$4.556335 \cdot 10^{-6}$	$1.239842 \cdot 10^{-4}$	1	$1.986448 \cdot 10^{-23}$
1 J	$2.293710 \cdot 10^{17}$	$6.241506 \cdot 10^{18}$	$5.034111 \cdot 10^{22}$	1

Tabelle H.3: Einheitenumformung zwischen den Energieeinheiten Hartree (E_h), Elektronenvolt (eV), Wellenzahlen (cm^{-1}) und der SI-Einheit Joule (J)

Literaturverzeichnis

- [1] R. Renner. Zur Theorie der Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernbewegung bei dreiatomigen, stabförmigen Molekülen. *Z. Phys.* **92**, (1934), S. 172–193.
- [2] S. Carter und N. C. Handy. The vibrational levels of C_2H_2 using an internal coordinate vibrational hamiltonian. *Mol. Phys.* **53**{4}, (1984), S. 1033–1039.
- [3] N. C. Handy. The derivation of vibration-rotation kinetic energy operators, in internal coordinates. *Mol. Phys.* **61**{1}, (1987), S. 207–223.
- [4] M. Perić, S.D. Peyerimhoff und R.J. Buenker. Theoretical study of the U.V. spectrum of acetylene: II. *Ab initio* treatment of the Renner-Teller effect in $^1\Pi_u$ and $^1\Delta_g$ electronic states. *Mol. Phys.* **55**{5}, (1985), S. 1129–1145.
- [5] B. Schäfer-Bung, B. Engels, T. R. Taylor, D. M. Neumark, P. Botschwina und M. Perić. Measurement and theoretical simulation of the $HCCO^-$ anion photoelectron spectrum. Zur Veröffentlichung im *J. Chem. Phys.* angenommen, (2001).
- [6] B. Schäfer. Zeitliche Entwicklung der elektronischen Wellenfunktionen in einem Kontakt. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, (1993).
- [7] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu und F. Laloë. *Quantum mechanics*. J. Wiley & Sons, New York, (1977), Bd. 1, Kap. 2F, S. 153–163.
- [8] A. Bohm. *Quantum mechanics: Foundations and applications*. Springer, New York, (1993), Kap. 23, S. 617–658.
- [9] T. Neuheuser. Analytische Berechnung von $\partial/\partial Q$ -Elementen und Diabatisierung elektronischer Molekülzustände. Dissertation, Universität Bonn, (1996).
- [10] G. Fischer. *Vibronic coupling*. Academic press inc., Orlando, (1984), Kap. 3, S. 28–35.
- [11] G. Falk und W. Ruppel. *Energie und Entropie*. Springer, Berlin, (1976), Kap. 6, S. 247–251.
- [12] W. Kutzelnigg. Die adiabatische Näherung. In: A. F. Sax, (Hrsg.), *Proceedings of the Mariapfarr workshop 1997 in theoretical chemistry*, (1997), S. 1–15.
- [13] S. Seeger. *Ab initio* Berechnungen an kleinen molekularen Anionen und Intermediaten in einfachen S_N2 -Reaktionen. Dissertation, Universität Göttingen, Cuvillier Verlag, Göttingen, (1995).
- [14] B. Podolsky. Quantum-mechanically correct form of Hamiltonian function for conservative systems. *Phys. Rev.* **32**, (1928), S. 812–816.
- [15] E.C.Kemble. *The fundamental principles of quantum mechanics*. McGraw-Hill, New York, (1937), Kap. 7, S. 237–239.

- [16] E. B. Wilson Jr. und J. B. Howard. The vibration–rotation energy levels of polyatomic molecules. 1. Mathematical theory of semirigid asymmetrical top molecules. *J. Chem. Phys.* **4**, (1936), S. 260–268.
- [17] B. T. Darling und D. M. Dennison. The water vapor molecule. *Phys. Rev.* **57**, (1940), S. 128–139.
- [18] C. Eckart. Some studies concerning rotating axes and polyatomic molecules. *Phys. Rev.* **47**, (1935), S. 552–558.
- [19] E. B. Wilson, J. C. Decius und P. C. Cross. *Molecular vibrations*. McGraw-Hill, London, 1. Auflage, (1955), Kap. 4, S. 54–76.
- [20] J. T. Hougen, P. R. Bunker und J. W. C. Johns. The vibration–rotation problem in triatomic molecules allowing for a large–amplitude bending vibration. *J. Mol. Spectrosc.* **34**, (1970), S. 136–172.
- [21] P. R. Bunker und J. M. R. Stone. The bending–rotation Hamiltonian for the triatomic molecule and application to HCN and H₂O. *J. Mol. Spectrosc.* **42**, (1972), S. 310–332.
- [22] A. R. Hoy und P. R. Bunker. The effective rotation–bending Hamiltonian of a triatomic molecule, and its application to extreme centrifugal distortion in the water molecule. *J. Mol. Spectrosc.* **52**, (1974), S. 439–456.
- [23] K. Sarka. The vibration–rotation Hamiltonian of the tetra–atomic quasilinear molecule. *J. Mol. Spectrosc.* **38**, (1971), S. 545–548.
- [24] P. R. Bunker und B. M. Landsberg. The rigid bender and semirigid bender models for the rotation–vibration hamiltonian. *J. Mol. Spectrosc.* **67**, (1977), S. 374–385.
- [25] P. R. Bunker, B. M. Landsberg und B. P. Winnewisser. HCNO as a semirigid bender. *J. Mol. Spectrosc.* **74**, (1979), S. 9–25.
- [26] B. T. Sutcliffe. Some problems in defining a nuclear motion Hamiltonian and their relation to the problem of molecular shape. In: R. Carbo, (Hrsg.), *Current Aspects of Quantum Chemistry*, Elsevier, (1982), S. 99–125.
- [27] M. J. Bramley, Jr. W. H. Green und N. C. Handy. Vibration–rotation coordinates and kinetic energy operators for polyatomic molecules. *Mol. Phys.* **73**{6}, (1991), S. 1182–1208.
- [28] B. T. Sutcliffe. The idea of a potential energy surface. In: A. F. Sax, (Hrsg.), *Potential energy surfaces: Proceedings of the Mariapfarr workshop 1996 in theoretical chemistry*, Bd. 71 der Reihe: *Lecture notes in chemistry*, Springer, Berlin, (1999), S. 61–96.
- [29] B. T. Sutcliffe. Some mathematical problems in the description of dissociating molecules. Unveröffentlicht, (1999).
- [30] P. R. Bunker. *Molecular Symmetry and Spectroscopy*. Academic Press, New York, (1979), Kap. 7, S. 114–125.
- [31] M. Perić, B. Ostojić, B. Schäfer und B. Engels. *Ab initio* treatment of the Renner–Teller effect in tetra–atomic molecules undergoing large amplitude bending vibration. *Chem. Phys.* **225**{1–3}, (1997), S. 63–76.
- [32] B. Schäfer, M. Perić und B. Engels. *Ab initio* investigation of the vibronic spectrum involving the two lowest–lying electronic states of HCCO. *J. Chem. Phys.* **110**{16}, (1999), S. 7802–7810.

- [33] E. L. Eliel, S. H. Wilen und L. N. Mander. *Stereochemistry of organic compounds*. Wiley, New York, (1994), Kap. 2, S. 11–12.
- [34] R. N. Zare. *Angular momentum*. J. Wiley & Sons, New York, (1988), Kap. 3, S. 73–85.
- [35] M. Perić, B. Ostojić und J. Radić-Perić. *Ab initio* investigation of the Renner–Teller effect in tetra-atomic molecules. *Phys. Reports*. **290**{5,6}, (1997), S. 290–357.
- [36] J. M. Brown und F. Jørgensen. *Vibronic energy levels of a linear triatomic molecule in a degenerate electronic state: A unified treatment of the Renner–Teller effect*. In: I. Prigogine und S. A. Rice, (Hrsg.), *Advances in Chemical Physics*, Bd. 52, J. Wiley & Sons, New York, (1983), S. 117–180.
- [37] C. Cohen–Tannoudji, B. Diu und F. Laloë. *Quantum mechanics*. J. Wiley & Sons, New York, (1977), Bd. 1, Kap. 2D, S. 139–144.
- [38] A. van der Avoird. *Vibration–rotation–tunneling motions and spectra of van der Waals and hydrogen bonded complexes*. In: A. F. Sax, (Hrsg.), *Proceedings of the Mariapfarr workshop 1998 in theoretical chemistry*, (1998), S. 5–26.
- [39] C. Cohen–Tannoudji, B. Diu und F. Laloë. *Quantum mechanics*. J. Wiley & Sons, New York, (1977), Bd. 1, Kap. 6D, S. 660–689.
- [40] M. Perić, S. D. Peyerimhoff und R. J. Buenker. *Ab initio* treatment of the Renner–Teller effect and application to various AH₂ and HAB molecules. *Int. Rev. Phys. Chem.* **4**{2}, (1985), S. 85–124.
- [41] M. Perić. *Ab initio* calculation of vibronic levels in the ²Π_u state of PH₂. *Chem. Phys. Lett.* **76**{3}, (1980), S. 573–578.
- [42] W. H. Shaffer. *Degenerate modes of vibration and perturbations in polyatomic molecules*. *Rev. mod. Phys.* **16**{3,4}, (1944), S. 245–259.
- [43] M. Perić, S. D. Peyerimhoff und R. J. Buenker. *Use of the vibronic CI–method in accurate calculations of the Renner–Teller effect*. *Mol. Phys.* **49**{2}, (1983), S. 379–400.
- [44] F. Coester und H. Kümmel. *Short–range correlations in nuclear wave functions*. *Nucl. Phys.* **17**, (1960), S. 477–485.
- [45] H. Kümmel. *Origins of the coupled cluster method*. *Theor. Chim. Acta.* **80**, (1991), S. 81–89.
- [46] J. Čížek. *On the correlation problem in atomic and molecular systems. Calculation of wave-function components in Ursell–type expansion using quantum–field theoretical methods*. *J. Chem. Phys.* **45**{11}, (1966), S. 4256–4266.
- [47] J. Čížek. *On the use of the cluster expansion and the technique of diagrams in calculations of correlation effects in atoms and molecules*. *Adv. Chem. Phys.* **14**, (1969), S. 35–89.
- [48] P. J. Knowles, C. Hampel und H.–J. Werner. *Coupled cluster theory for high spin open shell reference wave functions*. *J. Chem. Phys.* **99**{7}, (1993), S. 5219–5227.
- [49] G. D. Purvis III und R. J. Bartlett. *A full coupled–cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples*. *J. Chem. Phys.* **76**{4}, (1982), S. 1910–1918.

- [50] P. J. Knowles, C. Hampel und H.-J. Werner. Erratum: „Coupled cluster theory for high spin open shell reference wave functions“ [J. Chem. Phys. **99**, 5219 (1993)]. = [48], **112{6}**, (2000), S. 3106–3107.
- [51] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople und M. Head-Gordon. A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories. Chem. Phys. Lett. **157{6}**, (1989), S. 479–483.
- [52] J. D. Watts, J. Gauss und R. J. Bartlett. Coupled-cluster methods with noniterative triple excitations for restricted open-shell Hartree-Fock and other general single determinant reference functions. Energies and analytic gradients. J. Chem. Phys. **98{11}**, (1993), S. 8718–8733.
- [53] M. J. O. Deegan und P. J. Knowles. Perturbative corrections to account for triple excitations in closed and open shell coupled cluster theories. Chem. Phys. Lett. **227**, (1994), S. 321–326.
- [54] W. Meyer. PNO-CI studies of electron correlation effects. I. Configuration expansion by means of nonorthogonal orbitals, and application to the ground state and ionized states of methane. J. Chem. Phys. **58{3}**, (1973), S. 1017–1035.
- [55] F. Jensen. Introduction to computational chemistry. John Wiley & Sons, Chichester, (1999), Kap. 5, S. 150–176.
- [56] G. Herzberg und E. Teller. Schwingungsstruktur der Elektronenübergänge bei mehratomigen Molekülen. Z. Phys. Chem. B. **21**, (1933), S. 410–446.
- [57] K. Dressler und D. A. Ramsay. Renner effect in polyatomic molecules. J. Chem. Phys. **27**, (1957), S. 971–972.
- [58] K. Dressler und D. A. Ramsay. The electronic absorption spectra of NH₂ and ND₂. Philos. Trans. R. Soc. London Ser A. **251**, (1959), S. 553–602.
- [59] P. R. Bunker und P. Jensen. Molecular symmetry and spectroscopy. NCR Research press, Ottawa, (1998), Kap. 13, S. 363–387.
- [60] J. A. Pople und H. C. Longuet-Higgins. Theory of the Renner effect in the NH₂ radical. Mol. Phys. **1**, (1958), S. 372–383.
- [61] G. Herzberg. Determination of the structures of simple polyatomic molecules and radicals in electronically excited states. Discuss. Faraday Soc. **35**, (1963), S. 7–29.
- [62] A. N. Petelin und A. A. Kiselev. The Renner effect in four-atomic molecules. Int. J. Quant. Chem. **6**, (1972), S. 701–716.
- [63] R. Colin, M. Herman und I. Kopp. Renner-Teller interactions in the acetylene molecule. Mol. Phys. **37{5}**, (1979), S. 1397–1412.
- [64] T. Barrow, R. N. Dixon und G. Duxbury. The Renner effect in a bent triatomic molecule executing a large amplitude bending vibration. Mol. Phys. **27{5}**, (1974), S. 1217–1234.
- [65] G. Duxbury und R. N. Dixon. The Renner effect in a bent triatomic molecule using adiabatic approach. Mol. Phys. **43{2}**, (1981), S. 255–274.
- [66] C. Jungen und A. J. Merer. Orbital angular momentum in triatomic molecules: I. A general method for calculating the vibronic energy levels of states that become degenerate in the linear molecule (the Renner-Teller effect). Mol. Phys. **40{1}**, (1980), S. 1–23.

- [67] C. Jungen, K-E. Hallin und A. J. Merer. Orbital angular momentum in triatomic molecules: II. Vibrational and K -type rotational structure and intensity factors in the $A^2A_1 - X^2B_1$ transitions of NH_2 and H_2O^+ . *Mol. Phys.* **40**{1}, (1980), S. 25–63.
- [68] M. Perić, R. Runau, J. Römelt und S. D. Peyerimhoff. Comparison of various methods using *ab initio* CI potential curves. *J. Mol. Spectrosc.* **78**, (1979), S. 309–332.
- [69] M. Perić und J. Radić-Perić. *Ab initio* investigation of the Renner effect in the C_3 molecule. *Chem. Phys. Lett.* **67**{1}, (1979), S. 138–141.
- [70] R. J. Buenker, M. Perić, S. D. Peyerimhoff und R. Marian. *Ab initio* treatment of the Renner–Teller effect for the X^2B_1 and A^2A_1 electronic states of NH_2 . *Mol. Phys.* **43**{5}, (1981), S. 987–1014.
- [71] M. Perić, M. Mladenović, J. Fejzo, C. Marian und P. Bruna. A theoretical study of the vibronic structure in the electronic spectrum of HNO^+ . *Chem. Phys. Lett.* **88**{6}, (1982), S. 547–552.
- [72] M. Perić, S. D. Peyerimhoff und R. J. Buenker. *Ab initio* study of the Renner–Teller effect in the $^1\Delta_g$ state of CH_2 . *Chem. Phys. Lett.* **105**{1}, (1984), S. 44–48.
- [73] S. Carter und N. C. Handy. A variational method for the calculation of the ro–vibronic levels of any orbitally degenerate (Renner–Teller) triatomic molecule. *Mol. Phys.* **52**{6}, (1984), S. 1367–1391.
- [74] M. Perić und S. D. Peyerimhoff. *Ab initio* investigations of the Renner–Teller effect in the $X^2\Pi_u$ electronic state of C_2H_2^+ . *J. Chem. Phys.* **102**{9}, (1995), S. 3685–3694.
- [75] M. Perić, B. Engels und S. D. Peyerimhoff. *Ab initio* study of the Renner–Teller effect in the $X^2\Pi_u$ electronic state of B_2H_2^+ . *J. Mol. Spectr.* **171**, (1995), S. 494–503.
- [76] M. Perić, B. Ostojić und B. Engels. On a theoretical model for the Renner–Teller effect in tetra–atomic molecules. *J. Chem. Phys.* **105**{19}, (1996), S. 8569–8585.
- [77] M. Perić, C. M. Marian und B. Engels. Theoretical investigation of the Renner–Teller effect in Δ electronic states of tetra–atomic molecules. 1. Variational calculation of vibronic structure in the $1^1\Delta_g$ state of B_2H_2 . *Mol. Phys.* **97**{6}, (1999), S. 731–742.
- [78] M. Perić und B. Ostojić. Theoretical investigation of the Renner–Teller effect in Δ electronic states of tetra–atomic molecules. 2. Perturbative calculation of the vibronic spectrum in the $1^1\Delta_g$ state of B_2H_2 from the linear molecule standpoint. *Mol. Phys.* **97**{6}, (1999), S. 743–751.
- [79] C. Cohen–Tannoudji, B. Diu und F. Laloë. Quantum mechanics. J. Wiley & Sons, New York, (1977), Bd. 1, Kap. 4C, S. 405–415.
- [80] G. Duxbury. Molecular spectroscopy. Billing & Sons, Guildford and London, (1975), Bd. 3.
- [81] C. Jungen und A. J. Merer. The Renner–Teller effect. In: K. N. Rao, (Hrsg.), *Molecular spectroscopy: Modern research*, Bd. 2, (1976), S. 127–164.
- [82] H. Köppel, W. Domke und L. S. Cederbaum. Multimode molecular dynamics beyond the Born–Oppenheimer approximation. In: I. Prigogine und S. A. Rice, (Hrsg.), *Advances in Chemical Physics*, Bd. 57, J. Wiley & Sons, New York, (1984), S. 59–246.

- [83] Y. Yamaguchi, J. C. Rienstra-Kiracofe, J. C. Stephens und H. F. Schaefer III. The hydroxyethynyl radical (CCOH): An accessible isomer of the ketyl radical (HCCO)? *Chem. Phys. Lett.* **291**, (1998), S. 509–516.
- [84] D. H. Mordaunt, D. L. Osborn, H. Choi, R. T. Bise und D. M. Neumark. Ultraviolet photodissociation of the HCCO radical studied by fast radical beam photofragment translational spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **105**{14}, (1996), S. 6078–6081.
- [85] D. L. Cooper. *Ab initio* spin-orbit coupling constants for potential exotic interstellar molecules. *Astrophys. J.* **265**{2}, (1983), S. 808–812.
- [86] B. E. Turner und T. J. Sears. The absence of interstellar HCCO and the bates dissociative recombination theory. *Astrophys. J.* **340**{2}, (1989), S. 900–905.
- [87] Y. Endo und E. Hirota. The submillimeter-wave spectrum of the HCCO radical. *J. Chem. Phys.* **86**{8}, (1987), S. 4319–4326.
- [88] Y. Ohshima und Y. Endo. Determination of the hyperfine constants for HCCO by pulsed-discharge-nozzle fourier-transform microwave spectroscopy. *J. Mol. Spectrosc.* **159**, (1993), S. 458–467.
- [89] M. E. Jacox und W. B. Olson. The $\tilde{A}^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$ transition of HC_2 isolated in solid argon. *J. Chem. Phys.* **86**{6}, (1987), S. 3134–3142.
- [90] K. G. Unfried, G. P. Glass und R. F. Curl. Infrared flash kinetic spectroscopy of the ketyl radical. *Chem. Phys. Lett.* **177**{1}, (1991), S. 33–38.
- [91] K. G. Unfried und R. F. Curl. Infrared flash kinetic spectroscopy of ν_2 of ketyl radical. *J. Mol. Spectrosc.* **150**, (1991), S. 86–98.
- [92] D. L. Osborn, D. H. Mordaunt, H. Choi, R. T. Bise, D. M. Neumark und C. M. Rohlfing. Photodissociation spectroscopy and dynamics of the HCCO free radical. *J. Chem. Phys.* **106**{24}, (1997), S. 10087–10098.
- [93] L. R. Brock, B. Mischler, E. A. Rohlfing, R. T. Bise und D. M. Neumark. Laser-induced fluorescence spectroscopy of the ketyl radical. *J. Chem. Phys.* **107**{2}, (1997), S. 665–668.
- [94] L. R. Brock, B. Mischler und E. A. Rohlfing. Laser-induced fluorescence spectroscopy of the $\tilde{B}^2\Pi - \tilde{X}^2A'$ band system. *J. Chem. Phys.* **110**{14}, (1999), S. 6773–6781.
- [95] J. M. Oakes, M. E. Jones, V. M. Bierbaum und G. B. Ellison. Photoelectron spectroscopy of CCO^- and HCCO^- . *J. Phys. Chem.* **87**, (1983), S. 4810–4815.
- [96] J. D. Goddard. A computational study of the HCCO and HCCS radicals. *Chem. Phys. Lett.* **154**{4}, (1989), S. 387–390.
- [97] K. Kim und I. Shavitt. Unveröffentlicht.
- [98] M. T. Nguyen, W. Boullart und J. Peeters. Theoretical characterization of the reaction between nitric oxide and ketyl radicals ($\text{HCCO} + \text{NO}$): CO versus CO_2 loss. *J. Phys. Chem.* **98**, (1994), S. 8030–8035.
- [99] P. G. Szalay, J. F. Stanton und R. J. Bartlett. A systematic coupled-cluster investigation of structure and vibrational frequencies of the lowest electronic states of ketyl radical. *Chem. Phys. Lett.* **193**{6}, (1992), S. 573–579.

- [100] P. G. Szalay, G. Fogarasi und L. Nemes. Quantum chemical coupled cluster study of the structure and spectra of the ground and first excited states of the ketyl radical. *Chem. Phys. Lett.* **263**{1/2}, (1996), S. 91–99.
- [101] P. Botschwina und S. Schmatz. Introduction and application of *ab initio* methods. In: T. Baer, C. Y. Ng und I. Powis, (Hrsg.), *The structure, energetics and dynamics of organic ions*, J. Wiley & Sons, New York, (1996), S. 1–34.
- [102] H.–J. Werner und P. J. Knowles. A second order multiconfiguration SCF procedure with optimum convergence. *J. Chem. Phys.* **82**{11}, (1985), S. 5053–5063.
- [103] P. J. Knowles und H.–J. Werner. An efficient second–order MCSCF method for long configuration expansions. *Chem. Phys. Lett.* **115**{3}, (1985), S. 259–267.
- [104] S. Huzinaga. Gaussian–type functions for polyatomic systems. I. *J. Chem. Phys.* **42**{4}, (1965), S. 1293–1301.
- [105] T. H. Dunning. Gaussian basis functions for use in molecular calculations. I. Contraction of (9s5p) atomic basis sets for the first–row atoms. *J. Chem. Phys.* **53**{7}, (1970), S. 2823–2833.
- [106] C. Cohen–Tannoudji, B. Diu und F. Laloë. *Quantum mechanics*. J. Wiley & Sons, New York, (1977), Bd. 2, Kap. A11, S. 1110–1119.
- [107] M. Perić, R. J. Buenker und S. D. Peyerimhoff. Theoretical study of the vibronic structure of the $1^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ electronic transition in HCN and DCN. *Mol. Phys.* **62**{6}, (1987), S. 1323–1338.
- [108] J. H. D. Eland. *Photoelectron spectroscopy*. Butterworths, London, (1974), Kap. 3, S. 56–75.
- [109] T. R. Taylor, R. T. Bise, K. R. Asmis und D. M. Neumark. The singlet–triplet splittings of NCN. *Chem. Phys. Lett.* **301**, (1999), S. 413–416.
- [110] J. Cooper und R. N. Zare. Angular distribution of photoelectrons. *J. Chem. Phys.* **48**, (1968), S. 942–943.
- [111] J. L. Hall und M. W. Siegel. Angular dependence of the laser photodetachment of the negative ions of carbon, oxygen, and hydrogen. *J. Chem. Phys.* **48**, (1968), S. 943–945.
- [112] J. Cooper und R. N. Zare. Photoelectron angular distributions. In: S. Geltman, K. T. Mahanthappa und W. E. Brittin, (Hrsg.), *Lectures in Theoretical Physics*, Bd. XI–C, Gordon and Breach, New York, (1969), S. 317–337.
- [113] R. B. Metz, A. Weaver, S. E. Bradforth, T. N. Kitsopoulos und D. M. Neumark. Probing the transition state with negative ion photodetachment: The Cl + HCl and Br + HBr reactions. *J. Phys. Chem.* **94**, (1990), S. 1377–1388.
- [114] C. Xu, G. R. Burton, T. R. Taylor und D. M. Neumark. Photoelectron spectroscopy of C_4^- , C_6^- , and C_8^- . *J. Chem. Phys.* **107**{9}, (1997), S. 3428–3436.
- [115] C. Cohen–Tannoudji, B. Diu und F. Laloë. *Quantum mechanics*. J. Wiley & Sons, New York, (1977), Bd. 2, Kap. 13C, S. 1291–1302.
- [116] P. Botschwina, S. Seeger, M. Mladenović, B. Schulz, M. Horn, S. Schmatz, J. Flügge und R. Oswald. Quantum–chemical investigation of small molecular anions. *Int. Rev. Phys. Chem.* **14**{2}, (1995), S. 169–204.

- [117] M. Horn, M. Oswald, R. Oswald und P. Botschwina. Calculated vibrational structure of the photoelectron spectra of free radicals. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99**, (1995), S. 323–331.
- [118] A. J. Merer und D. N. Travis. Absorption spectrum of the CCN radical. *Can. J. Phys.* **43**, (1965), S. 1795–1830.
- [119] R. N. Dixon, G. Duxbury, M. Horani und J. Rostas. The H_2S^+ radical ion. A comparison of photoelectron and optical spectroscopy. *Mol. Phys.* **22**{6}, (1971), S. 977–992.
- [120] R. Berger, C. Fischer und M. Klessinger. Calculation of the vibronic fine structure in electronic spectra at higher temperatures, 1. Benzene and pyrazine. *J. Phys. Chem. A.* **102**, (1998), S. 7157–7167.
- [121] C. Cohen–Tannoudji, B. Diu und F. Laloë. *Quantum mechanics*. J. Wiley & Sons, New York, (1977), Bd. 2, Kap. 11, S. 1093–1108.
- [122] M. Perić, R. J. Buenker und S. D. Peyerimhoff. Use of trigonometric series for solution of the Schrödinger equation for bending vibrations in triatomic molecules. *Mol. Phys.* **59**{6}, (1986), S. 1283–1303.
- [123] H. Heuser. *Gewöhnliche Differentialgleichungen*. Teubner, Stuttgart, (1989), Kap. V(26), S. 262–268.
- [124] H. Heuser. *Gewöhnliche Differentialgleichungen*. Teubner, Stuttgart, (1989), Kap. V(29), S. 310–313.
- [125] I. N. Bronštejn und K. A. Semendjaev. *Taschenbuch der Mathematik*. H. Deutsch, Thun und Frankfurt/Main, 23. Auflage, (1987), Kap. 3.3.1.3.4, S. 446–448.
- [126] B. T. Sutcliffe. A comment on a recent proposal for the calculation of vibrational energies in the general triatomic molecule. *Mol. Phys.* **48**{3}, (1983), S. 561–566.
- [127] G. V. Marr. *Photoionisation processes in gases*. Academic press, New York, (1967), Bd. 28 der Reihe: *Pure and applied physics*, Kap. 2, S. 22–26.
- [128] C. Cohen–Tannoudji, B. Diu und F. Laloë. *Quantum mechanics*. J. Wiley & Sons, New York, (1977), Bd. 2, Kap. A13, S. 1304–1322.
- [129] I. M. Mills. Fundamental physical constants used as units. In: Charles Coulson summer school in theoretical chemistry, (1996), S. 1–4.
- [130] Bureau International des Poids et Mesures (BIPM). *Le système international d'unités (SI)*. Organisation Intergouvernementale de la Convention du Mètre, 7. Auflage, (1998).
- [131] Bureau International des Poids et Mesures (BIPM). *Le système international d'unités (SI)*. Supplément 2000: Additions et corrections à la 7^e édition (1998). Organisation Intergouvernementale de la Convention du Mètre, (2000).

Bezeichnungsverzeichnis

In dieser Arbeit werden die folgenden Bezeichnungen und Symbole benutzt:

Tensoren:

Stufe	Darstellung	Bezeichnung	Element
0	r	Skalar	r
1	\vec{x}	Vektor	x_i
2	\mathbf{F}	Matrix	$F_{i,j}$

Funktionen:

id identische Abbildung: $\text{id}(x) = x$

sgn Signum-Funktion: $\text{sgn}(x) = \begin{cases} 1 & x > 0 \\ 0 & x = 0 \\ -1 & x < 0 \end{cases}$

$\delta_{i,j}$ Kronecker- δ $\delta_{i,j} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$

ϵ_{ijk} ϵ -Tensor $\epsilon_{ijk} = \begin{cases} 1 & i = 1, j = 2, k = 3 \\ -1 & i = 3, j = 2, k = 1 \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$ oder zyklische Vertauschung
oder zyklische Vertauschung

Sp Spur: $\text{Sp } \mathbf{M} = \sum_{i=1}^n M_{i,i}$

$\mathcal{O}(x^n)$ Ordnung x^n

Relationszeichen:

o nach (verknüpft Funktionen)
 \asymp verhält sich asymptotisch wie
 $:=$ definiert sich als

hochgestellte Zeichen:

T transponiert
 $*$ komplex konjugiert
 $-$ Anion
 \circ neutrales Molekül

Indizes:

a	antisymmetrisch bzgl. Spiegelung an der Molekülebene
b	Biegeschwungsanteil
e	Elektronen
k	Kerne
s	symmetrisch bzgl. Spiegelung an der Molekülebene

Abkürzungen:

AO	A tomical O rbital
aug	a ugmented
CAS	C omplete A ctive S pace
CC	C oupled C luster
C	C ore
c	c ontracted
cc	c orrelation c onsistent
CEPA	C oupled E lectron P air A pproximation
CI	C onfiguration I nteraction
CSF	C onfigurational S tate F unctions
D	D oubles
EA	E lektronen a ffinität
eBE	e lectron b inding e nergy
eKE	e lectron k inetic e nergy
EWP	E igenwert p roblem
GTO	G aussian T ype O rbital
HF	H artree- F ock
LCAO	L inear C ombination of A tomical O rbitals
MC	M ulticonfiguration
Mep	M inimumenergie p fad
mfKS	m olekülfestes K oordinatensystem
MO	M olekülorbital
MP n	M øller- P lesset-Verfahren n -ter Ordnung
o.B.d.A.	o hne B eschränkung d er A llgemeingültigkeit
ONB	O rthonormal b asis
P	P olarisation
Q	Q uadruple
q.e.d.	q uod e rat d emonstrantum = was zu beweisen war
R	R estricted
rfKS	r aumfestes K oordinatensystem
S	S ingles
SCF	S elf- C onsistent F ield
T	T riples
U	U nrestricted
V	V alence
Z	Z eta

Operatoren:

\hat{A}	Antisymmetrisierungsoperator
\hat{H}	Hamiltonoperator
\hat{J}	Gesamtdrehimpulsoperator
\hat{L}	Operator des elektronischen Bahndrehimpulses
\hat{m}	Operator des elektrischen Dipolmoments
\hat{P}_{mf}	Operator zur Spiegelung der elektronischen Koordinaten an der Molekülebene
\hat{P}_n	Permutationsoperator zur n -ten Permutation
\hat{p}	Impulsoperator
\hat{R}	Operator des Drehimpulses des Kerngerüsts
\hat{T}	Operator der kinetischen Energie
\hat{V}	Operator der potentiellen Energie

Größen, Funktionen, Parameter

\vec{A}	Vektorpotential
a	Auflösung
α	Eulerwinkel, Winkelkoordinate der Elektronen in molekülfesten Koordinatensystem
β	Anisotropieparameter
D	Drehmatrix
F	Kraftkonstantenmatrix
f	Franck–Condon Faktor
H	Hessesche Matrix, Hamiltonmatrix
I	Intensität
I	Einheitsmatrix
K, Λ, l, ν	Quantenzahlen
M	Masse
μ	reduzierte Masse
N	Anzahl
φ	Winkelkoordinate der Kerne
Ψ	Gesamtwellenfunktion
ψ	elektronische Wellenfunktion
q	verallgemeinerte Koordinate
r	Abstandskoordinate
ρ, ϱ	Winkelkoordinate der Kerne
S	Richtungs–Cosinus–Matrix
$\frac{d\sigma}{d\Omega}$	differentieller Wirkungsquerschnitt
t	translationsinvariante Koordinate
θ	Polarisationswinkel, Winkelkoordinate der Elektronen im raumfesten Koordinatensystem
x	Kartesische Koordinate
χ	Kernwellenfunktion
Z	Kernladungszahl
z	Polarkoordinate der Elektronen
ω	Anregungsenergie

Abbildungsverzeichnis

4.1	Interne Koordinaten	20
4.2	Die Bedeutung der Winkel φ_1 und φ_2	26
8.1	Einfluß der Torsionskoordinate	78
8.2	Höhenlinienbild von V_a°	82
8.3	Räumliches Bild der Potentialhyperflächen V_a° und V_s°	83
8.4	Höhenlinienbild von V_s°	84
8.5	Schnitt entlang des Minimumenergiepfads	87
8.6	Didaktisches Termschema für Modell 1	95
8.7	Didaktisches Termschema für Modell 2	97
8.8	Termschema für HCCO mit unskalierten Potentialflächen für ungekoppelte Zustände	99
8.9	voll variationelles Termschema für HCCO mit unskalierten Potentialflächen . . .	100
8.10	Termschema für HCCO skaliert auf die zweite Geometrie und eine Barriere von 981 cm^{-1} für gekoppelte Zustände	103
8.11	Termschema für HCCO skaliert auf die dritte Geometrie und eine Barriere von 981 cm^{-1} für gekoppelte Zustände	105
8.12	Termschema für HCCO skaliert auf die dritte Geometrie und eine Barriere von 643 cm^{-1} für gekoppelte Zustände	107
9.1	Energieschema zum Photodetachmentprozeß	111
9.2	Zusammenhang eKE , eBE und Termwerte	112
9.3	Erwartete experimentelle Auflösung	114
9.4	Experimentelles Photodetachmentspektrum	115
9.5	Termschema für HCCO^-	123
9.6	Gaußverbreiterte Spektren für die Barrierenhöhe von 981 cm^{-1}	127

9.7	Gaußverbreiterte Spektren für die dritte Geometrie	129
9.8	Spektrenvergleich für den niederenergetischen Bereich für eine HCCO-Potentialfläche der Kombination „Barrierrhöhe 643 cm ⁻¹ /Geometrie 3“	131
9.9	Spektrenvergleich für den niederenergetischen Bereich für eine HCCO-Potentialfläche der Kombination „Barrierrhöhe 981 cm ⁻¹ /Geometrie 3“	133
9.10	Einfluß der Streckschwingungen (eindimensionales Modell) auf das Spektrum für eine HCCO-Potentialfläche der Kombination „Barrierrhöhe 981 cm ⁻¹ /Geometrie 3“	136
9.11	Einfluß der Streckschwingungen (eindimensionales Modell) auf das Spektrum für eine HCCO-Potentialfläche der Kombination „Barrierrhöhe 643 cm ⁻¹ /Geometrie 3“	137
9.12	Einfluß der Streckschwingungen (zweidimensionales Modell) auf das Spektrum für eine HCCO-Potentialfläche der Kombination „Barrierrhöhe 643 cm ⁻¹ /Geometrie 3“	138
9.13	Einfluß der Streckschwingungen (zweidimensionales Modell) auf das Spektrum für eine HCCO-Potentialfläche der Kombination „Barrierrhöhe 981 cm ⁻¹ /Geometrie 3“	140

Tabellenverzeichnis

8.1	Vergleich der Geometrien, Energien und Barrierenhöhen von MCSCF-Rechnungen für HCCO.	76
8.2	Anzahl der Einzelpunktrechnungen für die grobe Rasterung.	79
8.3	Harmonische Schwingungsfrequenzen für HCCO	86
8.4	Biegeschwingungsfrequenzen der beiden niedrigstliegenden Zustände von HCCO.	88
8.5	Vergleich der Geometrien, Energien und Barrierenhöhen von Coupled-Cluster Rechnungen für HCCO.	89
8.6	Skalierungsfaktoren für die untere Potentialfläche von HCCO.	92
8.7	Parameter für das unskalierte Potential ohne Renner-Teller Kopplung (HCCO)	98
8.8	Termwerte für die unskalierten Potentialflächen von HCCO.	101
8.9	Parameter für das unskalierte Potential mit Renner-Teller Kopplung (HCCO)	101
8.10	Parameter für das auf die Kombination „Barrierenhöhe 981 cm ⁻¹ /Geometrie 2“ skalierte Potential mit Renner-Teller Kopplung (HCCO)	104
8.11	Parameter für das auf die Kombination „Barrierenhöhe 981 cm ⁻¹ /Geometrie 3“ skalierte Potential mit Renner-Teller Kopplung (HCCO)	106
8.12	Parameter für das auf die Kombination „Barrierenhöhe 643 cm ⁻¹ /Geometrie 3“ skalierte Potential mit Renner-Teller Kopplung (HCCO)	106
9.1	Harmonische Schwingungsfrequenzen für HCCO ⁻	120
9.2	Vergleich der Geometrien, Energien und Barrierenhöhen von CEPA-1 und Coupled-Cluster Rechnungen für das HCCO ⁻ -Anion	121
9.3	Termschema für HCCO ⁻	124
9.4	Parameter für das unskalierte Potential von HCCO ⁻	124
9.5	Boltzmannfaktoren für die niedrigsten vier Niveaus des Termschemas von HCCO ⁻	126
9.6	Zuordnungen für den niederenergetischen Teil des Spektrums für eine HCCO ⁻ -Potentialfläche der Kombination „Barrierenhöhe 643 cm ⁻¹ /Geometrie 3“	130

9.7	Zuordnungen für den niederenergetischen Teil des Spektrums für eine HCCO– Potentialfläche der Kombination „Barrierrhöhe 981 cm ⁻¹ /Geometrie 3“	132
9.8	Eindimensionale Franck–Condon Faktoren in harmonischer Näherung	134
9.9	Zweidimensionale Franck–Condon Faktoren in harmonischer Näherung	135
9.10	Zuordnungen für den höherenergetischen Teil des Spektrums für eine HCCO– Potentialfläche der Kombination „Barrierrhöhe 643 cm ⁻¹ /Geometrie 3“	139
9.11	Zuordnungen für den höherenergetischen Teil des Spektrums für eine HCCO– Potentialfläche der Kombination „Barrierrhöhe 981 cm ⁻¹ /Geometrie 3“	141
F.1	Koeffizienten für V_a°	178
F.2	Koeffizienten für V_s°	178
H.1	Zusammenhang von atomaren und SI–Einheiten	183
H.2	Einheitenumformung zwischen u, m_e und kg	183
H.3	Einheitenumformung zwischen E_h , eV, cm ⁻¹ und J	184

Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Bernd Engels am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn entstanden.

Bei Prof. Dr. Bernd Engels möchte ich mich für das Vertrauen bedanken, mich mit einer mir bis dato fremden Materie der Theoretischen Chemie zu betrauen. Seine Unterstützung und Förderung über die gesamte Betreuungszeit hinweg hat wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Ebenso bedanke ich mich bei meinem „Zweitbetreuer“ Prof. Dr. Miljenko Perić für den Einblick, den er mir in die „Geheimnisse des Renner–Teller Effekts“ eröffnet hat. Seine pragmatische und effiziente Arbeitsweise verdienen meine Bewunderung, genauso wie die Vielzahl der speziellen Programme, die er mir zur Verfügung gestellt hat.

Für die wohlwollende Begleitung während meiner Institutszugehörigkeit und für die Übernahme des Korreferats möchte ich Frau Prof. Dr. Sigrid D. Peyerimhoff in meinen Dank einbeziehen.

Iris Scheele hat mir in zwei Wochen Praktikum gezeigt, wie schwierig es ist, das Ketenylradikal experimentell zu untersuchen. Für diese Einblicke „über den Zaun“ sei ihr gedankt. Travis R. Taylor hat mir das Photodetachmentspektrum von HCCO^- zur Verfügung gestellt. Dafür und für die fruchtbaren Diskussionen möchte ich mich bei ihm sowie bei Sumathy, Prof. Dr. Peter Szalay, Prof. Dr. Peter Botschwina und Prof. Dr. Daniel M. Neumark bedanken.

Thomas Beyer und Mona Bung danke ich für die mühsame Arbeit des Korrekturlesens und die konstruktiven Verbesserungsvorschläge.

Für die angenehme Atmosphäre danke ich meinen ZimmerkollegInnen Silke Reinhardt und Christoph Niederalt, sowie allen MitarbeiterInnen am Institut.

... und Stollwerck und Kraft Jakobs Suchard für die Schokolade.