

## *Commentationes*

# Elektronenwellenfunktionen und Terme zweiatomiger Moleküle bei großen Atomabständen

S. JA. UMANSKIJ und E. E. NIKITIN

Institut für Chemische Physik, Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau

Eingegangen am 2. August 1968

### *Electronic Wavefunctions and States of Diatomic Molecules at Large Atomic Distances*

A systematic procedure for the computation of matrix elements of the electronic energy for systems of two interacting atoms at a large, constant distance is given. In the interaction operator the terms for spin-orbit coupling, polarization and exchange are taken into account. — As basis functions molecular wave functions of coupling according to type a and c after Hund are used. Particular care is taken in the case of atoms with open *p*-shells.

Es wird ein systematisches Verfahren zur Berechnung von Matrixelementen der Elektronenenergie für Systeme aus zwei wechselwirkenden Atomen angegeben, bei festem, großem Abstand. Im Wechselwirkungsoperator werden Spin-Bahnkopplung, Polarisation und Austausch berücksichtigt. Als Basisfunktionen werden Molekülfunktionen der Kopplungstypen „a“ und „c“ nach Hund verwendet. Atome mit unabgeschlossenen *p*-Schalen werden besonders sorgfältig untersucht.

On donne un procédé systématique pour le calcul des éléments de matrice de l'énergie électronique de deux atomes en interaction à grande distance fixe. Dans l'opérateur d'interaction on tient compte des termes de couplage spin-orbite, de polarisation et d'échange. On utilise comme fonctions de base des fonctions d'onde moléculaires couplant selon les types «a» et «c» de Hund. Un soin particulier est employé dans le cas d'atomes à couches *p* incomplètes.

## 1. Einleitung

Viele Energieübertragungsprozesse bei Atomstößen haben verhältnismäßig große Querschnitte, so daß die Änderung des Elektronenzustands eines der (oder beider) Stoßpartner bei gegenüber atomaren Dimensionen großen Abständen vor sich geht. Zur theoretischen Berechnung von Stoßquerschnitten für derartige Prozesse muß man die adiabatischen Elektroneneigenfunktionen und Energien im entsprechenden Kernabstandsbereich kennen. Sehr oft kann die Moleküleigenfunktion in befriedigender Näherung aus Atomfunktionen aufgebaut werden. Dabei muß man berücksichtigen, daß die Wechselwirkungsenergie der Atome kleiner oder von der Ordnung der atomaren Korrelationsenergie der Elektronen sein kann, deren Maß die Aufspaltung der aus einer gegebenen Konfiguration entstehenden Terme darstellt. Das angegebene Rechenverfahren stellt eine Verallgemeinerung der von Hellmann [1] betrachteten Heitler-Rumer-Methode dar.

Eine sehr allgemeine adiabatische Klassifizierung der Funktionen zweiatomiger Moleküle gelingt mit den folgenden Quantensymbolen (Kopplungstyp „c“ nach Hund).

1.  $\Omega (\Omega \geq 0)$ : Maßzahl der Projektion des Gesamtelektronendrehimpulses (Bahn- und Spinanteil) auf die Molekülachse.

2.  $\sigma (\sigma = +; -)$ : Charakter der Spiegelung der Gesamtfunktion mit  $\Omega = 0$  an einer die Molekülachse enthaltenden Ebene.

3.  $w (w = g; u)$ : Die Parität der Gesamtfunktion bei Inversion am Zentrum eines Moleküls mit gleichen Kernen.

4.  $N$ : Alle übrigen Quantenzahlen.

Somit wird ein Molekülterm wie folgt bezeichnet:

$N\Omega$ , für  $\Omega > 0$  und verschiedene Atome,

$N\Omega_w$ , für  $\Omega > 0$  und gleiche Atome,

$NO^\sigma$ , für  $\Omega = 0$  und verschiedene Atome,

$NO_w^\sigma$ , für  $\Omega = 0$  und gleiche Atome.

Ist die Spin-Bahnkopplung klein gegen die elektrostatische Wechselwirkung der Atome (Kopplungsfall „a“ nach Hund), so kann man durch die Einführung zusätzlicher Quantenzahlen eine detailliertere Klassifizierung erreichen:

1 a.  $A (A \geq 0)$ : Maßzahl der Projektion des Elektronenbahndrehimpulses auf die Molekülachse.

1 b.  $S$ : Gesamtspin des Elektronensystems.

1 c.  $S_z$ : Projektion des Gesamtspins auf die Molekülachse.

1 d.  $\Omega (\Omega = |A + S_z|)$ : Maßzahl der Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die Molekülachse.

2.  $\sigma (\sigma = +; -)$ : Charakter der Spiegelung der Ortsfunktion mit  $A = 0$  an einer die Molekülachse enthaltenden Ebene.

3.  $w (w = g; u)$ : Parität der Ortsfunktion bezüglich Inversion am Zentrum eines Moleküls mit gleichen Kernen.

4.  $N$ : Alle übrigen Quantenzahlen.

Ein Molekülterm wird wie folgt bezeichnet:

$N^{2S+1}A_\Omega$ , für  $A > 0$  und verschiedene Atome,

$N^{2S+1}A_{\Omega,w}$ , für  $A > 0$  und gleiche Atome,

$N^{2S+1}\Sigma^\sigma$ , für  $A = 0$  und verschiedene Atome,

$N^{2S+1}\Sigma_w^\sigma$ , für  $A = 0$  und gleiche Atome.

Da eine Funktion des Kopplungstyps „a“ auch wie eine vom Typ „c“ klassifiziert werden kann, muß ein Zusammenhang zwischen den Quantenzahlen beider Klassifizierungen bestehen.

Die Verbindung von  $\Omega$  mit  $A$  und  $S_z$  wird durch 1 d gegeben:

$$\Omega (\text{Typ c}) = |A (\text{Typ a}) + S_z (\text{Typ a})|.$$

Die Inversion berührt die Spinvariablen nicht; daher ist

$$w (\text{Typ c}) = w (\text{Typ a}).$$

Die Spiegelung an der Ebene ist durch zwei aufeinanderfolgende Operationen darstellbar, die Inversion und eine Drehung um den Winkel  $\pi$  um eine Achse

senkrecht zur Ebene. Die Inversion berührt die Spinvariablen nicht, aber die Drehung tut es. Daher ist

$$\sigma \text{ (Typ c)} \neq \sigma \text{ (Typ a)}.$$

## 2. Aufbau der Eigenfunktionen

Bei großen Abständen sind in guter Näherung die adiabatischen Moleküleigenfunktionen als Linearkombinationen von Funktionen der Form  $\hat{\mathcal{A}} \langle i|_a \langle j|_b$  darstellbar, wobei  $\hat{\mathcal{A}}$  der Antimetrisierungsoperator ist und  $\langle i|_a; \langle j|_b$  Eigenfunktionen der isolierten Atome sind, die zu der Gruppe von Atomzuständen gehören, zwischen denen die zu untersuchenden Übergänge stattfinden.

Wenn zur oben angegebenen Gruppe eine große Zahl von Zuständen gehört, muß man ein systematisches Verfahren zum Aufbau der Moleküleigenfunktionen mit den richtigen Symmetrieeigenschaften einführen. Dieses Problem wurde in der Arbeit von Wigner und Witmer [2] gelöst, siehe dazu auch [3]. Die möglichen Symmetrien der aus verschiedenen Atomzuständen entstehenden Molekülterme werden in Büchern [4, 5] angegeben; der Aufbau der Moleküleigenfunktionen in der oben angegebenen Näherung wird in [6] untersucht. Uns erscheint es jedoch nützlich, die Resultate in einer für die praktische Anwendung günstigen Form hier wiederzugeben.

Bei den uns interessierenden Atomabständen entsprechen die Molekülterme gewöhnlich einem Kopplungstyp, der zwischen den Hundstypen „a“ und „c“ liegt [6, 7]. Deshalb kann man als Basis sowohl Eigenfunktionen vom Kopplungstyp „a“ (im folgenden a-Basis) als auch solche vom Kopplungstyp „c“ (im folgenden c-Basis) verwenden. Die Eigenfunktionen der a-Basis erhält man wie folgt: Zuerst bildet man aus den Atomfunktionen ohne Spin-Bahnkopplung Funktionen, die die interatomare Wechselwirkung (Achse–Bahn) diagonalisieren, und daraus dann Funktionen, die die Spin-Bahnwechselwirkung diagonalisieren. Beim Aufbau der c-Basis geht man gleich von den die Spin-Bahnkopplung im Atom berücksichtigenden Atomfunktionen aus und bildet aus ihnen Linearkombinationen, welche die Achse-Bahn-Wechselwirkung diagonalisieren.

Da Spin-Bahn- und Achse-Bahn-Wechselwirkungen im betrachteten Fall von gleicher Größenordnung sind, muß man die Wechselwirkung aller Molekülterme gleicher Symmetrie berücksichtigen, die aus der oben angegebenen Gruppe von Atomzuständen entstehen. Die Wahl der einen oder anderen Basis richtet sich nach der Rechenbequemlichkeit. Die Matrixelemente des Hamiltonoperators sind häufig bequemer in der a-Basis zu berechnen. Zur Kontrolle ist eine Voruntersuchung beider Grenzfälle nützlich, wobei, ohne die Säkulargleichung zu lösen, die möglichen Korrelationsdiagramme konstruiert werden.

Die Eigenfunktionen der a-Basis und ihre Symmetrieeigenschaften sind in den Tab. 1–3 angegeben. In diesen Tabellen werden folgende Bezeichnungen verwandt:

$$\begin{aligned} & \langle S M_S M_{L_1} M_{L_2} \gamma_1 S_1 L_1 \gamma_2 S_2 L_2 | \\ & = \hat{\mathcal{A}} \sum_{M_{S_1} M_{S_2}} \begin{bmatrix} S_1 & S_2 & S \\ M_{S_1} & M_{S_2} & M_S \end{bmatrix} \langle S_1 L_1 \gamma_1 w_1 M_{S_1} M_{L_1} |_a \langle S_2 L_2 \gamma_2 w_2 M_{S_2} M_{L_2} |_b, \end{aligned}$$

$$\text{wo} \quad \langle S_1 L_1 \gamma_1 w_1 M_{S_1} M_{L_1} |_a; \quad \langle S_2 L_2 \gamma_2 w_2 M_{S_2} M_{L_2} |_b.$$

Tabelle 1. Eigenfunktionen der  $\alpha$ -Basis. Verschiedene Atome

ohne Spin-Bahnkopplung		mit Spin-Bahnkopplung			Termbezeichnung	
$M_{L_1}; M_{L_2}$	richtige Linearkombination	Termbezeichnung	Molekülfunktion	$M_S; \lambda$ richtige Linearkombination		
$M_{L_1} = M_{L_2} = 0$	$\langle S M_S 0 0 \gamma_1 S_1 L_1 \gamma_2 S_2 L_2  $	$2S+1 \Sigma^\sigma$ $\sigma = w_1 w_2 (-1)^{L_1+L_2}$	$\langle \Sigma^\sigma S M_S  $	$\lambda = M_S = 0$ $\lambda = 0$ $M_S \neq 0$	$\langle \Sigma^\sigma S 0  $ $\langle \Sigma^\sigma S M_S  $	$O^\sigma$ $\sigma' = \sigma (-1)^S$ $\Omega = M_S$
$M_{L_1} = -M_{L_2} = M$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\langle S M_S M - M \gamma_1 S_1 L_1 \gamma_2 S_2 L_2  $ $\pm \langle S M_S - M M \gamma_1 S_1 L_1 \gamma_2 S_2 L_2  ]$	$2S+1 \Sigma^\sigma$ $\sigma = \pm w_1 w_2 (-1)^{L_1+L_2}$	$\langle \Sigma^\sigma S M_S  $	$\lambda = M_S = 0$ $\lambda = 0$ $M_S \neq 0$	$\langle \Sigma^\sigma S 0  $ $\langle \Sigma^\sigma S M_S  $	$O^\sigma$ $\sigma' = \sigma (-1)^S$ $\Omega = M_S$
$M_{L_1} + M_{L_2} \neq 0$	$\langle S M_S M_{L_1} M_{L_2} \gamma_1 S_1 L_1 \gamma_2 S_2 L_2  $	$2S+1 A$ $A = M_{L_1} + M_{L_2}$	$\langle A \lambda S M_S  $	$\lambda = -M_S$ $\lambda + M_S \neq 0$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\langle A \lambda S M_S   \pm \langle A - \lambda S - M_S  ]$ $\langle A \lambda S M_S  $	$O^\sigma$ $\sigma' = \pm (-1)^{L_1+L_2-S} w_1 w_2$ $\Omega = \lambda + M_S$

Tabelle 2. Eigenfunktionen der  $\alpha$ -Basis. Gleiche Atome in verschiedenen Zuständen

ohne Spin-Bahnkopplung		mit Spin-Bahnkopplung			
$M_{L_1}; M_{L_2}$	richtige Linearkombination	Termbezeichnung	Molekül- funktion	$M_S; \lambda$ richtige Linearkombination	Termbezeichnung
$M_{L_1} = M_{L_2} = 0$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\langle SM_S 00 \gamma_1 S_1 L_1 \gamma_2 S_2 L_2 \rangle \pm \langle SM_S 00 \gamma_2 S_2 L_2 \gamma_1 S_1 L_1 \rangle]$	${}^{2S+1}\Sigma_S^\sigma$ $\sigma = w_1 w_2 (-1)^{L_1+L_2}$ $w = \pm (-1)^{n+s_1+s_2-s} w_1 w_2$	$\langle \Sigma_w^\sigma S M_S \rangle$	$\lambda = M_S = 0$ $\lambda = 0$ $M_S \neq 0$	$O_{w'}^\sigma$ $w' = w$ $\sigma' = \sigma (-1)^S$ $\Omega_{w'}$ $w' = w$ $\Omega = M_S$
$M_{L_1} = -M_{L_2} = M$	$\frac{1}{2} [ \langle SM_S M - M \gamma_1 S_1 L_1 \gamma_2 S_2 L_2 \rangle \pm \langle SM_S - M M \gamma_2 S_2 L_2 \gamma_1 S_1 L_1 \rangle ]$ $\pm \langle SM_S - M M \gamma_1 S_1 L_1 \gamma_2 S_2 L_2 \rangle$ $\pm \langle SM_S - M M S_1 L_1 \gamma_2 S_2 L_2 \rangle$ $\pm \langle SM_S M - M \gamma_2 S_2 L_2 \gamma_1 S_1 L_1 \rangle ]$	${}^{2S+1}\Sigma_w^\sigma$ $\sigma = \pm w_1 w_2 (-1)^{L_1+L_2}$ $w = \pm (-1)^{s_1+s_2-s+n} w_1 w_2$	$\langle \Sigma_w^\sigma S M_S \rangle$	$\lambda = M_S = 0$ $\lambda = 0$ $M_S \neq 0$	$O_{w'}^\sigma$ $w' = w$ $\sigma' = \sigma (-1)^S$ $\Omega_{w'}$ $w' = w$ $\Omega = M_S$
$M_{L_1} + M_{L_2} \neq 0$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [ \langle SM_S M_{L_1} M_{L_2} \gamma_1 S_1 L_1 \gamma_2 S_2 L_2 \rangle \pm \langle SM_S M_{L_2} M_{L_1} \gamma_2 S_2 L_2 \gamma_1 S_1 L_1 \rangle ]$	${}^{2S+1}A_w$ $w = \pm w_1 w_2$ $\times (-1)^{n+s_1+s_2-s}$	$\langle A_w \lambda S M_S \rangle$	$\lambda = -M_S$ $M_S + \lambda \neq 0$	$O_{w'}^\sigma$ $w' = w$ $\sigma' = \pm (-1)^{L_1+L_2-s} w_1 w_2$ $\Omega_{w'}$ $w' = w$ $\Omega = \lambda + M_S$

Tabelle 3. Eigenfunktionen der *a*-Basis. Gleiche Atome im gleichen Zustand

ohne Spin-Bahnkopplung		mit Spin-Bahnkopplung			Termbezeichnung	
$M_{L_1}; M_{L_2}$	richtige Linearkombination	Termbezeichnung	Molekül- funktion	$M_S; \lambda$	richtige Linearkombination	Termbezeichnung
$M_{L_1} = M_{L_2} = 0$	$\langle S M_S 0 0 \gamma_1 S_1 L_1 \gamma_1 S_1 L_1 \rangle$	$2S+1 \Sigma_w^+$	$\langle \Sigma_w^+ S M_S \rangle$	$\lambda = M_S = 0$	$\langle \Sigma_w^+ S 0 \rangle$	$O_{w'}^{\sigma'}$ $w' = w$ $\sigma' = (-1)^S$
$M_{L_1} = -M_{L_2} = M$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\langle S M_S M - M \gamma_1 S_1 L_1 \gamma_1 S_1 L_1 \rangle \pm \langle S M_S - M M \gamma_1 S_1 L_1 \gamma_1 S_1 L_1 \rangle]$	$w = (-1)^S$		$\lambda = 0$ $M_S \neq 0$	$\langle \Sigma_w^+ S M_S \rangle$	$\Omega_{w'}^{\sigma'}$ $w' = w$ $\Omega = M_S$
$M_{L_1} = M_{L_2} = M$ $M \neq 0$	$\langle S M_S M M \gamma_1 S_1 L_1 \gamma_1 S_1 L_1 \rangle$	$2S+1 \Sigma_w^{\sigma}$ $w = \pm (-1)^S$ $\sigma = \pm$	$\langle \Sigma_w^{\sigma} S M_S \rangle$	$\lambda = M_S = 0$	$\langle \Sigma_w^{\sigma} S 0 \rangle$	$O_{w'}^{\sigma'}$ $w' = w$ $\sigma' = \sigma (-1)^S$
$M_{L_1} \neq M_{L_2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\langle S M_S M_L M_{L_2} \gamma_1 S_1 L_1 \gamma_1 S_1 L_1 \rangle \pm \langle S M_S M_{L_2} M_L \gamma_1 S_1 L_1 \gamma_1 S_1 L_1 \rangle]$	$2S+1 A_w$ $w = (-1)^S; A = 2M$	$\langle A_w \lambda S M_S \rangle$	$\lambda = -M_S$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\langle A_w \lambda S M_S \rangle \pm \langle A_w - \lambda S - M_S \rangle]$	$O_{w'}^{\sigma'}$ $w' = w$ $\sigma' = \pm (-1)^S$

Eigenfunktionen der Atome  $a$  und  $b$  sind, mit Spineigenwerten  $S_1$  und  $S_2$ , Bahnmomenten  $L_1$  und  $L_2$  und deren Komponenten  $M_{S_1}$ ,  $M_{L_1}$ ,  $M_{S_2}$ ,  $M_{L_2}$  in der Molekülachse, mit Paritäten  $w_1$  und  $w_2$  sowie zusätzlichen Quantenzahlen  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$ .  $\begin{bmatrix} S_1 & S_2 & S \\ M_{S_1} & M_{S_2} & M_S \end{bmatrix}$  sind Clebsch-Gordan-Koeffizienten,  $n$  ist die Elektronenzahl eines Atoms.

Die Eigenfunktionen der  $c$ -Basis sind in den Tab. 4–6 dargestellt, in denen zusätzlich zu den oben angegebenen folgende Bezeichnungen benutzt werden:

$$\langle J_1 M_{J_1} \gamma_1 w_1 S_1 L_1 | a \rangle; \quad \langle J_2 M_{J_2} \gamma_2 w_2 S_2 L_2 | b \rangle$$

sind Näherungs-Atomeigenfunktionen in  $LS$ -Kopplung zu Eigenwerten  $J$  des Gesamtdrehimpulses, seiner Komponente  $M_J$  längs der Achse und der zusätzlichen Quantenzahl  $\gamma$ . Falls  $A$  oder  $\Omega$  nicht gleich Null sind, wird in den Tabellen nur eine Funktion aus der zweifach entarteten Darstellung angegeben, entsprechend der positiven Axialkomponente des Moments.

Tabelle 4. Funktionen der  $c$ -Basis. Verschiedene Atome

$M_{J_1}; M_{J_2}$	richtige Linearkombination	Termbezeichnung
$M_{J_1} = M_{J_2} = 0$	$\mathcal{A} \langle J_1 0 \gamma_1 w_1 S_1 L_1   a \rangle \langle J_2 0 \gamma_2 w_2 S_2 L_2   b \rangle$	$O^\sigma$ $\sigma = w_1 w_2 (-1)^{J_1 + J_2}$
$M_{J_1} = -M_{J_2} = M$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \mathcal{A} [\langle J_1 M_{J_1} \gamma_1 w_1 S_1 L_1   a \rangle \langle J_2 -M_{J_2} \gamma_2 w_2 S_2 L_2   b \rangle$ $\pm \langle J_1 -M_{J_1} \gamma_1 w_1 S_1 L_1   a \rangle \langle J_2 M_{J_2} \gamma_2 w_2 S_2 L_2   b \rangle]$	$O^\sigma$ $\sigma = \pm w_1 w_2 (-1)^{J_1 + J_2}$
$M_{J_1} + M_{J_2} \neq 0$	$\mathcal{A} \langle J_1 M_{J_1} \gamma_1 w_1 S_1 L_1   a \rangle \langle J_2 M_{J_2} \gamma_2 w_2 S_2 L_2   b \rangle$	$\Omega$ $\Omega = M_{J_1} + M_{J_2}$

Tabelle 5. Funktionen der  $c$ -Basis. Gleiche Atome in verschiedenen Zuständen

$M_{J_1}; M_{J_2}$	richtige Linearkombination	Termbezeichnung
$M_{J_1} = M_{J_2} = 0$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \mathcal{A} [\langle J_1 0 \gamma_1 w_1 S_1 L_1   a \rangle \langle J_2 0 \gamma_2 w_2 S_2 L_2   b \rangle$ $\pm \langle J_2 0 \gamma_2 w_2 S_2 L_2   a \rangle \langle J_1 0 \gamma_1 w_1 S_1 L_1   b \rangle]$	$O_w^\sigma$ $w = \pm w_1 w_2 (-1)^n$ $\sigma = w_1 w_2 (-1)^{J_1 + J_2}$
$M_{J_1} = -M_{J_2} = M$	$\frac{1}{2} \mathcal{A} [\langle J_1 M_{J_1} \gamma_1 w_1 S_1 L_1   a \rangle \langle J_2 -M_{J_2} \gamma_2 w_2 S_2 L_2   b \rangle$ $\pm \langle J_2 -M_{J_2} \gamma_2 w_2 S_2 L_2   a \rangle \langle J_1 M_{J_1} \gamma_1 w_1 S_1 L_1   b \rangle]$ $\pm \langle J_1 -M_{J_1} \gamma_1 w_1 S_1 L_1   a \rangle \langle J_2 M_{J_2} \gamma_2 w_2 S_2 L_2   b \rangle$ $\pm \langle J_2 M_{J_2} \gamma_2 w_2 S_2 L_2   a \rangle \langle J_1 -M_{J_1} \gamma_1 w_1 S_1 L_1   b \rangle]$	$O_w^\sigma$ $w = \pm \langle \begin{smallmatrix} (1) \\ (2) \end{smallmatrix} w_1 w_2 (-1)^n$ $\sigma = \pm \langle \begin{smallmatrix} (1) \\ (2) \end{smallmatrix} w_1 w_2 (-1)^{J_1 + J_2}$
$M_{J_1} + M_{J_2} \neq 0$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \mathcal{A} [\langle J_1 M_{J_1} \gamma_1 w_1 S_1 L_1   a \rangle \langle J_2 M_{J_2} \gamma_2 w_2 S_2 L_2   b \rangle$ $\pm \langle J_2 M_{J_2} \gamma_2 w_2 S_2 L_2   a \rangle \langle J_1 M_{J_1} \gamma_1 w_1 S_1 L_1   b \rangle]$	$\Omega_w$ $w = \pm w_1 w_2 (-1)^n$ $\Omega = M_{J_1} + M_{J_2}$

Tabelle 6. Funktionen der *c*-Basis. Gleiche Atome im gleichen Zustand

$M_{J_1}; M_{J_2}$	richtige Linearkombination	Termbezeichnung
$M_{J_1} = M_{J_2} = 0$	$\hat{\mathcal{A}} \langle J_1 0 \gamma_1 w_1 S_1 L_1  _a \rangle \langle J_1 0 \gamma_1 w_1 S_1 L_1  _b \rangle$	$O_w^{\sigma}$ $w = (-1)^n$ $\sigma = (-1)^{2J_1}$
$M_{J_1} = -M_{J_2} = M$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \hat{\mathcal{A}} [\langle J_1 M \gamma_1 w_1 S_1 L_1  _a \rangle \langle J_1 -M \gamma_1 w_1 S_1 L_1  _b \rangle$ $\pm \langle J_1 -M \gamma_1 w_1 S_1 L_1  _a \rangle \langle J_1 M \gamma_1 w_1 S_1 L_1  _b \rangle]$	$O_w^{\sigma}$ $w = \pm (-1)^n$ $\sigma = \pm (-1)^{2J_1}$
$M_{J_1} = M_{J_2} = M \neq 0$	$\hat{\mathcal{A}} \langle J_1 M \gamma_1 w_1 S_1 L_1  _a \rangle \langle J_1 M \gamma_1 w_1 S_1 L_1  _b \rangle$	$\Omega_w$ $w = (-1)^n$ $\Omega = 2M$
$M_{J_1} \neq M_{J_2}$ $M_{J_1} + M_{J_2} \neq 0$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \hat{\mathcal{A}} [\langle J_1 M_{J_1} \gamma_1 w_1 S_1 L_1  _a \rangle \langle J_1 M_{J_2} \gamma_1 w_1 S_1 L_1  _b \rangle$ $\pm \langle J_1 M_{J_2} \gamma_1 w_1 S_1 L_1  _a \rangle \langle J_1 M_{J_1} \gamma_1 w_1 S_1 L_1  _b \rangle]$	$\Omega_w$ $w = \pm (-1)^n$ $\Omega = M_{J_1} + M_{J_2}$

### 3. Berechnung der Matrixelemente

Zur Konstruktion der Moleküleigenfunktionen muß man eine Matrix diagonalisieren, deren Elemente Singulettkombinationen von Matrixelementen der Form  $\langle \hat{\mathcal{A}} \langle i |_a \rangle \langle j |_b | \hat{H} - E | \hat{\mathcal{A}} \langle i' |_a \rangle \langle j' |_b \rangle$  sind. Im weiteren wird vorausgesetzt, daß bei den in unserem Problem wesentlichen Abständen zur Berechnung dieser Matrixelemente folgende Näherungen zulässig sind:

1. Bei der Normierung der antimetrisierten Moleküleigenfunktionen werden an verschiedenen Kernen lokalisierte Atomeigenfunktionen orthogonal angenommen.

2. In den Matrixelementen werden nur Glieder berücksichtigt, die Elektronenpermutationen in und einfachen Permutationen zwischen den Atomen entsprechen.

3. Glieder der Ordnung  $\varepsilon T^2$  werden vernachlässigt, wo  $\varepsilon$  die Energie der Atomwechselwirkung und  $T$  ein Überlappungsintegral ist.

4. Die Dispersionswechselwirkung wird additiv mit Coulomb- und Austauschteil berechnet.

5. Man nimmt an, daß die Aufspaltung der Molekülterme bei Berechnung der Spin-Bahn-Wechselwirkung durch die Aufspaltung der Feinstrukturkomponenten der isolierten Atome vollständig bestimmt sind [8].

Mit den Annahmen 1–5 erhält man leicht die folgenden Regeln zur Berechnung der Matrixelemente: Der Antimetrisator  $\hat{\mathcal{A}}$  ist wegzulassen; nimmt man an, daß die Elektronen  $1_a \dots n_a$  zum Atom  $a$  und  $1_b \dots n_b$  zum Atom  $b$  gehören, so sind die Matrixelemente mit dem Operator

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \hat{H}_a + \hat{H}_b + \hat{H}_{\text{s.o.a}} + \hat{H}_{\text{s.o.b}} + \hat{H}_{\text{Coul.}} + \hat{H}_{\text{disp.}} + \hat{H}_{\text{aust.}} \quad (1)$$

zu berechnen. Die Glieder von (1) haben folgende Bedeutung:  $\hat{H}_a$  und  $\hat{H}_b$  sind die Hamiltonoperatoren der isolierten Atome, bei denen die Elektronen  $1_a \dots n_a$  bzw.  $1_b \dots n_b$  lokalisiert sind, ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung.

$\hat{H}_{\text{s.o.a}}$  und  $\hat{H}_{\text{s.o.b}}$  sind die Operatoren der Spin-Bahn-Wechselwirkung im Atom  $a$  bzw.  $b$ .



$\hat{H}_{\text{Coul.}}$  ist der Operator der Coulombwechselwirkung der Atome, der für die untersuchten Abstände nach Multipolen entwickelt werden kann, wobei der Beitrag der einzelnen Glieder vom Zustand der isolierten Atome abhängt und weiter unten behandelt wird.

$\hat{H}_{\text{disp.}}$  ist der Operator der effektiven Dispersionswechselwirkung [12].

$$\hat{H}_{\text{aust.}} = -n_a n_b \hat{H}_{ab} \frac{1}{2} (1 + 4\hat{s}_{1a} \hat{s}_{1b}) P_{1a1b}^x \quad (2)$$

ist der Operator der effektiven Austauschwechselwirkung; darin ist  $\hat{H}_{ab}$  der Wechselwirkungsoperator zwischen den Atomen  $a$  und  $b$ ;  $s_{1a}$  und  $s_{1b}$  sind die Spinoperatoren des jeweils ersten Elektrons am Atom  $a$  bzw.  $b$ ;  $P_{1a1b}^x$  ist der Permutationsoperator der Ortskoordinaten jener Elektronen.

Gewöhnlich ist bei den untersuchten Abständen die Austauschwechselwirkung größer als Dispersions- und Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung und mit der Dipol-Dipol-Resonanzwechselwirkung vergleichbar. Zum Beispiel ist für das  $O_2$ -Molekül die Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung bis zu 4 Å Abstand kleiner als die durch Austausch, und beim OH-Molekül werden Dispersions- und Austauschwechselwirkung bei 5 Å Abstand vergleichbar. Noch weiter reicht die Austauschwechselwirkung, wenn das Molekül ein Alkalimetallatom enthält [9]. Coulomb- und Dispersionswechselwirkung fallen für große Atomabstände  $R$  nach einem  $C/R^n$ -Gesetz ab, und bei der Termberechnung werden nur die besonders langsam abfallenden Glieder berücksichtigt. Bei Querschnittsberechnungen sind die Glieder uninteressant, die für alle Terme ein additives Zusatzglied liefern; daher werden solche Glieder immer vernachlässigt.

Wir betrachten zwei für die Anwendung interessante Fälle:

1. Wechselwirkung zweier Atome mit  $n_a$  bzw.  $n_b$  äquivalenten  $s$ - (oder  $p$ -) Elektronen (die Verallgemeinerung auf den Fall unabgeschlossener  $d$ -Schalen macht keine Schwierigkeiten).

2. Wechselwirkung zweier gleicher Atome, von denen eins  $n$  äquivalente  $p$ - (oder  $s$ -) Elektronen, das andere ein angeregtes Elektron besitzt.

Das Atommodell im Fall 1 wird durch folgende Näherungen bestimmt:

1. Die Näherung der  $LS$ -Kopplung gilt.

2. In den Eigenfunktionen erscheinen nur die Elektronen der äußersten Schale, die der inneren Schalen werden durch eine Abschirmladung im Kern berücksichtigt.

3. Die Eigenfunktionen der Außenelektronen werden nach dem Hartree-Näherungsverfahren bestimmt [10b, 10c, 11] und können in folgender Form dargestellt werden:

$$\begin{aligned} & \langle SL M_S M_L p^n | \\ &= \sum_{S'L'} C_{S'L}^{SL} \sum_{M_S m_s} \begin{bmatrix} S' & \frac{1}{2} & S \\ M_{S'} & m_s & M_S \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L & 1 & L \\ M_L & m & M_L \end{bmatrix} \langle S' L M_{S'} M_L p^{n-1} | \varphi_m^1(\mathbf{r}_1) \chi_{m_s}^{\frac{1}{2}}(\sigma_1), \end{aligned} \quad (3)$$

wo die  $C_{S'L}^{SL}$  Herkunftskoeffizienten ("fractional parentage") sind,  $\langle S' L M_{S'} M_L p^{n-1} |$  eine Eigenfunktion zur Konfiguration  $p^{n-1}$  und  $\varphi_m^1(\mathbf{r}_1) \chi_{m_s}^{\frac{1}{2}}(\sigma_1)$  die Spin-Bahnatomfunktion des ersten Elektrons ist.

4. Für das asymptotische Verhalten der Radialteile der Atomfunktionen bei großem  $r$ , die zur Berechnung der Austauschintegrale nötig sind, werden folgende halbempirische Ausdrücke angenommen:  $\varphi(r)_{r \rightarrow \infty} = c \cdot r^{\frac{1}{2} - \alpha} e^{-\alpha r}$ , [13] wo  $\alpha = \sqrt{2I_{SL}}$  ( $I_{SL}$  is die erste Ionisierungsenergie des Atoms im Zustand  $S, L$ ) und  $c$  eine Konstante ist, die diesen Ausdruck im Außenbereich des Atoms an die Hartree-Fock-Funktion anzufügen erlaubt.

Das Modell des nichtangeregten Atoms im Fall 2 ist dasselbe wie für Fall 1. Die Eigenfunktion des angeregten Atoms wird wie folgt angesetzt:

$$\begin{aligned} & \langle SLM_S M_L (S' L' p^{n-1} l') \rangle \\ &= \sum_{M_S' m_s' M_L' m} \begin{bmatrix} S' & \frac{1}{2} & S \\ M_S' & m_s' & M_S \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L' & l & L \\ M_L' & m & M_L \end{bmatrix} \langle S' L' M_S' M_L' p^{n-1} | \varphi_m'(r_1) \chi_{m_s}^{\frac{1}{2}}(\sigma_1) \rangle \end{aligned} \quad (4)$$

wobei die  $\langle S' L' M_S' M_L' p^{n-1} |$  hier mit den entsprechenden Ausdrücken in (3) zusammenfallen. Bei der Berechnung der Austauschwechselwirkung wird nur das höchste Elektron des angeregten Atoms berücksichtigt.

Erläutern wir nun kurz die Matrixelemente der Glieder, die in (1) von den Funktionen  $\langle S M_S M_{L_1} M_{L_2} \gamma_1 S_1 L_1 \gamma_2 S_2 L_2 |$  in der a-Basis und den Funktionen  $\mathcal{A} \langle J_1 M_{J_1} \gamma_1 S_1 L_1 |_a \times \langle J_2 M_{J_2} \gamma_2 S_2 L_2 |_b$  in der c-Basis herrühren. Zur Berechnung dieser Matrixelemente wird das von Racah [10a-c] ausgearbeitete theoretische Verfahren für komplexe Atomspektren benutzt (s. dazu die Bücher von Edmonds [14] und Sobelman [11]). Im folgenden setzen wir stets  $e = \hbar = m = 1$ .

### 1. Spin-Bahn-Wechselwirkung

Wir brauchen die Matrixelemente von  $\hat{H}_{s.o.a} + \hat{H}_{s.o.b}$  nur in der a-Basis zu betrachten. Wir erhalten

$$\begin{aligned} & \langle S M_S M_{L_1} M_{L_2} \gamma_1 S_1 L_1 \gamma_2 S_2 L_2 | \hat{H}_{s.o.a} + \hat{H}_{s.o.b} | S^* M_S^* M_{L_1}^* M_{L_2}^* \gamma_1 S_1 L_1 \gamma_2 S_2 L_2 \rangle \\ &= \sqrt{\frac{2S+1}{3}} \left[ \mathcal{A}(\gamma_1 S_1 L_1) \sqrt{S_1(S_1+1)(2S_1+1)} \sqrt{L_1(L_1+1)(2L_1+1)} \right. \\ & \quad \cdot (-1)^{M_{L_1}^* - L_1 + S_1 + S_2 - S + 2S^*} \\ & \quad \cdot \begin{Bmatrix} S_2 & S_1 & S \\ 1 & S^* & S_1 \end{Bmatrix} \begin{bmatrix} S & 1 & S^* \\ M_S & M_{L_1} - M_{L_1}^* & M_S^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L_1 & L_1 & 1 \\ -M_{L_1}^* & M_{L_1} & M_{L_1} - M_{L_1}^* \end{bmatrix} \delta_{M_{L_2} M_{L_2}^*} \\ & \quad + \mathcal{A}(\gamma_2 S_2 L_2) \sqrt{S_2(S_2+1)(2S_2+1)} \sqrt{L_2(L_2+1)(2L_2+1)} (-1)^{M_{L_2}^* - L_2 + 3(S_1+S_2) + S^*} \\ & \quad \cdot \begin{Bmatrix} S_1 & S_2 & S \\ 1 & S^* & S_2 \end{Bmatrix} \begin{bmatrix} S & 1 & S^* \\ M_S & M_{L_2} - M_{L_2}^* & M_S^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L_2 & L_2 & 1 \\ -M_{L_2}^* & M_{L_2} & M_{L_2} - M_{L_2}^* \end{bmatrix} \delta_{M_{L_1} M_{L_1}^*} \Big], \end{aligned} \quad (5)$$

wo

$$\mathcal{A}(p^n S L) = \xi_p \sqrt{\frac{6}{S(S+1)(2S+1)L(L+1)(2L+1)}} \langle p^n S L \| V^n \| p^n S L \rangle, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{A}(p^{n-1} S' L' l' S L) &= \mathcal{A}(p^{n-1} S' L') \times \frac{L'(L'+1) + L(L+1) - l'(l'+1)}{2L(L+1)} \\ & \quad \cdot \frac{S(S+1) + S'(S'+1) - \frac{3}{4}}{2S(S+1)} + \xi_{l'} \frac{L(L+1) - L'(L'+1) + l'(l'+1)}{2L(L+1)} \\ & \quad \cdot \frac{S(S+1) - S'(S'+1) + \frac{3}{4}}{2S(S+1)} \end{aligned} \quad (6')$$

Hierbei sind  $\left\{ \begin{matrix} S_2 & S_1 & S \\ 1 & S^* & S_1 \end{matrix} \right\}$  und  $\left\{ \begin{matrix} S_1 & S_2 & S \\ 1 & S^* & S_2 \end{matrix} \right\}$  6j-Symbole, algebraische Ausdrücke, die z. B. in [14] angegeben werden;  $\xi_i$  ist die Spin-Bahn-Kopplungskonstante. Die Matrixelemente  $\langle p^n SL \| V'' \| p^n SL \rangle$  sind in [10a, 10b] sowie in [11] tabelliert.

## 2. Coulomb-Wechselwirkung

Im 1. Fall gibt das Quadrupol-Quadrupol-Glied in  $\hat{H}_{\text{Coul}}$  das erste nicht-verschwindende Glied (s. auch [6]).

$$\hat{H}_{q,-q} = \frac{1}{R^5} \left[ \sum_{q=-2}^q (-1)^q \hat{Q}_{2qa} \hat{Q}_{2-qb} - 10 \sum_{q=-1}^1 (-1)^q \hat{Q}_{2qa} \hat{Q}_{2-qb} + 15 \hat{Q}_{20a} \hat{Q}_{20b} \right], \quad (7)$$

$$\begin{aligned} & \langle S M_S M_{L_1} M_{L_2} p^{n_1} S_1 L_1 p^{n_2} S_2 L_2 | \hat{H}_{q,-q} | S^* M_S^* M_{L_1}^* M_{L_2}^* p^{n_1} S_1^* L_1^* p^{n_2} S_2^* L_2^* \rangle \\ &= \delta_{SS^*} \delta_{M_S M_S^*} \delta_{S_1 S_1^*} \delta_{S_2 S_2^*} \frac{6}{5} \frac{\langle r_a^2 \rangle \langle r_b^2 \rangle}{R^5} \times \frac{\begin{bmatrix} L_1^* & 2 & L_1 \\ M_{L_1}^* & M_{L_1} - M_{L_1}^* & M_{L_1} \end{bmatrix}}{\sqrt{2L_1 + 1}} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} & \cdot \frac{\begin{bmatrix} L_2^* & 2 & L_2 \\ M_{L_2}^* & M_{L_2} - M_{L_2}^* & M_{L_2} \end{bmatrix}}{\sqrt{2L_2 + 1}} (-1)^{M_{L_1} - M_{L_1}^*} \\ & \cdot (1 - 10(\delta_{|M_{L_1} - M_{L_1}^*|, 1} + \delta_{M_{L_1}, M_{L_1}^*}) + 15\delta_{M_{L_1}, M_{L_1}^*}) \langle p^{n_1} S_1 L_1 \| U^2 \| p^{n_1} S_1^* L_1^* \rangle \\ & \cdot \langle p^{n_2} S_2 L_2 \| U^2 \| p^{n_2} S_2^* L_2^* \rangle, \\ & \langle J_1 M_{J_1} p^{n_1} S_1 L_1 | \langle J_2 M_{J_2} p^{n_2} S_2 L_2 | \hat{H}_{q,-q} | \langle J_1^* M_{J_1}^* p^{n_1} S_1^* L_1^* | \langle J_2^* M_{J_2}^* p^{n_2} S_2^* L_2^* | \rangle \rangle \\ &= \delta_{S_1 S_1^*} \delta_{S_2 S_2^*} \frac{6}{5} \frac{\langle r_a^2 \rangle \langle r_b^2 \rangle}{R^5} \frac{\begin{bmatrix} J_1^* & 2 & J_1 \\ M_{J_1}^* & M_{J_1} - M_{J_1}^* & M_{J_1} \end{bmatrix}}{\sqrt{2J_1 + 1}} \\ & \cdot \frac{\begin{bmatrix} J_2^* & 2 & J_2 \\ M_{J_2}^* & M_{J_2} - M_{J_2}^* & M_{J_2} \end{bmatrix}}{\sqrt{2J_2 + 1}} (-1)^{M_{J_1} - M_{J_1}^*} (1 - 10\delta_{|M_{J_1} - M_{J_1}^*|, 1} + 5\delta_{M_{J_1}, M_{J_1}^*}) \\ & \cdot \langle p^{n_1} S_1 L_1 \| U^2 \| p^{n_1} S_1^* L_1^* \rangle \langle p^{n_2} S_2 L_2 \| U^2 \| p^{n_2} S_2^* L_2^* \rangle \\ & \cdot (-1)^{L_1^* + S_1 + J_1 + L_2^* + S_2 + J_2} \sqrt{(2J_1 + 1)(2J_2 + 1)(2J_1^* + 1)(2J_2^* + 1)} \\ & \cdot \begin{Bmatrix} L_1 & J_1 & S_1 \\ J_1^* & L_1^* & 2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L_2 & J_2 & S_2 \\ J_2^* & L_2^* & 2 \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (9)$$

Hierin sind  $\langle r_a^2 \rangle$  und  $\langle r_b^2 \rangle$  die mittleren Quadrate des Valenzelektronenabstands im Atom  $a$  bzw.  $b$ . Die eingeführten Matrixelemente  $\langle p^n SL \| U^2 \| p^n S^* L^* \rangle$  sind dem Buch [11] entnommen und in Tab. 7 und 8 angegeben. Diese Matrixelemente erfüllen die Gleichung

$$\langle p^n SL \| U^2 \| p^n S^* L^* \rangle = - \langle p^{6-n} SL \| U^2 \| p^{6-n} S^* L^* \rangle,$$

so daß man sich auf die Konfigurationen  $p^2$  und  $p^3$  beschränken kann.

Tabelle 7. Vorkommende Matrixelemente  
 $\langle p^2 S L \| U^2 \| p^2 S' L' \rangle$ 

	${}^1S$	${}^3P$	${}^1D$
${}^1S$	0	0	$\frac{2}{\sqrt{3}}$
${}^3P$	0	-1	0
${}^1D$	$\frac{2}{\sqrt{3}}$	0	$\sqrt{\frac{7}{3}}$

Tabelle 8. Vorkommende Matrixelemente  
 $\langle p^3 S L \| U^2 \| p^3 S' L' \rangle$ 

	${}^4S$	${}^2P$	${}^2D$
${}^4S$	0	0	0
${}^2P$	0	0	$-\sqrt{3}$
${}^2D$	0	$\sqrt{3}$	0

Im 2. Fall ist gewöhnlich die Dipol-Dipol-Resonanz die Hauptwechselwirkung (wenn Grund- und angeregter Zustand verschiedene Parität haben). Die in die Matrixelemente eingehenden Atomkonstanten kann man in diesem Fall durch die Oszillatorenstärken der entsprechenden Übergänge ausdrücken:

$$\hat{H}_{\text{dip.-dip.}} = \frac{1}{R^3} \left( \sum_q (-1)^q \hat{D}_{qa} \hat{D}_{-qb} - 3 \hat{D}_{0a} \hat{D}_{0b} \right), \quad (10)$$

$$\begin{aligned} & \langle S M_S M_{L_1} M_{L_2} \gamma_1 S_1 L_1 \gamma_2 S_2 L_2 | \hat{H}_{\text{dip.-dip.}} | S^* M_S^* M_{L_2}^* M_{L_1}^* \gamma_2 S_2 L_2 \gamma_1 S_1 L_1 \rangle \\ &= \delta_{S S^*} \delta_{M_S M_S^*} \delta_{S_1 S_2} \frac{3f(\gamma_1 S_1 L_1; \gamma_2 S_2 L_2)}{2R^3 (E_{\gamma_2 S_2 L_2} - E_{\gamma_1 S_1 L_1})} (-1)^{M_{L_1} - M_{L_2}^* + L_1 - L_2} \\ & \cdot \sqrt{\frac{2L_1 + 1}{2L_2 + 1}} \begin{bmatrix} L_2 & 1 & L_1 \\ M_{L_2}^* & M_{L_1} - M_{L_2}^* & M_{L_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L_1 & 1 & L_2 \\ M_{L_1}^* & M_{L_2}^* - M_{L_1} & M_{L_2} \end{bmatrix} \\ & \cdot [1 - 3\delta_{M_{L_1} M_{L_2}^*}], \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} & \langle \langle J_1 M_{J_1} \gamma_1 S_1 L_1 |_a \langle J_2 M_{J_2} \gamma_2 S_2 L_2 |_b | \hat{H}_{\text{dip.-dip.}} | J_2^* M_{J_2}^* \gamma_2 S_2 L_2 |_a \langle J_1^* M_{J_1}^* \gamma_1 S_1 L_1 |_b \rangle \\ &= \delta_{S_1 S_2} \frac{3f(\gamma_1 S_1 L_1; \gamma_2 S_2 L_2)}{2R^3 (E_{\gamma_2 S_2 L_2} - E_{\gamma_1 S_1 L_1})} (-1)^{M_{J_1} - M_{J_2}^* + L_1 - L_2} \times \frac{2L_1 + 1}{\sqrt{(2J_1 + 1)(2J_2 + 1)}} \\ & \cdot \begin{bmatrix} J_2^* & 1 & J_1 \\ M_{J_2}^* & M_{J_1} - M_{J_2}^* & M_{J_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} J_1^* & 1 & J_2 \\ M_{J_1}^* & M_{J_2}^* - M_{J_1} & M_{J_2} \end{bmatrix} (1 - 3\delta_{M_{J_1} M_{J_2}^*}) \\ & \cdot (-1)^{L_2 + L_1 + 2S_1 + J_1 + J_2} \sqrt{(2J_1 + 1)(2J_2 + 1)(2J_1^* + 1)(2J_2^* + 1)} \\ & \cdot \begin{Bmatrix} L_1 & J_1 & S_1 \\ J_2^* & L_2 & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L_2 & J_2 & S_1 \\ J_1^* & L_1 & 1 \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (12)$$

Die Oszillatorenstärken  $f(\gamma_1 S_1 L_1; \gamma_2 S_2 L_2)$  in  $LS$ -Kopplungsnaheung sind mit den experimentell erhältlichen Oszillatorenstärken  $f(\gamma_1 J_1; \gamma_2 J_2)$  wie folgt verknüpft:

$$f(\gamma_1 S_1 L_1; \gamma_2 S_2 L_2) = \frac{1}{(2S_1 + 1)(2L_1 + 1)} \sum_{J_1 J_2} (2J_1 + 1) f(\gamma_1 J_1; \gamma_2 J_2). \quad (13)$$

### 3. Dispersionswechselwirkung

Die Dispersionswechselwirkung ist im 1. Fall wesentlich, wenn eins der Atome sich in einem kugelsymmetrischen  $S$ -Zustand befindet und keine Wechselwirkung mit dem Zustand des Atoms mit von Null verschiedenem Bahnmoment ergibt.

Das soll Atom  $b$  sein. Dann erhalten wir nach [12], wenn wir das unwesentliche kugelsymmetrische Glied weglassen, folgende Ausdrücke für  $\hat{H}_{\text{disp.}}$  und die Matrixelemente:

$$\hat{H}_{\text{disp.}} = -\frac{\alpha_b}{R^6} \hat{Q}_{20a}, \quad (14)$$

wo  $\alpha_b$  die Polarisierbarkeit des Atoms  $b$  ist;

$$\begin{aligned} & \langle SM_S M_{L_1} 0 p^{n_1} S_1 L_1 \gamma_2 S_2 0 | \hat{H}_{\text{disp.}} | S^* M_S^* M_{L_1}^* 0 p^{n_1} S_1^* L_1^* \gamma_2 S_2^* 0 \rangle \\ &= \delta_{SS^*} \delta_{M_S M_S^*} \delta_{S_1 S_1^*} \delta_{S_2 S_2^*} \delta_{M_{L_1} M_{L_1}^*} \frac{\alpha_b \langle r_a^2 \rangle}{R^6 \sqrt{2L_1 + 1}} \begin{bmatrix} L_1 & 2 & L_1^* \\ M_{L_1} & 0 & M_{L_1}^* \end{bmatrix} \\ & \cdot \sqrt{\frac{6}{5}} \langle p^{n_1} S_1 L_1 \| U^2 \| p^{n_1} S_1^* L_1^* \rangle, \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} & \langle \langle J_1 M_{J_1} p^{n_1} S_1 L_1 | a \langle J_2 M_{J_2} \gamma_2 S_2 0 | b \hat{H}_{\text{disp.}} | \langle J_1^* M_{J_1}^* p^{n_1} S_1^* L_1^* | a \langle J_2^* M_{J_2}^* \gamma_2 S_2^* 0 | b \rangle \rangle \\ &= \delta_{S_1 S_1^*} \delta_{S_2 S_2^*} \delta_{M_{J_1} M_{J_1}^*} \delta_{M_{J_2} M_{J_2}^*} \frac{\alpha_b \langle r_a^2 \rangle}{R^6} \sqrt{\frac{6}{5}} \sqrt{2J_1^* + 1} \\ & \cdot (-1)^{L_1^* + S_1 + J_1} \begin{bmatrix} J_1^* & 2 & J_1 \\ M_{J_1} & 0 & M_{J_1} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} L_1 & J_1 & S_1 \\ J_1^* & L_1^* & 2 \end{Bmatrix} \langle p^{n_1} S_1 L_1 \| U^2 \| p^{n_1} S_1^* L_1^* \rangle. \end{aligned} \quad (16)$$

#### 4. Austauschwechselwirkung

Der Operator der Austauschwechselwirkung wird durch den Ausdruck (2) gegeben, der hier vorteilhaft in der Form

$$\hat{H}_{\text{aust.}} = -\frac{1}{2}(1 + 4s_{1a}s_{1b}) \hat{H}_{\text{aust.}}^* \quad (17)$$

dargestellt wird.

Die Matrixelemente von  $\hat{H}_{\text{aust.}}$  haben folgende Form:

##### 1. 1. Fall, a-Basis

$$\begin{aligned} & \langle SM_S M_{L_1} M_{L_2} p^{n_1} S_1 L_1 p^{n_2} S_2 L_2 | \hat{H}_{\text{aust.}} | S^* M_S^* M_{L_1}^* M_{L_2}^* p^{n_1} S_1^* L_1^* p^{n_2} S_2^* L_2^* \rangle \\ &= -\delta_{SS^*} \delta_{M_S M_S^*} \sum_{S_1 L_1} \sum_{S_2 L_2} C_{S_1 L_1}^{S_1^* L_1^*} C_{S_2 L_2}^{S_2^* L_2^*} C_{S_1 L_1}^{S_1^* L_1^*} C_{S_2 L_2}^{S_2^* L_2^*} \\ & \cdot \left[ \frac{1}{2} \delta_{S_1 S_1^*} \delta_{S_2 S_2^*} + (-1)^{S_1 + S_2 + S_1 + 1 - S_1^* - S_2^*} 3 \sqrt{(2S_1 + 1)(2S_1^* + 1)} \right. \\ & \cdot \sqrt{(2S_2 + 1)(2S_2^* + 1)} \cdot \begin{Bmatrix} S_1 & S_2 & S \\ S_2^* & S_1 & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & S_1 & S_1^* \\ S_1^* & \frac{1}{2} & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & S_2 & S_2^* \\ S_2^* & \frac{1}{2} & 1 \end{Bmatrix} \left. \right] \\ & \cdot \langle L_1 p^{n_1} L_1 M_{L_1} L_2 p^{n_2} L_2 M_{L_2} | \hat{H}_{\text{aust.}}^x | L_1 p^{n_1} L_1^* M_{L_1}^* L_2 p^{n_2} L_2^* M_{L_2}^* \rangle, \\ & \langle L_1 p^{n_1} L_1 M_{L_1} L_2 p^{n_2} L_2 M_{L_2} | \hat{H}_{\text{aust.}}^* | L_1 p^{n_1} L_1^* M_{L_1}^* L_2 p^{n_2} L_2^* M_{L_2}^* \rangle \\ &= n_1 n_2 \sum_{m_1 m_1^*} \sum_{m_2 m_2^*} \begin{bmatrix} L_1 & 1 & L_1 \\ M_{L_1} - m_1 & m_1 & M_{L_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L_1 & 1 & L_1^* \\ M_{L_1}^* - m_1^* & m_1^* & M_{L_1}^* \end{bmatrix} \\ & \cdot \begin{bmatrix} L_2 & 1 & L_2 \\ M_{L_2} - m_2 & m_2 & M_{L_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L_2 & 1 & L_2^* \\ M_{L_2}^* - m_2^* & m_2^* & M_{L_2}^* \end{bmatrix} \delta_{M_{L_1} - m_1; M_{L_1}^* - m_1^*} \\ & \cdot \delta_{M_{L_2} - m_2; M_{L_2}^* - m_2^*} J(m_1 m_2; m_1^* m_2^*), \end{aligned} \quad (19)$$

wobei  $J(m_1 m_2; m_1^* m_2^*)$  Zweielektronenaustauschintegrale sind, deren asymptotischer Verlauf für große  $R$  in [15] angegeben ist; s. auch [16, 17, 18].

## 2. 1. Fall, c-Basis

$$\begin{aligned}
 & \langle \langle J_1 M_{J_1} p^{n_1} S_1 L_1 | a \rangle \langle J_2 M_{J_2} p^{n_2} S_2 L_2 | b \rangle | \hat{H}_{\text{aust.}} | \langle J_1^* M_{J_1}^* p^{n_1} S_1^* L_1^* | a \rangle \langle J_2^* M_{J_2}^* p^{n_2} S_2^* L_2^* | b \rangle \rangle \\
 & - \sum_{M_{L_1} M_{L_1}^*} \sum_{M_{L_2} M_{L_2}^*} \sum_{S_1 L_1} \sum_{S_2 L_2} C_{S_1 L_1}^{S_1^* L_1^*} C_{S_1 L_1}^{S_1^* L_1^*} C_{S_2 L_2}^{S_2^* L_2^*} C_{S_2 L_2}^{S_2^* L_2^*} \\
 & \cdot \begin{bmatrix} S_1 & L_1 & J_1 \\ M_{J_1} - M_{L_1} & M_{L_1} & M_{J_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_1^* & L_1^* & J_1^* \\ M_{J_1}^* - M_{L_1}^* & M_{L_1}^* & M_{J_1}^* \end{bmatrix} \\
 & \cdot \begin{bmatrix} S_2 & L_2 & J_2 \\ M_{J_2} - M_{L_2} & M_{L_2} & M_{J_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_2^* & L_2^* & J_2^* \\ M_{J_2}^* - M_{L_2}^* & M_{L_2}^* & M_{J_2}^* \end{bmatrix} \\
 & \cdot \left\{ \frac{1}{2} \delta_{S_1 S_1^*} \delta_{S_2 S_2^*} \delta_{M_{J_1} - M_{L_1}; M_{J_1}^* - M_{L_1}^*} \delta_{M_{J_2} - M_{L_2}; M_{J_2}^* - M_{L_2}^*} \right. \\
 & + (-1)^{M_{J_1} - M_{J_1}^* + M_{L_1} - M_{L_1}^*} \begin{bmatrix} S_1^* & & 1 & & S_1 \\ M_{J_1}^* - M_{L_1}^* & M_{J_1} - M_{L_1} & -M_{J_1}^* + M_{L_1}^* & M_{J_1} - M_{L_1} & \end{bmatrix} \\
 & \cdot \begin{bmatrix} S_2^* & & 1 & & S_2 \\ M_{J_2}^* - M_{L_2}^* & M_{J_2} - M_{L_2} & -M_{J_2}^* + M_{L_2}^* & M_{J_2} - M_{L_2} & \end{bmatrix} (-1)^{S_1 + S_2 + S_1^* + S_2^* + 1} \\
 & \cdot 3 \sqrt{(2S_1^* + 1)(2S_2^* + 1)} \left\{ \begin{matrix} \frac{1}{2} & S_1 & S_1^* \\ S_1^* & \frac{1}{2} & 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \frac{1}{2} & S_2 & S_2^* \\ S_2^* & \frac{1}{2} & 1 \end{matrix} \right\} \\
 & \cdot \langle L_1 p^{n_1} L_1 M_{L_1} L_2 p^{n_2} L_2 M_{L_2} | \hat{H}_{\text{aust.}}^* | L_1 p^{n_1} L_1^* M_{L_1}^* L_2 p^{n_2} L_2^* M_{L_2}^* \rangle.
 \end{aligned} \tag{20}$$

Man sieht, daß die Matrixelemente  $\hat{H}_{\text{aust.}}$  viel leichter in der a-Basis zu berechnen sind. Im 2. Fall sind die Matrixelemente denen in (18) bzw. (20) ganz analog.

## Schlußbetrachtung

Der Hauptgedanke der dargelegten Rechenmethode für Molekülterme liegt darin, daß die Energiebeiträge erster und zweiter Ordnung auf einmal berücksichtigt werden. Dabei wird angenommen, daß die Veränderung der Funktion, die für die korrekte Berechnung der asymptotischen Austauschwechselwirkung berücksichtigt werden muß, so klein ist, daß sie die Größe der Matrixelemente nicht beeinflusst, die die Wechselwirkungsenergie zweiter Ordnung bestimmen. Die Anwendung der dargestellten Methode erlaubt, die adiabatischen Molekülterme bei großen Abständen in Form von Funktionen des Typs  $C/R^k$  und  $R^k e^{-\alpha R}$  auszudrücken.

Bei der Untersuchung diabatischer Termübergänge, die durch relative Radial- oder Drehbewegung der Kerne in einem vergleichsweise kleinen Kernabstandsbereich  $\Delta R$  induziert werden, können diese asymptotischen Ausdrücke noch weiter vereinfacht werden, entweder zu einer linearen oder zu einer einfachen Exponentialbeziehung. Und zwar hat man in diesen Grenzfällen eine gut ausgearbeitete Theorie diabatischer Termkopplung (lineares Modell [19], Exponentialmodell [20]), die eine analytische Lösung des Problems diabatischer Übergänge gestattet. Die oben angegebenen Formeln für Molekülterme können zur Be-

rechnung von Umladungs- und Übergangsquerschnitten zwischen Feinstrukturkomponenten bei Atomstößen benutzt werden. Tatsächlich sind die untersuchten Näherungen schon zur Berechnung von  $J \rightarrow J'$ -Übergängen in Alkalimetallatomen  $M^*(2P_J)$  bei Stößen mit Edelgasatomen  $X(^1S_0)$  [21, 22] benutzt worden, bei Atomen von Elementen der 2. Gruppe bei Stößen der gleichen Art [23] und für die Energieübertragung bei Resonanzstößen [9]. Zur Zeit wird dieses Verfahren der Termberechnung zur Interpretation diabatischer Prozesse bei Stößen  $O(^3P_J) + H(^2S_{\frac{1}{2}})$ ,  $C(^3P_J) + H(^2S_{\frac{1}{2}})$ ,  $Hg^*(^3P_J) + Hg(^1S_0)$  und  $M^*(^2P_J) + M'(^2S_{\frac{1}{2}})$  verwendet.

### Literatur

1. Hellmann, H.: Quantenchemie. Moskau-Leningrad: 1937
2. Wigner u. Witmer: Z. f. Physik **51**, 859 (1928).
3. Van der Waerden: Die gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik. Berlin: 1932.
4. Landau, L. D., u. E. M. Lifschitz: Quantenmechanik, Deutsche Ausgabe. Berlin: Akademie-Verlag 1966.
5. Hasted, J. B.: Physics of atomic collisions. London: Butterworths 1964.
6. Tai Jup Chang: Rev. mod. Physics **39**, 911 (1967).
7. Fontana, P. R.: Physic. Rev. **125**, 1597 (1962).
8. Nikitin, E. E.: Optik und Spektroskopie (russ.) **10**, 443 (1961).
9. Obtschinnikow, M. Ja.: Theoret. u. exper. Chemie (russ.) **1**, 22 (1965).
- 10a. Racah, G.: Physic. Rev. **61**, 186 (1942).
- 10b. — Physic. Rev. **62**, 432 (1942).
- 10c. — Physic. Rev. **63**, 367 (1943).
11. Sobelman, I. I.: Einführung in die Theorie der Atomspektren. Moskau: Fizmatgiz. 1963.
12. Gallaway and Bartling: Physic. Rev. **150**, 69 (1966).
13. Petraschen u. Abarenkow: Z. d. Leningrader Staatsuniversität Nr. **5**, 141 (1954).
14. Edmonds, A. R.: Angular momentum in quantum mechanics. Princeton: Princeton University Press 1957.
15. Voronin, A. I., u. S. J. Umanskij: Theoret. chim. Acta (Berl.) (im Druck).
16. Gorkow u. Pitajewskij: Ber. d. Akad. Wiss. UdSSR (russ.) **151**, 1822 (1963).
17. Herring and Flicker: Physic. Rev. **134**, 362 (1964).
18. Smirnow u. Tschibisow: J. exper. u. theoret. Physik (russ.) **48**, 938 (1965).
19. Nikitin, E. E.: Chemische Elementarprozesse, S. 43. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1968.
20. — Advances in Quantum Chemistry (im Druck).
21. — Optik und Spektroskopie (russ.) **17**, 866 (1967).
22. Daschewskij, E. I., u. E. E. Nikitin: Optik und Spektroskopie (russ.) **17**, 866 (1967).
23. Voronin, A. I., u. V. A. Kvlividze: Theoret. chim. Acta (Berl.) **8**, 334 (1967).

Professor Dr. E. E. Nikitin  
 Institut für Chemische Physik  
 Akademie der Wissenschaften der UdSSR  
 Worobjewskij-Chaussee 2b  
 Moskau W-334, UdSSR